

УДК 544-971.62

Исследование водород-аккумулирующих свойств интерметаллических соединений $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,3; 0,55$) для систем хранения водорода

Ситников Павел Романович^(*)

sitnikovpr@bmstu.ru

SPIN-код: 8917-8176

Кротов Александр Сергеевич

krotov@bmstu.ru

SPIN-код: 4165-8154

Бирюков Семен Дмитриевич

bird968@mail.ru

Новиков Всеволод Олегович

onovikov2635@gmail.com

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Аннотация. Технология хранения водорода в абсорбированном состоянии с использованием интерметаллических соединений (ИМС) является перспективной из-за высоких объемных плотностей хранения (до 150 кг/м^3 , что более чем в 2 раза превышает плотность жидкого H_2), умеренного диапазона рабочих температур ($0\text{--}100^\circ\text{C}$) и давлений (от 0,1 до 10 МПа), повышенной безопасности. Одним из основных недостатков использования металлгидридных систем хранения является низкая массовая плотность хранения H_2 . В работе исследованы водород-аккумулирующие характеристики и термодинамические свойства ИМС $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,3; 0,55$), представлены РСТ диаграммы и зависимости Вант-Гоффа.

Ключевые слова: металлгидрид, интерметаллические соединения, водород, сорбция, десорбция, РСТ-диаграмма, зависимость Вант-Гоффа

Study of hydrogen-storage properties of intermetallic compounds $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,3; 0,55$) for hydrogen storage systems

Sitnikov Pavel Romanovich^(*)

sitnikovpr@bmstu.ru

SPIN-code: 8917-8176

Krotov Alexander Sergeevich

krotov@bmstu.ru

SPIN-code: 4165-8154

Biryukov Semen Dmitriech

bird968@mail.ru

Novikov Vsevolod Olegovich

onovikov2635@gmail.com

BMSTU, Moscow, Russia

Abstract. The technology of hydrogen storage in the absorbed state using intermetallic compounds (IMC) is promising due to high volumetric storage densities (up to 150 kg/m^3 , which is more than 2 times higher than the density of liquid H_2), a moderate range of operating temperatures ($0\text{--}100^\circ\text{C}$) and pressures (from 0.1 to 10 MPa), and increased safety. One of the main disadvantages of using metal hydride storage systems is the low mass density of H_2 storage. The paper studies the hydrogen-accumulating characteristics and thermodynamic properties of IMC $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,3; 0,55$), and presents PCT diagrams and Van't Hoff dependencies.

Keywords: *metal hydride, intermetallic compounds, hydrogen, sorption, desorption, PCT diagram, Vant' Hoff dependence*

Введение. В настоящее время в энергетическом секторе все более активно применяются возобновляемые источники энергии (ВИЭ). Данный тип источников позволяет получать «чистую» электрическую энергию, используя неисчерпаемые природные ресурсы. Однако применение ВИЭ имеет стохастический характер, поскольку сильно зависит, например, от погодных условий, что является проблемой при их использовании для бесперебойного энергоснабжения. Таким образом, встает вопрос о необходимости аккумулирования энергии для ее дальнейшей непрерывной реализации.

В качестве эффективного и при этом экологичного энергоресурса может выступать водород [1]. Помимо этого, в чистом виде водород экологичен, поскольку побочными продуктами при его использовании в основном являются водяной пар или вода. Однако водород обладает некоторыми свойствами, которые могут затруднить его использование. Наибольшая среди газов летучесть и высокая способность к взаимодействию с другими веществами, особенно с металлами, приводят к ряду сложностей при организации хранения водорода и его использования [2]. Помимо этого, водород отличается крайне низкими значениями массовой плотности. Так же, как и любое топливо, водород является горючим, а в некоторых случаях при взаимодействии с кислородом может образовывать гремучую смесь.

Для безопасного и эффективного применения водорода в качестве энергоресурса необходимы соответствующие системы хранения, при этом при проектировании таких систем следует учитывать вышеперечисленные особенности [3]. На данный момент не существует универсального метода хранения водорода, который удовлетворял бы всем необходимым требованиям сразу. Выбор технологии хранения является сложной задачей, зависящей в первую очередь от характера потребления водорода. Поэтому в настоящее время разрабатываются и изучаются новые методы хранения.

Методы и материалы. Водород активно взаимодействует с металлами, при этом с некоторыми из них образует гидриды. Эта способность образования гидридов позволяет рассматривать некоторые металлы и их сплавы как материалы для хранения водорода [4]. В качестве наиболее используемых гидридообразующих сплавов выделяют интерметаллические соединения типа (AB, AB₅, AB₂). Уникальное сочетание свойств системы «металл – водород» дает возможность достижения высоких объемных плотностей атомов водорода в матрице металла, широкого диапазона давлений и температур, а также каталитической активности. Помимо этого, системы хранения на основе гидридов металлов отличаются своей безопасностью, поскольку при хранении водород в таких системах находится в атомарном, четко структурированном виде (атомы водорода внедряются в кристаллическую решетку металла/сплава) [5].

При проектировании таких систем появляется задача, связанная с выбором наиболее подходящего сплава, поглощающего водород. От выбора этого

сплава зависят параметры проектируемой системы хранения, поскольку каждый материал уникален и обладает особыми физико-химическими свойствами. Именно поэтому необходимы глубокие знания их основных характеристик: РСТ-диаграмм и водородоемкости.

В данной работе для исследования водород-аккумулирующих и термодинамических свойств были выбраны следующие ИМС: $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x=0,3; 0,55$).

Состав образцов исследуемых ИМС устанавливали при помощи химического анализа. Содержание компонентов сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ определяли методом абсорбционной молекулярной спектроскопии.

Для определения фазового состава исследуемых образцов и их продуктов гидрирования проводится рентгенографическое исследование. Рентгенофазовый анализ (РФА) основан на определении положения дифракционных максимумов, возникающих при облучении образца рентгеновским излучением, и их интенсивности.

Исследование водород-аккумулирующих и термодинамических свойств сплавов проводилось на специализированной установке для гидрирования. Схема установки приведена на рис. 1.

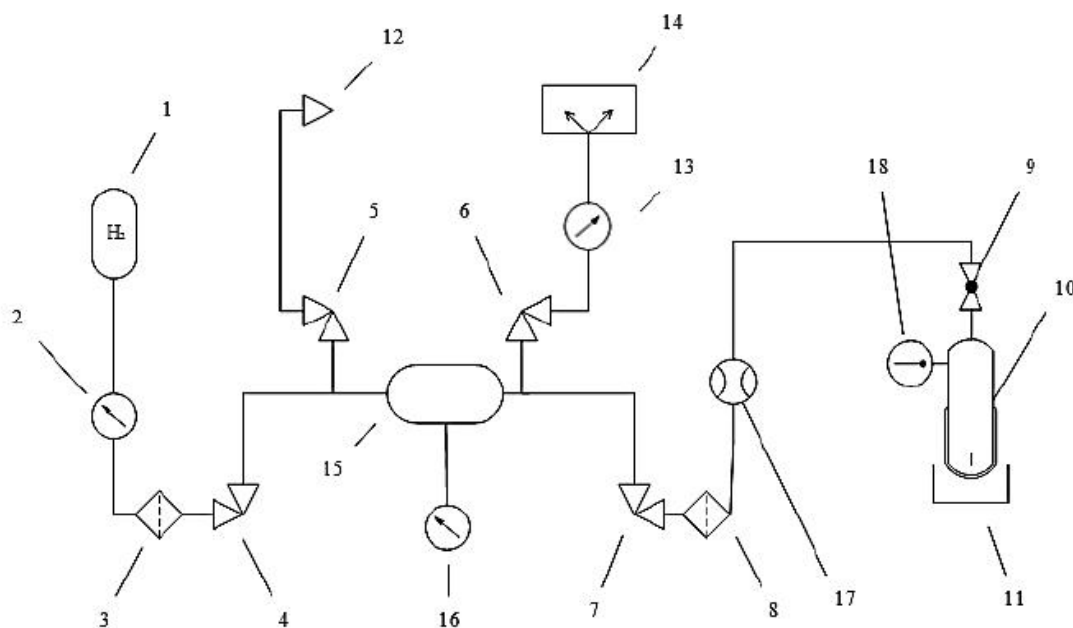


Рис. 1. Схема установки для гидрирования сплавов:

1 — баллон с водородом; 2, 16 — манометры; 3, 8 — фильтры; 4, 5, 6, 7 — запорные вентили; 9 — шаровый вентиль; 10 — автоклав; 11 — термостат; 12 — сброс газа в вентиляцию; 13 — вакуумметр; 14 — вакуумный насос; 15 — буферная емкость; 17 — расходомер; 18 — термопара

Для расчета количества поглощенного или выделившегося водорода необходимо знать начальное и конечное давление водорода в системе и объем всех ее частей, а также температуру среды, в которой находится система в момент проведения эксперимента. Расчет количества водорода может проводиться по двум методикам, по уравнению идеального и реального газов. Так как в данной работе при проведении эксперимента достигаются относительно невысокие значения давлений и температур, то различия в подсчете количества водорода

по уравнению идеального и реального газов не столь существенны. На основании этого можно воспользоваться формулой Менделеева — Клапейрона.

При расчете по уравнению идеального газа учитывается только универсальная газовая постоянная, температура, давление и количество ИМС:

$$\Delta n = \left(\frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2} \right) - \left(\frac{P_3 V_2}{RT_2} + \frac{P_3 V_1}{RT_1} \right), \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная; T_1 — температура автоклава, К; T_2 — температура в системе, К; P_1 — давление в автоклаве; P_2 — давление в системе; P_3 — равновесное давление.

Полученные значения Δn переводили в массовое отношение по формуле:

$$\frac{H}{M} = \frac{m(H_2)}{m(H_2) + m(\text{ИМС})} = \frac{2 \cdot \Delta n}{2 \cdot \Delta n + m(\text{ИМС})} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m(\text{ИМС})$ — масса интерметаллического соединения.

Общее количество водорода, поглотившееся или выделившееся ИМС в процессе гидрирования или дегидрирования, определяется суммой:

$$n_{H_2} = \sum_{i=1}^n \Delta n_i \quad (3)$$

По построенным РТС-диаграммам для сорбции и десорбции определяют значения энтальпии ΔH_0 и энтропии ΔS_0 реакций. Для этого на каждом из графиков выбирается значение равновесного давления в системе на середине плато изотермы. Затем от каждого из полученных значений равновесного давления в системе берется натуральный логарифм и строится зависимость натурального логарифма равновесного давления от обратной температуры. После этого графические данные аппроксимируются прямой по методу наименьших квадратов. Полученная прямая называется прямой Вант-Гоффа и для процесса гидрирования ИМС.

Результаты. В ходе работы были построены зависимости равновесного давления водорода от его массового содержания в образцах $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ при температурах: 40, 60 и 80 °С (рис. 2), и $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$ при температурах: 20, 50, 80 и 90 °С (рис. 3). Для каждой температуры опыт проводили один раз.

По данным РСТ-диаграмм систем $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}\text{—H}_2$ и $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}\text{—H}_2$ построены зависимости $\ln P$ от $1/T$ (рис. 4, 5), согласно которым определялась теплота образования гидрида ΔH (по углу наклона) и энтропия ΔS (по отсекаемому отрезку).

Обсуждение полученных результатов. При анализе построенных диаграмм можно сделать выводы о том, что у исследуемых ИМС $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ($x = 0,3; 0,55$) плато единственно и имеет горизонтальный характер. Максимальная водородоемкость ИМС: $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ — 1,60 масс.%, $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$ — 1,42 масс.%. Установлено, что с увеличением содержания алюминия в сплаве $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ наблюдается снижение водородоемкости и понижение давления диссоциации гидридной фазы. Значения равновесного давления для ИМС $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$ при температурах 40, 60 и 80 °С равны, соответственно, для случая сорбции — 2,5, 6,0, 10,5 атм.; для десорбции — 2,0, 4,5, 8,7 атм. Для ИМС

$\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$ значения равновесного давления при температурах 20, 50, 80 и 90 °С равны соответственно для случая сорбции — 0,5, 0,6, 2,0, 2,8 атм.; для десорбции — 0,2, 0,5, 1,8, 2,5 атм.

Полученные значения энтальпии и энтропии для процессов сорбции и десорбции в системах $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}-\text{H}_2$ и $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}-\text{H}_2$ представлены в таблице.

Термодинамические свойства систем $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}-\text{H}_2$ и $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}-\text{H}_2$

ИМС	$\Delta H_{\text{абс.}}$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{дес.}}$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{абс.}}$ Дж/моль·К	$\Delta S_{\text{дес.}}$ Дж/моль·К
$\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}$	$-31,67 \pm 1,27$	$34,01 \pm 0,25$	$-110,17 \pm 3,84$	$114,82 \pm 0,77$
$\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}$	$-37,79 \pm 0,17$	$38,44 \pm 0,90$	$-112,95 \pm 0,53$	$114,00 \pm 2,60$

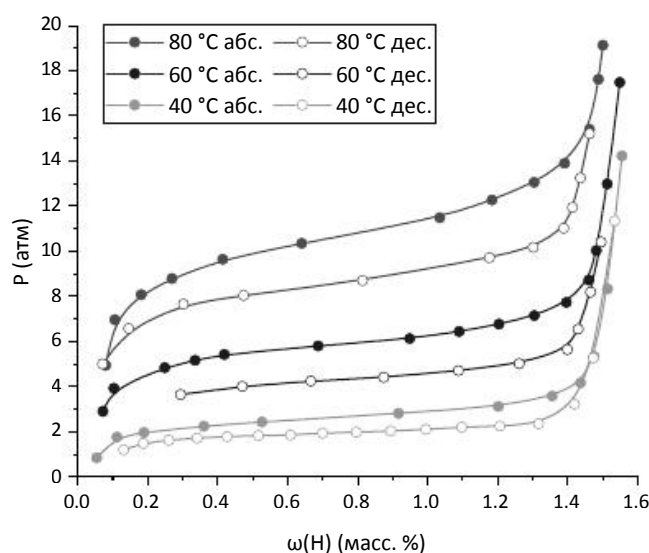


Рис. 2. РТС-диаграмма системы $\text{LaNi}_{4,7}\text{Al}_{0,3}-\text{H}_2$

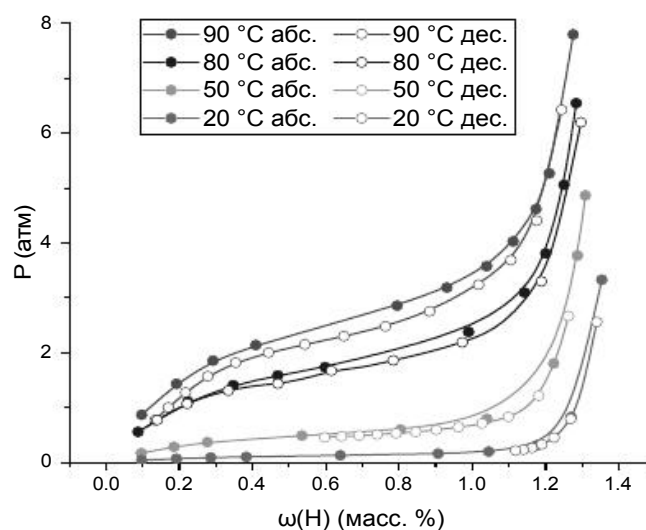
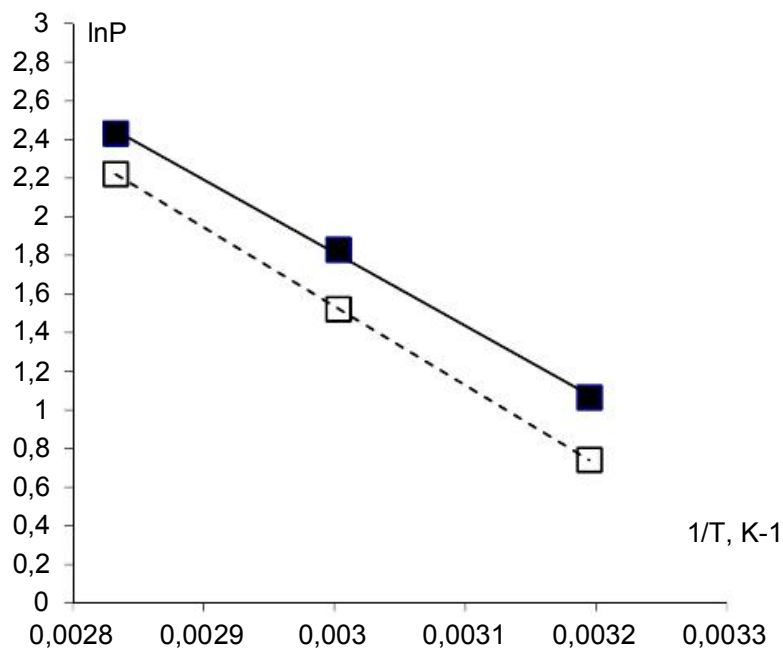
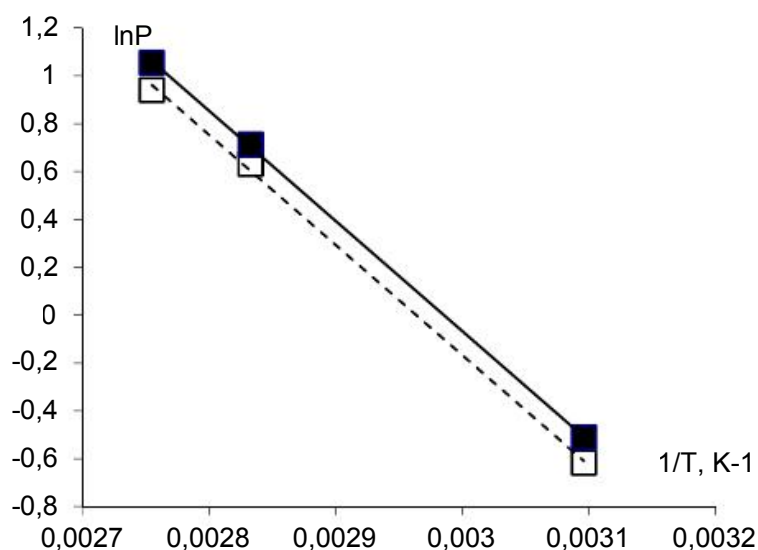


Рис. 3. РТС-диаграмма системы $\text{LaNi}_{4,45}\text{Al}_{0,55}-\text{H}_2$

Рис. 4. График Вант — Гоффа для системы $LaNi_{4,7}Al_{0,3}-H_2$ Рис. 5. График Вант — Гоффа для системы $LaNi_{4,45}Al_{0,55}-H_2$

Полученные экспериментальные данные для сплавов $LaNi_{5-x}Al_x$ ($x=0,3$; $0,55$) по водород-аккумулирующим характеристикам и термодинамическим параметрам соотносятся с результатами ранее выполненной работы [6].

Заключение. В данной работе были исследованы водород-аккумулирующие характеристики и термодинамические свойства наиболее перспективных интерметаллических соединений. В результате проведенных экспериментов были установлены значения массового содержания водорода, теплота реакции и изменение энтропии процессов сорбции/десорбции для сплавов $LaNi_{5-x}Al_x$ ($x=0,3$; $0,55$), получены РСТ диаграммы при различных температурах и зависимости Вант-Гоффа.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Joan M. Ogden. Hydrogen: the fuel of the future? *Physics Today*, 2022, vol. 55, no. 4, art. no. 69. <https://doi.org/10.1063/1.1480785>
- [2] Козлов С.И., Фатеев В.Н. *Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы*. Москва, Газпром ВНИИГАЗ, 2009, 518 с.
- [3] Водород. *Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение*. Москва, Химия, 1989, 672 с.
- [4] Stein F., Palm M., Sauthoff G. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling laves phase stability. *Intermetallics*, 2004, vol. 12, no. 7–9, pp. 713–720.
- [5] Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. *Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумулялирования водорода*. Москва, Рос. хим. об-во им. Д.И. Менделеева), 2006, т. L, № 6, с. 34–48.
- [6] Cao D.L., Cheng H., Ma L. et. al. Effects of Al partial substitution for Ni on properties of La-Ni_{5-x}Al_x. *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 2007, vol. 17, pp. 967–971.