

METAL HYDRIDE HYDROGEN ACCUMULATORS ON THE BASIS OF ALLOYS OF MAGNESIUM AND RARE-EARTH METALS WITH NICKEL

B.P.Tarasov, S.N.Klyamkin¹, V.N.Fokin, D.N.Borisov, E.I.Gusachenko, N.A.Yakovleva¹,
D.V.Schur² and S.P.Shilkin

Institute of Problems of Chemical Physics of Russian Academy of Science,
Chernogolovka 142432, Moscow Region, Russia

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow 117000, Russia

²Institute for Problems of Material Science of National Academy of Sciences of Ukraine,
Kiev 03142, Ukraine

Introduction

The reversible hydrogenation of the intermetallic compounds (IMC) and alloys on the basis of rare-earth metals (RE), titanium zirconium, vanadium and 3-d transition metals is one of widely used solution methods for the problem of hydrogen storage [1,2].

As to their hydrogen capacity, availability and cost, magnesium alloys can fit into the modern requirements to the metal hydride systems. As materials for metal hydride hydrogen accumulators, the most attractive among them are two-phase alloys Mg–Ni and three-phase alloys Mg–(La,Ce)–Ni in the region of ternary eutectic Mg–Mg₂Ni–(La,Ce)₂Mg₁₇. These alloys have hydrogen sorption capacity more than 5 wt.% [3,4].

The usage of magnesium alloys for hydrogen storage is often connected with the difficulties conditioned by the low heat conductivity of the powdered hydride phases. It causes the local overheating and sintering, that results in the losses of significant quantity of the material from the working cycle.

In this work we propose to use the compositions obtained by mechano-chemical treatment of the mixture of 90 wt.% of the powders of hydride phases of Mg–Ni–Mm eutectic alloys and 10 wt.% of La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ based hydrogen activators as a working material for the metal hydride hydrogen accumulators. Mm denotes michmetal that is the commercial mixture of rare earth metals.

Experimental

According to the data of X-ray and chemical analyses, the La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ alloy is crystallized in the hexagonal syngony with lattice periods a=0.5015 and c=0.3987 nm; the alloy 72% Mg–8% Mm–20% Ni consists of the ternary eutectic containing Mg, Mg₂Ni and Mm₂Mg₁₇.

The microphotographs of the latter alloy testify to its high homogeneity and dispersity.

The characteristics of the La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ –

H₂ system are presented in the Fig.1 and Fig.2. It can be concluded that the temperature dependence of hydrogen equilibrium pressure in the region of the $\alpha \leftrightarrow \beta$ phase transition follows the equation $\lg P_{H_2} = 5.95 - 1690/T$, and the heat of formation is equal to $\Delta H = -30$ kJ/mole H₂.

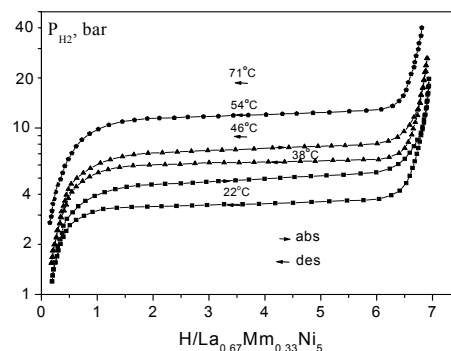


Fig.1. Isotherms of sorption (→) and desorption (←) in the La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ – H₂ system

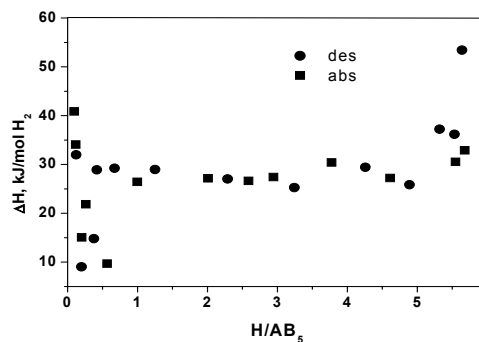
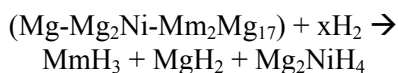


Fig.2. Differential enthalpies of formation and decomposition in the La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅–H₂ system

The disperse analysis of La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ powders after carrying out 5 H₂ absorption ↔ desorption cycles testifies that the cross diameter of 90 wt.% of the particles is within the interval 4– to 15 μm.

Hydrogen interaction with initially powdered (particle size < 2 mm) Mg–Mm–Ni alloys in the region of ternary eutectic, at the temperature of 250–300°C and the pressure of 3–5 MPa, results in the formation of the mixture of three hydrides:



The maximum hydrogen sorption capacity of such a composition is 5.5 wt.%. The presence of the disperse eutectic structure and synergetic influence of RE and Ni allow one to reduce the hydrogenation temperature and such a manner to avoid the negative influence of sintering process which is a feature of Mg-containing powders.

Fig.3 shows the hydrogen absorption and desorption isotherms at 573–623 K where two “plateaux” corresponding to phase transitions $\text{Mg}_2\text{Ni-H}_2$ ($\Delta H = -65$ kJ/mole H_2) and Mg-H_2 ($\Delta H = -75$ kJ/mole H_2) are observed.

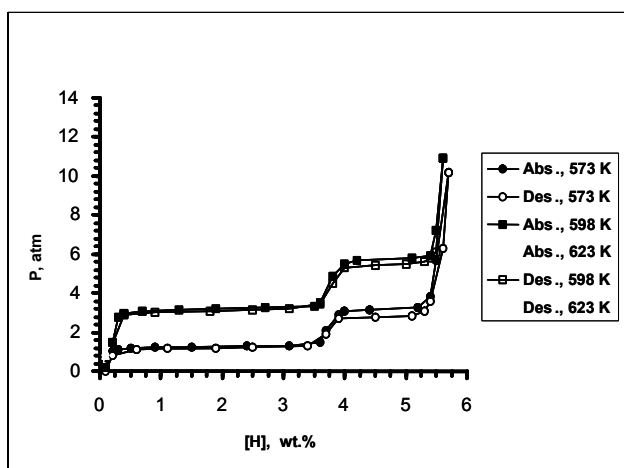


Fig.3. Sorption and desorption isotherms in the {Mg-Mm-Ni} – H_2 system.

The disperse analysis after 5 H_2 sorption \leftrightarrow desorption cycles testifies that 90 wt.% of the powder contains the particles 20–200 μm in diameter (Fig.4).

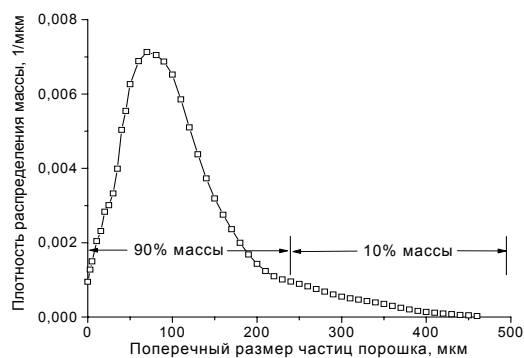


Fig.4. The mass distribution of the particles of hydride phases of (Mg-Mm-Ni) alloy on diameter

By planetary-mill treatment of the mixtures of 90 wt.% of the hydrided magnesium alloy and 10 wt.% of $\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5\text{H}_x$ the homogeneous high-disperse compositions are obtained. These compositions after dehydrating quickly interact

with hydrogen.

On the basis of $\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5$ and Mg-Mm-Ni several types of the metal-hydride hydrogen accumulators (Fig.5, Table 1) have been made.



Fig.5. A general view of two types of the hydrogen accumulators.

Table 1. The performances of hydrogen accumulators:

Performance	Left-side	Right-side
Hydrogen capacity, l	250	2500
Alloy composition	Mg-Mm-Ni	$\text{La}_{0.67}\text{Mm}_{0.33}\text{Ni}_5$
Alloy weight, kg	0.4	15
Working pressure range, MPa	0.3-5	0.1-0.3
Working temperature range, °C	10-100	250-300
Heating-cooling system	Electric	Water
Total weight, kg	3	40

This work has been supported by Russian Foundation of Fundamental Research, the Program of the Inorganic Materials Chemistry Division of the Russian Academy of Sciences, and the Government of Moscow Region.

References

- Antonova M.M. Magnesium compounds – hydrogen accumulators (Preprint). IPMS, Kiev, 1993, 41pp.
- Schwarz RB. Hydrogen storage in magnesium-based alloys. MRS Bulletin 1999;24(11):40-44.
- Verbetsky VN, Klyamkin SN. Interaction of magnesium alloys with hydrogen. Pergamon: Hydrogen Energy Progress VII 1988;2:1319-1342.
- Tarasov B.P., Fokin V.N., Klyamkin S.N., Antonova M.M. and Scur D.V. Hydrogen storage in magnesium alloys. Proc. VII Int. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides” 2001:98-101.

МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ МАГНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИКЕЛЕМ

Б.П.Тарасов, С.Н.Клямкин¹, В.Н.Фокин, Д.Н.Борисов, Е.И.Гусаченко, Н.А.Яковлева¹,
Д.В.Щур², С.П.Шилкин

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка Московской обл., Россия

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

²Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины

Введение

Обратимое гидрирование интерметаллических соединений (ИМС) и сплавов на основе редкоземельных металлов (РЗМ), титана, циркония, ванадия и 3-d переходных металлов является одним из широко исследуемых способов решения проблемы аккумулирования водорода [1,2].

По величине водородной емкости, доступности и стоимости сплавы магния могут удовлетворять современным требованиям, предъявляемым к металлгидридным системам. Из них наиболее привлекательными в качестве материала для металлгидридных генераторов водорода являются двухфазные сплавы Mg-Ni и трехфазные сплавы Mg-(La,Ce)-Ni в области тройной эвтектики Mg-Mg₂Ni-(La,Ce)₂Mg₁₇. Эти сплавы обладают водородсорбционной емкостью более 5 масс.% [3,4].

При использовании сплавов магния для аккумулирования водорода часто возникают затруднения, связанные с низкой теплопроводностью порошков гидридных фаз, вызывающие локальный перегрев и спекание, что приводит к выводу значительной массы материала из рабочего цикла.

В данной работе нами в качестве рабочего материала для металлгидридных аккумуляторов водорода предлагается использовать композиции, полученные механохимической обработкой смеси 90 масс.% порошков гидридных фаз эвтектических сплавов Mg-Ni-Mm и 10 масс.% активаторов водорода на основе La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ (Mm – мишметалл, промышленная смесь редкоземельных металлов).

Экспериментальная часть

По данным рентгенофазового и химического анализов сплав состава La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ кристаллизуются в гексагональной сингонии с периодами решеток a=0.5015 и c=0.3987 нм, сплав состава 72% Mg– 8% Mm– 20% Ni состоит из тройной

эвтектики, состоящей из Mg, Mg₂Ni и Mm₂Mg₁₇.

Микрофотографии последнего сплава свидетельствуют о ее высокой однородности и дисперсности.

На рис.1 и 2 представлены характеристики системы La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ – H₂. Из них следует, что зависимость равновесного давления водорода в области фазового перехода α↔β от температуры подчиняется уравнению: lgP_{H2}=5.95-1690/T, а теплота образования равна ΔH= -30 кДж/моль H₂.

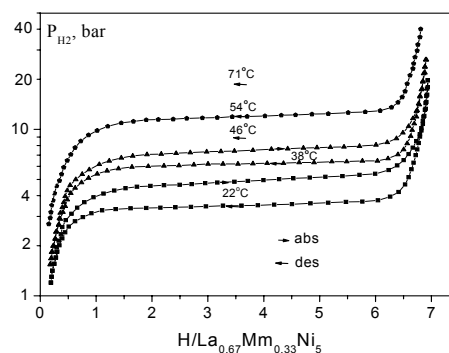


Рис.1. Изотермы сорбции (→) и десорбции (←) в системе La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ – H₂

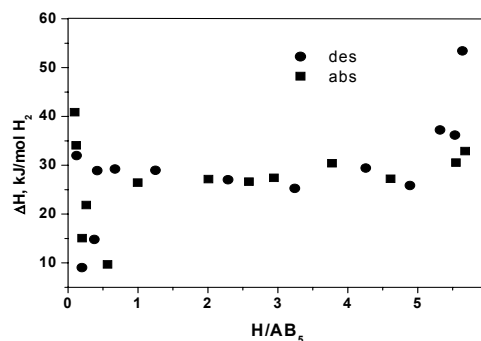
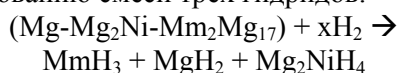


Рис. 2. Дифференциальные энтальпии образования и разложения в системе La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅-H₂

Дисперсный анализ порошков La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ после проведения 5 циклов «абсорбция ↔ десорбция H₂» свидетельствует, что поперечный размер 90 масс.% частиц находится в интервале 4-15 мкм.

Взаимодействие водорода со сплавами Mg–Mm–Ni в области тройной эвтектики,

предварительно измельченных до частиц размером менее 2 мм, при температурах 250-300°C и давлении водорода 3-5 МПа приводит к образованию смеси трех гидридов:



Максимальная водородсорбционная емкость такой композиции составляет 5.5 масс.%. Наличие дисперсной эвтектической структуры и синергетическое влияние РЗМ и Ni позволяют снизить температуру гидрирования и тем самым устранить негативное влияние процесса спекания, характерное для Mg-содержащих порошков.

На рис.3 представлены изотермы абсорбции и десорбции водорода при 573-623К, на которых наблюдаются 2 «плато», соответствующие фазовым переходам Mg₂Ni-H₂ с ΔH= -65 кДж/моль H₂ и Mg-H₂ с ΔH= -75 кДж/моль H₂.

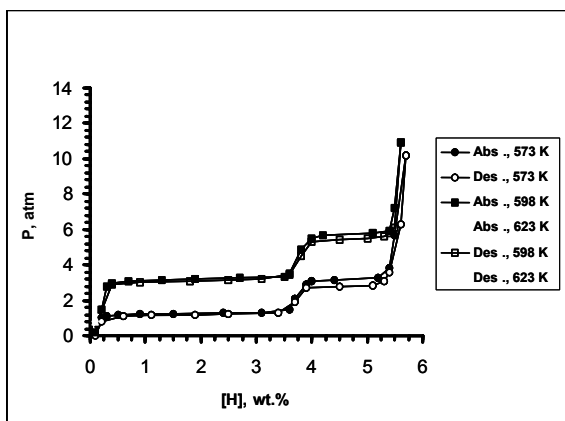


Рис.3. Изотермы сорбции и десорбции в системе {Mg-Mm-Ni} – H₂.

Дисперсионный анализ после повторения 5 циклов «абсорбция ↔ десорбция H₂» свидетельствует, что 90 масс.% порошка состоит из частиц размером 20-200 мкм (рис.4).

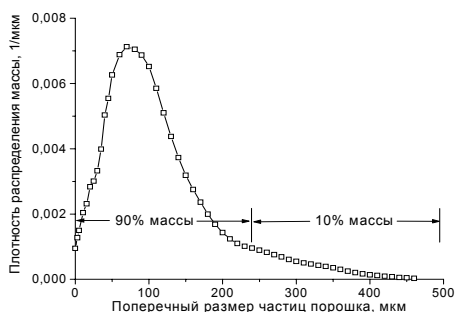


Рис.4. Распределение массы частиц гидридных фаз сплава (Mg-Mm-Ni) от размера

Обработкой в планетарной мельнице смесей из 90 масс.% гидрированного сплава

магния и 10 масс.% La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅H_x получены однородные высокодисперсные композиции, которые после дегидрирования с высокой скоростью взаимодействуют с водородом.

На основе La_{0.67}Mm_{0.33}Ni₅ и Mg-Mm-Ni изготовлены несколько типов металлгидридных аккумуляторов водорода (рис.5, табл.1).



Рис.5. Внешний вид 2 типов аккумуляторов водорода.

Таблица 1. Техничко-эксплуатационные характеристики аккумуляторов водорода:

Характеристика	Левый	Правый
Количество водорода, л	250	2500
Состав сплава	Mg-Mm-Ni	La _{0.67} Mm _{0.33} Ni ₅
Масса сплава, кг	0.4	15
Рабочий интервал давлений, МПа	0.3-5	0.1-0.3
Рабочий интервал температур, °С	10-100	250-300
Система нагрева-охлаждения	электрическая	Водяная
Общий вес, кг	3	40

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Программы ОХНМ РАН и Правительства Московской обл.

Литература

1. Антонова ММ. Соединения магния – аккумуляторы водорода (Препринт). ИПМ, Киев, 1993, 41с.
2. Schwarz RB. Hydrogen storage in magnesium-based alloys. MRS Bulletin 1999;24(11):40-44.
3. Verbetsky VN, Klyamkin SN. Interaction of magnesium alloys with hydrogen. Pergamon: Hydrogen Energy Progress VII 1988;2:1319-1342.
4. Тарасов БП, Фокин ВН, Клямкин СН, Антонова ММ, Щур ДВ. Аккумулирование водорода магниевыми сплавами. Сб. трудов VII межд. конф. «Водородное материаловедение и химия гидридов металлов» 2001:98-101.