

Влияние размера и геометрии металлогидридной засыпки на PCT-диаграммы десорбции водорода

А.И. Пыхтина^{1,2}, И.А. Романов²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

²ОИВТ РАН

Новые материалы для хранения водорода, в том числе и наноматериалы на основе углерода не оправдывают возлагаемых на них надежд, однако авторы считают, что для применения в стационарных энергоустановках достаточно уже открытых классов интерметаллических соединений [1,2]. Так соединения АВ₅-типа на основе LaNi₅ селективно поглощают водород и способны хранить его в твердофазном состоянии неограниченное время без избыточного давления, что позволяет использовать их в системах хранения и очистки, интегрированных с ТПТЭ [3,4].

Объектом исследования в данной работе являлся водородпоглощающий сплав на основе LaNi₅, для которого были измерены изотермы десорбции водорода образцов массой 100 и 500 г с помощью модифицированного метода Сивертса.

В результате экспериментов проведено сравнение изотерм десорбции водорода образцов массой 100 и 500 г при температуре 373 К, причем для образца массой 500 г были измерены 2 изотермы с различными временами выжидания (24 и 48 ч на точку). Столь длительные эксперименты и отсутствие существенной разницы между изотермами с различными временами выжидания, позволяют нам быть уверенными, что равновесие в каждой точке действительно достигнуто, и разница в состоянии образцов различной массы не связана с кинетикой процесса десорбции. Аналогичное поведение демонстрируют изотермы при температуре 423 К, с той лишь разницей, что представлены две изотермы для образца массой 100 г и одна – 500 г.

Изотермы образцов различной массы практически полностью совпадают в области насыщенного гидрида, а в области фазового перехода твердый раствор - гидрид наблюдается заметная разница. При 373 К она составляет порядка 0,15 МПа, при 423 К - от 0,3 до 0,5. Масштабный эффект также вносит вклад в равновесные термодинамические параметры реакции десорбции водорода. Возникновение упругих напряжений приводит к уменьшению на 10% величины ΔH и ΔS реакции десорбции, что существенно выше погрешности определения данных величин с помощью использованной методики. Также стоит отметить, что после проведения эксперимента в образце массой 500 г были обнаружены плотные агломерации частиц размером до 10 мм, которые при надавливании рассыпались в мелкодисперсный порошок. Эти агломерации вероятнее всего вызваны

уплотнением, которое возникает засыпке из-за повышенного давления и расширения частиц в ходе процессов абсорбции водорода. В образце массой 100 г подобных уплотнений обнаружено не было.

На данном этапе исследований еще недостаточно данных, чтобы делать выводы о характере зависимости величины от температуры и равновесного давления в системе, необходимо провести дополнительные эксперименты с образцами различной массы в широком диапазоне условий. Однако можно с уверенностью заключить, что возникновение масштабного эффекта связано с фазой твердого раствора водорода в интерметаллиде и процессом образования гидридной фазы, а в чистой гидридной фазе эффект не проявляется.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за финансовую поддержку исследований (государственный контракт №№ 14.516.11.0018, НШ 123.2012.8 под рук. ак. А.Е. Шейндлина), Российскому Фонду Фундаментальных Исследований (гранты 13-08-01045 и 13-08-01312), а также В.И. Борзенко, Д.О. Дуникову, С.В. Митрохину и членам семинара лаборатории Водородных энергетических технологий ОИВТ РАН за полезные обсуждения.

Литература

1. *Мальшенко С.П., Борзенко В.И., Дуников Д.О., Назарова О.В.* Металлогидридные технологии водородного аккумулирования энергии для автономных систем энергообеспечения на основе возобновляемых источников энергии // Теплоэнергетика. – 2012. № 6. С. 50-60.
2. *Мальшенко С.П.* Исследования и разработки ОИВТ РАН в области технологий водородной энергетики // Альтернативная энергетика и экология. – 2011. № 3(95). – С. 1-25.
3. *Борзенко В.И.* Исследование процессов, разработка и создание металлогидридной системы хранения и очистки водорода для энергоустановок на основе ТПТЭ киловаттного класса мощности. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. ОИВТ РАН. – М: 2012.
4. *Борзенко В.И., Дуников Д.О., Мальшенко С.П.* Металлогидридные системы хранения и очистки водорода и их применение в энергетике // Юбилейная научная конференция, посвященная 50-летию ОИВТ РАН. Сборник тезисов докладов. – М.: 2011. С. 278-281.