

HYDROGEN STORAGE ALLOYS AND THEIR HYDROGEN REVERSIBLE SORPTION CAPABILITY

Vlasov N.M., Solovev A.I., Fedik I.I., Chernikov A.S.*

The Federal State Unitary Enterprise Scientific Research Institute. Science and Production Association
Luch. 24, Zheleznodorozhnaya, Podolsk, 142100, Russia

Introduction

The intermetallic compounds capable to absorb reversibly hydrogen at room temperature and pressure near atmospheric are considered as promising materials for use as hydrogen storage materials. Various model approximations are used to find general relationships in the process of hydrogen "absorption - desorption" by intermetallic compounds. However, any theoretical model has the limited range of application and cannot adequately describe observable experimental dependences [1, 2].

The main attention in the report is given to intermetallic compounds frontier on reversible accumulation of hydrogen atoms. Hydrogen capacity of compounds is compared to those of metal hydrides. Regularities of "absorption - desorption" behaviour with change of compound constituents are discussed with attraction of the general physical positions. The special attention is given to compounds, where RE enters into their composition, as well as compounds based on magnesium - the most acceptable material for hydrogen storage application.

Results and discussion

Intermetallic compounds include, as a rule, two types of metals: hydride forming (Ti, Mg, Zr, RE, etc.) and catalysts (Ni, Cr, Fe, Mn, etc.). Partial substitution of one element by others is possible by alloying. It results in essential change of hydrogen capacity of compounds during absorption and also in hydrogenation conditions (temperature and pressure) and kinetics (rate of interaction with hydrogen). Interaction of metals in a

composition of compounds only softens conditions of hydride formation. But limiting capability of compounds on reversible absorption of hydrogen should not exceed capability of metals.

Crystal structure of metal undergoes essential changes during interaction with hydrogen; BCC=>FCC transition takes place more often. Crystal structure of intermetallic compounds practically does not vary and relative position of atoms in a hydride phase, as a rule, is identical to initial state. Essential feature of intermetallic compounds is presence of various types of spaces for hydrogen atoms location. It is found that H - H distances in intermetallic compounds and binary hydrides, as a rule, are identical; hence, they can not contain more reversible hydrogen atoms than metals. It is observed experimentally that for all metals and intermetallic compounds distance between hydrogen atoms is approximately the same - 2Å, and that is just this distance determines limiting hydrogen capacity both of metals, and intermetallic compounds.

Rare earth elements generally have identical electronic structure and insignificantly differ in lattice parameters. All these elements interact well with hydrogen forming the systems like RH₂, RH₃, where R - rare earth element. As to limiting hydrogen capacity of intermetallic compounds based on RE, it depends, in general, on minimum distance between hydrogen atoms and, basically, cannot exceed hydrogen capacity of binary hydrides.

Application of based on the magnesium intermetallic compounds for hydrogen storage

* Fax (0967) 63-70-97. E-mail: chemikov@sialuch.ru

is caused by its small atomic weight and low density that allows to achieve high weight percentage of hydrogen (7.6 % in MgH_2). Magnesium-based compounds, such as MgNi_2 , MgFe_2 , etc., allow to accumulate hydrogen up to 3 wt. %. Sometimes magnesium is considered in a combination with rare earth elements, for example, LaMg_{12} , $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{12}$, etc. which are capable to accumulate about 6 wt. % of hydrogen at 325 0C and pressure from 5 to 30 atm. However, all these compounds maximum hydrogen capacity does not exceed that of binary hydrides. So, for example, during hydrogen absorption by LaMg_{12} system systems LaH_3 and MgH_2 are formed, that is hydrogenolysis reaction takes place.

Conclusions

Limiting reversible hydrogen capacity of intermetallic compounds is comparable to binary hydrides and depends on deformation interaction of hydrogen atoms. The maximum reversible accumulation of atoms of hydrogen by metals and intermetallic compounds does not exceed two atoms of hydrogen per one atom of metal.

References

1. Semenenko K.N., Burnashova V.V., Verbetskiy V.N. Doklady AS USSR, vol 270, No. 6, pp. 1404-1408.
2. Semenenko K.N., ЯРТЫСЬ В.А., Burnashova V.V., Doklady AS USSR, vol 245 No. 5, pp. 1127- 1130.

Сплавы – накопители водорода и их предельные возможности по обратимой сорбции водорода

Власов Н.М., Соловей А.И., Федик И.И., Черников А.С.*

Федеральное Государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «Луч»
24, Железнодорожная ул., г. Подольск, 142100, Россия

Введение

Интерметаллические соединения, способные обратимо поглощать водород при комнатной температуре и давлениях, близких к атмосферному, рассматриваются как перспективные материалы для использования в качестве аккумуляторов водорода. Для установления общей закономерности процесса «абсорбция-десорбция» водорода в интерметаллических соединениях привлекаются различные модельные представления. Однако любая теоретическая модель имеет ограниченную область применения и не может адекватно описывать наблюдаемые экспериментальные зависимости [1, 2].

В данной работе главное внимание уделено предельным возможностям интерметаллических соединений по обратимому накоплению атомов водорода. Водородная емкость соединений сопоставляется с таковой для гидридов металлов. С привлечением общезначимых положений обсуждаются закономерности изменения условий «абсорбция-десорбция» при изменении компонентов соединений. Особое внимание уделено соединениям, в состав которых входят редкоземельные элементы, а также соединения на основе магния – наиболее приемлемые для практического применения в качестве аккумуляторов водорода.

Результаты и обсуждение

Интерметаллические соединения состоят, как правило, из металлов двух типов: гидридообразующих (Ti, Mg, Zr, РЗМ и др.) и катализаторов (Ni, Cr, Fe, Mn и др.). Допускается частичная замена одних элементов другими в виде легирования. Это приводит к существенному изменению абсорбционной емкости

соединений, а также условий гидрирования (температуры и давления), кинетики (скорости взаимодействия с водородом). Взаимодействие металлов в составе соединений всего лишь смягчает условия образования гидридов. Предельные же возможности соединений по обратимому накоплению водорода не должны превышать возможности металлов.

При взаимодействии с водородом кристаллическая структура металла претерпевает существенные изменения, чаще всего происходит переход ОЦК→ГЦК. В интерметаллических соединениях кристаллическая структура практически не меняется и взаимное расположение атомов, как правило, идентично в гидридной фазе и в исходном состоянии. Существенной особенностью интерметаллидов является наличие различных типов пустот для размещения атомов водорода. Установлено, что расстояния Н – Н в интерметаллических соединениях и бинарных гидридах, как правило, одинаковы и, следовательно, они не могут обратимо разместить больше водорода, чем металлы. Для всех металлов и интерметаллидов экспериментально наблюдается примерно одинаковое расстояние между атомами водорода - 2Å , именно это расстояние и определяет предельные возможности, как металлов, так и интерметаллидов по накоплению атомов водорода.

Редкоземельные элементы в большинстве имеют идентичное электронное строение и незначительно отличаются параметрами кристаллической решетки. Все эти элементы хорошо взаимодействуют с водородом путем образования систем типа RH_2 , RH_3 , где R – редкоземельный элемент. Что касается предельных возможностей интерметал-

* факс (0967) 63-70-97. E-mail: chemikov@sialuch.ru

лических соединений на основе редкоземельных элементов по накоплению водорода, то они определяются, в основном, минимальным расстоянием между атомами водорода и, в принципе, не могут превышать водородную емкость бинарных гидридов.

Применение интерметаллических соединений на основе магния для абсорбции водорода обусловлено его малой атомной массой и низкой плотностью, что позволяет получать высокое процентное (по массе) содержание водорода (7,6 % для MgH_2). Соединения на основе магния, такие как $MgNi_2$, $MgFe_2$ и др., позволяют накапливать водород до 3 мас.%. Иногда рассматривают магний в сочетании с редкоземельными элементами, например, $LaMg_{12}$, $La_{0,9}Ca_{0,1}Mg_{12}$ и др., которые способны накапливать до 6 % мас. водорода при 325 °С и давлении от 5 до 30 атм. Однако во всех этих соединениях предельное накопление водорода не превышает бинарные гидриды. Так, например, при абсорбции водорода системой $LaMg_{12}$ образуются системы

LaH_3 и MgH_2 , то есть протекает реакция гидрогенолиза.

Выводы

Предельные возможности интерметаллических соединений по обратимому накоплению атомов водорода сопоставимы с бинарными гидридами и определяются деформационным взаимодействием атомов водорода. Максимальное обратимое накопление атомов водорода в металлах и интерметаллидных соединениях не превышает двух атомов водорода на один атом металла.

Литература

1. Семененко К.Н., Бурнашева В.В., Вербецкий В.Н. Доклады АН СССР, Т245 (5) 1404-1408.
2. Семененко К.Н., Яртысь В.А., Бурнашева В.В. Доклады А.Н. СССР, Т 245 (5) 1127-1130.