

Исследование скорости взаимодействия с водородом порошковых композиций TiFe—Ni

Т. И. Братанич, С. М. Солонин

Исследованы скорости выделения и поглощения водорода спеченными композиционными материалами по сравнению с насыпанными смесями и дисперсными гидридными порошками на основе интерметаллида TiFe. Показано, что скорость сорбции и десорбции водорода композитом 50% (мас.) TiFe—50% (мас.) Ni значительно больше, чем порошковым TiFe. Это объясняется большей теплопроводностью композита и каталитическим влиянием металла-связки на диссоциацию водорода. Механическая смесь 50% TiFe—50% Ni занимает промежуточное положение, располагаясь ближе к порошковому TiFe. Преимущество композита в скорости поглощения и выделения водорода полностью реализуется при квазиизотермическом циклировании, осуществляемом сбросом давления водорода ниже равновесного или подачей его выше равновесного при данной температуре циклирования. За одно и то же время полное разложение гидроксида, заключенного в композите 50% TiFeH_x—5% Ni, может быть достигнуто при значительно более низких температурах дегидрирования, чем порошкового TiFeH_x.

Используемые в водородоаккумулирующих устройствах дисперсные порошковые гидриды имеют пониженную эффективную теплопроводность (порядка 0,5—1 Вт/м·К) [1] вследствие больших контактных сопротивлений. В ряде случаев это может привести к низкой эффективности аккумуляторов из-за недостаточных скоростей выделения водорода и питания потребителей. Создание класса металлокаркасных композитов преследует цель улучшения теплообмена в гидридных слоях и повышения на этой основе практически важных кинетических характеристик. Кроме того, композиционные гидрирующиеся материалы надежно удерживают дисперсные гидридные частицы в объеме сорбента, что предотвращает унос порошка газовым потоком и загрязнение всей системы. Порошковая технология позволяет получать неразрушающиеся при гидрировании металлокаркасные композиционные материалы прессованием и спеканием смесей порошков гидрирующихся интерметаллидов и металлических связок.

В работе [2] исследована кинетика гидрирования композиционных прессовок на основе интерметаллида $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$ с содержанием алюминиевой связки 27 и 18% (мас.). Показано, что скорость выделения водорода из прессовок не более чем в 2 раза превышает скорость выделения водорода из соответствующих гидридных порошков, хотя теплопроводность композита приблизительно в 20 раз выше, чем порошка.

Цель настоящей работы — оценить скорости выделения и поглощения водорода спеченными композиционными материалами по сравнению с насыпанными смесями и дисперсными гидридными порошками на основе интерметаллида TiFe.

Исходными материалами для исследования служили композиционный материал 50% (мас.) TiFe—50% (мас.) Ni*, механическая смесь того же

* Здесь и далее составы композитов приведены в % (мас.).

состава и интерметаллид TiFe, полученный по порошковой технологии. Композит был изготовлен в виде таблеток диаметром 15 и толщиной 6 мм с аксиальным отверстием диаметром 4 мм.

Смесь 50TiFe—50Ni готовили из измельченного до размеров частиц менее 50 мкм порошка TiFe (с целью имитации измельчения частиц при многократном циклировании) и карбонильного никеля с размером частиц порядка 10 мкм. Порошковый TiFe также измельчали до размера частиц менее 50 мкм. Для исследований использовали цилиндрический контейнер из стали X18H10T (рис. 1). В него засыпали смесь 50TiFe—50Ni и порошковый TiFe, а таблетки композита плотно упаковывали. При этом пористость композита составляла 40, смеси — 70, а порошкового TiFe — 58%, а высота образованных ими слоев — 61, 125 и 48 мм соответственно. Все материалы содержали в контейнере 25 г TiFe.

Образцы композита предварительно подвергали пятикратному циклированию для достижения практически максимального объемного роста таблеток, равного в среднем 16,8%; при этом пористость возросла от 28 до 40%. При дальнейшем циклировании рост приостанавливался, хотя наблюдалось некоторое увеличение микротрещин при сохранении достаточной прочности и общей целостности образцов.

Эксперименты проводили по двум схемам. В первом случае контейнер с образцом помещали в печь с температурой 523 К, открывали выходной клапан и включали секундомер. С интервалом 15 с по газовому счетчику фиксировали объем выделившегося водорода и внешнюю температуру днища контейнера. Таким образом, дегидрирование по первой схеме осуществляли в режиме нагрева, то есть в неизотермических условиях.

По второй схеме эксперимента сорбцию и десорбцию проводили в квазиизотермических условиях (при постоянной температуре внешней среды) с использованием ультратермостата УТ-15У4.2 при температурах 303, 323 и 343 К. Разложения гидрида TiFeH_x достигали сбросом давления водорода ниже равновесного при данной температуре дегидрирования,

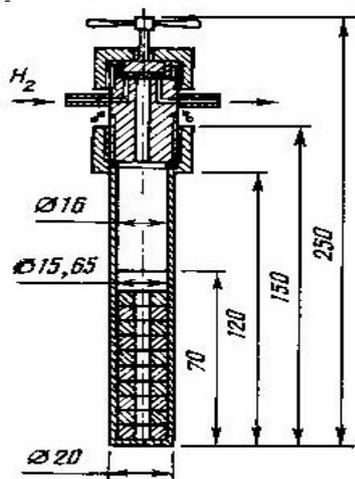


Рис. 1. Схема экспериментального контейнера.

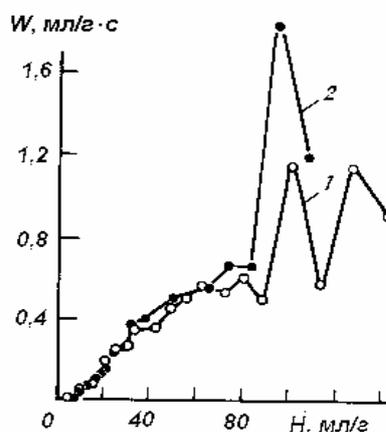


Рис. 2. Зависимость скорости дегидрирования w от содержания водорода в гидриде в режиме нагрева от 293 до 493 К: 1 — порошковый TiFe; 2 — композит.

а образование его — при давлении водорода 6 МПа, которое при данной температуре гидрирования выше равновесного.

Результаты экспериментов обрабатывали в виде зависимостей средней скорости дегидрирования, определяемой для каждого 15-секундного интервала, от содержания водорода в гидриде. Это позволило количественно оценить скорость выделения водорода в условиях эксперимента, а также сравнить скорость выделения водорода из гидридов в зависимости от разной начальной концентрации водорода.

Зависимости скорости дегидрирования в неизотермических условиях от содержания водорода в гидриде для порошкового TiFe и композита 50TiFe—50Ni представлены на рис. 2. На первом этапе десорбции кривые немонотонны, причем скорость дегидрирования композита больше, чем порошкового TiFe. На втором этапе кривые совпадают, скорости выделения водорода из композита и порошкового гидрида выравниваются. Немонотонный характер кривых в первом случае объясняется тем, что в начальные моменты скорость лимитируется подводом тепла извне, так как в это время контейнер нагревается от комнатной температуры и дегидрирование происходит в условиях недостаточного количества тепла. При этом максимально возможные скорости дегидрирования при данных содержаниях водорода в гидриде не реализуются. Преобладание скорости выделения водорода из композита над таковой из порошкового TiFe обусловлено большей эффективной теплопроводностью первого, хотя при неизотермической схеме дегидрирования композит находится в менее благоприятных условиях теплообмена, чем порошковый TiFe. Это объясняется тем, что на нагрев композита расходуется больше тепла из-за необходимости нагрева связки. Так, в настоящих опытах на нагрев от 293 до 493 К и полное разложение гидрида в композите необходимо затратить 9,7 кДж тепла, а на полное разложение порошкового гидрида расходуется 7,2. Таким образом, при неизотермической схеме дегидрирования в композите порядка 35% энергии расходуется дополнительно на нагрев связки.

В опытах по неизотермической схеме дегидрирования к композиту 50TiFe—50Ni и порошковому TiFe подводили одинаковое количество тепла, что привело к более низкой температуре дегидрирования композита. Эта разница на первом этапе дегидрирования составила около 15 градусов. На втором этапе дегидрирования скорости десорбции водорода из композита и порошкового TiFe совпадают, что обусловлено установлением разных конечных температур и малыми скоростями дегидрирования.

Таким образом, даже в таких неблагоприятных для композита условиях опыта, где связка поглощает значительное количество тепла, на первом этапе дегидрирования зафиксировано преимущество композиционного материала над порошковым TiFe. Но неизотермическая схема дегидрирования не позволяет выявить истинные скорости процесса и показать преимущества композитов. Этого недостатка лишена методика определения скорости дегидрирования и гидрирования в квазиизотермических условиях.

На рис. 3 приведена зависимость доли поглощенного водорода от времени сорбции для порошкового TiFe и композита 50TiFe—50Ni при 303 и 343 К, полученная в квазиизотермических условиях. При обеих

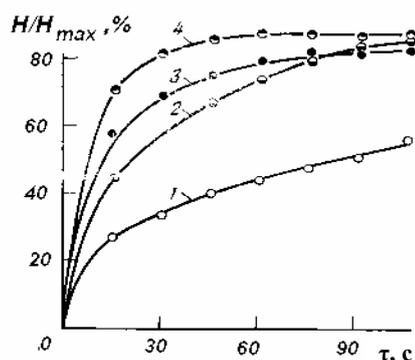


Рис. 3. Зависимость относительного количества поглощенного водорода от времени при 303 (2, 4) и 343 К (1, 3): 1, 2 — порошок TiFe; 3, 4 — композит.

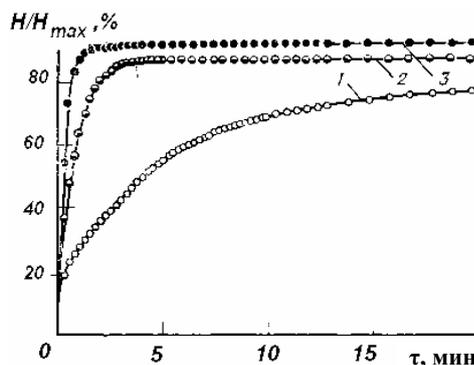


Рис. 4. Зависимость относительного количества десорбированного водорода от времени при 323 К: 1 — порошок TiFe; 2 — механическая смесь; 3 — композит.

температурах скорость сорбции водорода композитом выше, чем порошком TiFe. С увеличением температуры скорость сорбции порошка падает значительно сильнее, чем композита, для которого эти скорости отличаются незначительно. Преобладание скорости сорбции водорода композитом объясняется большей теплопроводностью и каталитическим влиянием никеля на диссоциацию молекул водорода. Важно также и то, что поглощение водорода композитом при температурах 343 и 303 К происходит достаточно быстро.

Первичные экспериментальные данные в виде зависимости доли десорбированного водорода от времени десорбции при 323 К из композита 50TiFe—50Ni, механической смеси такого же состава и порошкового TiFe представлены на рис. 4. Все эти материалы были предварительно прогидрированы до одной концентрации водорода. Видно значительное преимущество композита, в котором основное количество водорода выделяется за 1—2 мин. Выделение водорода из гидрида порошкового TiFe происходит значительно медленнее, а насыпанная смесь занимает промежуточное положение.

Зависимости скорости дегидрирования от содержания водорода в гидриде при температурах 303 и 323 К носят монотонный характер (рис. 5). Во всем интервале концентраций водорода в гидриде наблюдается большая разница между композитом и порошком. Механическая смесь занимает промежуточное положение, примыкая ближе к порошку TiFe. Так, при содержании водорода в гидриде, равном 50 мл/г TiFe, скорость выделения водорода из композита превышает таковую из порошкового TiFe при температурах 303 и 323 К соответственно в 6,25 и 9,4 раза.

Из сравнения этих зависимостей, полученных в неизотермических и квазиизотермических условиях, следует, что абсолютные значения скоростей выделения водорода из композита в квазиизотермических условиях эксперимента выше, чем в неизотермических. При работе в неизотермических условиях скорость выделения водорода при его концентрации в гидриде, равной 50 мл/г TiFe, составила 0,5 мл/г·с, а в квазиизотермических условиях при температурах 303, 323 К и той же концентрации водорода в гидриде она равна соответственно 0,5 и 2,25 мл/г·с.

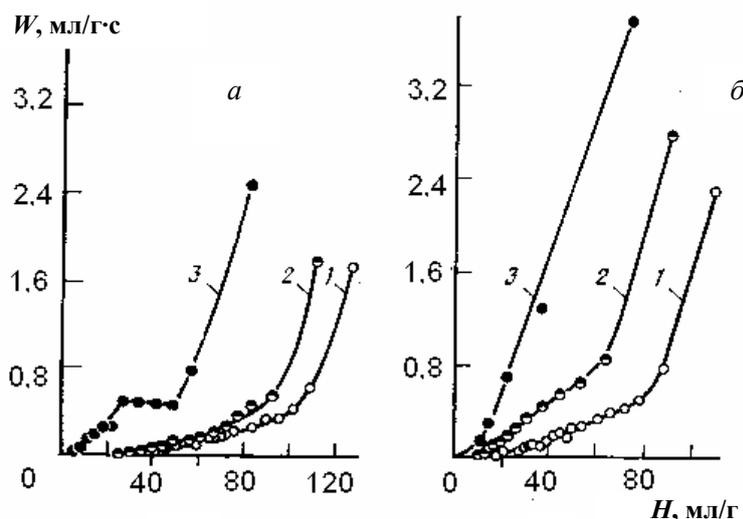


Рис. 5. Зависимость скорости дегидрирования w в квази-изотермических условиях при 303 (а) и 323 К (б) от содержания водорода в гидриде: 1 — порошок TiFe; 2 — механическая смесь; 3 — композит.

На рис. 6 представлены зависимости скорости дегидрирования от температуры для композита, механической смеси и порошкового TiFe при концентрации водорода в гидриде 50 мл/г TiFe. Из графика видно, что зависимость скорости дегидрирования от температуры на композите в 10,9 раза больше, чем на порошке (эта величина рассчитана как отношение тангенсов углов наклона кривых к оси абсцисс для композита и порошка). Из этого следует, что полного выделения водорода из композита можно достичь при значительно более низких температурах дегидрирования. Скорость дегидрирования смеси занимает промежуточное положение между композитом и порошком, но кривые смеси всегда ближе к кривым порошка, чем композита.

Поскольку дисперсная порошковая смесь гидрида и никеля имеет высокое контактное сопротивление, то и эффективная теплопроводность этой смеси не может быть выше теплопроводности порошкового TiFe. По-видимому, разница в скоростях выделения водорода из смеси и порошкового TiFe обусловлена каталитическим воздействием никеля на процесс десорбции, а именно на рекомбинацию атомов водорода [3]. Таким образом, разницу в скоростях выделения водорода из порошка и композита можно объяснить воздействием двух факторов: повышенной эффективной теплопроводностью композита по сравнению с порошком и каталитическим воздействием связки на рекомбинацию атомов водорода. Причем, как видим, влияние фактора теплопроводности на эту разницу значительно больше.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сформулировать следующие выводы. Скорость сорбции и десорбции водорода композитом 50TiFe—50Ni значительно превышает скорость сорбции и десорбции водорода порошковым TiFe вследствие повышенной теплопроводности композита и каталитического влияния связки. Механическая смесь 50TiFe—50Ni занимает промежуточное положение,

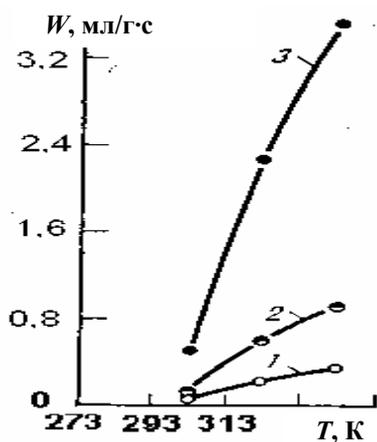


Рис. 6. Зависимость скорости дегидрирования w от температуры при содержании водорода в гидриде 50 мл/г TiFe: 1 — порошок TiFe; 2 — механическая смесь; 3 — композит.

располагаясь ближе к порошку TiFe, поскольку влияние фактора теплопроводности на скорость сорбции и десорбции водорода композитом значительно больше, чем каталитического воздействия никеля. Преимущество композита в скорости поглощения и выделения водорода

полностью реализуется при квазиизотермическом циклировании, осуществляемом сбросом давления водорода ниже равновесного или подачей его выше равновесного при данной температуре циклирования. За одно и то же время полное разложение гидрида, заключенного в композите $50\text{TiFeH}_x-50\text{Ni}$, может быть достигнуто при значительно более низких температурах дегидрирования, чем порошкового TiFeH_x .

1. Suda S., Kobayashi N., Yoshida K., Ono S. Heat transmission analysis of metal, hydride beds // J. Less. Common Metals. — 1980. — **74**, No. 1. — P. 127—136.
2. Josephy I., Eisenburg G., Perez S. et al. Hydrogen and thermal yields of porous matrix hydride compacts of $\text{MmNi}_{4,15}\text{Fe}_{0,85}\text{H}$ // Ibid. — 1984. — **104**, No. 2. — P. 297—305.
3. Wood B., Wiss H. The catalytic properties of the materials // J. Chem. Phys. — 1958. — **29**, No. 6. — P. 1416.