

УДК 536.7; 661.968

**ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА  
ДЛЯ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО БАЛЛОНА**

Р.Р. Эльман, Н. Курдюмов

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: [rre1@tpu.ru](mailto:rre1@tpu.ru)

**SELECTION AND JUSTIFICATION OF THE HYDROGEN STORAGE MATERIAL  
COMPOSITION FOR A METAL HYDRIDE TANK**

R.R. Elman, N. Kurdymov

Scientific Supervisor: Ph.D. V.N. Kudiyarov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: [rre@tpu.ru](mailto:rre@tpu.ru)

***Abstract.** The aim of this work is to justify the choice of the high temperature hydrogen storage material composition, which will be used in a metal hydride tank. The focus of the work is on increasing the thermal conductivity of the hydride powder. To achieve this aim, it is necessary to provide a literature review, select material for research and investigate system using simulation software. In this work, we select a hydrogen storage material with an additive that increases the thermal conductivity of the hydride-forming powder mixture. The synthesis parameters were also presented, as well as the results of a thermogravimetric study and differential scanning calorimetry.*

**Введение.** Прогресс в области альтернативной энергетики на основе водорода связан с разработкой способов накопления и хранения водорода. Различают физический и химический методы хранения водорода. К физическим методам относят хранение сжатого водорода в газовых баллонах, трубопроводах и других резервуарах, а также хранение жидкого водорода в криогенных контейнерах. К химическим методам причисляют хранение водорода в различных адсорбционных материалах, абсорбцию в объеме материала и химическое взаимодействие (фуллерены, аммиак, метанол или этанол). Однако у перечисленных способов имеется значительное количество недостатков. К примеру, для хранения водорода в газообразном виде в баллонах характерны такие недостатки, как низкая плотность водорода, высокое рабочее давление, необходимость контроля давления и низкая безопасность. Использование контейнеров и баллонов для хранения сжиженного водорода также характеризуется низким давлением водорода, большими трудозатратами на само сжижение водорода и большими потерями при заправке (до 8%). Химические формы хранения водорода могут быть использованы лишь один раз, что является серьезнейшим недостатком при рассмотрении таких методов в качестве аккумулятора водорода. Эти недостатки подтолкнули многих инженеров и ученых искать иные способы хранения водорода.

Хорошим методом хранения водорода с точки зрения безопасности и экономической эффективности является накопление водорода в связанном состоянии в виде гидридов металлов. К

современным гидридообразующим материалам, способным аккумулировать значительное количество водорода, относят различные системы на основе редкоземельных металлов, сплавы на основе титана, циркония, магния и др. Гидриды металлов обладают различными свойствами, в зависимости от выбранного материала. Так,  $\text{LaNi}_5$  способен поглощать около 1,4 масс.% водорода при комнатной температуре с образованием гидрида  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ , а магний способен поглощать до 7,6 масс. % водорода при температуре около 400 °С. Тем не менее, хранение водорода в гидридообразующих металлах также не лишено недостатков. Редкоземельные металлы обладают высокой стоимостью и ограничены областями их добычи, а системы на основе переходных металлов или магния обладают невыдающейся кинетикой и требуют высоких температур для сорбции и десорбции водорода.

Рассматривая стационарные системы хранения водорода, устанавливаемые в промышленных комплексах с избытками тепла, выгодным решением будет использование дешевых и эффективных высокотемпературных гидридообразующих металлов. Температуру, необходимую для сорбции/десорбции водорода, можно снизить путем добавления легирующих элементов. Тем не менее, проблемой остается теплопередача в баллоне между частицами реагента. Одним из методов решения данной проблемы является добавление веществ-добавок, повышающих теплопроводность гидридообразующего металла/гидрида. Это позволяет сочетать опции металлгидридного баллона, включающие в себя как применение эффективной геометрии теплообменника, так и высокую теплопроводность самого гидрида. Таким образом, в данной работе производится обоснование выбора материала-накопителя водорода и материала-добавки, повышающей теплопроводность реагента.

**Экспериментальная часть.** Из всего многообразия гидридообразующих металлов наибольшее внимание привлекают материалы-накопители на основе магния. Магний является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре, составляя 2,35 % массы коры. Магний обладает низкой стоимостью, низкой плотностью ( $1,74 \text{ г/см}^3$ ) и высокой емкостью хранения водорода его гидрида. Исходя из его преимуществ, материалы-накопители водорода на основе магния являются наиболее подходящими для выполнения своей роли. Тем не менее, частицы гидрида магния характеризуются недостаточной теплопроводностью. Для повышения теплопроводности гидридообразующих металлов (в т.ч. магния) рассматривается несколько вариантов. Одним из таких вариантов является применение так называемых компактов – матриц или каркасов, заполненных материалом-накопителем водорода. Перспективным материалом компактов является пенометалл, характеризующийся большой площадью поверхности при небольшом объеме, низкой плотностью и хорошей теплопроводностью ( $>100 \text{ Вт/м}^2 \cdot \text{К}^{-1}$ ). Для изготовления пенометаллических конструкций часто используются материалы с высокой теплопроводностью (например, алюминий, медь или цинк). Использование пенометаллов позволяет значительно повысить теплопроводность гидридообразующего металла, однако в таком случае значительно сокращается внутренний объем баллона. Таким образом, количество засыпаемого порошка гидридообразующего металла уменьшается, что негативно сказывается на емкости металлгидридного баллона.

Другим решением проблемы теплопроводности является добавка к материалу-накопителю водорода теплопроводящих веществ. К ним также относятся алюминий, медь и другие металлы, а также графит и углеродные наноматериалы. В таком случае также наблюдается снижение емкости для хранения водорода. Однако, большой интерес вызывают углеродные наноматериалы – углеродные нанотрубки (УНТ) в частности. Помимо решения проблемы теплопроводности, УНТ позволяют повысить скорость

сорбції/десорбції, ємкість, а також снизити температуру десорбції. Ісходя з даних переваг, оптимальним матеріалом для заправки в металогідридний балон є композит  $MgH_2+УНТ$ .

Для оцінки підбраного матеріалу для заправки в балон, при допомозі планетарної мельниці АГО-2 був синтезований композит  $MgH_2+УНТ$ . Синтез проводився в атмосфері аргону зі швидкістю обертання барабанів 300 обертів в хвилину в течение 180 хвилин. В якості компонентів отриманого матеріалу використовувалися наводорожений при температурі 400 °С і тисненні 30 атм.  $H_2$  порошок магнію МПФ-4 і одностенні вуглеродні нанотрубки Tuball™. Для гідриду магнію і для синтезованого композиту  $MgH_2+УНТ$  було проведено комплексне дослідження з використанням диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) і термогравиметричного (ТГ) аналізу. Результати представлені на рисунку 1.

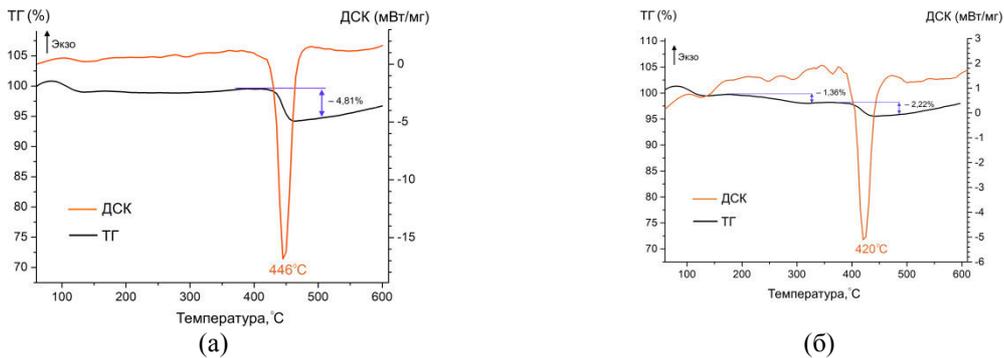


Рис. 1. Результати ТГ і ДСК аналізу для гідриду магнію (а) і складу  $MgH_2+УНТ$  (б)

По результатам диференціальної скануючої калориметрії для гідриду магнію спостерігається один ендотермічний пік, що відповідає виділенню водороду з матеріалу. Пікове значення температури десорбції з гідриду магнію складає 446 °С при швидкості нагріву 6 °С/хв (Рис.1 а). Для складу  $MgH_2+УНТ$  спостерігається більш низька температура десорбції водороду, рівна 420 °С (Рис.1 б). Крім того, спостерігаються низькотемпературні коливання, які, ймовірно, обумовлені формуванням особливої морфології структури композиту. Результати ТГ-аналізу демонструють значительне змінення маси (вихід 4,81%) зразка гідриду магнію в діапазоні, що відповідає температурі початку і кінця десорбції водороду. Для композиту  $MgH_2+УНТ$  спостерігається змінення маси на 1,36% при відносно низькій температурі. Ще одним участком, на якому фіксувалося змінення маси на 2,22%, є проміжок, що відповідає максимуму інтенсивності, спостережуваному при проведенні диференціальної скануючої калориметрії. Наявність низькотемпературних максимумів інтенсивності виходу водороду, а також зміщення основного рефлексу по температурній шкалі може говорити про можливість підвищення теплопровідності гідриду магнію при додаванні до нього УНТ.

**Висновок.** Був вибраний матеріал-накопитель ( $Mg/MgH_2$ ) і добувка в вигляді УНТ. Приведені параметри синтезу суміші  $MgH_2+УНТ$ , яка буде використовуватися для заправки в металогідридний балон. Також показано вплив УНТ на температуру десорбції водороду з гідриду магнію. В подальшому буде проведено моделювання балона з теплообмінником і даним матеріалом в якості заправки.

*Дослідження виконано при фінансовій підтримці при фінансовій підтримці РНФ в рамках наукового проекту 22-29-01280.*