

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

С.В. СИНЯВСКИЙ, Р. Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: svs42@tpu.ru

Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. Одним из наиболее эффективных и привлекательных способов хранения водорода являются гидриды. Гидриды обладают высокой объемной плотностью, сравнимой с жидким водородом, однако при этом они не требуют поддержания низкой температуры для хранения водорода. Из бинарных гидридов большой интерес представляет гидрид магния, отличающийся доступностью, высокой емкостью (7,6 масс. %) и объемной плотностью (109 г. H₂/л). Однако, магний/гидрид магния обладает высокой температурой сорбции и десорбции, а также низкой скоростью этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности водорода в гидридной фазе [1]. Для улучшения свойств хранения водорода предлагается использовать наноструктурные материалы, смешиваемые совместно с магнием в планетарных мельницах. Так, применение углеродных нанотрубок (УНТ) позволит улучшить кинетические свойства гидрида магния и, кроме того, понизить температуру сорбции водорода [2]. Планетарные мельницы обладают такими преимуществами перед другими типами мельниц, как большой диапазон энергий, прилагаемых к частицам порошка, универсальность, а также простоты эксплуатации и хорошей изученности. Измельчение в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, уменьшить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композитной системы Mg/MgH₂-УНТ. Однако влияние параметров смешивания на микроструктуру композитной системы Mg/MgH₂-ОУНТ и десорбцию водорода до сих пор не были определены. В связи с вышеперечисленным, в данной работе представлено изучение влияния параметров механосинтеза на микроструктуру и десорбционные свойства композитов MgH₂-5 %ОУНТ.

В данной работе в качестве переменного параметра получения композита было выбрано время измельчения при неизменной скорости измельчения стаканов, т.к. данный параметр вносит наибольший вклад в свойства получаемого композита MgH₂-5 %ОУНТ.

Композит MgH₂-5%ОУНТ был синтезирован в планетарной шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 60, 120 и 180 минут для дальнейшего анализа микроструктуры и десорбционных свойств.

Были получены СЭМ-изображения композитов, полученных в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 300 об/мин. в течение 120 минут, рисунок 1 (а, б), и 180 минут, рисунок 1 (в, г).

Из изображений СЭМ видно, что увеличение времени измельчения приводит к большему распределению углеродных нанотрубок в композите. Области с большим количеством пучков нанотрубок значительно реже встречаются в композите, размолотом в течение 120 минут, и не наблюдаются в композите, размолотом в течение 180 минут. Следует отметить, что размеры частиц в композите, полученном при скорости вращения 300 об/мин, варьируются в широком диапазоне от менее 1 мкм до 24 мкм. Увеличение времени помола приводит к образованию частиц меньшего размера. Средний размер частиц составляет 6 ± 2 мкм для композита, полученного после 120 мин помола. Увеличение времени измельчения также существенно влияет на размер пучков нанотрубок, которые в результате разрушения становятся короче и растворяются на отдельные нанотрубки, обнаружить которые крайне сложно. Кроме того, разрушение УНТ приводит к образованию частиц углерода, которые затем адсорбируются на

поверхности частиц магния. Этот факт подтверждается СЭМ-изображениями и картой распределения углерода, представленной на рисунке 2 (а, б).

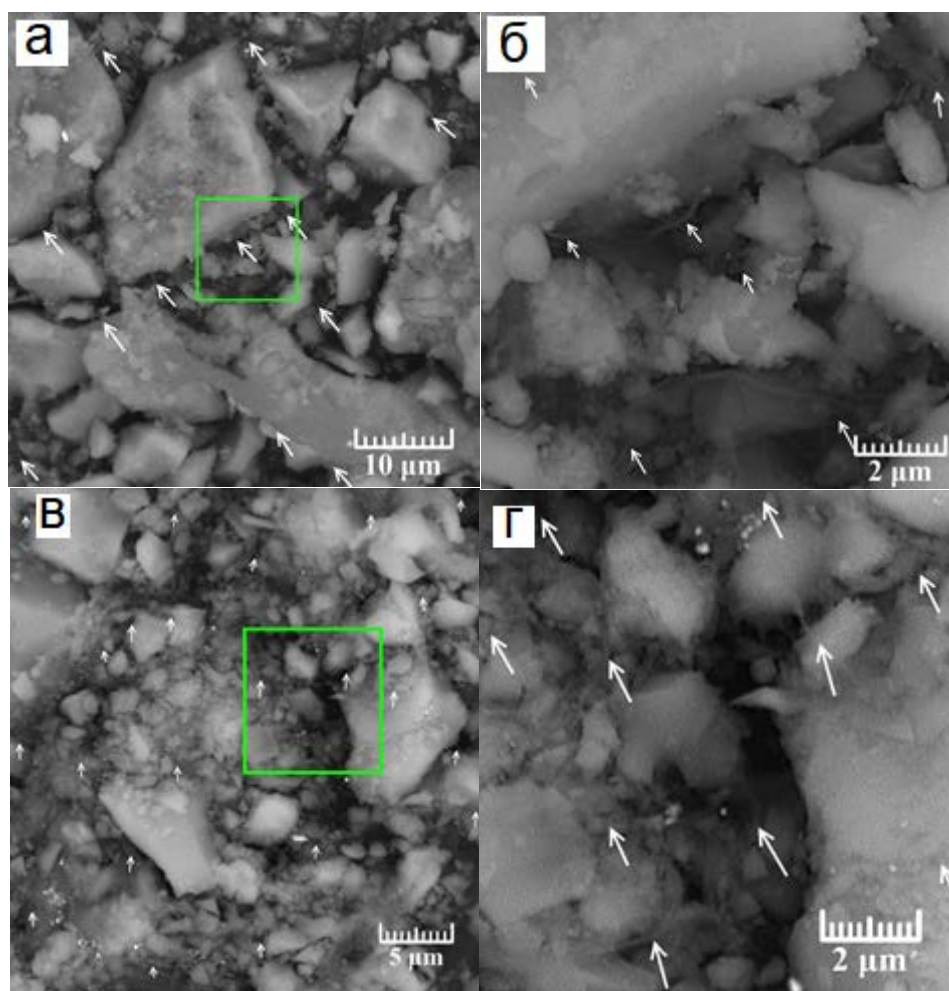


Рисунок 1 – СЭМ-изображения композита MgH_2 -5%ОУНТ, полученные после 120 мин (а, б) и 180 мин (в, г) шарового измельчения при скорости 300 об/мин. Прямоугольные области, отмеченные зелеными линиями, указывают область следующего изображения СЭМ, белые стрелки отмечают отдельные распределенные пучки нанотрубок

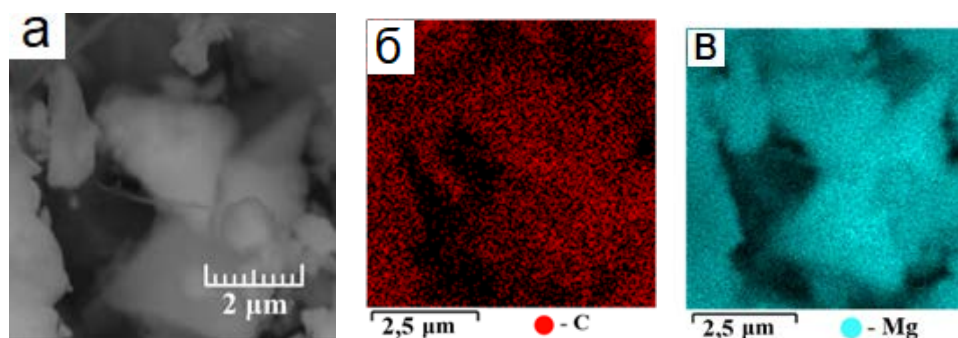


Рисунок 2 – СЭМ-изображение (а) и карта распределения элементов углерода (б) и магния (в) композита MgH_2 -5%ОУНТ, полученного после 180 мин шарового измельчения при скорости 300 об/мин.

Анализируя приведенные кривые термодесорбционной спектроскопии, можно сделать вывод, что наименьшая температура десорбции водорода наблюдается у композита MgH_2 -5%

ОУНТ, размолотого со скоростью 300 об/мин в условиях, когда структура нанотрубок не полностью разрушена. Таким образом, даже помол в течение небольшого времени (60 минут) позволяет получить композит, в котором УНТ оказывают каталитическое действие на гидрид магния. Размолотый гидрид магния имеет более низкую температуру как в начале десорбции, так и при пиковом значении относительно неразмолотого гидрида магния. Однако разница весьма незначительна – 2 °С. Наилучшие результаты показывает композит, полученный при более длительном времени измельчения 180 минут. Этот факт можно объяснить равномерным распределением нанотрубок и металлических примесей, более высокой вероятностью их внедрения в частицы магния, а также уменьшением размера частиц магния за счет большого количества ударов шаров в размольных стаканах. Увеличение времени измельчения более 180 минут незначительно влияет на температуру десорбции водорода из композита MgH₂–5% ОУНТ.

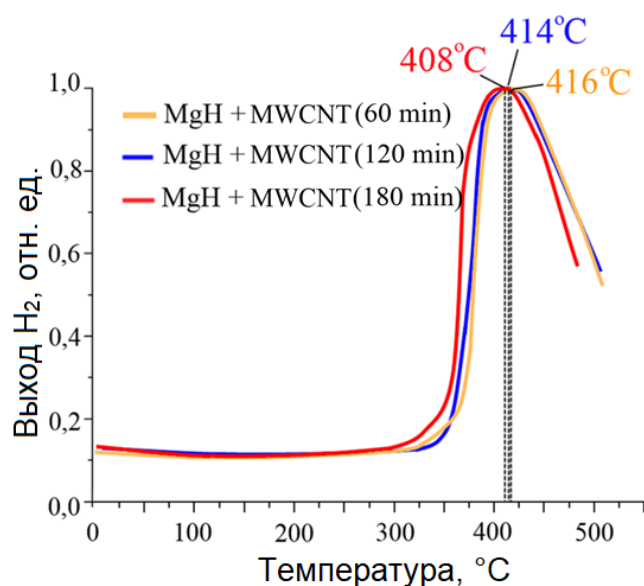


Рисунок 3 – Кривые спектроскопии термодесорбции водорода для композитов гидрида магния и MgH₂–5%ОУНТ, полученных в результате помола в течение 60, 120, 180 минут при скорости 300 об/мин

На основании изложенных результатов можно сделать вывод, что добавление одностенных углеродных нанотрубок к гидриду магния может снизить энергию активации десорбции и, как следствие, температуру десорбции водорода, если структура УНТ не разрушена. Однако снижение энергии активации десорбции в этом случае незначительно и практически находится в пределах погрешности. Снижение температуры десорбции водорода может происходить из-за влияния нескольких факторов: из-за высокой теплопроводности УНТ и их внедрения в частицы магния, что позволяет атомам водорода легче диффундировать из объема материала. Это также может быть связано с распределением металлических катализаторов, содержащихся в нанотрубках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Lillo-Ródenas M.A. et al. Effects of different carbon materials on MgH₂ decomposition // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N. 1. – P. 126-137.
2. Shim J.H. et al. Effective thermal conductivity of MgH₂ compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, N. 1. – P. 349-355.