

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ (ЧЕРНОГОЛОВКА)

УДК 541.44.412

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО
СОЕДИНЕНИЯ $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ НА АБСОРБЦИЮ ВОДОРОДА

© 2020 г. П. А. Кони́к^а, Е. А. Бердоносова^а, Е. В. Мещерякова^а, С. Н. Клямкин^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: klyamkin@highp.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 22.07.2019 г.

После доработки 22.07.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Исследовано влияние механоактивации в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице на водородсорбционные и структурные свойства интерметаллического соединения $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ применительно к его использованию в качестве наполнителя в композитных металл-полимерных мембранах для выделения водорода из газовых смесей. Установлено, что основным результатом проведенной обработки являются уменьшение размера областей когерентного рассеяния и повышение концентрации микронапряжений при сохранении параметров кристаллической решетки ИМС. В диапазоне температур 298–333 К измерены изотермы абсорбции и десорбции водорода и на их основе рассчитаны величины энтальпии и энтропии соответствующих реакций, не зависящие от времени механоактивации. Результаты проведенного исследования позволяют рассматривать данные, полученные для исходных сплавов, в качестве реперных величин, с удовлетворительной точностью описывающих водородсорбционное поведение металлгидридного компонента в композитных мембранах.

Ключевые слова: гидриды, водород, механоактивация

DOI: 10.31857/S004445372005012X

Уникальная способность ряда интерметаллических соединений (ИМС) обратимо взаимодействовать с водородом в сравнительно мягких условиях открывает широкие возможности их применения в водородной энергетике. Это не только хранение водорода, но и его термосорбционное компримирование, сенсоры и геттеры водорода, никель-металлогидридные (Ni–MH) батареи, выделение водорода из газовых смесей и его очистка [1]. Последнее направление приобретает особое значение в связи с возрастанием потребности в водороде высокой чистоты для питания топливных элементов. Однако, из-за склонности к диспергированию при взаимодействии с водородом и пассивации примесными газами прямое применение металлгидридных материалов в наиболее перспективных – мембранных – системах выделения водорода не представляется возможным. Исключением является небольшая группа сплавов на основе палладия, высокая цена и ограниченный срок службы которых серьезно ограничивают область их применения [2, 3].

Адаптация более широкого круга металлгидридных материалов к использованию в мембранных технологиях разделения водородсодержащих

газовых смесей представляет собой техническую и научную задачу. Недавно было показано, что возможным решением проблемы является создание металл-полимерных композитных мембран, где гидридообразующий компонент (например, ИМС AB_5 типа) выполняет функцию активного дисперсного наполнителя в полимерной матрице [4]. Ключевым фактором для достижения оптимального сопряжения компонентов мембраны и, как следствие, эффективности в процессе газоразделения, является предварительная механическая активация компонентов в шаровой мельнице. Детальные исследования показали, что энергия, передаваемая материалу в процессе высокоэнергетической механической обработки, приводит к накоплению структурных дефектов в объеме и на поверхности частиц ИМС [5]. Результатом является повышение адгезионной способности материала, что обеспечивает возможность формирования металл-полимерных композитов [6, 7] и даже низкотемпературного компактирования интерметаллических порошков без связующего [8].

Высокоэнергетическая механическая активация оказывает существенное влияние не только на физические, но и на водородсорбционные свойства металлгидридных материалов. Если кинетика поглощения и выделения водорода, очевидно, связана с уменьшением размера частиц и образованием дополнительной реакционной поверхности, то изменение термодинамических параметров гидрирования имеет более сложную природу. Различные аспекты этого влияния проанализированы, например, в работах [9–11] и обобщены в [12]. При высоких дозах деформационного воздействия большинство авторов отмечают уменьшение сорбционной емкости, расширение области твердого раствора водорода и сокращение области плато из-за высокой концентрации дефектов кристаллической структуры, появления аморфных областей, особенно на границах зерен. Приготовление металл-полимерных мембранных материалов предполагает кратковременную механическую обработку (несколько минут [4]), и степень влияния вышеперечисленных факторов при столь небольших дозах воздействия до настоящего времени детально не исследована.

Выбор объекта в данной работе обусловлен комплексом параметров, наиболее критичных при адаптации металлгидридных материалов к мембранному газоразделению. Это, во-первых, значение равновесного давления гидридообразования, не превышающее 1 атм. в диапазоне рабочих температур (до 60°C). Во-вторых, возможно минимальное значение удельного увеличения объема при поглощении водорода для сохранения сопряжения на межфазной границе металл-полимер. В-третьих, благоприятным для повышенной стабильности при многократном циклическом гидрировании-дегидрировании является особое строение фазовой диаграммы металлгидридной системы, а именно, увеличенный размер области твердого раствора и короткое плато [13]. Всем этим требованиям удовлетворяет ранее описанный в литературе многокомпонентный сплав $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ [14], но информация о его свойствах и микроструктуре после обработки в шаровой мельнице отсутствует. Таким образом, цель нашего исследования – получение новых экспериментальных данных о влиянии высокоэнергетического механического воздействия на микроструктуру и особенности водородсорбционного поведения $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИМС $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ синтезировали электродуговой плавкой из металлов высокой чистоты (La – 99.8%, Ni – 99.96%, Co – 99.9%, Mn вводили в виде NiMn лигатуры) в печи с нерасходуе-

мым электродом в среде очищенного аргона. Для достижения гомогенности слитков переплавляли 3 раза.

Механоактивация образцов проводилась в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице с водяным охлаждением АГО-2У в течение 1 и 3 мин. Полученный сплав в количестве 8 г помещали в металлические стаканы с внутренним керамическим покрытием и с керамическими (ZrO_2) мелющими шарами диаметром 6 мм и общей массой 66 г. Все операции с исходными и механоактивированными порошками проводили в аргоновом боксе MBraun.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра Thermo ARLX'TRA с CuK_α -излучением ($\lambda = 0.15405$ нм, геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор, интервал углов $2\theta = 20\text{--}50^\circ$, скорость сканирования 0.5 К/мин). Точность определения параметров кристаллической решетки – 0.003 нм. Размер областей когерентного рассеяния (D) и величину среднеквадратичной микродеформации (ϵ) оценивали методом аппроксимации по ширине пиков на рентгенограммах [15]. Для определения параметров гидридных фаз насыщенные водородом образцы были закалены жидким азотом под давлением, затем выдержаны в течение часа на воздухе при той же температуре. Такая обработка приводит к пассивации поверхности образца и предотвращает разложение гидроксида в течение нескольких часов, что достаточно для проведения рентгенофазового анализа *ex situ*.

В работе был использован водород, полученный десорбцией из гидридной фазы сплава на основе LaNi_5 , содержание примесей не превышало 10^{-5} об. %.

Перед проведением сорбционных экспериментов каждый образец (литой, 1 мин помола и 3 мин помола) подвергали двукратному циклическому гидрированию-дегидрированию для достижения воспроизводимых значений изучаемых параметров. Изотермы сорбции/десорбции водорода измеряли при 298, 313 и 333 К. Реакционную температуру поддерживали постоянной с точностью ± 1 К.

Исследование процессов абсорбции и десорбции водорода проводили на экспериментальной установке типа Сиверта [16]. Образцы помещали в стальной автоклав и присоединяли к системе дозированной подачи газа. Количество поглощенного и выделившегося водорода определяли по изменению давления в системе и рассчитывали по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Таблица 1. Влияние времени механоактивации (τ) на параметры кристаллической решетки $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ и его β -гидридных фаз

τ , мин	a , нм	c , нм	V , нм ³	$\Delta V/V_0$, %	D , нм	ϵ , %
ИМС						
—	0.513	0.395	0.0899	—	41	0.3
1	0.507	0.400	0.0889	—	25	0.5
3	0.505	0.400	0.0882	—	7	2.5
β -гидрид						
—	0.531	0.416	0.1014	12.8	32	0.3
1	0.533	0.404	0.0992	11.4	12	0.4
3	0.531	0.407	0.0992	12.5	10	1.2

Таблица 2. Влияние времени механоактивации на p – C – T -характеристики системы $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ – H_2

T , К	τ , мин	p , атм		$p_{\text{абс}}/p_{\text{дес}}$	H/ИМС		
		$p_{\text{абс}}^*$	$p_{\text{дес}}^*$		$p = 0.5$ атм	$p = 1$ атм	$p = 10$ атм
298	—	0.24	0.23	1.04	3.6	4.3	5.4
	1	0.25	0.22	1.14	3.2	3.7	4.8
	3	0.25	0.21	1.19	2.2	2.4	3.5
313	—	0.40	0.37	1.08	3.6	4.0	5.3
	1	0.42	0.34	1.24	3.2	3.7	5.2
	3	0.43	0.35	1.23	1.8	2.3	3.2
333	—	0.91	0.70	1.30	2.4	3.4	4.8
	1	0.94	0.70	1.34	1.2	2.1	3.2
	3	0.95	0.72	1.27	0.8	1.4	2.6

* – Давление соответствует середине плато.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа исходного литого сплава $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$, механоактивированных в течение 1 и 3 мин образцов, а также соответствующих гидридных фаз представлены в табл. 1. Для всех случаев, включая насыщенные водородом гидриды, зафиксирована гексагональная структура CaCu_5 типа (пр. группа $R\bar{6}/mmm$). Период “ a ” и объем элементарной ячейки ИМС несколько уменьшаются при механообработке. Закономерно увеличивается концентрация микронапряжений и снижается размер ОКР, особенно при увеличении времени помола до 3 мин. При этом относительное расширение кристалличе-

ской решетки при образовании гидридной фазы остается практически неизменным в пределах погрешности определения.

На рис. 1 представлены изотермы абсорбции и десорбции водорода образцами $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$, обработанными в планетарной шаровой мельнице 1 и 3 мин, в сравнении с исходным литым ИМС. Полученные термодинамические характеристики, давления диссоциации, абсорбционная емкость по водороду приведены в табл. 2. Можно видеть сокращение длины плато и уменьшение общей сорбционной емкости при увеличении времени помола, однако величина равновесного давления практически не меняется. Тенденция прослеживается при каждой температуре. Следует также отметить, что даже при 333 К равновес-

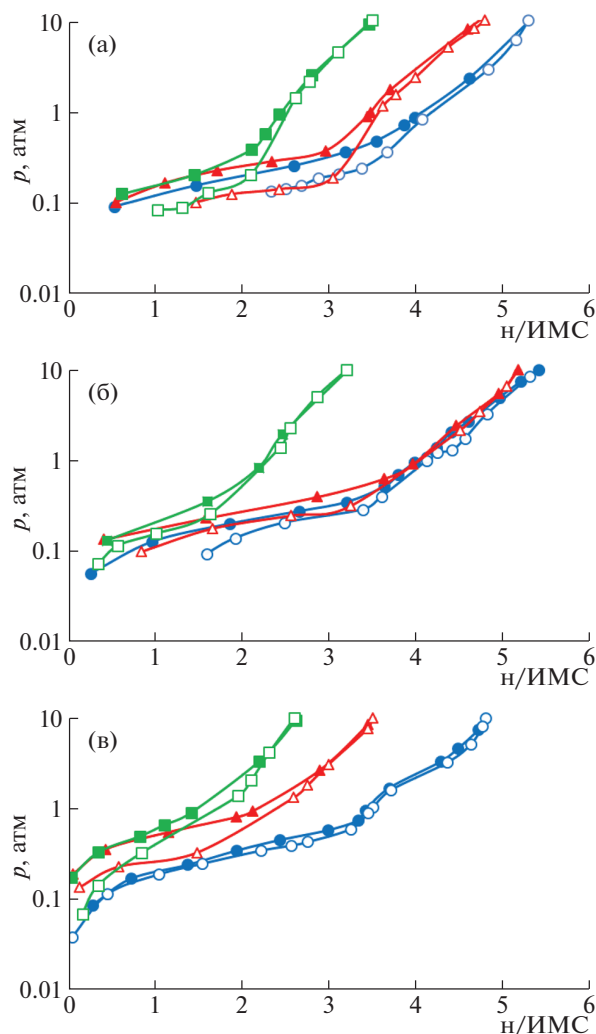


Рис. 1. Изотермы абсорбции/десорбции водорода ИМС $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$ при T : 298 (а), 313 (б), 333 К (в). Круги – исходный образец, треугольники – после 1 мин помола, квадраты – после 3 мин помола. Абсорбция – заполненные символы, десорбция – пустые символы.

ное давление плато не превышает 1 атм, что важно для перспективного использования интерметаллида в качестве наполнителя в газоразделительных мембранах.

Таблица 3. Влияние времени помола на термодинамические параметры гидрирования и дегидрирования $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Mn}_{0.1}$

τ , мин	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль К)
Гидрирование		
–	-35 ± 3	-100 ± 5
1	-33 ± 3	-97 ± 5
3	-33 ± 3	-95 ± 5
Дегидрирование		
–	26 ± 5	75 ± 8
1	27 ± 5	79 ± 8
3	31 ± 5	81 ± 8

Величины энтальпий и энтропий гидрирования/дегидрирования рассчитывали из данных p – C – T -измерений в температурном интервале 298–333 К с использованием уравнения Вант-Гоффа. Давления, соответствующие середине двухфазной $\alpha \leftrightarrow \beta$ -области на изотермах, были выбраны в расчетах в качестве экспериментального параметра, характеризующего соответствующие равновесия. Значения, приведенные в табл. 3, свидетельствуют о том, что длительность механоактивации практически не влияет на величину термодинамических параметров.

Таким образом, проведенные исследования показали, что основным результатом кратковременной механоактивации интерметаллических соединений является существенное изменение микроструктурных параметров при незначительной вариации периодов элементарной ячейки. Повышение концентрации дефектов (величина ϵ) может рассматриваться в качестве фактора, благоприятного для формирования металл-полимерных композитов с оптимальным сопряжением на межфазной границе. Уменьшение сорбционной емкости, критичное для систем хранения водорода, не является определяющим в процессе мембранного газоразделения, при этом основные термодинамические параметры взаимодействия с водородом от времени механоактивации практически не зависят. Результаты проведенного исследования позволяют рассматривать данные, полученные для исходных сплавов, в качестве реперных величин, с удовлетворительной точностью описывающих водородсорбционное поведение металлгидридного компонента в композитных мембранах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 19-13-00207.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Young K. Metal Hydrides. Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Elsevier, 2018.
2. Li P., Wang Z., Qiao Z. et al. // J. Membr. Sci. 2015. V. 495. P. 130.
3. Cardoso S.P., Azenha I.S., Lin Z. et al. // Separation & Purification Reviews. 2017. V. 47. № 3. P. 229.
4. Strugova D.V., Zadorozhnyy M.Yu., Berdonosova E.A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. P. 12146.
5. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M. et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2012. V. 37. P. 17131.
6. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M. et al. // J. Alloy Comp. 2017. V. 707. P. 214.
7. Checchetto R., Bazzanella N., Miotello A. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 083513.

8. *Zadorozhnyy M., Klyamkin S., Strugova D. et al.* // *Int. J. Energy Res.* 2016. V. 40. P. 273.
9. *Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O.* // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 253–254. P. 70.
10. *Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O.* // *Appl. Phys. A.* 2001. V. 72. P. 157.
11. *Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy V.Yu. et al.* // *J. Alloys Comp.* 2016. V. 688. P. 1181.
12. *Клямкин С.Н.* Неравновесные состояния и гистерезис сорбции–десорбции водорода в водородаккумулирующих материалах. Дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ, 2014. 246 с.
13. *Joubert J.-M., Latroche M., Cerny R. et al.* // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 330–332. P. 208.
14. *Ганич Е.А., Яковлева Н.А., Семенов К.Н.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 1999. № 1. С. 21.
15. *Shelekhov E.V., Sviridova T.A.* // *Met. Sci. Heat Treat.* 2000. V. 42. P. 309.
16. *Yakovleva N.A., Ganich E.A., Romyantseva T.N., Semenenko K.N.* // *J. Alloys Comp.* 1996. V. 241. С. 112.