

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Институт Физико-технический  
Направление подготовки 140800.62 «Ядерная физика и технологии»  
Кафедра Техническая физика

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

Тема работы
Влияние добавки цветных металлов на процесс аккумуляции водорода нанокристаллическими структурами

УДК 539.211:611.96.081

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А2Д	Верхорубов Дмитрий Леонидович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТФ ФТИ	Видяев Д.Г.	д-р т.н.		

**КОНСУЛЬТАНТЫ:**

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. Менеджмент	Сечина А.А.	к.хим.н., доцент		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Ассистент каф. ПФ ФТИ	Гоголева Т.С.	к.ф-м.н.		

**ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:**

Зав. кафедрой	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Профессор каф. ТФ ФТИ	Шаманин И.В.	д.ф-м.н., профессор		

Томск – 2016г.

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования

**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Институт ФТИ  
Направление подготовки 140800.62 «Ядерная физика и технологии»  
Кафедра Техническая физика

УТВЕРЖДАЮ:  
Зав. кафедрой  
\_\_\_\_\_ «\_\_\_» И.В. Шаманин

**ЗАДАНИЕ**

**на выполнение выпускной квалификационной работы**

В форме:

бакалаврской работы

Студенту:

Группа	ФИО
0А2Д	Верхорубов Дмитрий Леонидович

Тема работы:

Влияние добавки цветных металлов на процесс аккумуляции водорода нанокристаллическими структурами	
Утверждена директором ФТИ	538/с от 29.01.2016

Срок сдачи студентом выполненной работы:	29.06.2016г.
--	--------------

**ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:**

<b>Исходные данные к работе</b>	Значения основных параметров и условий проведения исследований сорбционных свойств углеродных систем.
---------------------------------	---

<b>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</b>	При разработке бакалаврской работы должны быть рассмотрены следующие вопросы: 1. Обзор и анализ свойств титана и никеля и их влияния на сорбционную способность углеродной системы.. 2. Расчет кинетических параметров сорбции водорода системой ФСС-Ti-Ni. 3. Разработка методики изготовления никельсодержащих таблеток. Выводы по работе. Заключение
---	---

**Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы**

Раздел	Консультант
Экспериментальная часть	
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Доцент кафедры «Менеджмент» А.А. Сечина
Социальная ответственность	Ассистент кафедры «Прикладная физика» Т.С. Гоголева

<b>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</b>	
---	--

**Задание выдал руководитель:**

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент каф. ТФ ФТИ	Видяев Д.Г	д-р техн. наук, доцент		

**Задание принял к исполнению студент:**

Группа	ФИО	Подпись	Дата
0А2Д	Верхорубов Д.Л.		

## Содержание

Реферат .....	5
Введение .....	6
1.1 Современные методы хранения водорода .....	8
1.2 Взаимодействие водорода с металлами .....	9
1.3 Свойства Ni и Ti .....	12
1.4 Кинетика сорбции .....	18
1.5 Методика получения таблеток при помощи карбидов.....	21
2. Расчетная часть.....	27
2.1 Кинетика сорбция водорода системой ФСС – Ti – Ni.....	27
2.2 Разработка методики прессования таблеток.....	32
2.2.1 Подготовка пресс-порошков для метода прямого прессования; .....	34
2.2.2 Прессование таблеток; .....	34
2.2.3 Обжиг таблетки; .....	35
Выводы .....	38
Заключение .....	39

## **Реферат**

Выпускная квалификационная работа: 71 страницы, 11 рисунков, 15 таблиц, 19 источников, 1 приложение.

Ключевые слова: водород, цветные металлы, никель, титан, сорбция, кинетика, хранение.

Объектом исследования является процесс влияния цветных металлов на кинетику сорбции водорода углеродными наноструктурами.

Цель работы – определение основных кинетических параметров процесса сорбции водорода наноуглеродными структурами с добавки цветных металлов и возможности формирования из этих структур устойчивых таблетированных форм.

В процессе исследования проведено математическое описание влияния никеля и титана на сорбцию водорода и сорбционную емкость фуллерен-содержащей сажи, а так же разработана методика прессования таблеток.

В результате исследования определены зависимость коэффициентов диффузии компонентов системы от температуры и давления, максимальная степень заполнения водородом системы хранения по массе в процентном соотношении, а так же зависимость времени заполнения системы хранения от температуры и давления до 5 процентов массы водорода.

Область применения: результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании многоцелевой системы хранения водорода.

## **Введение**

В связи с истощением запасов углеводородов и невозможностью их восполнения, в современном мире все больше возникает необходимость в новых источниках энергии – более дешевых, энергоэффективных и обладающие хорошими массогабаритными параметрами. Одним из таких источников энергии может в ближайшем времени стать водород. Данный элемент периодической системы Менделеева отлично подойдет для этой цели – он широко распространен в природе и легко воспламеняем.

Возрастающие требования к надежности современных систем хранения для эффективных энергоносителей обуславливают острую потребность в материалах, способных обеспечить широкий интервал условий эксплуатации за счет наличия в подобных системах специфических химических и физических свойств. Однако, переход на перспективную водородную энергетику невозможен без разработки надёжных методов получения, транспортировки и хранения водорода в больших количествах. Причем основные проблемы в развитии водородной энергетики сконцентрированы в области хранения и транспортировки данного вида энергоносителя, в то время как уже существует несколько методов получения водорода, которые обладают такими особенностями, как эффективность, экологичность, безопасность и имеют низкую себестоимость. Одним из перспективных методов хранения могут стать таблетки на основе углеродсодержащих структур, которые будут «накачиваться» водородом.

В данной работе рассмотрен один из вариантов сорбции водорода при помощи технического углерода, содержащего включения цветных металлов и целью ее является: определение основных кинетических параметров процесса сорбции водорода наноуглеродными структурами с добавки цветных металлов и возможности формирования из этих структур устойчивых таблетированных форм.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обзор и анализ свойств титана и никеля и их влияния на сорбционную способность углеродной системы по отношению к водороду.
2. Расчет кинетических параметров сорбции водорода системой ФСС-Ti-Ni.
3. Разработка методики изготовления никельсодержащих таблеток.

# 1 Влияние металлов на сорбционную емкость и кинетику фулерено-содержащей сажи

## 1.1 Современные методы хранения водорода

На сегодняшний день существуют несколько способов хранения водорода, наиболее распространенными которые являются газообразное и сжиженное состояния. Реже применяется его хранение в системах, где он находится в связанном виде (адсорбция) с использованием гидридов металлов и интерметаллидов.

Характеристики некоторых наиболее распространенных типов хранения водорода приведены в таблице 1.

Таблица 1.1 — Характеристика некоторых способов хранения водорода

Способы хранения	Содержание H <sub>2</sub> , массы %	Объемное содержание, кг/м <sup>3</sup>	Недостатки
Газообразный H <sub>2</sub> (300 К, 10 МПа)	100	7,7	Большая масса тары, малая объемная емкость
Жидкий H <sub>2</sub> (20 К)	100	71	Большие потери, высокая стоимость
Металлогидриды			Недостаточная емкость, необходимость подогрева, чувствительность к примесям
TiH <sub>2</sub>	4	150	
MgH <sub>2</sub>	7,6	120	
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6,7</sub>	1,4	85	
TiFeH <sub>2</sub>	1,9	95	
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	3,7	80	

Однако все эти методы имеют ряд существенных недостатков, и большинство из них не отвечает предъявляемым на сегодняшний день требованиям.

Так, в рамках программы развития водородной энергетики Департамента энергетики США, содержание водорода в системах должно быть не менее 0,065 кг H<sub>2</sub> на 1 кг тары и более 63 кг в 1 м<sup>3</sup>. Международное энергетическое агентство выдвигает условие, чтобы насыщение аккумулирующих систем водородом составляло 5 и более массовых %, а



температура десорбции при этом не превышала 373 К. Согласно технико-эксплуатационным требованиям предъявляемые к водородно-воздушным топливным элементам содержание водорода в системе также должно превышать 5 % массы и 45 кг/м<sup>3</sup> [1, 2].

Как видно из вышесказанного, применение существующих ныне традиционных способов накопления водорода становится весьма ограниченным, а порой и вовсе невозможным. Поэтому разработка новых, более эффективных способов хранения и транспортировки водорода во многом определяет дальнейший прогресс в развитии данной отрасли. Использование сорбционных систем в качестве источников H<sub>2</sub> является одним из наиболее перспективных путей решения данной проблемы.

## **1.2 Взаимодействие водорода с металлами**

По взаимодействию с водородом основные металлы делятся на две группы — те, в которых водород просто растворяется, и те, в которых водород растворяется, образуя соединения, называемые псевдогидридами [3]. Отличительный признак для первых — растворимость водорода растет с ростом температуры, для вторых — растворимость водорода с ростом температуры падает.

Рассмотрим зависимость растворимости водорода в марганце от температуры. Зависимость растворимости от температуры (рис. 1) немонотонна. На графике отчетливо видно, что растворимость при некоторых температурах меняется скачком. Явление, наблюдающееся в

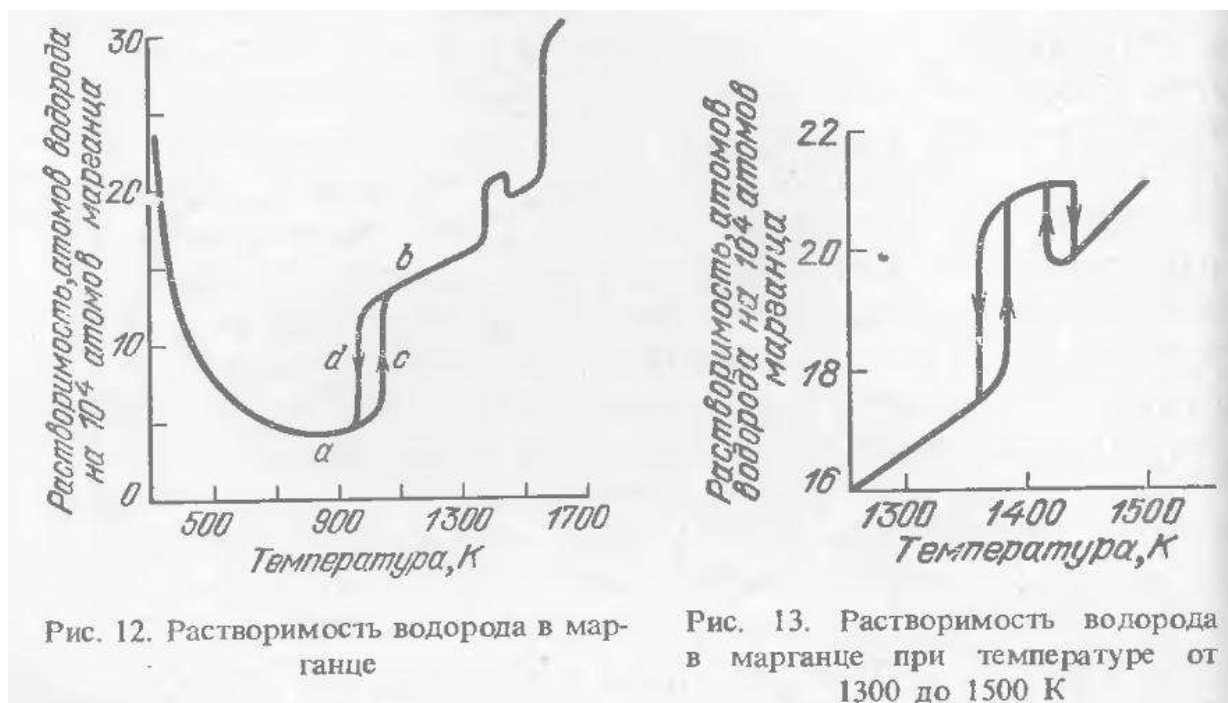


Рисунок 1.1 — Растворимость водорода в марганце

области температур 950—1050 К, называется гистерезисом.

При увеличении температуры примерно до 800 К растворимость водорода в марганце сначала убывает, потом возрастает с ростом температуры примерно до 1050 К. При температуре 1050 К растворимость скачком возрастает больше чем вдвое (участок кривой с) и продолжает расти при увеличении температуры примерно до 1350 К, претерпевает еще два скачка, затем продолжает расти и опять делает скачок. При уменьшении температуры примерно от 1050 до 950 К растворимость убывает, при этом скачок наблюдается в области меньших температур — участок кривой d.

Рассмотрим участок 1300-1500 К (рис. 1). На данном участке видно, что зависимость растворимости водорода в марганце от температуры так же меняется в зависимости от направления протекания процесса, как и на участке температур 1050-1350 К.

Металлы, в которых водород растворяется без образования псевдогидридов, — это, например, W, Mo, Fe, Ni, Cr, Co, Ag, Pt. Растворимость водорода при 500—1000 °С равна по порядку величины  $10^5$  —  $3 \cdot 10^4$  атомов водорода на один атом металла (Табл. 1.2). Зависимость

растворимости от температуры для этих металлов не гладкая, а имеет скачки при тех значениях температуры, при которых в металлах происходит перестройка кристаллической решетки, причем в высокотемпературной фазе растворимость выше. Это можно качественно объяснить следующим образом: при повышении температуры амплитуда колебаний атомов решетки возрастает, и поэтому более высокотемпературная решетка — более «рыхлая», т. е. атомы металла расположены дальше один от другого. А в более рыхлой решетке может разместиться больше атомов водорода [3].

Таблица 1.2 — Зависимость растворимости некоторых металлов

Температура, °С	Fe	Ni	Ti	La
	Растворимость, см <sup>3</sup> на 100 г металла при p = 1 атм.			
600	1,20	5,25	33470	16300
700	1,85	6,50	18390	15300
800	2,45	7,75	14090	14300
900	3,0(α)	9,10	9820	13300
1000	5,50	9,80	6610	12300
1100	7,00	12,25	4590	11100

Однако вернемся к металлам, которые образуют псевдогидриды: Ti, Zr, Ta, V, Pd, La, Th, Nb. Растворимость водорода в них значительно выше, чем в остальных металлах, — в  $10^3$ — $10^4$  раз. И хотя трудно представить, что два атома водорода растворяются в одном атоме Ti, Zr и V, тем не менее это так.

Правда, металлом такое вещество уже назвать трудно. В обычном своем виде титан по удельной прочности (отношение прочности к массе) превосходит сталь и поэтому используется в авиации, ракетостроении и для альпинистского снаряжения. Титан, поглотивший водород в указанной выше дозе (2 атома H на один атом Ti), — серый порошок, крошащийся в пальцах. Именно таким способом можно превращать твердый титан в порошок — насытить титан водородом, раскрошить, а потом водород удалить. Водород из титана удаляют, естественно, нагревом, так как в металлах этой группы растворимость водорода с ростом температуры убывает. Кстати, так делают

«генераторы водорода» — источники водорода для наполнения им герметичных приборов. Внутри помещают кусочек титана, насыщенного водородом, и, нагревая его, вводят водород в объем прибора.

Содержание водорода в гидридах металлов больше, чем даже в жидком водороде. Так, в 1 м<sup>3</sup> сжатого до давления 100 атм. водорода содержится  $5 \cdot 10^{27}$  атомов, в 1 м<sup>3</sup> жидкого водорода —  $4 \cdot 10^{28}$  атомов, а в 1 м<sup>3</sup> гидридов — от  $5 \cdot 10^{28}$  атомов (LiH, CaH<sub>2</sub>, LiAlH<sub>4</sub>) до  $10^{29}$  атомов (TiH<sub>2</sub>, VHJ).

В целом, способность никеля и титана захватывать атомы водорода и удерживают их в структурном виде, позволяет говорить о возможности увеличения, при их использовании, емкостных свойств углеродного «аккумулятора», а так же предотвратить воспламенение и горение водорода при разрушении энергоносителя.

### 1.3 Свойства Ni и Ti

**Никель** — химический элемент первой триады VIII группы периодической системы Менделеева, атомный номер 28, атомная масса 58,70; серебристо-белый металл, ковкий и пластичный. Природный Никель состоит из смеси пяти стабильных изотопов: <sup>58</sup>Ni (67,76%), <sup>60</sup>Ni (26,16%), <sup>61</sup>Ni (1,25%), <sup>63</sup>Ni (3,66%), <sup>64</sup>Ni (1,16%).

При обычных условиях Ni существует в виде β-модификации, имеющей гранецентрированную кубическую решетку ( $a = 3,5236 \text{ \AA}$ ). Но Ni, подвергнутый катодному распылению в атмосфере H<sub>2</sub>, образует α-модификацию, имеющую гексагональную решетку плотнейшей упаковки ( $a = 2,65 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,32 \text{ \AA}$ ), которая при нагревании выше 200 °C переходит в кубическую. Компактный кубический Ni имеет плотность 8,9 г/см<sup>3</sup> (20 °C), атомный радиус 1,24 Å, ионные радиусы: Ni<sup>2+</sup> 0,79 Å, Ni<sup>3+</sup> 0,72 Å;  $t_{\text{пл}}$  1453 °C;  $t_{\text{кип}}$  около 3000 °C; удельная теплоемкость при 20 °C 0,440 кдж/(кг·K) [0,105 кал/(г·°C)]; температурный коэффициент линейного расширения  $13,3 \cdot 10^{-6}$  (0–100 °C); теплопроводность при 25 °C 90,1 вт/(м·K) [0,215 кал/(см·сек·°C)];

тоже при 500 °С 60,01 Вт/(м·К) [0,148 кал/(см·сек·С°)]. Удельное электросопротивление при 20°С 68,4 ом·м, т.е. 6,84 мком·см; температурный коэффициент электросопротивления  $6,8 \cdot 10^{-3}$  (0-100 °С). Никель - ковкий и тягучий металл, из него можно изготавливать тончайшие листы и трубки. Предел прочности при растяжении 400-500 Мн/м<sup>2</sup> (т. е. 40-50 кгс/мм<sup>2</sup>); предел упругости 80 Мн/м<sup>2</sup>, предел текучести 120 Мн/м<sup>2</sup>; относительное удлинение 40%; модуль нормальной упругости 205 Гн/м<sup>2</sup>; твердость по Бринеллю 600- 800 Мн/м<sup>2</sup>. В температурном интервале от 0 до 631 К (верхняя граница соответствует точке Кюри) Ni ферромагнитен. Ферромагнетизм Ni обусловлен особенностями строения внешних электронных оболочек (3d<sup>8</sup>4s<sup>2</sup>) его атомов [4].

В химические отношения Ni сходен с Fe и Co, но также и с Cu и благородными металлами. В соединениях проявляет переменную валентность (чаще всего 2-валентен). Никель - металл средней активности. Поглощает (особенно в мелкораздробленном состоянии) большие количества газов (H<sub>2</sub>, CO и других); насыщение Ni газами ухудшает его механические свойства. Неустойчивый карбид Ni<sub>3</sub>C может быть получен медленным (сотни часов) науглероживанием (цементацией) порошка Ni в атмосфере CO при 300 °С. В жидком состоянии Ni растворяет заметное количество C, выпадающего при охлаждении в виде графита. При выделении графита Ni теряет ковкость и способность обрабатываться давлением.

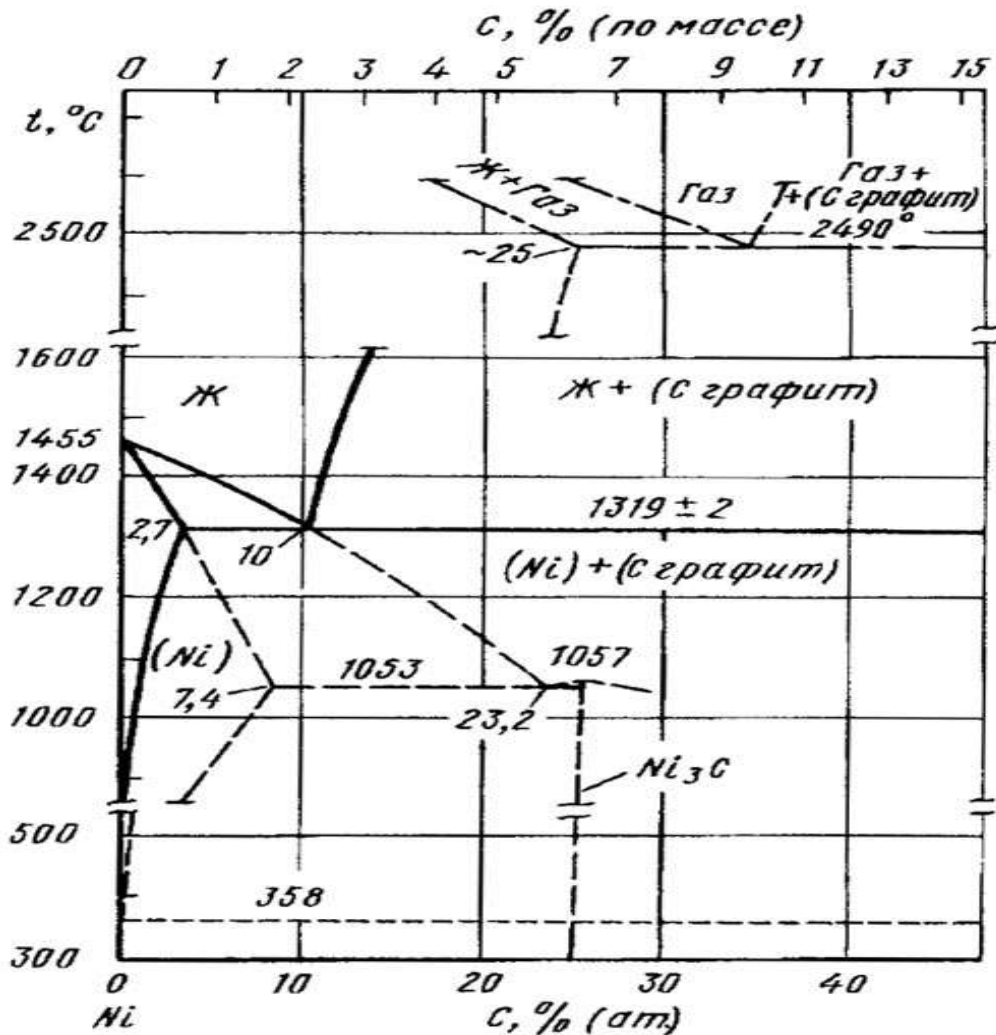


Рисунок 1.2 — Диаграмма состояния Ni-C

Диаграмма состояния Ni-C построена на основании результатов ДТА, микроструктурного и рентгеновского анализов и термодинамического расчета. Эвтектика  $Ж \leftrightarrow (Ni) + (C)$  наблюдается при содержании 10 % (ат.) C и температуре  $1319 \pm 2$  °C [5].

Ni практически не растворяется в графите. Растворимость C в Ni при температуре 1319 °C составляет 2,7 % (ат.), а при температуре 700 °C — 0,4 % (ат.). Максимальное содержание C в метастабильном твердом растворе Ni достигает 7,4 % (ат.) при скорости охлаждения 105—107 °C/с. В этих же условиях, а также при повышенном давлении получена метастабильная фаза Ni<sub>3</sub>C с гексагональной решеткой:  $a = 0,2632$  нм,  $c = 0,4323$  нм. При охлаждении расплава со скоростью  $10^5$ — $10^7$  °C/с при температуре -

1053 °С и содержании 23,2 % (ат.) С кристаллизуется метастабильная эвтектика (Ni)+ Ni<sub>3</sub>C.

Температура конгруэнтного плавления метастабильного карбида Ni<sub>3</sub>C равна 1057 °С.

Давление -5 ГПа повышает температуру плавления эвтектики (Ni) + (С) до 1385 ±5 °С, эвтектики (Ni) + Ni<sub>3</sub>C до 1297 °С, Растворимость С в Ni до 2,9—3,8 % (ат.). Устойчивость карбида Ni<sub>3</sub>C с увеличением давления возрастает, но он не становится термодинамически стабильным.

**Титан** - химический элемент IV группы периодической системы Менделеева; атомный номер 22, атомная масса 47,90; имеет серебристо-белый цвет, относится к легким металлам. Природный Титан состоит из смеси пяти стабильных изотопов: <sup>46</sup>Ti (7,95%), <sup>47</sup>Ti (7,75%), <sup>48</sup>Ti (73,45%), <sup>49</sup>Ti (5,51%), <sup>50</sup>Ti (5,34%).

Титан существует в виде двух аллотропических модификаций: ниже температуры 882,5 °С устойчива α-форма с гексагональной плотноупакованной решеткой (a=2,951Å, c=4,679Å), а выше этой температуры - β-форма с кубической объемноцентрированной решеткой a=3,269Å. Примеси и легирующие добавки могут существенно изменять температуру α/β превращения.

Плотность α-формы при 20°С 4,505 г/см<sup>3</sup>, а при 870°С 4,35 г/см<sup>3</sup>; β-формы при 900°С 4,32 г/см<sup>3</sup>; атомный радиус Ti 1,46 Å, ионные радиусы Ti<sup>+</sup> 0,94 Å, Ti<sup>2+</sup> 0,78 Å, Ti<sup>3+</sup> 0,69 Å, Ti<sup>4+</sup> 0,64 Å; T<sub>пл</sub> 1668 °С, T<sub>кип</sub> 3227 °С; теплопроводность в интервале 20-25°С 22,065 Вт/(м·К) [0,0527 кал/(см·сек·°С)]; температурный коэффициент линейного расширения при 20°С 8,5·10<sup>-6</sup>, в интервале 20-700°С 9,7·10<sup>-6</sup>; теплоемкость 0,523 кДж/(кг·К) [0,1248 кал/(г·°С)]; удельное электросопротивление 42,1·10<sup>-6</sup> Ом·см при 20 °С; температурный коэффициент электросопротивления 0,0035 при 20 °С; обладает сверхпроводимостью ниже 0,38 К. Титан парамагнитен, удельная магнитная восприимчивость 3,2·10<sup>-6</sup> при 20 °С. Предел прочности 256

$\text{Мн/м}^2(25,6 \text{ кгс/мм}^2)$ , относительное удлинение 72% , твердость по Бринеллю менее  $1000 \text{ Мн/м}^2 (100 \text{ кгс/мм}^2)$ . Модуль нормальной упругости  $108\ 000 \text{ Мн/м}^2 (10\ 800 \text{ кгс/мм}^2)$ . Металл высокой степени чистоты ковок при обычной температуре.

Чистый титан — химически активный переходный элемент, в соединениях имеет степени окисления +4, реже +3 и +2. При обычной температуре и вплоть до 500-550 °С коррозионно устойчив, что объясняется наличием на его поверхности тонкой, но прочной оксидной пленки.

Титан обладает способностью поглощать атмосферные газы и водород, образуя хрупкие сплавы, непригодные для практическое использования; при наличии активированной поверхности поглощение водорода происходит уже при комнатной температуре с небольшой скоростью, которая значительно возрастает при 400 °С и выше. Растворимость водорода в Ti является обратимой, и этот газ можно удалить почти полностью отжигом в вакууме. Скорость диффузии азота и кислорода в Ti значительно ниже, чем водорода. Получаемый в результате взаимодействия с этими газами слой отличается повышенной твердостью и хрупкостью и должен удаляться с поверхности титановых изделий путем травления или механической обработки. Карбид TiC ( $t_{пл} 3140 \text{ °С}$ ) получают нагреванием смеси  $\text{TiO}_2$  с сажей при 1900-2000 °С в атмосфере водорода. При температурах 400-600 °С Титан поглощает водород с образованием твердых растворов и гидридов (TiH, TiH<sub>2</sub>).



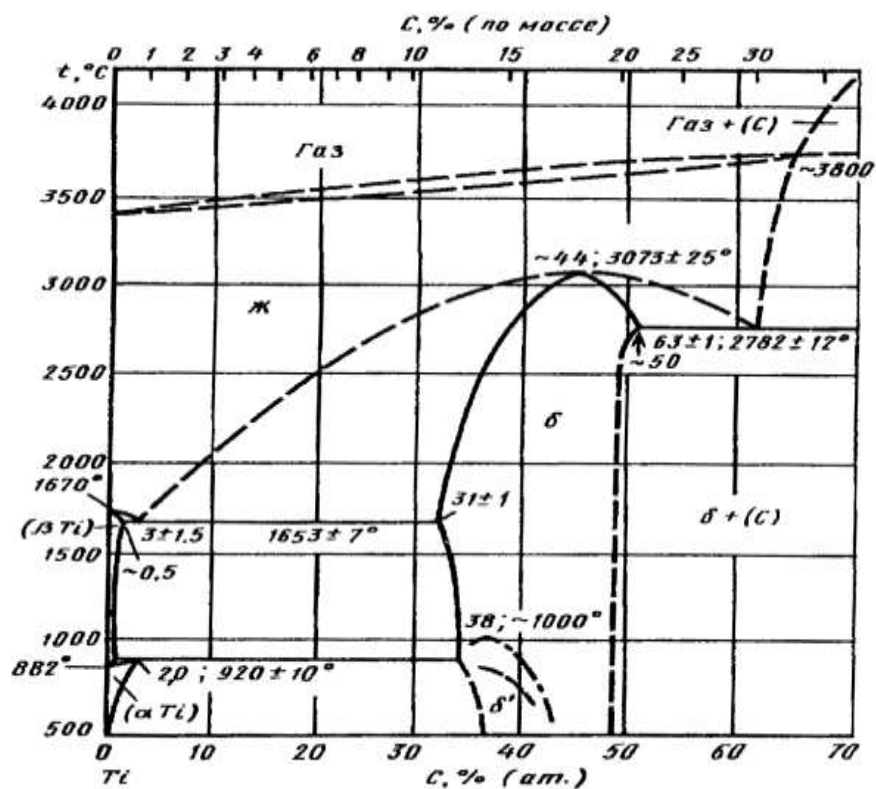


Рисунок 1.3 — Диаграмма состояния Ti-C

В системе установлено образование одного соединения — карбида  $\text{TiC}(\text{o})$  со структурой типа NaCl.  $\text{TiC}$  плавится конгруэнтно при  $3073 \pm 25$  °C и содержание 44 % (ат.) C. Область гомогенности фазы  $\delta$  вблизи солидуса расположена от 32 до 50 % (ат.) C. При температуре 1600 °C граница области гомогенности фазы  $\delta$  со стороны Ti проходит через состав сплавов с 30 % (ат.) C; при 700 °C через состав с 37 % (ат.) C (определено по концентрационной зависимости параметра решетки карбида  $\text{TiC}$  после длительного отжига и закалки). Со стороны C положение границы фазы  $\delta$  точно не установлено. Содержание C в карбиде возрастает с повышением температуры и соответствует при 1950 °C составу  $\text{TiC}_{0.95}$ , при 2750 °C —  $\text{TiC}_{0.95}$ , при температуре эвтектического превращения Ж =  $\delta + \text{C}$ , равной 2782 °C, —  $\text{TiC}_{0.988}$ . В эвтектике при температуре 2782 °C содержится  $63 \pm 1$  % (ат.) C. Углерод понижает температуру плавления Ti от 1663 до  $1653 \pm 7$  °C — температуры эвтектической кристаллизации Ж  $\leftrightarrow$   $\beta\text{Ti} + \text{TiC}(\text{в})$ ; в эвтектике содержится 1,5 % (ат.) C. Растворимость C в Ti при

эвтектической температуре составляет 0,55 % (ат.). Углерод повышает температуру  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения Ti от 882 °C — температуры перитектоидной реакции образования  $\alpha$ -Ti. Растворимость C в Ti при температуре 920 °C составляет 0,5 % (ат.) и в  $\alpha$ Ti — 2 % (ат.). Растворимость C в  $\alpha$ Ti и  $\beta$ -Ti может быть представлена зависимостями:  $\lg\chi = 1,74 - 1800/T$  в интервале температур 600— 900 °C и  $\lg\chi = 1,4 - 2100/T$  в интервале температур 920—1645 °C, соответственно, где  $\chi$  — C, % (ат.); T — температура, K.

При температуре ниже 1000 °C наблюдается упорядочение в углеродной подрешетке ( $\delta \leftrightarrow \delta'$ -превращение).

#### **1.4 Кинетика сорбции**

Кинетика сорбции в неподвижном слое поглотителя называется динамикой сорбции. Динамика сорбции хорошо описывается моделью фронтальной отработки слоя сорбента:

В слое сорбента, на некоторой стадии процесса формируется и затем перемещается по слою участок конечной длины L, являющийся работающим слоем (зоной массопередачи), на котором происходит резкое изменение концентрации целевого компонента в проходящем газовом потоке, характеризующееся определённой формой концентрационной кривой (фронт сорбции, сорбционная волна). В виду конечной скорости сорбции форма этой кривой в лобовом участке слоя постоянно изменяется до момента насыщения данного участка. После этого момента, при условии сохранения сформировавшихся условий образования концентрационной кривой, она перемещается вдоль слоя с постоянной скоростью, обеспечивая режим так называемого параллельного переноса сорбционного фронта. По мере продвижения сорбционного фронта вдоль слоя сорбента, то есть постепенного насыщения слоя сорбатом, наступает момент проскока — появления за слоем сорбента «проскочившего», непоглощенного сорбтива. Время появления за

слоем сорбента очищенного газа состава, соответствующего заданной проскоковой концентрации, называется временем защитного действия ( $\tau_{\text{пр}}$ ).

После этого происходит окончательное насыщение слоя адсорбента, выражающееся в нарастающем увеличении за его слоем концентрации сорбтива, фиксируемом в виде выходной кривой (рис.4). В качестве примера приведена зависимость  $C/C_0$  в газ.фазе от  $\tau$ .

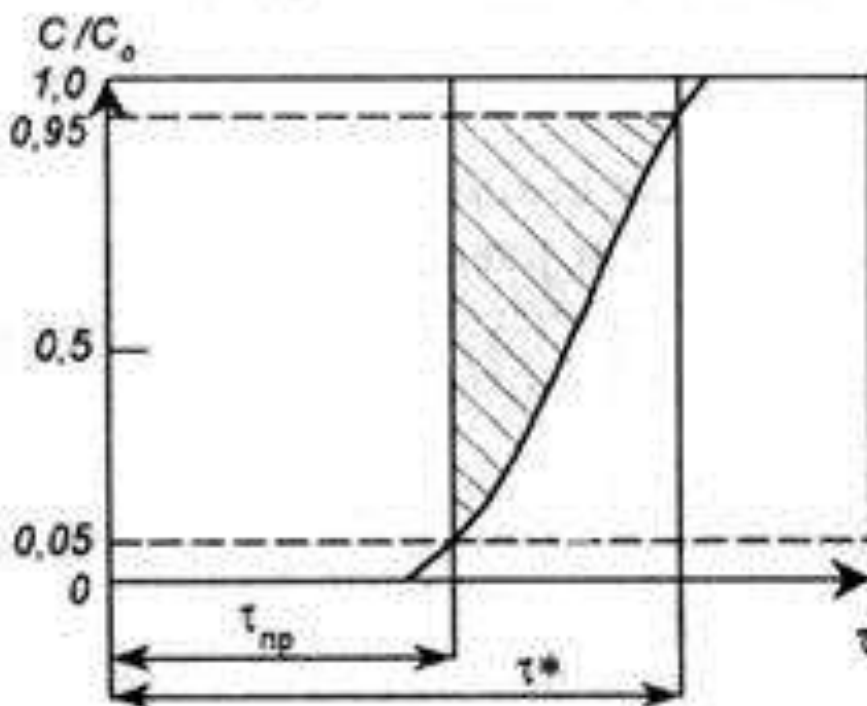


Рисунок 1.4 — Зависимость  $C/C_0$  в газ.фазе от  $\tau$ . Выходная кривая  $\tau_{\text{пр}}$  — время защитного слоя;  $\tau^*$  — время достижения равновесия

Для определения характера распределения концентраций поглощаемого вещества в газовой фазе и в слое сорбента в данный момент времени необходимо составить и решить при соответствующих начальных и граничных условиях систему уравнений материального баланса, изотермы и кинетики сорбции, гидродинамики процесса.

Для стационарного фронта сорбции при выпуклой изотерме и равновесном режиме используют уравнение Шилова[8]:

$$t = k \cdot L - t_0 = k(L-h) \quad (1.1)$$

- $t$  – время защитного действия;
- $k$  – коэффициент защитного действия,  $k = 1/\omega$ ;
- $\omega$  – скорость перемещения фронта сорбции;
- $t_0$  – время потери защитного действия слоя из-за диффузионного сопротивления,  $t_0 = k \cdot h$ ;
- $h$  – величина, выражающая неиспользуемую ёмкость адсорбента в единицах высоты его слоя,  $h = \varphi \cdot I$ ;
- $\varphi$  – фактор симметричности концентрационной кривой, определяемый как отношение площади над кривой к площади прямоугольника, в который она вписывается;
- $I$  – длина зоны массопередачи, величину которой можно найти по выходным кривым:

$$I = \frac{L(t^*-t)}{[t^*\varphi + t(1-\varphi)]} \quad (1.2)$$

Для технологических расчётов необходимы данные по равновесию сорбции, которые находят в литературе, определяют расчётом или экспериментально.

Для построения рабочей линии процесса необходимо знать динамическую сорбционную ёмкость ( $a_d$ ):

$$a_d = C_0 \cdot \omega_0 \cdot \tau \quad (1.3)$$

- $\tau$  – время защитного действия, которое можно экспериментально определять по выходным кривым;
- $C_0$  – исходная концентрация поглощаемого компонента;
- $\omega_0 = Q/S$  – фиктивная скорость, м/час;
- $Q$  – расход газового потока, м<sup>3</sup>/час;
- $S$  – площадь поперечного сечения адсорбера;

## 1.5 Методика получения таблеток при помощи карбидов

Изготовление таблетки из углеродных материалов сможет обеспечить возможность накопления, хранения и транспортировки водорода.

Существующие варианты устройств и материалов хранения и транспортировки водорода обладают рядом недостатков. Так, при хранении водорода в жидком состоянии возникает необходимость проведения дорогостоящей операции сжижения, а также использования сосудов Дьюара, при этом неизбежны потери из-за выкипания водорода. Использование газообразного водорода требует его сжатия до высокого давления - порядка сотен атмосфер, обуславливающего необходимость применения тяжелых и прочных сосудов давления (баллонов), что увеличивает стоимость технологии и повышает взрывоопасность. Гидриды металлов, например, широко распространенный  $\text{LaNi}_5\text{-H}_6$  [1], также используемые для хранения водорода, обладают высокой плотностью, а также низкой механической прочностью при проведении циклов гидрирования-дегидрирования.

Известное решение, описанное в патенте [10] и являющееся наиболее близким решением к заявляемому, описывает использование слоистых наноструктур, преимущественно углеродных, для хранения водорода. В известном решении к таким структурам отнесены следующие: углеродные нити (fibril), нанотрубки (nanotube), наноячейки (nanoshell), нановолокна (nanofiber). В соответствии с указанным патентом материалы изготавливают путем термической обработки металлических порошков или углеродных материалов (например, углеродных волокон) в среде газообразных углеводородов в присутствии катализаторов. Технология производства подобных материалов очень сложна и позволяет получить лишь относительно малые количества искомого вещества, причем последнее не может быть изготовлено в виде изделия необходимых форм и размеров. Описанные в известном патенте [10] сорбционные свойства этого материала по отношению к водороду довольно невысоки: так, для материала с

максимальной сорбцией водорода его накопление при температуре 400°C и давлении 500 Торр составляет всего 0.0012 атомной доли. Задачей настоящего изобретения является создание поглотителя, предназначенного для накопления, хранения и транспортировки водорода, изготавливаемого в виде изделий необходимых форм и размеров, например блоков или зерен, имеющих высокую сорбционную способность и способность сохранять водород на уровне величин, получаемых на гидридах металлов.

Технический результат достигается за счет изготовления поглотителя в виде по меньшей мере одного макроразмерного тела, состоящего из углерода. Такое макроразмерное тело может быть изготовлено в виде изделий заданной формы, например блоков или частиц. Средний размер макроразмерного тела равен от 0.1 мкм до 250 мкм. Макроразмерное тело имеет непрерывный углеродный каркас с нанопорами, содержащий более 90 мас.% углерода, и нанопоры, занимающие 20-60% объема. Макроразмерное тело содержит нанопоры, которые имеют размер от 0.8 до 3 нм. Кроме того, в нем может быть сеть микропор размером от 0.05 до 100 мкм, являющихся транспортными порами для водорода к устьям нанопор и составляющих объем, не превышающий 50% объема тела. Заявляемый поглотитель может содержать небольшое количество каталитически активных по отношению к водороду металлов, например Ti, V, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Rh, Pd, Ta, W, Pt и др. Поглотитель, согласно изобретению, может содержать, по меньшей мере, один металл из указанной группы и сплавы этих металлов [9].

Способ изготовления макроразмерного тела с нанопорами состоит в том, что частицы ковалентных и/или металлоподобных карбидов или заготовку изделия, сформованную из них, подвергают термообработке в хлоре при температурах 300-1000°C. При этом за счет химической реакции хлора с карбидом происходит образование газообразных хлоридов карбидообразующих элементов и углерода каркасного строения, содержащего нанопоры, занимающие 20-60% объема. При реализации

заявляемого изобретения используют, например, карбид кремния, карбид бора, карбид титана, карбид молибдена и т.п. Размер нанопор строго взаимосвязан с составом исходного карбида и для ковалентных и металлоподобных карбидов лежит в интервале 0.8-3.0 нм. Получение материалов с объемным содержанием нанопор вне указанного интервала представляет значительные трудности. Данная технология позволяет получать материал с нанопористостью и транспортными (микропорами) порами, размер которых определяется условиями формования. До термообработки в среде хлора частицы или сформованная из них заготовка требуемых размеров и формы могут быть подвергнуты дополнительной термообработке в среде углеводорода или смесей углеводородов при температуре, превышающей температуру разложения газообразного углеводорода (углеводородов).

Возможен также вариант решения, при котором полученный после термообработки в среде углеводорода (углеводородов) полуфабрикат заданной формы далее подвергают пропитке жидким кремнием или металлом, который образует карбид, при температуре, превышающей температуру плавления кремния или указанного металла. В результате таких обработок с последующим хлорированием получают макроразмерное тело (блоки) с непрерывным углеродным каркасом и нанопорами размером 0.8-3.0 нм. Такая технология может быть осуществлена, например, по патенту РФ N 2026735, обеспечивающему получение материала, имеющего каркасное строение, т.е. материала, обладающего достаточной механической прочностью и устойчивостью формы, но имеющего достаточно большую пористость. Открытая пористость такого материала составляет 35-70% объема. Для ускорения процесса хемосорбции водорода в макроразмерное тело после выдержки в газообразном хлоре вводят каталитически активные по отношению к водороду металлы, по меньшей мере, один из группы, включающей Ti, V, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, Rh, Pd, Ta, W, Pt и др. и их сплавов. Введение указанных металлов возможно осуществлять, например, с

использованием солей каталитически активных по отношению к водороду металлов, например  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{PtCl}_4$  и др. Введение осуществляется химическим, электрохимическим и др. подходящими способами.

Полученные макроразмерные тела имеют те же размеры, что и заготовки, а именно диаметр 20 мм и толщину 1 мм, обладают прочностью при 3-точечном изгибе более 3 МПа и имеют непрерывный углеродный каркас. Содержание углерода в образцах - более 98 мас.%, объем нанопор - 22% объема, их размер составляет 0.8 нм (в предположении щелевого типа пор). Размер транспортных пор - 0.3-1 мкм, а их содержание в образцах - 45% объема.

Насыщение водородом образцов поглотителя осуществляли при температуре 600°C техническим водородом в течение 2 ч в условиях высоких давлений, а именно: образец N 1 при 250 бар, N 2 - 400 бар, N 3 - 580 бар. Для измерения количества поглощенного водорода из образцов в виде таблеток вырезали образцы размером 20x2x1 мм<sup>3</sup>. Брусочки переносили в экспериментальную установку, описанную в [11], которая представляла собой сверхвысоковакуумную систему с времяпролетным масс-спектрометром в качестве датчика парциальных давлений выделяющихся газов. Брусочки линейно нагревались со скоростью 10 К/мин проходящим через них электрическим током, датчиком температуры служила термопара W-WRe, закрепленная на середине образцов. Содержание водорода определяли барометрическим методом. Для этого водород, выделяющийся из образцов в процессе линейного нагрева, накапливали в предварительно вакуумированном замкнутом сосуде известного объема, давление в котором измеряли деформационным вакуумметром марки ВДГ-1, имеющим чувствительность, не зависящую от химического состава исследуемого газа. Концентрацию водорода в образце рассчитывали, относя данные барометрического анализа к массе брусочки.

Исследования показывают о том, что имеет место интенсивное поглощение водорода материалом до содержания 2.5-4 ат. %.



В образцы N 4 и N 5, также изготовленные из карбида кремния с последующей обработкой в природном газе и газообразном хлоре, дополнительно химическим методом вводили палладий. Количество осажденного в порах образцов палладия в результате обработки - 0.5 мас.%. Насыщение водородом образцов N 4 и N 5 осуществляли при давлении 580 бар в условиях, аналогичных для образцов N 1 - N 3. Определение концентрации водорода осуществляли аналогично описанной выше методике. При этом образец N 4 был проанализирован сразу же после окончания процедуры насыщения водородом, а образец N 5 - после выдержки на воздухе в течение 3-х месяцев при комнатной температуре. В ходе исследований выяснено, что образец N 4, содержащий палладий, при тех же условиях насыщения поглотил водорода в 2.6 раза больше, чем образец N 3. Сравнение образцов N 4 и N 5 показывает, что в пределах погрешности концентрация поглощенного водорода в них одинакова, то есть поглощенный водород без потерь сохраняется в материале в течение длительного времени. Содержание водорода в образце N 4 составляет  $5.1 \cdot 10^{21}$  ат/г, что по весовому содержанию сопоставимо с гидридом  $\text{LaNi}_5\text{-H}^6$  - при концентрации 1 ат<sub>ме</sub>:1 ат<sub>н</sub> последний содержит  $8.3 \cdot 10^{21}$  ат/г водорода.

В тех же условиях, что и образцы N 1 - N 3, были изготовлены дополнительные образцы с использованием в качестве исходного материала порошка карбида титана с размером частиц 10-30 мкм. Полученные макроразмерные тела имеют объем нанопор 31%, транспортные поры размером 3-10 мкм. Объем транспортной пористости - 33%. Из таблеток вырезали образцы размером  $20 \times 2 \times 1$  мм<sup>3</sup>, которые служили образцами при насыщении водородом. Бруски нагревались проходящим через них электрическим током, датчиком температуры служила термопара W-WRe, закрепленная на середине образцов. Бруски переносили в экспериментальную установку, которая представляла собой сверхвысоковакуумную систему с времяпролетным масс-спектрометром в качестве датчика парциальных давлений выделяющихся газов. Перед

началом каждой экспозиции образцы были подвергнуты дегазации при температуре 1400°C до прекращения выделения водорода. Затем устанавливали нужную температуру и проводили экспозицию образцов в водороде. Напуск водорода с содержанием примесей в количестве не более 0.01% осуществляли до необходимого давления.

По окончании экспозиции образец охлаждали до комнатной температуры, водород из установки откачивали до давления  $10^{-7}$  Торр. Далее в режиме линейного нагрева со скоростью 1 К/с регистрировали зависимость величины выделяющегося потока водорода от температуры в диапазоне температур от 40 до 1400°C.

Содержание водорода определяли отношением интеграла по времени полученной зависимости к массе образцов.

Полученные результаты в ходе исследований показывают, что заявляемое изобретение позволяет по сравнению с известным решением значительно уменьшить давление газообразного водорода при экспозиции, необходимое для получения сравнимого или превосходящего количества сорбированного водорода.

Таким образом, проведенный литературный обзор и анализ способов хранения водорода, свойств титана и никеля и их влияния на сорбционную способность углеродной системы по отношению к водороду, показал перспективность дальнейших исследований систем углерод-цветной металл.

## 2. Расчетная часть

### 2.1 Кинетика сорбция водорода системой ФСС – Ti – Ni

Для оценки возможности использования различных углеродных наноструктур в качестве сорбентов водорода необходимо рассмотреть явления, которые сопровождают процесс сорбции.

Определение сорбционных свойств системы проведем из расчета, что водород является жидкостью и заполняет все свободное пространство. Сорбционная способность обуславливается проникновением водорода в объем пор сорбента. Время насыщения образца детерминируется скоростью диффузионного переноса атомарного водорода внутрь композита.

В качестве сорбента водорода была выбрана фуллерен-содержащая сажа (ФСС) с содержанием фуллеренов до 5 %. Так же, в ФСС был добавлен титан, так как он хорошо взаимодействует с водородом и образует гидрид. Присутствие титана существенно увеличит объемное содержание водорода в системе.

Известно, что скорость диффузии атомарного водорода превосходит диффузию молекулы. Диссоциация молекулы водорода способствует сокращению времени проникновения его в объем. Для сокращения времени проникновения атома водорода в систему в качестве катализатора процесса был добавлен никель (до объемных 10%). Взаимодействуя с никелем, находящимся на поверхности системы, происходит полная диссоциация водорода на атомы и, затем его диффузия внутрь.

Диффузия газа в объем описывается хорошо известным уравнением Аррениуса:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2.1)$$

где  $D_0$  – предэкспоненциальный фактор;  $E$  – энергия активации диффузии, которая определяет зависимость  $D(T)$ ;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – температура.

Значения величины  $D_0$  и  $E$  приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Значения параметров предэкспоненциального фактора  $D_0$  и энергии активации  $E$

Вещество	Параметры		Источник
	$D_0, \text{м}^2/\text{с}$	$E, \text{кДж/моль}$	
Ti	$6,4 \cdot 10^{-6}$	53,7	[7]
Ni	$1,5 \cdot 10^{-6}$	32,4	[8]
ФСС	$3 \cdot 10^{-7}$	20	[9]

На рисунках 2.1, 2.2 приведены зависимости, характеризующие изменения коэффициентов диффузии от температуры и скорости потока газа в объем от давления.

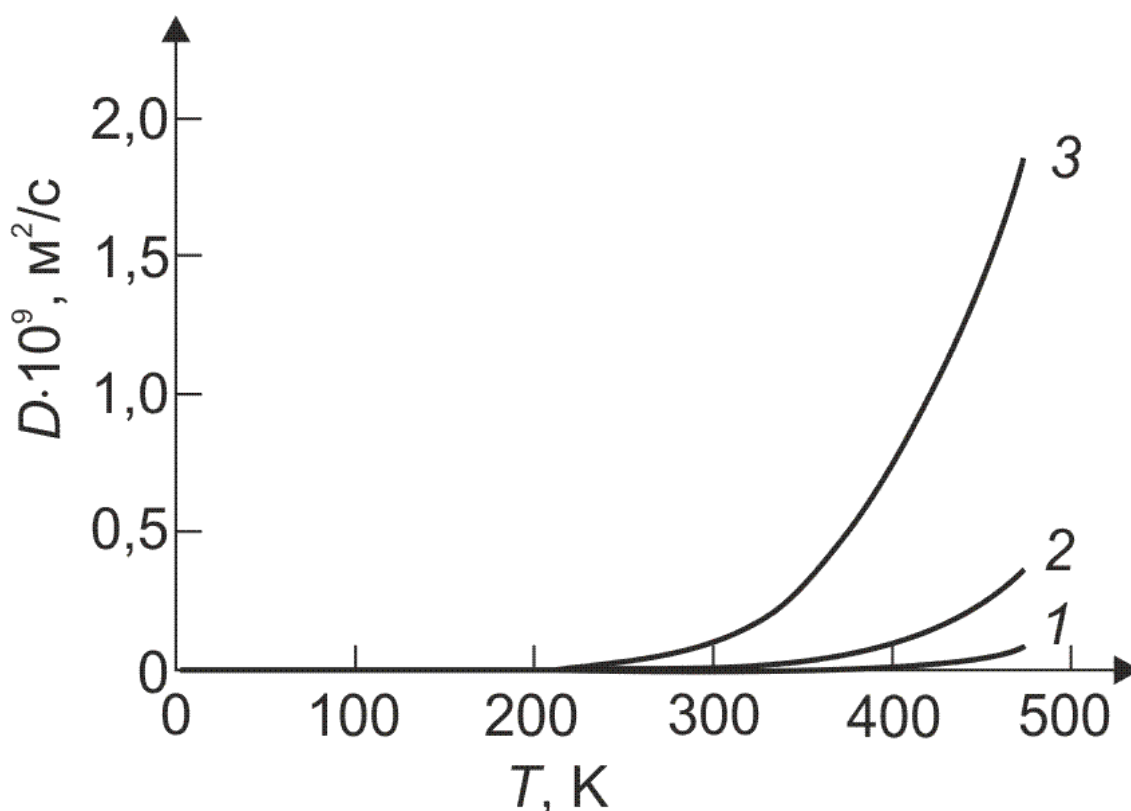


Рисунок 2.1 — Зависимость коэффициентов диффузии  $D$  компонент системы от температуры  $T$ : кр. 1 — Ti; кр. 2 — Ni; кр. 3 — ФСС. Для наглядности значения  $D$  для Ti увеличены в 10 раз.

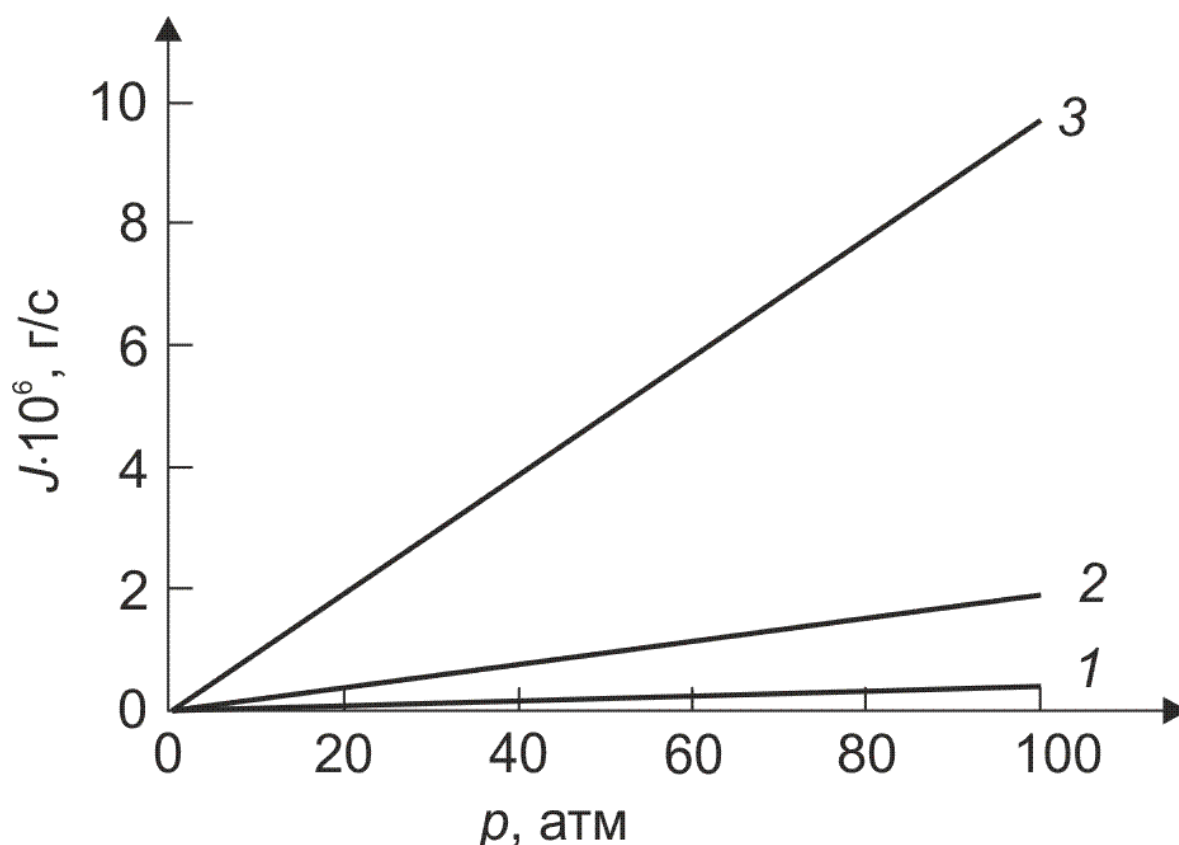


Рисунок 2.2 — Зависимость потока водорода  $J$  в материал от давления  $p$ : кр. 1 – Ti; кр. 2 – Ni; кр. 3 – ФСС. Для наглядности значения  $J$  для Ti увеличены в 10 раз.

На графиках видно, что скорость процесса возрастает в ряде титан – никель – ФСС, а величина массового потока прямо пропорциональна изменению давления.

Массовая плотность образца была определена экспериментальным путем и составила  $747 \text{ кг/м}^3$  при нормальных условиях. Максимальную степень заполнения молекулярным водородом определяется по формуле:

$$\eta_{\text{H}} = \frac{\rho_{\text{H}}}{\rho_{\text{H}} + \rho_{\text{t}}}, \quad (2.2)$$

где  $\rho_{\text{H}} = 0,0708 \text{ кг/м}^3$  – плотность жидкого водорода;  $\rho_{\text{t}}$  – массовая плотность образца.

С учетом этого, расчетная максимальная степень заполнения по водороду составила 8,7 мас. %.

Расчетным путем установлено, что время насыщения образца газом зависит как от давления, так и от температуры. Внешний вид данных зависимостей приведен на рисунках 2.3 и 2.4

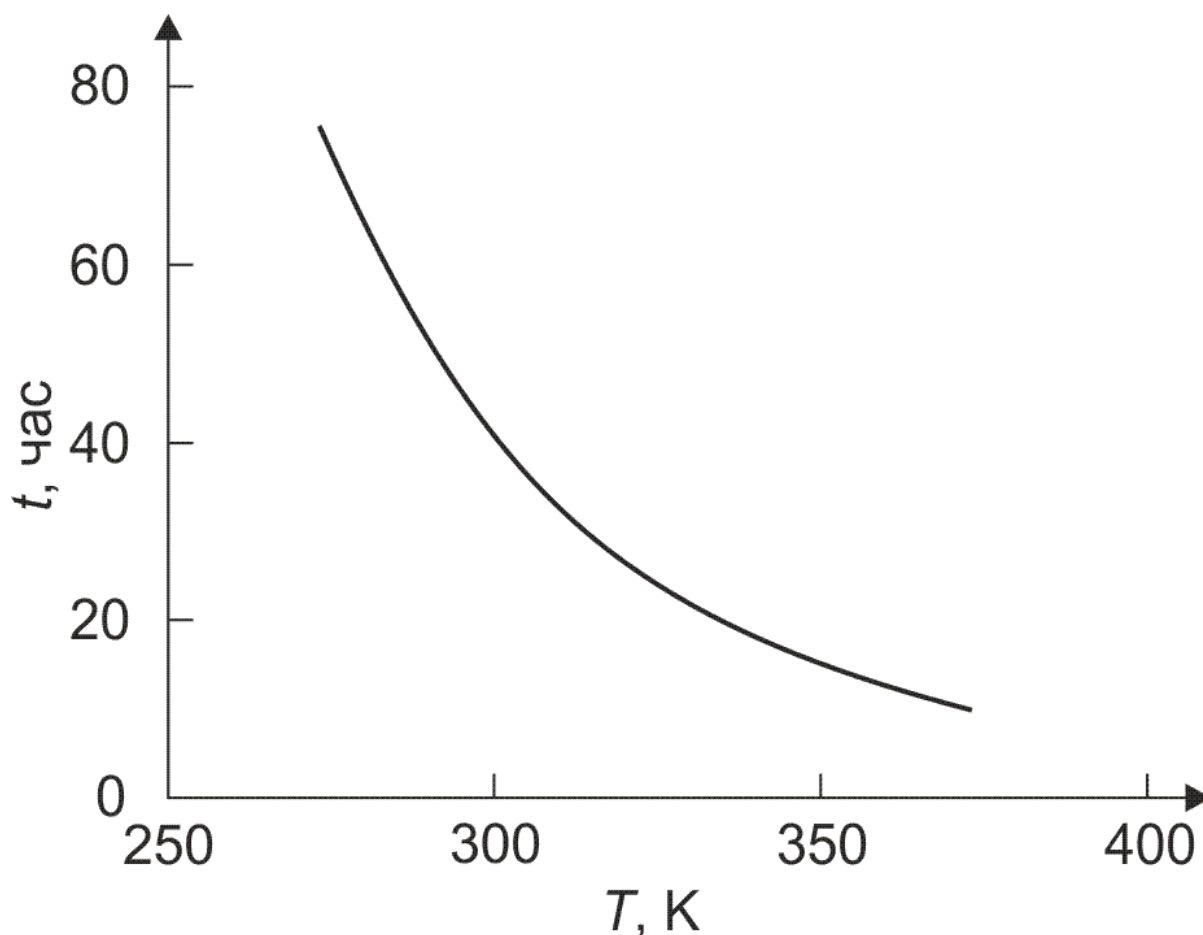


Рисунок 2.3 — Зависимость времени насыщения  $t$  композита водородом до 5 мас. %  $H_2$  от температуры  $T$  при давлении 100 атм.

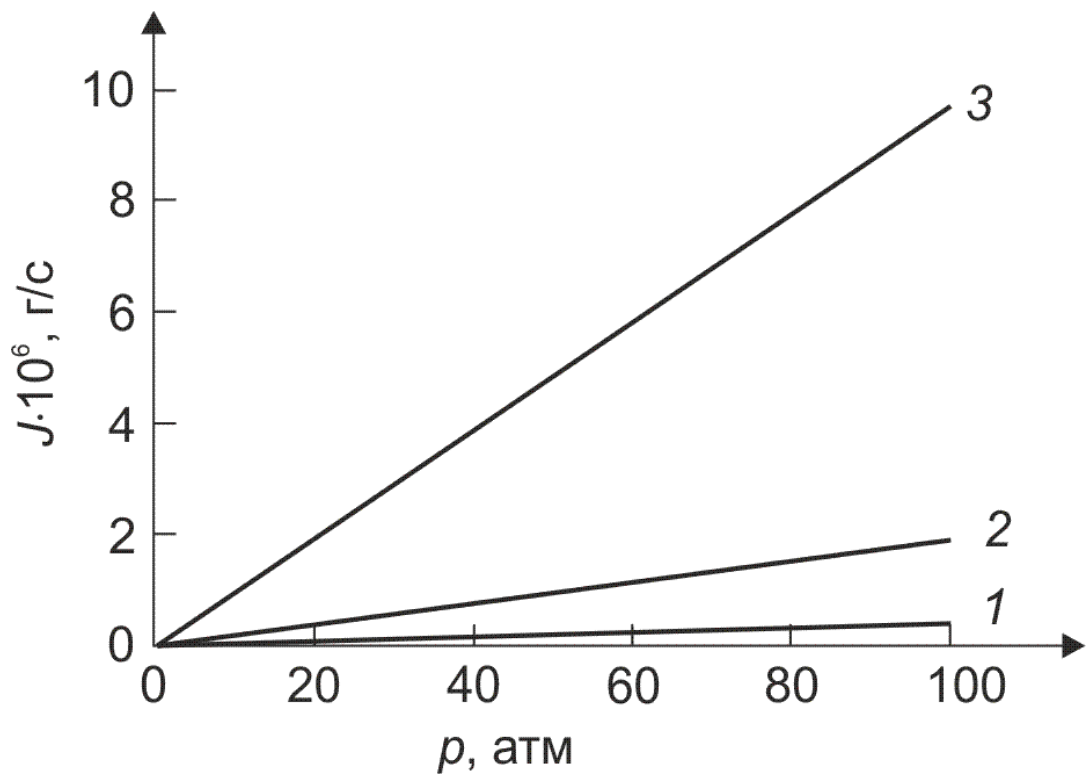


Рис. 2.4 — Зависимость потока водорода  $J$  в материал от давления  $p$ : кр. 1 – Ti; кр. 2 – Ni; кр. 3 – ФСС. Для наглядности значения  $J$  для Ti увеличены в 10 раз.

Видно, что графики на рисунках 2.3 и 2.4 имеет нелинейный характер. Увеличение давления газа в системе с повышением температуры ведет к существенному (в 4–6 раз) сокращению времени процесса, что можно использовать для интенсификации процесса аккумуляирования водорода углеродной структурой.

## 2.2 Разработка методики прессования таблеток

В настоящий момент проводится множество исследований по хранению водорода, в частности использование таблеток и сорбирующих порошков [1]. Идеальная система хранения водорода должна отвечать следующим параметрам – она должна быть легкой, компактной, относительно не дорогой, безопасной, простой в использовании и с возможностью повторного использования без регенерации. Таблетки имеют ряд преимуществ перед порошками – более развитая поверхность, форма, устойчивая структура [9]. Так же существует вероятность засорения вакуумной части и вакуумного оборудования при использовании порошков. Таблетки же полностью отвечают параметрам хранения водорода.

В ходе тестового эксперимента по прессованию было выявлено, что техническая сажа плохо поддается прессованию и необходимо использовать связующее вещество для устойчивости таблетки к рассыпанию, а так же необходимость в методике, которая описывала бы все операции и процессы по созданию таблетки. Для создания таблеток необходимо проведение следующих операций [12]:

- подготовка пресс-порошков;
- прессование таблеток;
- обжиг таблеток;

Не смотря на то, что все эти операции важны, и все они требуют пристального внимания, ключевой стадией является подготовка пресс-порошков. Для придания формы таблетки и предотвращения ее от рассыпания используются различные связующие вещества. Такими веществами являются карбиды, парафин, стеараты и т.п. Использование парафина в качестве связующего вещества не целесообразно, так как он оставляет после себя органику, от которой сложно избавиться. Стеарат полностью удовлетворяет необходимым условиям – при обжиге в печи,



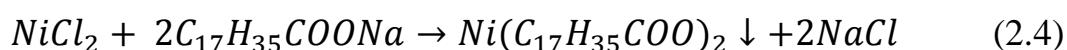
стеарат полностью испаряется. Так же, стеарат довольно распространен в быту – стеарат натрия есть не что иное, как мыло.

Существует несколько вариантов получения стеарата натрия – покупка и получение из стеариновой кислоты.

Получение стеарата натрия происходит в результате нейтрализации спиртового раствора стеариновой кислоты едким натром:



Однако использование стеарат никеля в качестве связующего элемента более перспективно, так как, так как данное соединение включает в себя редкоземельный металл, что повышает сорбционные свойства. Получить стеарат никеля можно в результате обменной реакции между соединениями стеарата натрия и хлорида никеля, в результате которой стеарат никеля выпадает в осадок:



Данная реакция будет протекать в высококонцентрированном водном растворе, так как соединения стеарата натрия и хлорида никеля растворимы в воде. Растворимость хлорида никеля в воде составляет 67,5 г/100 мл [25°C], а критическая концентрация мицеллообразования составляет  $4,4 \cdot 10^{-4}$  М [50 – 60°C].

После выпадения стеарата никеля в осадок, необходимо профильтровать раствор и тщательно просушить полученный осадок.

### **2.2.1 Подготовка пресс-порошков для метода прямого прессования;**

Подготовка пресс-порошка обеспечит более высокую деформацию смеси, а так же предотвратит таблетку от рассыпания после прессования.

Для более равномерного распределения никеля по объему будущей таблетки необходимо тщательно перемешать полученный ранее стеарат никеля и технический углерод (сажа). Рекомендуется перемешивать порошки в специальном смесителе, на протяжении 5-7 минут.

Предполагается, что данная смесь будет прессоваться методом прямого прессования. Это метод представляет собой прессование негранулированных порошков.

Смесь, которая подается под пресс, должна обладать оптимальными технологическими характеристиками, а именно: хорошей сыпучестью (не менее 5-6 г/с), высокой прессуемостью (не менее 0,4-0,5 г/мл), и низкой адгезионной способностью к пресс-инструменту. Наилучшим образом поддаются прессованию порошки с размером частиц 0,5-1 мм и пористостью 37 процентов. Для улучшения прессования используется аэросил или силикат кальция (аэрогель). Оптимальное количество аэросила, добавляемого для улучшения текучести смеси, составляет 0,05-1 мас. %.

Концентрации смеси подбираются опытным путем, однако процентное содержание стеарата натрия не должно превышать 10 мас. %.

### **2.2.2 Прессование таблеток;**

Таблетирование — процесс холодного прессования, при котором пресс-материал (пресс-порошок) загружается в матрицу и сдавливается пуансонами. Полученная ранее смесь помещается в матрицу (форму), которая находится под прессом. Матрица представляет собой стальной диск, в котором просверлено цилиндрическое отверстие, диаметром от 3 до 25 мм. Сечение отверстия равно диаметру таблетки. Наиболее удобным вариантом

прессования является первый вариант (рис 2.1.а), так как он наиболее простой, и позволяет провести прессование на уже имеющемся оборудовании.

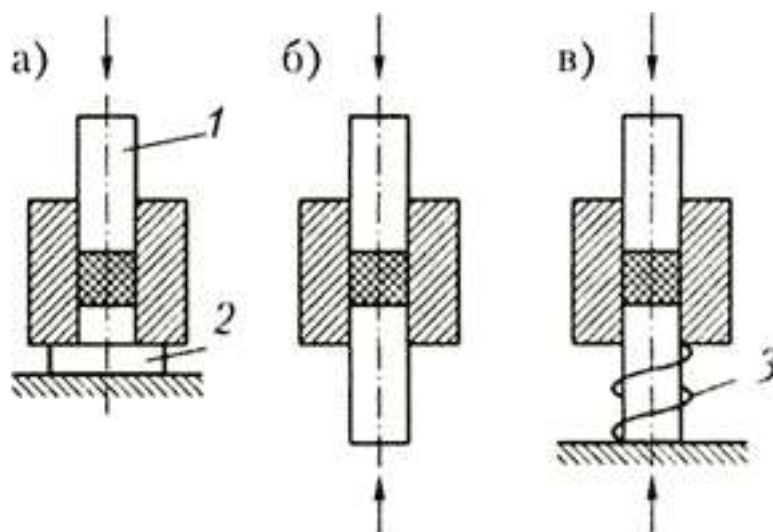


Рисунок 2.1 — Схемы таблетирования: а – одностороннее; б – двухстороннее; в – с «плавающей» матрицей; 1 – верхний пуансон; 2 – нижний пуансон; 3 – пружина

Заполненную форму устанавливают на пресс, и опускают пуансон с давлением  $4-5 \cdot 10^7$  Па, с выдержкой во времени 3-5 с. Данный процесс обеспечит таблетке форму, а так же предотвратит ее от рассыпания при малых механических воздействиях на нее. Прессование будет происходить на прессе Carvel model C.

### 2.2.3 Обжиг таблетки;

Полученную таблетку необходимо поместить в печь, и произвести обжиг при температуре 300-1000 °С в аргоновой атмосфере в течение 4-5 минут. В ходе этого процесса образуется каркас углерода. Затем проводится пиролиз в газообразном метане в течении 1 минуты при 850 °С с расходом  $CH_4$  1-2 л/мин. В ходе пиролиза испаряются и разлагаются органические элементы, входившие в состав стеарата никеля, оставляя сам никель в структурной решетке углерода. После данной процедуры доступ метана

перекрывается, охлаждается до комнатной температуры и заготовка вытаскивается.

Обжиг таблетки будет производиться в печи Carbolite STF 15/450. Ниже представлена блок-схема процесса обжига таблеток (рис. 2.2).



Рисунок 2.2 — Блок-схема процесса обжига таблеток.

Зона нагрева представляет собой цилиндрическую трубу, диаметром 90 мм, сделанную из жаростойких материалов. Труба располагается горизонтально. Длина зоны нагрева составляет 450 мм, а максимальная температура нагрева составляет 1500 °С.

Система охлаждения представляет собой две цилиндрических крышки полые внутри, которые крепятся с обеих сторон от зоны нагрева. От крышек идет два патрубка, через которые подается и производится отвод холодной воды. Так же, на одной из крышек есть сквозной патрубок, проходящий внутрь зоны нагрева. Через этот патрубок подается инертный газ в зону нагрева (на схеме – метан и аргон).

Система откачки представляет собой насос и баллон, в который откачивается газ. Предназначена для вывода инертного газа из зоны нагрева после того, как тот остынет.

Блок системы управления представляет собой программатор, который позволяет производить нагрев образца нелинейно, т.е. с изменением скорости роста температуры во времени.

## **Выводы**

1. Проведен обзор и анализ свойств титана и никеля и их влияния на сорбционную способность углеродной системы по отношению к водороду. Определено, что среди цветных металлов никель и титан обладают лучшей растворимостью водорода.

2. Произведен расчет изменения коэффициентов диффузии от температуры и скорости потока газа в объем от давления. Установлено, что с ростом температуры скорость процесса возрастает в ряде титан – никель – ФСС, а величина массового потока прямо пропорциональна изменению давления.

3. Определены расчетным путем зависимости время насыщения образца газом от давления и температуры. Из графиков зависимостей установлено, что увеличение давления газа в системе и повышение температуры ведет к существенному (в 4–6 раз) сокращению времени процесса.

4. Разработана методика прессования композитного материала для создания таблеток.

## **Заключение**

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии систем хранения водорода, а так же получении таблеток на основе фуллерен-содержащей сажи с добавлением цветных металлов.