

УДК 544.558

Перспективы применения нанокompозитов на основе углерода, содержащих Mg, Ni, Ti для хранения водорода

**Н.В. Гребенникова^а, Г.А. Глущенко^{б,в},
Н.Г. Внукова^{б,в}, И.В. Осипова^б, Г. Н. Чурилов^{а,б,в*}**

^а Сибирский федеральный университет

Россия 660041, Красноярск, ул. Свободный 79

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

Россия 660036, Красноярск, Академгородок 50/38

*^в Красноярский государственный педагогический
университет им. В.П. Астафьева*

Россия 660049, Красноярск, ул. Ады Лебедевой, 89

Received 10.12.2012, received in revised form 17.12.2012, accepted 24.12.2012

Выполнено экспериментальное исследование каталитической активности переходных металлов Ti и Ni для процессов гидрирования/дегидрирования Mg. Методом плазмохимического синтеза были получены нанокompозиты, стабилизированные углеродом, со следующими составами: Mg-C, Mg-Ti-C, Mg-Ni-C. Гидрирование нанокompозитов осуществлялось как в процессе синтеза, так и под давлением (6 МПа) в течение 20 мин. Процесс дегидрирования производился путем нагрева до 700 °C со скоростью 1 °C/с. У нанокompозитов, гидрированных в процессе синтеза, образование гидрида магния произошло только в композите Mg-Ni-C. Разложение данного гидрида осуществлялось при температуре 644 °C. У нанокompозитов, гидрированных под давлением, температура начала разложения гидрида магния в композите Mg-Ni-C составила 300 °C, в Mg-Ti-C – 450 °C. Таким образом, нанокompозит Mg-Ni-C создает наилучшие условия для гидрирования/дегидрирования водорода.

Ключевые слова: плазмохимический синтез, гидрирование/дегидрирование нанокompозита.

Введение

Одной из проблем водородной энергетики является проблема эффективного хранения водорода. Ни один из существующих в настоящее время способов хранения водорода (под высоким давлением, в жидком виде, в криоадсорбированном состоянии) не отвечает предъ-

* Corresponding author E-mail address: churilov@iph.krasn.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

являемым технико-эксплуатационным требованиям по содержанию водорода, рабочему давлению, температуре, циклической стабильности, кинетике поглощения и выделения водорода [1]. Одна только физическая сорбция не позволяет решить задачу аккумуляции водорода в достаточных количествах. Способ хранения водорода в связанном состоянии с использованием гидридообразующих материалов и сплавов является одним из наиболее перспективных. Например, металлгидридный способ хранения водорода характеризуется высокой компактностью, безопасностью, невысокими энергозатратами и технологической гибкостью [2]. Широко известно, что магний, образуя гидрид, способен накапливать довольно большое количество водорода (7,6 вес. %), что превышает ёмкость многих других известных гидридообразующих систем, однако низкая скорость гидрирования сдерживает его применение [3-4].

Улучшить кинетику гидрирования можно путем внесения каталитических добавок, чаще всего для этого используют переходные металлы и углерод. Результаты квантово-химических расчетов, выполненных нами ранее [5-6], и сравнительный анализ с другими теоретическими исследованиями позволяют выявить сорбенты, перспективные для хранения водорода. Покрытие наночастиц магния слоем переходного металла (Ni, Ti) существенно снижает барьеры диссоциации молекулярного водорода, а процессы диффузии и гидрирования заметно ускоряются. Вопрос о том, какой из предложенных металлов является более подходящим в качестве каталитической добавки, до сих пор остается открытым, так как в литературе встречаются противоречивые данные [7, 8]. Углерод ускоряет процесс сорбции, также его можно использовать как стабилизатор при многократных циклах гидрирования/дегидрирования [9]. Следовательно, полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований позволяют рассматривать нанокompозиты состава: магний, переходный металл, углерод как перспективный материал для хранения водорода.

В основном для получения и исследования гидридов металлов используется «путь сверху» – механическое измельчение исходного материала. Несмотря на множество достоинств, данный метод имеет и ряд недостатков, таких как возможное загрязнение измельчаемого вещества истирающими материалами, большое время измельчения, излишняя дефектность. Мы осуществляем синтез наночастиц в плазме [10] так называемым путем снизу, который позволяет избежать перечисленные недостатки механосинтеза. Кроме того, с помощью данного метода можно получать наночастицы гидрида металла непосредственно в процессе самого синтеза.

Экспериментальная часть

Были синтезированы и исследованы водородсорбционные характеристики пяти образцов, гидрированных как в процессе синтеза Mg-C (образец 1), Mg-Ti-C (образец 2), Mg-Ni-C (образец 3), так и под давлением Mg-Ni-C (образец 4), Mg-Ti-C (образец 5). Синтез нанокompозитов проводили в плазме высокочастотной дуги в потоке гелия (7 л/мин). Разряд осуществляли в аналитическом промежутке, образованном двумя коаксиальными электродами, графитовой втулкой и графитовым стержнем. Металлы в виде порошка вводили через осевое отверстие графитового стержня с потоком гелия. Использовали порошки: магния (Mg – 95 вес. %, Al – 4 вес. %), титана (Ti – 93 вес. %, Al – 4 вес. %, Mn – 1 вес. %) и никеля (Ni – 98,3 вес. %, Mg – 0,5 вес. %). Для исследования возможности образования гидридов в процессе синтеза в камеру добавляли

водород (0,4 л/мин). Рентгенофлуоресцентный анализ исследуемых образцов выполняли с помощью спектрометра S4 Pioneer, Bruker.

Перед гидрированием под давлением образцы 4 и 5 очищали от сорбированных примесей путем выдерживания в вакууме при температуре 275 °С в течение 30 мин. Метод исследования водородсорбционных характеристик образцов описан нами ранее [11]. Для осуществления сорбции в ячейку с образцом подавали водород под давлением 6 МПа и выдерживали в течение 20 мин при температуре 400 °С. После стабилизации в сосуде с жидким азотом ячейку нагревали в индукторе до 700 °С со скоростью 1 °С/с. Образцы 1–3, гидрированные в процессе синтеза, помещали в ячейку и сразу подвергали нагреву. По разнице показания давления до и после нагрева регистрировали количество выделившегося водорода.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофлуоресцентный анализ позволил определить элементный состав полученных нанокompозитов (вес. %): 1 – Mg(10)-C(90), 2 – Mg(10)-Ti(1)-C(89), 3 – Mg(10)-Ni(3)-C(87); 4 – Mg(11)-Ni(3)-C(86), 5 – Mg(9)-Ti(0,5)-C(90,5).

В результате нагрева до 700 °С образцов 1, 2, 3, гидрированных в процессе синтеза, десорбция водорода была зарегистрирована только в образце 3 (масса водорода 0,83 вес. %). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что образование MgH_2 произошло только в композите Mg-Ni-C. Процесс гидрирования композита Mg-Ni-C в плазме происходит за время, соответствующее его образованию, и степень гидрирования соответствует около 70 % от содержания магния. Процесс дегидрирования идет после удаления аморфного углерода при температуре 644 °С. Длительность процесса составляет 4 мин [12].

Образец 3 был повторно гидрирован под давлением. Установлено, что температура начала десорбции при повторном цикле составляет 410 °С (рис. 1). Снижение температуры дегидри-

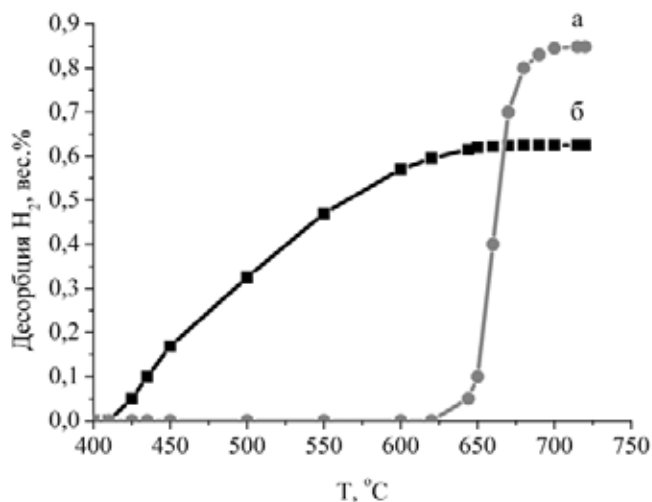


Рис. 1. Зависимость массы десорбированного водорода от температуры для нанокompозита Mg-Ni-C (образец 3): а – гидрирование осуществлялось в процессе синтеза; б – повторное гидрирование под давлением

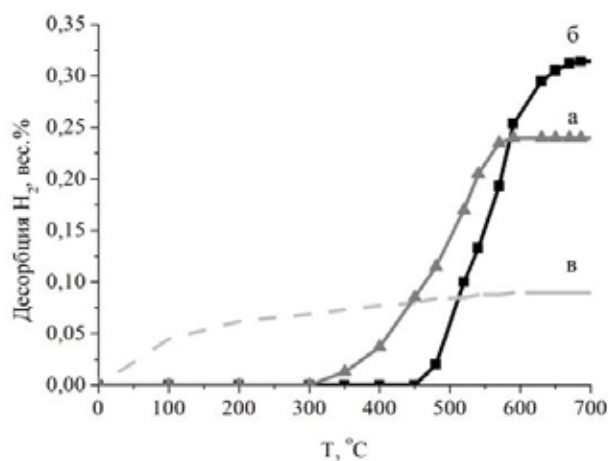


Рис. 2. Зависимость массы десорбированного водорода от температуры для образцов: а – Mg-Ni-C (образец 4); б – Mg-Ti-C (образец 5); в – углеродный нанокompозит

рования связано с выгоранием аморфного углерода при первом цикле. При повторном цикле содержание водорода уменьшается на 0,22 вес. %.

На рисунке 2 представлены кривые десорбции водорода композитов Mg-Ni-C и Mg-Ti-C, гидрированных под давлением.

Исследование водородсорбционных характеристик образцов показало, что масса десорбированного водорода в нанокompозите Mg-Ti-C (0,3 вес. %) больше, чем в нанокompозите Mg-Ni-C (0,24 вес. %). Однако температура начала разложения гидрида магния в композите Mg-Ni-C (300 °C) ниже, чем в композите Mg-Ti-C (450 °C). Это объясняется тем, что при нулевых барьерах диссоциации водорода на поверхности никеля и титана диффузионные барьеры в случае с титаном значительно выше ($E_{\text{diff}}(\text{Ni}) = 0,27$ эВ, $E_{\text{diff}}(\text{Ti}) = 0,75$ эВ [7]).

Выводы

Исследована каталитическая активность переходных металлов Ti и Ni для процессов гидрирования/дегидрирования Mg в нанокompозитах на основе углерода. Из композитов Mg-C, Mg-Ti-C, Mg-Ni-C, гидрированных в процессе плазмохимического синтеза, только композит Mg-Ni-C содержит фазу гидрида магния MgH₂ (около 70 %). Гидрирование композита Mg-Ni-C в процессе синтеза позволило получить наибольшую массу сорбированного водорода (0,83 вес. %) в сравнении с гидрированием под давлением (0,24 вес. %). В нанокompозитах, гидрированных под давлением, температура начала разложения гидрида магния в Mg-Ti-C значительно выше, чем в Mg-Ni-C. Таким образом, нанокompозиты на основе углерода, содержащие магний и никель, являются перспективными материалами для хранения водорода.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашения 14.В37.21.0163 и 8194, РФФИ в рамках научного проекта № 12-03-31439 и СО РАН проект фундаментальных исследований НАН Беларуси и СО РАН № 24.

Список литературы

1. Ермаков А.Е., Уймин М.А., Мысик А.А., Мушников Н.В., Гавико В.С. Синтез гидридов магния с использованием углеродосодержащих нанокompозитов в качестве катализаторов // Водородные технологии для развивающегося мира / Институт физики металлов УрО РАН. 2008. С. 44-47.
2. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода // Рос. хим. журн. 2006. № 6. С. 34.
3. Selvam P, Viswanathan B, Swamy CS, Srinivasan V. Magnesium and magnesium alloy hydrides // Int J Hydrogen Energy. 1986. V. 11. № 3. P. 169–192.
4. Kojima Y, Kawai Y, Haga T. Magnesium-based nanocomposite materials for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 2006. V.424. P. 294-298.
5. Гребенникова Н.В., Новиков П.В., Чурилов Г.Н. Квантово-химические расчеты сорбции водорода нанокластерами со структурой «ядро-оболочка» // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Красноярск, 2009. Т. 5. С. 34-36.
6. Чурилов Г.Н., Осипова И.В., Новиков П.В., Гребенникова Н.В., Чесноков Н.В. Гидрирование и свойства нанодисперсных Pd-Mg-C и Pd-Al-C систем // Hydrogen Material Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials: труды XI Int. Conf. 2009. С. 270-273.
7. Pozzo M., D. Alfe` Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surfaces // International journal of hydrogen energy. 2009. V. 34. P. 1922–1930.
8. Шеляпина, М.Г. Влияние атомов 3d-металлов на геометрию, электронную структуру и стабильность кластера Mg₁₃H₂₆ // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. № 9. С. 1855-1860.
9. Лукашев, Р.В. Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. Формирование и исследование композитов MgH₂-C AlN₃-C // Водородные технологии для развивающегося мира: материалы II Международного форума. М., 2008. С. 167–169.
10. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В., Марачевский А.В., Селютин Г.Е., Лопатин В.А., Глущенко Г.А. Синтез порошковых ультрадисперсных материалов в плазме дуги килогерцового диапазона // Наука – производству. 2003. № 5. С.52-54.
11. Чурилов Г.Н., Костиневич Е.М., Марченко С.А., Глущенко Г.А., Булина Н.В., Зайцев А.И., Внукова Н.Г. Сорбция водорода веществами на основе углерода, полученными в углеродно-гелиевой плазме // Письма ЖТФ. 2005. Т. 31. № 6. С. 34-36.
12. Чурилов Г.Н., Осипова И.В., Томашевич Е.В., Глущенко Г.А., Федоров А.С., Попов З.И., Булина Н.В., Верещагин С.Н., Жижаев А.М., Черепяхин А.В. Гидрирование нанодисперсных порошков, образующихся в потоке углеродно-гелиевой плазмы при введении Ni и Mg // ЖЭТФ. 2011. Т. 140. № 6. С.1211-1217.

Application Perspectives of Nanocomposites Based on Carbon, Containing Mg, Ni, Ti as Materials for Hydrogen Storage

**Natalia V. Grebennikova^a,
Gari A. Glushenko^{b,c}, Natalia G. Vnukova^{b,c},
Irina V. Osipova^b and Grigory N. Churilov^{a,b,c}**

^a *Siberian Federal University,*

79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

^b *Institute of Physics SB RAS*

50 Akademgorodok Krasnoyarsk 660036 Russia

^c *Krasnoyarsk State Pedagogical University*

89 Adi Lebedevoi, Krasnoyarsk, 660049 Russia

The catalytic activity experimental study of the transition metals Ti and Ni for hydrogenation/dehydrogenation of Mg was carried out. By plasma-chemical synthesis the nanocomposites stabled by carbon were obtained. They had the following composition: Mg-C, Mg-Ti-C, Mg-Ni-C. The nanocomposites hydrogenation was carried out both in the process of synthesis and under pressure (6 MPa) for 20 minutes. Dehydrogenation process was fulfilled by heating to 700 °C at a rate of 1 °C/s. Magnesium hydride formation occurred only in the composite of Mg-Ni-C for nanocomposites which were hydrotreated under synthesis. The decomposition of this hydride was took place under the 644 °C. In case of nanocomposites, hydrogenated under pressure, the magnesium hydride decomposition start temperature in the Mg-Ni-C was 300 °C, in the Mg-Ti-C – 450 °C. Thus, the nanocomposite Mg-Ni-C provides the best conditions for the hydrogenation / dehydrogenation of hydrogen.

Keywords: plasma-chemical synthesis, hydrogenation / dehydrogenation of nanocomposite.
