

**СИНТЕЗ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ-НАКОПИТЕЛЕЙ ВОДОРОДА
НА ОСНОВЕ TI-CR В ПЛАЗМЕ АНОМАЛЬНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

Чан Ван Туан, Т.Л. Мурашкина

Научный руководитель: ассистент, Т.Л. Мурашкина

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tuanmanu1993@gmail.com

**SYNTHESIS OF INTERMETALLIC HYDROGEN STORAGE MATERIALS BASED ON TI-CR
BY GLOW DISCHARGE PLASMA**

Tran Van Tuan, T.L. Murashkina

Scientific Supervisor: assistant, T.L. Murashkina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: tuanmanu1993@gmail.com

Abstract. *The TiCr₂ intermetallic compound with the C36 hexagonal Laves phase has been synthesized by glow discharge plasma. The hydrogen absorption-desorption properties of the obtained alloy were investigated. It is shown that hydrogen storage capacity of material was 0.43 wt % at 85 °C and 8 atm.*

Введение. В настоящее время очевидными актуальными проблемами человечества являются истощение запасов углеродного топлива и загрязнение окружающей среды при их использовании. В связи с этим интерес к водороду как к альтернативному источнику энергии интенсивно растет из года в год. Однако остается нерешенной задача разработки эффективной и безопасной системы хранения и транспортировки водорода. Перспективным считают металлгидридный метод хранения водорода, т.е. хранение водорода в гидридах металлов или интерметаллических соединений (ИМС). Среди этих материалов, особое внимание исследователей уделяется ИМС со структурой фаз Лавеса на основе TiCr₂ [1-3]. В данной работе показано, что перспективным методом получения интерметаллических материалов, в частности ИМС TiCr₂ может являться плавление в плазме аномального тлеющего разряда.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовали металлические порошки титана (чистота 99%) и хрома (чистота 99,8%). Процесс получения смеси порошков исходных металлов проводили в высокоэнергетической шаровой мельнице SamplePrep 8000M-230 Mixer/Mill. Плавление смеси порошков осуществляли в плазме аномального тлеющего разряда с помощью установки «КВО» в атмосфере аргона (остаточное давление 5×10^{-4} Па). Рентгеноструктурный анализ полученного сплава проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S.

Изучение кинетики сорбции и циклической стабильности при гидрировании/дегидрировании проводились на установке Gas Reaction Controller LP. На первом этапе образец массой около 0,5 г. выдерживали в течение 30 минут в атмосфере водорода под давлением 2 атм., после чего давление водорода поэтапно уменьшалось до 0,05 атм. На втором этапе было проведено 4 цикла сорбции-десорбции в режиме Pressure-Composition Isotherms (PCI) при давлении 8 атм. по 30 минут каждый этап. Все процессы гидрирования проводились при температуре 85 °C.

Результаты исследования. На рисунке 1 представлены результаты рентгенофазового анализа сплава, полученного в плазме аномального тлеющего разряда. Фазовый анализ сплава показал наличие

гексагональной фазы $TiCr_2$ с параметрами решетки $a=4.928 \text{ \AA}$ и $c=15.983 \text{ \AA}$, соответствующей фазе Лавеса структурного типа С36. Объемное содержание данной фазы составляет 100 %, примеси не обнаружены. Это говорит о том, что плавление в плазме аномального тлеющего разряда является перспективным методом получения ИМС однофазного состава.

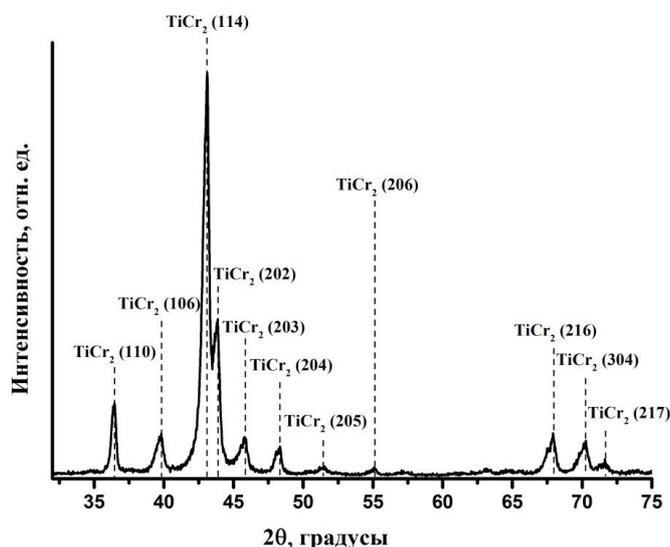


Рис. 1. Дифрактограмма сплава $TiCr_2$, полученного в плазме аномального тлеющего разряда

На рисунке 2 представлены зависимости концентрации водорода от времени при выдержке в атмосфере водорода с давлением 2 атм. и поэтапном вакуумировании до давления 0,05 атм., в результате чего происходил развал литого образца $TiCr_2$. При температуре $85 \text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 2 атм. образец насытился водородом до 0,36 масс.%, а после откачки концентрация водорода в нем осталась 0,25 масс.%, при чем интенсивная сорбция и десорбция осуществляются за первые 5 минут, что говорит о быстрой кинетики взаимодействия с водородом.

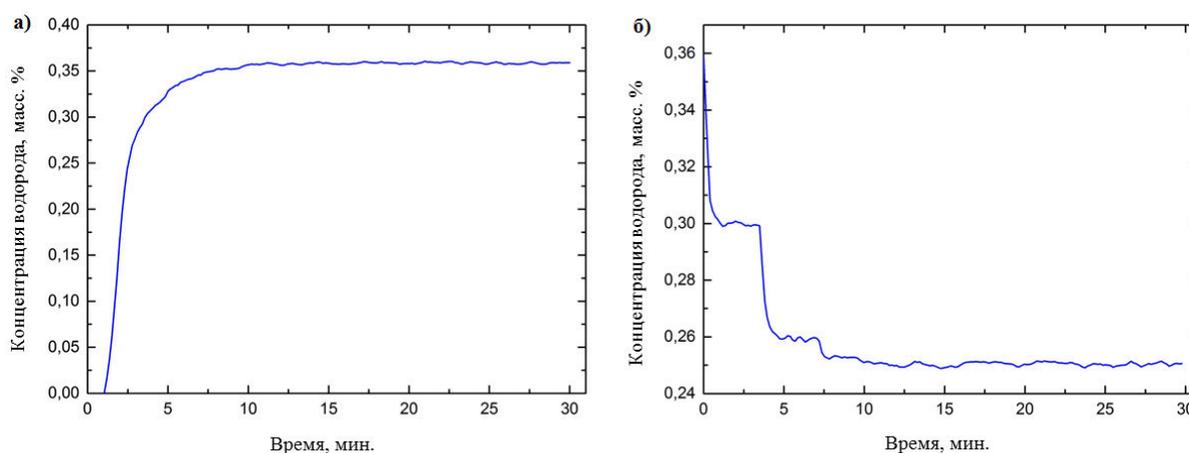


Рис. 2. Зависимость концентрации водорода в сплаве $TiCr_2$ при выдержке в атмосфере водорода (а) и вакуумировании (б)

На рисунке 3 представлены результаты циклической стабильности при гидрировании / дегидрировании при температуре $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Водородосорбционная емкость сплава после 4-х циклов практически не меняется, но концентрация водорода, оставшаяся в образце после каждого последующего цикла увеличивается, что приводит к уменьшению эффективной емкости. Данные концентрации водорода на каждом этапе приведены в таблице 3.

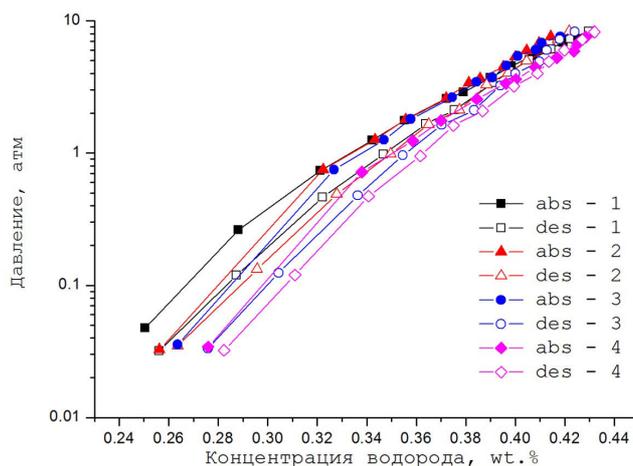


Рис. 3. P-CI-кривые гидрирования/дегидрирования $TiCr_2$ (C36)

Таблица 1

Концентрация водорода в ИМС $TiCr_2$ после каждого этапа гидрирования/дегидрирования

№ цикла	В начале цикла, масс. %	После сорбции, масс. %	После десорбции, масс. %	$C_{эфф.}$, масс. %
1	0,25	0,43	0,26	0,17
2	0,25	0,42	0,26	0,16
3	0,26	0,42	0,28	0,14
4	0,28	0,43	0,28	0,15

Падение эффективной емкости может быть обусловлено тем, что при циклировании происходит накопление различного рода дефектов, являющихся ловушками для водорода. Находясь в ловушках, атомы водорода имеют более низкую потенциальную энергию, чем в обычных междоузлиях [4]. А также может быть связано с частичным формированием стабильной гидридной фазы, в частности TiH_2 [5].

Заключение. В данной работе методом плавления в плазме аномального тлеющего разряда было получено ИМС $TiCr_2$ со структурным типом фазы Лавеса C36. Полученный сплав не содержит примеси, что говорит о перспективе применения данного метода для получения интерметаллических материалов-накопителей водорода. При температуре 85 °C и давлении водорода 8 атм. материал способен накапливать водород до 0,43 масс. %, причем при циклировании происходит падение эффективной емкости от 0,17 масс. % до 0,15 масс. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skryabina N.E. et al. Correlation between the Hydrogen Absorption Properties and the Vanadium Concentration of Ti-V-Cr Based Alloys // Solid State Phenomena. – 2017. – V. 257. – p. 165-172.
2. Sato R., Tajima I., Nakagawa T., Uchida H. Kinetics of hydrogen absorption by $TiCr_2$ and Ti-Cr based alloys at low temperatures // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 580. – p. s21-s24.
3. Zotov T.A., Sivov R.B., Movlaev E.A., Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N. IMC hydrides with high hydrogen dissociation pressure // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – V. 509. – p. s839-s843.
4. Sarahan M. C. et al. Statistical Analysis of Point Defects in Hydrogen Storage Materials // Microscopy and Microanalysis. – 2009. – Vol. 15. – №. S2. – P. 462-463
5. Lin H.C. et al. Cyclic hydrogen absorption-desorption characteristics of $TiCrV$ and $Ti_{0.8}Cr_{1.2}V$ alloys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – V. 32. – p. 4966-4972.