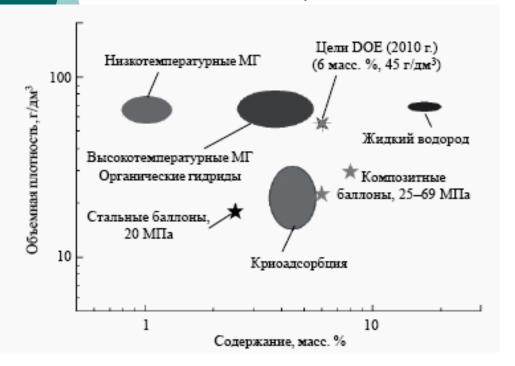
Лекция Хранение водорода в виде гидридов гр.0БМ91 Лекция к практике 23 11 2020

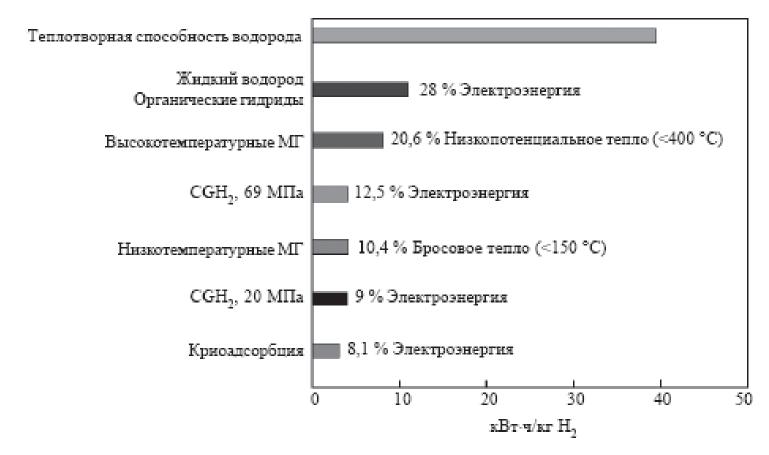
- Постановка задачи
- История вопроса
- **Тидриды** металлов
- **Тидриды** интерметаллидов

Постановка задачи

- •Проблема хранения водорода в стационарных и передвижных ВЭУ не решена.
- •Реально имеющиеся плотности хранения невысокие



Водородоемкостные показатели методов хранения водорода



Энергозатраты на реализацию методов хранения водорода

История вопроса

1866 (Philosophical Transactions of the Royal Society of London)

Грэм: "Hence palladium has taken up a large volume of gas when the temperature of the metal never exceeded 245°C," and again "1 vol. palladium held 643.3 vols. hydrogen. By the care of my zealous assistant, Mr. W.C. Roberts, the hydrogen employed in these experiments was purified to the highest degree by passing it in succession through alcohol, water, caustic potash, and tubes of 0.7 meter each, filled with broken glass impregnated with nitrate of lead, sulphate of silver, and oil of vitriol. The gas was inodorous, and burned with a barely visible flame."

Обратимая реакция водорода и палладия $Pd + H_2 \leftrightarrow PdH_{\vee}$

Гидрид палладия – не стехиометрическое химическое соединение, а метал, в котором H2 растворен в металле, атомы H находятся в пространстве между атомами Pd.

Обратимая абсорбция H2 обнаружена и в других металлах и сплавах: 1 об. Cu – 0,6 об. H2.

Другие найденные системы: Ni, Fe, Ni, Co, Cu, Pd, Pt, Rh, Pd-Pt, Pd-Rh, Mo-Fe, Ag-Cu, Au-Cu, Cu-Ni, Cu-Pt, Cu-Sn,

Нет абсорбции: Ag, Au, Cd, Pb, Sn, Zn

Гидриды интерметаллических соединений (ИМС)

ZrNiH₃ – 1956 первый гидрид ИМС в исследованиях по водородному охрупчиванию материалов для атомных реакторов.

Классические металлогидридные накопители AB_5 1966 г. Исследования по созданию сильных магнитов P3M Sm–Co Сплав $SmCo_5$: показана обратимость реакции насыщения-выделения H2 при умеренных температурах и давлениях

$$SmCo_5 + 1.25H_2 \leftrightarrow SmCo_5H_{2.5}$$

1970 Гидрид Лантана-никеля LaNi₅ – первый гидрид, в котором одна формульная единица содержит более 6 атомов Н. Обратимое насыщение – десорбция идут при комнатных температурах.

$$LaNi_5 + 3.35H_2 \leftrightarrow LaNi_5H_{6.7}$$

2000 Гидриды РЗМ типа AB_5 –использованы lzk металлогидридных батарей: анод – гидридный электрод, катод – никель.

$$AB_5H_x + xOH \rightarrow AB_5 + xH_2O + xe$$

$$NiOOH + H_2O + e^- \leftrightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$$

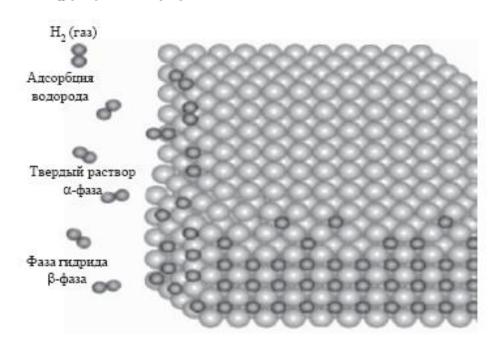
Обратимая реакция образования МГ м.б. осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла, или ИМС с газообразным водородом или электрохимичнски с водой:

$$M(TB.) + H_2(\Gamma.) \leftrightarrow MH_x(TB.) + Q,$$

 $M(TB.) + H_2O(x.) + e^- \leftrightarrow MH_x(TB.) + OH^-(x.)^*.$

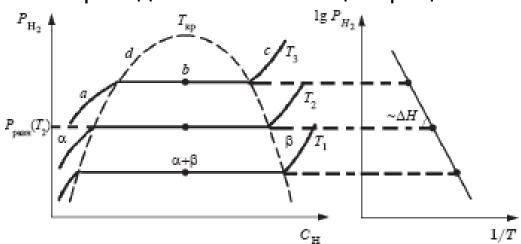
Стадии абсорбции водорода:

- 1. Транспорт молекул H2 к поверхности металла и физическая адсорбция
- 2. Диссоциация молекул и переход атомов в объем материала с образованием твердого раствора внедрения (α-фаза)
- 3. Образование гидрида (β-фаза) Концентарция Н в α-фазе мала, атомы статистически распределены по междоузлиям КР, увеличение объема 2-5 %.
- β гидрид высокое содержание Н (H/M \sim 1)



PCT (pressure - composition - temperature) - диаграмма состояния.

Изотерма давление – концентрация.



На начальном участке (а) давление как функция концентрации водорода в твердой фазе быстро возрастает. Этот участок соответствует образованию твердого α -раствора водорода в металле, растворимость водорода описывается законом Сивертса: $C_H = \kappa P^{1/2}$ ($C_H - \kappa$) концентрация водорода).

При определенных значениях давления и концентрации α-раствор становится насыщенным и дальнейшее растворение водорода приводит к образованию β-гидридной фазы по реакции:

$$M + H_2 \rightarrow MH_a + H_2 \leftrightarrow MH_B$$
.

Стадии образования гидрида: b — плато $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода. Образование β -гидрида является инвариантным равновесием и происходит при постоянном давлении. Окончание горизонтального участка соответствует полному образованию гидридной фазы. Дальнейшее повышение давления с ростом концентрации соответствует растворению водорода в гидридной фазе (участок с). Куполообразная пунктирная линия d соответствует границе двухфазной α + β -области на РСТ-диаграмме.

С повышением Т ($T_3 > T_2 > T_1$) равновесное давление ($P_{\text{равн}}$) увеличивается. Предельная концентрация водорода в α -растворе величивается, а протяженность плато уменьшается. По достижении критической температуры (T) двухфазная область исчезает.

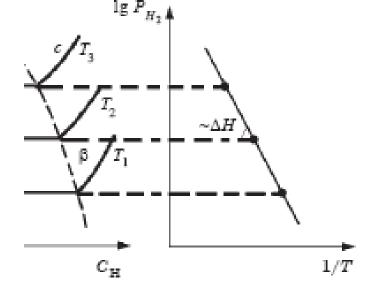
Из изотерм ОНЖОМ рассчитать термодинамические характеристики реакции взаимодействия водорода с металлами, ИМС или сплавами. При давлении ниже 100 атм значения летучести и давления водорода Если практически совпадают. принять зависящей энтальпию реакции, не температуры в узком интервале (~100 град.), тогда давление газообразного водорода над твердой фазой как функцию температуры можно описать уравнением Вант-Гоффа:

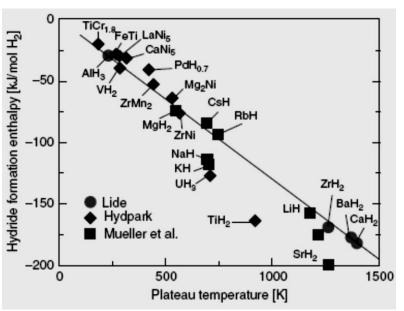
$RTlnP = \Delta H - T\Delta S$

ИЛИ

$$\ln P = A/T - B \quad (A = \Delta S/R; B = \Delta H/R).$$

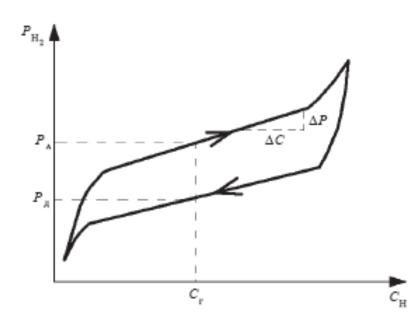
Если равновесное давление образования (разложения) гидридной фазы определять как давление в точке середины плато, то логарифмическая зависимость давления от обратной температуры имеет линейный вид. Реакция образования интерметаллического гидрида — это экзотермический процесс, тогда как разложение гидридной фазы сопровождается поглощением тепла.





Энтальпия формирования гидрида

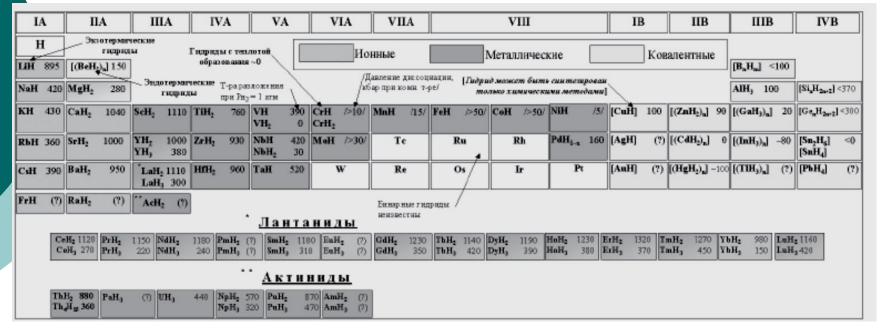
Гистерезис и наклон плато на РСТ- изотермах



Поглощение водорода протекает всегда при более высоком давлении, чем его выделение, изза остаточной пластической деформации в результате скачкообразного изменения объема металлической решетки при обратимом переходе от насыщенного α -раствора к β -гидриду. Гистерезис оценивается коэффициентом K, представляющим собой отношение логарифмов давлений абсорбции и десорбции при некоторой концентрации: $K_r = \ln(P_A/P_D)$.

Идеальные PC-изотермы имеют строго горизонтальный участок («плато») в области фазового $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения. В реальных системах абсолютная горизонтальность плато довольно часто отсутствует причем для разных типов гидридов степень отклонения от горизонтальности различна. Количественно мера отклонения («наклон плато») определяется как $K_{\mu} = d(\ln P)/d(\ln C)$.

Бинарные гидриды: MH_x



По типу химической связи гидриды бывают: Ионные, ковалентные, металлические

Ионные гидриды: соединения с ионным типом связи, в которых Н в виде иона H^- , а металл – в виде катиона M^+ . Представители: гидриды щелочных и ЩЗМ (КН, CaH_2), тригидриды РЗМ (RH_3). Синтезируются при взаимодействии металла с H2 при высоких T (>100 C) и P (до 100 атм).

Стабильны при высоких Т.

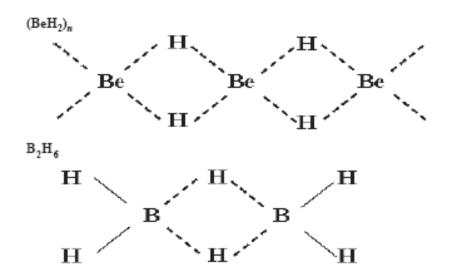
Плотность упаковки атомов М – в гидриде выше, чем в исходном металле.

Ковалентные гидриды:

Атомы М и Н связаны ковалентной связью. При взаимодействии М и Н не образуются (за исключением AIH₃)/ Получаются методами «мокрой» химии. Гидрид бериллия: при взаимодействии диметилбериллия с литийалюмогидридом в растворе диэтилового эфира

$$Be(CH_3)_2 + 2LiAlH_4 \rightarrow BeH_2 + 2LiAlH_3CH_3$$
.

Обычно это нестабильные соединения, склонные к полимеризации с образованием «мостиковых» связей



Металлические гидриды:

Н отдает свой электрон в зону проводимости металла – образуется металлический тип связи. МГ можно рассматривать как сплавы металлического водорода. МГ имеют высокую тепло- и электропроводность.

МГ образуют почти все переходные металлы.

Состав МГ нестехиометричен.

Стабильность меняется в широких пределах.

Для гидридов P3M T разложения ~ 1000 C при P=1 атм

Для гидридов 3d и 4d элементов – равновесные давления диссоциации - \sim 100 атм. При T комн.

В реальных гидридах м.б. смешанный тип связи, например ионно – ковалентный в гидриде магния.

Нестехиометрические дигидриды РЗМ – имеют металлический тип связи, приближаясь к стехиометрии RH_3 – связь R-H становится ионной.

Свойства меняются в последовательности: металл – полупроводник - диэлектрик

Кафедра ВЭПТ Технологии производства элементов водородной энергетики Гидрид Mg/MgH₂

При содержании водорода более 7,6% (масс.) и объемной плотности $(0,11 \text{ г/см}^3)$, MgH2 может быть получен прямым синтезом в приемлемых p- T-условиях. Реакция с H2 практически полностью обратима и протекает с минимальным гистерезисом. Принципиальными препятствиями на пути практического применения гидрида магния в системах хранения водорода являются высокие температуры прямой и обратной реакции, необходимость затрат большого количества энергии для компенсации эндотермического теплового эффекта реакции дегидрирования (около 75 кДж/моль H_2), что приводит к потерям почти трети от энергетической емкости всего запасенного в гидриде водорода.

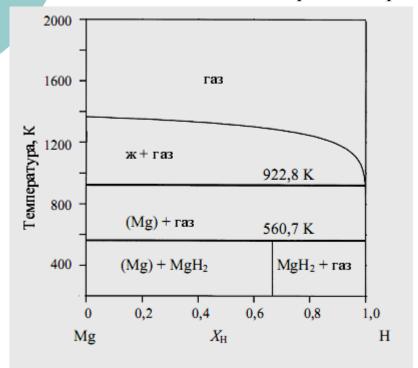
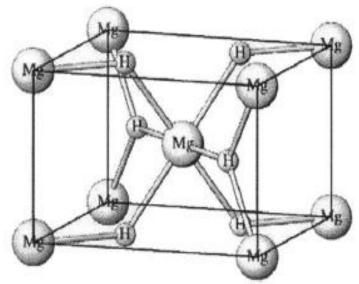
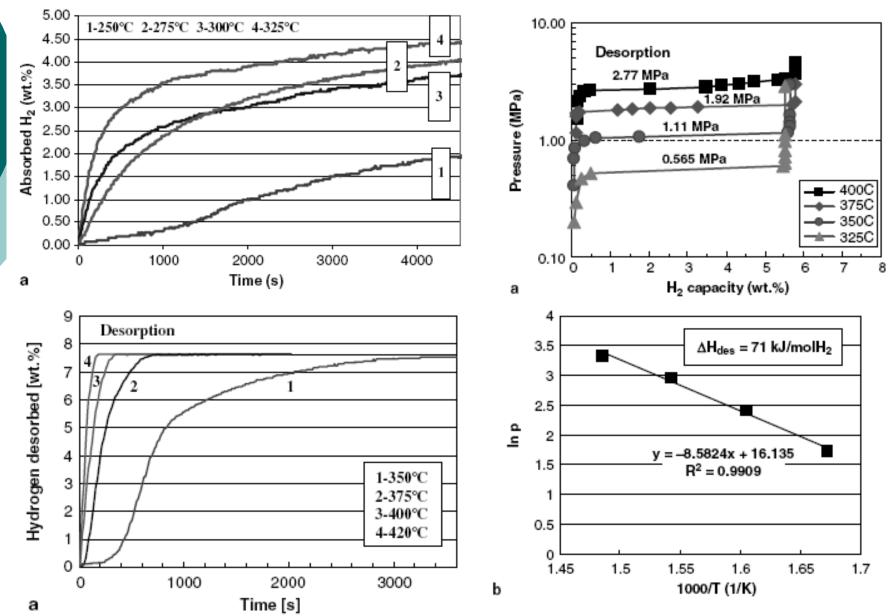


Рис. 1. Диаграмма состояния системы магний-водород при атмосферном давлении [5]



Кристаллическая структура β -фазы гидрида MgH_2



Гидриды интерметаллических соединений (ИМС)

Общая формула гидридов ИМС: $A_m B_n H_x$, где $A_m B_n$ – соединение двух и более металлов (интерметталид), по крайней мере один из которых (A) образует стабильный бинарный гидрид, а другие (B) в обычных условиях с H не взаимодействуют.

Гидридообразующие ИМС классифицируют по соотношению m/n. Практическое значение имеют: AB_5 (CaCu₅), AB_2 (фазы Лавеса), AB (CsCl), A_2B (B_2Al).

В соединениях AB₅ A – P3M и Ca, в AB2 и AB – элементы подгруппы титана, с соединениях A2B – магний. Компонент B – переходные металлы (Fe, Co, Ni, Mn, Cr...)

В зависимости от температуры, при которой равновесное давление разложения гидридной фазы составляет приблизительно 1 атм, гидриды ИМС подразделяются, с точки зрения их практического применения, на **низкотемпературные** 250—370 К и высокотемпературные > 370 К.

К первой группе относятся интерметаллические соединения и сплавы типа AB_5 , AB_2 (A=Ti) и FeTi. Ко второй группе относятся сплавы магния, AB_2 (A=Zr).

Для практического использования бинарные интерметаллические соединения не всегда пригодны для целей аккумулирования водорода, т.к. значения равновесного давления поглощения или выделения водорода не удовлетворяют условиям конкретной технической задачи.

Получение соединений с необходимыми свойствами достигается при использовании тройных и более сложных составов, т. е. путем замены одного или нескольких компонентов другими металлами. Такая замена в пределах одного структурного типа интерметаллида позволяет плавно изменять равновесное давление, не меняя сорбционную емкость.

Особенности систем ИМС—Н2:

- высокое массовое содержание водорода в гидриде (масс. %);
- экзо (эндо)-термичность реакции абсорбции (десорбции) изотопов водорода;
- изменение объема металлической матрицы в процессе абсорбции десорбции водорода;
- обратимая и селективная абсорбция водорода;

Области практического применения гидридов ИМС:

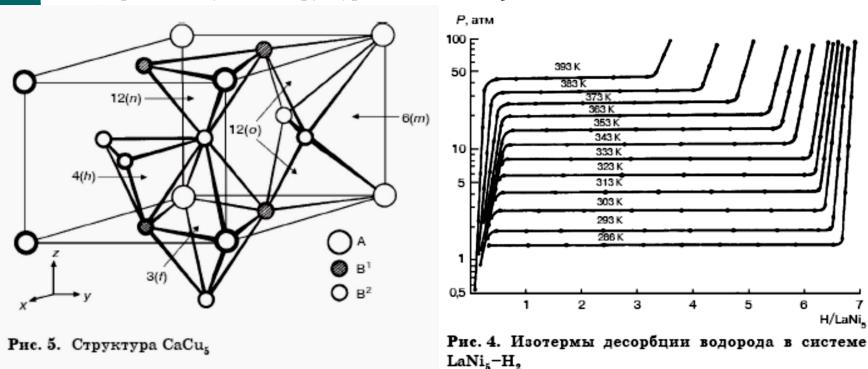
- Стационарное хранение водорода.
- Мобильное хранение и транспорт водорода.
- Гидридные компрессоры.
- Геттеры водорода, отделение и очистка водорода.
- Разделение изотопов водорода.
- .Тепловые насосы и рефрижераторы.
- Гидридное диспергирование.

Различные способы хранения водорода

Способ хранения	Удельная емкость			Рабочая тем-	Давление,
Спосоо хранения	кгН ₂ -дм ⁻³	кВт-ч·кг ⁻¹	кВтч·дм ⁻³	пература, К	МПа
Жидкий	71	33,3	2,36	20,4	0,1-0,4
Газ в стальном баллоне	9–18	33,3	0,15-0,3	210–330	10-20
Газ в армированном алюминиевом баллоне	9–18	33,3	0,15-0,3	210–330	10–20
Газ в баллоне из композиционных материалов	18	33,3	0,3	210–330	20
Гидриды Низкотемпературные Высокотемпературные	96 81–101	0,58 1,05–2,3	3,2 2,7–3,4	>260 >500–600	0,1-3 0,1-3

Сплавы АВ5-типа

Большинство ИМС-абсорбентов водорода типа AB_5 (A — P3M, Ca; B — 3d-переходный металл) кристаллизуется в структурном типе $CaCu_5$.



Водород занимает тетраэдрические пустоты 4(h), 6(m), 12(n) и 12(o).

В единице объема $LaNi_5H_{6,5}$ содержится в 1,5 раза больше водорода, чем в жидком H2. При низких температурах или высоких давлениях состав гидрида приближается к $LaNi_5H_9$, т. е. концентрация водорода соответствует значению, при занятии водородом 6 тетраэдрических и 3 октаэдрических пустот.

На начальном этапе исследования в качестве А-компонента использовали индивидуальные РЗМ, сейчас разработки основаны на более дешевом промежуточном продукте промышленного получения РЗМ — мишметалле (содержит 40-50% Се, 20-25% La, 15-17% Nd и 8-10% других элементов, до 5 % Fe и .0.1-0.3% Si). Варьируя составом В-компонента, частично замещая никель кобальтом, железом, алюминием, марганцем, кремнием, оловом и т. д., создают сплавы — абсорбенты водорода со структурой СаСи₅ с необходимыми технологическими характеристиками.

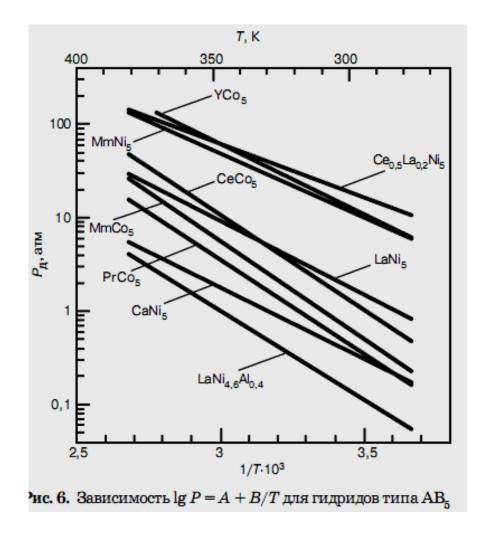
Принципы образования наиболее вероятных структур гидридов интерметаллических соединений:

- 1. Позиции металлической подрешетки исходного соединения, занимаемые атомами Н при образовании гидридов, представляют собой тетраэдрические пустоты радиусом более 0,4А.
- 2. Межатомные расстояния М-Н в структурах гидридов ИМС близки к расстояниям в структурах бинарных гидридов, не превышая при этом значения соответствующего радиуса металла М плюс 0,2-0,3A.
- 3. Межатомные расстояния Н-Н не должны быть существенно меньше 1,8-2,0А.
- 4.Пустоты, имеющие в своей огранке наибольшую часть атомов металла А, имеющего высокое сродство к водороду, заполняются в первую очередь.
- 5. Чем больше расстояние между смежными атомами М, входящими в огранку пустот, по сравнению с суммой их атомных (металлических) радиусов, тем более вероятно внедрение атомов Н в данные пустоты.

Типичные значения увеличения объема элементарной ячейки при образовании интерметаллических гидридов варьируются в пределах от 10-15 до 20-25 %.

18

Помимо высокой концентрации водорода в гидридах (до 1,5 масс. %), полезным практическим свойством ИМС АВ, «прогнозируемость» оказалась характеристик термодинамических гидридов. Для этого ряда изоструктурных соединений установлены зависимости, в большинстве своем линейные, энтальпии образования и давления диссоциации гидридной фазы от объема элементарной ячейки ИМС, объема междоузлий, межатомных расстояний. Это позволило создать спектр сплавов — абсорбентов разной стабильностью водорода соответствующих гидридов, давлением диссоциации от 0,1 до 50 атм при комнатной температуре.



Особенностью ИМС со структурой СаСи, области является наличие них гомогенности, соответствующей составам формулы $AB_{4.8-5.4}$. общей Увеличение содержания компонента В в области гомогенности приводит к росту давления диссоциации гидридной фазы, что дает свойств возможность регулирования материалов.

Важным практическим свойством ИМС типа АВ₅ является высокая стойкость по отношению к примесям, содержащимся в водороде. Следы кислорода и влаги, всегда В TOM или ином количестве присутствующие В водороде, при проведении многократных циклов «абсорбция — десорбция» водорода не отравляют активную поверхность ИМС, а приводят к постепенному уменьшению водородоемкости вследствие образования оксидов металлов.

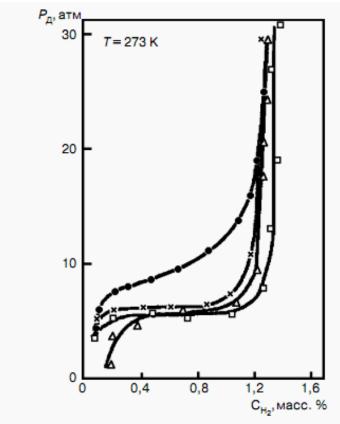


Рис. 7. Зависимость равновесного давления от концентрации водорода при различных значениях избытка мишметалла в системах MmNi $_{5\pm\delta}$ -H $_2$: \bullet — 1 % Mm; \times — 5 % Mm; \square — 10 % Mm; \triangle — 15 % Mm (избыток в шихте)

Фазы Лавеса

Представители группы интерметаллических соединений, состав которых выражается общей формулой AB_2 , были описаны Фриауфом и Лавесом и получили название фаз Лавеса. Главное условие их образования — компоненты должны быть типичными металлами с соотношением атомных радиусов $r_A/r_B = 1,04...1,68$. Фазы Лавеса — одна из наиболее многочисленных групп интерметаллических соединений и среди них было обнаружено большое число таких, которые способны образовывать гидридные фазы.

Увеличение размеров элементарной ячейки Достигает 25%, но исходная структура сохраняется

Свойства некоторых гидридов бинарных и тернарных фаз Лавеса

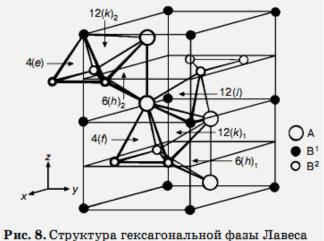
Гидрид	H/AB ₂	Содержание водорода масс. %	Объемная плотность, г·см ⁻³	Источник
ZrCr ₂	4,1	1,9	0,11	[14]
ZrV_2	4,8	2,4	0,125	[16]
ZrMo ₂	4,0	1,4	0,06	[17]
ZrFe ₂	0,2	0,01	~ 0	[14]
ZrCo ₂	0,3	0,07	~ 0	[14]
ZrMoFe	3,0	1,2	0,07	[14]
$ZrV_{1,5}Al_{0,5}$	3,5	1,6	0,084	[16]
ZrVAl	2,3	1,2	0,06	[16]
ZrVFe	4,5	2,0	0,116	[16]
ZrVCo	4,5	2,0	0,122	[16]
ZrVNi	2,9	1,4	0,086	[16]
$ZrV_{0,5}Ni_{1,5}$	3,0	1,1	0,076	[16]
ZrVCu	4,2	1,9	0,114	[16]
ZrVNb	5,7	2,3	0,133	[16]
ZrMoCr	3,0	1,0	0,071	[18]
TiCr _{1,9} Al _{0,1}	1,7	1,1	0,061	[19]

Водород располагается в тетраэдрических пустотах, в огранку которых максимальный вклад вносят атомы активного к водороду компонента А (титана и циркония) $[A_2B_2]$. В случае наиболее богатых водородом составов, например ZrVNbH_{5.7}, ZrVFeH_{4.5}, ZrVCoH_{4.5}, возможно заполнение водородом и пустот [АВ₃]. Пустоты, образованные только неактивным к водороду компонентом $[B_4]$, остаются не занятыми.

Размер больше пустоты должен быть 0.4 межатомные расстояния металл минимальные водород 0,2—0,3 А, кратчайшее расстояние водородводород не меньше 1,8—2,1 А.

Эти ограничения проявляются в том, что атомы водорода не могут одновременно находиться тетраэдрических пустотах, имеющих общую грань. Предельный состав гексагональной гидридной фазы соответствует формуле АВ₂Н_{6 3}.

Многообразие двойных металлических систем, в которых обнаружено существование фаз Лавеса, получать позволяет путем смешения многокомпонентные композиции, металлические водородсорбционные свойства которых плавно изменяются с изменением соотношения атомов А и В, что приобретает особо важное значение с прикладной точки зрения.



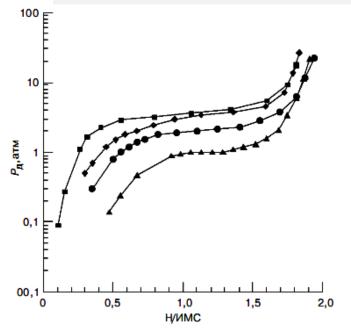


Рис. 9. Изотермы десорбции водорода при 293 К в системах: ullet — ${
m TiMm}_{1,31}{
m V}_{0,07}$ - ${
m H}_2$; llet — ${
m TiMm}_{1,43}{
m V}_{0,43}$ - H_2 ; $\blacktriangle - TiMm_{1.2}V_{0.3} - H_2$; $\blacklozenge - TiMm_{1.4}V_{0.7} - H_2$

Низкотемпературные МГ: имеющие равновесное давление водорода выше атмосферного при температурах до $100\,^{\circ}$ С. (AB_5 , AB_2 , AB), псевдобинарные гидриды некоторых ОЦКсплавов на основе ванадия и системы Ti-Cr. Характерны низкие ($Q<45\,$ кДж/моль H_2) тепловые эффекты реакции, высокие скорости сорбции/десорбции водорода при давлениях, близких к атмосферному, и температурах порядка комнатной. Перспективны для систем компактного и безопасного хранения водорода, характеризующихся простотой эксплуатации, технологической гибкостью и низкими энергозатратами. Но имеют низкую водородоемкость: $1,5-2\,$ масс. %, а потенциальный максимум 2,5-3%.

Высокотемпературные МГ: сплавы и интерметаллиды на основе магния. Они имеют более высокую, чем низкотемпературные металлогидриды, водородоемкость — до 7,6 масс. % для MgH_2 . Но скорость абсорбции/десорбции водорода медленная.

Абсорбция и десорбция водорода, могут протекать только при повышенных Т (250-350 °C).

Характеризуются высокими энергозатратами на обеспечение процессов выдачи и приема водорода как из-за более высокого (примерно в два раза, чем у низкотемпературных гидридов) теплового эффекта реакции, так и вследствие необходимости поддерживать повышенную температуру.

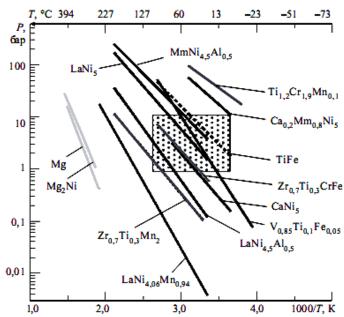


Рис. 12. Зависимости равновесного давления от температуры для некоторых гидридов. Выделенная область $(P=1...10 \text{ бар}, T=0...100 ^{\circ}\text{C})$ соответствует типичным требованиям к эксплуатационным параметрам систем хранения водорода. — бинарные и A_2B (на основе Mg); — бинарные (на основе V); — AB_5 (на осн. P3M); — AB_6 (на осн. Ti, Zr); ···· — AB (на основе Ti)



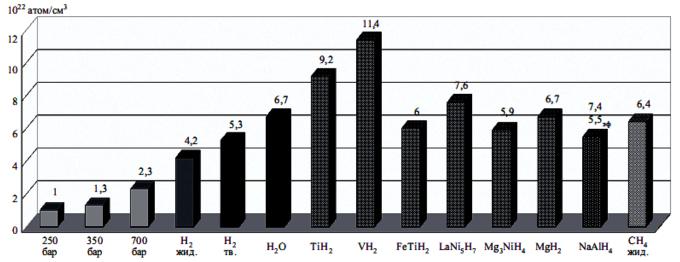
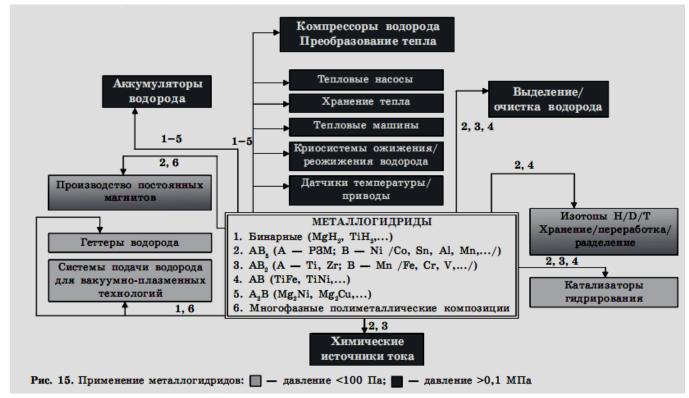


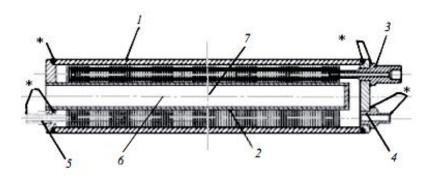
Рис. 14. Плотность атомов водорода в различных средах



Устройство МГ накопителя водорода

Порошкообразные слои МГматериалов имеют низкий коэффициент теплопроводности (до 1-2Вт.м/К), и теплоперенос является основным фактором, лимитирующим динамику абсорбции/десорбции водорода.

Для увеличения скорости процессов (характерное время менее 10-15 мин) полость засыпки порошка ДЛЯ металлогидрида должна иметь размер (расстояние теплопереноса) не более 5-6 мм. При больших размерах слоя гидрида обычно используют пористые матрицы высокотеплопроводного ИЗ металла, теплообменники внутренние либо комбинации. Увеличение эффективной теплопроводности слоя может быть достигнуто также созданием композиционных металлогидридных материалов путем их компактирования с высокотеплопроводным связующим.



Один из торцевых фланцев контейнера имеет штуцеры для приема и выдачи Н2 3, а также ДЛЯ загрузки порошка таллогидрида 4. Штуцер выполнен как одно целое с трубчатым фильтрующим элементом на основе пористой нержавеющей стали (размер ячейки менее 5 мкм). противоположном торцевом предусмотрен ввод датчика температуры слоя гидрида 5, а также полость для нагрева Для нагрева используют трубчатый электронагреватель; охлаждение -обдувом корпуса потоком воздуха.

Плотность засыпки порошка МГ - 35-50 % истинной плотности не содержащего H2 материала. При более высоких плотностях засыпки увеличение объема материала при образовании гидрида может вызвать деформацию и разрушение корпуса контейнера.





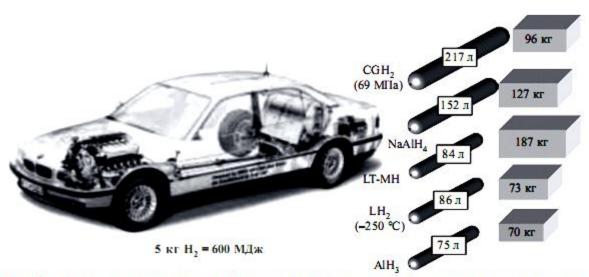


Рис. 21. Объемные и весовые показатели различных методов хранения водорода как автомобильного топлива