

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ
ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ТИТАН-ЖЕЛЕЗО**

Д.И. МОИСЕЕВА, В.Н. КУДИЯРОВ, Н.Е. КУРДИУМОВ, А.Е. ЖДАНОВ

Томский политехнический университет

E-mail: dim22@tpu.ru

Водородная энергетическая цепочка рассматривается как одна из ключевых технологий для решения проблем, связанных с изменением климата и дефицитом нефтяных ресурсов. Водород может быть произведен во всем мире экологически чистым способом с помощью электролиза воды с использованием возобновляемых энергоресурсов. Если он не потребляется на месте, то может транспортироваться по газопроводам, грузовиками и судами. Наконец, водород можно использовать для питания топливных элементов и генерировать тепло- и электроэнергию, выделяя в качестве побочного продукта только воду, тем самым замыкая водородный цикл. Для управления временем производства и продолжительного использования водорода в цепочку необходимо добавить этап хранения, что, в свою очередь, порождает необходимость определения оптимальной системы хранения водорода.

Интерметаллические соединения, образованные тяжелыми элементами, обладают небольшой вместительностью водорода (1-2 масс. %) в сравнении с классическими методами хранения водорода (5-6 масс. % для хранения как в газообразном, так и в жидком состоянии). Тем не менее, условия эксплуатации (0-80 °С, 1-50 бар) обеспечивают более высокие условия безопасности. Это является ключевым свойством при установке водородных баллонов вблизи бытовых объектов или в ограниченном пространстве. Кроме того, в случае стационарного применения наиболее значимым показателем является не массовая доля поглощенного водорода, а площадь, занимаемая системой хранения водорода. Объемная плотность интерметаллических соединений значительно выше, чем у газообразного водорода под давлением или жидкого водорода.

Среди описанных в литературе интерметаллических соединений для хранения водорода при комнатной температуре в последнее время большой интерес вызывают системы на основе TiFe. Массовая доля водорода и его объемная емкость составляют 1,87 масс. % и 105 кгH₂/м³. Актуальность этой системы обусловлена в основном ее низкой стоимостью по сравнению с другими интерметаллидами. Экономические и производственные показатели свидетельствуют о том, что соединения на основе TiFe сегодня являются целевыми материалами для практического применения, о чем свидетельствует реализация научно-исследовательских проектов во всем мире и особенно в Японии. Интерметаллическое соединение TiFe перспективно для использования в резервуарах для хранения водорода благодаря высокой объемной плотности, хорошей кинетике сорбции, обратимости и возможности работы в мягких температурных условиях и при низком давлении.

TiFe обычно получают путем плавления элементов в высокотемпературной печи. Соединение образуется из расплава в результате перитектической реакции жидкость с TiFe₂ при температуре 1317 °С. В качестве альтернативы плавке TiFe может быть получен и обработан методами сильной пластической деформации (СПД), такими как шаровое фрезерование и кручение под высоким давлением, а также путем самовоспламенения. Методы СПД приводят к образованию свежих и дефектных поверхностей, что способствует активации сплава, а также наноструктурированию, но снижает номинальную емкость водорода.

Основным недостатком для практического применения TiFe, вероятно, является трудоемкая обработка, необходимая после синтеза для первого поглощения водорода, обычно называемая активацией. Тот факт, что TiFe плохо поглощает водород при комнатной температуре, объясняется наличием собственного пассивирующего слоя, который образуется на его поверхности. Действительно, TiFe чувствителен к влаге в воздухе и может реагировать с ней, образуя оксиды и гидроксиды, что препятствует реакции с водородом. Следовательно,

для того чтобы вызвать проникновение водорода, разрушить пассивирующий поверхностный слой или избежать его образования на поверхности сплава, необходимо применить жесткие условия.

При запуске циклов абсорбции/десорбции водорода TiFe подвергается расширению и сжатию, соответственно, что приводит к изменению объема и растрескиванию пассивирующего слоя. Поскольку TiFe является хрупким материалом, на свежих и чистых поверхностях TiFe появляются трещины, на которых водород может быть быстро поглощен.

Замещение марганцем имеет первостепенное значение при разработке сплавов TiFe для применения в крупномасштабных хранилищах благодаря улучшению условий эксплуатации. Кроме того, марганец, как и железо, является недорогим материалом.

Замена марганца на Fe позволяет сорбировать водород при более низком давлении за счет увеличения объема ячеек TiFe. Чем выше содержание марганца, тем ниже давление сорбции водорода. Кроме того, легкая активация Mn-замещенного TiFe связана с высокореакционными границами зерен, вызванными сегрегацией атомов металла или образованием кластероподобных осадков, что может нарушать концентрационное соотношение компонентов, особенно на поверхности. Данные о соединении TiFe с частичным замещением железа на марганец представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Частичное замещение железа на марганец

Стехиометрия	Ti, масс. %	Fe, масс. %	Mn, масс. %	Вместимость (масс. %)	Условия
TiFe _{0.70} Mn _{0.20}	52.6	36.9	10.5	1.98	25°C, 20 бар
TiFe _{0.80} Mn _{0.10}	52.6	42.1	5.3	1.77	25°C, 20 бар
TiFe _{0.85} Mn _{0.05}	52.6	44.7	2.6	1.73	25°C, 24 бар
TiFe _{0.90} Mn _{0.05}	51.3	46.2	2.6	1.84	25°C, 55 бар

TiFe является привлекательным сплавом для хранения водорода благодаря своей низкой стоимости и значительной емкости. Однако следует отметить, что данное соединение имеет ряд недостатков, в частности, высокие параметры активации и эксплуатационные характеристики, которые, впрочем, могут быть устранены путем соответствующих замещений другими химическими элементами, например, марганцем, что, в свою очередь, приводит к последующему незначительному уменьшению вместимости водорода в образце.

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

Список литературы

1. Dematteis Erika M., Berti Nicola, Cuevas Fermin, Latroche Michel, Marcello Baricco. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // *Materials Advances*. – 2021.
2. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2005.
3. Park Ki Beom, Fadonougbo Julien O., Park Chang-Soo, Lee Jeong-Hun, Na Tae-Wook, Kang Hyun-Su, Ko Won-Seok, Park Hyung-Ki. Effect of Fe substitution on first hydrogenation kinetics of TiFe-based hydrogen storage alloys after air exposure // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021.
4. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and Properties of Iron Titanium Hydride // *Inorganic Chemistry*. – 1974.