

ГИДРИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ Pd-Mg-C И Pd-Al-C СИСТЕМ

Чурилов Г.Н., Осипова И.В.*, Новиков П.В., Гребенникова Н.В.⁽¹⁾, Чесноков Н.В.⁽²⁾

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Академгородок, 50, стр. 38, Красноярск, 660036 Россия
* Факс: (391)243-89-23 E-mail: churilov@iph.krasn.ru

⁽¹⁾ Политехнический институт Сибирского федерального университета,
ул. Киренского 26, Красноярск, 660074 Россия

⁽²⁾ Институт химии и химической технологии СО РАН,
ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

Введение

В шестидесятые годы прошлого столетия уже были найдены материалы и технологии, позволяющие аккумулировать водород в количествах необходимых для решения транспортных задач. Стабильность энергонасыщенных материалов только при криогенных температурах явилось основным препятствием на пути их использования. К наиболее перспективным относятся материалы из Al и Mg. Таким образом, задача сводится к получению материалов стабильных при нормальных условиях. Мы видим решение этой задачи на пути синтеза и исследования нанодисперсных многооболочечных систем типа «ядро-оболочка» или луковичная структура. Ядро наиболее энергонасыщенная часть структуры, а основная функция оболочек – изоляция ядра от окружающей среды.

Результаты и обсуждение

Квантовохимическими методами, с помощью программного пакета VASP, были проведены оценки барьеров сорбции и десорбции атома водорода большими и малыми металлическими (Al, Fe, Mg) и биметаллическими кластерами (Al с поверхностными слоями Fe, и наоборот, и Mg поверхностными слоями Pd).

Для малых кластеров размером до 8 Å были получены следующие результаты:

1. Положение водорода на поверхности кластеров наиболее выгодно для всех рассмотренных вариантов, с энергией связи около 3–4 эВ на один атом водорода.

2. Перемещение водорода в магниевом кластере, из поверхностного слоя внутрь происходит без барьера. В остальных кластерах перемещение требует преодоления барьера.

3. Десорбция атома водорода из алюминиевого и железо-алюминиевого кластеров требует преодоления барьера 1–3 эВ.

При введении молекулы H₂ внутрь кластера Al₁₃, оптимизация геометрии приводит к

выталкиванию водорода на поверхность. При покрытии кластера Al₁₃ тридцатью атомами водорода, меняется структура кластера и становится близкой к гексагональной структуре гидрида алюминия AlH₃.

При оптимизации геометрии кластера Al₁₃Fe₂₀ (Al покрытый Fe) с несколькими атомами водорода в различных положениях, происходит перемешивание: железо становится ядром кластера, алюминий выталкивается на поверхность, а все атомы водорода присоединяются к атомам железа.

При оптимизации геометрии малого кластера магния покрытого палладием (Mg₁₈Pd₁₇), близкого к сферической форме, происходит перемешивание атомов палладия и магния.

Для исследования процесса сорбции молекулы и атома водорода большими частицами Mg, была построена модельная структура Mg₆₄ в виде бесконечной плоскости из 4 слоев атомов. Сорбция водорода сравнивалась с такой же структурой, покрытой одним слоем атомов палладия Mg₆₄Pd₁₆.

Расчет энергии системы при приближении к ней молекулы водорода показал следующее. Положение молекулы водорода на поверхности металла выгоднее изолированного положения H₂: на поверхности магния – на 0.1 эВ, на поверхности палладия – на 0.2 эВ. То есть при одинаковой температуре, концентрация водорода у поверхности палладия будет больше, чем у поверхности магния.

Поскольку, из эксперимента известно, что на поверхности палладия водород диссоциирует на атомы, то внутри материала целесообразно проводить расчеты с атомом водорода, а не с молекулой. Внутри кристаллической решетки магния водород также связывается в атомарном, а не молекулярном виде. Это подтвердил расчет в пакете VASP на примере ячейки Mg₁₆, выгода составила около 4 эВ.

Далее были проведены оценки барьеров проникновения атома водорода через слои

металла. Была рассчитана энергия системы при движении атома водорода вдоль перпендикуляра к поверхности металла. Для проникновения в чистый магний при перемещении сквозь первый слой, атому водорода требуется преодолеть барьер 0.92 эВ. В то же время, для проникновения сквозь слой палладия атому водорода требуется преодолеть барьер 0.62 эВ, а для последующего проникновения в магний – барьер 0.85 эВ. Таким образом, покрытие магния палладием снижает на 0.3 эВ энергетический барьер проникновения атомов водорода сквозь поверхность металла.

На следующем этапе был проведен расчет молекулярной динамики свободного внедрения молекулы водорода в магний, покрытый палладием $Mg_{64}Pd_{16}$ при 300 К, без задания детерминированной траектории. Начальная кинетическая энергия молекулы водорода составляла 3.24 эВ (скорость 0.25 Å/фс). Барьер проникновения атомов молекулы водорода в поверхностный слой составил 1.7 эВ. График энергии системы при различных положениях молекулы водорода показан на рис. 1. Первые 30 шагов отражают температурные колебания молекулы при свободном движении к поверхности. 40-й шаг – приближение к поверхности. Потенциальная яма на 50-м шаге – начало разложения водорода на атомы, один атом над слоем Pd, другой под слоем. Дальнейшая картина энергии соответствует тому, что один атом водорода колеблется в слое Pd, другой проходит насквозь через слой Mg по траектории, близкой к прямой.

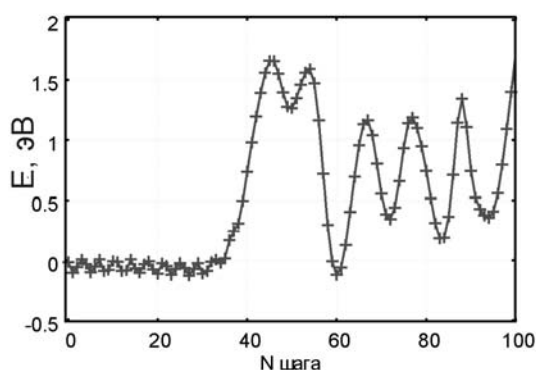


Рис.1. Энергия проникновения молекулы водорода в магний, покрытый палладием.

Экспериментально мы исследовали три образца: образец А, с содержанием: С 45.2 %, Mg 3.8 %, Pd 0.64 %; образец Б, с содержанием: С 46.3 %, Mg 3.3 %, Pd 0.25 %; образец В – нанодисперсный углерод с фрактальной структурой, углеродные нанотрубки с содержанием Ni - 9.5 %. Методом БЭТ по

адсорбции азота при 77 К при $P/P_0 = 0.2$ с применением анализатора удельной поверхности «Сорбтометр-М» были определены удельные поверхности образцов: А – 143 м²/г, Б – 189 м²/г, В – 91 м²/г.

Оценку сорбционной емкости по водороду производили при температуре жидкого азота (77 К). Образцы помещали в измерительную ячейку и проводили подготовку под вакуумом при температуре 275 °С в течение 90 мин. После тренировки, ячейку с образцом охлаждали до комнатной температуры, подавали в нее водород под давлением 6.5 МПа и помещали в сосуд с жидким азотом. В этом состоянии, при температуре 77 К, выдерживали 30 мин. Десорбцию осуществляли в неизотермическом режиме (скорость подъема температуры 5 °С/мин) до конечной температуры 275 °С.

Сорбционная емкость по водороду составила: для образца А - 0.6 вес. %, для образца Б - 0.4 вес. %, для образца В – 1.3 вес. %. Далее, образцы на которых исследовалась сорбция водорода, исследовались методами ФЭС, что оказалось невозможным для образцов, А и Б. Эти образцы под действием рентгеновского излучения нагревались и выделяли газ (предположительно водород), даже при длительной откачке в вакууме.

Выводы

Теоретические оценки показали, что нанодисперсные частицы на основе Pd, Fe, Mg, Al действительно перспективны с точки зрения аккумуляции водорода. Углерод – может оказаться хорошим стабилизатором. Не смотря на то, что расчеты тройных систем на пределе современных вычислительных возможностей, необходимо их проводить. Параллельно компьютерному моделированию также необходимо проводить прямой синтез и исследование тройных систем. Так как нагревание до 275 °С оказалось недостаточно для полной десорбции и, соответственно, определения полного количества запасенного водорода, измерения мы планируем осуществлять при температурах до 600 °С.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект РФФИ 08-08-00521-а, РФФИ 09-03-00383-а).

Литература

1. Kresse G, Furthmuller J. Phys Rev B 1996; 54:11169.