

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 536.2, 536.7, 620.93, 661.968

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ КОМПАКТОВ

© 2020 г. И. А. Романов<sup>1,\*</sup>, В. И. Борзенко<sup>1</sup>, А. Н. Казаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

\*E-mail: romanoff\_i\_a@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2020 г.

После доработки 10.06.2020 г.

Принята к публикации 14.06.2020 г.

Углеродные наноматериалы активно внедряются в различных областях энергетики, в том числе водородной. Одной из главных проблем для развития и внедрения металлгидридных технологий является низкая теплопроводность мелкодисперсных порошков гидридообразующих материалов. Эта особенность, учитывая достаточно высокие значения теплоты реакции интерметаллических соединений с водородом, приводит к повышению стоимости конструкции реакторов с металлгидридами и теплообменников, что снижает конкурентоспособность технологий на основе водорода. Одним из наиболее многообещающих путей решения этой проблемы на сегодняшний день является формирование компактов из порошков металлгидридов с добавками, повышающими теплопроводность с помощью прессования. В работе исследованы компакты на основе интерметаллических соединений  $AB_5$ -типа состава  $LaNi_{4.4}Al_{0.3}Fe_{0.3}$ , приготовленные с помощью различных методик, и проведено сравнение их свойств со свободной засыпкой данного металлгидрида. В качестве добавок, улучшающих теплопроводность компактов, использовались углеродные нановолокна и пеноматериал на основе никеля. Основными методами изучения свойств образцов были измерение изотерм абсорбции и десорбции водорода в координатах давление–состав–температура и температуры внутри образцов во время их нагревания и взаимодействия с водородом. Компакты показали заметное улучшение теплопроводности при незначительном ухудшении водородсорбционных свойств.

DOI: 10.1134/S1992722320030115

#### ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы находят широкое применение в различных отраслях энергетики. Большое распространение они получили в электрохимических системах [1] благодаря высокой проводимости. В области водородной энергетики наноматериалы на основе углерода также активно применяются. Их используют для повышения эффективности катализаторов водородо-воздушных топливных элементов, улучшения рядных характеристик обратимых металлгидридных аккумуляторов, модификации поверхности частиц в системах твердофазного хранения водорода и т.д.

На сегодняшний день водородные технологии с использованием металлгидридов продолжают активно развиваться и находят применение в различных областях: аккумулирование энергии [2], хранение, очистка и компримирование водорода, аккумулирование тепловой энергии [3], атомная энергетика и перспективные технологии автомобилестроения [4]. Одним из главных препятствий на пути активного внедрения и выхода на рынки устройств на основе металлгидридов является

низкая теплопроводность водородпоглощающих материалов. Основная причина этого – диспергирование интерметаллических соединений при взаимодействии с водородом. При встраивании атомов водорода в междоузлия кристаллической решетки, ее объем может увеличиваться на величину до 25%, а при выделении водорода она сжимается обратно. Из-за возникающих при этом напряжений массив водородпоглощающего материала рассыпается на частицы размером порядка 10 мкм, плотность образца уменьшается в 2 раза, и образуется мелкодисперсная засыпка с пористостью около 50%. Теплопроводность засыпки составляет 0.1–0.5 Вт/мК, а энтальпия реакции с водородом может колебаться от 20 до 70 кДж/мольН и даже выше в зависимости от типа металлгидрида. Поскольку абсорбция водорода металлгидридами характеризуется высокой скоростью реакции, отвести выделяющееся тепло крайне сложно. Засыпка перегревается, что приводит к росту равновесного давления, необходимого для поглощения водорода, и реакция останавливается. При выделении водорода происходит обратный процесс: часть гидридной засыпки, которая

находится в глубине реактора далеко от подогреваемой стенки, переохлаждается, что, с одной стороны, замедляет кинетику десорбции, а с другой – снижает равновесное давление ниже минимально необходимого для потребителя. Возникновение подобных “кризисных” явлений [5] необходимо учитывать при проектировании металлгидридных устройств. Для оптимизации геометрии и теплообмена в металлгидридных системах активно применяются методы математического моделирования [6, 7], однако его результаты часто не совпадают с экспериментальными данными. В дальнейшем в таких засыпках может происходить перераспределение частиц под действием гравитации, возникновение локальных уплотнений, накопление внутренних напряжений и агломерация частиц [8]. Все перечисленное выше ухудшает водородсорбционные характеристики, снижает циклическую стабильность и препятствует масштабированию устройств от небольших лабораторных образцов до коммерческих. Таким образом, проблема повышения теплопроводности металлгидридных засыпок, а также их механической стабильности вызывает большой интерес.

Объектом исследований в настоящей работе выбрано интерметаллическое соединение (ИМС)  $AB_5$ -типа на основе  $\text{LaNi}_5$  состава  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$ . Интерметаллиды данного типа давно известны и хорошо изучены. Они обладают такими недостатками, как относительно невысокая гравиметрическая емкость (менее 1.5%) и высокая стоимость исходного сырья. Однако у них есть ряд преимуществ, которые делают их использование в системах аккумулярования водорода актуальным и сегодня [9]. К ним можно отнести высокую объемную емкость хранения; условия взаимодействия с водородом, близкие к условиям окружающей среды; возможность варьировать свойства материала в широких рамках с помощью изменения состава для каждого конкретного применения; устойчивость к ряду примесей, которые могут присутствовать в водороде; относительно невысокие значения энтальпии взаимодействия с водородом; возможность селективно поглощать водород из смесей даже при низком парциальном давлении; безопасность. Данный интерметаллид является перспективным материалом для создания систем аккумулярования водорода, полученного биологическим путем, так как при темновой ферментации водород выделяется в смеси с  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при парциальном давлении менее 0.5 атм. Сплав  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$  способен селективно поглощать водород при таком давлении при комнатной температуре с хорошей кинетикой, а наличие алюминия в его составе повышает устойчивость к примесям. Зависимость равновесного давления от температуры позволяет комприми-

ровать водород с использованием низкопотенциального тепла. Таким образом, становится возможным объединить в одном устройстве функции очистки, аккумулярования и компрессии водорода без механических движущихся частей и с использованием бросового тепла.

Материалы, подходящие для твердофазного хранения водорода, должны удовлетворять специфическим требованиям для того, чтобы они могли быть использованы в разработке основанных на водороде технологий хранения энергии. Эти материалы должны сохранять свои свойства в области кинетики взаимодействия и емкости даже после длительного циклирования, однако на практике порошки имеют склонность к агломерации, что снижает эффективность системы. Одно из возможных решений этой проблемы, которое было успешно проверено для систем на основе Mg [10, 11], – это компактизация гидридных порошков в pellets повышенной плотности. Изготовление компактов из порошков гидридов обычно проводится в цилиндрической форме после смешивания со специальными добавками для улучшения теплопроводности и механической стабильности (например, Al, Si или углеродными материалами). К преимуществам формирования компактов можно отнести то, что такие материалы могут более безопасно обрабатываться и менее склонны к деградации из-за загрязнения влагой и кислородом воздуха. С другой стороны, высокая плотность компакта может привести к замедлению диффузии водорода через образец, ухудшению кинетики реакции и изменению изотерм абсорбции/десорбции водорода в координатах давление–состав–температура (**РСТ-изотерм**). Согласно [12] компактизированные системы имеют тенденцию к дисагрегированию по мере циклирования, возвращаясь к исходному состоянию свободного порошка. Поэтому проблема стабильности металлгидридных компактов тоже является актуальной.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

В качестве исходного сырья использовали навеску ИМС  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$  массой 160 г, изготовленную сплавлением чистых металлов (чистота не менее 99.99%) в электродуговой печи в атмосфере аргона с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Далее навеску помещали в рабочий автоклав установки УС-150 и проводили активацию методом последовательного проведения циклов абсорбции–десорбции водорода при температуре 373 К и давлении 3 МПа. Всего было проведено 10 циклов, после чего были измерены РСТ-изотермы абсорбции и десорбции водорода при температуре 333 К. Совпадение этих изотерм с результатами предыдущих исследований данно-

го ИМС доказало полноту активации и качество изготовления исходного сплава.

Взаимодействие с водородом приводит к диспергированию сплава в мелкий порошок, удобный для изготовления образцов и не требующий дополнительной механической обработки. Однако металлгидриды в такой форме являются крайне пирофорными даже после длительного вакуумирования в течение трех часов при температуре 353 К из-за остаточного водорода и активной металлической поверхности, поэтому работать с ними на воздухе сразу нельзя. Закрытый рабочий сосуд с навеской сплава отсоединяли от установки и помещали в сухой бокс с инертной атмосферой. В боксе порошок извлекали и разделяли на три части массой 50 г для приготовления образцов. Две части использовали для изготовления компактов, а еще одна для контрольного образца свободной засыпки.

Образец компакта 1 изготавливали в сухом боксе в инертной атмосфере. Сворачивание листа пены-никеля в спираль призвано обеспечить непрерывную металлическую матрицу во всем объеме компакта.

Образец компакта 2 не мог быть приготовлен в сухом боксе, поскольку методика предполагала использование гидравлического пресса. Чтобы порошок сплава не загорелся на воздухе, его поверхность пассивировали. Для этого порошок был помещен в рабочий автоклав, в который выпустили порцию воздуха под давлением 0.05 МПа и выдержали в течение 12 ч при комнатной температуре. После этого давление довели до атмосферного и выдержали порошок еще 12 ч в закрытом автоклаве при комнатной температуре. Дальнейшие операции проводили на воздухе. Навеска пассивированного сплава для изготовления компакта 2 составила 50.207 г. К ней добавили 10% углеродных нановолокон (точная масса 5.086 г) и тщательно перемешали. Матрица из пены-никеля была изготовлена аналогично матрице компакта 1. Но поскольку объем образца 2 из-за добавления нановолокон больше, матрица также была увеличена (масса никеля 3.914 г). Матрицу помещали в пресс-форму, диаметр которой соответствовал диаметру рабочего сосуда установки УС-150. Далее в нее небольшими порциями вносили порошок сплава с нановолокнами и тщательно распределяли с помощью вибрации. Прессование компакта осуществляли с помощью гидравлического пресса при давлении 30 МПа в течение 3 мин. Полученную таблетку помещали в рабочий сосуд и проводили реактивацию. Поскольку поверхность частиц ИМС взаимодействовала с кислородом воздуха, на ней могла возникнуть оксидная пленка, ингибирующая абсорбцию водорода. Это особенно актуально для сплавов, содержащих алюминий. Повторная активация заклю-

чалась в проведении двух циклов абсорбции-десорбции водорода при температуре 373 К и давлении водорода до 3 МПа.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для всех трех образцов (контрольный образец, компакт 1, компакт 2) были измерены РСТ-изотермы абсорбции и десорбции водорода при температурах 333 и 353 К. Измерения проводили по методу Сиверса на установке УС-150, которая позволяет исследовать образцы массой от 10 до 800 г при температуре от 243 до 573 К и давлении до 15 МПа.

Влияние методики формирования компакта на теплопроводность металлгидрида изучали двумя способами: сравнение динамики разогрева образцов от комнатной температуры до 333 и 353 К в условиях вакуума (давление менее 100 Па); сравнение динамики релаксации температуры образцов в ходе десорбции калиброванной порции водорода при температуре 353 К. Температуру внутри образцов измеряли с помощью термопары, расположенной в стальном чехле в 3 мм от дна по оси рабочего сосуда.

Для первой серии экспериментов рабочий сосуд с образцом после длительного вакуумирования (не менее 3 ч) помещали в ванну жидкостного термостата при комнатной температуре. После этого термостат выставляли на поддержание постоянной температуры 333 или 353 К и записывали показания указанной выше термопары в режиме реального времени.

Вторую серию экспериментов проводили в несколько этапов. Сначала в разогретый до 353 К рабочий сосуд с образцом, помещенный в ванну термостата, постепенно подавали водород из буферного сосуда. Подачу вели до тех пор, пока после полного окончания абсорбции водорода (давление над образцом остается постоянным в течение 30 мин) равновесное давление в системе не составило 0.6 МПа. Эта точка соответствует заполнению емкости плато абсорбции водорода при данной температуре. Далее рабочий сосуд закрывали, а из буферного откачивали весь водород до состояния глубокого вакуума. На последнем этапе рабочий сосуд с образцом соединяли с пустым буфером и вели запись изменения температуры в образцах по мере десорбции водорода.

Строго говоря, сравнение подобных температурных профилей не является вполне корректным, поскольку образцы имеют разный объем, а следовательно, и разную площадь контакта со стенками рабочего сосуда и чехлом термопары. Кроме того, водородсорбционные свойства образцов также различаются. Тем не менее данные эксперименты дают ценную информацию о перспективности различных методов формирования

**Таблица 1.** Водородсорбционные свойства образцов

Образец	$T$ , К	$P_{eq}$ , МПа абсорбция	$P_{eq}$ , МПа десорбция	$C_{H_2}$ , мас. % ИМС	$C_{H_2}$ , мас. % образец
Контрольный образец	333	0.149	0.122	1.2	1.2
Компакт 1		0.157	0.116	1.1	1.1
Компакт 2		0.175	0.105	0.9	0.8
Контрольный образец	353	0.228	0.269	1.2	1.2
Компакт 1		0.301	0.237	1.1	1.0
Компакт 2		0.314	0.225	0.9	0.8

металлогидридных компактов с точки зрения улучшения их теплопроводности и позволяют отбирать наиболее удачные методики для последующего более тщательного исследования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водородсорбционные свойства образцов представлены в табл. 1. Для удобства сравнения емкость образцов представлена в расчете как на чистый интерметаллид, так и на образец в целом. Для образца сравнения эти значения совпадают, а для компактов 1 и 2 емкость на образец ниже, поскольку учитывается масса матриц из пено-никеля и углеродных нановолокон соответственно. Стоит отметить, что емкость компакта 2 в расчете на чистый металлогидрид заметно ниже во всех случаях. Причиной этого скорее всего послужила неполная реактивация образца после его изготовления. Кроме того, к потере емкости могло привести слишком высокое давление прессования, что привело к чрезмерному уменьшению пористости и затруднению диффузии водорода в глубь компакта.

Методика изготовления компакта также влияет на равновесное давление абсорбции и десорбции водорода. Как видно из таблицы, чем выше давление и степень прессования при изготовлении образца, тем выше равновесное давление абсорбции водорода, равновесное давление десорбции водорода, наоборот, снижается. Это приводит к увеличению гистерезиса давления (разницы между давлением абсорбции и десорбции водорода). Кроме того, угол наклона плато на РСТ-изотермах в ряду контрольный образец—компакт 1—компакт 2 так же увеличивается. Все перечисленное выше приводит к ухудшению водородсорбционных свойств компактов и негативно сказывается на их использовании при применении в различных областях. Поэтому усовершенствованию методик изготовления компактов, а также оптимизации соотношения ИМС и различных добавок являются очень актуальными.

Результаты изучения теплопроводности образцов представлены на рис. 1 и 2. На рис. 1 представлены две серии кривых, которые представляют собой зависимость температуры внутри образца от времени его разогрева от комнатной температуры до температуры 333 и 353 К соответственно. Кривые с индексом 1 соответствуют контрольному образцу свободной засыпки металлогидрида. Кривые с индексами 2 и 3 относятся к образцам компакта 1 и компакта 2 соответственно. Прекрасно видно, что формирование компактов приводит к значительному улучшению теплопроводности металлогидридной засыпки. Время нагрева образца компакта 1 приблизительно на 30% меньше, чем у контрольного образца. У более плотного компакта 2 с добавкой нановолокон времени нагрева почти на 50% меньше, чем у контрольного образца. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о значительном увеличении теплопроводности образцов компактов, что положительно сказалось на перераспределении тепла.

Рисунок 2 демонстрирует температурные профили внутри образцов в ходе десорбции водорода. Кривая 1 соответствует контрольному образцу, кривые 2 и 3 компактам 1 и 2 соответственно. Для удобства восприятия кривые немного смещены друг относительно друга. Как видно из рисунка, резкое падение давления в рабочем сосуде при соединении с пустым буфером приводит к стремительному захлаживанию образцов на величину около 10 К в течение нескольких секунд. Затем температура релаксирует по мере установления равновесия в системе. У более плотных компактов температура опускается на большую величину, однако ее релаксация происходит заметно быстрее по сравнению с контрольным образцом. Как и в случае разогрева образцов под вакуумом, компакт 2 демонстрирует самую лучшую теплопроводность, а скорость релаксации температуры почти на 50% выше, чем у контрольного образца. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о перспективности формирования компактов для улучшения распределения тепла в системах на основе металлогидридов.

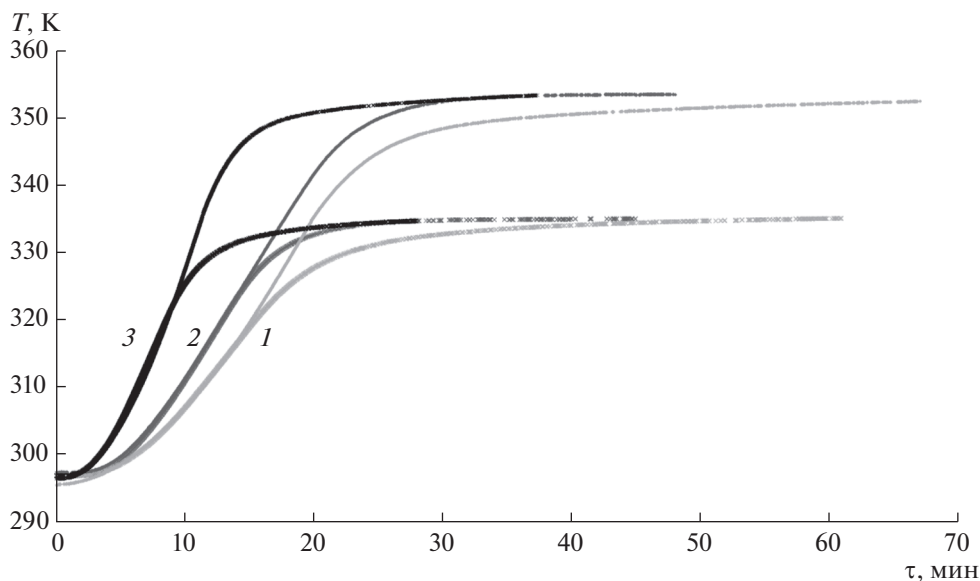


Рис. 1. Разогрев образцов в условиях вакуума.

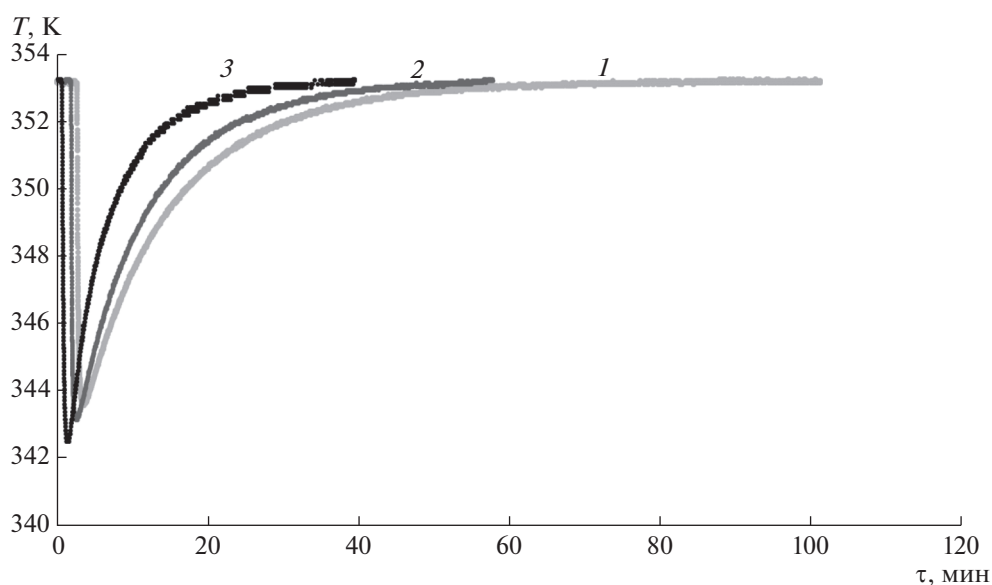


Рис. 2. Релаксация температуры при десорбции водорода.

### ВЫВОДЫ

В ходе работы были изготовлены образцы двух металлогидридных компактов на основе ИМС состава  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$  с использованием различных методик и проведено сравнение их водородсорбционных свойств и теплопроводности с контрольным образцом свободной засыпки того же сплава. Компакт 1 изготавливался методом запрессовывания порошка активированного ИМС в матрицу из пено-никеля в сухом боксе с инертной атмосферой. Степень прессования составила около 50%. Компакт 2 изготавливался на воздухе

из смеси исходного ИМС с добавлением 10% углеродных нановолокон и запрессовывался в матрицу из пено-никеля при давлении 30 МПа в течение 3 мин. Степень прессования составила около 80%. После изготовления образец проходил повторную активацию. Масса ИМС  $\text{LaNi}_{4.4}\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_{0.3}$  во всех трех образцах составляла 50 г.

Измерение РСТ-изотерм абсорбции и десорбции водорода при температурах 333 и 353 К показало заметное различие водородсорбционных свойств образцов. Формирование компактов приводило к

уменьшению емкости, увеличению гистерезиса давления и наклона плато РСТ-изотерм, что негативно сказывается на их применимости в металлгидридных устройствах. Причем негативные тенденции усиливаются с увеличением степени прессования образца. Существенная потеря емкости компакта 2 (до 25%) может быть вызвана неполной реактивацией или ухудшением диффузии внутри образца.

С другой стороны, изучение теплопроводности образцов показало перспективность компактов с точки зрения переноса тепла. Время разогрева образцов, а также время релаксации температуры в ходе десорбции водорода уменьшается при росте плотности компакта. Для компакта 1 эти времена на 25–30%, а для компакта 2 почти на 50% ниже, чем для контрольного образца свободной засыпки. Это является очень многообещающим результатом с точки зрения применения компактов в реальных устройствах.

Таким образом, технология формирования металлгидридных компактов является перспективной. Однако требуется провести большое количество исследований для поиска оптимальных методик изготовления таких материалов. Кроме того, необходимо дополнительно изучить их механическую устойчивость при длительном использовании с большим количеством циклов абсорбции–десорбции водорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-19-01738).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Табаров Ф.С., Астахов М.В., Климонт А.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2019 Т. 14. № 1–2. С. 13.  
<https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-1-2-13-18>
2. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L. et al. // Prog. Nat. Sci. 2017. V. 27. P. 3.  
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.01.008>
3. Muthukumar P., Kumar A., Raju N. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018 V. 43. P. 17753.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.157>
4. Colbe J., Ares J., Barale J. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44 P. 7780.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.104>
5. Borzenko V.I., Dunikov D.O., Malysenko S.P. // High Temperature. 2011. V. 49. P. 249.  
<https://doi.org/10.1134/S0018151X11010019>
6. Mohammadshahi S.S., Gray E.M., Webb C.J. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 3470.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.12.079>
7. Kikkides E.S., Georgiadis M.C., Stubos A.K. // Energy. 2006. V. 31. P. 2426.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.10.036>
8. Borzenko V.I., Romanov I.A., Dunikov D.O. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. P. 6086.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.052>
9. Rizzi P., Pinatel E., Luetto C. et al. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. S338.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.145>
10. Chaise A., de Rango P., Marty P. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 8589.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.07.112>
11. Khandelwal A., Agresti F., Capurso G. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35 P. 3565.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.01.076>
12. Jepsen J., Milanese C., Girella A. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 8357.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.090>