

**СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА НАКОПИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5},
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ПЛАВЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО
ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

А.Е. ЖДАНОВ¹, Н.Е. КУРДЮМОВ¹, Т.Л. МУРАШКИНА¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aez14@tpu.ru

Водород является одним из наиболее перспективных носителей возобновляемой энергии и, возможно, способствует созданию низкоуглеродистого общества. Одной из актуальных целей на сегодняшний день, является поиск оптимальных материалов для хранения водорода, которые могли бы иметь более высокую объемную плотность, чем сжатый и/или жидкий водород. Кроме того, очень важным критерием для системы хранения водорода является цикличность сорбции/десорбции водорода [1]. Материалы для хранения водорода являются ключевыми для реализации возобновляемой энергии. Интерметаллиды могут более безопасно хранить высокую плотность водорода по сравнению с системами хранения газообразного и жидкого водорода при комнатной температуре [2]. Одними из наиболее перспективных материалов накопителей водорода являются интерметаллиды на основе Ti благодаря своей доступности в РФ и емкости по водороду, которая составляет около 3.5-4 масс%. [3]. Целью данной работы являлось синтез сплава TiVCr методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью дугового плавления и исследование структурно-фазового состояния [4].

Соединения Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5} были получены двумя методами: метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью электродуговой печи. Для синтеза методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда использовалась ионно-плазменная установка (разработана в Томском политехническом университете, Томск, Россия). Образцы, полученные с помощью электродуговой установки, были подготовлены сплавлением шихты из исходных компонентов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с не расходующим вольфрамовым электродом (разработана в МГУ имени Ломоносова, Москва, Россия). На следующем этапе проводился 48-часовой отжиг при температуре 1400 °С.

На рисунке 2 показаны СЭМ-изображения порошков, полученные методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда (рисунок 2а) и методом электродуговой плавки (рисунок 2б), отмечены области, в которых проводился элементный анализ энергодисперсионным методом. В обоих случаях показано, что сплав является достаточно однородным и соответствует стехиометрическому составу, близкому к Ti_{21.5}V₄₀Cr_{38.5}. Небольшое отклонение содержания элементов в областях сплавов не превышает погрешность энергодисперсионного метода.

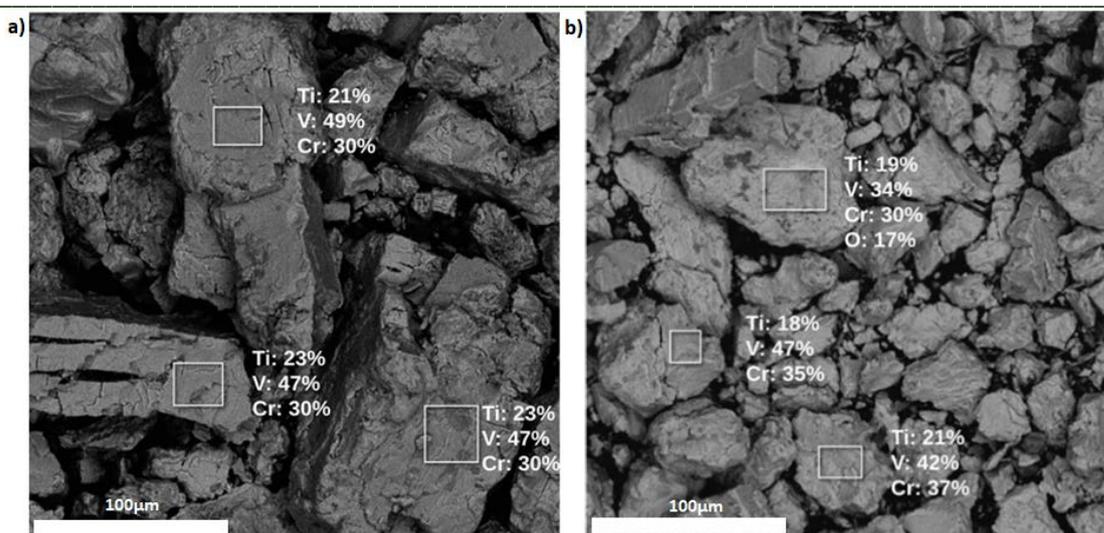


Рисунок 1 – СЭМ-изображения диспропорционированных порошков, полученных, а – методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, б – методом электродуговой плавки

Дифрактограммы образцов, полученных двумя методами представлены на рисунке 2.

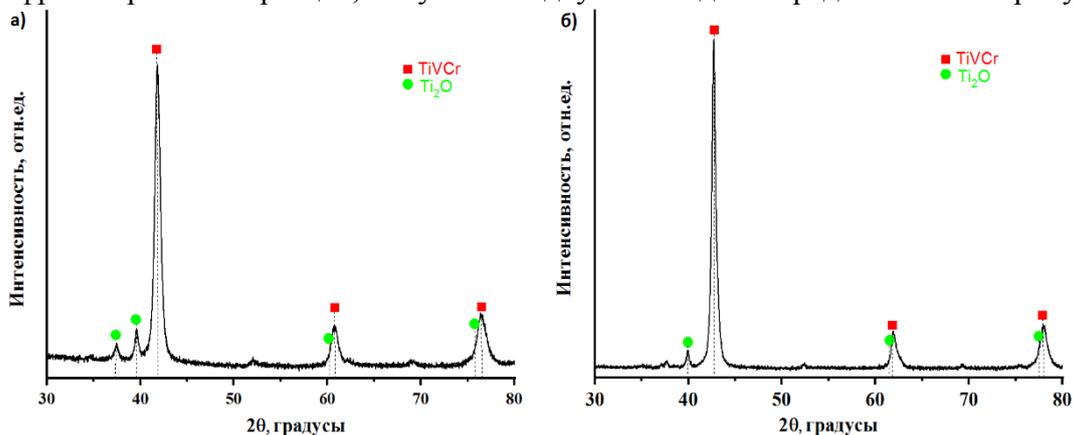


Рисунок 2 – Дифрактограммы сплавов $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ полученных методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда (а) и методом электродуговой плавки (б), после высокотемпературного отжига при 1400 °С в течение 48 часов

В результате синтеза методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда на дифрактограмме наблюдаются рефлексы, относящиеся к основной фазе $TiVCr$ с объемноцентрированной кубической решеткой (92.7%), а также фазы оксида титана Ti_2O с гексагональной плотноупакованной модификацией (7.3%). Дифрактограмма образца, полученного методом дуговой плавки, представлена такими же фазами: $TiVCr$ (88.6%) и Ti_2O (11.4%).

Циклические процессы сорбции/десорбции проводились непосредственно после активационной обработки в едином технологическом цикле в автоматическом режиме «РСІ» при температуре 30 °С. Давление водорода в процессе сорбции составляло ~ 35 атм.

На рисунке 4 представлены РСІ кривые первых трех циклов для образцов, изготовленных двумя методами, полученные в едином технологическом процессе.

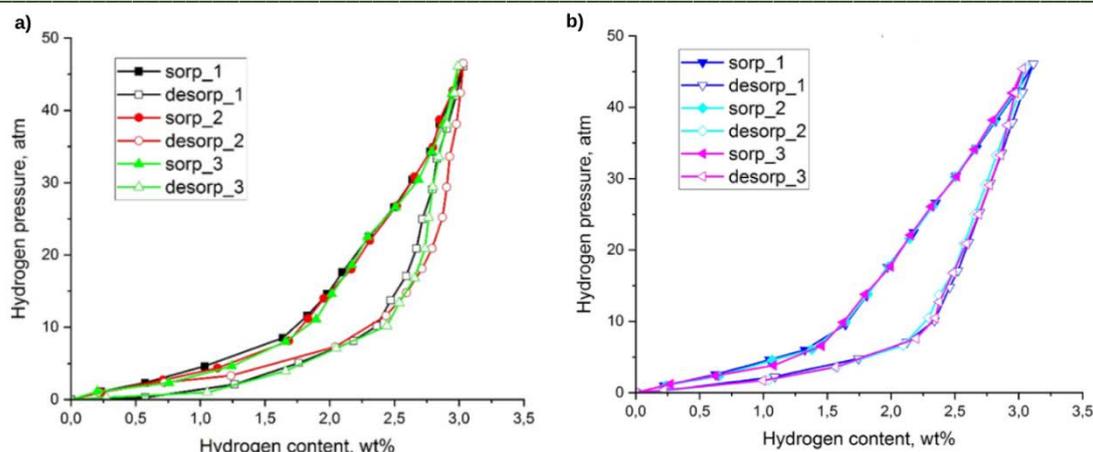


Рисунок 3 – PCT кривые сорбции/десорбции сплава на основе Ti-Cr-V, а – полученного методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда, б – полученного методом электродуговой плавки

Как видно из рисунков, максимальная сорбционная емкость составила 3 масс.% при первом наводороживании, в обоих случаях. Во время процесса десорбции при давлениях выше 15 атмосфер не наблюдается быстрый выход водорода из образца, активный выход начинается после снижения давления до 10-15 атмосфер. Дальнейшее циклирование не приводит к потере сорбционной емкости и составляет те же 3 масс.%

В ходе работы были синтезированы образцы $Ti_{21.5}V_{40}Cr_{38.5}$ двумя различными методами: методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда и с помощью дугового плавления. Элементный анализ показал однородность полученного сплава по составу, для обоих методов получения материалов. Согласно фазовому анализу, в обоих методах получения, имеется основная фаза $TiVCr$ и вторичная фаза Ti_2O , которая оказывает влияние на сорбционные характеристики обоих порошков. Показано, что метод плавления в плазме аномального тлеющего разряда для смеси металлических порошков титана, ванадия и хрома в сравнении с более распространённым методом электродуговой плавки, не уступает по всем полученным результатам и имеет максимальную сорбционную емкость равную - 3,0 масс.%..

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного задания в рамках научного проекта № FSWW-2021-0017.

Список литературы

1. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353-358.
2. Yang J., Sudik A. et al. High-capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery // Chemical Society Reviews. – 2010. – Is. 2. – P. 656-675.
3. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия, 1995. – 384 с.
4. Yukawa, H. Alloying effects on the hydriding properties of vanadium at low hydrogen pressures / H. Yukawa, A. Teshima, D. Yamashita [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. V. 337. – № 1–2. – P. 264-268.
5. Iba H., Akiba E. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys // J. Alloys Compd. 1995. Т. 231, № 1–2. С. 508–512.
6. Novaković N. Ab initio study of MgH_2 formation // Mater. Sci. Eng. B Solid State Mater. Adv. Technol. 2009. Т. 165, № 3. С. 235–238

7. Sen P.N. Time-dependent diffusion coefficient as a probe of geometry // Concepts Magn. Reson. 2004. Т. 23А, No 1. С. 1–21.
8. Карпов Д.А., Литуновский В.Н. Водородная энергетика: Хранение водорода в связанном состоянии. СПб. АО “НИИЭФА”, 2016. – 94 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ SUPER C45 И ОКСИДА РУТЕНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Ш.Ш. ИСОКЖАНОВ¹, Е.А. ЛЕБЕДЕВ^{1,2}, Р.М. РЯЗАНОВ², Е.П. КИЦЮК²

¹Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

²Научно-производственный комплекс «Технологический центр»,

E-mail: isakjanov2997@gmail.com

В последние годы с большим интересом изучаются различные электрохимические системы, пригодные для хранения электрической энергии. Особое место среди них заняли суперконденсаторы (СК), сочетающие в себе два механизма накопления электрической энергии: за счет образования двойного электрического слоя (ДЭС) и фарадеевской псевдоемкости обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Для практической реализации необходимо разработать метод формирования композитных электродных материалов, в которых разнородные компоненты будут отвечать за соответствующие механизмы накопления энергии [1]. Не так давно учеными были предприняты большие усилия, чтобы максимизировать их производительность с помощью оксидов переходных металлов, таких как RuO₂, MnO₂, NiO, ZnO, TiO₂ и т.д. [2]. Из этого списка можно выделить RuO₂, как первый широко исследованный электродный материал для суперконденсаторов. Во время процесса заряда/разряда обратимый процесс переноса электронов сопровождается электросорбцией протонов на поверхности частиц RuO₂, где степени окисления могут изменяться от Ru⁺² до Ru⁺⁴:



В настоящее время RuO₂ считается одним из наиболее перспективных материалов для электродов.

Полностью основанные на оксидах переходных металлов электроды, тем не менее, не особо эффективны из-за невысокой электропроводности, сложно управляемой площади поверхности и проблем с механической стабильностью в ходе зарядки-разрядки. Для их поддержки необходима матрица с развитой поверхностью, как правило, из высокопроводящих углеродсодержащих материалов, существующие в различных модификациях. Наличие различных модификаций углеродных наноструктур может обеспечить быстрый трансфер заряда в объеме электрода суперконденсатора, а в сочетании с оксидами металлов может увеличить основные свойства накопительного устройства. В дальнейшем это может позволить решить проблему низкой удельной емкости за счет псевдоемкости и стабильности при работе с высокими токами.

Одним из способов создания многокомпонентных электродных материалов для суперконденсаторов является электрофоретическое осаждение. Данный метод является простым и позволяет формировать на проводящих подложках слои с заданным составом, морфологией и пористостью [3-5]. Поэтому в рамках данной работы исследованы свойства