

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ МАГНИЯ В ВЧ
ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ
ХАРАКТЕРИСТИК**

**Мельникова Е.И.^а, Колоненко А.Л.^б, Глущенко Г.А.^б, Осипова И.В.^б
научный руководитель д-р техн. наук, проф. Чурилов Г. Н.^б**

^а Сибирский федеральный университет

^б Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

На сегодняшний день, широкомасштабному применению водорода в энергетике препятствует проблема его эффективного хранения. Одним из наиболее перспективных способов является хранение водорода в связанном состоянии в виде металлгидридов, отличающихся высокой объемной плотностью водорода [1].

Способы получения металлгидридных порошков для хранения водорода можно разделить на две основные группы. К одной группе можно отнести наночастицы, образующиеся в результате диспергирования объемных материалов «путь сверху», к другой, образующиеся в результате коагуляции из парового или плазменного состояния – «путь снизу».

Плазмохимический процесс позволяет получать наночастицы с низкой концентрацией микронапряжений в кристаллической решетке, а временные затраты существенно сокращаются. Однако, плазмохимический синтез, главным образом, используют только для получения наночастиц металла в атмосфере инертных газов, после чего полученные порошки гидрируют под давлением.

Нами были синтезированы нанодисперсные порошки магния в плазме высокочастотного (ВЧ) дугового разряда и исследованы их водородсорбционные характеристики при гидрировании под давлением. На рис.1 представлена схема плазмохимической установки для синтеза наночастиц. В герметичной водоохлаждаемой камере (1) располагались два электрода: полый водоохлаждаемый никелевый стержень (2), графитовый тигель (3). В графитовый тигель помещался магний в виде слитка (5) и нагревался индуктором (4) до температуры 600–700 °С. Дуговой разряд переменного тока (66 кГц, 12 А) (6) осуществлялся между никелевым электродом и расплавленным магнием. Образец 1 был получен в потоке аргона и водорода, образец 2 – в потоке аргона, водорода и гелия. Подача газов осуществлялась со скоростью: H₂ – 5 л/мин, Ar – 5 л/мин, He – 3 л/мин. Испаренный магний коагулировал с образованием наночастиц и оседал на стенках камеры (1).

Исследование сорбционных параметров синтезируемых веществ выполнялось на разработанной нами установке [2]. Перед дегидрированием полученные образцы очищали от сорбированных из воздуха газов путем выдерживания в вакууме при температуре 100 °С в течение 10 мин. Для осуществления цикла сорбции в ячейку с образцом подавали водород под давлением 3 МПа и выдерживали в течение 10 мин при температуре 400 °С. После охлаждения ячейку помещали в индуктор и нагревали до 600 °С со скоростью 10 °С/мин. Десорбированный водород накапливался в измерительной камере известного объема, в которой регистрировалось давление. По разнице показаний давления до и в процессе нагрева определяли количество выделившегося водорода.

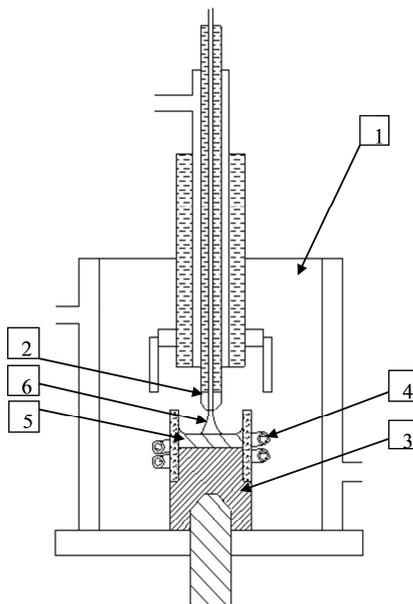


Рис.1. Схема плазмохимической установки для синтеза наночастиц

Методом растровой электронной микроскопии (SEM Hitachi S-5500) получены изображения синтезированных наночастиц (рис.2). Размеры образующихся частиц варьируются от 50 до 500 нм, причем наблюдаются хорошо окристаллизованные частицы и частицы сферической формы, что может быть связано с их оплавлением в процессе синтеза.

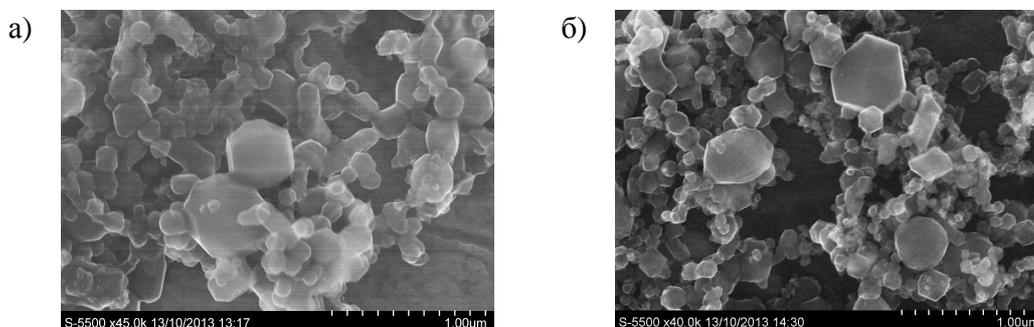


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения наночастиц магния:
а) образец 1; б) образец 2

Рентгенофазовый анализ (порошковый дифрактометр Дрон-4, CuK_α -излучение) показал, что фаза гидрида магния MgH_2 присутствовала в обоих образцах после гидрирования под давлением (рис.3). На рентгенограммах также присутствуют рефлексы соответствующие фазам Mg , MgO , Mg_2Si и Ni . Образование фаз Mg_2Si и Ni связано с наличием примесей в испаряемом магнии.

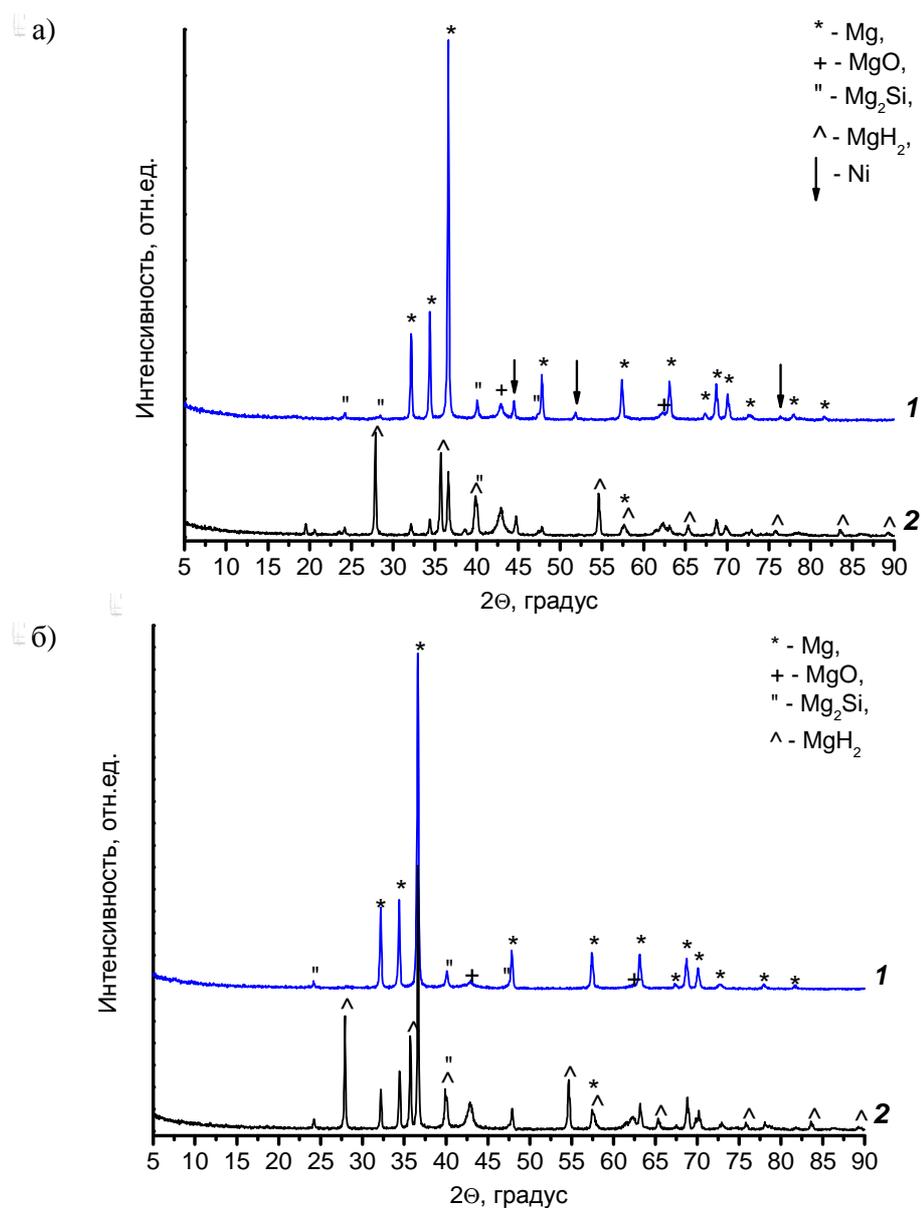


Рис.3. Рентгенограммы полученных образцов до (1) и после гидрирования под давлением (2): а) образец 1; б) образец 2

Кривые зависимостей массы десорбированного водорода от температуры представлены на рис.4. Выделение водорода приходилось на интервал температур 300–500 °С. Масса десорбированного водорода в образце 1 составила 3,58 вес.% и 3,25 вес.% при первом и пятом циклах, соответственно. Количество десорбированного водорода при 2–4 циклах составило от 3,25 до 3,58 вес.%. Образец 2 выделил всего 0,3 вес.% сорбированного газа, а характер зависимости массы выделяющегося газа от температуры близок к линейному. Исследования устойчивости к рециклированию образца 2 не показали значимых результатов. Такое различие в показаниях обусловлено различными параметрами синтеза.

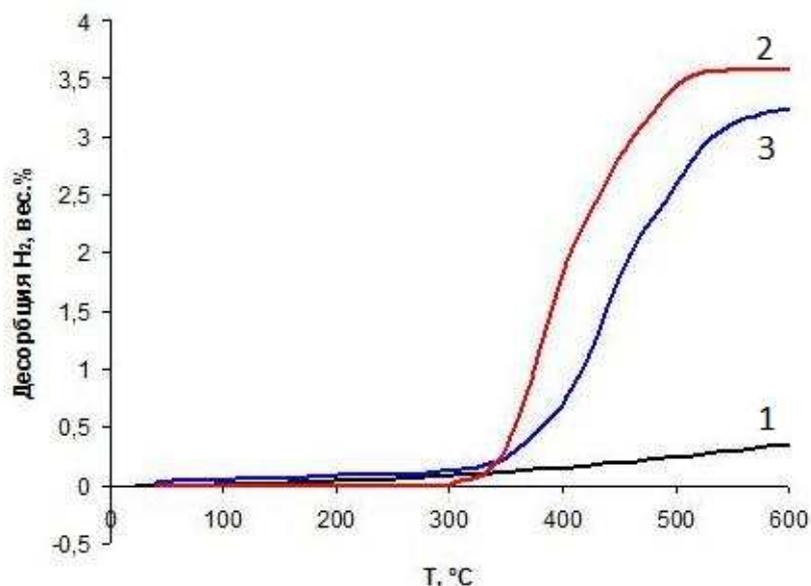


Рис. 4. Зависимость массы десорбированного водорода от температуры: 1 – первый цикл десорбции (образец 2); 2 (3) – первый (пятый) цикл десорбции (образец 1)

Полученные результаты можно объяснить в соответствии с законом Сиверта. Растворимость водорода в металле S_{H_2} пропорциональна парциальному давлению водорода в газовой смеси P_{H_2} : $S_{H_2} \sim k \cdot \sqrt{P_{H_2}}$, где k – постоянная Сиверта [3]. Так как синтез образца 1 проходил в атмосфере водорода, а синтез образца 2 в смеси водорода и гелия, то парциальное давление P_{H_2} , при котором формировался образец 1 гораздо выше, чем P_{H_2} образца 2.

Таким образом, нанодисперсные порошки магния, полученные в ВЧ дуговом разряде в атмосфере водорода, можно считать перспективными сорбентами водорода. В дальнейшем мы планируем модифицировать установку и, в процессе синтеза, обеспечивать парциальное давление водорода близкое к 100 %.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта НАН Беларуси и СО РАН № 24.

Список использованной литературы:

1. Шалимов, Ю.Н. Проблемы применения водорода энергетике / Ю.Н. Шалимов, В.И. Кудряш, А.Л. Гусев // Альтернативная энергетика и экология. - 2009. - № 3 (71). - С. 61 — 74.
2. Чурилов, Г.Н. Гидрирование нанодисперсных порошков образующихся в потоке углеродно-гелиевой плазмы при введении Ni и Mg // Г.Н. Чурилов, И.В. Осипова, Е.В. Томашевич и др. // ЖЭТФ, 2011, Т.140. Вып.6, С.1211-1217.
3. Захаров, Н.И. Теоретическая модель процессов переноса при движении металла в электростатическом поле и проблема ее приложения к внепечной дегазации стали. / Н.И. Захаров, Д.А. Дюдкин, Ф.В. Недопекин // Вестник Донецкого Университета. Сер.А: Естественные науки, 2008, вып.1.