

SPRAWOZDANIE ZE ZREALIZOWANYCH PRAC BADAWCZYCH – TEMAT 4

NR PROJEKTU	POIG.01.03.01-14-016/08-12
Tytuł projektu	Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania
Kierownik projektu	prof. dr hab. inż. Leszek R. Jaroszewicz
Temat badawczy IV	Otrzymywanie i badania materiałów do przechowywania wodoru.
Koordynator Tematu IV	dr hab. inż. Jerzy Bystrzycki, prof. WAT, kpt dr inż. Marek Polański
Realizowany podtemat lub podtematy według harmonogramu Projektu	Sprawozdanie końcowe w układzie składanych sprawozdań kwartalnych w odpowiednich latach trwania projektu
Okres sprawozdawczy	2009 - 2015

Spis treści

1.	I i II KWARTAŁ 2009	2
2.	III KWARTAŁ 2009	8
3.	IV KWARTAŁ 2009.....	14
4.	I KWARTAŁ 2010	19
5.	II KWARTAŁ 2010	24
6.	III KWARTAŁ 2010	30
7.	IV KWARTAŁ 2010.....	36
8.	I KWARTAŁ 2011	42
9.	II KWARTAŁ 2011	45
10.	III KWARTAŁ 2011	49
11.	IV KWARTAŁ 2011.....	53
12.	I KWARTAŁ 2012	59
13.	II KWARTAŁ 2012	63
14.	III KWARTAŁ 2012	66
15.	IV KWARTAŁ 2012.....	69
16.	I i II Kwartał 2013.....	74
17.	III i IV KWARTAŁ 2013	77
18.	I KWARTAŁ 2014	93
19.	II KWARTAŁ 2014	107
20.	III KWARTAŁ 2014	120
21.	IV KWARTAŁ 2014.....	136
22.	I KWARTAŁ 2015	145
23.	II KWARTAŁ 2015	153
24.	III i IV KWARTAŁ 2015.....	165

1. I i II KWARTAŁ 2009

Zadania badawcze w ramach podtematu 4.1 w pierwszym półroczu 2009 roku wykonano zgodnie z przyjętym harmonogramem. W realizacji zadania badawczego 4.1 brało udział łącznie 12 osób, w tym jeden samodzielny pracownik naukowy, trzech doktorów, dwoje magistrów inżynierów, 5-ciu studentów i jeden technik. W sumie powstało 55 syntetycznych sprawozdań merytorycznych, z różnych zagadnień wchodzących w skład problematyki kombinatoryjnego otrzymywania i badania wodorków metali, a także magazynowania wodoru w stopach faz międzymetalicznych, a także w wodorkach kompleksowych.

Uzyskane wyniki badań zostały przedstawione na comiesięcznych seminariach zespołu, na których odbyła się krytyczna dyskusja. Zakończono procedurę przetargową dotyczącą zakupu aparatury badawczej i wybrano dostawcę sprzętu. Rozstrzygnięty został konkurs na stanowisko adiunkta, który wygrała dr inż. Małgorzata Norek i pracuje w zespole realizującym podtemat 4-ty od maja 2009 roku.

Badania prowadzone w ramach podtematu 4.1 w pierwszym półroczu 2009 roku obejmowały zasadniczo prace badawcze w zakresie opracowania kombinatoryjnej metody wytwarzania stopów wieloskładnikowych, a następnie badania ich wybranych właściwości użytkowych, pod kątem poszukiwania nowych materiałów do przechowywania wodoru. Poza tym, prowadzono prace w zakresie wytwarzania oraz kształtowania struktury i zdolności do magazynowania wodoru wodorków metali i wodorków stopowych (w tym na bazie faz międzymetalicznych). Uzyskane wyniki badań i cenne doświadczenie w tym obszarze zostanie wykorzystane przy planowaniu dalszych eksperymentów w zakresie wytwarzania bibliotek stopów wieloskładnikowych zaplanowanych na lata 2010-2011. Ponadto, przeprowadzono analizę literatury przedmiotu w zakresie różnych zagadnień dotyczących problematyki magazynowania wodoru, które są istotne z punktu widzenia realizacji podtematu nr 4. Z przeprowadzonego studium wynika jednoznacznie, że przechowywanie wodoru w ciałach stałych jest aktualnie najbardziej perspektywiczną formą jego magazynowania z punktu widzenia zastosować mobilnych i przenośnych. W wodorkach metali i stopów uzyskuje się znacznie większą gęstość upakowania atomów wodoru aniżeli jest to możliwe w stanie ciekłym lub gazowym. Poza tym, proces absorpcji wodoru i jego desorpcji w przypadku wodorków jest procesem odwracalnym, a jego powtarzalność może sięgać nawet kilku tysięcy razy. Dlatego też należy kontynuować prace badawcze mające na celu, z jednej strony doskonalenie struktury i właściwości użytkowych poznanych już wodorków (najczęściej dwu- lub trójskładnikowych), a z drugiej strony prowadzić poszukiwania nowych wodorków na bazie stopów wieloskładnikowych, stosując odpowiednie metody kombinatoryjne.

Poniżej przedstawiono krótkie streszczenia i wnioski końcowe obejmujące najbardziej istotne zagadnienia podtematu 4.1, które zrealizowano w pierwszym półroczu 2009 roku.

Wytwarzanie bibliotek stopów wieloskładnikowych

Przeanalizowano dotychczasowy stan zagadnienia w zakresie wytwarzania bibliotek stopów wieloskładnikowych stosując, tzw. kombinatoryjne metody syntezy bibliotek (z ang. *combinatorial material synthesis*). Stwierdzono, że do wytwarzania bibliotek stopów powszechnie stosuje się techniki osadzania fizycznego z fazy gazowej (PVD) przez naparowanie, rozpylanie i napylenie, przy czym największe zastosowanie ma metoda rozpylania magnetronowego. Podstawową wadą bibliotek stopów otrzymywanych metodami PVD jest to, że nie dają one możliwości przeniesienia uzyskanych właściwości w zakresie zdolności do magazynowania wodoru ze skali laboratoryjnej (nano- lub mikroskali) do skali przemysłowej (makroskali).

Z przeprowadzonych analiz i badań własnych wynika, że najbardziej obiecujące metody wytwarzania kombinatoryjnego bibliotek stopów wieloskładnikowych, pod kątem poszukiwania potencjalnego materiału do magazynowania wodoru, to: technika szybkiego wytwarzania stopów (również gotowych wyrobów) poprzez laserowe napawanie (z ang. *Laser Engineered Net*

Shaping – LENS), oraz metoda mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego mielenia połączona ze spiekaniem reaktywnym w atmosferze wodoru.

Zaletą techniki LENS jest możliwość wytwarzania cienkowarstwowych bibliotek stopów wieloskładnikowych przy pełnej automatyzacji procesu wytwarzania. Technika LENS umożliwia projektowanie w programie CAD geometrii wytwarzanych bibliotek, kontrolę struktury, mikrostruktury i składu chemicznego bibliotek, a także stwarza możliwość syntezy struktur gradientowych. Z drugiej strony, metoda mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego mielenia w połączeniu ze spiekaniem reaktywnym w wodrze daje możliwość wytwarzania bibliotek stopów w postaci proszków (raczej w takiej formie materiał do magazynowania wodoru będzie stosowany w praktyce) o rozwiniętej powierzchni i budowie nanokrystalicznej. Takie materiały wykazują aktualnie najlepszą kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru z punktu widzenia zastosowań w motoryzacji i w elektronice. Zespół w składzie J. Bystrzycki, M. Polański i R. Łyszkowski opracował procedurę *wytwarzania bibliotek stopów wieloskładnikowych w formie proszków za pomocą mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego mielenia i spiekania reaktywnego*. Wykonano projekt i prototyp cylindra do wytwarzania bibliotek proszków stopowych przy użyciu wysokoenergetycznego młynka planetarnego. Na rynku nie ma aktualnie tego typu urządzenia do syntezy dużej ilości próbek metalicznych. Prototyp przeszedł pomyślnie wstępne testy laboratoryjne w zakresie wytwarzania proszków stopowych na przykładzie faz z układu Mg-Ni. Uzyskane proszki charakteryzują się wyraźnie mniejszą wielkością cząstek w stosunku do proszków wyjściowych i budową nanokrystaliczną. Prace w tym zakresie będą prowadzone w następnym kwartale.

Metody badań bibliotek stopów wieloskładnikowych

Przeprowadzono przegląd literatury dotyczącej metod badawczych stosowanych do szybkiej analizy wybranych właściwości bibliotek (*z ang. high-throughput analysis*), otrzymanych metodami kombinatoryjnymi, pod kątem zdolności do przechowywania wodoru. Stwierdzono, że najczęściej stosowanymi metodami badawczymi bibliotek są klasyczna dyfrakcja rentgenowska, technika podczerwieni oraz metody optyczne. W zadaniu opracowano koncepcję i założenia techniczne stanowiska do badania bibliotek stopów pod kątem zdolności do magazynowania wodoru. Stanowisko do badania bibliotek stopów powinno umożliwić przede wszystkim pomiar temperatury poszczególnych próbek biblioteki, przykładowo za pomocą termopary lub kamery na podczerwień, ponieważ powstawanie wodorku jest procesem egzotermicznym. W następnym kwartale zaplanowano wykonanie układu umożliwiającego pomiar temperatury poszczególnych próbek biblioteki podczas procesu nawodorowania w zakresie ciśnienia wodoru od 1 do 100 bar i temperatury od 20-500°C.

W przypadku bibliotek wytwarzanych w postaci cienkich warstw metodą LENS, jak i proszków stopowych wytwarzanych metodą metalurgii proszków, istotne jest utrzymanie zakładanego składu chemicznego w poszczególnych próbkach biblioteki. Do analizy składu chemicznego bibliotek najlepiej zastosować spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją fal. Natomiast skład fazowy biblioteki można określić za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej i strukturalnej. W przypadku obu technik badawczych istnieje aktualnie możliwość stosowania automatycznych podajników do testowania dużej ilości próbek (np. 96 próbek w XRF). Powyższe techniki badawcze będą stosowane w badaniach bibliotek stopów wieloskładnikowych zaplanowanych na lata 2010-2011, w ramach zadania poszukiwania nowych wodorków stopów i faz międzymetalicznych oraz kompleksów wodorkowych w układach równowagi trój- i czteroskładnikowych.

Wytwarzanie stopów o budowie nano- i ultradrobnoziarnistej

Z doniesień literaturowych, jak i z badań własnych wynika, że nanomateriały charakteryzują się lepszą kinetyką absorpcji i desorpcji wodoru, aniżeli ich odpowiedniki o budowie mikrokryształicznej.

W ramach zadań w pierwszym półroczu przeprowadzono przegląd literatury na temat technik wytwarzania materiałów o budowie nanokrystalicznej i ultradrobnoziarnistej. Przeprowadzono również szereg eksperymentów w zakresie wytwarzania materiałów litych i proszkowych o budowie nano- i ultradrobnoziarnistej. Opisano strukturę i mikrostrukturę tych materiałów, a także oceniono ich zdolność do magazynowania wodoru.

Stwierdzono, że najbardziej obiecującą techniką wytwarzania wodorków o budowie nanokrystalicznej jest metodą mechanicznej syntezy (wysokoenergetycznego mielenia). Jest to technika stosunkowo prosta, tania, wydajna, bezpieczna, skuteczna, przyjazna środowisku i nadająca się do produkcji wodorków w skali przemysłowej. Wymaga jednak optymalizacji parametrów technologicznych, m.in. energii procesu mielenia. Prace w tym zakresie należy kontynuować z wykorzystaniem metody kombinatoryjnej, wytwarzając biblioteki przy różnych parametrach technologicznych. Wielkość kryształitów można oszacować za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej.

Natomiast badania w zakresie otrzymywania litego magnezu o budowie nano- i ultradrobnoziarnistej metodami silnego odkształcenia plastycznego nie dają pozytywnego wyniku, z punktu widzenia wytworzenia litego nanomateriału zdolnego do magazynowania wodoru. Dlatego też prace w tym obszarze nie będą już kontynuowane.

Wpływ katalizatora na kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru

Kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru przez wodorki można wyraźnie polepszyć stosując różne dodatki o charakterze katalitycznym. Dobór i optymalizację ilości katalizatora można dokonać stosując kombinatoryjne metody wytwarzania i badania bibliotek wodorków z różnymi katalizatorami (lub z jednym katalizatorem, ale w różnej ilości). Z zadaniami pierwszego półroczu przeprowadzono badania wstępne wpływu wybranego katalizatora na właściwości sorpcyjne magnezu. Badano efekt katalityczny dla wodorku magnezu z dodatkiem różnych tlenków metali przejściowych oraz halogenków metali. Stwierdzono, że tlenek chromu w postaci nanocząstek, wprowadzony do wodorku magnezu poprzez proces mielenia mechanicznego, znacząco poprawia kinetykę procesu absorpcji i desorpcji wodoru. Ustalono, że podczas procesu mielenia, tlenek jest równomiernie inkorporowany w aglomeraty z cząstek wodorku magnezu. Jednocześnie stwierdzono, że zmielenie wodorku magnezu z dodatkiem Cr_2O_3 paradoksalnie zmniejsza powierzchnię właściwą proszku w porównaniu do materiału mielonego bez dodatków. Jednakże ze względu na wysoką temperaturę pracy cyklicznej (absorpcja/desorpcja wodoru w około 300°C) w obecności silnych reduktorów, jakimi są wodór i magnez oraz bardzo niewielką średnicę cząstek zarówno tlenku chromu, jak i wodorku, występuje zjawisko redukcji tego tlenku do metalicznego chromu. W przypadku redukcji katalizatora, w niewielkim stopniu zmienia się szybkość absorpcji i desorpcji wodoru. Natomiast istotnie zmniejsza się pojemność nawodorowania, ponieważ uwolniony tlen prawdopodobnie reaguje z magnezem, tworząc tlenek magnezu.

Ponadto, w pracy badano wpływ dodatków różnych fluorków metali (NbF_5 , TaF_5 , VCl_3 , TiCl_3 i ZrF_4) na temperaturę dekompozycji wodorku magnezu. Dodatek halogenków, takich jak: NbF_5 , TaF_5 , VCl_3 , TiCl_3 i ZrF_4 znacząco obniża temperaturę dekompozycji wodorku magnezu. Zaobserwowano, że na ten fakt może mieć wpływ stopień utlenienia metalu występującego w halogenku. W zadaniu badano również wpływ siedmio procentowego dodatku chlorków metali na temperaturę dekompozycji MgH_2 . Próbkę zawierającą dodatek: CdCl_2 , BaCl_2 , NbCl_5 , CrCl_3 , TiCl_3 , ZrCl_4 oraz VCl_3 poddano badaniu metodą temperaturowo programowanej desorpcji w celu porównania temperatury dekompozycji MgH_2 . Stwierdzono, że temperatura desorpcji wodoru obniża się nieznacznie w obecności dodatków TiCl_3 i VCl_3 . Pozostałe związki nie wykazują znaczącego efektu katalitycznego.

Prace w tym obszarze należy kontynuować, szczególnie w zakresie optymalizacji ilości katalizatora, poznania mechanizmu jego działania, a także termicznej stabilności katalizatora podczas pracy cyklicznej wodorku w podwyższonej temperaturze w obecności wodoru.

Otrzymywanie, struktura i właściwości sorpcyjne wodorków kompleksowych

Przeprowadzono przegląd literatury w zakresie otrzymywania i badań trójskładnikowych wodorków: Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 i Mg_2NiH_4 . Stwierdzono, że dotychczas nie opracowano szybkiej i wydajnej metody syntezy wodorku tych wodorków, dlatego też właśnie to zagadnienie było przedmiotem badań zespołu. W zadaniu zastosowano autorską metodę otrzymywania powyższych wodorków kompleksowych, stosując kombinowaną technikę składającą się z wysokoenergetycznego rozdrabniania i reaktywnego spiekania w podwyższonej temperaturze (do 500°C) pod wysokim ciśnieniem wodoru (>80 bar). Przeprowadzone badania strukturalne, jednoznacznie potwierdziły wysoką wydajność (powyżej 90%) zastosowanej metody otrzymywania wodorków kompleksowych. Poza tym, przeprowadzono badania mechanizmu powstawania i dekompozycji wodorków Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 i Mg_2NiH_4 przy użyciu temperaturowo programowanej desorpcji, wspomaganych badaniami *in-situ* struktury na synchrotronie MAX-Lab na Uniwersytecie w Lund w Szwecji.

Wyniki z rentgenowskiej analizy fazowej mieszaniny proszków wyjściowych wodorku magnezu i Ni po wysokoenergetycznym mieleniu oraz po procesie nawodorowania wyraźnie pokazują, że proces godzinowego mielenia nie powoduje zachodzenia reakcji syntezy między składnikami wyjściowymi, natomiast po przeprowadzeniu procesu spiekania reaktywnego widoczne są wyraźne refleksy od wodorku Mg_2NiH_4 , a także nieprzereagowanego Ni. Nie zaobserwowano pozostałości wodorku MgH_2 . Badania przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej potwierdziły skuteczność zastosowanego sposobu przyspieszonej syntezy wodorku magnezu z Ni. Ponadto badania te umożliwiły zaobserwowanie wszystkich przemian fazowych podczas pierwszej syntezy (tworzenia się wodorku trójskładnikowego), desorpcji wodoru (dekompozycji wodorku) i ponownego nawodorowania produktów rozkładu wodorku. Wszystkie procesy przebiegały w kontrolowanych warunkach temperatury i ciśnienia. Absorpcja wodoru pod ciśnieniem 100 bar zachodziła podczas ogrzewania mieszaniny do temperatury 500°C z prędkością grzania $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Desorpcję wodoru z otrzymanego wodorku Mg_2NiH_4 prowadzono w atmosferze argonu przy ciśnieniu 1 bar i takich samych parametrach temperatury.

Podczas syntezy Mg_2CoH_5 faza ta powstaje bezpośrednio w wyniku reakcji wodorku magnezu i kobaltu, bez powstawania faz pośrednich. Podobnie obserwowano mechanizm powstawania wodorku Mg_2FeH_6 , tj. bezpośrednio w wyniku reakcji wodorku magnezu z Fe. Desorpcja tego związku przebiega w bardziej złożony sposób: w temperaturze ok. 200°C następuje przemiana alotropowa Mg_2CoH_5 , następnie w temperaturze ok. 380°C widoczny jest rozpad wodorku na magnez i fazę międzymetaliczną Mg_2Co . Faza ta bierze udział w kolejnych procesach absorpcji wodoru przechodząc bezpośrednio w Mg_2CoH_5 . W przypadku wodorku Mg_2FeH_6 podczas jego dekompozycji obserwuje się rozpad do czystego Mg i Fe.

Podsumowując należy stwierdzić, że należy kontynuować prace w zakresie optymalizacji procesu otrzymywania wodorków kompleksowych, a także badania mające na celu lepsze poznanie mechanizmów powstawania i dekompozycji wodorków kompleksowych z udziałem Mg i metali przejściowych. Lepsze poznanie faz i wodorków z układu równowagi Mg-Ni-Fe-H ma szczególne znaczenie dla wyników projektu, ponieważ pierwsze badania modelowe na bibliotekach zostaną wykonane właśnie w tym układzie równowagi.

Otrzymywanie, struktura i zdolność do magazynowania wodoru kwazikryształów

Materiały kwazikrystaliczne należą do nowej grupy tworzyw funkcjonalnych o interesujących właściwościach fizykochemicznych i bardzo złożonej budowie atomowej. To właśnie złożoność struktury atomowej kwazikryształów, charakteryzująca się dużą ilością luk międzyatomowych - potencjalnych „miejsc” do absorpcji wodoru - była punktem wyjścia do podjęcia próby w kierunku magazynowania wodoru w tych materiałach. Badaniom poddano kwazikryształy na bazie Mg, Ti i Zr.

W potrójnym układzie równowagi Mg-Al-Zn występuje wiele faz kwazikrystalicznych o różnych składach stechiometrycznych. Jednakże, większość z tych faz cechuje niska stabilność termodynamiczna i duża tendencja do rozpadu na pośrednie fazy międzymetaliczne. Kwazikryształ o największej trwałości strukturalnej w tym układzie odpowiada stosunkowi atomowemu pierwiastków $Mg_{44}Zn_{41}Al_{15}$. Stabilny kwazikryształ $Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$ został uzyskany metodą mechanicznej syntezy proszków elementarnych Mg, Al, Zn po 30 minutach mielenia, co jest znacznie krótszym czasem niż w przypadku analogicznych prób opisywanych w literaturze. Uzyskany kwazikryształ jest stabilny strukturalnie do temperatury 336°C, w której obserwowano odwracalną przemianę: kwazikryształ $\leftrightarrow$ aproksymant 2/1. Podczas wodorowania w temperaturze 200°C, w której kwazikryształ wykazuje stabilność termiczną, $Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$ rozkłada się nieodwracalnie głównie na związek międzymetaliczny $MgZn_2$ i MgH_2 . Natomiast podczas wodorowania w temperaturze powyżej 300°C, gdzie fazą stabilną termodynamicznie jest aproksymant 2/1, następuje transformacja kwazikryształu głównie w fazę międzymetaliczną Franka-Kaspera oraz wodorek MgH_2 . Maksymalna koncentracja wodoru w badanych próbkach wynosiła ok. 0,6% wag., przy ciśnieniu wodoru około 100 bar, zarówno w temperaturze 300°C, jak i 400°C. Przeprowadzone badania nie wykazały spodziewanej zdolności do magazynowania dużej ilości wodoru dla fazy kwazikrystalicznej $Mg_{44}Al_{15}Zn_{41}$, a nieodwracalny rozkład na pośrednie fazy międzymetaliczne podczas wodorowania praktycznie eliminuje go, jako materiał do magazynowania wodoru.

Obecnie w literaturze można znaleźć doniesienia na temat wodorowania kwazikryształów z układu Zr-Cu-Ni-Al oraz Ti-Zr-Ni uzyskanych metodą *melt spinning* lub techniką mechanicznej syntezy. Ich głównym problemem jest długi czas potrzebny do osiągnięcia maksymalnej pojemności zmagazynowanego wodoru, wynoszący nawet ok. 240 godz.

Do badań własnych wybrano fazy kwazikrystaliczne o składzie stechiometrycznym $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ oraz $Zr_{57}Ti_8Nb_{2,5}Cu_{13,9}Ni_{11,1}Al_{7,5}$, które otrzymano metodą *melt spinning*, polegającą na odlewaniu strugi ciekłego stopu na szybko obracający się bęben metalowy. Dodatkowo jedną próbkę $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ po *melt spinning* rozdrobniono w młótarzu w ochronnej atmosferze. Badania właściwości sorpcyjnych przeprowadzono za pomocą aparatu Sieverta. Absorpcja przebiegała w temperaturze 300°C. Desorpcję badano za pomocą aparatu Sieverta sprzężonego z kwadrupolowym spektrometrem masowym. Wyniki przeprowadzonych badań sorpcji wodoru w kwazikryształach na bazie Ti, wskazują na korzystny wpływ dodatkowego rozdrobnienia mechanicznego taśm

Kwazikryształ $Zr_{57}Ti_8Nb_{2,5}Cu_{13,9}Ni_{11,1}Al_{7,5}$, w postaci nanowydzieliń ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej w osnowie amorficznej, został otrzymany metodą *melt spinning* i następnie wygrzewania do 450°C, co potwierdziły wyniki rentgenowskiej analizy fazowej oraz badania składu chemicznego przeprowadzone na mikroskopie skaningowym. Badania mikrostruktury próbki po *melt spinning* ujawniły jednorodną, amorficzną strukturę, natomiast po wygrzewaniu, struktura miała budowę amorficzną z wydzieleniami kwazikrystalicznymi. Wyniki z analizy termicznej DSC pokazują wyraźne odszklenie - T_g wskazujące na transformację szkła w stanie stałym w przechłodzoną ciecz, przed egzotermicznym pikiem odpowiadającym krystalizacji. Badana faza była wygrzewana w temperaturze bliskiej T_x , czyli temperaturze początku krystalizacji. W obszarze tym, dzięki ikosaedrycznemu uporządkowaniu bliskiego zasięgu przechłodzonej cieczy, możliwe było zarodkowanie i wzrost ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej. Niestety próby nawodorowania kwazikryształu $Zr_{57}Ti_8Nb_{2,5}Cu_{13,9}Ni_{11,1}Al_{7,5}$ prowadzone w zakresie temperatury 20-500°C i ciśnienia 1-100 bar zakończyły się niepowodzeniem.

Podsumowując należy stwierdzić, że wyniki przeprowadzonych badań własnych nie wykazały spodziewanej zdolności do magazynowania dużej ilości wodoru dla badanych kwazikryształów. Reakcje nawodorowania i dekompozycji kwazikryształów na bazie Ti i Mg są nieodwracalne, co raczej dyskwalifikuje je z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Badania w tym obszarze należy kontynuować jedynie z punktu poznawczego, ponieważ w badaniach bibliotek stopów wieloskładnikowych będą się pojawiać również te, które mają budowę kwazikrystaliczną.

Otrzymywanie, struktura i właściwości sorpcyjne wodorków niskotemperaturowych

Dokonano przeglądu literatury na temat niskotemperaturowych wodorków metali i faz między-metalicznych. Badania własne wykonano na następujących stopach: na bazie fazy między-metalicznej LaNi_5 , na bazie fazy Lavesa TiMn_2 , a także na kompozytach na bazie tych wodorków z dodatkiem wanadu i wodorku magnezu. Badano wpływ składu chemicznego stopu na izotermę absorpcji i desorpcji wodoru. Stwierdzono, że budowa stopu – nano czy mikrokrystaliczna nie wpływa na wartość ciśnienia równowagowego. Wpływa natomiast istotnie na kinetykę procesów absorpcji i desorpcji wodoru. Natomiast skład chemiczny stopu wyraźnie wpływa na wartość ciśnienia równowagowego przy procesie absorpcji i desorpcji wodoru. W pracy przeprowadzono analizę składu chemicznego i badania morfologii proszków w stanie dostawy i po procesie modyfikacji za pomocą mechanicznej syntezy. Stwierdzono, że proszki stopowe i kompozytowe po wysokoenergetycznym mieleniu charakteryzują się rozwiniętą powierzchnią i zazwyczaj jednorodnym rozkładem pierwiastków stopowych. W proszkach o budowie kompozytowej zwykle występują cząstki fazy twardszej w osnowie fazy o mniejszej twardości.

Z przeprowadzonych badań własnych i analizy literatury przedmiotu wynika, że zmiana ciśnienia równowagowego podczas stopowania uwarunkowana jest wielkością atomów wchodzących w skład stopu. Im większy promień atomu podstawiającego tym większe parametry sieci. Z kolei większe parametry sieci powodują że wnikanie wodoru w miejsca międzywęzłowe jest ułatwione, co powoduje obniżenie ciśnienia. W sytuacji odwrotnej, tj. gdy podstawiający atom jest mniejszy niż atom podstawiany, to obserwuje się podwyższenie plateau ciśnieniowego. i tak, np. dodatek Mn, V, Zr obniża ciśnienie równowagowe, natomiast Ni i Co podwyższa dla stopu na bazie fazy Lavesa TiMn_2 . Ponadto, stopowanie wymienionymi pierwiastkami może polepszyć inne właściwości takie, jak: zwiększyć pojemność nawodorowania (np. Zr), zmniejszyć pętlę histerezy (np. V), polepszyć właściwości podczas pracy cyklicznej (Co), lub zmniejszyć nachylenie plateau (Ni) do osi X (stężenia zaabsorbowanego wodoru). Umiejętnie stopując można, więc otrzymać materiał o określonych i oczekiwanych cechach.

Badania w tym obszarze należy kontynuować w celu lepszego poznania mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie i dekompozycję wodorków niskotemperaturowych. Doświadczenie zdobyte w tym zakresie będzie cenne przy poszukiwaniu nowych wodorków niskotemperaturowych metodami kombinatoryjnymi.

Destabilizacja wodorku magnezu krzemem

Zawartość wagowa H_2 w związku MgH_2 wynosi 7.6 % masowych. MgH_2 jest stabilny termodynamicznie. Przechodzi w fazę Mg przy ciśnieniu równowagi równym 1 bar, w temperaturze $\sim 295^\circ\text{C}$. Stabilność MgH_2 jest przeszkodą w praktycznym zastosowaniu tego materiału w ogniwach paliwowych czy transporcie. Jednym ze sposobów destabilizacji MgH_2 jest podwyższenie ciśnienia równowagi poprzez dodanie krzemu, który w procesie desorpcji wodoru tworzy z Mg związek międzymetaliczny krzemu magnezu (Mg_2Si) z wydzielaniem H_2 . W systemie MgH_2/Si zawartość wagowa H_2 spada do 5 % masowych. Według obliczeń diagramu fazowego (CALPHAD, ang. *CALculation of PHase Diagrams*), przy ciśnieniu H_2 w granicach 50 – 100 barów, temperatura równowagi reakcji $2\text{MgH}_2 + \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} + 2\text{H}_2$ powinna się przesunąć do wartości 120-150 $^\circ\text{C}$ (inaczej temperatura desorpcji H_2 , $T_{\text{des}}(1 \text{ bar } \text{H}_2) = 23^\circ\text{C}$).

Na podstawie przeprowadzonych badań, stwierdzono, że możliwe jest przeprowadzenie reakcji destabilizacji wodorku magnezu krzemem. Aby było to możliwe należy mieszaninę wstępnie aktywować poprzez mechaniczne mielenie. Wysoce prawdopodobne jest również, że aby reakcja ta zaszła należy utrzymywać bardzo niski poziom tlenu podczas preparatyki próbki. Na szybkość desorpcji wodoru podczas destabilizacji ma wpływ wiele czynników, między innymi sposób zmielenia mieszaniny, ale przede wszystkim zastosowanie dodatków katalitycznych.

Prace badawcze w tym obszarze należy kontynuować, ponieważ jest to jedna z nielicznych metod na obniżenie temperatury dekompozycji (desorpcji) wodorków.

2. III KWARTAŁ 2009

Zadania badawcze w ramach podtematu 4.1 w trzecim kwartale 2009 roku wykonano zgodnie z przyjętym harmonogramem. W realizacji zadania badawczego 4.1 brało udział łącznie 6 osób, w tym jeden samodzielny pracownik naukowy, dwóch doktorów, dwoje magistrów inżynierów i jedna studentka. W sumie powstało 18-cie syntetycznych sprawozdań merytorycznych, z różnych zagadnień wchodzących w skład problematyki kombinatoryjnego otrzymywania i badania wodorków metali, a także magazynowania wodoru w stopach faz międzymetalicznych, a także w wodorkach kompleksowych.

Uzyskane wyniki badań zostały przedstawione na comiesięcznych seminariach zespołu, na których odbyła się ich krytyczna dyskusja. W trzecim kwartale zakończono instalację zakupionej aparatury badawczej i zapoznano się z budową, zasadą działania oraz obsługą nowej aparatury badawczej. Przeprowadzono pierwsze badania testowe, które ujawniły niewielką szczelność systemu wodorowego. Dlatego część aparatury została zwrócona do naprawy w ramach serwisu gwarancyjnego.

Część dotychczas uzyskanych wyników badań zawarto w czterech publikacjach, z których dwie zostały już wydrukowane, a dwie pozostałe są w trakcie druku. Pięć publikacji jest w trakcie opracowywania wyników badań i edycji w formie artykułów. Poza tym, kontynuowane są prace nad przygotowaniem wniosku patentowego dotyczącego sposobu wytwarzania bibliotek stopów wieloskładnikowych w formie proszków za pomocą mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego rozdrabniania i spiekania. Wyniki dotychczas uzyskanych badań zostały także przedstawione w trzech magisterskich pracach dyplomowych, które zostały obronione w miesiącu wrześniu.

Badania prowadzone w ramach podtematu 4.1 w trzecim kwartale 2009 roku obejmowały zasadniczo prace badawcze w zakresie opracowania kombinatoryjnej metody wytwarzania stopów wieloskładnikowych, a następnie badania ich wybranych właściwości użytkowych, pod kątem poszukiwania nowych materiałów do przechowywania wodoru. Poza tym, prowadzono prace w zakresie wpływu halogenków metali na destabilizację wodorku magnezu. Przeprowadzono badania strukturalne kompleksowego wodorku na bazie magnezu i kobaltu (Mg_2CoH_5). Dokonano analizy uzyskanych wyników badań w obszarze otrzymywania i właściwości kwazikryształów na bazie Ti oraz Zr. Poza tym, opracowano metodę wytwarzania nano-matryc z Al_2O_3 pod kątem syntezy w nich nanocząstek lub nanodrutów magnezu. Uzyskane wyniki badań i cenne doświadczenie w tym obszarze zostanie wykorzystane przy planowaniu dalszych eksperymentów w zakresie poszukiwania nowych materiałów do magazynowania wodoru, jakie zaplanowano na lata 2010-2011.

Poniżej przedstawiono krótkie streszczenia i wnioski końcowe obejmujące najbardziej istotne zagadnienia podtematu 4.1, które zrealizowano w trzecim kwartale 2009 roku.

Opracowanie metody otrzymywania bibliotek z proszków stopowych

Ze względu na trudne do zamodelowania właściwości wodorków potrójnych i wieloskładnikowych, jak również wodorków z dodatkami katalitycznymi, efektywnym i perspektywicznym sposobem poszukiwania nowych stopów do przechowywania wodoru wydają się być metody kombinatoryjne.

Zgodnie z przyjętą wcześniej koncepcją i założeniami konstrukcyjnymi wykonano cylinder mielący do jednoczesnego wytwarzania 60-ciu bibliotek w formie proszków stopowych. Dostarczone seg-

menty cylindra sprawdzono zgodnie z opracowaną dokumentacją konstrukcyjną. Urządzenie uzupełniono o odpowiednio dopasowane uszczelnienia i kulki mielące o średnicy 5 mm ze stali AISI 316 (rys.1). Do sprawnego użytkowania ww. cylindra niezbędne było również zaprojektowanie i wykonanie odpowiedniego oprzyrządowania ułatwiającego napełnianie i opróżnianie 60-sciu cylinderków jednocześnie. W tym celu zaprojektowano i wykonano specjalny „holder”. Składa się on z 12 indywidualnych króćców wkładanych bezpośrednio w komorę segmentu mielącego, których zadaniem jest zatrzymanie na sicie kulek, a przepuszczenie jedynie mielonego proszku. Króćce zakończone są elastycznym lejkwatym zwężeniem, które umieszcza się bezpośrednio w fiolce do przechowywania zmielonego materiału. Aby ułatwić i przyspieszyć opróżnianie sekcji cylindra, króćce, jak i fiolki osadzone są w specjalnych pierścieniach mocujących (rys. 2).



Rys. 1. Pięciosegmentowy cylinder mielący młynka do kombinatoryjnego wytwarzania bibliotek, od lewej: zestaw 4 segmentów, pojedynczy segment oraz wieczko cylindra wraz z uszczelką.



Rys. 2. Oprzyrządowanie do cylindra mielącego – holder: pierścień górny wraz z króćcami zasypowymi oraz pierścień dolny z osadzonymi w nim fiolkami na badany materiał.

W następnym kwartale przeprowadzone zostaną badania w zakresie doboru i optymalizacji parametrów technologicznych procesu wysokoenergetycznego rozdrabniania lub syntezy przy użyciu wyżej wymienionego cylindra, który pozwala na jednoczesne wytworzenie 60-ciu próbek proszkowych. Młynki planetarne typu Fritsch umożliwiają na jednoczesne zamontowanie 4 cylindrów mielących, tym samym w przyszłości będziemy w stanie wytwarzać 240 próbek proszkowych o różnym składzie chemicznym. Należy podkreślić, że w tym samym czasie, aktualnie wykonujemy jedną kompozycję proszkową o zadanym składzie chemicznym.

Opracowanie metody do badania bibliotek proszkowych pod kątem zdolności do magazynowania wodoru

W metodach kombinatoryjnych samo wytworzenie dużej ilości próbek o różnych kompozycjach jest niewystarczające. Konieczne jest również stworzenie metody pozwalającej na równoległe badanie wszystkich próbek (bibliotek) pod kątem konkretnej, wybranej właściwości.

Ponieważ celem badań prowadzonych w ramach projektu jest poszukiwanie nowych wodorków, tzn. wieloskładnikowych stopów zdolnych do tworzenia wodorków, należałoby znaleźć sposób umożliwiający na szybkie sprawdzenie, czy w zakładanych warunkach ciśnienia i temperatury następuje przemiana fazowa metal/faza międzymetaliczna/mieszanina pierwiastków → wodorek. W tym celu należy wykorzystać fakt, że (w większości przypadków) wodorek od materiału wyjściowego (metal/fazy międzymetalicznej/mieszaniny pierwiastków) różni się zasadniczo pod względem własności optycznych, elektrycznych, magnetycznych oraz cieplnych. Jeszcze bardziej pomocnym może być fakt, że przemiany fazowe towarzyszące tworzeniu się i dekompozycji wodorków charakteryzują się przeważnie znacznym (dochodzącym do kilku kilodżuli na gram) efektem cieplnym.

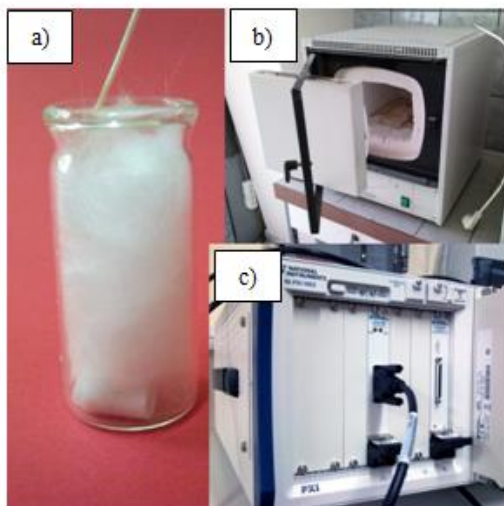
Z przeprowadzonych wcześniej analiz wynika, iż do badania kombinatoryjnego wodorków, najlepiej będą nadawały się mieszaniny proszkowe wytworzone w procesie wysokoenergetycznego rozdrabniania lub mechanicznej syntezy. Ponieważ z założenia, badania kombinatoryjne charakteryzują się tym, iż w dużej części są zautomatyzowane, stanowisko do badania powinno pozwalać na automatyczne załadowanie dużej ilości próbek a następnie równoległe ich przebadanie podczas jednego eksperymentu. Ze względu na to, iż proszek, jeśli nie jest sprasowany, nie posiada określonego kształtu, oczywistym wydaje się być, że do badania musi być nasypywany w zagłębienia wykonane w reaktorze, lub wymienne tygielki. Element musi stanowić jedną całość, która może być przebadana jednocześnie (równolegle).

Na podstawie analizy literatury i rynku urządzeń badawczych, stwierdzono, że obecnie nie jest dostępne gotowe rozwiązanie technologiczne pozwalające na przeprowadzenie opisanych powyżej badań. Dlatego podjęto się samodzielnego zaprojektowania i budowy takiego urządzenia. Wytypowano cztery możliwe techniki, które można zastosować do wykonania kombinatoryjnego stanowiska badawczego, a mianowicie:

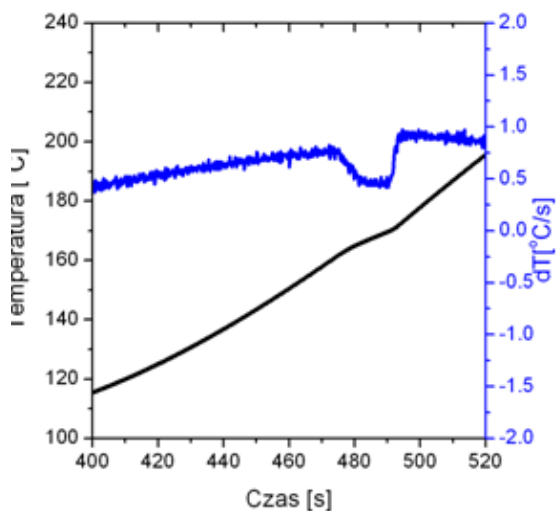
- badanie kamerą termowizyjną – obserwacja „multireaktora” kamerą termowizyjną w czasie reakcji;
- badanie zmiany właściwości elektrycznych (rezystywność) – z wykorzystaniem układu pomiarowego złożonego z precyzyjnego multimetru i multipleksera obsługującego kilkadziesiąt kanałów;
- badanie zmiany właściwości optycznych – np. przy wykorzystaniu kamery cyfrowej i oprogramowania do analizy obrazu;
- różnicowa analiza termiczna - z wykorzystaniem wielokanałowych układów pomiarowych obsługujących do kilkudziesięciu termopar jednocześnie.

Ze względu na wiele kłopotów technicznych, w urządzeniach produkowanych seryjnie nie ma możliwości badania więcej niż jednej próbki jednocześnie. Związane jest to głównie z potrzebą zachowania symetrii układu oraz odpowiedniej izolacji cieplnej, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej czułości. Na potrzeby stanowiska kombinatoryjnego nie jest wymagana bardzo wysoka dokładność, a jedynie wskazanie, czy reakcja zachodzi, czy też nie i w jakiej temperaturze. Postanowiono więc wykonać próbę, czy przy użyciu posiadanego sprzętu jest możliwe wykrywanie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fazowym. Przy pomocy oprogramowania „Labview” stworzono program do akwizycji danych, który umożliwiał zapisywanie temperatury próbki w funkcji czasu. Do posiadanego układu pomiarowego firmy National Instruments wyposażonego w 32 kanałowy wzmacniacz termoparowy (Rys.3), podłączono termoparę typu K. Następnie w tygielku z Al_2O_3 umieszczono próbkę kilkudziesięciu miligramów indu. Tygielkę umieszczono w fiolce szklanej, zakryto watą kwarcową oraz przymocowano termoparę w bezpośrednim kontakcie z tygielkiem (Rys.3). Ideą eksperymentu było sprawdzenie, czy podczas ogrzewania fiolki z tygielkiem w piecu, zauważalna będzie zmiana prędkości nagrzewania się tygielka w funkcji czasu spowodowana topnieniem znajdującego się wewnątrz indu. Rysunek 4 przedstawia uzyskany w wyniku eksperymentu - wykres temperatury w funkcji czasu oraz jej

pierwszej pochodnej po czasie. Nawet przy tak „prymitywnych” warunkach eksperymentu i niestabilnych warunkach procesu widoczny jest wyraźny moment topnienia próbki wzorcowej, wywołujący znaczne spowolnienie jej nagrzewania się. Ponieważ w porównaniu do ciepła topnienia metali, ciepło tworzenia wodorków jest przeważnie wielokrotnie większe, można sądzić, że możliwe jest wykorzystanie tej techniki badawczej do stworzenia stanowiska kombinatoryjnego. Przy wykorzystaniu dostępnego w laboratorium sprzętu będzie możliwe badanie do 30 próbek jednocześnie pod kątem zdolności do tworzenia wodorku.



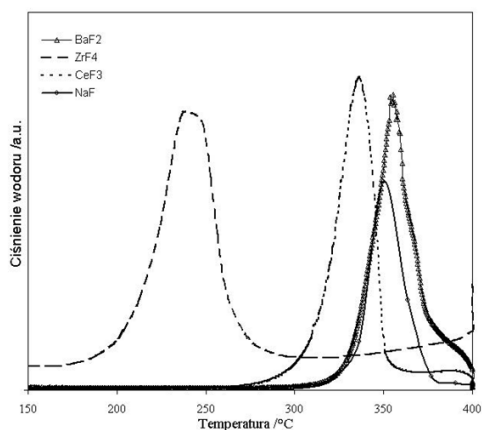
Rys.3. Modelowy układ do badania efektów cieplnych przemian fazowych: a) tygiel w fiolce z zamocowaną termoparą b) piec do grzania próbek c) wzmacniacz termoparowy



Rys.4. Zmierzony przyrost temperatury oraz jej pierwsza pochodna w pobliżu próbki indu w funkcji czasu.

Wpływ halogenków metali na temperaturę dekompozycji wodorku MgH_2

W trzecim kwartale 2009r. badano również wpływ 7% wag. dodatku fluorków metali różnych grup układu okresowego na temperaturę dekompozycji MgH_2 . Na rysunku 5 przedstawiono wyniki badań TPD. Obserwowano, że jedynie dodatek fluorku cyrkonu wywiera znaczący wpływ na obniżenie temperatury dekompozycji MgH_2 (temperatura maksimum pików wynosi 247°C). Najmniejszy efekt katalityczny na temperaturę desorpcji wodoru obserwowano w przypadku związków metali grup głównych układu okresowego: NaF i BaF_2 , dla których temperatury maksimum pików desorpcji wynoszą odpowiednio: 350 i 352°C . Nieznaczny wpływ był prawdopodobnie związany z silnym charakterem jonowym wiązania metal – fluor oraz war-

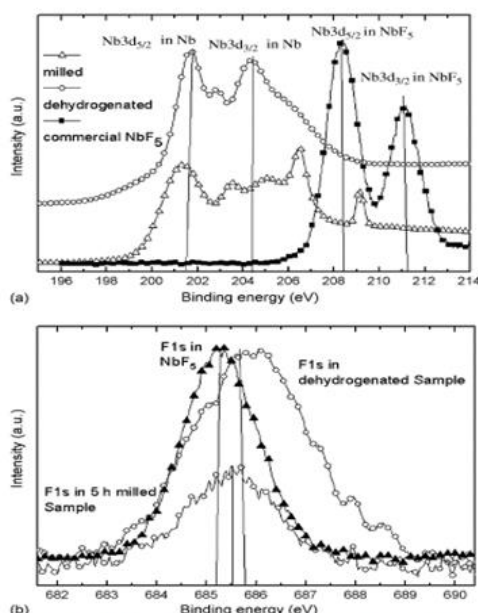


Rys.5 Krzywe TPD pokazujące desorpcję wodoru z MgH_2 z dodatkiem halogenków metali różnych grup układu okresowego w funkcji temperatury.

tościowością metali tworzących halogenek. Porównując dodatek fluorku ceru do wodorku magnezu obserwowano, że temperatura desorpcji wodoru z MgH_2 jest niższa niż w obecności związków metali grup głównych ($T_{\text{max}} = 325^\circ\text{C}$), jednakże dużo wyższa niż w obecności ZrF_4 .

Rozkład termiczny wodorku magnezu z dodatkiem halogenków metali: TaF_5 , NbF_5 , ZrF_4 , VCl_3 , TiCl_3 badano za pomocą różnicowego kalorymetru skanującego LABSYS (DSC) firmy Setaram. W przypadku halogenków TiCl_3 oraz ZrF_4 zaobserwowano pojawienie się jednego pików w temperaturach wynoszących odpowiednio: 265°C i 271°C . Natomiast w przypadku dodatku NbF_5 oraz VCl_3 zanotowano pojawienie się dwóch pików, w temperaturach 262°C i 310°C dla NbF_5 oraz 274°C i 289°C dla VCl_3 . Uzyskane wyniki badań są zgodne z wynikami przedstawionymi w literaturze.

Na rysunku 6 przedstawiono spektrogramy uzyskane metodą spektroskopii fotoelektronów (XPS) dla próbki MgH_2 z dodatkiem 2 % mol. NbF_5 po mieleniu i po desorpcji wodoru oraz dla czystego NbF_5 . Dla próbki po mieleniu nie zidentyfikowano dodatkowych sygnałów poza pochodzącymi od NbF_5 , odpowiadającymi energii wiązania dla atomu niobu w stanie: $\text{Nb}3d_{3/2}$ i $\text{Nb}3d_{5/2}$ wynoszącym odpowiednio: 209,5 i 206,2 eV. Po odwodornieniu zaś widoczne są sygnały dla czystego atomu niobu: $\text{Nb}3d_{3/2}$, $\text{Nb}3d_{5/2}$ o energiach wiązania: 204,2 i 201,5 eV.



Rys. 6. Sygnały XPS dla próbek MgH_2 + 2 % mol. NbF_5 po mieleniu, po desorpcji oraz dla komercyjnego NbF_5 , gdzie: a) wartość energii wiązania dla atomu niobu, b) wartość energii wiązania dla atomu fluoru.

Badania kompleksowego wodorku Mg_2CoH_5

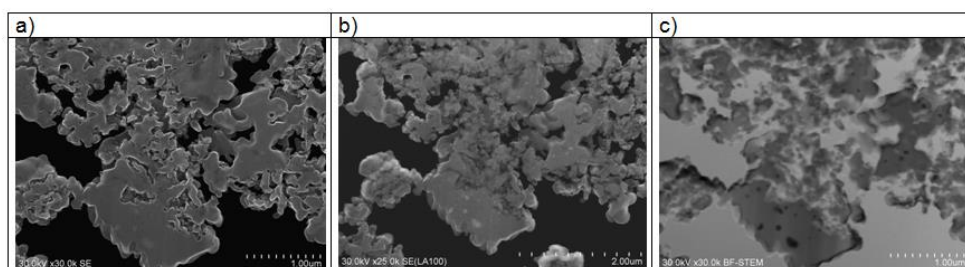
Trójskładnikowy wodorek Mg_2CoH_5 jest bardzo interesującym materiałem do przechowywania zarówno wodoru, jak i energii cieplnej. Jest to spowodowane jego wysoką objętościową i wagową gęstością wodoru (odpowiednio $\sim 100 \text{ kg H}_2 \text{ m}^{-3}$ i 4.5% wag.). Cechuje się także lepszą sorpcją niż wodorek magnezu, a także niższymi kosztami. Jednakże, bardzo ciężko jest otrzymać Mg_2CoH_5 w wyniku syntezy z podstawowych proszków Mg i Co, z powodu nieobecności związku prekursorowego Mg_2Co w podwójnym układzie fazowym Mg-Co. Synteza Mg_2CoH_5 była do tej pory prowadzona poprzez spiekanie pod ciśnieniem wodoru, reaktywną syntezę mechaniczną lub przez kombinację tych dwóch metod. W badaniach zastosowano autorską metodę syntezy wodorku Mg_2CoH_5 . Próbkę do badań zostały przygotowane w procesie dynamicznej syntezy składającej się z dwóch etapów: mechanicznego mielenia a następnie spiekania pod wysokim ciśnieniem wodoru. Pierwszy istotny punkt procesu jest związany z całkowitą energią procesu

mielenia, przedkładającą się na czas mielenia, który powinien być raczej krótki, aby uniknąć utworzenia nawet najmniejszej ilości Mg_2CoH_5 . Drugi istotny punkt jest związany z ciśnieniem wodoru podczas spiekania, które powinno być dostatecznie wysokie na początku tak, aby dekompozycja MgH_2 w Mg i H_2 mogła być utrudniona.

Przeprowadzono badania morfologii proszku po syntezie i dekompozycji za pomocą wysokorozdzielczego polowego mikroskopu skaningowego, który umożliwia uzyskać dużo większe powiększenia niż w przypadku standardowego mikroskopu skaningowego. Badania morfologii cząstek proszku Mg_2CoH_5 po syntezie wskazują na niejednorodną budowę proszku pod względem rozmiaru i kształtu cząstek. Widoczne mamy płaskie cząstki o wymiarach większych niż 500 nm oraz sferyczne cząstki mniejsze niż 100 nm. Sferyczne cząstki mają tendencję do aglomeracji i tworzenia większych cząstek o „gąbczastej” strukturze.

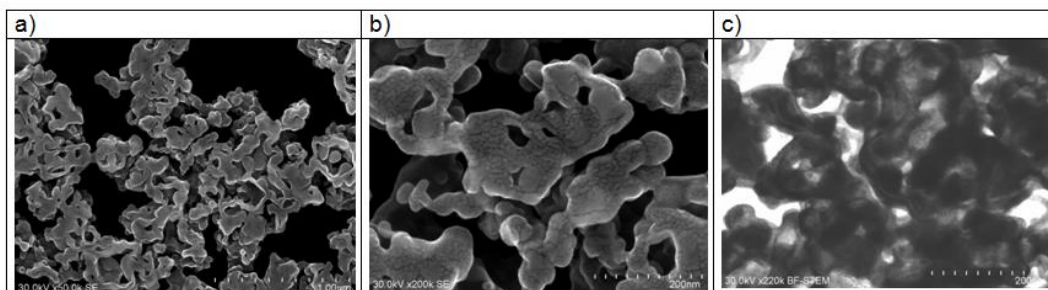
Podczas obserwacji próbki w jasnym polu wyraźnie widać, że w materiale po absorpcji występują wydzielania fazy bogatej w kobalt. Natomiast osnowę stanowi związek magnezu (~41% wag.) i kobaltu (~43% wag.). Próbka po desorpcji wykazuje mniejsze zróżnicowanie składu chemicznego. Przeważają fazy zawierające ~11-15% wag. magnezu i ~35-50% wag. kobaltu.

Na obrazach mikrostruktury proszku po absorpcji, szczególnie tych wykonanych w polu jasnym (BF) oraz w trybie SE(LA100) wyraźnie widać odpowiednio ciemne lub jasne wydzielania związku bogatego w Co (Co~70,5%, Mg~28,5%, O~1,5% wag.) (rys.7). Może to wskazywać na obecność czystego kobaltu w próbce, którego obecność została stwierdzona we wcześniejszych badaniach przy użyciu synchrotronu. Wykazały one w końcowym produkcie otrzymanym po syntezie obecność Co o strukturze zarówno heksagonalnej, jak i regularnej.



Rys. 7. Zdjęcia mikrostruktury wodoru Mg_2CoH_5 po absorpcji; Zdjęcia odpowiednio w modach a) SE, b) SE(LA100), c) BF-STEM

Mikrostruktura proszku po desorpcji, nie ujawnia szczególnych skupisk określonego pierwiastka, natomiast na powierzchni proszku widać wyraźnie „pofałdowaną” powierzchnię. W budowie dominują cząstki o wydłużonym kształcie, prawdopodobnie spowodowane jest to procesem koalescencji cząstek (spiekania) podczas desorpcji.



Rys. 8. Zdjęcia mikrostruktury wodoru Mg_2CoH_5 po desorpcji; Zdjęcia odpowiednio w modach a), b) SE, c) BF-STEM

Kwazikrystały na bazie Ti i Zr – otrzymywanie, struktura i właściwości sorpcyjne

W 3 kwartale projektu przeanalizowano uzyskane wyniki badań na stopach o budowie kwazikrystalicznej, pod kątem wykorzystania ich, jako materiału do magazynowania wodoru. Stwierdzono, że fazy kwazikrystaliczne, pomimo dużej ilości luk międzywęzłowych, nie absorbują

znacznych ilości wodoru. Możliwą przyczyną braku spodziewanej dużej pojemności magazynującej w badanych kwazikryształach może być niespełnienie kryteriów Westlake'a i Switendicka opisujące warunki zapelnienia luki przez atom wodoru w metalach o sieci A1, A2, A3. Według kryterium Westlake'a rozmiar luki musi być większy niż 0,37 Å. Natomiast zgodnie z założeniem Switendicka odległość pomiędzy atomami wodoru w sąsiednich lukach musi być większa niż 2,1 Å. Oznacza to, że nie wszystkie luki występujące w strukturze mogą być obsadzone przez wodór. Brak danych literaturowych na temat rozmieszczenia i wielkości luk w strukturze ikosaedrycznej nie pozwala na weryfikację tej tezy. Uzyskane wyniki badań wskazują jednak, że materiał kwazikrystaliczny ma słabe właściwości magazynujące, ze względu na brak powtarzalności procesu absorpcji i desorpcji. Na podstawie własnych badań oraz przeglądu literatury można stwierdzić, że struktura kwazikrystaliczna wykazuje niską stabilność podczas wodorowania, co także może być przyczyną utrudnienia całkowitej desorpcji przebiegającej w kontrolowany sposób.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań a także w oparciu o przegląd danych literaturowych można stwierdzić, że stabilny kwazikryształ Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ po mechanicznej syntezie w porównaniu do materiału otrzymanego metodą „*melt spinning*” absorbował wodór przy niższym

ciśnieniu wodoru, co mogło być związane z większą powierzchnią czynną oraz mniejszym udziałem powierzchniowej warstwy tlenku. Zastosowanie większego ciśnienia i temperatury wodorowania dla materiału po „*melt spinning*” pozwala obniżyć działanie tej bariery. Aby zmniejszyć działanie powierzchniowej warstwy tlenku w stopie Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ otrzymanego metodą *melt spinning* zastosowano mechaniczne rozdrobnienie w moździerzu, które dodatkowo umożliwiło rozwinięcie powierzchni czynnej materiału. Zastosowana technika umożliwiła znaczne obniżenie ciśnienia absorpcji (z około 50 do 3 bar) oraz temperatury dekompozycji (z 350°C do 60°C).

Poza tym stwierdzono, że kwazikryształ Zr₅₇Ti₈Nb_{2,5}Cu_{13,9}Ni_{11,1}Al_{7,5} w postaci nanowydzielań ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej w osnowie amorficznej, otrzymany metodą *melt spinning* i następnego wygrzewania do 450°C z prędkością 5°C/min. wymaga bardzo dużych ciśnień lub temperatur ładowania wodoru, ze względu na duży udział fazy amorficznej. W uzyskanym stanie amorficzno-kwazikrystalicznym nie nadaje się on na materiał do magazynowania wodoru.

3. IV KWARTAŁ 2009

Dobór parametrów technologicznych wysokoenergetycznego mielenia pod kątem wytwarzania bibliotek stopów

Przeprowadzono badania mające na celu dobór parametrów technologicznych wysokoenergetycznego mielenia pod kątem wytwarzania bibliotek stopów w formie proszków z wykorzystaniem autorskiego cylindra do jednoczesnego wytwarzania 60-ciu próbek stopowych. Optymalizowano takie parametry procesu jak: czas mielenia, stopień wypełnienia cylindra, stosunek masy kul do masy proszku, prędkość obrotową cylindra i środowisko procesu syntezy. Stwierdzono, że prototypowy cylinder spełnił przyjęte na wstępie założenia, skutecznie rozdrabniając proszek wodoru magnezu do blisko dwukrotnie mniejszej średnicy cząstek w stosunku do wielkości wyjściowej. Aby zwiększyć energię procesu mielenia należy zwiększyć masę i liczbę kulek w stosunku do masy proszku. Dodatek hexanu zapobiega zestalaniu się mielonego proszku. Badania składu chemicznego i fazowego mieszaniny proszków Mg-Ni oraz Cr-V po mechanicznej syntezie przeprowadzonej w nowym cylindrze wykazały, że możliwe jest w obu przypadkach uzyskanie na drodze wysokoenergetycznego mielenia fazy międzymetalicznej Mg₂Ni oraz roztworu stałego Cr(V). W obu przypadkach stopowane proszki ulegały rozdrobnieniu wraz z rosnącym czasem mielenia. Proces mechanicznej syntezy w opracowanym cylindrze wymaga dalszego zoptymalizowania parametrów technologicznych w celu zwiększenia energii procesu mielenia, a tym samym skrócenia czasu syntezy.

Optimalizacja udziału katalizatora Cr_2O_3 w wodorku magnezu o budowie nanokrystalicznej

Przeprowadzono optymalizację udziału katalizatora Cr_2O_3 w wodorku magnezu przy wykorzystaniu nowego cylindra, który nadaje się nie tylko do syntezy nowych materiałów, ale również do poszukiwania nowych katalizatorów lub optymalizacji ich udziału w materiale bazowym. Wytworzono zostało 12 próbek z odpowiednio rosnącą (co 2 wt.%) zawartością katalizatora, zaczynając od próbki o składzie $\text{MgH}_2 + 2 \text{ wt.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$, a kończąc na próbce o składzie $\text{MgH}_2 + 24 \text{ wt.}\% \text{Cr}_2\text{O}_3$. Katalizator Cr_2O_3 wprowadzono do nanokrystalicznych cząstek MgH_2 w formie nanocząstek, w trakcie procesu wysokoenergetycznego mielenia. Stwierdzono, że najmniejsza średnia średnica cząstki kompozytu $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ występuje w próbce o zawartości 12 wt.% Cr_2O_3 , co wskazuje na największy stopień rozdrobienia tej próbki. Przeprowadzone wstępne badania temperatury desorpcji kompozytowych próbek MgH_2 z dodatkiem nanocząstek Cr_2O_3 wskazują, że zarówno rozdrobienie cząstek, nanokrystaliczna budowa, jak i dodatek katalizatora wpływają korzystnie na obniżenie temperatury desorpcji wodoru. Samo rozdrobienie cząstek proszku spowodowało obniżenie temperatury dekompozycji o $\sim 37^\circ\text{C}$ (z 440°C do 403°C) w porównaniu do temperatury dekompozycji MgH_2 przed mieleniem (o budowie mikrokystalicznej). Jednak już przy 10-cio procentowym dodatku katalizatora dekompozycja zachodzi w temperaturze $\sim 385^\circ\text{C}$, która jest o ok. 55°C niższa od temperatury desorpcji mikrokystalicznego MgH_2 , a także o ok. 20°C niższa w porównaniu z wodorkiem magnezu mielonym w tych samych warunkach.

Projekt stanowiska do badania bibliotek stopów

Na podstawie przeglądu literatury oraz przeprowadzonych wstępnych badań własnych stwierdzono, iż najlepszą metodą badania bibliotek (próbek) stopów w postaci proszków pod względem ich zdolności do przechowywania wodoru, będzie metoda kalorymetryczna. Zaprojektowano reaktor umożliwiający jednoczesne badanie 12-tu próbek. Zakres wymaganych ciśnień (1-100 bar) i temperatury ($20\text{-}500^\circ\text{C}$) pracy reaktora tak dobrano, aby można wykonać zarówno syntezę, jak i rozkład większości badanych dotychczas wodorków.

Projekt wysokociśnieniowego reaktora do syntezy wodorków

Ze względu na pojawiającą się konieczność wykorzystywania kompleksowych wodorków metali, jako substratów w reakcjach, istnieje potrzeba wytwarzania ich większych ilości. Posiadany aktualnie reaktor będący na wyposażeniu pracowni wodorkowej (aparat HTP-S) umożliwia syntezę maksymalnie kilkuset miligramów materiału podczas jednego eksperymentu. Dlatego też podjęto zadanie budowy prostego i niedrogiego urządzenia pozwalającego na syntezę do kilkudziesięciu gram. Co więcej, przy odpowiedniej konstrukcji, oprócz możliwości syntezy większych ilości materiału, reaktor można wykorzystać również do syntezy lub dekompozycji większej liczby próbek o różnym składzie chemicznym. Zaprojektowany reaktor umożliwia jednoczesne wytworzenie 12 próbek o różnym składzie chemicznym. Urządzenie pozwala na szybkie grzanie wsadu do maksymalnie 500°C , przy ciśnieniu wodoru do 100 bar.

Synteza i rozkład wodorku Mg_2FeH_6 za pomocą wysokociśnieniowego modułu kalorymetru różnicowego

Eksperyment obejmował badania procesu powstawania i dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 za pomocą kalorymetru różnicowego Sensys Evo wyposażonego w zestaw specjalnych akcesoriów, umożliwiających badanie próbek w atmosferze wodoru przy kontrolowanym ciśnieniu do 200 bar. W poniższym eksperymencie wykonano badanie syntezy i dekompozycji Mg_2FeH_6 według autorskiej metody syntezy, stanowiącej wcześniej przedmiot zgłoszenia patentowego. Wyniki badań ukazały po raz pierwszy proces syntezy i rozkładu wodorku Mg_2FeH_6 z punktu widzenia ciepła przemian. W połączeniu z wcześniejszymi wynikami badań własnych oraz innych autorów uzyskane przebiegi reakcji sugerują, że pod ciśnieniem wodoru do 200 bar wodorek Mg_2FeH_6

powstaje w wyniku bezpośredniej reakcji Fe z MgH_2 . Potwierdzone zostało wcześniejsze przypuszczenie, że rozkład wodorku Mg_2FeH_6 następuje jednostopniowo na magnez, żelazo i wodór.

Osadzanie magnezu i palladu z fazy gazowej w matrycach Al_2O_3

Membrany Al_2O_3 o średnicy ok. 25 i 20 nm, scharakteryzowane i opisane w poprzednim kwartale, zostały użyte, jako matryce do próbnej syntezy nanomateriałów z magnezu o kontrolowanej morfologii. Syntezę przeprowadzono metodą osadzania z fazy gazowej za pomocą napylarki próżniowej. Wstępne wyniki pokazują, że magnez wydaje się w niewielkim stopniu wypełniać pory matrycy w postaci drobnych, rzędu paru nm, nanocząstek. Wypełnienie jest jednak bardzo niejednorodne, co sugeruje, że osadzenie materiału wymaga stabilizacji warunków napylania (stabilizacja prądu przyłożonego do elektrod). Z uwagi na łatwe tworzenie się warstwy tlenku MgO w powietrzu, stanowiącej poważną barierę kinetyczną w procesach absorpcji wodoru, w kolejnym etapie Mg zabezpieczono przed utlenianiem poprzez uprzednie naniesienie cienkiej warstwy palladu (Pd). Stwierdzono, że warstwa Pd jest utworzona z bardzo regularnych, drobnych, rzędu 50 nm, ziaren i wyraźnie odtwarza porowatą, heksagonalną strukturę matrycy Al_2O_3 , na której została osadzona. Grubość warstwy wynosi ok. 5 nm.

Właściwości sorpcyjne cienkich warstw Pd/Mg/Pd osadzonych na nanoporowatej matrycy z anodyzowanego aluminium

Przygotowane poprzednio warstwy Mg/Pd/Mg, osadzone na nanoporowatej matrycy z anodyzowanego aluminium (AAO), zostały poddane analizie właściwości sorpcyjnych wodoru za pomocą temperaturowo programowanej desorpcji (z ang. TPD). Próbki wstępnie nawodorowano w temperaturze 100°C przy ciśnieniu wodoru 10 bar. Następnie próbki poddano desorpcji w aparacie Sieverta sprzężonym z kwadrupolowym spektrometrem masowym. Na krzywej TPD zarejestrowano dwa piki od desorpcji wodoru. Pierwszy w temperaturze ok. 15 °C, pochodzący od dekompozycji wodorku palladu, a drugi w temperaturze ok. 190 °C od dekompozycji wodorku magnezu. Stwierdzono, że przesunięcie piku od Pd do niższej temperatury może być skutkiem wpływu nanoporowatego podłoża AAO. Dane literaturowe z analizy podobnych warstw na szkło, dla których obserwowano również dwa piki desorpcyjne pochodzące od $PdH_{0.6}$ dla temperatury 47-102 °C oraz od MgH_2 dla temperatury 87-190 °C (przy czym dla grubości warstwy 800 nm $T_{des} = 87$ °C, a dla warstwy o grubości 25 nm, $T_{des} = 190$ °C), stanowią przesłankę, potwierdzającą takie przypuszczenie.

Wpływ halogenków na proces dekompozycji wodorku magnezu

Celem badań było wytypowanie halogenków o najlepszych właściwościach katalitycznych na proces dekompozycji MgH_2 . Zakres badań obejmował syntezę MgH_2 z wybranym halogenkiem poprzez mechaniczne mielenie wodorku z dodatkiem 7 % wag. następujących związków: NbF_5 , $NbCl_5$, TaF_5 , ZrF_4 , $ZrCl_4$, CeF_3 , CdF_2 , $CdCl_2$, $TiCl_3$, TiF_3 , $BaCl_2$, BaF_2 , NaF , VCl_3 , FeF_3 , FeF_2 , $CrCl_2$, CrF_2 , $CrCl_3$. Wpływ dodatku katalitycznego na właściwości sorpcyjne MgH_2 określano za pomocą temperaturowo programowanej desorpcji. Stwierdzono silne oddziaływanie katalityczne halogenków na proces dekompozycji MgH_2 , przy czym wpływ fluorków na obniżenie temperatury dekompozycji wodorku magnezu jest zdecydowanie większy niż w przypadku chlorków. Zaobserwowano wyraźną zależność typu halogenku w przypadku dodatków o dużych zdolnościach katalitycznych. Najsilniejszy efekt katalityczny na dekompozycję MgH_2 stwierdzono dla halogenków z IV i V grupy układu okresowego. Ujawniono poprawę zdolności katalitycznych wraz ze wzrostem poziomu utleniania metalu. Ponadto, określono wpływ dodatku katalitycznego na właściwości sorpcyjne MgH_2 poprzez temperaturowo programowaną desorpcję. W oparciu o analizę składu fazowego proszków uzyskanych bezpośrednio po mieleniu oraz proszków po

procesie desorpcji/absorpcji (po nawodorowaniu) podjęto próby określenia mechanizmów katalitycznego wpływu halogenków na dekompozycję wodorku magnezu. Badania te przeprowadzono na wyselekcjonowanej, ze względu na efektywność procesu katalitycznego, grupie proszków o 7 % wag. zawartości dodatku katalitycznego, mielonych przez 1 godzinę, w ochronnej atmosferze argonu: $\text{MgH}_2+\text{ZrF}_4$, $\text{MgH}_2+\text{NbF}_4$, $\text{MgH}_2+\text{TaF}_5$, $\text{MgH}_2+\text{TiCl}_3$ i $\text{MgH}_2+\text{VCl}_3$. Stwierdzono dwójaki wpływ halogenków na obniżenie temperatury dekompozycji MgH_2 : czysto katalityczny oraz katalityczno-termodynamiczny.

Wytwarzanie i właściwości sorpcyjne kwazikryształów na bazie Zr i Ti

Przeprowadzone badania struktury i mikrostruktury stopu $\text{Zr}_{57}\text{-Ti}_{18}\text{-Nb}_{2,5}\text{-Cu}_{13,9}\text{-Ni}_{11,1}\text{-Al}_{7,5}$ (% at.) po otrzymaniu metodą „*melt spinning*” ujawniły jednorodną i amorficzną strukturę materiału. Analiza składu chemicznego za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego EDS, przeprowadzona w różnych mikroobszarach próbki potwierdziła jednorodny skład chemiczny odpowiadający zakładanemu. Kwazikryształ w postaci nanowydzieliń ikosaedrycznej fazy kwazikrystalicznej w amorficznej osnowie został otrzymany metodą *melt spinning* i wygrzewania w 450° . Stwierdzono, że badany kwazikryształ na bazie Zr wymaga ciśnienia nawodorowania powyżej 100 bar oraz temperatury powyżej 400°C , ze względu na zbyt duży udział w strukturze stopu fazy amorficznej, która niekorzystnie wpływa na proces nawodorowania.

Kwazikryształ na bazie Ti ($\text{Ti}_{45}\text{-Zr}_{38}\text{-Ni}_{17}$ % at.) otrzymano metodą „*melt spinning*” w formie taśm. Następnie taśmy poddano mechanicznemu rozdrobnieniu w celu uzyskania materiału w postaci proszku i zwiększenia powierzchni jego cząstek. Zdolność do absorpcji wodoru przez kwazikryształ Ti badano wyznaczając izotermę ciśnienia wodoru w funkcji jego wagowego stężenia, w temperaturze 60°C . Stwierdzono, że na krzywej PCT można wyróżnić obszar plateau dla ciśnienia ~ 3 bar. Uzyskana przy tym ciśnieniu maksymalna pojemność wodoru wynosiła 2,4% wag. Podczas ponownej próby nawodorowania przy tych samych warunkach co w pierwszym cyklu, materiał zaabsorbował maksymalnie jedynie 0,1 % wag. Aby zmniejszyć działanie powierzchniowej warstwy tlenku taśmy stopu $\text{Ti}_{45}\text{-Zr}_{38}\text{-Ni}_{17}$ otrzymanego metodą „*melt spinning*” dodatkowo poddano mechanicznemu rozdrobnieniu w moździerzu, które umożliwiło rozwinięcie powierzchni czynnej materiału. Zastosowana technika pozwoliła na znaczne obniżenie ciśnienia (z około 50 do 3 bar) oraz temperatury absorpcji (z 350°C do 60°C). Jednak desorpcja wodoru dla tego kwazikryształu odbywa się w zbyt wysokiej temperaturze z praktycznego punktu widzenia (490°C), a poza tym jest procesem nieodwracalnym.

Wytwarzanie proszków kompozytowych $\text{MgH}_2\text{-TiH}_2$

Celem eksperymentu było wytworzenie materiału kompozytowego na bazie wodorku tytanu i wodorku magnezu poprzez zastosowanie wysokoenergetycznego mielenia. Zarówno magnez, jak i tytan tworzą lekkie, odwracalne wodorki (MgH_2 i TiH_2), które posiadają dość wysoką teoretyczną pojemność wodoru (7,6 i 4,0 % mas.), ale jednocześnie są zbyt stabilne, by mogły być wykorzystane w komercyjnych zastosowaniach. Magnez i tytan wykazują niewielką wzajemną rozpuszczalność, stąd brak możliwości tworzenia faz międzymetalicznych między nimi, jednak od wielu lat trwają próby wytworzenia roztworów stałych na bazie tych metali. Z przeglądu literatury wynika, że wysokoenergetyczne mielenie magnezu i tytanu prowadzi do powstania roztworu stałego magnezu w tytanie o składzie $\text{Mg}_x\text{Ti}_{100-x}$ ($35 \leq x \leq 65$) i strukturze A2, która jest dogodna z punktu widzenia magazynowania wodoru. Stwierdzono, że krótkotrwały proces wysokoenergetycznego mielenia wyjściowych proszków MgH_2 i TiH_2 prowadzi do znacznego rozdrobnienia większości wsadu. Wodorek tytanu, który posiada wyższą masę molową, zawsze występuje w wyższym stosunku masowym w objętości i decyduje o końcowym efekcie mielenia. Wykazuje on wyższą twardość w procesie mielenia i powoduje kruche pękanie cząstek, utrudniając ich wzajemne łączenie się lub łączenie z wodorkiem magnezu. Taki efekt, widoczny przy składzie $\text{MgH}_2:2\text{TiH}_2$, jest niekorzystny w procesie mielenia i nie pozwala na tworzenie się struktury

kompozytowej w objętości nowo powstałych cząstek lub aglomeratów. Utrudnia także wzajemną dyfuzję pierwiastków w późniejszym procesie spiekania poprzez zmniejszenie udziału granic między poszczególnymi fazami. Stwierdzono, że spiekanie uzyskanego kompozytu MgH_2+TiH_2 pod wysokim ciśnieniem wodoru korzystnie wpływa na aktywację przemian fazowych zachodzących w mieszaninie.

Publikacje opublikowane w 2009 roku:

1. M. Polanski, J. Bystrzycki, "The influence of different additives on the solid-state reaction of magnesium hydride (MgH_2) with Si", *International Journal of Hydrogen Energy*, **34** (2009) 7692-7699.
2. M. Polanski, J. Bystrzycki, "Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen", *Journal of Alloys and Compounds*, **486** (2009) 697-701.
3. I. Malka, J. Bystrzycki, „Wpływ halogenków metali na temperaturę dekompozycji wodoru magnezu”, XXXVI Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Krynica 29 IX-2 X, 2009, str. 440-445.

Publikacje przyjęte do druku na rok 2010:

1. I. Malka, T. Czujko, J. Bystrzycki, „Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*.
2. M. Polanski, T. Płociński, I. Kunce, J. Bystrzycki, "Dynamic synthesis of ternary Mg_2FeH_6 ", *International Journal of Hydrogen Energy*.
3. M. Polanski, T. Kollin, Y. Cerenius, T. R. Jensen, J. Bystrzycki, "Synthesis and decomposition of ternary magnesium based hydrides studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction", *International Journal of Hydrogen Energy*.

Patenty w trakcie przygotowania:

1. J. Bystrzycki, M. Polański, R. Łyszkowski, Patent nt „Sposób wytwarzania bibliotek stopów wieloskładnikowych w formie proszków za pomocą mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego mielenia i spiekania”

Wyróżnienia i nagrody:

Aneta Komuda (studentka V-roku inżynierii materiałowej), *Otrzymywanie i badania kwazikryształu Mg-Zn-Al pod kątem materiału do magazynowania wodoru*, Nagroda I-go stopnia Rektora WAT w 2009 w konkursie na najlepszą pracę naukową w kole studenckim.

Prace dyplomowe zrealizowane w ramach projektu:

1. Izabela Komuda, *Otrzymywanie i badania trójskładnikowych wodorków na bazie magnezu i metali przejściowych*, Wydział Nowych Technologii i Chemii, WAT, wrzesień, 2009: praca wyróżniona przez komisję egzaminacyjną.
2. Aneta Kunce, *Badania struktury i właściwości użytkowych wybranych kwazikryształów*, Wydział Nowych Technologii i Chemii, WAT, wrzesień, 2009.
3. Ewa Wieczorek, *Wpływ składu chemicznego stopów tworzących wodorki na izotermę absorpcji i desorpcji wodoru*, Wydział Nowych Technologii i Chemii, WAT, wrzesień, 2009.

Współpraca krajowa i zagraniczna

1. Dr inż. Tomasz Płociński - *Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, 141 Wołoska Str., 02-507 Warsaw, Poland*
2. Dr inż. Marcin Pisarek - *Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, 141 Wołoska Str., 02-507 Warsaw, Poland*
3. Dr hab.inż. T. Czujko - *CanmetENERGY, Hydrogen Fuel Cells and Transportation Energy, Natural Resources Canada, 1 Haanel Dr., Ottawa, Ontario, Canada K1A 1M1*
4. Dr. Y. Cerenius, *MAX-lab, Lund University, S-22100 Lund, Sweden*
5. Prof. T. R. Jensen, Dr T. K. Nielsen, *Department of Chemistry and iNANO, University of Aarhus, DK-8000, Denmark*
6. Prof. Rober A. Varin, *Department of mechanical Engineering, University of Waterloo, Canada*

4. I KWARTAŁ 2010

Prace badawcze w I kwartale prowadzono w ośmiu zwartych tematycznie obszarach badawczych, wchodzących w skład nowego podtematu 4.2 dotyczącego modyfikacji struktury, mikrostruktury i składu chemicznego dotychczas znanych wodorków pod kątem poprawy ich właściwości sorpcyjnych, a mianowicie:

1. Absorpcja wodoru przez magnez w formie nanocząstek w temperaturze pokojowej

W rozdrobnieniu magnezu do postaci nanocząstek (<100nm) upatruje się szansy na zmianę jego właściwości nie tylko pod względem kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru, ale również w aspekcie termodynamicznym (zmiana entalpii tworzenia i rozkładu wodorku). Wykonywane przez nas w poprzednim roku eksperymenty dotyczące syntezy potrójnych wodorków (Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5), ujawniły fakt, że podczas rozkładu potrójnego wodorku tworzy się nanokompozyt Me-Mg (Me= Fe, Co). Wytworzony nanokompozyt charakteryzuje budowę nanokrystaliczną o wielkości kryształitów poniżej 50 nm. W przeprowadzonym w tym kwartale eksperymencie sprawdzono, w jaki sposób rozdrobnienie magnezu do poziomu nanometrycznego przy obecności nanokrystalicznego żelaza, które jest jednocześnie katalizatorem i zapobiega spiekaniu podczas aktywacji termicznej, wpływa na zdolność do absorpcji wodoru przez magnez w temperaturze pokojowej.

Badania absorpcji wodoru w przez magnez w postaci nanocząstek przeprowadzono w temperaturze 30°C i przy ciśnieniu 4 MPa dla próbki będącej pozostałością po rozkładzie wodorku Mg_2FeH_6 . Stwierdzono, iż pomimo bardzo niskiej, jak dla tego materiału, temperatury następuje wyraźna absorpcja wodoru. Ilość zaabsorbowanego wodoru po godzinie eksperymentu oszacowano na blisko 0.8%, a po 10 godzinach ok. 1.1%. Co więcej, zaobserwowano, iż jeśli tylko ilość proszku w reaktorze była większa i proszek był mocno sprasowany, szybkość pochłaniania wodoru oraz całkowita jego ilość pochłonięta przez próbkę była znacznie większa. Jednocześnie ilość wydzielonego w procesie ciepła była na tyle duża, że reakcję dało się zaobserwować nie tylko poprzez spadek ciśnienia w reaktorze, ale również znaczący wzrost jego temperatury. Dodatkowo próbkę po absorpcji poddano rentgenowskiej analizie fazowej, która potwierdziła, że próbka poddana wodorowaniu w temperaturze 30 °C zawiera wodorek MgH_2 . W celu sprawdzenia, czy niska temperatura absorpcji powoduje również obniżenie temperatury desorpcji, przeprowadzono badanie temperaturowo programowanej desorpcji (TPD), która ujawniła wyraźnie widoczny pik od rozkładu wodorku magnezu z początkiem rozkładu już w temperaturze 125 °C, przy wartości maksymalnej poniżej 250 °C, co przy prędkości grzania 5 °C/min, jest rezultatem niespodziewanie dobrym, porównywalnym z wynikami uzyskanymi dla najlepszych, znanych obecnie dodatków katalitycznych do MgH_2 jak Nb_2O_5 .

W związku z tym wydaje się uzasadnione, aby dokładniej zbadać zaobserwowane zjawisko i spróbować wykorzystać je w praktyce. W II kwartale zostanie przeprowadzony eksperyment destabilizacji nanokrystalicznego wodoru magnezu krzemem w postaci nanocząstek. W wyniku reakcji powinien powstać m.in. związek międzymetaliczny Mg_2Si , a reakcja teoretycznie (tak wynika z doniesień literaturowych) powinna przebiegać w temperaturze zbliżonej do pokojowej.

2. Przemiany fazowe towarzyszące dekompozycji MgH_2 przez wybrane halogenki metali

Przemiany fazowe towarzyszące dekompozycji MgH_2 przez wybrane halogenki metali badano za pomocą temperaturowo programowanej desorpcji (*Temperature Programmed Desorption – TPD*), rentgenowskiej analizy fazowej (*XRD*) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronów (*X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS*). Badania przeprowadzono na wybranej, ze względu na efektywność procesu katalitycznego, grupie proszków o zawartości halogenku 7 % wag.: MgH_2+ZrF_4 , MgH_2+NbF_5 , MgH_2+TaF_5 , MgH_2+TiCl_3 i MgH_2+VCl_3 .

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że podczas procesu wysokoenergetycznego mielenia MgH_2 z wybranymi halogenkami, te ostatnie ulegają zmianie stopnia utlenienia (np. $ZrF_4 \rightarrow ZrF_2$) i powstawaniu czystego metalu (np. Zr), który podczas wodorowania reaguje z wodorem tworząc wodorek cyrkonu. Poza tym podczas procesu mielenia w przypadku fluorków powstaje związek MgF_2 a w przypadku chlorków $MgCl_2$.

W celu określenia mechanizmów katalitycznego oddziaływania halogenków metali na dekompozycję wodoru magnezu przeprowadzono analizę składu chemicznego warstwy wierzchniej proszków bezpośrednio po mieleniu oraz po procesie desorpcji/absorpcji (po powtórnym nawodorowaniu) za pomocą spektrometru XPS. Energję wiązań analizowanych pierwiastków (Mg2p, F1s, Cl2p, Zr3d, Ti2p, V2p, Nb3d, and Ta4f) określono przy energii przejścia 40 eV, z rozdzielczością 0.83 eV, stosując jako wzorzec energię wiązania węgla (C 1s: 285 eV).

Stwierdzono zróżnicowany stopień utlenienia dodatków modyfikujących zarówno w proszkach po mieleniu, jak i cyklicznej desorpcji i absorpcji, przy wyraźnej tendencji do zmniejszania stopnia utlenienia dla proszków po powtórnym nawodorowaniu. Ponadto, w przypadku dodatku fluorków metali zaobserwowano występowanie fazy MgF_2 , powstającej w wyniku częściowej dekompozycji fluorków i reakcji z wodorkiem magnezu, co może oddziaływać na wodorek w sposób destabilizujący.

3. Kinetyka absorpcji i desorpcji wodoru przez Mg z dodatkiem wybranych halogenków metali

Kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru przez Mg badano z grupą wybranych halogenków metali (wyboru dokonano w oparciu o wcześniejsze wyniki badań własnych) o zawartości 7 % wag. halogenku (ZrF_4 , $TiCl_3$, NbF_5 , VCl_3 i TaF_5) w stosunku do MgH_2 . Pierwszym etapem badania kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru było wygrzewanie badanych próbek w próżni do temperatury 300 lub 325°C, następnie po ustabilizowaniu się układu następowała absorpcja wodoru pod ciśnieniem 10 bar. Desorpcja zaś, przebiegała w badanych temperaturach pod ciśnieniem 1 bar wodoru.

W temperaturze 300°C najszybszą kinetyką absorpcji cechowała się próbka MgH_2 z dodatkiem NbF_5 . W 2 minuty zostało zaabsorbowane około 5.2 % H_2 . Podobny rezultat osiągnięto dla próbki zawierającej ZrF_4 ; w 4 minuty zostało zaabsorbowane 5.4% H_2 . Próbką MgH_2 z dodatkiem TaF_5 zaabsorbowała w 4 minuty około 5.3 % H_2 . Podobny rezultat osiągnięto dla próbki zawierającej VCl_3 , jednakże próbka zaabsorbowała mniejszą ilość wodoru - około 5%. Dodatek $TiCl_3$ wykazywał najwolniejszą kinetykę i najniższy procent pochłoniętego wodoru (ok. 4%). Porównując wpływ wybranych halogenków na kinetykę absorpcji w stosunku do zachowania się czystego MgH_2 , można zaobserwować, że szybkość absorpcji jest podobna we wszystkich przypadkach, a różni się jedynie ilością zaabsorbowanego wodoru.

Desorpcja wodoru w 300°C we wszystkich analizowanych próbkach cechowała się małym procentem wydzielonego wodoru w stosunkowo krótkim czasie. Najszybciej desorbowały próbki MgH_2

z dodatkami ZrF_4 , TiCl_3 i VCl_3 – około 1.5 minuty. Desorpcja w przypadku próbki zawierającej dodatek TaF_5 trwała około 6 minut.

W temperaturze 325°C najszybszą kinetyką również cechowała się próbka MgH_2 z dodatkiem NbF_5 , w niecałe 2 minuty zostało zaabsorbowane ok. 6.2 % H_2 . Podobne zachowanie powodował dodatek ZrF_4 i TiCl_3 , w 2 minuty zaabsorbowane zostało 6.3 % H_2 . Próbką MgH_2 z dodatkiem VCl_3 , w niecałe 2 minuty zaabsorbowała ok. 6.2 % H_2 . Bardzo podobne zachowanie wykazała próbka z dodatkiem TaF_5 . W przypadku desorpcji wodoru, w badanej temperaturze obserwowano, że wszystkie dodatki powodowały wydzielenie wodoru na poziomie 6% wag., ale w różnym czasie.

4. Wpływ ilości katalizatora Cr_2O_3 na kinetykę absorpcji wodoru przez magnez

Z wcześniejszych badań własnych oraz doniesień literaturowych wynika, że tlenki metali przejściowych wyraźnie poprawiają kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru przez magnez. Wśród kilku najlepszych tlenków metali (Nb_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3), Cr_2O_3 w formie nanocząstek najlepiej katalizuje reakcje powstawania i dekompozycji wodoru magnezu. W niniejszym zadaniu badano wpływ ilości katalizatora na kinetykę absorpcji wodoru przez magnez. Charakterystyki absorpcji wodoru przez nanokrystaliczny Mg z dodatkiem 2, 10 i 16 % wag. Cr_2O_3 w postaci nanocząstek wyznaczono przy pomocy aparatu Sieverta HTP1-S. Proces absorpcji przeprowadzono w temperaturze 300°C przy ciśnieniu ok. 10 bar. Proces wodorowania przerywano po ok. 2 h nawet, jeśli próbka nie osiągnęła całkowitego nasycenia.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że nanokrystaliczny magnez z dodatkiem 10 i 16 % wag. katalizatora Cr_2O_3 w formie nanocząstek posiada znacznie lepszą kinetykę absorpcji w porównaniu do próbki z mniejszą ilością katalizatora (2 % wag.). Zwiększenie ilości katalizatora prowadzi jednak do wyraźnego obniżenia maksymalnej pojemności wodoru w materiale. Katalizator jest w tym przypadku „balastem” niewiążącym się z wodorem dla materiału, a tym samym i dla zbiornika na wodór.

5. Badania struktury i właściwości sorpcyjnych cienkich warstw Pd/Mg/Pd

We wcześniejszych badaniach własnych opracowano metodę wytwarzania nanoporowatych matryc z Al_2O_3 , które posłużyły następnie, jako podłoże do osadzania cienkich warstw z Pd i Mg. Stwierdzono, że nanostrukturalna budowa podłoża korzystnie wpływa na wzrost warstw Pd i Mg o budowie nanokrystalicznej. Warstwy zostały osadzone na szkle i nanoporowatej matrycy z Al_2O_3 za pomocą napyłarki próżniowej firmy JOEL JEE – 4C. Analiza rentgenowska nanostrukturalnych warstw Pd/Mg/Pd przeprowadzona została na dyfraktometrze rentgenowskim. Stwierdzono, że od czystej warstwy Pd obserwujemy tylko jeden refleks od płaszczyzny (111). Wynika z tego, że Pd osadza się na szkle w postaci monokryształu. Po naniesieniu Mg pojawiają się dodatkowe piki pochodzące od heksagonalnej formy Mg. Mg naniesiony na warstwę Pd tworzy już strukturę polikryształu: widać wyraźne refleksy od płaszczyzn (002), (101) oraz (103), przy czym intensywność refleksu przy kącie 2θ 40.16° sugeruje, że warstwa Mg jest silnie zorientowana w kierunku płaszczyzny (002). Po absorpcji H_2 pojawiają się piki od MgH_2 - β , pochodzące od płaszczyzn (110) oraz (101), przy czym piki od czystego Mg nie zanikają całkowicie. Wynika z tego, że warstwa Mg absorbuje H_2 jedynie częściowo. Przypuszczalnie na powierzchni warstwy tworzy się strefa pasywacyjna, która hamuje dyfuzję wodoru w głąb warstwy Mg. Ilość zaabsorbowanego H_2 może więc być zbyt mała aby zaobserwować przemianę MgH_2 -Mg za pomocą metody TPD.

Z badań przeprowadzonych na warstwach osadzonych na nanoporowatym podłożu z Al_2O_3 wynika, że czysta matryca Al_2O_3 nie daje żadnych refleksów na dyfraktogramie, co potwierdza jej amorficzną budowę. Natomiast warstwa palladu osadza się w formie polikrystalicznej i przyjmuje strukturę porowatego podłoża matrycy, co wykazała analiza za pomocą mikroskopii SEM. Po naniesieniu Mg pojawia się tylko jeden słaby refleks od płaszczyzny (002), który po absorpcji wodoru zanika. Kolor warstwy po nawodorowaniu również zmienił się ze srebrzystego na brunatny. W tym przypadku

jednak na warstwie nie pojawiły się żadne widoczne ślady generacji wodorku. Matryca Al_2O_3 może mieć wobec tego duży udział w relaksacji powstających w czasie przemiany Mg-MgH_2 naprężeń sieci krystalicznej, co z kolei powinno poprawić cykliczność procesu absorpcji/desorpcji wodoru przez cienkie warstwy.

6. Wpływ składu chemicznego stopu na bazie fazy międzymetalicznej Lavesa (TiMn_2) na izotermy absorpcji i desorpcji wodoru

Badanie wpływu składu chemicznego stopu na wartość ciśnienia równowagowego zostało przeprowadzone na stopie na podstawie międzymetalicznej Lavesa AB_2 (TiMn_2). Stop ten został wybrany ze względu na stosunkowo dużą pojemność do przechowywania wodoru i możliwość zmiany ciśnienia równowagowego za pomocą stopowania różnymi pierwiastkami. Daje to możliwość podwyższenia lub obniżenia wartości ciśnienia równowagowego w szerokim zakresie zawartości pierwiastka A lub B w fazie AB_2 . Do badań wybrano stop na bazie fazy TiMn_2 o komercyjnej nazwie Hydralloy C, który stopowano za pomocą mechanicznej syntezy z następującymi pierwiastkami: 5 % wag. Ti, 10 % wag. Ti, 2 % wag. Mn, 2 % wag. Zr, 2 % wag. Ni, 2 % wag. Co i 2 % wag. V. Stwierdzono, że metodą mechanicznej syntezy można z powodzeniem wprowadzić do roztworu wtórnego na bazie fazy międzymetalicznej TiMn_2 dodatkowe pierwiastki stopowe.

Izotermy absorpcji i desorpcji wodoru dla stopu TiMn_2 w stanie wyjściowym zostały wyznaczone w temperaturze 27, 50 i 75°C. Stwierdzono, że izotermy mają lekko pochyły charakter, co jest zgodne z doniesieniami literaturowymi. Maksymalną pojemność do przechowywania wodoru, ok. 1,7 % wag. wodoru, uzyskano w temperaturze 27°C. Ciśnienie równowagowe absorpcji w tej temperaturze wynosi w przybliżeniu 6 - 7 atm. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się wzrost ciśnienia równowagowego, powiększenie pochyłości plateau oraz spadek pojemności.

Dodatek tytanu do fazy TiMn_2 prowadzi do spadku ciśnienia równowagowego do ok. 1 atm w temperaturze 27°C. Następnym widocznym efektem dodatku tytanu w ilości 5-10 % wag. jest gwałtowny spadek pojemności do około 0,75% wag. wodoru w 27°C.

Stop z dodatkiem kobaltu absorbuje ok. 1 % wag. wodoru i nie obserwuje się drastycznego spadku pojemności przy podwyższaniu temperatury. Ciśnienie równowagowe absorpcji jest znacznie wyższe aniżeli dla stopu wyjściowego. Dla porównania stop wyjściowy absorbuje wodór w temperaturze 50°C przy ciśnieniu ok. 25 atm, natomiast stop z dodatkiem kobaltu przy ciśnieniu ponad 30 atm. Dla stopu z dodatkiem niklu ilość zaabsorbowanego wodoru jest zbliżona do pojemności stopu wyjściowego i wynosi około 1,7%. W temperaturze 75°C stop ten gwałtownie traci wysoką pojemność i absorbuje jedynie 0.6% wag. wodoru. Ciśnienie równowagowe absorpcji jest jeszcze wyższe aniżeli ciśnienie równowagowe dla stopu z dodatkiem kobaltu i w temperaturze 50°C wynosi ponad 40 atm. Próba wyznaczenia izoterm dla stopu z dodatkiem wanadu nie powiodła się. Wytworzony stop nie absorbuje wodoru, nawet pomimo faktu, że sam wanad tworzy wodorek niskotemperaturowy VH_2 . Według danych literaturowych w metalach i stopach o strukturze A2 (taką ma wanad) występuje problem z ich wstępną aktywacją i to jest najprawdopodobniej przyczyną braku sorpcji wodoru przez stop z dodatkiem wanadu.

7. Wytwarzanie i właściwości stopu Mg-Ti-Fe-Ni-Co-V o wysokiej entropii

Stopy o wysokiej entropii są szeroko badaną grupą materiałów w ostatnich latach. Przyczyną wcześniejszego braku zainteresowania tymi stopami było założenie, że tworzą one skomplikowane struktury, będące np. mieszaniną faz międzymetalicznych, co w rezultacie mogło być przyczyną ich kruchości i niskiej plastyczności. Stopy o wysokiej entropii definiuje się, jako wieloskładnikowe nieuporządkowane roztwory stałe, posiadające co najmniej 5 pierwiastków stopowych, występujących w danym układzie w udziałach równomolowych. Kryterium przynależności do tej grupy materiałów jest wysoka entropia mieszania, która jest proporcjonalna do liczby składników

stopu i wynosi $\Delta S_{\text{mix}} > 1.61R^1$. Stopy te, określane w skrócie HEA (ang. *High Entropy Alloys*) posiadają znacznie niższą liczbę faz niż ich maksimum przewidziane zgodnie z regułą faz Gibbsa i często składają się tylko z jednej fazy, będącej nieuporządkowanym roztworem stałym, co przypisuje się ich wysokiej entropii mieszania. Możliwe jest także tworzenie się struktur nanokrystalicznych lub amorficznych ze względu na bardzo duże odkształcenie sieci w roztworze. HEA mają interesujące właściwości mechaniczne, większość z nich odznacza się bardzo wysoką wytrzymałością, plastycznością i twardością. Najczęściej stopy te są wytwarzane na drodze odlewania, możliwe jest jednak także zastosowanie mechanicznej syntezy. Podobną metodę postanowiono zastosować w przeprowadzonym eksperymencie, z udziałem pierwiastków łatwo pochłaniających wodór. Badania przeprowadzono na stopie Mg-V-Ti-Ni-Co-Fe, w którym każdy z pierwiastków występuje w takim samym stężeniu molowym. Przeprowadzono badania morfologii proszku z użyciem mikroskopu skaningowego po różnym czasie mielenia. Analizę fazową wykonano w oparciu o dyfraktogramy rentgenowskie w zakresie kątowym 2θ : 20-120°.

Stwierdzono, że wysokoenergetyczne mielenie prowadzi do szybkich zmian w morfologii i strukturze cząstek proszków. Jest to efekt korzystny z punktu widzenia przeznaczenia stopu Mg-V-Ti-Ni-Co-Fe. Wystarczającym czasem mielenia jest 5 h, po którym dalsze rozdrobnienie cząstek proszku zachodzi powoli i jednocześnie nie pojawiają się wyraźne zmiany w strukturze materiału. Amorfizacja stopu pojawia się pod wpływem zbyt dużych wewnętrznych naprężeń sieciowych a jej skutki mogą być zniwelowane późniejszym wygrzewaniem materiału w podwyższonej temperaturze. Przyczyną tego zjawiska może być zbyt duża różnica promieni atomowych pierwiastków składowych stopu. Z uwagi na założone przeznaczenie stopu, materiałem do dalszych badań został wsad mielony w maksymalnym czasie (11,5h), który może mieć korzystny wpływ na kinetykę ewentualnej absorpcji wodoru. Ponadto przeprowadzono wygrzewanie stopu w celu otrzymania struktury krystalicznej.

Próby wyznaczenia izoterm absorpcji wodoru dla badanego stopu wykonano w czasie 1h w różnych temperaturach. Po ustaleniu danej temperatury, próbkę poddawano działaniu ciśnienia wodoru ok. 50 bar. Pomimo zwiększania temperatury do 450°C nie udało się zaobserwować charakterystycznej krzywej absorpcji wodoru. Dodatkowo badanym materiałem był proszek stopowy wygrzewany przez 6 h w temperaturze 1000°C w atmosferze argonu. W stopie po wygrzewaniu ujawniono największe zmiany w budowie fazowej w stosunku do materiału odniesienia. Nie wykazał się on jednak zdolności do pochłaniania wodoru, pomimo stosowania kilku sposobów wodorownia.

8. Wykonanie wysokociśnieniowego reaktora do syntezy wodorków

W zadaniu badawczym realizowanym w grudniu 2009 r., przedstawiono projekt urządzenia mającego służyć do syntezy wodorków metali i wodorków kompleksowych, zarówno w większej ilości, jak również kilkunastu próbek różniących się od siebie składem chemicznym. Ze względu na nietypowe potrzeby pod względem gabarytów wkładanych próbek, oraz chęcią maksymalizacji objętości roboczej reaktora zdecydowano się w pierwszym kwartale 2010 roku na wykonanie reaktora. Jako materiał do wykonania obudowy urządzenia podtrzymującej część roboczą wykorzystano blachę ze stali kwasoodpornej. **Ze względu na fakt, iż w urządzeniu mają być syntezowane różne materiały, a jego budowa nie pozwala na łatwe czyszczenie, do reaktora zaprojektowano dwie wkładki pozwalające na syntezę dużej ilości wodorku (10-20g) lub też wymiennie do 12 próbek o różnym składzie chemicznym. W celu uniknięcia reakcji proszku z mosiądzem, do wkładki mieszczącej wiele próbek zaprojektowano i zlecono wykonanie (ITME) tygielków z Al_2O_3 . Każdy taki tygiel jest napełniany oddzielnie i może być skutecznie wyczyszczony chemicznie lub cieplnie po przeprowadzeniu eksperymentu.**

W celu sprawdzenia szczelności urządzenia przeprowadzono test polegający na wypełnieniu reaktora wodorem pod ciśnieniem 100 bar, zakręceniu zaworu doprowadzają-

cego, a następnie pomiarze spadku ciśnienia w funkcji czasu. Ze względu na małą dokładność wskazań czujnika zamontowanego w urządzeniu, minimalny możliwy do zaobserwowania spadek ciśnienia wynosi 1bar. Podczas testu trwającego 8 godzin, nie zaobserwowano takiego spadku, uznano zatem, iż urządzenie jest szczelne. Przeprowadzono również test w podwyższonej temperaturze (500 °C), który również nie wykazał nieszczelności.

Na przetestowanym pod względem szczelności urządzeniu wykonano próbę syntezy kompleksowego wodorku Mg_2FeH_6 . Próba syntezy zakończyła się pomyślnie. Stwierdzono, że w zbudowanym reaktorze można syntetyzować wodorki metali oraz wodorki kompleksowe w dużych ilościach w porównaniu z dotychczas posiadanym sprzętem, przy czym ze względu na wykorzystanie grzałki dużej mocy synteza trwa nie dłużej niż kilkanaście minut. Urządzenie spełnia wszelkie zaplanowane dla niego podczas procesu projektowania funkcje.

5. II KWARTAŁ 2010

W drugim kwartale 2010 roku rozpoczęto również realizację podtematu 4.4, który dotyczy wytypowania najbardziej obiecujących układów równowagi oraz składów chemicznych stopów, z punktu widzenia ich zdolności do magazynowania wodoru. Wykonano studium literaturowe dotyczące zagadnień, które mają istotne znaczenie punktu widzenia zaplanowania przyszłych badań eksperymentalnych. Poniżej przedstawiono tematykę analizowanych zagadnień.

1. Charakterystyka faz międzymetalicznych zdolnych do magazynowania wodoru.
2. Czynniki mające wpływ na stabilność strukturalną wodorków na bazie faz międzymetalicznych.
3. Wpływ dodatków stopowych na stabilność strukturalną wodorków na bazie faz międzymetalicznych: wodorki o pochodnej strukturze.
4. Analiza właściwości użytkowych borowodorków nisko- i wysokotemperaturowych.
5. Studia literaturowe nad właściwościami alanatów pod kątem aplikacji, jako materiałów do magazynowania wodoru.
6. Analiza cech użytkowych amidów ze względu na zdolność do magazynowania i desorpcji wodoru.

Poniżej przedstawiono, krótką charakterystykę najważniejszych wyników badań przeprowadzonych w ramach podtematów 4.2 i 4.4 w pierwszym półroczu 2010 roku.

Synteza i dekompozycja nanostrukturalnego MgH_2

Badania absorpcji wodoru przez magnez przeprowadzono w temperaturze 30°C, przy ciśnieniu 4 MPa dla próbki będącej pozostałością po rozkładzie wodorku Mg_2FeH_6 (I kwartał). Magnez występował w formie sferycznych nanocząstek o wielkości poniżej 20 nm. Stwierdzono, że pomimo bardzo niskiej, jak dla tego materiału, temperatury następuje wyraźna absorpcja wodoru. Ilość zaabsorbowanego wodoru po godzinie sorpcji oszacowano na blisko 0.8 % wag., a po 10 godzinach na ok. 1.1 % wag. Próbkę po absorpcji poddano rentgenowskiej analizie fazowej, która potwierdziła, obecność MgH_2 . W celu sprawdzenia, czy niska temperatura absorpcji powoduje również obniżenie temperatury desorpcji, przeprowadzono badanie temperaturowo programowanej desorpcji (TPD), która ujawniła wyraźnie widoczny pik od rozkładu wodorku magnezu, z początkiem rozkładu już w temperaturze 125 °C, przy wartości maksymalnej poniżej 250 °C, co przy prędkości grzania 5 °C/min, jest rezultatem niespodziewanie dobrym, porównywalnym z wynikami uzyskanymi dla najlepszych, znanych obecnie dodatków katalitycznych do MgH_2 , jak Nb_2O_5 .

W następnym etapie badań (II kwartał) przeprowadzono eksperyment destabilizacji wodorku magnezu w formie nanocząstek krzemem, który również występował w postaci nanocząstek.

Dekompozycja MgH_2 w Mg zachodzi przy ciśnieniu równowagi równym 1 bar, w temperaturze $\sim 295^\circ\text{C}$. Stabilność MgH_2 jest przeszkodą w praktycznym zastosowaniu tego materiału. Jednym ze sposobów destabilizacji MgH_2 jest podwyższenie ciśnienia równowagi reakcji (1) poprzez dodanie krzemu, który w procesie desorpcji wodoru tworzy z Mg związek krzemku magnezu (Mg_2Si) z wydzielaniem H_2 (2):



w systemie MgH_2/Si zawartość wagowa H_2 spada do 5 % wag.

Według obliczeń diagramu fazowego (CALPHAD, ang. *CALculation of PHase Diagrams*), przy ciśnieniu H_2 w granicach 50 – 100 barów, temperatura równowagi reakcji (2) powinna się przesunąć do wartości 120-150°C lub inaczej, temperatura desorpcji H_2 , T_{des} , przy ciśnieniu 1 bar H_2 powinna wynosić około 23°C! Poprzednie nasze wyniki badań, wskazują na duże ograniczenia związane z dyfuzją Si, która w niskiej temperaturze jest bardzo wolna i z pewnością kontroluje zachodzenie reakcji pomiędzy MgH_2 i Si. Można wobec tego oczekiwać, że wydajność procesu (2) poprawi się przy zmniejszeniu rozmiarów reagentów, co z kolei umożliwi zwiększenie powierzchni kontaktu między różnymi fazami. Ponieważ Mg ma po rozkładzie Mg_2FeH_6 (3) rozmiary rzędu nanometrów jest całkiem prawdopodobne, że przerwanie reakcji tworzenia tego wodorku, (powstaje w wyniku przebiegu reakcji 4a i 4b), zanim utworzy się Mg_2FeH_6 , tj. po przebiegu reakcji 4a, i dodanie krzemu w formie nanocząstek (utworzenie nanokompozytu MgH_2 / Fe), umożliwi zdestabilizować MgH_2 według reakcji 2. Żelazo w tym systemie pełni funkcję zarówno katalizatora, jak i elementu wspomagającego transport ciepła i zapobiegającemu procesowi spiekania.



W przeprowadzonych badaniach wodorek Mg_2FeH_6 został zsyntetyzowany według opatentowanej przez nas metody opisanej w pracy. Po rozkładzie wodorku próbka została ponownie nawodorowana w temperaturze 160°C. Stwierdzono utworzenie się MgH_2 . Poza tym, ujawniono Fe oraz śladowe ilości nierozłożonego Mg_2FeH_6 . W kolejnym kroku do nanoproszku MgH_2 dodano nano-Si i całość mielono w młynku wysokoenergetycznym. Na widmie rentgenowskim nie pojawiły się żadne piki, które mogłyby świadczyć o tworzeniu się Mg_2Si podczas mielenia. Badania desorpcji wodoru z nanokompozytu MgH_2/Si potwierdziły, że zachodzi powolna reakcja destabilizacji MgH_2 ale dopiero w temperaturze 250°C. Po około 23 h krzywa desorpcji nasycza się przy ciśnieniu równowagowym H_2 równych ok. 6 bar. Potwierdza to przebieg dekompozycji MgH_2 krzemem według reakcji 2, która niestety jest bardzo powolna. Poza tym, rentgenowska analiza fazowa ujawniła, że produktem reakcji są również inne fazy z układu Mg-Fe-Si.

Podsumowanie: Badania w tym obszarze należy kontynuować, ponieważ należą one do najbardziej spektakularnych z fundamentalnego punktu widzenia, a jednocześnie istotnych ze względu na ich praktyczne wykorzystanie.

Synteza i dekompozycja MgH_2 w obecności halogenków

Badania dekompozycji MgH_2 w obecności halogenków przeprowadzono na wybranej grupie mieszanin: $\text{MgH}_2+\text{ZrF}_4$, $\text{MgH}_2+\text{NbF}_4$, $\text{MgH}_2+\text{TaF}_5$, $\text{MgH}_2+\text{TiCl}_3$ i $\text{MgH}_2+\text{VCl}_3$. Wyboru dokonano w oparciu o wyniki wcześniejszych badań własnych, opisanych w publikacji. Stwierdzono, że podczas wysokoenergetycznego mielenia MgH_2 z wybranymi halogenkami, te ostatnie mogą ulec zmianie stopnia utlenienia (np. $\text{ZrF}_4 \rightarrow \text{ZrF}_2$) lub rozkładowi, prowadzącemu do powstawania czystego metalu (np. Nb), który podczas nawodorowania tworzy wodorek. Poza tym, podczas procesu mielenia lub desorpcji w przypadku fluorków może powstać związek MgF_2 , a w przypadku chlorków MgCl_2 . Przeprowadzone badania izoterm absorpcji i desorpcji wodoru w zakresie temperatury 300-350°C dla

MgH₂ z dodatkiem NbF₅, ZrF₄ i TaF₅ pozwoliły stwierdzić, że stosowane dodatki fluorków mają jedynie wpływ na kinetykę procesu desorpcji. Natomiast nie wpływają one na termodynamikę dekompozycji MgH₂.

Kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru przez Mg badano z grupą wybranych halogenków metali: ZrF₄, TiCl₃, NbF₅, VCl₃ i TaF₅. Pierwszym etapem badania kinetyki było wygrzewanie próbek w próżni do temperatury 300 lub 325°C, następnie po ustabilizowaniu się układu następowała absorpcja wodoru pod ciśnieniem 10 bar. Desorpcja zaś przebiegała w badanych temperaturach pod ciśnieniem 1 bar wodoru. W temperaturze 300°C najszybszą kinetyką absorpcji cechowały się próbki MgH₂ z dodatkiem NbF₅ i ZrF₄. Dodatek TiCl₃ wykazywał najwolniejszą kinetykę i najniższy procent pochłoniętego wodoru. Desorpcja wodoru w 300°C we wszystkich analizowanych próbkach cechowała się małym procentem wydzielonego wodoru w stosunkowo krótkim czasie. W temperaturze 325°C najszybszą kinetyką również cechowała się próbka MgH₂ z dodatkiem NbF₅, a także z dodatkiem ZrF₄ i TiCl₃. W przypadku desorpcji wodoru w 325°C obserwowano, że wszystkie dodatki powodowały wydzielanie wodoru na poziomie 6 %, ale w różnym czasie.

W niniejszym obszarze tematycznym wykonano również eksperyment pozwalający ujawnić, czy istnieje wpływ warunków syntezy w młynku planetarnym na właściwości mieszaniny MgH₂ z dodatkiem NbF₅. Fluorek niobu posiada niską temperaturę topnienia (78°C). Przeprowadzono mielenie wysokoenergetyczne poniżej i powyżej temperatury topnienia tego fluorku. Synteza odbywała się w młynku kulowym. W atmosferze ochronnej komory rękawicowej przygotowano proszki: MgH₂ i MgH₂ z dodatkiem 7 % wag. NbF₅. Czysty wodorek mielono w różnym czasie i z różną prędkością, kontrolując jednocześnie ciśnienie i temperaturę podczas procesu mielenia. Stwierdzono, że temperatura panująca w cylindrze podczas procesu mielenia mieszaniny MgH₂ - NbF₅ (poniżej lub powyżej temperatury topnienia fluorku niobu) ma wpływ na ciśnienie panujące w cylindrze podczas procesu mielenia. Poza tym, istotnie wpływa ona również na temperaturę dekompozycji MgH₂.

Podsumowanie: Badania w tym obszarze należy kontynuować. W najbliższym kwartale uwagę należy poświęcić mikrostrukturalnym aspektom w tych materiałach po cyklicznej (minimum kilkadziesiąt cykli) absorpcji i desorpcji wodoru.

Badania kompozytów MgH₂ z dodatkiem TiH₂

W układzie podwójnym Mg-Ti mała wzajemna rozpuszczalność pierwiastków powoduje brak występowania faz międzymetalicznych, które mogłyby okazać się dogodnym medium do magazynowania wodoru. Ideę wytworzenia takich faz oraz proces wytwarzania proszków kompozytowych MgH₂-TiH₂ o składzie molowym odpowiednio 2:1 i 1:1 przedstawiono w sprawozdaniach projektu w 2009 roku. W badaniach w 2010 r. przeprowadzono analizę fazową proszków po procesie wysokoenergetycznego mielenia oraz po próbach ich nawodorowania.

Stwierdzono, że mechaniczna synteza jest skutecznym procesem pozwalającym na wytworzenie nowej fazy w układzie MgH₂-TiH₂. Pomimo struktury tetragonalnej obydwu składników wyjściowych, nowa faza posiada strukturę kubiczną o centrowaniu ściennym. Powstała faza o strukturze A1 w zadanych warunkach temperatury i ciśnienia (T do 300°C; P do 100 bar) nie pochłania wodoru, co potwierdzono wynikiem badania TPD. Wodorowana mieszanina (Mg+TiH₂+A1) nie desorbuje wodoru, co wskazuje dodatkowo na dużą stabilność termiczną TiH₂. Może to być wynikiem zbyt krótkiego czasu procesu spiekania lub potrzeby dodatkowej aktywacji materiału.

Podsumowanie: Badania faz w układzie Mg-Ti-H należy kontynuować. Układ ten jest mało rozpoznany. Doniesienia literaturowe pokazują na obiecujące wyniki syntezy materiałów Mg/Ti do magazynowania wodoru. Wyniki badań własnych wskazują na potrzebę identyfikacji faz w układzie Mg-Ti-H, w okolicy składu stechiometrycznego Mg-50 % at. Ti.

Badania cienkich warstw Pd/Mg o budowie nanokrystalicznej

W roku 2009 opracowano metodę wytwarzania nanoporowatych matryc z Al_2O_3 , które posłużyły w tym roku, jako podłoże do osadzania cienkich warstw z Pd i Mg o budowie nanokrystalicznej. Z przeprowadzonych badań wynika, że nanostrukturalna budowa podłoża korzystnie wpływa na wzrost warstw Pd i Mg o budowie nanokrystalicznej. Warstwy zostały osadzone na szkle i nanoporowatej matrycy z Al_2O_3 za pomocą napyłarki próżniowej. Stwierdzono, że warstwa Pd osadza się na szkle w postaci monokryształu. Po naniesieniu Mg pojawiają się dodatkowe piki pochodzące od heksagonalnej formy Mg. Mg naniesiony na warstwę Pd tworzy już strukturę polikryształu. Po absorpcji wodoru pojawiają się piki od wodorku MgH_2 przy czym piki od czystego Mg nie zanikają całkowicie. Wynika z tego, że warstwa Mg absorbuje wodór jedynie częściowo. Przypuszczalnie na powierzchni warstwy tworzy się strefa pasywacyjna, która hamuje dyfuzję wodoru w głąb warstwy Mg.

Z badań przeprowadzonych na warstwach osadzonych na nanoporowatym podłożu z Al_2O_3 wynika, że czysta matryca Al_2O_3 ma amorficzną budowę. Natomiast warstwy palladu i magnezu osadzają się w formie polikryystalicznej, przyjmując strukturę nanoporowatego podłoża matrycy. Po naniesieniu Mg, pojawia się tylko jeden słaby refleks od płaszczyzny (002) na dyfraktogramie rentgenowskim, który po absorpcji wodoru zanika. Kolor warstwy po nawodorowaniu również zmienia się ze srebrzystego (Mg) na brunatny (MgH_2). Matryca Al_2O_3 prawdopodobnie korzystanie wpływa na relaksację naprężeń powstających w czasie przemiany Mg- MgH_2 .

Podsumowanie: Badania modelowe na cienkich warstwach o budowie nanokrystalicznej należy kontynuować. Zoptymalizowanie parametrów procesu osadzania warstw i lepsza identyfikacja faz przed- i po procesie wodorowania umożliwią w przyszłości przeprowadzenie eksperymentu, który pozwoli ocenić wpływ naprężeń własnych (charakter: ściskające lub rozciągające; poziom naprężeń) w warstwie na podatność wodorku magnezu do dekompozycji.

Badania właściwości sorpcyjnych wodorków kompleksowych na bazie LiBH_4

Borowodorek litu (LiBH_4) jest jednym z wodorków rozważanych, jako potencjalnie możliwych do zastosowania, jako źródło wodoru na potrzeby zasilania ogniw paliwowych. W postaci otrzymanej na drodze reakcji chemicznej jest on krystaliczną białą substancją ekstremalnie reaktywną w stosunku do wody, a nawet niewielkimi ilościami pary wodnej obecnej w powietrzu. Co więcej, rozkład z wydzielaniem wodoru rozpoczyna się dopiero w temperaturze około 400 °C, a ze względu na obecny w związku kompleks $-\text{BH}_4-$ istnieje duże prawdopodobieństwo wydzielania się szkodliwego dla zdrowia człowieka i żywotności ogniw paliwowych gazu – B_2H_6 . Z doniesień literaturowych wynika, że poprzez wysokoenergetyczne rozdrabnianie LiBH_4 z MnCl_2 (w stosunku molowym 3:1) można wytworzyć poczwórny wodorek $\text{LiMn}(\text{BH}_4)_3$, który co prawda posiada mniejszą zawartość wodoru, jednakże jego rozkład następuje zdecydowanie wcześniej, w okolicach 150 °C.

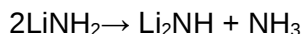
W badaniach własnych przeprowadzono eksperyment pokazujący możliwość powstania kompleksowego wodorku $\text{LiMn}(\text{BH}_4)_3$, w trakcie wysokoenergetycznego rozdrabniania w młynku kulowym LiBH_4 z MnCl_2 . W czasie eksperymentu udało się potwierdzić fakt zaobserwowany wcześniej przez inne zespoły, iż podczas reakcji LiBH_4 z MnCl_2 powstaje LiCl . W żaden sposób nie potwierdzono obecności innej krystalicznej fazy. Badania desorpcji mieszaniny po przeprowadzeniu mechanicznie kontrolowanej reakcji wykazują, że jest ona w stanie oddać 2,5% wodoru do temperatury 150 °C oraz 4,5% do 500 °C.

Poza tym, z przeprowadzonych badań porównawczych za pomocą temperaturowo programowalnej desorpcji dla LiBH_4 w stanie wyjściowym, po rozdrabnianiu w młynku kulowym oraz dla kompozytu o składzie $2\text{LiBH}_4 + \text{MnCl}_2$ wynika, że dodatek MnCl_2 znacząco obniża temperaturę desorpcji wodoru z LiBH_4 . Można wstępnie podejrzewać, iż podczas reaktywnego rozdrabniania, następuje reakcja chemiczna pomiędzy LiBH_4 i MnCl_2 , prowadząca do powstania nowego, mniej stabilnego wodorku o zdecydowanie niższej temperaturze rozkładu.

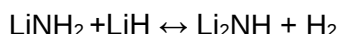
Podsumowanie: Badania w tym obszarze należy kontynuować, aby wyjaśnić mechanizm reakcji między związkami LiBH_4 i MnCl_2 , zachodzący podczas procesu wysokoenergetycznego mielenia.

Badania właściwości sorpcyjnych kompozytów $\text{LiNH}_2 + 1.2\text{LiH}$

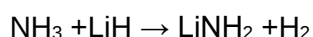
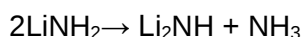
Amidek litowy (LiNH_2) jest uważany za jeden z potencjalnych materiałów mogących stanowić źródło wodoru do zasilania ogniw paliwowych. Niestety pomimo wysokiej teoretycznej zawartości wodoru (8.7 %), termiczny rozkład LiNH_2 prowadzi do wydzielania zabójczego dla ogniw paliwowych (typu PEM) amoniaku. Reakcja rozkładu zachodzi zgodnie z równaniem:



Z analizy przeglądu literatury wynika, iż po zmieszaniu amidku litu z wodorkiem litu można przeprowadzić reakcję rozkładu amidku litu, przynajmniej teoretycznie, bez wydzielania szkodliwego NH_3 - zgodnie z reakcją:



Reakcja prawdopodobnie przebiega dwuetapowo:



Reakcja przebiega do momentu, gdy zawarty w mieszaninie LiH całkowicie przereaguje, wtedy pozostały LiNH_2 ponownie rozkłada się z wydzielaniem amoniaku. Prowadzone dotąd badania potwierdziły tylko częściowo takie zachowanie. Mieszaniny stechiometryczne LiNH_2 z LiH zachowują się w sposób, który wskazuje na niedostatek LiH w układzie. W badaniach własnych zbadano właściwości sorpcyjne mieszaniny kompozytowej wspomnianych materiałów zmieszanych w stosunku molowym 1:1.2 (nadmiar LiH). Stwierdzono, iż cel eksperymentu został osiągnięty częściowo. Co prawda widać wyraźne wydzielanie się wodoru w początkowej fazie, czyli reakcja pomiędzy LiNH_2 i LiH zachodzi, jednakże nieznaczny poziom amoniaku jest cały czas obserwowalny (LiH pomimo namiaru nie pochłania go całkowicie) do momentu, gdy zdecydowanie następuje rozkład LiNH_2 z wydzielaniem dużych jego ilości (co prowadziłoby do zniszczenia ogniwa typu PEM). Co więcej po desorpcji amoniaku następuje jeszcze desorpcja wodoru (prawdopodobnie z LiH), co dodatkowo świadczy o obecności nieprzereagowanego LiH . Jednym z powodów takiego stanu rzeczy może być nierównomierne zmieszanie składników w procesie wysokoenergetycznego rozdrabniania, albo rozbieżność faktycznie zachodzących reakcji od założonych.

Podsumowanie: Badania w tym obszarze należy kontynuować, aby bliżej poznać mechanizm reakcji.

Wytwarzanie i właściwości stopów o wysokiej entropii

Stopy o wysokiej entropii definiuje się jako wieloskładnikowe nieuporządkowane roztwory stałe, posiadające minimum 5 pierwiastków stopowych, które występują najczęściej w udziałach równomolowych. Jest to nowa grupa materiałów o zróżnicowanych i ciekawych właściwościach fizykochemicznych, mechanicznych i tribologicznych. Kryterium przynależności do tej grupy materiałów jest wysoka entropia mieszania, która jest proporcjonalna do liczby składników stopu i wynosi $\Delta S_{\text{mix}} > 1.61R^2$. Stopy te, określane w skrócie HEA, często składają się tylko z jednej lub kilku faz roztworu stałego, których struktura przeważnie wykazuje wysoki stopień symetrii (A1 lub A2). Ze względu na bardzo duże naprężenia wewnętrzne i deformację sieci roztworu spowodowaną różnicą promieni atomowych składników stopowych, często stopy te mają budowę nanokrystaliczną lub amorficzną. HEA wykazują dobre właściwości mechaniczne tj. twardość, wytrzymałość na ściskanie i plastyczność. Utrudniona dyfuzja w objętości materiału zapewnia tym stopom dobrą odporność na korozję różnych środowiskach. HEA są wytwarzane na drodze odlewania, możliwe jest także zastosowanie mechanicznej syntezy.

Badania własne przeprowadzono na stopach Mg-V-Ti-Ni-Co-Fe oraz Fe-Ni-Co-Ti-V-Zr-Cr-Mn, w których każdy z pierwiastków występował w takim samym stężeniu molowym. Stopy otrzymano metodą mechanicznej syntezy. Tworzące się roztwory stałe, zawierające w swojej sieci pierwiastki o różnych promieniach atomowych i właściwościach fizykochemicznych, posiadają duże naprężenia wewnętrzne, które utrudniają wzajemną dyfuzję pierwiastków. Nawet w wysokiej temperaturze pojawiają się niejednorodności w składzie chemicznym poszczególnych obszarów cząstek w obu badanych stopach HEA. Poza tym, ma miejsce proces wydzieleniowy na skutek lokalnego przesycenia.

Stwierdzono brak absorpcji wodoru przez badane stopy HEA, nawet w temperaturze około 500°C przy ciśnieniu wodoru 50 bar. Stopy HEA mogą więc być potencjalnie materiałem na różnego rodzaju elementy zbiornika na wodór lub armatury wodorowej. Materiał ten może w tym obszarze konkurować ze stalami austenitycznymi odpornymi na korozję.

Podsumowanie: Badania w tym zakresie należy kontynuować. Należy zbadać współczynnik dyfuzji wodoru w badanych stopach HEA.

Studium o wodorkach na bazie faz międzymetalicznych

Fazy międzymetaliczne (FM) zajmują istotne miejsce w grupie potencjalnych materiałów do magazynowania wodoru. Obok stopów na bazie nieuporządkowanych roztworów stałych i związków kompleksowych, FM stanowią najliczniejszą grupę potencjalnych materiałów do przechowywania wodoru. Z przeprowadzonej analizy literatury przedmiotu dokonanej w oparciu o dostępną bazę wodorków (<http://hydpark.ca.sandia.gov>) wynika, że można generalnie wyróżnić 3 rodzaje FM, które znajdują się w kręgu szczególnego zainteresowania. Są to fazy typu: AB₅ (tzw. Haucke), AB₂ (tzw. fazy Lavesa) i AB. W studium dokonano szczegółowej analizy wodorków na bazie FM w odniesieniu do wykresu Van't Hoffa, tzn. zależności ciśnienia równowagowego desorpcji wodoru w funkcji temperatury, ze szczególnym uwzględnieniem zakresu ciśnienia 1-10 atm. i temperatury 0-100°C, które są istotne z praktycznego punktu widzenia zasilania wodorkiem ogniwa paliwowego typu PEM (z membraną wymiany protonów). Wszystkie wymienione rodzaje faz mają swoje zalety i wady, rozpatrując je z praktycznego punktu widzenia. Wszystkie też mają aktualnie przykładowe aplikacje w przemyśle.

W studium przeanalizowano czynniki mające wpływ na stabilność strukturalną wodorków na bazie FM. W oparciu o wyniki komputerowych badań modelowych można stwierdzić, że słabe oddziaływania pomiędzy metalami A i B w fazie A_xB_y oraz wodorem są charakterystyczne dla wodorków na bazie faz międzymetalicznych. Z punktu widzenia projektowania materiału do magazynowania wodoru na bazie fazy międzymetalicznej, istotne znaczenie będzie miał odpowiedni dobór obu atomów A i B w danej fazie.

Wprowadzenie pierwiastka stopowego M do wodorku na bazie fazy międzymetalicznej A_xB_y istotnie wpływa na jego stabilność strukturalną. Ze wszystkich analizowanych przypadków wynika, że powstające wodorki na bazie faz LaNi₅, TiMn₂ i TiFe z dodatkiem różnych pierwiastków stopowych mają strukturę będącą pochodną struktury macierzystej fazy międzymetalicznej. Oddziaływanie metal-metal w podstawowym wielościanie i ewentualna zmiana wielkości tego oddziaływania po wprowadzeniu pierwiastka stopowego głównie determinują stabilność wodorku.

Podsumowanie: Analizę problematyki wodorków na bazie FM należy kontynuować, aby zaproponować jak najlepsze kryteria do zaprojektowania nowych wodorków, których właściwości następnie zostaną zweryfikowane eksperymentalnie.

Studium o wodorkach kompleksowych

Przeprowadzono studia literaturowe nad właściwościami wodorków kompleksowych pod kątem ich potencjalnego zastosowania do magazynowania wodoru. Analizowano materiały z grupy borowodorków, alanatów i amidów.

Borowodorki metali stanowią grupę związków chemicznych metalu (Li, Na, K, Ca, Mg, Sc, Hf, Al, Fe, Ti, Cu), boru i wodoru znajdującą zastosowanie komercyjne w przemyśle chemicznym od ponad 70-ciu lat. Syntetyzowane są z pierwiastków elementarnych na drodze wielostopniowych reakcji chemicznych w wysokiej temperaturze ($\sim 650^{\circ}\text{C}$) i pod wysokim ciśnieniem wodoru ($\sim 150\text{atm.}$), w wyniku reakcji podwójnej wymiany „na mokro” lub w procesie mielenia mechanicznego. W zależności od wartości entalpii tworzenia i odpowiadającej jej temperaturze dekompozycji, borowodorki możemy podzielić na trzy grupy: borowodorki wysokotemperaturowe (stabilne zwykle do temperatury $\sim 500\text{--}700^{\circ}\text{C}$), borowodorki niskotemperaturowe, których dekompozycja odbywa się w temperaturze rzędu 100°C oraz borowodorki niestabilne o silnie dodatnich wartościach entalpii.

Podstawowym problemem grupy borowodorków wysokotemperaturowych jest obniżenie temperatury dekompozycji z jednoczesną możliwością prostej i ekonomicznie atrakcyjnej odwracalności procesu syntezy i dekompozycji. Ze względu na skomplikowany proces syntezy tych związków chemicznych, z punktu widzenia badań kombinatoryjnych jedyną możliwą metodą poszukiwań nowych kompozycji stopowych jest mielenie w młynkach wielocylinowych.

Z grupy alanatów analizie poddano 4 podstawowe wodorki, mogące mieć potencjalne zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym i urządzeniach przenośnych, tj. NaAlH_4 , LiAlH_4 , $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ i $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$. Z przeprowadzonej analizy wynika, że podstawowym problemem alanatów jest ich wielostopniowy proces dekompozycji, często w układach niekatalizowanych poprzedzony topieniem, a także w przypadku alanatów Mg i Ca skomplikowany i mało efektywny proces syntezy. Ze względu na silną niestabilność alanatów, ich higroskopijność i silnie egzotermiczną reakcję w kontakcie z wodą, praktyczne zastosowanie jest możliwe jedynie w układach hermetycznie szczelnych.

Podstawowym problemem amidów, nadal nierozwiązanym, jest wydzielanie się amoniaku na poziomie niedopuszczalnym do pracy z membraną ogniwa typu PEM. Wszelkie wysiłki naukowe skierowane są na znalezienie układów kompozytowych minimalizujących ten efekt przy zachowaniu niskiej temperatury dekompozycji.

Podsumowanie: Należy kontynuować zapoczątkowane już badania wodorków kompleksowych, aby lepiej poznać mechanizm reakcji ich powstawania i dekompozycji.

6. III KWARTAŁ 2010

W lipcu członkowie zespołu zaprezentowali część wyników badań na jednej z najbardziej prestiżowych konferencji o problematyce wodorkowej „*International Symposium on Metal-Hydrogen Systems*” (19-23 lipca) w Moskwie.

W sierpniu dr hab.inż. Jerzy Bystrzycki, prof. WAT odbył miesięczny staż naukowy w *University of Waterloo* w Kanadzie, gdzie pracując w zespole prof. Roberta A. Varina zajmował się problematyką materiałów do magazynowania wodoru. W ramach stażu przygotowano wspólnie dwie publikacje i opracowano plan dalszej współpracy naukowej obu zespołów.

We wrześniu zespół WAT gościł prof. Torbena R. Jensena z *University of Aarhus* w Danii, z którym współpracuje w obszarze badań *in-situ* przemian fazowych towarzyszących syntezie i dekompozycji wodorków potrójnych przy użyciu promieniowania synchrotronowego. Profesor Jensen wygłosił referat na powyższy temat na seminarium w Katedrze Zaawansowanych Materiałów i Technologii. Przedyskutowano dotychczas uzyskane wspólne wyniki badań i opracowano plan dalszego działania.

We wrześniu dr hab.inż. Jerzy Bystrzycki, prof. WAT wygłosił referat proszony (*invited lecture*) na temat „*Microstructural aspects of hydrogen storage materials: by the example of magnesium-based*

hydrides” na międzynarodowej konferencji E-MRS 2010 Fall Meeting w Warszawie, sympozjum H “Novel Materials for Alternative Energy Sources”. Udział w konferencji był okazją do zaprezentowania wybranych wyników badań uzyskanych w ramach niniejszego projektu, a także jego promocji w środowisku krajowym i międzynarodowym zajmującym się problematyką „wodorową” i ogniw paliwowych.

W ramach zadania IV w trzecim kwartale prowadzono badania równoległe w trzech podtematach w ośmiu zwartych tematycznie zagadnieniach badawczych:

1. Cienkie warstwy Pd/Mg/Pd na nanoporowatym podłożu z anodyzowanego aluminium (Podtemat 4.2).

Badania na cienkich warstwach w projekcie są badaniami modelowymi. Badano warstwy Pd/Mg/Pd, które zostały wytworzone na nanoporowatym podłożu z anodyzowanego aluminium (ang. *anodic aluminium oxide*, AAO). Podłoże zostało wybrane z uwagi na jego dobrze zdefiniowaną morfologię (regularny układ porów), umożliwiającą zbadanie wpływu wielkości ziarna na własności sorpcyjne analizowanej warstwy. Warstwy zostały osadzone na podłożu AAO z fazy gazowej za pomocą napyłarki próżniowej. Stwierdzono, że nanowarstwa Pd jest utworzona z bardzo regularnych, drobnych, rzędu 50 nm, ziaren i wyraźnie odtwarza porowatą, heksagonalną strukturę matrycy AAO, na której została osadzona. Grubość tej warstwy można oszacować na ok. 5 nm. Za formowanie się porowatej warstwy na powierzchni membrany AAO odpowiedzialna jest głównie energia powierzchniowa interfejsu warstwa/podłoże. Strukturę matrycy imitują tylko te materiały, które dobrze zwilżają podłoże AAO oraz są osadzone na powierzchni matrycy z odpowiednio dużą energią kinetyczną, pozwalającą na efektywną dyfuzję i samoorganizację atomów w trakcie osadzania. Badania morfologii osadzonej warstwy magnezu na podłożu z nanowarstwy Pd pokazały, że jest ona złożona z regularnych, heksagonalnych płytek o średnicy ok. 200 nm i grubości kilkudziesięciu nm.

Badania wodorowania wytworzonych nanokrystalicznych warstw Pd/Mg/Pd ujawniły, że warstwa osadzona na porowatym podłożu dużo łatwiej absorbuje wodór. Już przy ciśnieniu kilku mbar H_2 następuje nagły wzrost zawartości wagowej H_2 w warstwie. Ponadto krzywa absorpcji pochodząca od warstwy na AAO nasycy się dużo szybciej od krzywej absorpcji pochodzącej od warstwy na szkło. Obie warstwy absorbują mniej więcej taką samą ilość wodoru, na poziomie 2,5 wt%, przy ciśnieniu H_2 1 bar i nie desorbują H_2 w temperaturze pokojowej. Badania morfologii warstw po procesie nawodorowania w temperaturze pokojowej wyraźnie uwidaczniają różnice w strukturze obu warstw osadzonych na morfologicznie różnych podłożach. Warstwa osadzona na szkło po absorpcji wodoru zawiera wyraźne ślady generacji wodorku w postaci licznych pęknięć i wypiętrzeń. Lokalnie obserwuje się „wybrzuszenia” warstwy na skutek pęcznienia i poszerzenia sieci krystalicznej. Warstwa osadzona na porowatym AAO nie wykazała śladu generacji wodorku. Powierzchnia warstwy jest doskonale gładka. Przypuszczalnie porowate podłoże nie powoduje kumulacji naprężeń w warstwie, odpowiedzialnych za spowolnienie kinetyki absorpcji wodoru przez metal. Stąd obserwowana znacznie lepsza szybkość wchłaniania wodoru w przypadku Pd/Mg/Pd osadzonej na AAO. Obie warstwy utworzone są z regularnych, heksagonalnych płytek pochodzących od Mg i związanych ze wzrostem kryształu w kierunku (002) o najmniejszej energii. Płytki ułożone są perfekcyjnie jedna nad drugą. Wielkość płytek jest taka sama w obu przypadkach i wynosi ok. 300 nm, co tłumaczy absorpcję H_2 przy ciśnieniu 1 bar na poziomie 2.5 wt% w obu warstwach w temperaturze pokojowej.

2. Mikrostruktura i właściwości użytkowe MgH_2 modyfikowanego dodatkami fluorków niobu i cyrkonu po cyklicznej desorpcji i absorpcji (Podtemat 4.2).

Jednym ze sposobów zwiększenia kinetyki dekompozycji wodorku MgH_2 jest jego modyfikacja poprzez dodatki w postaci fluorków. W ramach projektu zespół nasz pokazał wpływ halogenków o różnym stopniu utlenienia na zdolności sorpcyjne Mg, podkreślając szczególnie pozytywne

oddziaływanie ZrF_4 i NbF_5 . Celem badań w ostatnim kwartale była stabilność mikrostruktury i pojemności MgH_2 po cyklicznej absorpcji i desorpcji.

Komercyjnie dostępny MgH_2 zmieszano z 7% wag. NbF_5 i ZrF_4 , a następnie poddano wysokoenergetycznemu mieleniu w ochronnej atmosferze argonu. Wszelkie czynności manualne zarówno przed, jak i po mieleniu wykonywano w komorze rękawicowej. Badania zdolności do wodorowania prowadzono stosując aparat Sieverts'a, wykonując cykliczną desorpcję i absorpcję w temperaturze $325^\circ C$, odpowiednio w próżni oraz pod ciśnieniem 10 bar wodoru. Badania mikrostruktury wykonywano na zglądach poprzecznych stosując wysokorozdzielczy mikroskop skaningowy, wyposażony w detektor elektronów odbitych, spektrometr EDS oraz możliwość obserwacji w polu ciemnym i jasnym.

Stwierdzono, że zmiany pojemności w funkcji liczby cykli wskazują na nieco bardziej intensywny spadek wartości zaabsorbowanego wodoru w przypadku modyfikacji wodorunku magnezu przez dodatek NbF_5 aniżeli ZrF_4 , który stabilizuje się po około 25 cyklach na poziomie, odpowiednio 4.9 i 4.5 % wag. Różnice te są szczególnie widoczne podczas pierwszych 10 cykli. Może to być wynikiem odmiennego charakteru zmian strukturalnych w przypadku modyfikacji różnymi fluorkami. Badania strukturalne pokazały zdecydowanie odmienny wpływ poszczególnych dodatków na mikrostrukturę cząstek MgH_2 . W przypadku modyfikacji fluorkiem niobu obserwowano obszary występowania nanostrukturalnych wydzieliń Nb oraz mikroobszary MgH_2 i MgF_2 . Dodatek ZrF_4 do MgH_2 prowadził do kształtowania się budowy dwuwarstwowej, z jądrem o strukturze nanokompozytu MgH_2/ZrF_4 i otoczką cząstek z czystego polikrystalicznego Mg o wielkości ziarna powyżej kilkunastu mikrometrów. Oba analizowane systemy charakteryzują się zadawalającą stabilnością pojemnościową, która nie wykazuje dalszego spadku po 25-30 cyklach.

Badania przeprowadzone za pomocą XRD i XPS wykazały, że dodatek NbF_5 ma charakter reagenta, a tworzący się podczas procesu Nb może katalizować reakcje absorpcji i desorpcji. Fluorek cyrkonu zaś można traktować, jako katalizator ze względu na fakt, że nie zmienia swojej postaci wyjściowej i występuje nawet po 50 cyklach desorpcji i absorpcji wodoru.

3. Mikrostruktura i właściwości użytkowe MgH_2 z dodatkiem nanocząstek Cr_2O_3 po cyklicznej absorpcji i desorpcji wodoru (Podtemat 4.2).

Kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru przez nanokrystaliczny magnez można poprawić przez wprowadzenie do objętości cząstek proszku Mg lub MgH_2 katalizatora w postaci nanocząstek Cr_2O_3 . Stwierdzono, że dla magnezu w postaci proszkowej bardziej efektywny jest katalizator w formie nanocząstek, aniżeli mikrocząstek. Poza tym, tlenek chromu jest jednym z najlepszych dotychczas znanych katalizatorów, który szczególnie poprawia kinetykę desorpcji wodoru z MgH_2 .

Eksperyment miał na celu zbadanie zmian mikrostruktury i właściwości kompozytu Mg/Cr_2O_3 po cyklicznym wodorowaniu i desorpcji wodoru. Stabilność mikrostruktury kompozytu $Mg(MgH_2)/Cr_2O_3$ ma szczególne znaczenie z punktu widzenia zachowania stabilności właściwości sorpcyjnych materiału podczas cyklicznego ładowania i rozładowania.

Na podstawie przeprowadzonych badań można przedstawić następujące wnioski:

- Po wysokoenergetycznym mieleniu w młynku kulowym, mieszanina $MgH_2+10\% Cr_2O_3$ posiada budowę kompozytową, z równomiernie rozłożonymi cząstkami tlenku w osnowie nanokrystalicznego MgH_2 .
- Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla materiału po mieleniu i po 150 cyklach absorpcji i desorpcji wykazała obecność dwóch odmian alotropowych MgH_2 ze śladami Cr_2O_3 po mieleniu oraz powstawanie tlenku magnezu po cyklicznej absorpcji i desorpcji wodoru.
- Częściowa redukcja tlenku chromu została potwierdzona za pomocą badań techniką XPS.
- Na podstawie wykonanych izoterm absorpcji wodoru po każdych 25 cyklach można stwierdzić, iż po 50-tym cyklu ładowania, pojemność materiału szybko spada, po czym powoli stabilizuje

się na poziomie około 4.6% masowych. Jest to spowodowane m.in. stopniową redukcją tlenku chromu z jednoczesnym utlenianiem się magnezu.

- Podczas cyklicznego wodorowania w temperaturze 325°C pod ciśnieniem wodoru 10 bar i desorpcji w wysokiej próżni 10⁻⁶ mbar osnowa Mg badanego materiału Mg/Cr₂O₃ traci budowę nanokrystaliczną w wyniku rozrostu ziarna. Ponadto, obserwuje się segregację nanocząstek katalizatora Cr₂O₃ w rejonach granic między cząstkami kompozytu Mg/Cr₂O₃.
- Na podstawie krzywych TPD wykonanych po kolejnych cyklach absorpcji i desorpcji można stwierdzić, iż następuje degradacja właściwości sorpcyjnych materiału – pik desorpcji przesuwają się wyraźnie w kierunku wyższej temperatury. Jednocześnie występuje efekt rozdwojenia pików spowodowany zapewne spiekaniem się cząstek magnezu.

4. Synteza i dekompozycja potrójnego wodorku Mg₂CoH₅ (Podtemat 4.3).

Przeanalizowano kompleksowe własne wyniki badań w zakresie syntezy i dekompozycji potrójnego wodorku Mg₂CoH₅. Woderek ten ma szczególne znaczenie z punktu widzenia magazynowania wodoru pod kątem zastosowań w urządzeniach stacjonarnych. Z powodu braku wzajemnej rozpuszczalności Mg i Co oraz braku fazy MgCo w warunkach równowagowych, synteza Mg₂CoH₅ wymaga dość wymagających warunków, tj. wysoka temperatura oraz ciśnienie wodoru. Istnieje kilka metod otrzymywania tego wodorku. Są to głównie: mechaniczna synteza, mielenie reaktywne (RMA), spiekanie pod wysokim ciśnieniem wodoru lub kombinacje tych metod. W badaniach własnych zastosowano autorską metodę (zgłoszoną do opatentowania), która jest na chwilę obecną najbardziej wydajną metodą wytwarzania wodorków potrójnych na bazie magnezu. Uzyskane wyniki badań można podsumować w następujących wnioskach końcowych:

- Proces dynamicznego spiekania reaktywnego jest najefektywniejszą metodą otrzymywania wodorku Mg₂CoH₅, a krótkotrwałe wstępne wysokoenergetyczne mielenie mieszaniny proszków wyjściowych korzystnie wpływa na kinetykę syntezy wodorku, skracając całkowity czas jego otrzymywania do 2-3 godzin.
- Tak wytworzony woderek jest stabilny do temperatury ok. 300°C, a w wyniku jego dekompozycji, tj. powyżej 400°C powstaje faza międzymetaliczna Mg₂Co.
- Faza Mg₂Co absorbuje wodór w nieznacznie niższej, niż podczas pierwszego spiekania temperaturze, tworząc woderek potrójny Mg₂CoH₅.
- Po dekompozycji wodorku, w objętości fazy Mg₂Co tworzą się nano-dyspersyjne, sferyczne wydzielania kobaltu, mogące korzystnie wpływać na poprawę kinetyki absorpcji wodoru przez tę fazę, w stosunku do mieszaniny wyjściowej (2MgH₂+Co).

5. Wpływ dodatków stopowych na stabilność strukturalną wodorków na bazie faz międzymetalicznych o nowej strukturze (Podtemat 4.3).

W oparciu o przegląd literatury przeanalizowano zagadnienie dotyczące wpływu dodatków stopowych na stabilność strukturalną wodorków na bazie faz międzymetalicznych o zupełnie nowej strukturze w stosunku do struktury pierwiastków tworzących daną fazę. Stwierdzono, że wprowadzenie pierwiastka stopowego do wodorku na bazie fazy międzymetalicznej A_xB_y istotnie wpływa na jego stabilność strukturalną, którą można rozpatrywać w kontekście wytrzymałości wiązania chemicznego pomiędzy atomami usadowionymi w narożach wielościanu komórki elementarnej, w której atom wodoru jest ulokowany centralnie tak długo, dopóki struktura krystalograficzna wodorku jest pochodną struktury rodzimej fazy międzymetalicznej lub odmiennie, gdy struktura wodorku jest zupełnie nowa. W ostatnim przypadku znaczenia nabiera oddziaływanie wodoru – metal. Stabilność wodorku można więc rozpatrywać w aspekcie ewolucji jego struktury krystalicznej podczas procesu wodorowania fazy międzymetalicznej. W analizowanych przypadkach powstające wodorki na bazie faz między-

metalicznych LaNi_5 , TiMn_2 i TiFe , z dodatkiem różnych pierwiastków stopowych mają strukturę pochodną do struktury macierzystej fazy międzymetalicznej. W tym przypadku oddziaływanie metal-metal w podstawowym wielościanie i ewentualna zmiana wielkości tego oddziaływania po wprowadzeniu pierwiastka stopowego głównie determinują stabilność wodorku. Inaczej sprawa wygląda w przypadku fazy międzymetalicznej, która tworzy wodorek o strukturze, która nie jest pochodną struktury fazy macierzystej. Przykładowo, wodorek Mg_2NiH_4 posiada zupełnie inną strukturę, aniżeli faza międzymetaliczna Mg_2Ni , która go tworzy po nawodorowaniu w temperaturze powyżej 518K. W tym przypadku większego znaczenia nabiera oddziaływanie metal-wodór, aniżeli metal-metal. Oddziaływanie metal – wodór odgrywa znacznie większą rolę w zachowaniu stabilności struktury wodorku, aniżeli oddziaływanie metal-metal, które jest istotne w fazach AB , AB_2 i AB_5 . Znaczenie oddziaływania M-H jest również istotne w fazach i metalach o strukturze A2 . Przykładowo, oddziaływanie V-V jest bardzo małe w wodorku VH_2 o strukturze typu CaF_2 , ponieważ po nawodorowaniu wanadu macierzysta struktura A2 jest niestabilna i ulega transformacji w strukturę A1 , w której odległość między atomami wanadu jest raczej duża.

Reasumując należy podkreślić, że stabilność wodorku należy rozpatrywać w aspekcie natury wiązania chemicznego pomiędzy atomami w podstawowym wielościanie komórki elementarnej, a także ewolucji struktury krystalicznej w trakcie procesu wodorowania.

6. Mikrostruktura nanokompozytu Mg-Fe uzyskanego w wyniku dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 (Podtemat 4.4).

Badaniom mikrostrukturalnym poddano proszek uzyskany w wyniku dekompozycji wodorku potrójnego Mg_2FeH_6 , poprzez wygrzewanie go w próżni 1×10^{-6} mbar. Po dekompozycji proszek powinien się składać wyłącznie z Mg i Fe. Badania mikrostrukturalne mają w tym przypadku szczególne znaczenie ponieważ proszek Mg-Fe udało się wcześniej nawodorować w temperaturze 30°C przy ciśnieniu wodoru 40 bar. Kinetyka procesu absorpcji jest bardzo dobra, co wykazano już we wcześniejszych sprawozdaniach. Dotychczas magnez udało się nawodorować w temperaturze pokojowej jedynie, gdy wstępował on w formie nanodrutów lub nanowarstw (patrz zagadnienie 1 niniejszego sprawozdania). Tak więc materiał ten jest bardzo obiecujący z aplikacyjnego punktu widzenia.

Badania mikrostrukturalne wykonano za pomocą polowego skaningowego mikroskopu elektronowego wyposażonego w spektrometr EDS i detektor STEM do prowadzenia obserwacji w jasnym i ciemnym polu. Poza tym, badania mikrostruktury przeprowadzono również za pomocą wysoko-rozdzielczego skaningowo-transmisyjnego mikroskopu elektronowego pracującego przy napięciu 200 kV. Mikroskop był wyposażony w spektrometr EDS, EELS oraz detektory do obserwacji w jasnym i ciemnym polu.

Przeprowadzone badania mikrostrukturalne pokazały, że proszek wodorku Mg_2FeH_6 po dekompozycji przez wygrzewanie w wysokiej próżni ma budowę nanokompozytu Mg-Fe. Wielkość sferycznych wydzieli Fe nie przekracza zwykle 20 nm, a nanokrystalitów Mg, które stanowią osnowę kompozytu, nawet 10 nm. Budowa nanostrukturalna kompozytu Mg-Fe i prawdopodobnie dodatkowe działanie katalityczne nanocząstek Fe, są odpowiedzialne za zdolność kompozytu Mg-Fe do pochłaniania wodoru w temperaturze pokojowej. Z praktycznego punktu widzenia powyższe rezultaty mają bardzo istotne znaczenie.

7. Analiza właściwości użytkowych wodorków kompleksowych pod kątem możliwości prowadzenia badań metodami kombinatorycznymi (Podtemat 4.4).

Przeprowadzono analizę właściwości wodorków kompleksowych pod kątem poszukiwania nowych kompozycji metodami kombinatorycznymi. Stwierdzono, że metody kombinatoryczne charakteryzują się następującym procesem prowadzenia badań: mapowania, którego celem jest ustalenie jakościowych i ilościowych zależności pomiędzy cechami użytkowymi a parametrami materiałowymi

takimi jak skład, struktura czy warunki procesu technologicznego, eliminacji obszarów badań o małym prawdopodobieństwie powodzenia oraz ustalenie parametrów identyfikujących te obszary gdzie szanse na znalezienie materiału o optymalnych parametrach są największe, a także optymalizacji polegającej na zawężeniu obszaru poszukiwań do możliwie małej grupy wraz z ustaleniem parametrów optymalizujących użytkowe cechy materiału.

Ze względu na specyfikę materiałów do magazynowania wodoru, a zwłaszcza ich postać proszkową, ilość dostępnych metod pozwalających na jakościowe i ilościowe oszacowanie ich zdolności do magazynowania wodoru jest nieco ograniczona i obejmuje syntezę materiału w wielocyndrowych młynkach kulowych a następnie wodorowanie połączone, np. Z analizą grawimetryczną lub wolumetryczną, a także rentgenowską analizą fazową.

Specyfika procesu syntezy wodorków kompleksowych stwarza również poważne ograniczenia zastosowania metod kombinatorycznych do badań syntezy tych związków z pierwiastków elementarnych i ogranicza zakres tego typu poszukiwań do badań procesu dekompozycji. Zarówno borowodorki, jak i alanaty, czy amidy charakteryzują się wysokotemperaturowym bądź złożonym procesem wydzielania wodoru i stąd najbardziej optymalnymi wydają się być wieloreaktorowe metody wolumetryczne, gdzie jednoczesnemu procesowi dekompozycji można poddać względnie dużą liczbę próbek różniących się składem chemicznym bądź strukturą. Ponadto, zastosowanie aparatury do badań DSC z automatycznym podajnikiem próbek może pozwolić na zwiększenie efektywności badań kalorymetrycznych. Ponadto, modyfikacja pomiaru techniką DSC umożliwiającą prowadzenie badań w reaktywnej atmosferze wodoru przy ciśnieniu rzędu 1-100 bar pozwala na badanie procesu dekompozycji w warunkach technologicznych ze względu na ciśnienie oraz odwracalność reakcji. Rentgenowska analiza fazowa w połączeniu ze stolikiem termicznym w uchwycie środowiskowym umożliwia analizę złożonych procesów dekompozycji na etapie eliminacji i optymalizacji.

Poznanie zależności pomiędzy zawartością wodoru w poszczególnych wodorkach złożonych (efektywność procesu dekompozycji), a ich właściwościami fizykochemicznymi (przewodność cieplna, przewodność elektryczna, kolor, zdolność do pochłaniania promieniowania o specyficznej długości fali, emisja bądź absorpcja ciepła) jest jednym z nieodzownych elementów opracowania skutecznej metody mapowania i stworzenia niezbędnych baz danych (bibliotek).

8. Opracowanie wniosku patentowego dotyczącego wielokomorowego cylindra do wysokoenergetycznego mielenia (Podtemat 4.4).

W trzecim kwartale 2010 roku opracowano wniosek patentowy dotyczący wielokomorowego cylindra przeznaczonego do wysokoenergetycznego mielenia w młynku planetarnym. Przedmiotem wynalazku jest wielokomorowy cylinder przeznaczony do rozdrabniania, mechanicznej syntezy stopów i faz między-metalicznych o budowie nanostrukturalnej, kompozytowej lub amorficznej. Urządzenie w sposób przyspieszony pozwala na rozdrabnianie lub/i mechaniczną syntezę biblioteki 60-ciu proszkowych próbek metali, stopów i niemetali w oparciu o proces wysokoenergetycznego mielenia z wykorzystaniem młynka planetarnego.

Klasyczne młyny kulowe przeznaczone są do rozdrabniania stosunkowo dużych, jak na potrzeby badań podstawowych, ilości proszków. Ilość mielonego proszku jest proporcjonalna do logarytmu czasu trwania procesu mielenia. W praktyce oznacza to, że czas niezbędny do odpowiedniego rozdrobnienia, amorfizacji lub zestopowania mielonych proszków w tych młynach może wynosić nawet 20 i więcej godzin. Poszukiwanie nowych stopów oznacza konieczność przebadania wielu wariantów mielonych proszków o odpowiednio zróżnicowanym składzie chemicznym.

W sposobie według wynalazku, użycie zaprojektowanego 60-cio komorowego cylindra mielącego, zamontowanego, jako wyposażenie wysokoenergetycznego młynka planetarnego ma na celu wytwarzanie biblioteki stopów w formie proszków o rozwiniętej powierzchni i budowie nanokrystalicznej w wyniku wysokoenergetycznego mielenia lub mechanicznej syntezy. Pod względem poszukiwania nowych materiałów i stopów, wynalazek umożliwia na jednoczesne wytworzenie w identycznych warunkach biblioteki 60-ciu próbek w postaci proszków stopowych i tym samym skrócenie czasu trwania procesu badawczego.

We wniosku patentowym pokazano różne przykłady zastosowania autorskiego cylindra do syntezy materiałów do magazynowania wodoru, np. wodorku Mg_2NiH_4 , wytwarzania wodorku o budowie nanokrystalicznej, zwiększenia rozwinienia powierzchni aktywnej proszków, czy też uzyskania wodorku z dodatkiem katalizatora.

7. IV KWARTAŁ 2010

Zrealizowane zadania badawcze¹:

W ramach zadania IV w czwartym kwartale 2010 roku realizowano badania w dwóch podtematach (4.3 i 4.4), w ośmiu zwartych tematycznie zagadnieniach badawczych:

1. Budowa map Pettifora dla wodorków metali.

Możliwość przewidywania struktury krystalograficznej nowych stopów i faz międzymetalicznych w układach dwu-, trój i czteroskładnikowych, połączona z możliwością określenia ich zdolności do pochłaniania wodoru, pozwoliłaby teoretycznie wytypować obszary poszukiwań materiałowych, bez konieczności prowadzenia żmudnych badań eksperymentalnych. Podejście to może zdecydowanie przyspieszyć proces selekcji pierwiastków i ich kompozycji stopowych, a także skrócić czas i kosztowność procesu badawczego. W zadaniu badawczym postanowiono zbudować, tzw. mapy Pettifora, które polegają na skonstruowaniu wielowymiarowej metryki umożliwiającej wszechstronną analizę wpływu budowy atomowej na strukturę krystalograficzną, wprowadzając zmienną chemiczną χ . W modelu tym zamiast identyfikować poszczególne pierwiastki pod względem różnic w wielkości atomów, elektroujemności, czy też liczby atomów walencyjnych, analizuje się pierwiastki w aspekcie ich położenia w układzie okresowym.

Przeprowadzona analiza literatury umożliwiła wytypować bazy danych, z których skorzystano w procesie tworzenia własnej bazy danych. Są nimi: ICSD – Inorganic Crystal Structure Database, Pearsos` Handbooks (MPDS, ASM International), LPF – Linus Pauling file oraz COD. Wielkościami charakterystycznymi, jakie wprowadzono do bazy są informacje o wartości *kappa* (zaczepnięte z pierwszych publikacji i książki autorstwa D.G. Pettifora), *grupie Persona*, predefiniowanym parametrze położenia w tablicy dwuwymiarowej – „numer Mendelejewa”, *liczbie elektronów walencyjnych* oraz grupie 56 możliwych parametrów charakteryzujących cechy materiałowe i aplikacyjne, które zostaną uwzględnione zgonie z możliwościami proponowanych modeli map. W zbiorze danych wejściowych uwzględniono wodorki metali, w którym głównymi grupami są związki międzymetaliczne typu AB, AB₂, AB₃, natomiast dla dwuskładnikowych faz międzymetalicznych wybrano następujące pierwiastki: Fe, Al, Ti, Ni, na podstawie których wytypowano grupy najbardziej liczne związków A_xB_y (tj. AB, AB₂, AB₃, A₃B i inne).

Z wykonanej wstępnie mapy Pettifora dla wodorków metali wynika, nowy podział wodorków metali na trzy grupy. Pierwsza grupa zawiera wodorki powstałe na bazie aktynowców i lantanowców oraz takich pierwiastków jak Ba, Zr, Nb, Ti, V. Druga grupa obejmuje wodorki Hg, Cd, Zn, Mg i Be, a ostatnia wodorki Po, Te, Se i S. Ważnym jest także to, że przeważającą grupę związków stanowią te o strukturze i symetrii sieci cF8 oraz oP12 i oP36. Ogólnie znane wodorki MgH₂, ZrH₂ oraz mniej znany ThH₂ wykazują strukturę tetragonalną co zwraca uwagę szczególnie na ostatni z wymienionych związków. Może być on właściwym kandydatem dalszego toku badań.

Interesujące zależności zaobserwowano również na mapie przedstawiającej układ związków względem współczynnika *kappa* na obu osiach. Zgodnie z tymi danymi obserwuje się koncentrację trzech grup, w których podział przedstawia się następująco: 1. (S, Se, Te, Po); 2. (Be, Zn, Hg, Mg); 3. (lantanowce i aktynowce oraz pierwiastki pierwszej grupy). Podział ten prawdopodobnie świadczy o wyraźnym, ostrym przejściu pomiędzy różnymi typami struktur (symetrii sieci), a także zmianie elektroujemności pierwiastków.

Wstępne wyniki badań własnych pokazały, że nie jest możliwe tworzenie map Pettifora w oparciu tylko i wyłącznie o dane literaturowe. Przewidywanie struktur nowych, nieznanych związków wymaga ciągłego uzupełniania baz danych. Przeszkodą w dalszej obróbce wyników jest mała liczba rekordów oraz konieczność korzystania z dodatkowych wyników eksperymentalnych stanowiących potwierdzenie przewidywania struktur. Dane takie wymagają modelowania komputerowego, rzeczywistych eksperymentów bądź przeszukiwania niekomercyjnych zbiorów danych, co wydłuża cały proces tworzenia map. Badania w tym kierunku należy kontynuować.

2. Wytwarzanie nanomateriału Fe/C metodą syntezy spaleniowej.

Materiały do magazynowania wodoru oparte na węglu zalicza się do tych, których oddziaływanie pomiędzy atomami węgla a cząsteczkami wodoru oparte jest na zjawisku fizysorpcji. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury stwierdzono, iż najbardziej pożądanym materiałem węglowym, z punktu widzenia potencjalnego materiału do magazynowania wodoru, byłby taki, którego struktura wewnętrzna pozwalałaby osiągnąć znaczne zakrzywienie powierzchni, a ułożenie atomów wiązałoby się z dużą ilością wiązań π . Korzystna byłaby możliwość „zagnieżdżenia” w strukturze węgla atomów metalu przejściowego.

W badaniach własnych zbudowano układ do syntezy nanomateriału Fe/C metodą syntezy spaleniowej. Synteza spaleniowa (SS) to samopodtrzymujący proces chemiczny prowadzący do powstania nowych struktur i związków w wyniku termicznie inicjowanych reakcji chemicznych w mieszaninie substratów. Wyjątkowość metody SS wynika z tego, że reakcje chemiczne i przemiany fazowe reagentów zachodzą w warunkach nierównowagowych, ponieważ w fali spalania osiągnęte są bardzo wysokie temperatury, dodatkowo szybko zmieniające się w czasie i przestrzeni. W konsekwencji powstające produkty mogą mieć strukturę i właściwości trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania za pomocą klasycznych metod syntezy. Dodatkowo prosta aparatura (reaktor ciśnieniowy) niezbędna do jej przeprowadzenia sprawia, że metoda syntezy spaleniowej stanowi atrakcyjne narzędzie w produkcji nanomateriałów.

W badaniach własnych zaproponowano układ reakcyjny do syntezy w fali spalania nanomateriału Fe/TiC. Przystępując do projektowania składu wyjściowych mieszanin zdecydowano, że prekursorem tytanu będzie czterochlorek tytanu(IV) – TiCl_4 . W następnym kroku wytypowano grupę pierwiastków, które z termodynamicznego punktu widzenia zdolne są do samorzutnych, egzotermicznych reakcji z TiCl_4 . W tym celu obliczono standardowe entalpie swobodne reakcji zbilansowane na pełne związanie chloru w postaci chlorku na najwyższym stopniu utlenienia, a tytan aby w produktach występował w postaci pierwiastkowej. Na podstawie tej analizy oraz dodatkowego kryterium ceny, dostępności i bezpieczeństwa obchodzenia się z danym pierwiastkiem, ostatecznie zdecydowano, iż w roli reduktora będzie stosowany magnez. Jako źródło węgla wykorzystano związek perhalogenowany tj. heksachloroetan C_2Cl_6 . Jako źródło żelaza, początkowo zaproponowano użycie bezwodnego chlorku żelaza(III), z uwagi na bardzo duże chemiczne podobieństwo do pozostałych składników mieszaniny.

Wyjściowe mieszaniny przygotowywano przez ręczne utarcie składników wziętych w odpowiednich proporcjach, w moździerzu ceramicznym. Spalanie przygotowanych próbek prowadzono w hermetycznym, stalowym reaktorze, w atmosferze argonu. Za każdym razem reakcje inicjowano termoelektrycznie za pomocą drutu oporowego. Produkty syntezy wydobywano poprzez wymywanie wodą, a następnie ługowano najpierw stężonym, około 35% kwasem solnym, a następnie dwukrotnie wodą destylowaną. Każde wymywanie prowadzono w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną w ciągu 2 godzin. Uzyskany proszek oddzielano od roztworu na sączku z dnem porowatym, przemywano wodą destylowaną oraz etanolem i suszono do stałej masy, otrzymując gotowy produkt.

Analiza składu fazowego wyodrębnionych produktów spalania wykazała obecność tylko jednego oczekiwanego składnika, tj. węgla tytanu (TiC). Nie zaobserwowano refleksów pochodzących od związków zawierających żelazo. W niektórych przypadkach w produktach pojawiają się ślady ditlenku tytanu (TiO_2), co jest dość zaskakujące, z uwagi na fakt, iż żaden z substratów nie zawierał w swojej

cząsteczce atomów tlenu. W każdej z próbek, występuje wąski refleks w zakresie kątów 26,5-26,65° odpowiadający turbostratycznemu grafitowi.

Analiza rentgenowska proszków poddanych utlenianiu (próbki ogrzewane z prędkością 10°C/min w strumieniu tlenu do temperatury 1000°C) wykazała obecność jedynie fazy TiO_2 (rutyl i anataz), aczkolwiek nie pozwoliła na identyfikację fazy żelaza. Na podstawie przeprowadzonych analiz nie udało się potwierdzić obecności fazy żelaza w próbkach. Najprawdopodobniej ziarna Fe są zbyt małe, lub znajdują się w niewielkiej ilości, a generowany od nich sygnał ginie w szumach. Badania w kierunku otrzymania nanomateriału Fe/C metodą syntezy spalenkowej należy kontynuować.

3. Badania struktury i właściwości sorpcyjnych kompleksu wodorkowego NaAlH_4 osadzonego w nanoporowatej matrycy węglowej.

Rozdrobnienie cząstek wodorków metali i wodorków kompleksowych do poziomu nanometrycznego jest obiecującym podejściem, w perspektywie pozwalającym na modyfikację termodynamiczną oraz katalizę wodorków. W ostatnim okresie pojawiła się koncepcja, aby wykorzystywać substancje nanoporowate, jako matryce, w których można osadzać różne wodorki, które miałyby następnie krystalizować w postaci nanocząstek. Jednym z najlepiej nadających się do tego celu materiałów jest nanoporowatej aerożel węglowy, który oprócz bierności chemicznej, odpowiedniej wielkości porów zapewnia również dobry transport ciepła.

W badaniach własnych określono wpływ zastosowania takiej nanommatrycy na temperaturę i kinetykę rozkładu wodorku NaAlH_4 z dodatkiem katalizatora w postaci TiCl_3 . Jako matrycy użyto przygotowanego wcześniej rezorcynolowo-formaldehydowego aerożelu zawierającego nanopory o średniej średnicy na poziomie 20nm. Aerożel został nasączony stopionym NaAlH_4 oraz $\text{NaAlH}_4 + \text{TiCl}_3$. Równolegle, w celach porównawczych zostały wytworzone próbki rozdrobnionego w młynku kulowym NaAlH_4 zarówno bez, jak i z katalizatorem w postaci TiCl_3 . Wszystkie próbki zostały poddane badaniu na skaningowym kalorymetrze różnicowym z jednoczesną rejestracją poziomu wodoru z użyciem spektrometru masowego (Hiden), co pozwoliło na separację pików odpowiedzialnych za topienie i inne przemiany od pików rozkładu z jednoczesnym wydzieleniem wodoru.

Stwierdzono, że wprowadzenie NaAlH_4 do aerożelu zarówno w postaci czystej, jak i katalizowanej TiCl_3 , powoduje kolejną modyfikację mechanizmu reakcji dekompozycji. Intensywne piki rozkładu zostają zastąpione przez bardzo rozmyte spektra z maksimum w okolicy 170 °C. Chociaż desorpcja jest wyraźna, trudno przewidzieć, która z przewidywanych reakcji zachodzi, w którym momencie. Prawdopodobnie ze względu na znaczny rozrzut wielkości porów, mających wpływ na kinetykę procesu, poszczególne reakcje zachodzą w szerokim przedziale temperatury dla cząstek o różnej wielkości, co powoduje rozmycie sygnału.

Badania morfologii próbek wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego pokazały, że wyraźnie widać gładkie krawędzie cząstek wodorku z niewielką ilością „zanieczyszczeń” na powierzchni. Można z tego wnioskować, że nasycanie roztopionym NaAlH_4 doprowadziło do zamierzonego rezultatu i wniknął on do wnętrza cząstek, a nie oblepił ich na zewnątrz.

Wyniki analizy składu chemicznego wykazały, iż w próbce wykonanej poprzez nasączenie aerożelu węglowego (z osadzonym wcześniej TiCl_3) stopionym NaAlH_4 znajduje się tlen, węgiel, sód, glin, chlor i tytan. Węgiel to oczywiście podstawa aerożelu, tlen może pochodzić zarówno z aerożelu jak i z utlenienia składników (przenoszenie próbki podczas wkładania do mikroskopu odbywało się na powietrzu), sód i glin wskazują jednoznacznie na obecność NaAlH_4 natomiast tytan i chlor pokazują, że również wprowadzenie TiCl_3 do wnętrza aerożelu odbyło się z powodzeniem. Zastanawiającym jest jedynie fakt, iż określone ilościowo atomowe zawartości poszczególnych pierwiastków nie zgadzają się z wartościami teoretycznymi. Wynik taki może świadczyć o częściowym rozkładzie substancji podczas ekspozycji na powietrzu ale również może być spowodowany brakiem wykonania kalibracji EDS na dane pierwiastki. Badania przeprowadzone dla próbki bez dodatku TiCl_3 potwierdzają obecność sodu i glinu wewnątrz struktury aerożelu. Badania wodorków osadzonych w nanoporowatych matrycach należy kontynuować.

4. Wytwarzanie stopów wieloskładnikowych.

Stopy o wysokiej entropii (HEA- ang. *High Entropy Alloys*) są nową, szeroko badaną grupą materiałów. Stopy HEA definiuje się, jako wieloskładnikowe nieuporządkowane roztwory stałe, posiadające co najmniej 5 pierwiastków stopowych, występujących w danym układzie w udziałach równomolowych. Z ostatnich doniesień literaturowych wynika, że stop $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$, dla $x = 2,0$ lub $y = 2,6$ lub $z = 2,6$ oraz udziałów równomolowych pozostałych pierwiastków, wykazuje zdolność do odwracalnej sorpcji wodoru. Dane stopy z dużą kinetyką absorbują 1,6-1,8 % mas. wodoru w 20°C oraz 1,1-1,6 % mas. wodoru w 80°C, co jest stosunkowo dobrym wynikiem w temperaturze poniżej 100°C. Krzywa absorpcji wodoru, dla ciśnienia początkowego $p(\text{H}_2) = 9,58 \text{ atm.}$, osiągała maksymalną wartość po czasie ok. 200s. Dodatkowo, zarówno tytan jak i wanad mogą pełnić rolę katalizatorów w trakcie pochłaniania wodoru. Przedstawione stopy wieloskładnikowe zostały wytworzone metodą odlewania, a przed próbą wodorowania poddano je aktywacji termicznej (400°C) pod ciśnieniem. Dzięki wysokiej entropii mieszania w układzie sześcioskładnikowym, wytworzone stopy, pomimo różnic w składzie chemicznym, miały strukturę jednofazową C14 fazy Lavesa.

W badaniach własnych podjęto próbę wytworzenia stopu $\text{CoFeMnTi}_x\text{V}_y\text{Zr}_z$ o składach $\text{CoFeMnTi}_{2,0}\text{VZr}$, $\text{CoFeMnTiV}_{2,6}\text{Zr}$ i $\text{CoFeMnTiVZr}_{2,6}$ metodą mechanicznej syntezy. Pomimo, że wysokoenergetyczne mielenie może być szybką i prostą drogą do uzyskania wieloskładnikowych roztworów stałych, należy mieć na uwadze zmiany mechanizmów okształcania cząstek proszku w zależności od ich rodzaju, ilości i właściwości mechanicznych. Największą trudnością mechanicznej syntezy jest dobór parametrów technologicznych, tj. szybkość obrotowa młynka, wielkość kul, wskaźnik BPR (stosunek masy wsadu do masy kul), czas procesu czy środowisko w czasie mielenia (ciecz/gaz).

Pierwsze próby syntezy stopu o składzie $\text{CoFeMnTi}_{2,0}\text{VZr}$ obejmowały mielenie wysokoenergetyczne (600 rpm, 400 rpm), prowadzone na sucho z udziałem małych kul ($\Phi 5\text{mm}$) i stosunkiem BPR $\sim 1:10$. Niestety z powodu zbyt dużej plastyczności niektórych składników mieszaniny (tj. Zr, Ti czy V), cały wsad uległ stopowaniu i osadził się na kulach i ściankach naczyń mielącego już po krótkim czasie mielenia (1h). Kolejna próba objęła skład z największą zawartością masową cyrkonu (jako składnika o największej plastyczności), tak, aby opracować jednolite warunki mielenia dla trzech próbek. Zredukowano naprężenia wprowadzane do materiału podczas mielenia zmniejszając prędkość młynka do 250 rpm oraz zwiększając rozmiar kul ($\Phi 10\text{mm}$). Aby ocenić efektywność syntezy, pobierano próbki do dalszej analizy po następujących czasach: 1h, 2h, 4h, 6h, 8h i 10h. Dalszy plan badań obejmuje badania strukturalne i fazowe otrzymanych proszków stopowych, analizę ich mikrostruktury, próby wodorowania w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem wodoru z zakresu 5 – 20 bar, w przypadku niepowodzenia poprzedzone wygrzewaniem proszku po mieleniu (ok. 600°C, 2-15h) lub jednorazowym procesem aktywacji (40 bar H_2 , 400°C, 2h). Zbadane zostaną także zmiany w mikrostrukturze materiału po pochłonięciu wodoru i jego desorpcji. Z sygnałów DSC możliwe będzie wyznaczenie entalpii tych procesów oraz prawdopodobnie ich energii aktywacji. Pojemność wytworzonych stopów zostanie wyznaczona na podstawie krzywej TG.

5. Badania mikrostruktury i składu chemicznego próbek po stopowaniu techniką LENS.

Przeprowadzono badania mikrostruktury i składu chemicznego próbek ze stopu Fe-Al-Ti po stopowaniu techniką *Laser engineering Net Shaping* (LENS). Celem badań było sprawdzenie na ile można techniką LENS wytwarzać próbki stopowe z proszków metali lub/i proszków stopowych.

Badania wykonano dla dwóch kompozycji Fe-25%Al-20%Ti (% at.) oraz Fe-40Al-20Ti (% at.). Przy założeniu, że Ti stanowi 20% składu chemicznego stopów oczekiwano otrzymania stopów na bazie faz międzymetalicznych Fe_2Ti oraz Fe_2AlTi . Jednakże z uwagi na to, iż wsad tworzyły proszki stopowe Fe_3Al i Fe_4Al oraz proszek Ti, a analizowany materiał nie był poddany procesowi homogenizacji, otrzymano zarówno fazy wysokoalumińowe, jak i wysokotytanowe. Przykładowo, dla kompozycji Fe-25%Al-20%Ti (% at.) badania składu chemicznego w mikroobszarach wykazały utworzenie się zarówno faz, w których stężenie Ti wynosi 18% at., jak i faz o zawartości Ti około 25%

(at.). Analiza makroskopowa składu chemicznego za pomocą spektroskopu WDXRF wykazała, iż uśredniona zawartość Ti niewiele różni się od zakładanej. Na powierzchni otrzymanych próbek zaobserwowano pęknięcia. Większość pęknięć dochodzących do krawędzi próbki obejmuje całą jej wysokość. Są to prawdopodobnie pęknięcia powstałe w wyniku występowania w materiale podczas chłodzenia dużych naprężeń własnych. Przy podstawie próbki widoczne są duże pory, większość warstw nie przylega do podłoża. Badania w zakresie stopowania próbek techniką LENS należy kontynuować. W następnym etapie należy przeprowadzić wyżarzanie ujednorodniające próbek otrzymanych techniką LENS.

6. Optymalizacja procesu mechanicznego mielenia wodorku magnezu z różnymi dodatkami.

Analizowano wpływ wielkości mielników w cylindrze wielokomorowym na temperaturę dekompozycji wodorku magnezu podczas mielenia (nanostrukturyzacji). Pierwsza partia próbek została zmielona „na sucho” w atmosferze argonu, druga natomiast „na mokro” z dodatkiem heksanu. Stwierdzono, że obecność heksanu podczas procesu mielenia chroni materiał wyjściowy przed tworzeniem się aglomeratów oraz przed zbytnim „oblepianiem” ścianek cylindra i powierzchni kulek. Dodatek heksanu zapobiega również ubijaniu się materiału wsadowego na dnie reaktora. Największy spadek temperatury dekompozycji (około 59°C) występuje w próbce mielonej przez 10 godzin z mielnikami o średnicy 2 mm. Ponadto, próbka ta wykazuje najkrótszy czas rozkładu wodorku (około 17 min.) spośród wszystkich badanych próbek.

Przeprowadzono badania morfologii proszków kompozytowych MgH_2/Cr_2O_3 dla trzynastu próbek o różnym udziale katalizatora Cr_2O_3 . Probki otrzymano metodą wysokoenergetycznego mielenia w wielokomorowym cylindrze w młynku planetarnym. Obserwacje prowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Wodorek magnezu zmielony bez dodatku katalizatora zawiera dużą ilość cząstek o wyraźnie „ostrych” krawędziach. Podobnie, lecz już w mniejszym stopniu, cechują się proszki kompozytowe o małej zawartości katalizatora Cr_2O_3 (2-8 % mas.). Wyraźną zmianę kształtu zmielonego proszku widać dla zawartości katalizatora z przedziału 20-24 % mas. Cr_2O_3 . Wprowadzenie nanocząstek Cr_2O_3 (jako katalizatora) do nanokrystalicznego MgH_2 prowadzi do obniżenia temperatury rozkładu MgH_2 o 55°C dla kompozycji MgH_2+10 %mas. Cr_2O_3 , pozwalając równocześnie na uzyskanie 7,32 % mas. wodoru w wyniku desorpcji.

W ramach zadania wykonano również badania wpływu mechanicznego rozdrabniania na morfologię i temperaturę dekompozycji kompozytu MgH_2+7 % wag. ZrF_4 . Z przeprowadzonych badań wynika, że badany proszek jest dosyć dobrze rozdrobniony, ponieważ po procesie mielenia większość cząstek posiada objętościową średnicę około 7 μm . Obserwowano, że wszystkie badane kompozyty charakteryzują się cząstkami powstałymi poprzez aglomerację mniejszych o średnich wymiarach poniżej 600 nm. Mimo nieznacznego wpływu różnego czasu wysokoenergetycznego mielenia na morfologię badanych próbek zauważono jego znaczący wpływ na temperaturę dekompozycji wodorku. Temperatura maksimum piku przemiany wynosiła około 260°C i utrzymywała się na podobnym poziomie w przypadku próbek mielonych od 2 do 10 h.

7. Badania wkładu wodorkowego z Mg_2NiH_4 .

Opracowanie elementów służących do przechowywania wodoru dotyczy zasadniczo wytypowania odpowiednich stopów lub związków chemicznych, które są w stanie wielokrotnie przyjmować i oddawać wodór. Jednakże nie mniej ważną kwestią jest wyłonienie materiałów na konstrukcję zasobnika na wodór i materiał do jego magazynowania. Zasadniczą cechą, jaką powinien się charakteryzować taki materiał jest brak (lub bardzo ograniczony) oddziaływania z wodorem i substancją go wiążącą. W tym celu, opracowany w ramach zadania, wkład wodorkowy poddano badaniom mającym na celu ocenę zjawisk, jakie zaszły na powierzchni styku obudowy zasobnika (wkładu) z substancją wodorkową. Badany wkład składał się z wykonanej z bezszwowej rury ze stali austenicznej AISI 316T obudowy, którą wypełniono mieszaniną zmielonego wodorku magnezu i niklu w stosunku molowym 2:1. Wkład poddano cyklicznym badaniom sorpcji i desorpcji wodoru w temperaturze 300°C, w celu sprawdzenia jego przydatności na zasobnik.

Następnie wkład rozhermetyzowano i umieszczono w suszarce próżniowej, obniżając ciśnienie do 10^{-2} mbar i wygrzewając go w temperaturze 325°C przez 50 h. Po wygrzewaniu, wkład rozcięto, a z obudowy zewnętrznej i wewnętrznej wykonano zglądy metalograficzne, na których przeprowadzono obserwacje mikroskopowe z użyciem skaningowego mikroskopu elektronowego (Rys.1).

Oględziny badanego wkładu wodorkowego po procesie wygrzewania ujawniły powstanie na jego wewnętrznej powierzchni cienkiej warstwy innego materiału. Warstwa ta pokrywa równomiernie całą powierzchnię, jednak jej grubość jest na tyle niewielka, że badania mikroanalizy składu chemicznego nie ujawniły jej składu – głębokość penetracji wiązki elektronów była większa od jej grubości, a określony skład odpowiada praktycznie materiałowi podłoża – stali AISI 316T. Jednakże badania wykazały znaczne utlenienie badanej powierzchni z niewielkim udziałem węgla, co odpowiada zanieczyszczeniom hutniczym powstałym w procesie kształtowania rury. Rozkład takich pierwiastków, jak: Fe, Cr, Mo, Ti i V jest równomierny w objętości badanego materiału i adekwatny do rozkładu Ni. Natomiast w obrębie powierzchni kontaktu z wodorkiem Mg-Ni doszło do niewielkiego wzrostu koncentracji magnezu oraz tlenu.

Podsumowując należy stwierdzić, że na powierzchni wewnętrznej obudowy wkładu wodorkowego Mg_2Ni w wyniku cyklicznej sorpcji/desorpcji wodoru oraz procesu wygrzewania w temperaturze 325°C przez 50 godzin na jego powierzchni dochodzi do osadzenia się kulistych cząstek o średnicy poniżej 1 μm . Składu chemicznego wydzielenia nie udało się jednoznacznie określić, lecz bazuje on w znacznej mierze na związkach magnezu. Natomiast w przypadku badanej również wewnętrznej rurki, ze względu na znacznie mniejszy jej udział powierzchniowy oraz lepszy stan wyjściowy (po szlifowaniu), nie obserwowano występowania żadnych obcych faz na jej powierzchni. Badania w tym obszarze należy kontynuować.

8. Projekt i wykonanie reaktora do syntezy wodorków kompleksowych.

Wykonano projekt i reaktor do syntezy wodorków kompleksowych ze względu na konieczność wytworzenia kilkunastu gramów proszku wodorkowego dostępne w laboratorium urządzenia nie umożliwiają syntezy takiej ilości materiału. W dostępnym urządzeniu HTP1-S można zsyntezować nie więcej niż kilkaset miligramów wodoru.

W pierwszym etapie wykonano projekt konstrukcji reaktora, który składa się z rury ze stali nierdzewnej o długości 200 mm i średnicy 1 cal (grubość ścianki 0,083 cala). Do rury przyspawano specjalny króciec z przyłgniemi, na który nałożona jest nakrętka stanowiąca razem część opatentowanego przez Swagelok systemu złączek typu VCR. Zastosowanie zaworu kulowego oraz szybkozłączek pozwoliło na przeniesienie reaktora z komory rękawicowej do stanowiska laboratoryjnego bez kontaktu zawartości reaktora z powietrzem.

Zgodnie z parametrami podawanymi przez producenta ciśnienie nominalne pracy zastosowanej rury wynosi 214 bar, sugerowane ciśnienie robocze z uwzględnieniem osłabienia rury spawaniem to 171 bar, natomiast dla temperatur podwyższonych, przy pracy do ponad 500°C, ma wartość 130 bar.

Po dokonaniu montażu wszystkich elementów oraz ponownym sprawdzeniu instalacji elektrycznej układ został uruchomiony. Z przeprowadzonych wstępnych testów wynika, że wszystko działa zgodnie z założeniami. Podczas grzania w powietrzu przy otwartym reaktorze z łatwością udało się osiągnąć założoną temperaturę 500 °C.

Artykuły opublikowane w 2010 roku:

I. Malka, T. Czujko, J. Bystrzycki, „Catalytic effect of halide additives ball milled with magnesium hydride”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 1706-1712.

M. Polanski, T. Płociński, I. Kunce, J. Bystrzycki, “Dynamic synthesis of ternary Mg_2FeH_6 ”, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 1257-1266.

M. Polanski, T. K. Nielsen, Y. Cerenius, J. Bystrzycki, T. R. Jensen "Synthesis and decomposition mechanisms of Mg_2FeH_6 studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction and high-pressure DSC", *International Journal of Hydrogen Energy*, **35** (2010) 3578-3582.

R. A. Varin, M. Jang, M. Polanski, "The effects of ball milling and molar ratio of LiH on the hydrogen storage properties of nanocrystalline lithium amide and lithium hydride ($LiNH_2 + LiH$) system", *Journal of Alloys and Compounds*, **491** (2010) 658-667.

8. I KWARTAŁ 2011

W ramach zadania IV w pierwszym kwartale 2011 roku realizowano badania w dwóch podtematach (4.3 i 4.4), w ośmiu zwartych tematycznie zagadnieniach badawczych:

1. Budowa i analiza map Pettifora dla wodorków metali.

W ramach zadania przeprowadzono wiele symulacji mających na celu ustalenie parametrów i sposobu tworzenia map Pettifora. Koncepcja badań zakładała wykonanie wykresów dla wodorków podwójnych (MH_x), potrójnych (M_xMyH_z), a także faz międzymetalicznych dwu-, trój- i czteroskładnikowych AB, ABC i ABCD. Na tym etapie prac udało się wykonać mapy dla wodorków podwójnych i potrójnych. W części dotyczącej tworzenia map oprócz samego wykonania końcowych wykresów sprawdzono szereg parametrów strukturalnych i starano się określić ich wpływ na otrzymywane wyniki. Głównym wnioskiem jest odseparowanie wodorków metali w grupy, zgodnie z typem struktury oraz zależnie od wartości numeru Mendelejewa, co tylko pośrednio odpowiada podobnym właściwościom tych materiałów. Aby potwierdzić i zweryfikować dane konieczne jest odniesienie wyników do parametru określającego charakter wiązań analizowanych materiałów. Źródłem danych oprócz ok. 400 artykułów (Elsevier) oraz 4 książek (Google-BOOKS) była tabela przedstawiająca możliwe kombinacje pierwiastków tworzących wodorki. W celu weryfikacji posłużono się także krystalograficznymi bazami danych PDF oraz bazami internetowymi. W części dotyczącej tworzenia bardziej złożonych map związków trójskładnikowych wytypowano najbardziej odpowiednią technikę wykorzystującą pseudopodwójne mapy, które pokazano w sprawozdaniu miesięcznym. Zakładając minimalną zawartość wodoru dla pierwiastków z różnych części układu okresowego tworzących wodorki potrójne obserwuje się wyraźną separację jedynie związków o strukturze heksagonalnej. Pozostałe grupy struktur prezentują dobre odseparowanie. Zdarzają się jednak związki burzące uzyskaną statystykę. Wynika to prawdopodobnie z faktu, iż w ich przypadku nie możliwe jest proste przejście strukturalne w stan wodorku o zadanej liczbie magazynowanego wodoru bez zachowania zakładanej struktury wyjściowej fazy przejściowej.

Podsumowanie: Badania modelowe w tym obszarze należy kontynuować. Dotychczas uzyskane wyniki należy podsumować w przygotowywanej publikacji. Należy rozpocząć prace nad tworzeniem map w oparciu o dane i artykuły związane z modelem Miedema, w którym spodziewane jest otrzymanie danych pozwalających na wykonanie nowych autorskich map.

2. Badania strukturalne nanomateriału Fe/TiC otrzymanego metodą syntezy spaleniwowej.

Wyznaczono temperatury zapłonu w tlenie wybranych proszków nanomateriału Fe/TiC oraz oszacowano stopień czystości produktów na podstawie krzywej zmiany masy będącej wynikiem zachodzącego procesu utleniania. Stwierdzono, iż należy w dalszych badaniach skupić się na układzie zawierającym, jako prekursory chlorki metali. Fakt użycia związków o podobnych temperaturach wrzenia, pozwala na zachowanie homogeniczności reakcji oraz pełniejszego przereagowania substratów, zgodnie z teoretycznym zapisem reakcji. Tym samym zapobiega się powstawaniu wolnego węgla, niemożliwego do usunięcia na drodze dalszej obróbki chemicznej produktu. Stwierdzono, że badane materiały proszkowe są nisko zaglomerowane, zbudowane ze

sferoidalnych ziaren o średniej wielkości poniżej 100nm. Według założeń reakcji syntezy, proszki te składają się z dwóch, krystalicznych faz stałych: kubicznego węgla tytanu oraz żelaza, zamkniętego w ziarnach TiC. W skład proszków mogą wchodzić także inne substancje, nieusunięte podczas procesu oczyszczania. Mogą to być związki składające się z pierwiastków, Mg, Ti, Fe oraz Cl, ponieważ stanowiły one składniki wyjściowej mieszaniny substratów. Biorąc pod uwagę fakt, iż proszki po etapie produkcji nie były przechowywane w atmosferze obojętnej, mogą zawierać również śladowe ilości tlenu. Przeprowadzone badania mikroskopowe wykazały, że analizowane proszki mają tendencję do tworzenia dużych konglomeratów o wielkości cząstek dochodzących nawet do 0,5 mm. Obserwacje mikroskopowe prowadzone przy dużych powiększeniach wskazują, że analizowane proszki, mają sferyczny kształt i wielkość znacznie mniejszą niż 100nm. Wielkość ziaren analizowanych proszków zawiera się w przedziale 10-30nm.

Podsumowanie: Badania w kierunku otrzymania nanomateriału Fe/C metodą syntezy spaleniowej należy kontynuować. Należy się skupić na optymalizacji procesu oczyszczania nanokapsulek Fe/TiC.

3. Badania struktury i właściwości sorpcyjnych wodorków kompleksowych LiBH_4 i LiNH_2 .

Badano mieszaniny $3\text{LiBH}_4 + 1,5 \text{MgH}_2$ po wprowadzeniu do aerożelu węglowego oraz aerożelu węglowego z cząstkami niklu, jako katalizatora (Ni). Przygotowano trzy próbki: (1) $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + \text{Ni}$ w aerożelu, (2) $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ w aerożelu, (3) $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2 + \text{Ni}$ rozdrabniane w młynku kulowym. Próbki poddano symultanicznemu badaniu termogravimetrycznemu i skaningowej kalorymetrii różnicowej. Na podstawie przeprowadzonych badań, można stwierdzić, że nie udało się osiągnąć znacznej poprawy właściwości sorpcyjnych mieszaniny $\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ poprzez jej infiltrację do aerożelu węglowego. Temperatura desorpcji nie została wyraźnie obniżona, przez co stosowanie skomplikowanej procedury dodatkowo zmniejszającej zawartość masową wodoru nie jest celowe.

W ramach zadania przeprowadzono również badania mieszaniny LiNH_2 z MgH_2 aktywowanej mechanicznie dla różnych stosunków molowych używanych substratów. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że zabieg polegający na domieszkowaniu amidku litu wodorkiem magnezu doprowadził do osiągnięcia zamierzonego rezultatu. Udało się uzyskać rozkład mieszaniny z wydzielaniem wodoru w temperaturze ok. 200 °C z jedynie śladowymi ilościami wydzielającego się amoniaku. Wstępnie potwierdzono odwracalność reakcji.

Podsumowanie: Badania wodorków kompleksowych należy kontynuować. W następnych miesiącach należy się skupić na mieszaninie LiNH_2 z nano-Mg/Fe, uzyskanym po dekompozycji Mg_2FeH_6 , a także mieszaninie LiNH_2 z LaNi_5 , w obu przypadkach aktywowanych mechanicznie dla różnych stosunków molowych.

4. Wytwarzanie i badania strukturalne stopów wieloskładnikowych.

Badano stopy $\text{Co-Fe-Mn-Zr}_x\text{-V}_y\text{-Ti}_z$, gdzie zmieniana jest tylko zawartość jednego pierwiastka, podczas gdy inne występują w udziałach równomolowych. Stopy o optymalnych składach, które odpowiadają wartościom: $x = 2,6$, $y = 2,6$ oraz $z = 2,5$, zostały wykonane metodą mechanicznej syntezy. Stwierdzono, że stopy wieloskładnikowe $\text{V}_{2,6}$ i $\text{Ti}_{2,5}$, z powodzeniem otrzymane techniką odlewania, okazały się zbyt plastyczne, aby otrzymać je na drodze mechanicznej syntezy, nawet podczas mielenia niskoenergetycznego. Proszek stopowy o składzie $\text{Zr}_{2,6}$ nie wykazuje takiego zachowania i może być mielony do czasu uzyskania w pełni struktury amorficznej, czyli czasu ok. 12h. Rozmiary cząstek proszku stopowego w czasie mielenia ulegają zmniejszeniu, a ich powierzchnia staje się coraz bardziej rozwinięta. Mieszanina $\text{Zr}_{2,6}$ zawiera cząstki od 100 μm do nawet 5 μm po 1h mielenia. Po czasie mielenia 14h rozmiary cząstek wahają się w przedziale 80-1 μm . Po wygrzewaniu proszku mielonego 14h jego rozmiar ujednolici się i zawiera w przedziale 20-1 μm .

Podsumowanie: Badania stopów $\text{Co-Fe-Mn-Zr}_x\text{-V}_y\text{-Ti}_z$ należy kontynuować. Na proszkach stopowych otrzymanych metodą mechanicznej syntezy należy przeprowadzić badania sorpcyjne. Należy również wykonać te stopy metodą tradycyjną, tj. wytapiania w próżniowym piecu indukcyjnym.

5. Analiza składu chemicznego i fazowego stopów Ti-Fe-Al otrzymanych techniką LENS.

Przeprowadzono analizę składu chemicznego i fazowego stopów Fe-25Al-20Ti i Fe-40Al-20Ti otrzymanych techniką LENS. Proces wyżarzania ujednorodniającego przeprowadzono przez wygrzewanie stopów przez 20 godzin w piecu rurowym oporowym w temperaturze 1100 °C w atmosferze argonu. Po wygrzewaniu w stopie Fe-25Al-20Ti widoczna jest struktura dwufazowa, w której wyraźnie widać różnicę w zawartości około Ti ~ 9% at.. Rentgenowska analiza fazowa ujawniła, że homogenizacja prowadzi do zmniejszenia udziału w stopie fazy $Fe_2(Ti,Al)$, kosztem wzrostu frakcji fazy $Fe(Al,Ti)$. Dla stopu Fe-40Al-20Ti obserwuje się poprawę jednorodności składu chemicznego ze wzrostem czasu wygrzewania. Stwierdzono zanik fazy o podwyższonej zawartości Ti. W efekcie końcowym obróbki cieplnej w stopie tworzy się tylko roztwór stały wtórny $Fe(Al,Ti)$.

Podsumowanie: Badania stopów Ti-Fe-X (gdzie: X=Al, ...) należy kontynuować. Należy wykonać techniką LENS stopy modelowe z układu dwuskładnikowego Ti-Fe, ze szczególnym zwróceniem uwagi na fazę FeTi i jej zdolność do wodorowania.

6. Wpływ dodatków katalitycznych na właściwości sorpcyjne wodoru magnezu.

Zbadano wpływ jednoczesnego dodatku tlenku tytanu, wodoru tytanu z fluorkiem tytanu na temperaturę dekompozycji MgH_2 . Badania były poprzedzone wykonaniem próbek MgH_2 z dodatkiem 7 i 14 % wag. TiF_3 , $TiCl_3$, TiO_2 i TiH_2 , które pozwoliły wytypować najbardziej obiecujące układy. Obserwowano, że najkorzystniejsze efekty dla domieszek na poziomie 7 % wag. uzyskano dla układów: MgH_2-TiF_3 i MgH_2-TiCl_3 , natomiast w przypadku dodatków na poziomie 14 % wag., dla układów: MgH_2-TiF_3 , MgH_2-TiO_2 i MgH_2-TiH_2 . Postanowiono zatem zbadać wpływ układów mieszanych: 7 % wag. TiF_3 (najefektywniejszy dodatek) ze związkami: 7% wag. TiH_2 i 7% wag. TiO_2 (wyeliminowano układ TiF_3-TiCl_3 ze względu na całkowity brak wpływu na temperaturę dekompozycji MgH_2). Temperatura początku dekompozycji MgH_2 (T_{on}) w przypadku dodatku 7% i 14% wag. TiF_3 wynosiła odpowiednio: 224 i 216°C natomiast w przypadku układów mieszanych: 7% TiF_3 -7% TiO_2 oraz 7% TiF_3 -7% TiH_2 T_{on} wynosiła odpowiednio: 213 i 207°C. Przedstawione dane dowodzą, że układy mieszane MgH_2 i fluorku tytanu z tlenkiem, bądź wodorkiem tytanu znacznie bardziej wpływają na obniżenie temperatury początku dekompozycji MgH_2 , niż MgH_2 z dodatkiem pojedynczego związku tytanu. Brak jest doniesień literaturowych, w których naukowcy stosowaliby podobne rozwiązania w celu obniżenia temperatury dekompozycji wodoru magnezu. Zbadano skład fazowy próbek bezpośrednio po mieleniu oraz po dekompozycji. Po mieleniu obserwowano fazę γ i β - MgH_2 we wszystkich próbkach poza: MgH_2 -14 % wag. TiH_2 , w której istniała tylko faza β - MgH_2 i TiH_2 . W próbkach po dekompozycji, poza pikami pochodzącymi od Mg obserwowano piki pochodzące od fazy MgF_2 , a także wodoru $TiH_{1.89}$ w przypadku dodatku 14% TiH_2 .

Podsumowanie: Badania dodatków katalitycznych do wodorów należy kontynuować. W najbliższych miesiącach należy się skupić na badaniu wodoru potrójnego Mg_2FeH_6 z dodatkiem różnych halogenków metali.

7. Optymalizacja procesu syntezy potrójnego wodoru Mg_2FeH_6 .

Stwierdzono, że na przebieg procesu spiekania wodoru Mg_2FeH_6 zasadniczy wpływ ma wcześniejsze przygotowanie kompozytu MgH_2/Fe . Przede wszystkim czas rozdrabniania mieszaniny MgH_2+Fe ma decydujący wpływ na wydajność syntezy Mg_2FeH_6 . Dla badanych czasów trwania procesu rozdrabniania proszków otrzymano różne wydajności spiekania. Najlepszy wynik uzyskano dla czasu 2 godziny (90%). Dla czasu 1 i 5 godzin uzyskano wydajności kolejno 85% i 80% wodoru Mg_2FeH_6 . Stwierdzono wzrost wydajności procesu wydłużając czas rozdrabniania, ale tylko do pewnej, granicznej wartości. Zbyt długie mielenie może przyczyniać się do znaczącego nagrzewania młynka, przylegania proszku do ścianek cylindra i kul, a w konsekwencji do przerywania procesu

rozdrabniania, bądź do rozpadu utworzonej fazy. Mniej prawdopodobna, ale również uwzględniana przyczyna to niedostateczna szczelność młynka powodująca utlenianie mielonych proszków.

Podsumowanie: Badania w zakresie wytwarzania wodorku Mg_2FeH_6 należy kontynuować. Jest to wodorek o największej znanej obecnie objętości wolumetrycznej. Dalsze badania należy ukierunkować na opracowanie techniki wytwarzania wyprasek i spieków o różnym stopniu porowatości.

8. Wykonanie nowych stanowisk do badań wodorowych.

Wykonano stanowisko do badań wodorków i materiałów na konstrukcję zbiornika na wodorek w warunkach cyklicznej absorpcji i desorpcji wodoru. Badania można prowadzić w zakresie temperatury 20-550°C i ciśnienia wodoru do 20 bar. Nowe stanowisko poddano próbom technicznym, m.in. na szczelność i wytrzymałość na ciśnienie wodoru oraz na wydajność zastosowanej grzałki. W celu rejestracji ciśnienia wodoru w reaktorze w funkcji cyklicznie zmieniającej się temperatury, urządzenie wyposażono w niezależną od układu regulacji temperatury termoparę oraz układ pomiaru ciśnienia. Do zapisu uzyskanych danych wykorzystano komputer, wyposażony w specjalnie napisany w środowisku Lab View na te potrzeby program rejestrujący. Dokonano niezbędnych regulacji i korekt, zarówno w konstrukcji przyrządu, jak i programie sterującym.

Poza tym, zaprojektowano i przygotowano sprzężony układ CVD-GCMS do otrzymywania wodoru na drodze termokatalizy chemicznej. W przygotowanym układzie do termokatalizy wykorzystano dwa piece programowane elektronicznie, tj. niskotemperaturowy do odparowania rozpuszczalnika oraz wysokotemperaturowy do reakcji katalizy. Zastosowano reaktory szklane i kwarcowe. Substrat podaje do układu pompa infuzyjna, gazem nośnym jest Ar. Gazy wylotowe analizuje on-line GC MS.

9. II KWARTAŁ 2011

Zespół „wodorkowy” przystąpił do europejskiego projektu COST MP1103 nt: „*Nanostructured materials for solid-state hydrogen storage*”. Celem akcji jest wzmocnienie europejskiej współpracy ukierunkowanej na rozwój nowych, nanostrukturalnych materiałów do magazynowania wodoru, ze szczególnym uwzględnieniem zasilania ogniw paliwowych do napędu pojazdów mechanicznych. Do realizacji badań w zakresie materiałów do magazynowania wodoru zespół „wodorkowy” dysponuje nowoczesną bazą laboratoryjną i środkami finansowymi w ramach projektu kluczowego POIG.01.03.01-14-016/08 „Nowe materiały fotoniczne i ich zaawansowane zastosowania”, temat badawczy nr IV „Otrzymywanie i badania materiałów do przechowywania wodoru”. Projekt POIG jest idealnie tematycznie skorelowany z akcją COST MP1103 i umożliwi zespołowi WAT na współpracę międzynarodową w ramach tej akcji. Należy nadmienić, że w projekcie kluczowym nie ma wydzielonych środków finansowych na współpracę międzynarodową.

Dr hab. inż. Jerzy Bystrzycki, prof. WAT uczestniczył w pracach skierowanych na ustanowienie akcji COST MP1103 i jest polskim przedstawicielem w *Management Committee*. Jest to dowód uznania zespołu WAT w środowisku europejskim w zakresie tematyki materiałów do magazynowania wodoru. Uczestnictwo w akcji COST będzie okazją do promocji wyników projektu POIG na arenie europejskiej.

W drugim kwartale zrealizowano badania m.in. w następujących zagadnieniach badawczych:

1. Wykorzystanie map Pettifora do poszukiwania nowych wodorków metali i faz międzymetalicznych.

W wyniku badań przeprowadzonych na grupie związków potrójnych i poczwórnych typu ABH_x , AB_2H_x , AB_3H_x i AB_5H_x ustalono zależności średniej wartości numeru Mendelejewa dla skrajnych konfiguracji sieci, tzn. dla układów, w których pierwiastek dodatkowy (C) w stopie potrójnym „przyłącza się” głównie do pierwiastka A lub B. Naniesione dwa punkty na wykres $M_B^* f(M_A^*)$

połączono konodą, na której zawarty jest szereg możliwych obsadzeń sieci przez pierwiastek będący dodatkiem do stopu podwójnego.

aproponowano autorski sposób wykonania map Pettifora, który obejmuje stworzenie trójwymiarowych wykresów rozmieszczenia badanych wodorków potrójnych w funkcji maksymalnych i minimalnych wartości przyłączanego wodoru. Na wykonanych wykresach rozseparowano:

- 52 wodorki potrójne o wzorze A_3BH_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al;
- 35 wodorki potrójne o wzorze AB_3H_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al;
- 73 wodorki potrójne o wzorze ABH_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al;
- 83 wodorki potrójne o wzorze A_2BH_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al;
- 47 wodorki potrójne o wzorze AB_2H_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al;
- 26 wodorki potrójne o wzorze A_5BH_x i AB_5H_x , gdzie A: Li, Mg, Ni, Fe, Ti, Zr, Al.

Pomimo zauważenia wielu powiązań krystalograficzno-chemicznych jakie prezentują stworzone mapy koniecznym wydaje się być szczegółowa analiza otrzymanych wyników poprzez zastosowanie takich kryteriów jak: typ struktury, stosunek promieni atomowych, czynnik R lub lokalizacja elektronów walencyjnych na orbitalach (s, p, d).

Podsumowanie: Wzbogacenie opracowanych już map Pettifora dla wodorków na bazie 3 i 4 składnikowych faz międzymetalicznych o dodatkowe parametry nadając im głębszy sens fizyczny pozwoli na wytypowanie perspektywicznych faz do magazynowania wodoru. Ponadto, zgromadzone dotychczas wyniki badań, uwzględniając przeprowadzenie wnikliwej analizy, pozwolą na przygotowanie publikacji dotyczącej powyższej problematyki.

2. Badania strukturalne nanomateriału Fe/TiC otrzymanego metodą syntezy spaleniowej.

Przeprowadzono optymalizację procesu oczyszczania nanokapsulek Fe/TiC. Stwierdzono, że podstawowe zanieczyszczenia towarzyszące produktowi głównemu są zbudowane z pierwiastków wchodzących w skład substratów użytych w eksperymencie. Są to więc pochodne: magnezu, tytanu, węgla, chloru, żelaza czy tlenu. Opracowana została metoda syntezy pozwalająca na całkowite usunięcie zanieczyszczeń. Właściwości magnetyczne produktu po procesie oczyszczania świadczą o tym, że żelazo zostało zabezpieczone przed rozpuszczeniem poprzez zakapsułkowanie w inertej otoczce.

Przeprowadzona analiza próbki nanomateriału Fe/TiC za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 2000 EX (JEOL) ujawniła, stosunkowo wysokie uporządkowanie materiału, z którego jest zbudowane „jądro” kryształu. Dość znaczne ilości bezpostaciowego materiału towarzyszącego kryształom TiC, to najprawdopodobniej węgiel amorficzny, dodatkowo zawierający zokludowane cząstki - najprawdopodobniej są to enkapsulaty żelaza w węglu.

Podsumowanie: Badania w kierunku otrzymania nanomateriału Fe/C metodą syntezy spaleniowej należy kontynuować. W celu jednoznacznego potwierdzenia z jakich pierwiastków zbudowane jest jądro i otoczka, należy wykonać analizy na aparacie pozwalającym mierzyć odległości między płaszczyznami atomowymi i na tej podstawie zidentyfikować jakościowo pierwiastki z których zbudowany jest uzyskany na drodze syntezy spaleniowej produkt.

3. Badania struktury i właściwości kompozytów z udziałem Mg_2FeH_6 .

Zaplanowany eksperyment polegał na wytworzeniu proszków kompozytowych wodorku Mg_2FeH_6 z fazą $LaNi_5$ oraz wodorkami $LiNH_2$ i $LiAlH_4$. Tworzenie kompozytów z udziałem różnych wodorków ma na celu destabilizację układu i przesunięcie desorpcji wodoru w stronę niższych temperatur. Najczęściej głównym składnikiem kompozycji jest wodorek o dużej pojemności wodoru, zbyt stabilny

termicznie, natomiast drugi komponent stanowi faza międzymetaliczna lub inny mniej stabilny wodorek.

Analiza składu chemicznego wykazała, że dwugodzinny proces mielenia mechanicznego jest wystarczający do uzyskania jednorodnego rozkładu składników mieszanin wyjściowych. Wszystkie układy łatwo ulegają utlenianiu, a analiza EDS nie jest w stanie wykryć wszystkich pierwiastków, wchodzących w skład układów kompozytowych, tj. lit, wodór czy azot. Wysoka temperatura może powodować powtórne spajanie się cząstek proszku po mieleniu mechanicznym, co jest najwyraźniejsze w układzie Mg_2FeH_6 - $LiAlH_4$. Stwierdzono, że kompozyt Mg_2FeH_6 - $LaNi_5$ desorbuje wodór od temperatury 225 do 300°C w sposób endotermiczny. Kompozyt Mg_2FeH_6 - $LiAlH_4$ desorbuje wodór w przedziale temperatury 140-310°C, tracąc ok. 6,2% swojej masy. Kompozyt Mg_2FeH_6 - $LiNH_2$ dekomponuje w przedziale temperatur 200-310°C, osiągając utratę masy na poziomie 1,6%. Wodorek kompleksowy $LiAlH_4$ wydziela wodór w wyniku reakcji zarówno endo- jak i egzotermicznych począwszy od temperatury 172°C.

Podsumowanie: Badania wodorków kompleksowych należy kontynuować. Przesunięcie temperatury dekompozycji w stronę niskich temperatur jest obiecujące. Należy dokładniej zidentyfikować zmiany struktury i mikrostruktury podczas procesu wytwarzania oraz termicznej aktywacji. Należy wyznaczyć izotermy absorpcji i desorpcji wodoru.

4. Analiza składu chemicznego i fazowego stopów Ti-Fe otrzymanych techniką LENS.

Celem badań była ocena możliwości szybkiego wytwarzania stopów o różnym składzie chemicznym za pomocą technologii LENS. Do badań modelowych wybrano układ dwuskładnikowy Ti-Fe, w którym występuje faza międzymetaliczna TiFe, zdolna do pochłaniania znacznych ilości wodoru w temperaturze pokojowej. W wyniku przeprowadzonych badań wykonano ponad 30 próbek stopów Fe-Ti o różnych składach chemicznych. Próbkę wykonano z czystych proszków metali tytanu i żelaza o średnicy 40-150 µm za pomocą urządzenia LENS MR-7, w sposób zapewniający brak kontaktu z powietrzem. Stwierdzono, że przy pomocy techniki LENS można wytwarzać stopy Fe-Ti z czystych pierwiastków. Praktycznie nie obserwuje się pozostałości materiałów wsadowych, tj. Fe i Ti. Jednakże ze względu na specyficzne warunki chłodzenia (szybsze w porównaniu do równowagowego), prawdopodobnie trudne będzie uzyskanie stanów równowagowych zgodnych z układami równowagi, bez dalszej obróbki cieplnej.

Podsumowanie: Badania stopów wytwarzanych techniką LENS należy kontynuować. W przyszłych miesiącach należy się skupić na wytworzeniu biblioteki stopów, np. Z układu Ti-Fe-Mn. Należy zidentyfikować skład chemiczny i fazowy biblioteki a następnie przeprowadzić próby wodorowania.

5. Wpływ halogenków metali na właściwości sorpcyjne Mg_2FeH_6 .

Wodorek potrójny Mg_2FeH_6 poddano mechanicznemu rozdrabnianiu z różnymi halogenkami: 14 i 7% wag. $TiCl_3$, 14 % wag. TiF_3 , 20 % wag. VCl_3 , 7 i 20 % wag. MgF_2 oraz 20 % wag. FeF_2 . Stosowano dodatki o różnej zawartości wagowej w stosunku do Mg_2FeH_6 , a ich dobór wynikał z wcześniejszych doświadczeń w pracy z tymi materiałami.

Dodatek wszystkich zastosowanych fluorków spowodował, że próbki po mechanicznym rozdrabnianiu nie były łatwopalne, jak jest w przypadku czystego materiału. Najbardziej efektywnymi dodatkami obniżającymi temperaturę dekompozycji Mg_2FeH_6 były próbki zawierające: 7 % wag. MgF_2 oraz 20 % wag. FeF_3 . Fluorki niobu i cyrkonu, które są niezwykle efektywne w przypadku MgH_2 , powodowały podwyższenie, a nie obniżenie temperatury dekompozycji Mg_2FeH_6 . Najbardziej obiecującym okazał się dodatek FeF_3 .

Podsumowanie: Badania w zakresie modyfikacji właściwości wodorku Mg_2FeH_6 przez dodatek halogenków metali należy kontynuować. Należy przeprowadzić badania kinetyki absorpcji i desorpcji wodoru. Dla wybranego układu kompozytowego należy wykonać badania cykliczne. Wskazane jest również wykonanie kompozytów o innym składzie stechiometrycznym z dodatkami halogenków.

6. Badania zdolności kwazikryształu Ti-Zr-Ni do odwracalnego przechowywania wodoru.

Przeprowadzono badania reakcji absorpcji i desorpcji wodoru przez kwazikryształ Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ otrzymany metodą „melt-spinning”. Zdolność do magazynowania potencjalnie dużej ilości wodoru jest głównie powiązana z atomową strukturą tego stopu. Badania absorpcji wodoru w kwazikryształe wykonano tworząc izotermy PCT dla temperatury z zakresu 20-350°C. Stwierdzono, że kwazikryształ Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ absorbuje wodór dopiero w temperaturze 350°C. Na krzywej uzyskanej dla tej temperatury można wyróżnić obszar plateau w zakresie ciśnienia od 25 do 50 bar i zakresie stężeń wodoru od 0,5 do 2,4 % wag. Maksymalna koncentracja wodoru w badanej próbce wyniosła 2,7 % wag. przy ciśnieniu 100 bar. Podczas ponownej próby absorpcji wodoru przy tych samych warunkach co w pierwszym cyklu, materiał zaabsorbował maksymalnie jedynie 0,5 % wag.

Następnie kwazikryształ Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ uzyskany przez „melt-spinning” dodatkowo poddano mechanicznemu rozdrobnieniu. Stwierdzono, że materiał pochłania wodór już w temperaturze 60°C. Na krzywej P-C-T można wyróżnić obszar plateau dla ciśnienia ~3 bar. Uzyskana przy tym ciśnieniu maksymalna pojemność wodoru wynosiła 2,4% wag. Podczas ponownej próby absorpcji wodoru w tych samych warunkach co w pierwszym cyklu, materiał zaabsorbował jedynie 0,1 % wag.

Uzyskane wyniki są zbliżone do tych otrzymanych dla materiału po odlewaniu próżniowym („suction-cast”) i następnym rozdrobnieniu na milimetrowe cząstki wskazując, że istotnym czynnikiem w technologii tego materiału jest mechaniczne rozdrobnienie, które pozwala ograniczyć niekorzystny wpływ powierzchniowej warstwy tlenków oraz poprawia kinetykę wodorowania przez rozwinięcie powierzchni czynnej. Niestety w obu przypadkach, tj. podczas wodorowania w temperaturze „niskiej” (60°C) i „wysokiej: (350°C) kwazikryształ Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ wykazuje nieodwracalność reakcji absorpcji i desorpcji wodoru.

Podsumowanie: Badania kwazikryształu Ti₄₅Zr₃₈Ni₁₇ nie będą kontynuowane. Przygotowana została publikacja, w której jednoznacznie zostało pokazane, że nawodorowany materiał ulega degradacji podczas następnej aktywacji cieplnej.

7. Otrzymywanie wodoru na drodze termokatalizy chemicznej.

Heksan rozkładano termokatalitycznie na cienkich taśmach Ni₃Al oraz na pokruszonym kwarcu w powietrzu i argonie pod ciśnieniem atmosferycznym. W niskotemperaturowym piecyku utrzymywano temperaturę 70 °C, dekompozycję prowadzono w temperaturach 200 – 600 °C. Szybkość podawania heksanu wynosiła 0,6ml/h, szybkość przepływu gazu nośnego wynosiła 3dm³/h. Reakcję prowadzono ze skokową zmianą temperatury w zakresie od 100 do 600 °C. Produktami reakcji rozkładu heksanu w powietrzu są CO, CO₂, H₂ i H₂O. Przebiega reakcja spalania. W reakcji prowadzonej w argonie zachodzi kraming heksanu, powstaje wodór i rodniki węglowodorowe. Na powierzchni zawsze powstaje depozyt węglowy złożony z nanostruktur węglowych. Konwersja heksanu najlepiej przebiega na fazie Ni₃Al w powietrzu, jednak powstaje w tej reakcji niepożądany CO₂. Niższa konwersja heksanu w Ar może być spowodowana innym mechanizmem reakcji, co będzie dalej analizowane. Zbadano również uzysk wodoru w reakcji rozkładu heksanu na Ni₃Al ze skokową zmianą temperatury o 100 °C co pół godziny. Począwszy już od temperatury 100°C uzysk jest na poziomie ok. 5 ml/min.

Podsumowanie: Badania będą kontynuowane. Ze względu na niespodziewanie dobry wynik uzysku wodoru badania będą powtórzone.

8. Projekt i wykonanie matrycy do wytwarzania spieków Mg₂FeH₆.

Zaprojektowano i wykonano matrycę wraz ze stemplami do wytwarzania spieków Mg-Fe o budowie nanokompozytu, z zastosowaniem wodoru magnezowo-żelazowego jako prekursora. Elementy

zostały wykonane z grafitu. Na podstawie wymiarów rzeczywistych określono klasy dokładności wykonania matrycy i stempli. Klasa dokładności matrycy to IT7, natomiast stempli IT9 (do obliczeń przyjęto wspólną klasę). Klasy te są najczęściej stosowane do budowy maszyn. Elementy zostały wykonane według zasady stałego otworu, tj. matryca o polu tolerancji H. Rodzaj pasowania między nimi to pasowanie luźne (ruchowe). Tolerancja pasowania wynika z klas dokładności i wynosi 73 µm.

Podsumowanie: Badania w celu uzyskania spieku Mg/Fe o budowie nanokrystalicznej należy kontynuować.

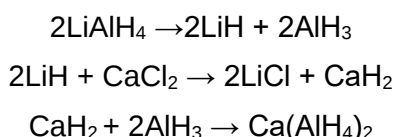
10. III KWARTAŁ 2011

W trzecim kwartale 2011 roku zrealizowano następujące zagadnienia badawcze:

1. Mechano-chemiczna synteza alanatu wapnia $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

Alanat wapnia $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ jako pierwszy syntezowali Schwab i Wintersberger w 1950 roku. Niestety pierwsze próby nie przyniosły najlepszych rezultatów i uzyskany materiał charakteryzował się niską czystością, ponieważ ostatecznie wysuszony roztwór zawierał jedynie 40% $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$. Kolejnymi eksperymentami były próby „mokrych” syntez chemicznych w atmosferze gazu obojętnego, które to umożliwiły uzyskanie prawie czystego alanatu wapnia. W metodzie tej rozpuszczalnik usuwany był przez niewielkie ogrzewanie w próżni. Obecnie często stosowaną metodą syntezy alanatu wapnia jest mechano-chemiczna synteza przy użyciu młynków kulowych.

W badaniach własnych określono parametry procesu mielenia pozwalające na mechano-chemiczną syntezę alanatu wapnia. Zaproponowano wieloetapowy mechanizm reakcji powstawania $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$. Dobór czasu mielenia i ocenę efektywności procesu syntezy prowadzono w oparciu o analizę rentgenowską składu fazowego. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, iż przy czasie mielenia 45 min zachodzi pełna reakcja powstawania alanatu wapnia, co oceniano poprzez zanik pików pochodzących od substratów i pojawienie się wyraźnych pików od produktu ubocznego - LiCl. Nie stwierdzono pików od samego alanatu wapnia co może wskazywać na jego amorficzny charakter. Zaproponowano następujący mechanizm reakcji powstawania $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$:



Stwierdzono amorficzny charakter wodorku $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ powstającego w nierównowagowych warunkach wysokoenergetycznego procesu mielenia.

2. Badania nanomateriału Fe/TiC otrzymanego metodą syntezy spaleniwowej

Przeprowadzono badania w zakresie oczyszczania nanomateriału Fe/TiC na drodze stapiania z metalicznym wapniem. Jednym z ubocznych produktów reakcji w układzie $\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{Mg}/\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3$ prowadzonej pod ciśnieniem atmosferycznym jest wolny węgiel. Powstaje zazwyczaj w postaci drobnych ziaren jak i cienkich lametek pokrywających ziarna TiC, tworzących się podczas gotowania produktu w kwasie solnym (powierzchniowe atomy tytanu przechodzą do roztworu). Usunięcie węgla nie jest łatwe z uwagi na dużą, chemiczną bierność tego pierwiastka. Silne utleniacze zawodzą, ponieważ z łatwością utleniają także ziarna TiC. Jedyną możliwością jest stopienie oczyszczonych produktów spalania z metalicznym wapniem. Stopiony wapń w wysokiej

temperaturze reaguje z węglem tworząc węglík wapnia, łatwy do usunięcia za pomocą rozcieńczonego kwasu solnego.

W badaniach własnych badaniu poddano próbki proszkowe wraz z wapniem (dodawanym w ilości pięciokrotnej masy wyjściowej próbki) ogrzewane w temperaturze 1000°C w czasie jednej godziny w piecu rurowym pod osłoną argonu. Po ostudzeniu próbki wrzucano do kolby z rozcieńczonym kwasem solnym i gotowano przez dwie godziny. Po wysuszeniu produkty poddano analizie termicznej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej.

Stwierdzono, że zastosowanie stopionego wapnia pozwala na całkowite usunięcie węgla. W następstwie procesu oczyszczania, zmienia się także morfologia proszku - brak najdrobniejszej frakcji oraz pojawienie się ostrych krawędzi ziaren. Potwierdza to, że w toku syntezy powstające cząstki węglika tytanu są dobrze wykrystalizowane i charakteryzują się wysoką jednorodnością wielkości i kształtu. Zanik właściwości magnetycznych po etapie stapiania z Ca, świadczy o tym, iż cząstki żelaza zamknięte były nie w otoczce TiC lecz w otoczce węglowej. Można stąd wywnioskować o dużej łatwości powstawania w fali spalania enkapsulatów żelaza w węglu. Zjawisko to pomoże w późniejszym wyjaśnianiu mechanizmu reakcji w układzie $C_2Cl_6/Mg/TiCl_4/FeCl_3$.

Poza tym, wykonano parametryczne badania otrzymywania kapsulek Fe@TiC metodą syntezy spaliwowej na drodze reakcji bezpośredniej w układzie $FeCl_3/Mg/TiCl_4/C_2Cl_6$. Stwierdzono, że stosowanie nadmiaru magnezu w ilości 50% zdecydowanie poprawia wydajność reakcji oraz korzystanie wpływa na morfologię ziaren produktu. Inercyjny dodatek (NaCl) daje efekt odwrotny od zamierzonego – zamiast ograniczać wzrost kryształów TiC, powoduje ich wzrost. Zastosowanie podwyższonego ciśnienia początkowego (30x) drastycznie pogarsza stopień przereagowania produktów, zatem optymalne warunki do syntezy Fe@TiC to reakcje z nadmiarem reduktora (Mg), pod ciśnieniem atmosferycznym, w reaktorze w którym stosunek objętości reaktora do masy próbki jest możliwie duży.

3. Badania struktury i właściwości kompozytów z udziałem Mg_2FeH_6

Badania kompozytów z udziałem wodorku potrójnego Mg_2FeH_6 oraz innymi wodorkami lub związkami międzymetalicznymi łatwo absorbującymi wodór, ma na celu destabilizację całego układu, zwłaszcza po zabiegu mechanicznego mielenia. Jako dodatki do czystego wodorku potrójnego zastosowano $LaNi_5$, $LiNH_2$ oraz $LiAlH_4$. Pomimo względnego sukcesu przy obniżeniu temperatury dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 , dodatki te nie wpływają korzystnie na właściwości termodynamiczne badanych układów, ponieważ ponowna absorpcja wodoru przez materiał nie jest możliwa.

Stwierdzono, że dla kompozytu $Mg_2FeH_6 + LiAlH_4$ desorpcja wodoru rozpoczyna się już powyżej 100°C, a powstałe produkty rozkładu hamują jego dalszy proces. Kompozyt $Mg_2FeH_6 + LiNH_2$ w 200°C desorbuje ok. 3% mas. wodoru, natomiast ciśnienie 'równowagowe' układu rośnie w stosunku do ciśnienia równowagowego czystego Mg_2FeH_6 z 1,7 bar do 5-10 bar dla 350°C. Powtórna absorpcja wodoru w tej samej temperaturze nie zachodzi. Pomimo względnego sukcesu przy obniżeniu temperatury dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 , dodatki tj. $LiNH_2$, $LiAlH_4$ oraz $LaNi_5$ nie wpływają korzystnie na właściwości termodynamiczne badanych układów.

Przeprowadzona analiza fazowa produktów termicznego rozkładu kompozytów wykazała, że mielenie mechaniczne Mg_2FeH_6 z $LaNi_5$ powoduje pojawianie się w mieszaninie dodatkowo czystego żelaza i tlenku żelaza. Po desorpcji wodoru pozostaje żelazo (prawdopodobnie w postaci roztworu z niklem) oraz $Mg(OH)_2$. Analiza nie ujawniła istnienia lantanu, który także może wchodzić w skład roztworu stałego.

Mielenie mechaniczne kompozytu $Mg_2FeH_6-LiNH_2$ skutkuje częściowym rozpadem wodorku potrójnego Mg_2FeH_6 i pojawianiem się dodatkowo w mieszaninie czystego żelaza. Po desorpcji wodoru, poza żelazem, obserwujemy fazę Mg_3N_2 , której widmo odpowiada także fazie $LiMgN$.

Według literatury, faza LiMgN powstaje w wyniku mielenia i dekompozycji układu MgH_2 - $LiNH_2$ oraz absorbuje ok. 8% mas. wodoru w temperaturze 180°C i ciśnieniu wodoru 160 bar. Ponieważ pomimo licznych prób wodorowania i aktywacji produktów rozkładu kompozytu Mg_2FeH_6 - $LiNH_2$, nie udało się zapoczątkować absorpcji wodoru, jest więc prawdopodobne, że tworzy się azotek magnezu.

Mielenie mechaniczne kompozytu Mg_2FeH_6 + $LiAlH_4$ powoduje pojawienie się dodatkowo w mieszaninie czystego żelaza. Widmo dyfrakcyjne wodorku potrójnego Mg_2FeH_6 jest bardzo zbliżone do widma fazy LiAl, która pojawia się w wyniku rozkładu $LiAlH_4$ powyżej temperatury 400°C, jednak sam proces mielenia nie powinien wpłynąć na stabilność alanatu. Po termicznej desorpcji wodoru, w układzie kompozytowym obserwujemy $LiAlO_2$, żelazo oraz fazę FeAl, która jest wrażliwa na środowisko wodoru, ale nie tworzy wodorków.

Podsumowując można stwierdzić, że desorpcja wodoru z badanych układów kompozytowych skutkuje tworzeniem się stabilnych faz, które nie tworzą wodorków. W mieszaninach pozostają także czyste pierwiastki. Ponowna absorpcja wodoru przez badane kompozyty po desorpcji wodoru zachodzi w niewielkim stopniu, jednak nie poprzez powtórne tworzenie wodorków złożonych.

4. Badania stali 316L w warunkach cyklicznego tworzenia i dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6

Celem badań było sprawdzenie stabilności mikrostruktury, właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję stali austenitycznej 316L w warunkach cyklicznego tworzenia i dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 . Stal 316L jest aktualnie podstawowym i najlepszym materiałem konstrukcyjnym na zbiorniki do magazynowania wodoru w formie wodorków metali i może pracować do temperatury około 600°C. Materiał testowano do temperatury około 500°C.

Z analizy uzyskanych badań wynika, że:

- próbki stali 316L pokrywają się cienką warstwą spieczonych produktów Mg i Fe powstałych w wyniku rozpadu wodorku Mg_2FeH_6 ;
- powstająca warstwa posiada strukturę gąbczastą z licznymi jamkami zlokalizowanymi przy powierzchni rozdziału;
- na powierzchni próbek nie zaobserwowano powstawania jakichkolwiek ognisk korozyjnych związanych z osadzaniem się wspomnianej warstwy;
- zasadniczymi składnikami wchodzącymi w skład utworzonej powłoki są pierwiastki materiału rodzimego oraz magnez i żelazo o zmiennym wzajemnym stosunku;
- badania właściwości mechanicznych stali zarówno w stanie wyjściowym (po obróbce plastycznej), jak i po 300 cyklach absorpcji i desorpcji wodoru (tworzenia i dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 wykazały bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe - stwierdzono, że wyraźnej poprawie ulega plastyczność stali;
- badane próbki, zarówno przed, jak i po badaniach cyklicznych, pękały w sposób plastyczny z tworzeniem się przelomu ciągliwego.

Przeprowadzone badania wskazują, że stal austenityczna AISI 316L wykazuje dobrą stabilność strukturalną i mechaniczną w warunkach cyklicznego tworzenia i dekompozycji wodorku Mg_2FeH_6 .

5. Wytwarzanie techniką LENS bibliotek stopów z układu Fe-Ti

Celem eksperymentu było wytworzenie w ciągu jednego eksperymentu biblioteki stopów o różnym składzie chemicznym z układu Fe-Ti. Układ ten, jako modelowy, miałby wskazać, czy w rzeczywistości jest możliwe zautomatyzowanie procesu wytwarzania stopów podwójnych, a w dalszej kolejności potrójnych i poczwórnych.

Do badań zastosowano proszki żelaza i tytanu otrzymane metodą rozpylania w argonie, oraz system LENS-MR7. Dla potrzeb pierwszych eksperymentów wykonano dwie biblioteki: pierwszą w kształcie kwadratu, złożoną z 25 próbek o różnym składzie chemicznym, począwszy od czystego żelaza do czystego tytanu, oraz druga wpisana w okrąg złożona ze 188 próbek o różnym składzie. Zaprogramowane biblioteki wybudowano na dwóch różnych podłożach, tj. stali austenitycznej oraz krążku magnezowym. Magnez zastosowano z powodu braku jego powinowactwa chemicznego zarówno do żelaza jak i tytanu, co miało ułatwić oddzielenie bibliotek od podłoża i brak zanieczyszczenia innymi niż Ti i Fe pierwiastkami.

Stwierdzono, że biblioteki wytworzone na podłożu z magnezu charakteryzują się gorszą jakością powierzchni i są zniekształcone. Wyraźnie można zaobserwować zmianę koloru stopów w funkcji zmiany składu chemicznego poszczególnych próbek. Wstępne badania składu chemicznego oraz fazowego wskazują na powodzenie eksperymentu.

Przeprowadzone badania składu chemicznego i fazowego oraz mikrostruktury uzyskanych bibliotek z układu Fe-Ti wykazały, że:

- Stopy o zawartości Ti < 2% at. charakteryzują się jednofazową budową na bazie roztworu Fe(Ti) o strukturze gruboziarnistej.
- Dodatek tytanu już na poziomie 5 % at. powoduje rozdrobnienie ziarna do 5 μm . Rozdrobnienie ziarna nie występuje jednak w całej objętości próbki.
- W stopach o zawartości tytanu 10 % at obserwuje się rozdrobnienie ziaren w całej objętości próbki, średnio do około 2-3 μm . Wewnątrz ziaren pojawiają się płytki fazy Fe_2Ti tworzącej eutektykę.
- Zwiększenie zawartości Ti powoduje rozdrobnienie mieszaniny eutektycznej – widoczne lamelki o szerokości < 500 nm oraz rozrost fazy międzymetalicznej Fe_2Ti .
- W stopach o zawartości tytanu około 30% at. widoczne są ziarna tylko jednej fazy, których wielkość i kształt zależą od warunków krystalizacji. Obserwuje się zarówno strukturę drobnoziarnistą (ziarna regularne, sferyczne), jak i gruboziarnistą (ziarna podłużne - tekstura).
- Pojawienie się w stopach o zawartości tytanu powyżej 30% at. drugiej fazy międzymetalicznej FeTi powoduje przekształcanie się struktury równoosiowej w strukturę dendrytyczną krystalizującą kierunkowo zgodnie z odprowadzaniem ciepła podczas procesu wytwarzania.
- Zawartość tytanu powyżej 50% at. Ti powoduje występowanie w stopie struktury dwufazowej – dendryty FeTi oraz mieszanina eutektyczna (faz $\beta\text{-Ti(Fe)}$ oraz FeTi). W stopach tych jak wskazuje układ równowagi powinna występować mieszanina eutektoidalna z $\alpha\text{-Ti(Fe)+FeTi}$. Jednakże w stopach tytanu z żelazem – stabilizującym fazę $\beta\text{-Ti}$ w temperaturze 25 °C, przemiana eutektoidalna zachodzi bardzo powoli (kilkadziesiąt lub nawet kilkaset godzin), to samo dotyczy wydzielania się fazy TiFe z roztworu β , która nie dochodzi do końca.
- Stopy o zawartości tytanu około 70% at. charakteryzują się mikrostrukturą komórkową – wewnątrz komórki stanowi jedna faza, natomiast na granicach widoczna jest struktura płytkowa, przy czym oba te obszary różnią się między sobą nieznacznie składem chemicznym (płytki – 71 % at.Ti, faza – 74 % at.Ti).
- W stopach o zawartości tytanu 95-99 % at. obserwuje się typową strukturę płytkową.

W przypadku wytwarzania stopów Fe-Ti techniką LENS, szybkość chłodzenia na poziomie 10^4K/s jest wystarczająca do zajścia przemiany martenzytycznej. Jednakże powtórne przejście wiązki lasera przy tworzeniu następnych warstw powoduje nagrzewanie materiału powodując jego odpuszczanie i przejście od fazy martenzytycznej przez fazy pośrednie do fazy równowagowej α . Duże zawartości Fe powodują, że tworzące się metastabilne fazy pośrednie mają charakter faz martenzytycznych lub równowagowych o stekstrowanej budowie.

6. Badania struktury i izoterm absorpcji stopów FeTiNi wytwarzanych techniką LENS

Faza międzymetaliczna FeTi jest zdolna do odwracalnej absorpcji 1,8 % wag. wodoru, tworząc wodorek FeTiH_2 . w zależności od potencjalnego zastosowania może wystąpić potrzeba zmiany ciśnienia równowagowego reakcji tworzenia lub dekompozycji. Jednym ze sposobów zmiany ciśnienia równowagowego jest zastosowanie odpowiednich dodatków stopowych. Należy zaznaczyć, że dodatek nie może powodować powstawania struktury dwufazowej lub też zmiany sieci krystalicznej, a jedynie podstawiać tytan lub żelazo. Przykładowo, dodatek niklu wyraźnie zmienia ciśnienia równowagowe w stosunku do fazy międzymetalicznej FeTi.

W badaniach własnych sprawdzono możliwość wykorzystania techniki LENS do wytworzenia potrójnych stopów Ti-Fe-Ni i zbadano strukturę oraz właściwości sorpcyjne otrzymanych stopów. Proszki żelaza, tytanu i niklu (sferyczne, 40-150 μm , rozpylane w argonie) zostały zmieszane w proporcjach odpowiadających składom: FeTi, $\text{Fe}_{0,45}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,05}$, $\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,1}$, $\text{Fe}_{0,3}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,2}$, $\text{Fe}_{0,1}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,4}$. Następnie mieszaniny zostały wsypane do podajników systemu LENS. Z każdej mieszaniny proszków została wybudowana seria próbek w postaci walców o średnicy około 5mm. Dla wytworzonych próbek wykonano izoterm absorpcji w temperaturach: 250, 200, 150, 100, 80, 50 i 35 °C. Otrzymane po wodorowaniu proszki poddano rentgenowskiej analizie fazowej na dyfraktometrze rentgenowskim.

Stwierdzono, że technika LENS nadaje się do szybkiego wytworzenia próbek ze stopów Ti-Fe-Ni o różnym składzie chemicznym, które są zdolne do odwracalnego pochłaniania wodoru.

Skład chemiczny stopów analizowano z wykorzystaniem spektroskopu fluorescencji rentgenowskiej. Stwierdzono, że podstawę otrzymanych stopów stanowi faza (Fe,Ni)Ti. Pomiedzy ziarnami osnowy ujawniono drugą fazę bogatszą w tytan – (Fe,Ni)Ti₂. W stopach obserwuje się również drobne wydzielienia, głównie w pobliżu granic ziaren, trzeciej fazy tj. β -Ti.

Rentgenowska analiza fazowa mieszaniny proszkowej FeTi (1:1) wykazała zgodnie z oczekiwaniami obecność fazy FeTi. Dodatkowo można zidentyfikować wodorek tytanu oraz tytan. Obecność wodoru tytanu (pomimo przeprowadzonej desorpcji) jest spowodowana jego dość dużą stabilnością, a przez to wysoką temperaturą rozkładu. Widoczny nadmiar tytanu może być skutkiem segregacji grawitacyjnej proszku w podajniku.

Analiza fazowa proszku o nominalnym składzie $\text{Fe}_{0,45}\text{Ti}_{0,5}\text{Ni}_{0,05}$ wykazała, że występują w nim dwie potrójne fazy międzymetaliczne: $\text{TiFe}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}$ oraz $\text{Ti}_2\text{Fe}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}$. Jednocześnie nie jest wykluczona (ze względu na małą intensywność i dużą liczebność refleksów) również obecność metalicznego tytanu oraz wodoru tytanu.

Analiza fazowa materiału o nominalnym składzie $\text{Ti}_{0,5}\text{Fe}_{0,40}\text{Ni}_{0,1}$ wykazała obecność wodoru $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{H}$, co dowodzi faktu, że powstały podczas wodorowania materiał (o prawdopodobnie wyższej zawartości wodoru) nawet pomimo oddziaływania próżni nie rozkłada się całkowicie. Wyniki uzyskane dla próbek o najwyższej zawartości niklu pokazują, że obydwa materiały wykazują bardzo podobną budowę fazową z przewagą niestechiometrycznego wodoru $\text{TiFe}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{H}_{0,95}$ oraz prawdopodobnie pozostałościami niklu oraz tytanu.

Ze względu na fakt, że w układach równowagi Fe-Ti-Ni-H znajduje się ogromna ilość faz o zbliżonej budowie krystalicznej, bardzo trudno jest przeprowadzić analizę, dla materiałów wielofazowych. Aby można było jednoznacznie potwierdzić występowanie danych składników, należałoby wykonać badania dyfrakcji elektronowej z użyciem TEM analizując poszczególne mikroobszary.

11. IV KWARTAŁ 2011

W czwartym kwartale 2011 roku zrealizowano m.in. następujące zagadnienia badawcze:

1. Mechano-chemiczna synteza alanatu wapnia $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

Przeprowadzono analizę morfologii zarówno proszków materiału wyjściowego LiAlH_4 oraz CaCl_2 , jak i produktów procesu syntezy po różnym czasie mielenia za pomocą wysoko rozdzielczego mikroskopu skaningowego. Analiza zmian morfologii materiału wyjściowego w stosunku do proszków uzyskanych po różnych czasach mielenia wykazała wyraźne rozdrobnienie uzyskanego materiału do poziomu około $2\mu\text{m}$. Rentgenowska analiza fazowa ujawniła brak reakcji po 5 min mielenia, a także tworzenie się fazy przejściowej AlH_3 przy czasach mielenia 10÷30 min. Powstawanie produktu ubocznego syntezy - alanatu wapnia, świadczącego o możliwości powstania tego wodorku, stwierdzono w przedziale czasowym mielenia 45-60min. Dalsze mielenie powoduje częściową dekompozycję i obniżenie pojemności zmagazynowanego wodoru, co jest zjawiskiem niekorzystnym. Stwierdzono brak wyraźnego wpływu czasu mielenia na morfologię uzyskiwanego proszku. Jako optymalny, w danych warunkach energetycznych procesu mielenia, określono czas syntezy $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ w przedziale 45÷60min. Analiza krzywej DSC dla proszku mielonego przez 45 min, poparta wynikami z badań dyfrakcyjnych sugeruje, iż synteza alanatu wapnia osiągnęła maksymalną efektywność. Na podstawie analizy wyników grawimetrycznej alanatu wapnia można stwierdzić, że wartości desorpcji wodoru są zbliżone do wartości teoretycznych. Spadek ilości wydzielanego wodoru dla proszków mielonych przez 2,5 i 5 godzin potwierdza wcześniejsze przypuszczenia o częściowej dekompozycji już w trakcie syntezy. Wyniki badań grawimetrycznych jednoznacznie potwierdziły największą efektywność reakcji powstawania alanatu wapnia dla proszku mielonego przez 45 minut.

2. Badania nanomateriału Fe@C otrzymanego metodą syntezy spaleniwowej

Przeprowadzono badania nanomateriału Fe@C otrzymanego metodą syntezy spaleniwowej $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - Mg. Obecność pięciu atomów tlenu w cząsteczce pentakarbonyliku żelaza pozwala na uzyskanie wysokiej temperatury spalania, co dodatkowo w obecności atomów żelaza pochodzących z tej samej cząsteczki pozwoliło uzyskać wysoki stopień grafityzacji finalnego produktu. Z przeprowadzonej analizy wynika, że układ $\text{Fe}(\text{CO})_5$ - Mg jest zdolny do syntezy kapsułek żelaza w węglu. Średnica jądra Fe wynosi średnio 30nm, natomiast grubość warstwy grafitu zawiera się w przedziale 8÷19 nm. Produkt oprócz cząstek Fe@C zawiera znaczne ilości wiórków grafitowych. Nie występują natomiast obszary zawierające nieuporządkowany węgiel (sadza). Oznacza to, iż warunki panujące podczas syntezy (wysoka temperatura, znaczne ilości żelaza w stosunku do węgla) pozwalają uzyskać węgiel o wysokim stopniu grafityzacji. Powstające wiórki charakteryzuje wysoki *aspect ratio*, co może wskazywać na tendencję układu do tworzenia struktur 1D.

Poza tym przygotowano plan badań w zakresie syntezy mikroporowatego węgla poprzez ekstrakcję metali lub niemetalu z krystalicznej struktury węglików, tzw. *carbide derived carbons* (CDCs). Możliwe do usunięcia pierwiastki (z których otrzymywane są węgliki) muszą tworzyć lotne chlorki ponieważ w tej metodzie jako eluentu używa się gazowego choru. Reakcje przeprowadza się w podwyższonej temperaturze (najczęściej w zakresie 400 - 1200 °C). Uzyskiwany w ten sposób amorficzny węgiel posiada sieć wzajemnie połączonych ze sobą porów. Od temperatury reakcji, jakości i rodzaju użytego węglika oraz czasu działania wysokiej temperatury zależy rozkład wielkości oraz stopień otwarcia porów. CDCs posiadają powierzchnię właściwą rzędu od 1000 do 2000 m^2/g i objętość porów od 0,5 do ponad $1\text{cm}^3/\text{g}$. W zależności od rodzaju wyjściowego węglika, średnica porów oscyluje wokół 1nm.

Na podstawie przeglądu literatury dotyczącego metod otrzymywania takich węgli oraz własnych doświadczeń zaprojektowano i skonstruowano układ reakcyjny do ekstrakcji tytanu. W trakcie obróbki cieplnej oraz późniejszego przenoszenia produktów po ekstrakcji może dojść do kontaminacji próbki. W celu wyeliminowania tego czynnika wyodrążono z grafitu prasowanego izostatycznie specjalną łódkę (do zasypywania proszkiem węglika) wraz z tulejką, które

bezpośrednio wprowadza się do rury kwarcowej. Umożliwia to łatwą manipulację oraz gwarantuje, iż podczas wyjmowania proszku z rury, nie ulegnie on zanieczyszczeniu.

3. Badania struktury i właściwości Mg_2FeH_6 z udziałem halogenków metali

Obiektem badań był kompozyt wodorku Mg_2FeH_6 z dodatkiem różnych halogenków metali, otrzymany techniką wysokoenergetycznego mielenia. Materiał był badany za pomocą technik: DSC, XRD, a także metodą Sieverta, którą zbadano kinetykę oraz izotermę absorpcji i desorpcji wodoru. Z przeprowadzonych badań DSC wodorku z dodatkiem halogenków w dziesięciu różnych wariantach określono, że korzystna zawartość wagowa dodatku jest uzależniona od rodzaju dodatku. Potwierdzić ten fakt mogą badania porównujące wpływ 7 % i 20 % wag. MgF_2 , gdzie bardziej korzystny był mniejszy dodatek oraz 14 i 20 % wag. FeF_3 , gdzie efektywniejsza okazała się większa ilość fluorku. Zauważono również, że fluorki, które wykazywały spektakularny wpływ na temperaturę dekompozycji MgH_2 (ZrF_4 , NbF_5) w przypadku Mg_2FeH_6 znacząco pogarszały jego właściwości. Przeprowadzone badania wstępne umożliwiły wytypowanie trzech najbardziej obiecujących halogenków: 7 % MgF_2 , 20 % $TiCl_3$ i 20 % wag. FeF_3 , dla których wykonano dalsze eksperymenty. Dodatkowo, uwzględniono również próbkę z dodatkiem 20 % MgF_2 , w celu określenia dlaczego zwiększenie jego ilości powoduje pogorszenie się zdolności do absorpcji i desorpcji wodoru Mg_2FeH_6 .

Badania kinetyki absorpcji i desorpcji przeprowadzone w dwóch temperaturach: $T=350^{\circ}C$, $P_{abs}=10$ bar, $P_{des}=1$ bar; $T=450^{\circ}C$, $P_{abs}=20$ bar, $P_{des}=10$ bar wykazały, że wytypowane materiały bardzo wolno pochłaniają i oddają wodór (ponad 60 minut).

Przeprowadzone badania izoterm absorpcji i desorpcji wodoru dostarczyły informacji o ciśnieniach równowagowych, ilości wagowej pochłoniętego/wydzielonego wodoru oraz o entalpii i entropii tworzenia się Mg_2FeH_6 . Z analizy literatury wynika, że entalpia i entropia tworzenia wodorku znajduje się w zakresie: $\Delta H = -67.2 \div -87.3$ kJ/mol H_2 oraz $\Delta S = -120.1 \div -147$ J/ K · mol H_2 . Ciśnienia równowagowe desorpcji i absorpcji wodoru w temperaturach: 400 i 450°C wynoszą odpowiednio: 11.25 i 28.5 bar. Z uzyskanych wyników badań wynika, że halogenki metali nie powodują zmiany parametrów termodynamicznych podczas procesu tworzenia wodorku. Zauważono również, że zwiększenie ilości wagowej dodatku powoduje nieznaczne zwiększenie wartości entalpii i entropii tworzenia Mg_2FeH_6 , powodując jednocześnie zmniejszenie ilości pochłoniętego/wydzielonego H_2 . Dodatkowo, porównując wartość ciśnień równowagowych w $T=400^{\circ}C$ otrzymanych eksperymentalnie z danymi literaturowymi, zauważono, że są one znacznie wyższe i wynoszą: 14, 15.2 i 17.5 bar dla odpowiednio wodorku potrójnego z dodatkiem: 20 % MgF_2 , 7 % MgF_2 i 20 % FeF_3 , 20 % wag. $TiCl_3$.

Analiza fazowa próbek w stanie po mieleniu wykazywała istnienie Mg_2FeH_6 we wszystkich materiałach, MgF_2 (w próbkach z tym fluorkiem) i żelaza w próbkach z dodatkiem 20 % wag. $TiCl_3$ i FeF_3 . Po badaniach PCT w stanie nawodorowanym wszystkie materiały zawierały MgH_2 (świadczący o niekompletnym procesie absorpcji H_2 , wynikający z powolnej kinetyki). Dodatkowo, w przypadku próbki z dodatkiem MgF_2 obserwowano obecność Mg_2FeH_6 oraz fluorku wobec układu z jego większą ilością. W przypadku próbek z dodatkiem $TiCl_3$ i FeF_3 rentgenowska analiza fazowa po procesie desorpcji i absorpcji wodoru wykazała istnienie czystego żelaza.

Poza tym wykonano pomiary powierzchni właściwej BET wodorku Mg_2FeH_6 z dodatkiem różnych halogenków. Przed pomiarem każda próbka była poddawana procesowi odgazowania, które odbywało się w temperaturze 200°C w atmosferze próżni, przez 6 godzin. Pomiar powierzchni BET przebiegał z wykorzystaniem azotu jako adsorbentu. Próbkę Mg_2FeH_6 z dodatkiem: MgF_2 i FeF_3 po mieleniu mechanicznych charakteryzują się bardzo małą powierzchnią właściwą. Natomiast próbki wodorku z dodatkiem MgF_2 po desorpcji i ponownej absorpcji wodoru desorbują gaz podczas badania BET. Pomiary te wymagają powtórzenia oraz wykonania badania z innym adsorbentem np. argonem.

Reasumując, najbardziej odpowiednia zawartość wagowa halogenku dodawana do Mg_2FeH_6 uzależniona jest od rodzaju dodatku. Zwiększenie ilości wagowej halogenku powoduje

zmniejszenie pojemności wagowej wodorku. Halogenki metali nie powodują zmiany parametrów termodynamicznych podczas procesu tworzenia wodorku. Ze względu na bardzo powolną kinetykę desorpcji i absorpcji wodoru próbki po badaniach PCT w stanie nawodorowanym wykazywały poza Mg_2FeH_6 obecność MgH_2 .

4. Synteza i badania wieloskładnikowego stopu Fe-Zr-Ni-Ti-V-Cr otrzymanego techniką LENS

Przeprowadzono badania w zakresie syntezy wieloskładnikowego stopu Fe-Zr-Ni-Ti-V-Cr o wysokiej entropii techniką LENS. Wnioski wynikające z przeglądu literatury oraz z wcześniej przeprowadzonych badań własnych wykazały, że stopy typu HEAs są perspektywiczną grupą materiałów do magazynowania wodoru, a bardzo dogodną metodą wytwarzania tych stopów w postaci litej, ze względów na łatwość uzyskania wielu różnych kompozycji i krótki czas ich wytwarzania, jest technika LENS. Proszki metali Fe-Zr-Ni-Ti-V-Cr zmieszano w stosunku odpowiadającym równym zawartościom molowym a następnie poddano homogenizacji w mieszalniku turbulentnym przez 1 godzinę, po czym przesypano do podajnika urządzenia LENS MR7. Podczas procesu wytwarzania zaobserwowano, iż w przeciwieństwie do wielu innych wcześniej wytwarzanych stopów, występują problemy z płynnym podawaniem proszku do ogniska lasera.

Przeprowadzono ocenę jednorodności wytworzonych stopów, za pomocą rentgenowskiej mikroanalizy składu chemicznego (EDS) przy użyciu analizatora EDAX sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym Quanta 3D FEG. Badania wykonano na nietrawionym zglądzie poprzecznym próbki.

Wyniki uzyskane przy pomocy detektora BSE, wykazały występowanie dominującej, szarej fazy o budowie zbliżonej do dendrytycznej oraz niewielkiego udziału drugiej, jaśniejszej fazy. Analiza składu chemicznego, wykonana na obszarze o powierzchni $150 \times 125 \mu\text{m}$ w różnych częściach próbki, wykazała jego niewielkie fluktuacje, które nie wpływają jednak na ogólną zgodność z zakładanym składem. Natomiast znaczny, bo nawet 9-cio % wzrost zawartości wanadu, kosztem spadku zawartości głównie chromu (min. 11.5% at.) należy wiązać z segregacją tych proszków na wcześniejszym etapie eksperymentu (prawdopodobnie cząstki proszku Cr miał bardziej sferyczny kształt w porównaniu do cząstek V) i większą zawartością tego pierwszego w końcowym etapie wytwarzania serii próbek. Badania rozkładu powierzchniowego pierwiastków, wykazały niewielką ich skłonność do segregacji w mikroobszarach. Formy skupione obserwowano dla wtrąceń tlenkowych, cząstek żelaza i wanadu, natomiast pozostałe pierwiastki, o ile miał miejsce taki przypadek, wykazywały jednorodny rozkład w objętości. Należy więc przypuszczać, że w wyniku planowanej obróbki cieplnej, wszelkie wydzielenia ulegną homogenizacji, a badany materiał stanie się w pełni jednorodny.

W związku z brakiem znajomości chociażby przybliżonej charakterystyki otrzymanego stopu pod względem jego zdolności do absorpcji i desorpcji wodoru w pierwszej kolejności wykonano izotermę absorpcji i desorpcji w temperaturze 50°C . Przed badaniem próbka została poddana procesowi aktywacji polegającemu na jej ogrzaniu do temperatury 500°C i wygrzewaniu przez okres 2 godzin w próżni. Po tym czasie większość ewentualnie zaadsorbowanych gazów i wilgoci na powierzchni powinna zostać usunięta. Absorpcję przeprowadzono dla ciśnienia w zakresie do 100 bar. Każdy punkt izotermi rejestrowany był przez 60 minut. Otrzymany stop okazał się w temperaturze 50°C pochłaniać znacznie ilości wodoru już przy ciśnieniach wynoszących kilkaset milibar. Jak można zaobserwować na wykresie, całkowita ilość wodoru pochłoniętego do maksymalnego badanego ciśnienia to około 1,8 % masowo, przy czym większość jest absorbowana dla ciśnienia poniżej 10 bar. Krzywa desorpcji pokrywająca się praktycznie z krzywą absorpcji wskazuje na odwracalność procesu, jednakże bardzo niskie ciśnienie równowagowe w tej temperaturze uniemożliwiło praktycznie całkowity rozkład otrzymanego materiału (urządzenie nie jest w stanie rejestrować precyzyjnie niewielkich zmian ciśnienia poniżej 100 milibar).

W związku z uzyskaniem obiecujących rezultatów (pod względem zdolności stopu do pochłaniania wodoru) należy przeprowadzić dokładną analizę składu chemicznego oraz fazowego wytworzonych materiałów przed i po procesie nawodorowania i desorpcji. W razie odstępstw od

założonych wartości, skorygować parametry procesu technologicznego i ponownie zbadać ich właściwości. Następnym etapem będzie sprawdzenie wpływu składu chemicznego otrzymanych stopów na ciśnienie równowagowe absorpcji i desorpcji wodoru.

5. Badanie właściwości sorpcyjnych wieloskładnikowego stopu Co-Fe-Mn-Zr-V-Ti otrzymanego metodą mechanicznej syntezy

Stopy wieloskładnikowe (o wysokiej entropii) o składzie $\text{CoFeMnZr}_x\text{V}_y\text{Ti}_z$ badano ze względu na potencjalne zdolności do magazynowania wodoru. Badany układ pochłania wodór już w temperaturze pokojowej, do poziomu ok. 1,6% mas. Stopy te nie wykazują charakterystycznego plateau dla ciśnienia równowagowego wodoru. Wartość ta, w której zachodzi jego absorpcja w temperaturze 25°C dla składu $\text{CoFeMnZrV}_{2.6}\text{Ti}$ sięga 60 bar. Stop o składzie odpowiadającym $\text{CoFeMnZrV}_{2.6}\text{Ti}$ wytworzono na mechanicznej syntezy. Stop po syntezie posiada strukturę amorficzną z pozostałością krystalicznego wanadu i żelaza. Próbę wodorowania stopu rozpoczęto od aktywacji materiału poprzez wygrzewanie w próżni w temperaturze 500°C. Początkowo wykonano izotermie absorpcji i desorpcji wodoru przez stop w temperaturze 100°C. Dalsze badania obejmowały wodorowanie stopu w różnych temperaturach: 30°C, 50°C, 80°C, 120°C i 150°C w ciśnieniu wodoru ok. 70 bar.

Stwierdzono, że materiał absorbuje niewielkie ilości wodoru już w bardzo niskim ciśnieniu. Sugeruje to, że wytworzony mechaniczną syntezą stop, nie zachowuje się jak odlew o analogicznym składzie. Całkowita ilość zaabsorbowanego wodoru na poziomie 0.7 % mas. w temperaturze 100°C nie następuje całkowita desorpcja wodoru, lecz do poziomu 0.55% mas. H_2 . Krzywe absorpcji rejestrowano po desorpcji wodoru w próżni w temperaturze ok. 300°C. We wszystkich temperaturach materiał pochłania małą ilość wodoru, od ok. 0.3% mas. do ok. 0.7% mas., w czasie kilku minut. Różnice w osiągniętej ilości zaabsorbowanego wodoru mogą wynikać z niecałkowitej wcześniejszej desorpcji lub przemian fazowych, zachodzących w materiale w trakcie wygrzewania w próżni po każdej próbie absorpcji. Nie przeprowadzono analizy fazowej materiału po próbach sorpcyjnych, jednak można przypuszczać, że w czasie wygrzewania, zaczęły krystalizować fazy międzymetaliczne, roztwory stałe lub czyste pierwiastki wyjściowe stopu.

6. Badania kwazikryształu Ti-Ni-Zr przed i po wodorowaniu

Kwazikrystaliczny stop o składzie $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ został wytworzony techniką „melt-spinning” z uprzednio przygotowanego odlewu. Proces wytwarzania taśm prowadzono w atmosferze argonu w temperaturze 1250°C pod ciśnieniem 200 mbar, a prędkość obrotowa walca wynosiła 25 obr/s. Otrzymaną taśmę poddano wodorowaniu w temperaturze 350°C, pod ciśnieniem wodoru ok. 40 bar. Analizie kalorymetrycznej (DSC, 5°C/min) poddano taśmę po *melt-spinning* oraz po wodorowaniu. Dodatkowo zastosowano spektrometr masowy do pomiaru ilości wodoru.

Stwierdzono, że sygnał DSC dla taśmy po melt-spinning ujawnia jeden endotermiczny pik, którego minimum jest w temperaturze ok. 600°C. Zaobserwowaną przemianą jest rozpad i-fazy oraz krystalizacja fazy Lavesa, roztworu stałego α i β (Ti,Zr) lub $(\text{Ti/Zr})_2\text{Ni}$. Po nawodorowaniu stopu $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ do temperatury 800°C obserwujemy 3 endotermiczne, dość nieregularne piki, odpowiadające trzem charakterystycznym punktom na widmie spektrometru w temperaturach 320°C, 525°C, 715°C. Desorpcja wodoru rozpoczyna się w temperaturze ok. 120°C i kończy w ok. 750°C. Charakter desorpcji wodoru stopu $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ zależy od tego, w jakim stanie był stop przed wodorowaniem (amorficznym, kwazikrystalicznym czy krystalicznym). Okazuje się, że początek desorpcji wodoru w temperaturze ok. 120°C wskazuje na to, że stop był częściowo krystaliczny. W jego skład mogły wchodzić fazy krystaliczne tj: faza Lavesa C14, $(\text{Ti/Zr})_2\text{Ni}$ oraz roztwory: α -(Ti,Zr) lub β -(Ti,Zr). W czasie wodorowania tworzy się mieszanina faz: C14 i C15 (Ti_2ZrH_4) oraz faza $(\text{Zr/Ti})\text{H}_2$ stabilna do temperatury ok. 510°C. Wodór zaabsorbowany przez otrzymaną mieszaninę,

zaczyna desorbować poniżej 150°C. W wysokiej temperaturze (od ok. 630°C do ok. 730°C) i-faza krystalizuje i zanika, wydzielając przy tym wodór.

Charakter krzywej DSC-MS wskazuje, że po wodorowaniu w 350°C w kwazikrystalicznym stopie $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ występują fazy krystaliczne, wodorek $(\text{Zr/Ti})\text{H}_2$ oraz i-faza. Mieszanina faz powoduje szeroki zakres temperaturowy desorpcji, ale również pozwala zaabsorbować więcej wodoru, prawdopodobnie przez zwiększony udział fazy Lavesa. Według danych literaturowych stop krystaliczny $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ pochłania 1,69% wag. W porównaniu do 1,13% wag. dla czystej i-fazy. Proces melt-spinning może prowadzić do powstawania struktury amorficznej, stąd w procesie wodorowania w podwyższonej temperaturze mogą krystalizować różne inne fazy z układu Ti-Zr-Ni. Kwazikrystaliczna i-faza jest stabilna do temperatury ok. 500°C.

Artykuły opublikowane w 2011 roku:

1. R. A. Varin, L. Zbroniec, M. Polanski, J. Bystrzycki, "A Review of Recent Advances on the Effects of Microstructural Refinement and Nano-Catalytic Additives on the Hydrogen Storage Properties of Metal and Complex Hydrides", *Energies*, **4** (2011) 1-25.
2. M. Polanski, J. Bystrzycki, R. A. Varin, T. Płociński, M. Pisarek, "The effect of chromium (III) oxide (Cr_2O_3) nanopowder on the microstructure and cyclic hydrogen storage behavior of magnesium hydride (MgH_2)", *Journal of Alloys and Compounds*. **509** (2011) 2386-2391
3. M. Polanski, J. Bystrzycki, R. A. Varin, T. Płociński, "Rapid hydrogenation at 30 °C of magnesium (Mg) and iron (Fe) nanocomposite obtained through a decomposition of Mg_2FeH_6 precursor", *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 1059-1065.
4. I.E. Malka, A. Błachowski, K. Ruebenbauer, J. Przewoźnik, J. Żukrowski, T. Czujko, J. Bystrzycki, Iron fluorides assisted dehydrogenation and hydrogenation of MgH_2 studied by Mossbauer spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds*. **509** (2011) 5368-5372.
5. I.E. Malka, T. Czujko, J. Bystrzycki, L.R. Jaroszewicz, The role of Mg_2FeH_6 formation on the hydrogenation properties of $\text{MgH}_2\text{-FeF}_x$ composites. *Central European Journal of Chemistry*. **9(4)** (2011) 701-705.
6. I. Malka, J. Bystrzycki, T. Płociński, T. Czujko, "Microstructure and hydrogen storage capacity of magnesium hydride with zirconium and niobium fluoride additives after cyclic loading", *Journal of Alloys and Compounds*. **509S** (2011) S616-S620.
7. I.E. Malka, M. Pisarek, T. Czujko, J. Bystrzycki, Studies of the influence of metal halides ZrF_4 , NbF_5 , TaF_5 , and TiCl_3 on the MgH_2 sorption properties. *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 12909-12917.
8. M. Norek, W. Stępniewski, M. Polanski, D. Zasada, Z. Bojar, J. Bystrzycki, A comparative study on the hydrogen absorption of thin films at room temperature deposited on non-porous glass substrate and nano-porous anodic aluminum oxide (AAO) template. *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 11777-11784.
9. T.K. Nielsen, M. Polanski, D. Zasada, P. Javadian, F. Besenbacher, J. Bystrzycki, J. Skibsted, T.R. Jensen, Improved Hydrogen Storage Kinetics of Nanocofined NaAlH_4 Catalyzed with TiCl_3 Nanoparticles. *ACS Nano*. **5 (5)** (2011) 4056-4064.
10. M. Norek, T.K. Nielsen, M. Polanski, I. Kunce, T. Płociński, L.R. Jaroszewicz, Y. Cerenius, T.R. Jensen, J. Bystrzycki, Synthesis and decomposition mechanisms of ternary Mg_2CoH_5 studied using in situ synchrotron X-ray diffraction. *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 10760-10770.
11. R.A. Varin, Z. Zaráński, T. Czujko, M. Polański, Z.S. Wronski, The composites of magnesium hydride and iron titanium intermetallic, *International Journal of Hydrogen Energy*. **36** (2011) 1177-1183. A 3841.

W ramach tematu badawczego IV w pierwszym kwartale 2012 roku zrealizowano badania w ramach następujących zagadnień:

1 Badania procesu dekompozycji alanatu wapnia $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

Mechano-chemiczna synteza wodorków złożonych jest jedną z metod wytwarzania materiałów do magazynowania wodoru, spełniających kryteria temperaturowo-pojemnościowe nakreślone przez DOE. Alanat wapnia postrzegany jest ostatnio, jako jeden z perspektywicznych materiałów w tej grupie związków chemicznych i stąd opracowanie prostej metody jego syntezy oraz określenie parametrów kinetyczno-termodynamicznych dekompozycji tego wodorku stało się treścią prowadzonych badań. Istotnym elementem jest określenie warunków dekompozycji w aspekcie możliwości aplikacyjnych tego typu związków z uwzględnieniem temperatury, ciśnienia równowagowego, entalpii procesu i odwracalności reakcji.

Mechano-chemiczną syntezę prowadzono na drodze reakcji wymiany pomiędzy alanatem litu a chlorkiem wapnia, w nierównowagowych warunkach wysokoenergetycznego mielenia kulowego. Z przeprowadzonej analizy krzywej DSC dla proszku mielonego przez 45 min, popartej wynikami z badań dyfrakcyjnych wynika, iż synteza alanatu wapnia osiągnęła maksymalną efektywność. Niemniej na podkreślenie zasługuje fakt, iż uzyskana mieszanina proszków składa się prawie z 50% wag. produktu ubocznego reakcji, jakim jest chlorek litu. Fakt ten zdecydowanie obniża praktyczną pojemność wodoru, jaki może być uzyskany na drodze dekompozycji analizowanego związku.

Wyznaczone wartości energii aktywacji na poszczególnych etapach dekompozycji posiadają względnie niską wartość wynoszącą odpowiednio 135 i 183 kJ/mol. Sugeruje to możliwość dalszej katalitycznej destabilizacji tego związku chociażby poprzez dodatki chlorku tytanu. Niemniej wysokie ciśnienia równowagowe oraz jedynie częściowa odwracalność ponownie w zdecydowany sposób ograniczają możliwość praktycznego wykorzystania alanatu wapnia w systemach do magazynowania wodoru. Ponadto jest to związek silnie higroskopijny, a w stanie rozdrobnienia poprzez mielenie kulowe zachowuje się w sposób piroforyczny.

Podsumowanie W świetle uzyskanych wyników badań alanat wapnia może stanowić jedynie źródło wodoru w układach nieodwracalnych lub odwracalnych w warunkach fabrycznych, gdzie do nawodowania niezbędne byłyby ekstremalnie wysokie wartości ciśnienia.

2. Badania izoterm adsorpcji wodoru na nanoporowatych sferach węglowych

Badanie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji wodoru na nanoporowatych sferach węglowych przeprowadzono na analizatorze ASAP 2020 firmy Micromeritics. Wyznaczono powierzchnię właściwą porowatych materiałów węglowych za pomocą równania Brunauera, Emmetta i Tellera. Izoterm adsorpcji azotu, jak i wodoru wyznaczono w temperaturze ciekłego azotu ($-195,8^\circ\text{C}$).

Stwierdzono, że ilość zaadsorbowanego wodoru koreluje z powierzchnią właściwą badanych materiałów węglowych. Dla próbki o największej powierzchni BET (oznaczenie CDC_10_HF) pojemność sorpcyjna H_2 jest najwyższa i wynosi 2.14 % masowych. Na przebiegach izoterm wodoru w przypadku tej próbki nie jest widoczne *plateau* co sugeruje stan nienasycenia. Najprawdopodobniej zwiększając zewnętrzne ciśnienie wodoru, ilość zaadsorbowanego gazu wzrosłaby. W przyszłości konieczne więc będzie badanie takich izoterm pod zwiększonym ciśnieniem. Ilość zmagazynowanego H_2 w próbce CDC_10_HF jest niemal 2 krotnie wyższa w stosunku do innych materiałów węglowych opisywanych w literaturze, albowiem stwierdzono że 1000 m^2 powierzchni węgla może zaadsorbować maksymalnie około 1,1% wodoru. W przypadku

próbki CDC_10_HF jest to niemal 2,2 %. Na istotną uwagę zasługuje fakt, że próbki traktowane kwasem fluorowodorowym są w stanie zaadsorbować tą samą ilość wodoru przy znacznie mniejszej powierzchni właściwej. Wniosek ten oparto na 5 dotychczas zbadanych próbkach.

Podsumowanie Uzyskane dotychczas wyniki badań w tym obszarze są oryginalne i obiecujące. Badania nanoporowatych sfer węglowych będą prowadzone w ramach ostatniego zadania badawczego 4.5.

3. Badania zdolności do wodorowania wysokoporowatych struktur na bazie Al_2O_3 infiltrowanych MgH_2

Jednym z najbardziej perspektywicznych materiałów przewidywanych do magazynowania wodoru w fazie stałej jest wodorek magnezu. Badania teoretyczne wykazały, iż nanostrukturyzacja magnezu do poziomu, w którym jeden z wymiarów osiągnie wielkość rzędu 2nm, zdecydowanie zmienia właściwości termodynamiczne powstawania wodorku obniżając entalpię tego procesu i umożliwiając absorpcję i desorpcję w temperaturze pokojowej. Zastosowanie matryc tlenkowych w połączeniu z wysokociśnieniowym nasycaniem w fazie ciekłej wydaje się być bardzo obiecującym rozwiązaniem.

Proces infiltracji prowadzono wykorzystując proszek MgH_2 (Sigma Aldrich, wielkość cząstek $<75\mu\text{m}$, czystość 99%) rozdrabniany dodatkowo poprzez mielenie kulowe. Warunki procesu infiltracji były następujące: ciśnienie argonu 10 000 atm., temperatura procesu infiltracji 750°C , szybkość grzania $50^\circ\text{C}/\text{min}$ a czas infiltracji 60 min.

Makroskopowa ocena procesu infiltracji wskazała na brak dekompozycji MgH_2 i topienia Mg. W wyniku badań składu fazowego stwierdzono obecność fazy MgH_2 przy niewielkim udziale Mg, stanowiącym efekt częściowej dekompozycji i zanieczyszczenie materiału w stanie dostawy.

Podsumowanie W świetle uzyskanych wyników badań należy stwierdzić, iż koniecznym jest przeprowadzenie modyfikacji procesu infiltracji. Wstępnie zaproponowano następujące rozwiązania:

- przeprowadzenie dekompozycji wodorku magnezu i topienia Mg w warunkach niskiego ciśnienia atmosfery argonowej (50-100atm.) i następnie infiltracja wysokociśnieniowa po stopieniu Mg (10 000atm.) w temperaturze 800°C .
- dekompozycja MgH_2 i topienie Mg przy ciśnieniu argonu 10 000 atm oraz infiltracja w 900°C .

Badania wysokoporowatych struktur infiltrowanych Mg będą realizowane dalej w ramach ostatniego zadania badawczego 4.5.

4. Badania struktury i właściwości Mg_2FeH_6

Stwierdzono, że autorska metoda syntezy wodorku Mg_2FeH_6 , opierająca się na wysokoenergetycznym rozdrabnianiu mieszaniny wodorku magnezu (MgH_2) i żelaza (Fe) i następnie wygrzewaniu (spiekaniu) pod ciśnieniem wodoru w reaktorze własnej konstrukcji, wykazuje znacznie wyższą wydajność procesu syntezy wodorku Mg_2FeH_6 w porównaniu do powszechnie znanych sposobów wytwarzania tego wodorku. Całkowita zawartość wodoru w materiale otrzymanym za pomocą autorskiej metody syntezy po optymalizacji parametrów procesu technologicznego wynosi około 5.40 % masowych wodoru, co stanowi wartość bliską teoretycznej (5.43 % mas. dla Mg_2FeH_6).

Przeprowadzone badania izoterm absorpcji i desorpcji wodoru dla Mg_2FeH_6 za pomocą analizatora Sieverta HTP1-S w temperaturze 350°C w zakresie ciśnienia wodoru 0-10 bar (każdy punkt izoterm rejestrowano w czasie 60 min.) pokazują, że w materiale po 1 godz. mielenia i spiekaniu (88% Mg_2FeH_6 - MgH_2 - Fe) desorpcja odbywa się przy wartości ciśnienia około 2 bar. Zaobserwowano podwójne „plateau”, które występuje w przypadku, gdy w materiale występuje

więcej niż jedna faza wodorkowa. Wodór uwalnia się początkowo z wodorku magnezu MgH_2 , a następnie z wodorku potrójnego Mg_2FeH_6 (niższe ciśnienie równowagowe). Ponowna absorpcja wodoru w materiale po 1 godz. mielenia i spiekaniu występuje przy wartości ciśnienia około 5 bar. Wartość ciśnienia równowagowego nie jest stała, co jest prawdopodobnie wynikiem budowy kompozytowej materiału ($Mg+Fe$) i wiąże się z naprzemiennym tworzeniem się fazy MgH_2 i Mg_2FeH_6 . Efekt ten obserwowano we wszystkich badanych proszkach. Materiał po 2 godzinach wysokoenergetycznego mielenia i po spiekaniu (~5,40 % masowych wodoru; 99% wartości teoretycznej) nie wykazuje podwójnego plateau na izotermie desorpcji. Podczas absorpcji ilość pochłoniętego wodoru wynosi około 4.20% masowych. Materiał po najdłuższym czasie wysokoenergetycznego mielenia (5 godz.) i po spiekaniu pod ciśnieniem wodoru wykazuje maksymalną pojemność 4,15 % mas. zaabsorbowanego wodoru na izotermie absorpcji, wykonanej dla materiału wyjściowego poddanego desorpcji w temperaturze 350°C.

Przeprowadzono również badania powierzchni właściwej BET Mg_2FeH_6 oraz Mg_2FeH_6 z dodatkiem fluorku magnezu o dwóch składach wagowych, tj. 7 i 14 %. Próbkę Mg_2FeH_6 z dodatkiem MgF_2 i FeF_3 po mieleniu mechanicznym charakteryzują się bardzo małą powierzchnią właściwą. Powierzchnia właściwa czystego wodorku potrójnego ulega stopniowemu zwiększeniu po dekompozycji oraz po ponownym wodorowaniu. Mała S_{BET} wodorku potrójnego modyfikowanego MgF_2 , po mieleniu mechanicznym związana jest z bardzo małą powierzchnią samego fluorku. Próbkę poddawane działaniu wysokiej temperatury wykazują relatywnie dużą S_{BET} prawdopodobnie wynikającą z dekompozycji wodorku.

Badaniom rentgenowskiej analizy fazowej poddano wodorek Mg_2FeH_6 z dodatkiem 7 i 20 % wag. MgF_2 oraz 20 % wag. FeF_3 i $TiCl_3$ w stanie po desorpcji oraz po ponownej absorpcji wodoru. Desorpcja wodoru z próbek przebiegała w temperaturze 450°C w atmosferze próżni, ponowna absorpcja zaś w tej samej temperaturze pod ciśnieniem 50 bar H_2 . Po procesie desorpcji wodoru we wszystkich próbkach obserwowano postać wyjściową halogenków (nie uległy one rozkładowi podczas mielenia mechanicznego, ani podczas dekompozycji). Absorpcja wodoru powoduje przebieg reakcji wymiany w przypadku próbek z dodatkiem FeF_3 i $TiCl_3$, czego rezultatem było powstanie produktów wtórnych.

Badania morfologii próbek czystego wodorku potrójnego w stanie po mieleniu, desorpcji wodoru oraz po ponownej absorpcji wykazały, że morfologia Mg_2FeH_6 uzależniona jest od rodzaju i ilości dodatku halogenku. Obserwowano kilka typów morfologii: aglomeraty z wbitymi wyraźnie mniejszymi, kulistymi cząstkami, aglomeraty o strukturze płatkowej oraz cząstki o kształcie wydłużonym.

Podsumowanie Z uwagi na obiecujące dotychczasowe wyniki badań w zakresie syntezy i zdolności do magazynowania wodoru i energii cieplnej badania kompleksowego wodorku Mg_2FeH_6 będą prowadzone w ramach ostatniego zadania badawczego 4.5.

5. Badania struktury stopów wytwarzanych techniką LENS

Jako materiał na zbiornik (reaktor) z wodorkiem wysokotemperaturowym (MgH_2 , Mg_2FeH_6) należy zastosować materiał odporny na szkodliwe działanie wodoru, tzw. kruchość wodorową. Wodór może pogorszyć właściwości mechaniczne materiałów metalicznych, co może doprowadzić do ich zniszczenia. Rozwiązaniem jest zastosowanie materiału z grupy stali nierdzewnych, o wysokiej odporności na korozję. Ze względu na właściwości antykorozyjne najczęściej stosowaną stalą z tej grupy materiałów jest stal austenityczna 316L.

Wykonano badania materiału podłoża ze stali 316L, które potwierdzają, że materiał ten może być wykorzystywany w technologii LENS, jako podłoże do budowania elementów z proszków ze stali 316L. Podłoże posiada jednofazową, drobnoziarnistą strukturę o osnowie austenitycznej. W dalszych badaniach planuje się wykorzystanie podłoża ze stali 316L do budowy elementów zbiorników na wodór techniką przyrostową LENS.

Podsumowanie Badania materiałów na zbiornik z wodorkiem będą prowadzone w ramach zadania badawczego 4.5.

6. Projekt stanowiska do kombinatoryjnego badania wodorków

Wykonano wstępny projekt stanowiska do badania zdolności do magazynowania wodoru przez materiały otrzymane na drodze kombinatoryjnej syntezy za pomocą techniki LENS. Po analizie dostępnych materiałów potwierdzono, iż odpowiednią metodą do badania zdolności do absorpcji i desorpcji próbek litych lub proszkowych będzie metoda oparta na analizie sygnału ze spektrometru masowego. Przeprowadzenie eksperymentu, opierać się będzie na zebraniu i analizie sygnału wysłanego przez spektrometr masowy, w postaci widma masowego, powstałego w wyniku jonizacji atomów. Dodatkową informacją, która będzie mogła być odczytana jest fakt wydzielania utajonej energii tj. ciepła przemiany, towarzyszącego większości reakcji syntezy lub dekompozycji wodorków. Skutkować będzie to zmianą temperatury powierzchni badanej próbki, którą również można będzie zarejestrować przy użyciu czujnika do pomiaru temperatury.

Podsumowanie: z uwagi na obiecujące dotychczasowe wyniki badań w zakresie kombinatoryjnej syntezy i badania zdolności do magazynowania wodoru nowych materiałów kierunek powyższy będzie dalej realizowany w ramach zadania badawczego 4.5.

7. Badanie przemian fazowych zachodzących podczas tworzenia i rozkładu Mg_2NiH_4

Przeprowadzono badania mechanizmów tworzenia i rozkładu wodorku Mg_2NiH_4 poprzez obserwację efektów cieplnych przy pomocy skaningowego kalorymetru różnicowego z modułem ciśnieniowym. We wcześniejszych sprawozdaniach pokazano mechanizmy zachodzące podczas reakcji badane przy pomocy rentgenowskiej analizy fazowej in-situ z użyciem promieniowania synchrotronowego. Badanie rozpoczęto od syntezy wodorku magnezowo-niklowego ze zmielonej mieszaniny wodorku magnezu i niklu. Wykazano, że pod zaporowym ciśnieniem wodoru wynoszącym powyżej 100 bar, reakcja wodorku magnezu z niklem powoduje bezpośrednie powstawanie wysokotemperaturowej odmiany alotropowej wodorku potrójnego. Po schłodzeniu obserwowano odmianę niskotemperaturową wodorku z niewielkimi pozostałościami niklu. Ponowne ogrzewanie przy ciśnieniu atmosferycznym skutkowało przemianą alotropową w temperaturze około 250 °C oraz rozkładem przy około 400 °C z wytworzeniem fazy międzymetalicznej Mg_2Ni , która z kolei ogrzewana od temperatury pokojowej pod ciśnieniem wodoru przekształcała się ponownie bezpośrednio w wysokotemperaturową odmianę wodorku niklowo-magnezowego.

Celem eksperymentu było zbadanie przedstawionych reakcji z „ciepłego” punktu widzenia. Badano krzywe kalorymetryczne uzyskane podczas ogrzewania mieszaniny MgH_2 z Ni. Podczas grzania zaobserwowano rozmyty, mało intensywny egzotermiczny pik nr 1 odpowiadający prawdopodobnie tworzeniu się wodorku potrójnego. Stosunkowo mała powierzchnia piku odpowiada niskiej energii przemiany, co jest zgodne z teoretyczną wartością w granicach 20 kJ/mol. Potwierdzeniem zajścia syntezy jest wystąpienie egzotermicznego piku nr 2 podczas chłodzenia, odpowiadającego przemianie alotropowej wodorku potrójnego z formy wysoko- do niskotemperaturowej. Ponowne ogrzewanie, tym razem pod ciśnieniem 1 bar wykazuje przemianę alotropową (pik nr 1) tuż przed rozkładem (pik nr 2). Schłodzenie pod próżnią powoduje powstanie Mg_2Ni , którego ogrzewanie pod ciśnieniem 120 bar skutkuje egzotermicznym tworzeniem wodorku Mg_2NiH_4 , z nieznanych przyczyn reakcja wydaje się być dwustopniowa (piki 1 i 2), lub też jej przebieg jest zakłócany jednoczesną przemianą alotropową. Zaobserwowane ciepła (~+65kJ/mol dla rozkładu i tworzenia) przemian odpowiadają wartościom znanym z literatury.

Podsumowanie Badania wodorków kompleksowych będą prowadzone w ramach ostatniego zadania badawczego 4.5.

8. Wskazanie najbardziej obiecujących stopów o strukturze A2 do magazynowania wodoru w temperaturze pokojowej

Przeprowadzono analizę literatury oraz dotychczasowych wyników badań własnych pod kątem wskazania najbardziej obiecujących stopów o strukturze A2 do magazynowania wodoru w temperaturze pokojowej. Z wykonanej analizy wynika, że stopy dwufazowe typu A2/faza Lavesa C14/C15 są szczególnie interesujące a w szczególności stopy na bazie Ti-V-Mn (np. 25Ti-25V-50Mn % at.) oraz Ti-V-Cr (np. 25Ti-35Cr-40V % at.). Dotychczas badano jedynie wpływ takich dodatków stopowych jak: Fe, Mo, Zr i Al. Stwierdzono, że poprzez zmianę składu chemicznego można wpływać na charakter krzywych PCT. Brak jest doniesień literaturowych o wpływie innych dodatków stopowych na właściwości do magazynowania wodoru przez te materiały. Synteza tych stopów techniką LENS powinna wyraźnie przyspieszyć „skanowanie” stopów o nowych składach chemicznych. Dodatkowa obróbka cieplna, ujednoladniająca skład chemiczny stopu i prowadząca do rozpadu spinodalnego powinna prowadzić do tworzenia się mikrostruktury „modulowanej” na poziomie nanometrycznym, tzn. bazującej na tej samej strukturze, ale o zmiennym składzie chemicznym i parametrze sieci w nanoobszarach.

Podsumowanie Badania w tym obszarze będą prowadzone w ramach ostatniego zadania badawczego 4.5.

13. II KWARTAŁ 2012

W ramach podtematu 4.5 w drugim kwartale 2012 roku zrealizowano badania w ramach następujących zagadnień:

1. Badania wysokoporowatych struktur na bazie Al_2O_3 infiltrowanych MgH_2

Przeprowadzono badania właściwości do wodorowania wysokoporowatych struktur na bazie Al_2O_3 infiltrowanych MgH_2 . Klasyczna infiltracja struktur wysokoporowatych o nanometrycznej wielkości porów (poniżej 10nm) nastręcza szeregu problemów wynikających z faktu oddziaływań pomiędzy matrycą, a materiałem infiltrującym. Stąd też perspektywnym rozwiązaniem wydaje się być infiltracja wysokociśnieniowa. Zastosowano matryce o następujących parametrach: średnica porów wynosząca 50 nm, odległości między porami równe 110 nm, grubość warstwy tlenku (tzw. „barrier layer”) wynosząca ok. 100µm. Eksperyment wykonano w atmosferze argonu w temperaturze około 500-600°C przy ciśnieniu 1 GPa.

Kolejnym etapem badań nad procesem infiltracji wysokociśnieniowej będzie wykazanie za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej refleksów od zdekomponowanego wodoru magnezu, co potwierdzi słuszność dobranego zakresu temperatury infiltracji. Ponadto struktury matryc z AAO poddane zostaną analizie strukturalnej na skaningowym mikroskopie elektronowym w celu określenia stopnia wypełnienia wysoko uporządkowanych porów matrycy.

2. Badania izoterm adsorpcji wodoru na nanoporowatym węglu

Zbadano jaki wpływ na strukturę porowatą węgla ma domieszka żelaza, na próbkach otrzymanych na drodze ekstrakcji tytanu z handlowego proszku TiC (Sigma-Aldrich). Stwierdzono, że kształt krzywych sorpcji i desorpcji azotu istotnie się różni w przypadku próbek wykonanych z materiału handlowego (CDC) w porównaniu z materiałem modyfikowanym atomami Fe. W próbkach CDC widoczna jest szeroka histereza, co jest wynikiem zjawiska kondensacji kapilarnej azotu. Zjawisko takie występuje dla materiałów mezoporowatych, czyli takich, w których obecne są pory o średnicy większej niż 2nm. To zjawisko występuje zarówno dla węgla otrzymanego w temp. 550 °C jak i 700°C. Stwierdzono, że istotny wpływ na powierzchnię BET ma

traktowanie węgla kwasem HF. W przypadku proszku CDC (temp. chlorowania 700°C), powierzchnia zwiększa się z 1174 do 1236 m²/g po przemyciu jej kwasem HF. W przypadku próbki CDC (temp. chlorowania 550°C) obniża się znacznie z 1186 do 992 m²/g.

Z przeprowadzonych badań wynika, że węgle otrzymane z węgla tytanu z domieszką Fe są w stanie zaadsorbować zdecydowanie więcej wodoru aniżeli próbki z materiału handlowego bez żelaza. Na przykład próbka CDC otrzymana z Fe@TiC w temperaturze 700°C charakteryzuje niemal o 1% większą pojemność sorpcyjną (2,42 % wagowo) niż próbka CDC wykonana w analogicznych warunkach ale z materiału handlowego bez domieszki Fe (1,53% wagowo). Jest to bardzo istotne spostrzeżenie, które potwierdza istotny wpływ atomów żelaza na budowę struktury nanoporowatej węgla formowanego w procesie ekstrakcji tytanu z węgla tytanu.

3. Synteza stopów Ti-Cr-V technika LENS i ich zdolność do pochłaniania wodoru

Przeprowadzono badania w zakresie syntezy stopów na bazie Ti-V z różnym dodatkiem Cr za pomocą techniki LENS. Wykonano 24 stopy Ti-V-Cr o różnym zakładanym składzie chemicznym. Należy podkreślić, że do wytworzenia stopów użyto proszków czystych pierwiastków. Tytan i chrom zostały otrzymane techniką rozpylania w gazie obojętnym. Częstki tych proszków miały kształt kulisty i granulację w zakresie 40-150 µm. Wanad zakupiono w firmie CNPC Powder group (Chiny). Granulacja proszku podana przez producenta wynosiła -180/+400mesh, co niestety nie jest dobre z punktu widzenia zastosowania go w układzie LENS, ponieważ proszek był zbyt drobny. Dodatkowo kształt cząstek wanadu był nieregularny.

Morfologia proszku wanadu odbiegająca od wymaganej w technice LENS przełożyła się na znaczący ubytek tego pierwiastka w otrzymanych stopach. Potwierdziła to analiza składu chemicznego wykonana za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS), sprzężonego ze skaningowym mikroskopem elektronowym. Poza tym wykonano również analizę składu chemicznego za pomocą spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem plazmowym (ICP OES). Niestety obie metody analizy składu chemicznego ujawniły, że w wielu stopach otrzymanych techniką LENS, stwierdzono jedynie śladowe ilości wanadu w stosunku do zakładanych udziałów nominalnych.

Przeprowadzono również rentgenowską analizę fazową, która pokazała, że w jednym z badanych stopów dominującą fazą jest heksagonalna odmiana fazy międzymetalicznej TiCr₂. Potwierdza to częściowo wynik badania EDS, gdyż zakres występowania tej fazy jest zbliżony do rezultatu uzyskanego w wyniku tego badania. W innym badanym stopie oprócz odmiany heksagonalnej fazy międzymetalicznej TiCr₂, zaobserwowano również jej odmianę regularną oraz prawdopodobnie przesycony roztwór chromu w tytanie o zawartości chromu około 20% masowo. Ze względu na niewielką liczbę refleksów wynik ten należy brać z pewną rezerwą, chociaż jest on zbieżny z wynikami analizy składu chemicznego.

4. Wpływ wodoru oraz związków powstających podczas tworzenia i dekompozycji wodoru Mg₂FeH₆ na strukturę i właściwości mechaniczne stali austenitycznej X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L)

Przeprowadzono analizę wyników badań własnych dotyczących wpływu cyklicznego oddziaływania wodoru oraz związków powstających podczas tworzenia i dekompozycji wodoru Mg₂FeH₆ na strukturę i właściwości mechaniczne stali austenitycznej X2CrNiMo17-12-2 (AISI 316L). Stal 316L obok stopów aluminium jest aktualnie powszechnie stosowanym, komercyjnym materiałem służącym do konstrukcji zbiorników i różnego rodzaju armatury do magazynowania wodoru, w tym w postaci wodorów metali, np. wodoru magnezu.

Badania stali 316L przeprowadzono w warunkach cyklicznego tworzenia i dekompozycji wodoru Mg₂FeH₆ (cyklicznej absorpcji i desorpcji wodoru z mieszaniny Mg-Fe) w specjalnie do tego celu zaprojektowanym reaktorze. Przygotowane próbki do badań, w tym do testów właściwości

mechanicznych w próbie statycznego rozciągania, umieszczono w zasobniku reaktora zachowując pewne minimalne odstępstwa pomiędzy nimi, a następnie wypełniono pozostałą objętość zmielonym proszkiem Mg-Fe w ilości ok. 10g.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że próbki stali 316L charakteryzują się stosunkowo dużym przyrostem masy. Ich powierzchnia jest pokryta niejednorodną warstwą spieczonego wodorku, o gąbczastej strukturze. Na powierzchni próbek nie zaobserwowano powstawania jakichkolwiek ognisk korozyjnych lub tworzenia nowych faz związanych z osadzaniem się opisanej warstwy. Analiza składu chemicznego utworzonej warstwy, przeprowadzona poprzez obserwacje w SEM przy pomocy detektora BSE i EDS (jakościowa) wykazała, że zasadniczymi składnikami wchodzącymi w skład warstwy są magnez i żelazo, o zmiennym stosunku, m.in. 2:1 czyli odpowiadającemu wodorkowi Mg_2FeH_6 , aż do proporcji odwrotnej.

Przeprowadzone badania właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania stali AISI 316L w stanie wyjściowym (po obróbce plastycznej) oraz w środowisku wodorkowym (H_2 -MgH₂-Mg-Fe-Mg₂FeH₆), po 300 cyklach tworzenia i dekompozycji wodorku praktycznie nie uległy żadnej zmianie. Jedynie w wyniku relaksacji nagromadzonych naprężeń, poprawie uległa już i tak bardzo wysoka plastyczność tej stali (z 55 na 63 %). Granica plastyczności i wytrzymałość na rozciąganie nie uległy zmianie. Badane próbki, zarówno przed, jak i po badaniach cyklicznych, pękały w sposób plastyczny, z wyraźnym tworzeniem przełomu ciągliwego. Wynik jest więc pozytywny.

Na uwagę zasługuje fakt, że w przypadku próbek stali 316L, lecz wytworzonych technologią LENS, przeprowadzone obserwacje ujawniły występowanie procesu fragmentacji ich powierzchni po badaniach cyklicznych w obecności wodorku. Brak w sąsiedztwie pęknięć związków magnezu może sugerować, że za ten proces odpowiedzialny jest gazowy wodór, który w tym przypadku może wchodzić w reakcję z fazą ferrytyczną. Badania własne ujawniły, że w przypadku dużej szybkości chłodzenia ($>10^3 K/s$) stali 316L, jaka towarzyszy technice LENS, podobnie jak w przypadku spawania stali 316L, np. techniką TIG, w jej strukturze występuje niewielka ilość (do 10%) ferrytu - faza δ o strukturze A2. Faza ta może być odpowiedzialna za kruchość wodorową stali 316L. Elementy stali 316L wykonywane techniką LENS do pracy z wodorem powinno się więc podgrzewać podczas procesu wytwarzania i dodatkowo poddawać dodatkowej obróbce cieplnej.

Przeprowadzone badania stali 316L pod kątem materiału konstrukcyjnego na elementy zbiorników do magazynowania wodoru w formie wodorku Mg_2FeH_6 są pionierskie. Brak jest w literaturze przedmiotu podobnych badań, chociaż można już wskazać publikacje, w których stal 316L jest stosowana do konstrukcji zbiorników do magazynowania wodoru w postaci wodorku MgH_2 . Dalsze badania powinny dotyczyć wytrzymałości zmęczeniowej stali 316L w temperaturze pokojowej i podwyższonej, a także odporności na korozję stali 316L otrzymanej techniką LENS, która umożliwia wytwarzanie gotowych wyrobów o złożonej geometrii i różnym składzie chemicznym (z różnych materiałów). Pozwoli to na lepszą funkcjonalizację konstrukcji zbiornika na wodorek metalu. Dodatkowa obróbka cieplna redukująca naprężenia własne oraz udział fazy ferrytycznej jest wskazana i wymaga dodatkowych badań.

5. Badania potencjalnych stopów wytwarzanych techniką LENS do konstrukcji zbiorników na wodór.

Przeprowadzono badania w zakresie doboru parametrów wytwarzania elementów ze stali nierdzewnej 316L oraz materiałów gradientowych 316L/FeAl otrzymywanych metodą LENS (Laser Engineered Net Shaping), która pozwala na budowanie litych elementów z proszków metali o właściwościach często lepszych aniżeli materiały wytwarzane konwencjonalnymi technikami. Badania wykonano na potencjalnych materiałach do konstrukcji zbiorników do magazynowania wodoru w postaci wodorków metali.

Zbadano wpływ szybkości przemieszczania trawersy i wydatku proszku na mikrostrukturę elementów ze stali 316L. Pozwoliło to wytypować zakres optymalnych parametrów procesu, tj.

szybkość trawersy od 10 do 20 mm/s, szybkość obrotu w podajnikach proszku od 4 do 12 obr/min, przy stałej mocy lasera na poziomie 250 W.

Poza tym, analiza morfologii ziaren w stopach Fe30Al otrzymanych z różną szybkością przemieszczania się trawersy przy stałej mocy lasera wykazała, że możliwe jest kształtowanie wielkości ziarna poprzez zmianę parametrów wytwarzania związanych z szybkością odprowadzania ciepła. Zauważono istotny wpływ szybkości nanoszenia na kształt ziaren. Najbardziej wydłużone ziarna uzyskano przy najmniejszym posuwie trawersy.

Określono możliwości wykorzystania urządzenia LENS do wytwarzania struktur gradientowych. W tym celu wygenerowano program pozwalający na ciągłą zmianę składu chemicznego, zaczynając od stali 316L zwiększając stopniowo udział fazy międzymetalicznej FeAl (gradient ciągły 316L-Fe28Al), oraz program pozwalający na ciągłą zmianę składu chemicznego w odwrotnej kolejności od Fe28Al do 316L. Wstępne badania otrzymanych próbek pozwoliły na stwierdzenie, że najlepszą jakość metalurgiczną uzyskano dla próbek wykonanych z szybkością posuwu 10 mm/s, mocą lasera 370 W oraz regulacją wydatku proszku Fe28Al od 6 obr/min (4,54g/min) do 0 obr/min a proszek stali 316L od 0 do 6 obr/min – 10,81g/min. W następnym kroku przeprowadzona zostanie szczegółowa analiza mikrostruktury uzyskanych układów gradientowych w celu sprawdzenia przydatności zaproponowanej technologii do wytwarzania elementów do zastosowań w gospodarce wodorowej.

Ponato, w II kwartale zaprojektowano stanowisko pomiarowe do kombinatoryjnej metody badania właściwości wodoroków stopów i faz międzymetalicznych oraz kompleksów wodorokowych na bazie lekkich pierwiastków. Przeprowadzono również analizę literatury i przygotowano eksperyment do wytwarzania techniką LENS stopów aluminium pod kątem ich zastosowania do budowy zbiorników niskociśnieniowych do magazynowania wodoru.

14. III KWARTAŁ 2012

W ramach podtematu 4.5 w trzecim kwartale 2012 roku zrealizowano badania, m.in. W ramach następujących zagadnień:

1. Sposób szybkiej syntezy stechiometrycznego mikroproszku węglikoazotku tytanu Ti(C,N) z wykorzystaniem cyjanków jako źródła azotu i węgla (opracowanie zgłoszenia patentowego).

Sposób syntezy stechiometrycznego mikroproszku węglikoazotku tytanu, według opracowanego w ramach podtematu nr 4 patentu, oparty jest na egzotermicznej i samopodtrzymującej się reakcji pomiędzy tytanem i cyjankiem cynku. Proszki obu substancji w pierwszej kolejności poddaje się homogenizacji w młynie ceramicznym a następnie gotową mieszaninę substratów inicjuje termoelektrycznie w stalowym reaktorze pod ciśnieniem argonu około 30 bar. Po zagotowaniu w 10% kwasie chlorowodorowym surowego produktu, a następnie przemyciu wodą destylowaną otrzymuje się gotowy proszek węglikoazotku tytanu.

Węglikoazotek tytanu Ti(C,N) jest powszechnie znanym i stosowanym materiałem do budowy narzędzi skrawających, materiałów ściernych oraz części maszyn wymagających wysokiej odporności na ścieranie i korozyjne środowisko. Z uwagi na wysoką odporność na korozję, bardzo perspektywiczne wydaje się zastosowanie węglikoazotku również, jako biomateriału w stopach stomatologicznych. Rosnące zainteresowanie tym materiałem pociąga za sobą potrzeby taniej i wydajnej metody syntezy. Proponowana metoda spełnia te warunki, co może przyczynić się do obniżenia kosztów produkcji materiałów i narzędzi na bazie Ti(C,N).

2. Synteza stopów na bazie Ti do magazynowania wodoru za pomocą techniki LENS.

Przeprowadzone badania w zakresie wytwarzania stopów techniką LENS wykazały, że jest możliwa synteza stopów w układach równowagi Fe-Ti, Fe-Ti-V, Fe-Ti-Ni, Fe-Al-Ti. Składy chemiczne otrzymanych stopów charakteryzuje zwykle niewielka różnica od składów nominalnych. Przykładowo, w stopach FeTiAl odstępstwo dla Al i Ti wynosi około 1 % at. od składów zakładanych. Ze względu na bardzo dużą szybkość chłodzenia, tj. około 10^4 K/s, mikrostruktura stopów otrzymanych techniką LENS jest drobnoziarnista i metastabilna. Dodatkowa obróbka cieplna prowadzi do homogenizacji składu chemicznego i dążenia struktury stopu do stanu równowagi. Generalnie nie obserwuje się występowania czystych pierwiastków stopowych. Wskazuje to na pełne przetopienie cząstek proszków w jeziorze metalu promieniowaniem laserowym. Jedynie w stopach wieloskładnikowych obserwowano obszary wskazujące na niepełny przetop lub też jego brak. Skład fazowy stopów odpowiada często temu, jaki jest spodziewany z układów równowagi, chociaż z uwagi na dużą szybkość chłodzenia i zachodzące cykliczne wygrzewanie w wyniku powtórnych przejść wiązki lasera podczas wytwarzania kolejnych warstw, materiały często charakteryzują się niejednorodnością w mikroobszarach.

Uzyskane wyniki badań wskazują na możliwość zupełnie nowego podejścia do syntezy stopów metali. Tradycyjne podejście do metalurgii stopów, szczególnie wieloskładnikowych ogranicza możliwość ich projektowania i odkrycia nowych stopów (składów chemicznych) o interesujących właściwościach użytkowych, m.in. do magazynowania wodoru. Potrzebne są badania podstawowe tych materiałów, dające nowe podejście w zakresie ich projektowania, syntezy i metodyki badań, umożliwiające równoległe badanie (skanowanie) wybranych właściwości użytkowych dużej liczby próbek (biblioteki) o różnych składach chemicznych. Dlatego też laserowa technika przyrostowa typu LENS może zostać wykorzystana do bezpośredniej syntezy bibliotek stopów metali z proszków elementarnych metodą kombinatoryczną. Uzyskane biblioteki mogą następnie być badane pod kątem ich zdolności do magazynowania wodoru. Najbardziej obiecujące stopy mogą następnie zostać poddane szczegółowym badaniom struktury, mikrostruktury i właściwości termodynamicznych.

Wyniki badań własnych pokazują, że technika LENS jest bardzo obiecującą metodą przyrostowego wytwarzania stopów z proszków elementarnych, ponieważ jej zaletą jest duża szybkość chłodzenia (10^3 – 10^6 K/s), prowadząca do silnego efektu przesycenia roztworu pierwiastkami stopowymi i tym samym umożliwia uniknięcie zjawiska segregacji dendrytycznej. Dodatkowo, duża szybkość krystalizacji zwiększa zwykle graniczny zakres rozpuszczalności pierwiastków stopowych i prowadzi do umocnienia roztworowego, a także tworzenia się nanostruktury. Poza tym, zarodkowanie i rozrost faz międzymetalicznych podczas szybkiej krystalizacji są wyraźnie ograniczone.

3. Badania procesu starzenia się kompozytów na bazie wodoru magnezu z dodatkiem halogenków metali.

Przeanalizowano dotychczasowe wyniki badań dotyczących problematyki starzenia się wodoru magnezu z dodatkiem halogenków metali. Zjawisko to zauważone zostało po raz pierwszy przez nasz zespół po przebadaniu metodą DSC-TG-MS kompozytów MgH_2/MeF i $MgH_2/MeCl$, wytworzonych wcześniej. Materiały poddane eksperymentom były przygotowane kilka miesięcy wcześniej i przechowywane w atmosferze ochronnej komory rękawicowej (poziom tlenu i wody poniżej 0.1 ppm), co jednak nie powstrzymało procesu starzenia się tych materiałów, które okazało się istotnie wpływać na opóźnienie się procesu dekompozycji MgH_2 .

Z przeprowadzonych badań metodą DSC-TG i QMS dla próbki MgH_2 zawierającej dodatki różnych halogenków wynika, że dla kompozytów MgH_2 z dodatkiem fluorków ZrF_4 i NbF_5 widoczny jest ubytek masy próbki związany jest z wydzielaniem wodoru, a także śladowych ilości wody, fluoru i kwasu fluorowodorowego. Dla fluorków TaF_5 , FeF_3 i FeF_2 zarejestrowany ubytek masy próbki związany jest z wydzielaniem wodoru, a także śladowych ilości wody i kwasu fluorowodorowego.

Natomiast dla kompozytu MgH_2 z dodatkiem chlorku wanadu (VCl_3) wykryto: H_2 , Cl_2 i H_2O , a dla MgH_2 z dodatkiem chlorku tytanu ($TiCl_3$) obok H_2 jedynie śladowe ilości H_2O .

Zarejestrowane wraz z desorpcją wodoru (rozkładem wodorku) jednoczesne wydzielanie się H_2O , fluoru atomowego i HF , może świadczyć o częściowym rozkładzie ZrF_4 i NbF_5 w warunkach procesu, np. odrywaniu się atomów fluoru od cyrkonu lub od fazy MgF_2 znajdujących się na powierzchni próbki. Z kolei obecność wody podczas rozkładu wodorku może być nie tylko wynikiem narażenia próbki na kontakt z powietrzem podczas przygotowywania do pomiaru DSC-TG, ale również jej wprowadzenia podczas mechanicznego mielenia z MgH_2 o czystości 98 %.

Należy podkreślić, że w obu przypadkach temperaturowy zakres wydzielanych gazów związany jest z dekompozycją materiału, co może świadczyć, że niewielka ilość wody obserwowana podczas badania QMS pochodzi z wnętrza materiału, co może być skutkiem jednoczesnego desorbowania H_2 i odrywania się atomów tlenu z MgO , którym mógł być zanieczyszczony wodorek magnezu. Natomiast obecność śladowych ilości atomów F oraz HF może być wynikiem szybkiego procesu dyfuzji atomów wodoru z wnętrza materiału podczas przemiany, który mógł powodować lokalne oderwanie się atomów fluoru.

Uzyskane wyniki badań DSC-TG i QMS wskazują, że wartości temperatury dekompozycji wodorku magnezu z dodatkiem ZrF_4 , NbF_5 , TaF_5 i VCl_3 po rocznym magazynowaniu w atmosferze komory rękawicowej są o 60-70°C wyższe aniżeli te jakie uzyskano bezpośrednio po wytworzeniu proszku kompozytowego, tj. wodorku z halogenkiem za pomocą techniki wysokoenergetycznego rozdrabniania. Dla MgH_2 z dodatkiem $TiCl_3$ uzyskano nawet 106°C. Natomiast dla wodorku z dodatkiem FeF_2 praktycznie nie obserwowano większej różnicy w temperaturze dekompozycji.

4. Badanie izoterm absorpcji i desorpcji wodoru przez wybrane stopy Ti-Cr-V.

Badano izotermy absorpcji i desorpcji wodoru uzyskane dla wybranych próbek z wykonanej biblioteki stopów Ti-Cr-V. Próbkę wyselekcjonowano na podstawie badań składu chemicznego, w taki sposób, aby zasadniczo różniły się od siebie składem chemicznym. Do wytwarzania próbek użyto proszków czystych pierwiastków. Tytan i chrom zostały zakupione w firmie TLS (Niemcy) i wyprodukowano je techniką rozpylenia w gazie obojętnym. Cząstki tych proszków miały kształt kulisty i granulację w zakresie 40-150 μm . Wanad zakupiono w firmie CNPC Powder group (Chiny). Granulacja proszku podana przez producenta wynosiła -180/+400mesh. Próbkę wykonano w postaci walców o średnicy 10 mm. Moc wynosiła 400 W, efektywna średnica plamki lasera 1 mm, a prędkość posuwu głowicy 5 mm/s. Izotermy absorpcji wodoru wykonano z użyciem urządzenia HTP1-S w zakresie ciśnienia od 0,1-98 bar przy 35 °C. Każdy punkt izotermy wykonywany był przez 1h.

W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano izotermy absorpcji i desorpcji wodoru dla próbek o różnym składzie chemicznym i fazowym, tj. TiCrV_6, TiCrV_12, TiCrV_17, TiCrV_19. Można zaobserwować, że charakteryzują się one pojemnością maksymalną od 1 do 2.2 % masowo. Praktycznie wszystkie badane próbki nie osiągnęły nasycenia, co oznacza, że w przypadku zastosowania niższej temperatury lub wyższego ciśnienia badania maksymalna ilość pochłoniętego przez nie wodoru powinna być większa. Różnice występują również w histerezie absorpcji/desorpcji. Próbka TiCrV_6 wykazuje bardzo minimalną histerezę, podczas gdy pozostałe dość znaczną. Prawdopodobnie jest to jednak efekt kinetyczny i pomimo długiego czasu rejestracji pojedynczego punktu próbki wymagają lepszej aktywacji aby szybciej oddawać wodór. Charakterystyczną cechą, jest również fakt, że wszystkie próbki oddają mniej wodoru niż absorbują (pod możliwym do osiągnięcia w HTP1S ciśnieniem ok. 100mbar). Może być to wskazówką, że główną fazą pochłaniającą wodór jest niestety wanad, który charakteryzuje się połowicznie odwracalną absorpcją. Więcej na temat mechanizmu reakcji można będzie powiedzieć po przeprowadzonej rentgenowskiej analizie fazowej dla próbek zarówno przed jak i po wodorowaniu.

5. Badania struktury i mikrotwardości stali AISI 316L po cyklicznych testach w wysokiej temperaturze w środowisku wodoru i wodorku metalu Mg_2FeH_6 .

Przeprowadzono badania stali AISI 316L na oddziaływanie środowiska zawierającego wodór (cykliczna, termicznie wymuszona absorpcja i desorpcja wodoru z wodorku metalu Mg_2FeH_6) oraz produkty rozkładu wodorku Mg_2FeH_6 . Badania wykonano na złączach metalograficznych materiału wyjściowego (pręt walcowany) i materiału po badaniach cyklicznych. Badania przeprowadzono w strefie nieodkształconej oraz silnie odkształconej strefie szyjki próbki wytrzymałościowej. Materiał w stanie wyjściowym charakteryzował się równoosiowym ziarnem o średniej wielkości $d_{eq} = 51 \pm 28 \mu m$, wewnątrz którego występowały liczne granice bliźniacze oraz pojedyncze pasma poślizgu. Stan ten odpowiada typowej budowie stali austenicznych po niewielkim odkształceniu plastycznym. W wyniku zrealizowanego eksperymentu, w trakcie którego materiał podlegał cyklicznemu wygrzewaniu w temperaturze 300 i 500°C z powrotem do temperatury pokojowej, struktura badanej stali AISI 316L uległa niewielkim zmianom związanym z procesem wyżarzania zmiękczającego ($d_{eq} = 47 \pm 27 \mu m$). Znajduje to odzwierciedlenie we wzroście plastyczności próbki z 51 do 63% przy niezmienionej wartości $R_m = 660 MPa$. Natomiast w strefie szyjki próbki po procesie rozciągania, będącej w bezpośrednim sąsiedztwie przełomu, obserwowano znaczną deformację struktury, związaną z jej silnym odkształceniem – wydłużone w kierunku osiowym ziarna z bardzo licznymi pasmami odkształcenia. Pomiary mikrotwardości próbek, wykazały jej wzrost z $205 \pm 16 HV0.1$ w stanie wyjściowym, do $251 \pm 18 HV0.1$ po zrealizowanej cyklicie. Proces ten jest bezpośrednio związany z penetracją stali przez gazowy wodór. Zjawisko to ulega znacznej intensyfikacji w strefie przypowierzchniowej, gdzie do ok. 1.5 mm od powierzchni obserwowano dalszy, 15-20% jej przyrost. Natomiast wzrost mikrotwardości, rejestrowany na osiowym przekroju wzdłużnym próbki rozciąganej, jest związany z jej umocnieniem wywołanym procesem odkształcenia. Wraz z przemieszczaniem się w kierunku od powierzchni przełomu, jej wartość stopniowo spada, aż do wartości reprezentatywnej dla nieodkształconego rdzenia.

15. IV KWARTAŁ 2012

W ramach podtematu 4.5 w czwartym kwartale 2012 roku zrealizowano badania, m.in. W ramach następujących zagadnień:

1. Badania struktur gradientowych intermetal/stal ($FeAl/316L$) wytwarzanych techniką LENS

Przeprowadzono analizę uzyskanych wyników badań mikrostruktury i właściwości materiału funkcjonalnie gradientowego ze stali austenicznej 316L i fazy międzymetalicznej Fe_3Al wytwarzanego laserową techniką przyrostową typu LENS. Materiał gradientowy badano, jako potencjalny materiał do konstrukcji zbiorników do magazynowania wodoru z wykorzystaniem wodorków metali. Aktualnie stal AISI 316L (Stal X2CrNiMo17-12-2) jest najczęściej stosowana do konstrukcji zbiorników (reaktorów) do magazynowania wodoru i ciepła z wykorzystaniem wodorków wysokotemperaturowych, takich jak: MgH_2 , Mg_2CoH_5 czy Mg_2FeH_6 . Materiał gradientowy stal 316L w połączeniu z warstwą intermetal Fe_3Al stanowić może potencjalnie znacznie lepszy materiał na wykładzinę i konstrukcję reaktora ze względu na zdolność fazy międzymetalicznej Fe_3Al do pasywacji tlenkiem Al_2O_3 , w którym dyfuzja wodoru jest znacznie mniejsza aniżeli w stali austenicznej. Brak jest w literaturze przedmiotu badań pokazujących mikrostrukturę i właściwości takiego materiału gradientowego. Zastosowanie techniki przyrostowej LENS jest korzystne, ponieważ umożliwia ona wykonanie części o złożonej geometrii, a także o strukturze funkcjonalnie gradientowej. Badania prowadzono na materiałach funkcjonalnie gradientowych stal 316L/ Fe_3Al o strukturze gradientu dyskretnego i ciągłego.

Stwierdzono, że w obszarach występowania stali i intermetalów nie ujawniono obecności drugiego składnika, co potwierdza prawidłowy dobór długości przerwy technologicznej (8s) pomiędzy nanoszeniem kolejnych warstw. Analiza strukturalna wykazała, że na granicy rozdziału pomiędzy warstwami nie występują nieciągłości. Zaobserwowano jedynie porowatość w objętości fazy Fe_3Al , co jest wynikiem porowatości proszku stopowego, wykorzystanego w procesie LENS. Strefa przejściowa pomiędzy warstwami 316L i Fe_3Al ma szerokość około 80 μm oraz charakterystyczne dla przyrostowej techniki laserowej LENS „ściegi”. Stwierdzono, że grubość warstw w rzeczywistości istotnie odbiega od przyjętych założeń. Widoczne jest to szczególnie w przypadku ostatnich dwóch warstw, których grubość średnio odbiega o około 150% od zaprojektowanej. Stop Fe_3Al charakteryzuje się twardością na średnim poziomie 350HV0.025, a stal 316L na poziomie około 500HV0.025. Zmiany składu chemicznego na granicy rozdziału, pierwiastków charakterystycznych dla obu stopów, mają w przybliżeniu charakter liniowy o niewielkim gradiencie wzrostu/spadku ich zawartości. Fluktuacje składu fazowego są praktycznie niezauważalne.

Stwierdzono, że w strukturze gradientowej nie istnieją, z mechanicznego punktu widzenia, „słabe ogniwa”, które mogą być przyczyną przyspieszonej delaminacji i utraty spójności kohezijnej materiału. Materiały gradientowe $\text{Fe}_3\text{Al}/316\text{L}$ po analizie strukturalnej poddano badaniom wybranych właściwości mechanicznych. W pierwszej kolejności zrealizowano próbę trójpunktowego zginania w celu określenia stopnia „uplastycznienia” zaproponowanego układu strukturalnego. Pomiar próbek po teście zginania wykazał, że uległy one zniszczeniu w zakresie sprężystym (nie odnotowano efektu trwałego odkształcenia). Uwagę zwraca fakt dużego rozrzutu uzyskanych wyników, co prawdopodobnie jest efektem odmiennych warunków nanoszenia proszku wsadowego na podłoże w przypadku kolejnych próbek. Brak efektu odkształcenia plastycznego potwierdziła również analiza topografii przełomów otrzymanych w próbie trójpodporowego zginania - dominuje pękanie śródkrystaliczne po płaszczyznach łupliwości. Nie zaobserwowano natomiast delaminacji w strefie rozdziału $\text{Fe}_3\text{Al}/316\text{L}$. Świadczy to o wysokiej jakości połączenia nanoszonych naprzemiennie warstw składników bazowych i stanowi o ciągłości materiału gradientowego. Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że po procesie LENS konieczna jest dodatkowa obróbka cieplna próbek gradientowych, w celu relaksacji naprężeń własnych zarówno w strefie fazy intermetalicznej, jak i stali 316L.

Badania mikrostruktury pokazały, że technologia LENS umożliwia wytwarzanie układów gradientowych 316L/ Fe_3Al o płynnej zmianie obu faz zamodelowanego układu. Jednocześnie wykazano, że w zależności od analizowanego obszaru zmienia się wielkość ziarna. Nie zaobserwowano występowania tekstury wzrostu w badanym materiale. Przeprowadzona analiza fazowa proszku stopowego wskazuje na uporządkowanie charakterystyczne dla nadstruktury typu B2 w fazie Fe_3Al . W obszarze przy podłożu z fazą Fe_3Al wielkość ziarna wyniosła $27 \pm 19 \mu\text{m}$. W objętości próbki wielkość ziarna wyniosła $47 \pm 30 \mu\text{m}$, natomiast dla obszaru przy czole próbki z większościowym udziałem stali 316L $19 \pm 11 \mu\text{m}$. Uzyskane wyniki mikrotwardości również potwierdzają, że technologia LENS umożliwia wytwarzanie układów gradientowych o ciągłej (płynnej) zmianie umocnienia. W obszarze fazy Fe_3Al odnotowano mikrotwardość na poziomie około 200 HV0.2. Natomiast dla warstwy z 316L około 400 HV0.2. Zaobserwowano łagodne przejście pomiędzy fazami, co potwierdza ciągły efekt zmiany składu.

2. Kombinatoryczna synteza bibliotek stopów za pomocą techniki LENS.

Wytworzono następujące biblioteki stopów z układu Fe-Ti:

- Bibliotekę „pełnowymiarową” zawierającą próbki w postaci walców o wysokości ~10mm i średnicy ~15mm, pozwalające na wykonanie pełnego zakresu badań strukturalnych.
- Bibliotekę miniaturową zawierającą 25 próbek (3x3x1mm) o stopniowo zmieniającym się składzie chemicznym.

- Bibliotekę miniaturową zawierającą 188 próbek o stopniowo zmieniającym się składzie chemicznym.
- Bibliotekę „ciągłą”, czyli próbkę gradientową o płynnie zmieniającym się składzie chemicznym poczynawszy od czystego żelaza do czystego tytanu.

Poza tym, wytworzono następujące biblioteki stopów z układu Ti-Cr-V:

- Bibliotekę „pełnowymiarową” zawierającą próbki w postaci walców o wysokości ~ 10mm i średnicy ~15mm, pozwalające na wykonanie pełnego zakresu badań strukturalnych.
- Bibliotekę miniaturową zawierającą 25 próbek o stopniowo zmieniającym się składzie chemicznym.

Ponadto przeprowadzono syntezę stopów Fe-Ti-Ni, stopów Fe-Al-Ti oraz stopów wieloskładnikowych.

Wytworzone próbki przebadano pod względem składu chemicznego a częściowo również fazowego. Stwierdzono, że udało się wytworzyć próbki o zakładanej geometrii i rozmieszczeniu. Każda z wytworzonych próbek w założeniu miała charakteryzować się innym składem chemicznym, poczynając od czystego żelaza do czystego tytanu. Założenie to prawie udało się spełnić, co pokazały wyniki badań składu chemicznego. Zgodnie z założeniem, próbki wyraźnie różnią się składem, aczkolwiek każda z nich zawiera żelazo, czyli nie udało się uzyskać czysto „titanowych” próbek. Wynika to ze specyficznych warunków wytwarzania bibliotek technika LENS. Efekt jest możliwy do wyeliminowania w przyszłości poprzez modyfikację procesu.

Badanie składu chemicznego w funkcji wysokości próbki (zmiany składu chemicznego) potwierdziło zakładaną niejednorodność składu. Przeprowadzone badania mikrodyfrakcji rentgenowskiej wykazało różnice w składzie fazowym w poszczególnych miejscach. Na podstawie wstępnej oceny, można stwierdzić, że metoda LENS bardzo dobrze nadaje się do wytwarzania stopów metodą kombinatoryczną. Jednakże na podstawie doświadczeń z biblioteką stopów TiCrV (skład chemiczny inny od pożądanego) można stwierdzić, że w przypadku wytwarzania stopów metali tą techniką, bardziej niż w innych przypadkach ważne jest zastosowanie proszków o dokładnie dobranej granulacji i kształcie cząstek. Niezmiernie ważna jest też właściwa kalibracja wypływu strumienia proszku, umożliwiającą otrzymanie założonego składu chemicznego próbek.

3. Magazynowanie wodoru w nanoporowatym materiale węglowym.

W celu ostatecznego potwierdzenia jaki wpływ na strukturę porowatą węgla ma domieszka żelaza, wykonano szereg izoterm adsorpcji wodoru w temperaturze 77 K i zmierzono pojemność sorpcyjną wodoru w tej temperaturze, w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Stwierdzono, że węgle otrzymane z węgliku tytanu w domieszką Fe, są w stanie zaadsorbować zdecydowanie więcej wodoru. Na przykład próbka CDC_12_HF otrzymana z Fe@TiC w temp. 700°C charakteryzuje niemal o 60 % większa pojemność sorpcyjna (2,42 % wagowo) niż próbka CDC_14_HF wykonana w analogicznych warunkach ale z materiału handlowego (1,53% wagowo). Jest to bardzo istotne spostrzeżenie, które potwierdza istotny wpływ atomów żelaza na budowę struktury nanoporowatej węgla formowanego w procesie ekstrakcji tytanu z węgliku tytanu.

Na istotną uwagę zasługuje fakt, że próbki traktowane kwasem fluorowodorowym są w stanie zaadsorbować tą samą ilość wodoru przy znacznie mniejszej powierzchni właściwej. Wniosek ten oparto na pięciu dotychczas zbadanych próbkach. Potwierdza to słuszność tej operacji, która umożliwia usunięcie resztek metali z porowatych cząstek węgla. W celu jednoznacznego potwierdzenia tej teorii należy wykonać dodatkowe, bardziej precyzyjne badania. Na przebiegach izoterm wodoru w przypadku próbek CDC_12, CDC_11_HF oraz CDC_11 nie jest widoczne *plateau* co sugeruje stan nienasylenia. Najprawdopodobniej zwiększając zewnętrzne ciśnienie wodoru, ilość zaadsorbowanego gazu znacznie wzrosłaby.

Ilość zmagazynowanego H_2 w próbce CDC_11 jest około 2 krotnie wyższa w stosunku do innych materiałów węglowych opisywanych w literaturze, albowiem stwierdzono że 1000 m² powierzchni węgla może zaadsorbować maksymalnie około 1,1% wodoru. W przypadku próbki CDC_11 jest to niemal 2,3 %. Wyniki przeprowadzonych badań jednoznacznie potwierdzają duży potencjał materiałów węglowych otrzymywanych techniką ekstrakcji metali z węglików w zastosowaniu do adsorpcyjnego magazynowania wodoru.

4. Wpływ starzenia się nanomateriałów z halogenkami metali na ich zdolność do magazynowania wodoru.

W badaniach własnych obserwowano wydzielanie się wody i wodoru w różnych zakresach temperaturowych nanomateriałów MgH_2 z halogenkami metali. Woda desorbowała podczas całego badania z MgH_2 zawierającego dodatek: FeF_3 , $TiCl_3$ i TaF_5 . Dodatkowo, porównując zwiększenie się temperatury dekompozycji wodoru widać, że największą różnicę temperatury dla wymienionych składów uzyskano dla MgH_2-TiCl_3 (ponad 100°C), a najmniejszą zarejestrowano dla MgH_2-FeF_3 (9°C). Można zatem wnioskować, że wpływu na zwiększenie temperatury dekompozycji wodoru po około roku przechowywania w atmosferze ochronnej ma nie tylko ilość wody zaadsorbowanej/ pochłoniętej przez materiał ale również rodzaj stosowanego dodatku katalitycznego (najwięcej wody w stosunku do wydzielonego wodoru zdesorbowało z próbek zawierających odpowiednio: $TiCl_3$ (5%), FeF_3 (4%), TaF_5 (3%)). Wyniki badań Varina i wsp. pokazują, że krystaliczny proszek MgH_2 po przechowywaniu w atmosferze ochronnej argonu podczas roku jest pokryty warstwą $Mg(OH)_2$, a jego obecność wpływa na zwiększenie wartości energii aktywacji dekompozycji wodoru. Dlatego też możliwe jest tłumaczenie, że zwiększona temperatura dekompozycji MgH_2 z dodatkiem wybranych halogenków metali może być efektem powstania trudnoprzepuszczalnej dla gazów warstwy wodorotlenku. Związek ten może zwiększać temperaturę dekompozycji MgH_2 , ponieważ sam ulega rozkładowi do $MgH_2(s)$ i $H_2O(g)$ w zakresie temperatury 300-330°C, w atmosferze próżni.

Możliwe jest zatem twierdzenie, że wydzielanie się wody z próbek MgH_2 modyfikowanych halogenkami w zakresie temperatury 25 do około 250 może być efektem desorpcji wody związanej na powierzchni materiału w formie wodorotlenku.

5. Analiza fazowa stopów z układu Ti-Cr-V w odniesieniu do modelu opartego na ich własnościach termodynamicznych

Zbudowano mapy dla stopów z układu Ti-Cr-V, spełniających fizyczne i termodynamiczne kryteria krystalizacji w postaci roztworu stałego A2. Kolejnym etapem opracowania było odniesienie modelu, przedstawionego przez prof. Yang'a w 2012 roku, do istniejącego układu równowagi. Model służący prognozowaniu ogólnej mikrostruktury stopów i ich tendencji do krystalizacji w postaci roztworu stałego lub fazy pośredniej, wykorzystuje 2 współczynniki, uwzględniające parametry termodynamiczne układu (entalpię i entropię mieszania) i uśrednioną temperaturę topnienia stopu (Ω) oraz różnice w promieniach atomowych pierwiastków stopowych (δ). Zgodnie ze spostrzeżeniami autorów modelu, roztwory stałe tworzą się dla wartości: $\Omega \geq 1.1$ i $\delta \leq 6.6\%$, intermetale dla $\delta > 6.6\%$ i $\Omega \geq 1.1$ a szkła metaliczne dla $\delta > 6.6\%$ i $\Omega < 1.1$. W obszarach pośrednich, mogą występować mieszaniny danych faz.

Zbudowane mapy rozkładu wartości entropii mieszania i parametru Ω w układzie Ti-Cr-V wskazują na granicę, gdzie stabilny jest stop jednofazowy o strukturze A2. Mapa parametru δ ujawniła, że czynnik geometryczny (różnicy promieni atomowych pierwiastków składowych) nie ma tak wyraźnego odniesienia w rzeczywistym układzie równowagi. Obszar krystalizacji fazy Lavesa, także nie ma odbicia w przedstawionych mapach. Pomimo tego, mieści się w przedziale 5.4 - 7.3 J·K⁻¹·mol⁻¹, a średnia różnica promieni atomowych pierwiastków jest relatywnie duża ($\delta > 6.3\%$) w odniesieniu do wartości granicznej dla tworzenia się roztworów stałych w układach

wieloskładnikowych ($\delta \leq 6.6\%$). Stop o strukturze A2 jest stabilny, gdy zgodnie z zastosowanym modelem: $\Omega > 5.3$, $\delta < 4.5\%$, a wartość entropii mieszania stopu nie przekracza $8.2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Mapa rozkładu wartości parametru Ω wierniej odzwierciedla granicę obszaru A2 niż rozkład entalpii mieszania, która jest tylko składową przy wyznaczaniu tego współczynnika. Należy zauważyć, że faza o strukturze A2 występuje wraz z innymi fazami w całym zakresie rozpuszczalności wzajemnej pierwiastków (poza niewielkim obszarem odpowiadającym krystalizacji fazy Lavesa). Jest to zgodne z modelowymi granicznymi wartościami dla tworzenia się roztworu stałego w układach wieloskładnikowych, które są spełnione prawie w całym układzie równowagi Ti-Cr-V.

Publikacje, które ukazały się w 2012:

1. Małgorzata Norek, Wojciech J. Stępniewski, Dariusz Zasada, Krzysztof Karczewski, Jerzy Bystrzycki, Zbigniew Bojar, H_2 absorption at ambient conditions by anodized aluminum oxide (AAO) pattern-transferred Pd nanotubes occluded by Mg nanoparticles, *Materials Chemistry and Physics*, **133** (2012) 376–382.
2. Thomas K. Nielsen, Payam Javadian, Marek Polanski, Flemming Besenbacher, Jerzy Bystrzycki, Torben R. Jensen, Nanoconfined NaAlH_4 : Determination of Distinct Prolific Effects from Pore Size, Crystallite Size, and Surface Interactions, *Journal of Physical Chemistry C*, **116**(39) (2012) 21046-21051.
3. R.A. Varin, L. Zbroniec, M. Polański, Y. Filinchuk, R. Cerny, Mechano-chemical synthesis of manganese borohydride ($\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$) and inverse cubic spinel (Li_2MnCl_4) in the ($n\text{LiBH}_4$ D MnCl_2) (n [1, 2, 3, 5, 9 and 23] mixtures and their rehydrogenation behavior, *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** (2012) 16056-16069.
4. M. Norek, G. Łuka, M. Godlewski, T. Płociński, M. Michalska-Domańska, W.J. Stępniewski, Plasmonic enhancement of blue emission from ZnO nanorods grown on the anodic aluminum oxide (AAO) template, *Appl. Phys. A*. poz. 864 - 30 pkt.; Article in press (2012), DOI 10.1007/s00339-012-7462-9.

Monografie:

M. Norek, Mg-Based Thin Films as Model Systems in the Search for Optimal Hydrogen Storage Materials, *Hydrogen Energy - Challenges and Perspectives*, Dragica Minic (Ed.), (2012) 225-256. 5 pkt.; ISBN: 978-953-51-0812-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/hydrogen-energy-challenges-and-perspectives/mg-based-thin-films-as-model-systems-in-the-search-for-optimal-hydrogen-storage-materials>.

Patenty:

R. Łyszkowski, M. Polański, J. Bystrzycki, L. Jaroszewicz: Wielokomorowy cylinder do rozdrabniania i mechanicznej syntezy proszków stopowych w młynkach planetarnych, Zgłoszenie patentowe: P.400255 z dnia 13 sierpnia 2012 roku.

S. Dyjak, M. Wasilewska, S. Cudziło, J. Bystrzycki, L. Jaroszewicz, *Synteza proszku węglikoazotku tytanu z wykorzystaniem cyjanków*. Zgłoszenie patentowe Nr P.401793, 2012-11-28

W ramach podtematu 4.5 w pierwszym i drugim kwartale 2013 roku zrealizowano badania, m.in. z następujących zagadnień:

1. Wytwarzanie wybranych wodorków i kompleksów wodorkowych w skali technicznej metodą mechanicznej syntezy

Przeprowadzono analizę dotychczasowych wyników badań własnych w zakresie wytwarzania wybranych wodorków i kompleksów wodorkowych w skali technicznej metodą mechanicznej syntezy lub wysokoenergetycznego rozdrabniania i spiekania. Stwierdzono, że proces mechanicznej syntezy w zależności od stopnia niestabilności struktury i parametrów termodynamicznych danego układu może prowadzić do uzyskania różnych produktów końcowych. Przykładowo wynikiem mechanicznej syntezy może być roztwór stały, faza międzymetaliczna, mieszanina składników lub materiał amorficzny, wodorek metalu lub stopu, wodorek fazy międzymetalicznej lub wodorek kompleksowy. Mechaniczna synteza jest procesem silnie nierównowagowym i pozwala na wytwarzanie niekonwencjonalnych materiałów, w tym wodorków, niemożliwych lub trudnych do uzyskania metodami tradycyjnymi. Zaletą tej techniki jest możliwość kontroli składu chemicznego i struktury wytwarzanych stopów. Na ostateczne właściwości otrzymanego materiału końcowego największy wpływ mają parametry i warunki procesu mechanicznej syntezy jak: rodzaj młynka, temperatura i atmosfera mielenia, a także czas procesu mielenia. Rodzaj młynka wpływa bezpośrednio na kinetykę procesów zachodzących podczas mielenia i właściwości otrzymanego stopu poprzez różnice w energii procesu i rozkładu sił podczas mechanicznej syntezy. Z punktu widzenia produkcji wodorków w stali przemysłowej (technicznej) praktycznie wchodzi w rachubę tylko młyny typu „attritor” i grawitacyjne. W skali półprzemysłowej można również brać pod uwagę młynki typu planetarnego z 4. lub 8. pojemnikami. W początkowej fazie produkcji wydaje się, że najlepszym rozwiązaniem będzie zastosowanie młyna typu „attritor”, który składa się z pojemnika wypełnionego materiałem wyjściowym i mielnikami, które obracając się powodują ścieranie się proszków. Niekorzystnym aspektem procesu mechanicznej syntezy jest możliwość zanieczyszczenia wsadu materiałem kul i cylindra. Natomiast przy użyciu kul ceramicznych może występować wykruszanie się drobnych cząstek kul, które przechodzą do mielonego materiału. Wydaje się, że optymalnym materiałem na kule jest stal nierdzewna, która w dużo mniejszym stopniu ma tendencję do zanieczyszczania wsadu żelazem. Bardzo ważnym aspektem jest również prowadzenie wszystkich czynności związanych z załadowaniem i wyjęciem wsadu w atmosferze gazu ochronnego.

2. Wpływ halogenków metali na zdolność do magazynowania wodoru przez magnez

Przeprowadzono analizę wyników badań w zakresie wpływu halogenków metali na zdolność do magazynowania wodoru przez magnez. Przeprowadzone badania potwierdziły, że efektywność halogenków uzależniona jest od stopnia utlenienia metalu tworzącego ten związek, co wynika ze struktury elektronowej jonów metali przejściowych, która może ulec łatwo zaburzeniu w przypadku metali znajdujących się na najwyższym stopniu utlenienia. Dzięki temu szybkość dyfuzji wodoru w fazę wodorkową oraz szybkość przemiany fazowej MgH_2 -Mg może być większa. Dodatkowo też, metal na wyższym stopniu utlenienia jest w stanie wymienić większą ilość elektronów w reakcji z MgH_2 , zwiększając tym samym efekt katalityczny. Na podstawie zarówno badań literaturowych jak i badań własnych zauważono, że efektywność dodatków rośnie wraz ze wzrostem ich stopnia zdefektowania. Dzięki wykorzystaniu różnych technik badawczych zauważono, że stosowane dodatki halogenków, albo ulegały reakcji z MgH_2 , albo tworzyły związki o wyższym, lub niższym stopniu utlenienia niż w postaci wyjściowej. Poniżej podano najważniejsze wnioski końcowe z przeprowadzonych badań:

- Zastosowane dodatki halogenków metali powodują prawie dwukrotne obniżenie energii aktywacji dekompozycji MgH_2 , nie zmieniając przy tym termodynamiki procesu, dzięki czemu można wnioskować, że wykazują one charakter katalityczny.
- Fluorki metali przejściowych wywierają większy efekt na właściwości sorpcyjne MgH_2 niż chlorki.
- Zbadane halogenki zwiększają kinetykę absorpcji i desorpcji wodoru.
- Defekty punktowe oraz powierzchniowe powstające już podczas wysokoenergetycznego rozdrabniania powodujące powstawanie niestechiometrycznych halogenków wspomagają proces dyfuzji wodoru, zwiększając tym samym kinetykę.
- Istniejące w próbkach zanieczyszczenia w formie tlenków metali przejściowych mogły powstać podczas wysokoenergetycznego rozdrabniania MgH_2 o czystości 98 % i tym samym mogą wspomagać proces dyfuzji wodoru przez tworzenie defektów.
- Za aktywność katalityczną halogenków odpowiada metal przejściowy.
- Duży wpływ ZrF_4 na kinetykę i temperaturę dekompozycji wodoru mógł być efektem dużej powierzchni właściwej i defektów punktowych (typu Zr^{3+}) występujących w materiale. Dodatkowo, lokalnie powstający Zr wspomaga proces dekompozycji wodoru poprzez osłabianie wiązania Mg-H.
- Proces desorpcji wodoru z MgH_2 w obecności fluorków powoduje powstanie HF, który jest produktem wtórnym częściowego odrywania się atomów fluoru. Luki powstające po desorpcji fluoru, którego atom jest dwa razy większy niż wodoru ułatwiają następnie dyfuzję gazu w głąb materiału podczas absorpcji.

3. Spaleniowa synteza submikronowych proszków węglikoazotku tytanu

Podsumowano badania w zakresie submikronowych proszków węglikoazotku tytanu ($\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$) otrzymanego w wyniku reakcji tytanu z dicyjankiem cynku: $4\text{Ti} + \text{Zn}(\text{CN})_2 \rightarrow 4\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5} + \text{Zn}$. Reakcje powyższe są wystarczająco egzotermiczne, aby zapewnić ich rozprzestrzenianie się w sypkiej lub sprasowanej mieszaninie substratów w formie samopodtrzymującej się fali spalania. Jedynym produktem ubocznym syntezy jest cynk, który można z łatwością usunąć z mieszaniny poreakcyjnej rozpuszczając go w rozcieńczonym kwasie solnym. Użycie dicyjanku cynku jako źródła węgla i azotu powoduje, że również węglikoazotek tytanu zawiera te pierwiastki w stosunku atomowym zbliżonym do jedności. Wykazano też, że na kształt i rozmiary cząstek produktu można wpływać poprzez rozcieńczenie mieszaniny reakcyjnej za pomocą cynku. Cynk topiąc się pochłania ciepło i obniża temperaturę reakcji oraz separuje rosnące kryształy $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$, co w konsekwencji powoduje zmniejszenie ich rozmiarów i przeciwdziała aglomeracji.

4. Wpływ temperatury podłoża na proces syntezy stopów za pomocą techniki LENS

Zbadano możliwości wytworzenia litych stopów Fe-Al-Ti-Cr-V przez bezpośrednią syntezę techniką LENS z wyjściowych proszków stopowych. Został zbadany wpływ temperatury podłoża na maksymalną temperaturę w jeziorce ciekłego metalu, uzyskiwaną podczas syntezy oraz na szybkości chłodzenia uzyskiwane podczas procesu wytwarzania. Stwierdzono, że nie widać bezpośredniej zależności temperatury maksymalnej procesu od temperatury podłoża. Temperatury rejestrowane dla jeziora ciekłego metalu dla różnych wartości temperatury podłoża, tj. od temperatury pokojowej (TP) do 400°C , zdają się dla każdej z serii oscylować wokół jednej wartości. Można natomiast zaobserwować, iż średnia temperatura dla każdej serii zmienia się, przy czym przy zastosowaniu tego samego podłoża, średnia temperatura jest wyższa w przypadku zawartości 8% Ti. Uzyskano wykresy obrazujące szybkość chłodzenia w odległości od środka jeziora ciekłego metalu w zakresie temperatury od około 2100 do 1300°C . Uzyskane wartości dla próbek o skrajnie różnych temperaturach podłoża (TP oraz 400°C) są bardzo zbliżone

i oszacowane w granicach maksymalnie do 20 000 °C/s. Na podstawie wszystkich uzyskanych wartości można stwierdzić, że pomimo wyraźnej zmiany temperatury podłoża, szybkość chłodzenia w podanym zakresie temperatury praktycznie się nie zmienia. Niestety z powodów technicznych nie jest możliwe zmierzenie szybkości w niższym zakresie, który z dużym prawdopodobieństwem różni się znacząco, obserwowano bowiem gołym okiem dla wysokiej temperatury podłoża „ciągnące się” smugi za plamką lasera, które to zjawisko nie ma miejsca przy braku intensywnego grzania podłoża. Wykonana przy pomocy EDS analiza składu chemicznego wykazała, że odbiega on nieznacznie od założonego. Rozbieżność waha się w przedziale 0-0.9 % dla próbek o nominalnej zawartości 8 % (at.) tytanu oraz 0.9-1.7 % (at.) dla próbek o zawartości nominalnej 15 %. Wydaje się, że jak na tak „dynamiczny” sposób wytwarzania stopu są to wartości zadowalające.

5. Wpływ parametrów termodynamicznych faz międzymetalicznych typu AB₅, AB₂, AB i A₂B na entalpię tworzenia i pojemność ich wodorków

Podjęto próbę określenia czy parametry stopów Ω (parametr termodynamiczny uwzględniający ΔH_{mix} i S_{mix}) i δ (parametr geometryczny uwzględniający różnice promieni atomowych składników fazy) mają wpływ na właściwości termodynamiczne (ΔH_{tworz}) i funkcjonalne (% mas. H₂) wodorków substytucyjnych faz międzymetalicznych. Zbudowano wykresy pokazujące zależności pojemności masowej w % mas. H₂ w funkcji parametrów Ω i δ . Stwierdzono, że nie można wskazać prostej zależności pojemności masowych wodoru w fazach międzymetalicznych od ich parametru Ω , który zależy od wartości entalpii mieszania, entropii mieszania i uśrednionej temperatury topnienia stopu. Największą pojemnością wodoru charakteryzują się fazy AB₅ i AB₂ o wartości Ω z przedziału 1.5 - 2.5. Parametr Ω jest proporcjonalny do entropii mieszania układu, więc zwiększa się zarówno z liczbą i udziałem pierwiastków wchodzących w skład danej fazy. Dla faz substytucyjnych, dodatkowe pierwiastki stanowią niewielki udział atomowy, dlatego wartość Ω dla tych faz najczęściej nie przekracza wartości 1. Fazy typu AB₂ występują dla całego zakresu wartości parametru Ω i charakteryzują się masową pojemnością wodoru do 3%. Parametr geometryczny δ , zgodnie z regułami Hume Rothery'ego, wpływa na typ tworzących się faz międzymetalicznych, co można zaobserwować na przykładzie faz typu AB₅, które występują dla $\delta > 15$ lub faz A₂B, które występują dla $\delta < 15$. Ponadto, najwyższą masową pojemność wodoru posiadają fazy AB₅. Fazy typu AB₂ występują dla całego zakresu wartości parametru δ . Dla wieloskładnikowych faz międzymetalicznych nie można wskazać zależności pomiędzy ich pojemnością masową wodoru i entalpią tworzenia wodorków od parametrów Ω i δ . W wieloskładnikowych i równomolowych stopach, parametry te silnie wpływają na tworzącą się mikrostrukturę i właściwości stopów. Fazy typu AB₂ wykazują stabilny poziom pojemności wodoru (1-3% mas. H₂) niezależnie od parametru geometrycznego δ i parametru termodynamicznego Ω .

6. Wpływ temperatury podłoża na proces wytwarzania elementów ze stali 316L za pomocą laserowej techniki przystosowanej typu LENS

w przypadku wytwarzania elementów techniką LENS (*Laser Engineered Net Shaping*) ze stali nierdzewnej 316L, która jest najczęściej stosowana na elementy zbiornika do magazynowania wodoru w postaci wodorków metali, problemem jest powstawanie materiału o strukturze dwufazowej, tj. austenitu i występującego po granicach ziaren ferrytu wysokochromowego. Jest to wynikiem bardzo dużej szybkości chłodzenia podczas wytwarzania techniką LENS. Podjęto więc badania mające na celu sprawdzenie czy rozwiązaniem tego problemu może być podgrzewanie podłoża. Zmniejszy to wówczas gradient temperatury pomiędzy materiałem osadzonym a osadzonym. W celu weryfikacji powyższego założenia wytworzono próbki z zastosowaniem stałych parametrów procesu jak: moc lasera, posuw stolika, wydatek proszku i grubość warstwy, sterowano natomiast skokowo temperaturą podłoża w zakresie od temperatury otoczenia do 300 °C. Na podstawie analizy rozkładu temperatury i szybkości chłodzenia w oczku ciekłego metalu stwierdzono, że we wszystkich przypadkach rozstęp temperatury wynosi ok. 500 °C.

Zaobserwowano także, że dla wyższych temperatur podłoża (200 i 300°C) temperatura w oczku ciekłego metalu jest niższa o 200 °C w stosunku do próbek budowanych na podłożu z temperaturą nominalną i podgrzaną do 100°C. Próbki charakteryzują się drobnoziarnistą strukturą z ziarnem o średniej wielkości poniżej 10 µm. Nie stwierdzono wpływu wysokości próbki na typ budowy strukturalnej badanych elementów, tzn. jest ona identyczna w całej objętości analizowanego materiału. Widoczne są jednak obszary o wydłużonych ziarnach, których długość nie przekracza 50 µm. Nie zaobserwowano żadnych mikropęknięć w całym obszarze analizowanych próbek. Dla wszystkich badanych wartości temperatury podłoża skład chemiczny wytworzonych próbek był zbliżony do wartości teoretycznych dla stali 316L. Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa potwierdziła, zakładaną na podstawie obserwacji mikrostruktury i analizy składu chemicznego, dwufazową budowę otrzymanych próbek ze stali 316L, tj. austenityczna z ferrytem szczytkowym. Stwierdzono, że zastosowane podgrzewanie podłoża do temperatury 300°C nie obniża dostatecznie szybkości chłodzenia w trakcie procesu LENS, co powoduje, że w objętości materiału obecny jest obok ziaren austenitu ferryt szczytkowy. Rozwiązaniem tego problemu może być zastosowanie wyższej temperatury podłoża oraz odpowiedni dobór parametrów procesu.

17. III i IV KWARTAŁ 2013

Celem prac prowadzonych w ramach tematu IV kwartale 2013 roku było wypracowanie wstępnej koncepcji zbiornika do przechowywania wodoru w stanie stałym.

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych (związanych bezpośrednio z problemami występującymi podczas projektowania takiego wkładu wodorkowego) oraz osób przypisanych do tych obszarów przedstawia tabela 1. Jednocześnie należy zaznaczyć, iż w tym kwartale nie prowadzono badań w ramach wszystkich wyszczególnionych obszarów badawczych oraz nie wszystkie osoby potencjalnie zaangażowane w dany obszar w ramach każdego z nich pracowały.

Tabela 1 Zestawienie roboczych obszarów badawczych w ramach tematu IV

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Dobór i badania materiałów wodorkowych	M. Polański I. Kunce K. Witek M. Michalska-Domańska
„Gospodarka cieplna” wkładu	Prof. A. Panas K. Witek P. Kuziora P. Płatek
Właściwości wytrzymałościowe	P. Płatek K. Witek M. Polański

Projektowanie inżynierskie i dokumentacja techniczna	P. Płatek K. Witek
Wytwarzanie metodą LENS	A. Olejarczyk M. Polański
Dobór i badania materiałów konstrukcyjnych	S. Dyjak K. Witek M. Polański I.Kunce
Bezpieczeństwo	S. Dyjak

Wyniki uzyskane w IV kwartale w ramach realizowanego tematu badawczego.

Studium literaturowe dotyczące zagadnienia przechowywania wodoru w ciałach stałych, znanych typowych i nietypowych rozwiązań konstrukcyjnych zbiorników przechowujących wodór oraz problemów materiałowych i technologicznych z tym związanych (dr hab. inż. Jerzy Bystrzycki, prof. dr hab. inż. A. Panas, kpt. dr inż. Marek Polański, kpt. dr inż. Paweł Płatek).

Analizę literatury rozpoczęto od znalezienia potencjalnych zastosowań zbiorników na wodór. Ze względu bowiem na specyfikę zagadnienia, zbiorniki takie nie będą nadawały się do wszystkich zastosowań (np. W lotnictwie – ze względu na wysoką masę).

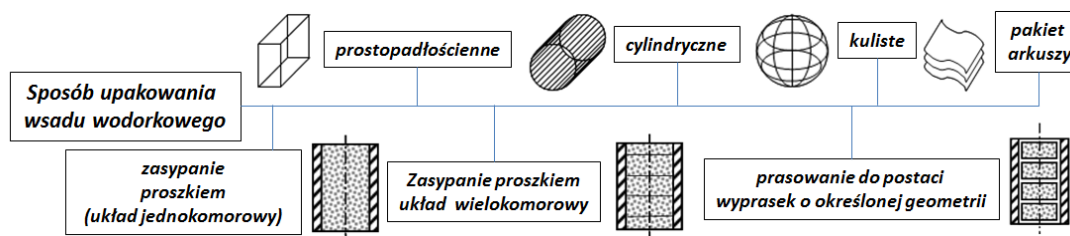
Ustalono co następuje:

- 1) Rodzaj zbiornika na wodór w którym wodór jest gromadzony w postaci wodorków metali uzależniony jest głównie od typu odbiornika wodoru.
- 2) Odbiornikami są przeważnie ogniwa paliwowe, ale mogą być również palniki i detektory wykorzystujące takie palniki oraz wodorkowe pompy ciepła.
- 3) Odbiorniki można podzielić ogólnie na stacjonarne, mobilne i przenośne.
- 4) w zależności od niezbędnej ilości wodoru oraz warunków „środowiskowych” można rozważyć rozwiązania, które umożliwiają wykorzystanie w zbiornikach wodorkowych tzw. „wodorki wysokotemperaturowe” (wodorek magnezu i pochodne, wodorki kompleksowe, alanaty, borowodorki itp.) oraz „wodorki niskotemperaturowe” (w postaci stopów typu AB, AB₂, AB₅).

Następnie przeprowadzono dogłębną analizę rozwiązań technologicznych stosowanych w budowie zbiorników wodorkowych.

Przed wszystkim stwierdzono, że w ogóle zbiorników można wyróżnić takie, które charakteryzują się pewnym wspólnymi cechami.

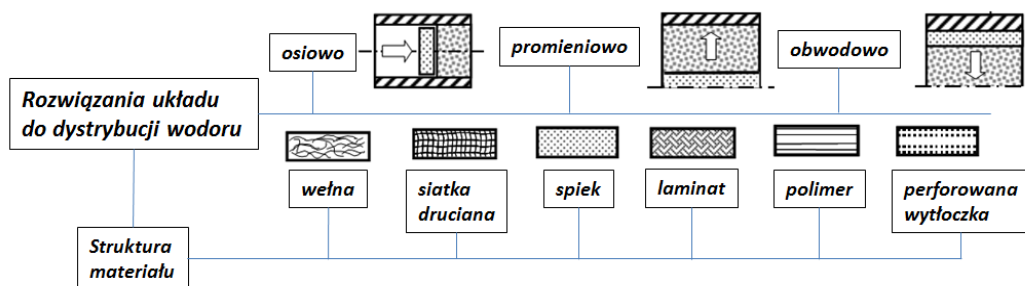
Zbiorniki można podzielić wg ich kształtu, co związane jest z przenoszeniem obciążeń mechanicznych. Rysunek 1 przedstawia rodzaje zbiorników podzielone wg kształtu oraz sposobu umieszczenia w nich wodoru. Jak widać są one wykonywane w formach dość prostych a w rzeczywistości z powodu dobrych właściwości mechanicznych oraz łatwości wykonania i użytkowania większość zbiorników jest wykonywana w postaci cylindrycznej.



Rysunek 1 Rodzaje zbiorników na wodór zgromadzony w postaci wodorków metali podzielone ze względu na kształt oraz sposób napełnienia wodorkiem.

Następnie tak wykonany zbiornik jest zasypywany luźnym proszkiem w jednej lub wielu komorach lub też napełniany wykonanymi wcześniej wypraskami.

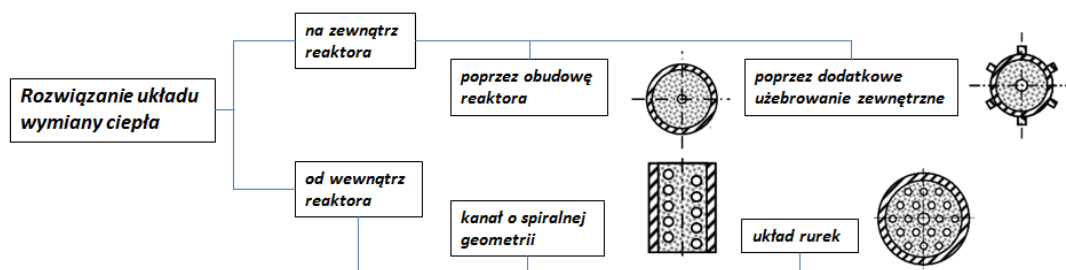
Kolejnym kryterium wg, jakiego można podzielić zbiorniki na wodór jest sposób dostarczenia wodoru do materiału wsadowego. Dystrybucja wodoru do reaktora może odbywać się w kierunku osiowym, promieniowy oraz obwodowy. Element doprowadzający (o dużej przenikalności wodorowej) w zależności od zastosowanej technologii może być wykonany w postaci wełny, siatki drucianej, spieku, laminatu, wypraski polimerowej lub perforowanej wytłoczki (np. sito). Możliwe rozwiązania przedstawia rysunek 2.



Rysunek 2 Schemat ideowy rozwiązań wykorzystywanych w zakresie dystrybucji wodoru do reaktora.

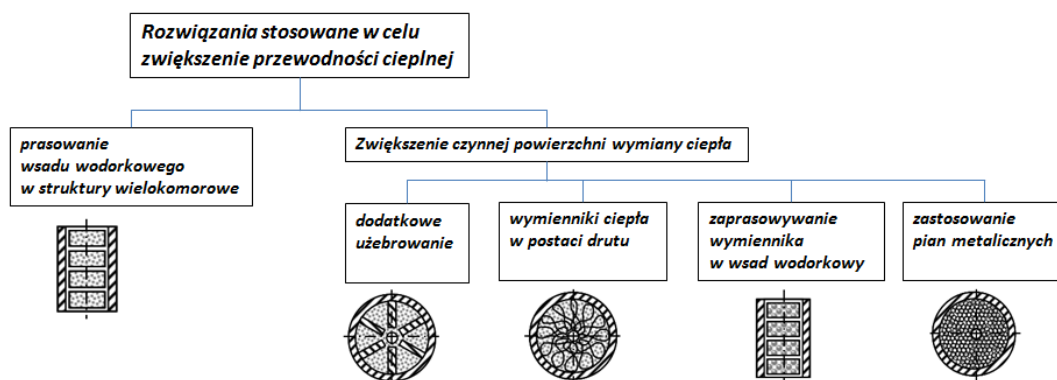
Jednym z głównych problemów konstrukcyjnych związanych z opracowaniem reaktora wodorkowego jest właściwa dystrybucja ciepła. Proces absorpcji o charakterze egzotermicznym wymaga odprowadzenia ciepła z układu i utrzymania określonej dla danego wodorku temperatury wsadu w celu zapewnienia odpowiedniej kinetyki reakcji. Z kolei proces wydzielania wodoru z wodorku ma charakter endotermiczny i wymaga doprowadzenia ciepła do układu w celu zapobiegnięcia zbyt niemu wychłodzeniu i zastopowaniu reakcji. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego stwierdzono, że temperatura wsadu wodorkowego jest regulowana za pomocą układu wymiany ciepła, który może stanowić element wewnętrzny bądź zewnętrzny reaktora. Jednym z najprostszych pod względem konstrukcyjnym rozwiązań jest odprowadzanie ciepła z reaktora poprzez jego obudowę lub poprzez zastosowanie dodatkowego uzębrowania zwiększając tym samym powierzchnię czynną poprzez którą dochodzi do wymiany ciepła. W przypadku takiego rozwiązania reaktor umieszczany jest w dodatkowym płaszczu wewnątrz którego znajduje się medium odpowiedzialne za wymianę ciepła (np. woda, olej). Drugie z rozwiązań polega na zastosowaniu dodatkowego elementu do wymiany ciepła wewnątrz reaktora. Najczęściej jest to pojedyncza rurka wykonana w postaci spirali lub układ połączonych ze sobą rurek rozmieszczonych równomiernie współosiowo względem obudowy reaktora. Przedstawione rozwiązanie charakteryzuje się większą efektywnością pod względem możliwości regulacji temperatury wsadu wodorkowego, jednakże w zależności od liczby zastosowanych elementów w znaczący sposób zmniejsza objętość reaktora.

Główne sposoby doprowadzenia i odprowadzania ciepła do reaktora i z reaktora przedstawia rysunek 3.



Rysunek 3 Schemat ideowy rozwiązań wykorzystywanych do budowy układu wymiany ciepła.

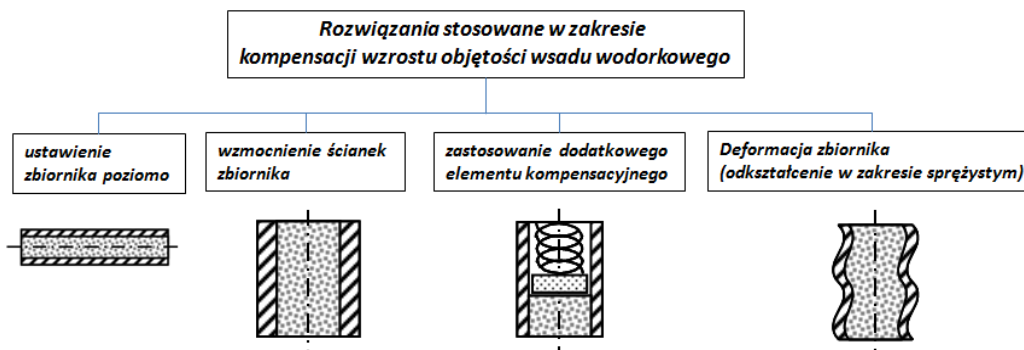
Oprócz samego rodzaju (kierunku) odprowadzenia ciepła z układu wyróżniono wiele alternatywnych sposobów pozwalających na zwiększenie wartości współczynnika przewodności cieplnej wsadu wodorkowego oraz umieszczonego wewnątrz reaktora elementu układu wymiany ciepła. Jedną z takich metod jest prasowanie proszku wodorku metalu do postaci wyprasek umieszczonych w komorach wykonanych z materiału charakteryzującego się dobrą przewodnością cieplną. Kolejną z zaproponowanych metod polega na zwiększeniu powierzchni czynnej elementu układu wymiany ciepła za pomocą dodatkowego uźebrowania. Następne z zaproponowanych rozwiązań polega na wprowadzeniu do komory zasypowej wsadu wodorkowego wymiennika ciepła w postaci drutu (wykonanego np. z miedzi, stopu aluminium, niklu). Kolejnym z opracowanych rozwiązań jest wprasowanie w strukturę wsadu wodorkowego materiału dobrze przewodzącego ciepło (np. grafit). Innym rozwiązaniem może być zastosowanie pian metalicznych o strukturze otwarcie komórkowej, wypełnionej wsadem wodorkowym w postaci proszku (rysunek 4).



Rysunek 4 Metody zwiększania przewodności cieplnej złoża wodorkowego

Kolejnym z czynników który należy uwzględnić na etapie projektowania reaktora wodorkowego jest opracowanie rozwiązania mającego na celu kompensację wzrostu objętości wsadu w trakcie cyklicznie powtarzających się procesów absorpcji oraz desorpcji. W wyniku wielokrotnego „ładowania reaktora” dochodzi do sukcesywnego rozdrabniania proszku wodorku metalu. Ustawienie reaktora w położeniu pionowym może powodować segregację proszku, co w efekcie przełoży się na zmniejszenie kinetyki reakcji chemisorpcji. W związku z powyższym sugeruje się, aby reaktor ustawiany był w położeniu poziomym (równolegle do podłoża). Uwzględniając zmianę objętości wodoru wewnątrz reaktora sugeruje się następujące rozwiązania: wzmocnienie ścianki obudowy reaktora (wykonanie obudowy o większej grubości, lub zastosowanie dodatkowego płaszcza wzmacniającego), zastosowanie dodatkowego elementu kompensacyjnego lub

wykorzystanie właściwości mechanicznych materiału z którego zbudowana jest obudowa (wysoki zakres odkształcalności w zakresie sprężystym, np. elastomer). Rysunek 5 przedstawia rozwiązania stosowane w celu skompensowania zmiany objętości wkładu wodorkowego.



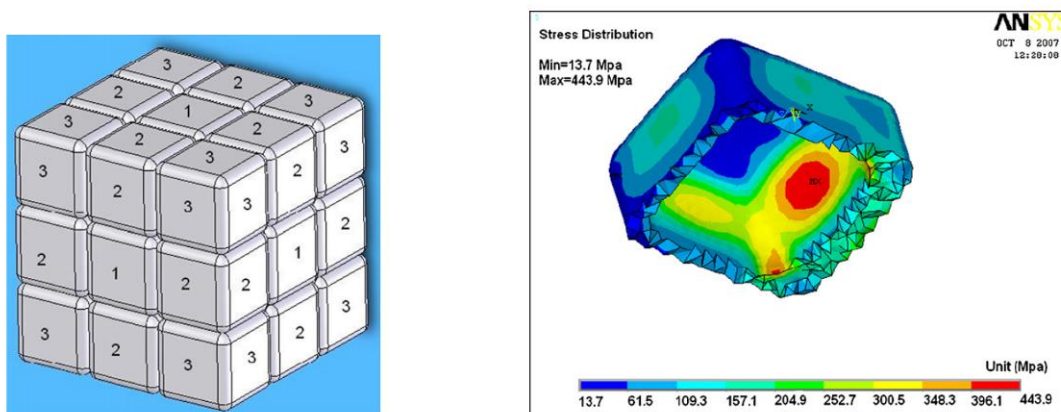
Rysunek 5 Rozwiązania stosowane w zakresie kompensacji zmiany objętości wsadu wodorkowego.

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, iż można znaleźć kilka nietypowych rozwiązań zbiorników do przechowywania wodoru. Ich nietypowość ma polegać na niebanalnej konstrukcji, dzięki której poprawiona zostaje wymiana ciepła lub też znacząco obniżona masa.

Z opublikowanych rozwiązań za zdecydowanie godne uwagi uznano następujące:

Wielokomorowy cylinder ciśnieniowy:

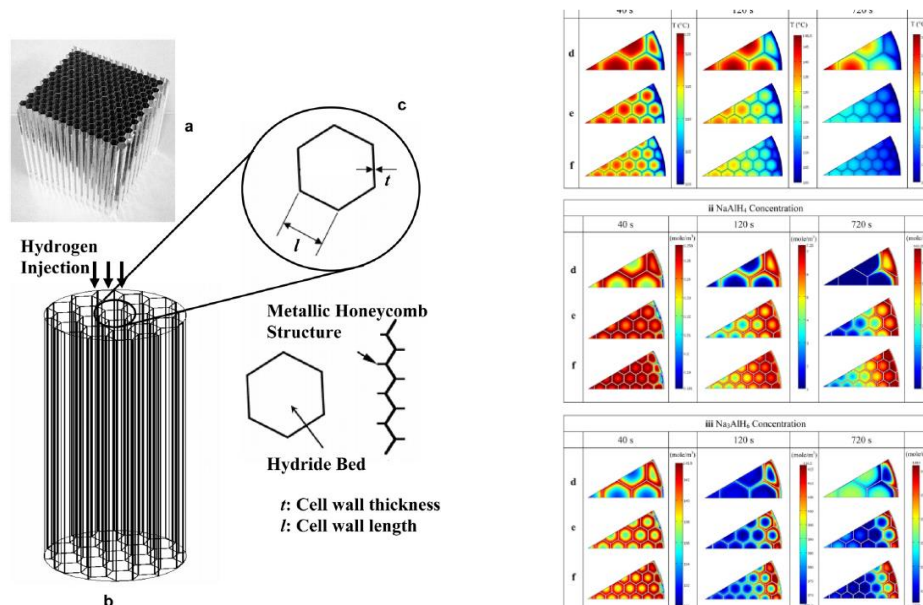
Projekt cylindra opiera się na znanej zależności, że dla zbiorników ciśnieniowych im mniejsza średnica zbiornika tym proporcjonalnie maleje grubość ścianki niezbędnej do utrzymania danego ciśnienia. Zwiększenie ilości materiału rekompensuje tutaj bezpieczeństwo (mniejszy cylinder spowoduje mniej szkód w przypadku wybuchu) oraz ewentualne wykorzystanie efektu „sąsiednich ścian” w związku z tym można uzyskać wyższą sprawność objętościową magazynowania wodoru. Jedno z możliwych przykładowych rozwiązań pokazuje rysunek 6. Co prawda w porównaniu do zbiorników cylindrycznych czy kulistych rozkład naprężeń w celach bliskich sześciennym jest znacznie gorszy, jednakże zdecydowanie polepsza się „współczynnik upakowania” poprzez uniknięcia pustych przestrzeni.



Rysunek 6 Koncepcja zbiornika wielokomorowego zrobionego z sześciennych komórek (z lewej) oraz rozkład naprężeń w pojedynczej komórce (z prawej).

Zbiornik ze strukturą plastra miodu:

Nietypowe rozwiązanie wnętrza zbiornika przedstawia. Struktura plastra miodu zastosowana jako wypełnienie zbiornika, pozwala na znaczne polepszenie transportu ciepła. Szczególnie ważne jest to w przypadku zastosowania wodorków wysokotemperaturowych, których entalpia tworzenia/rozkładu jest wysoka. Ze względu na skomplikowaną geometrię można spróbować wytworzyć taki zbiornik przy pomocy dostępnej w KZMiT technologii LENS.



Rysunek 7 Przykładowa konstrukcja zbiornika z wymiennikiem ciepła typu „plaster miodu” (z lewej). Wyniki modelowania ilości różnych fa podczas rozkładu NaAlH₄ (z prawej).

Na podstawie analizy literatury, własnych przemyśleń i wyników cząstkowych innych uczestników projektu stwierdzono, że możliwe jest przynajmniej kilka rozwiązań technicznych, które warto rozważyć. Również na podstawie informacji cząstkowych przyjęto wstępne założenie, że zbiornik będzie wykorzystywał wodorki niskotemperaturowe. Stwierdzono również, że największym wyzwaniem w tego rodzaju zbiorniku jest wymiana cieplna. Pod rozważę wzięto następujące możliwości:

Zbiorniki chłodzone/grzane pasywnie. Zbiorniki, które nie posiadają żadnego aktywnego systemu chłodzenia czy grzania.

- zbiornik cylindryczny z nasypanym luźno proszkiem
- zbiornik cylindryczny napełniony sprasowanym kompozytem wodorek+materiał dobrze przewodzący ciepło
- zbiornik cylindryczny z wkładką/wkładkami przewodzącymi ciepło wypełniony wypraskami z materiału absorbującego wodór.

Zbiorniki chłodzone/ grzane aktywnie. Zbiorniki, które posiadają aktywny system chłodzenia lub grzania lub grzania i chłodzenia jednocześnie.

- zbiornik żebrowany z wentylatorem chłodzony /grzany powietrzem
- zbiornik z płaszczem wodnym chłodzony i grzany przepływowo

Zbiorniki z odzyskiem ciepła reakcji. Zbiorniki, które posiadają dodatkowy materiał służący do magazynowania ciepła wytwarzanego podczas syntezy wodorku.

- zbiornik z płaszczem wypełniony niskotopliwym stopem

- zbiornik z płaszczem wypełniony materiałem niemetalicznym magazynującym ciepło poprzez topnienie/krzepnięcie
- zbiornik wypełniony wodorkiem zmieszany bezpośrednio z niemetalicznym materiałem przechowującym ciepło
- zbiornik z płaszczem wypełniony materiałem magazynującym ciepło w postaci uwodnienia/odwodnienia hydratów

Zbiorniki wykonywane metodą rapid manufacturing. Zbiorniki, wykonane metodą LENS.

- zbiornik wykonany z jednego materiału
- zbiornik wielomateriałowy
- zbiornik z „wdrukowanym” stopem przechowującym wodór

Zbiorniki wykonywane metodą rapid prototyping (FDM). Zbiorniki, drukowane z polimerów.

- Zbiornik drukowany z /polimeru ABS bez dodatkowych wzmocnień
- Hybrydowy zbiornik metaliczno-polimerowy z wbudowanymi ciepłowodami

Zbiorniki ekonomiczne. Zbiorniki wykonane bardzo niewielkim kosztem, z ogólnie odstępných i bardzo tanich materiałów.

- zbiornik wykonany z butelki PET
- zbiornik wykonany z butelki PET wzmocnionej taśmą zbrojoną
- zbiornik wykonany z butelki PET wzmocnionej kompozytem z włóknem węglowym

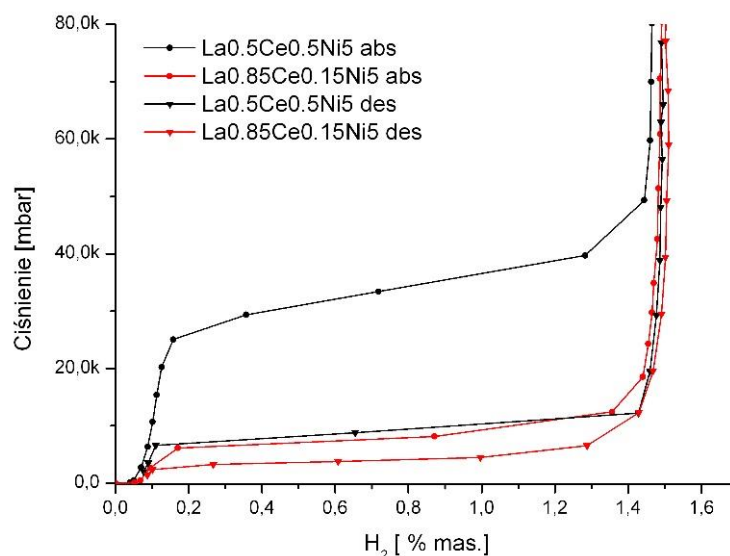
Na podstawie przemysłów oraz dyskusji z innymi wykonawcami projektu ustalono, że każdy z wymienionych typów zbiornika jest teoretycznie możliwy do zbudowania w naszych warunkach. Jednocześnie uznano, że zbiorniki klasyczne, chłodzone pasywnie są wykonywane przez wiele zespołów i pozostają one w obszarze najmniejszego zainteresowania. Poszczególne rozwiązania mogą również być stosowane w zależności od gabarytów docelowych urządzenia, gdyż niektórych rozwiązań nie da się zastosować w małej skali.

Dobór i badania materiałów absorbujących możliwych do zastosowania w zbiorniku do przechowywania wodoru oraz technik ich wytwarzania (dr hab. inż. Jerzy Bystrzycki, mgr inż. Izabela Kunce, mgr inż. Katarzyna Witek)

Na podstawie analizy literatury stwierdzono, że w warunkach projektu (ograniczony czas i niewielki zespół) stworzenie zbiornika do przechowywania wodoru opartego na wodorkach tzw. wysokotemperaturowych jest nierealne. Większość z tych materiałów charakteryzuje się bardzo wysokim ciepłem przemiany, a dodatkowo wysoką reaktywnością chemiczną w stanie zarówno nawodorowanym jak i zdesorbowanym. W skali świata jest niewiele przypadków zbudowania działającego zbiornika na wodór opartego na takich wodorkach i zawsze wiązało się to z dużym zaangażowaniem znacznie liczniejszych zespołów przez okres kilku lat a niekiedy nawet tworzone były firmy typu „spin off”.

Po długotrwałych dyskusjach, analizach i rozważaniach, zdecydowano, że spośród wielu obecnie znanych materiałów tzw. niskotemperaturowych w budowanym w ramach projektu zbiorniku na wodór zostanie wykorzystany jeden z najlepiej znanych, wykorzystywanych powszechnie związek międzymetaliczny LaNi₅ (oraz jego analogi z dodatkiem Ceru charakteryzujące się praktycznie taką samą pojemnością a innym ciśnieniem równowagowym). Lantanek niklu charakteryzuje się co prawda jedną z najmniejszych wagowych ilości gromadzonego wodoru (1,4%), jednakże jego charakterystyka oraz przede wszystkim powszechność i niska cena (w Chinach) jest decydująca, jeśli mamy myśleć o zbiorniku zawierającym kilka, kilkanaście lub kilkadziesiąt kilogramów.

Próbną partię LaNi_5 oraz $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$ (dla $x=0.15$ i 0.5) zakupiono w firmie Whole win materials (Chiny). Przeprowadzono badanie wpływu zawartości ceru na ciśnienie równowagowe absorpcji i desorpcji wodoru przez te związki. Otrzymane wyniki przedstawia rysunek 8. Jak można zauważyć, zwiększenie ilości ceru w związku kosztem lantanu powoduje podwyższenie ciśnienia równowagowego oraz zwiększenie szerokości pętli histerezy pomiędzy absorpcją i desorpcją.



Rysunek 8 Izotermy absorpcji i desorpcji wodoru przez związki La-Ce-Ni.

Podsumowanie otrzymanych wyników zawiera tabela 2.

Tabela 2 Wartości ciśnień równowagowych absorpcji i desorpcji wodoru przez fazy La-Ce-Ni.

MATERIAŁ	ciśnienie równowagowe absorpcji H_2 w 30°C	ciśnienie równowagowe desorpcji H_2 30°C
	[bar]	
LaNi_5^*	2.84	1.94
$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}_5$	6.23 - 12.39	12.26 - 2.39
$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$	25.16 - 48.68	12.09 - 6.78
* wartość obliczona na podstawie krzywej van't Hoffa dla 303K [12]		

Uzyskane rezultaty pozwoliły również stwierdzić, że badane materiały charakteryzują się pojemnością wodoru zgodną z teoretyczną, czyli ich jakość jest dostatecznie dobra, pomimo chińskiego pochodzenia.

Przy wyborze materiału nie bez znaczenia była również cena materiału. Przemysłowe ilości, przemysłowej jakości lantanu niklu można kupić w Chinach po około 30 USD za kilogram, w Europie cena jest o wiele wyższa.

W ramach prac prowadzonych w projekcie analizowano też możliwość samodzielnego wytwarzania LaNi_5 . Okazało się, że można go wytwarzać kilkoma metodami (mechaniczną syntezą, syntezą spaleniową, reakcją chemiczną) jednakże klasyczne topienie połączone

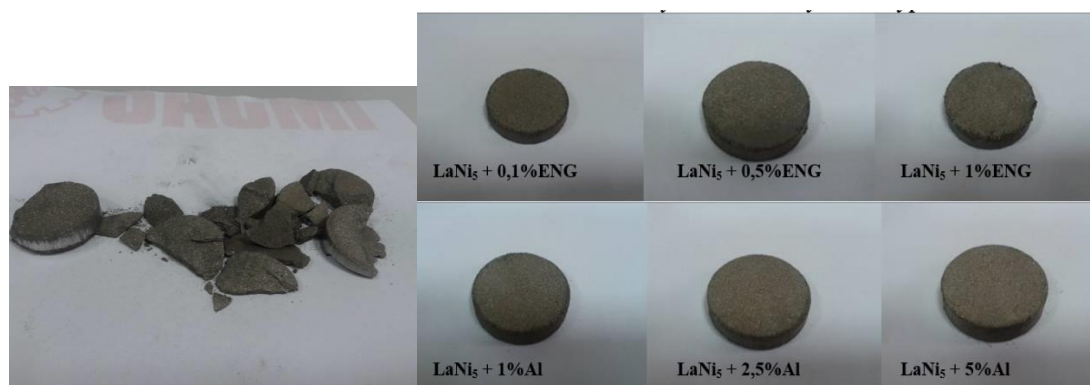
z homogenizacją. Stwierdzono, że samodzielne wytwarzanie jest całkowicie nieopłacalne ze względu na gigantyczny koszt materiałów wsadowych w porównaniu z Chińskim gotowym produktem.

Ze względu na chęć uzyskania jak największego upakowania wodorku w zbiorniku zmierzono gęstość nasypową poszczególnych proszków. Następnie przeprowadzono procedurę zagęszczania przy pomocy ultradźwięków. Uzyskano wysokie wartości gęstości proszków (od 5-8g/cm³). Wyniki pomiarów podsumowuje tabela 3.

Tabela 3 Tabela pokazująca gęstości nasypowe i z zagęszczeniem proszków La-Ni-Ce.

Materiał	Masa proszku [g]	Gęstość nasypowa [g/cm ³]	Objętość proszku z usadem [cm ³]	Gęstość z usadem [g/cm ³]
LaNi ₅	36,414	3,641	7,400	4,921
	36,956	3,696	7,200	5,133
	36,876	3,688	7,300	5,052
		$\bar{x} = 3,675$		$\bar{x} = 5,035$
La _{0,5} Ce _{0,5} Ni ₅	38,877	3,888	7,600	5,115
	39,668	3,967	7,600	5,219
	38,993	3,899	7,600	5,131
		$\bar{x} = 3,918$		$\bar{x} = 5,155$
La _{0,85} Ce _{0,15} Ni ₅	69,077	6,908	8,200	8,424
	45,255	4,526	8,500	5,324
	45,345	4,535	8,200	5,530
		$\bar{x} = 5,323$		$\bar{x} = 6,426$

Ponieważ luźno nasypany lub nawet zagęszczony proszek zawsze posiada mniejszą gęstość niż wypraska postanowiono sprawdzić czy można skutecznie skompaktować te materiały. Skompaktowanie poprawiłoby również przewodność cieplną materiału oraz umożliwiło łatwe załadownię do zbiornika w postaci wyprasek o stałych rozmiarach.



Rysunek 9 Wypraska LaNi₅ wytworzona przy ciśnieniu prasowania 100 MPa (z lewej) oraz wypraski otrzymane przy ciśnieniu prasowania 300 MPa z dodatkami poprawiającymi spójność i przewodność cieplną (expanded natural graphite oraz aluminium) (z prawej).

Rysunek 9 przedstawia wynik jednoosiowego prasowania proszków LaNi_5 . Prasowanie z ciśnieniem 100MPa nie przyniosło oczekiwanego rezultatu, próbka uległa rozsypaniu po wyjęciu z matrycy. Prasowanie z ciśnieniem 300MPa pozwoliło na uzyskanie spójnych wyprasek. Dodatkowo stwierdzono, że niewielki dodatek aluminium powoduje podwyższenie właściwości mechanicznych wyprasek. Można również przypuszczać, że spowoduje on znaczną poprawę przewodności cieplnej takiej wypraski, ze względu na wysoką przewodność cieplną aluminium.

Gospodarka cieplna zbiornika (badania prowadzili prof. dr hab. inż. Andrzej Panas, Paulina Kuziora)

Ze względu na kluczową rolę, jaką zjawiska termodynamiczne odgrywają w kształtowaniu procesów absorpcji wodoru w substancjach skondensowanych, literatura poświęcona temu zagadnieniu jest bardzo obszerna. Bibliografia problemu charakteryzuje się jednocześnie dużym rozproszeniem. Przystępując do realizacji zadania zdecydowano się zatem na arbitralne przyjęcie kryteriów wyszukiwania i analizy pozyskanych publikacji. Kryteria wyszukiwania ustalono mając na uwadze sformułowane wstępnie założenia projektu badawczo-konstrukcyjnego dotyczącego wodorkowego magazynu – zasobnika wodoru. Zgodnie z tymi założeniami zasobnik wodorkowy:

- powinien być w stanie zasilić ogniwo paliwowe o mocy rzędu pojedynczych kilowatów,
- powinien spełniać kryteria niskotemperaturowych warunków absorpcji i desorpcji wodoru,
- w jak największym stopniu powinien spełniać kryteria oszczędności energii,
- powinien charakteryzować się cechami użytkowymi pozwalającymi na jego wykorzystanie w warunkach poza laboratoryjnych.

Narzucone powyżej wymagania, łącznie z warunkami ekonomicznie uzasadnionego wyboru materiału do magazynowania wodoru, doprowadziły do wstępnego wyboru LaNi_5 jako medium magazynującego

Po przeanalizowaniu literatury tematu można sformułować następujące wnioski:

- w żadnym z rozważanych przypadków nie podjęto próby przeprowadzenia analizy systemowej z uwzględnieniem globalnych parametrów podukładów,
- rozważania dotyczą głównie problemów natury techniczno-konstrukcyjnych i obejmują zagadnienia wymiany ciepła
- w żadnej z prac nie podjęto próby oceny efektów ekonomicznych.

Informacje zawarte w poddanych analizie publikacjach nie dają podstawy do jednoznacznego zweryfikowania założeń niniejszego projektu dotyczących pomysłu gromadzenia energii w dodatkowym zasobniku wykorzystującym ciepło przemian fazowych oraz pomysłu wykorzystania ciepła wydzielanego w ogniwie paliwowym. Za celowe należy zatem uznać podjęcie próby sporządzenia bilansu systemowego.

Nawet przy pominięciu zagadnień związanych z gospodarowaniem i przekazywaniem energii w skali całego systemu problem wymiany ciepła w jednym tylko jego elemencie - wodorkowym zasobniku wodoru – jest bardzo złożony. Wynika to z faktu nakładania się efektów i sprzęgania procesów składowych, kształtujących procesy absorpcji i desorpcji wodoru oraz utrzymywania zasobnika w gotowości. Właśnie z powodu występowania sprzężeń analizy zagadnienia nie daje się zamknąć w obszarze jednego szczególnego obszaru zagadnień cząstkowych. Trudno jest również rozdzielenie problemu na niezależne zagadnienia składowe.

Z najważniejszych procesów składowych magazynowania wodoru w zasobnikach wodorkowych wymienić należy:

- zjawiska przemian fazowych, będących w zasadzie reakcjami chemicznymi, związanych z tworzeniem wodorków podczas absorpcji wodoru i ich rozkładem podczas uwalniania wodoru,
- procesy złożonej i sprzężonej wymiany ciepła przy odbieraniu ciepła w procesie absorpcji oraz odbieraniu przy desorpcji, jak również wymian ciepłą związaną z magazynowaniem energii „odpadowej” procesu adsorpcji do późniejszego jej wykorzystania,
- procesy dyfuzji wodoru w materii skondensowanej i bezpośredniego jego przepływu w strukturze porowatej,
- zjawiska odkształceń sprężystych, plastycznych a także pękania złożeń i materiałów konstrukcyjnych zasobnika,
- zjawiska agresywnego oddziaływania wodoru na materiały konstrukcyjne zasobnika.

W większości publikacji dotyczących analizowanego zagadnienia pomijany jest wkład zjawisk radiacyjnych oraz pomniejszany wkład konwekcji, którą ogranicza się tylko do czynnika gazowego. Podstawowym uzasadnieniem dla pominięcia promieniowania jest niskotemperaturowość procesu. Nie dotyczy to wszystkich rozważanych substancji absorbujących wodór. Natomiast pominięcie unoszenia w przypadku syfkiego złoża wodorkowego może stanowić istotne przeoczenie.

Wynikiem przeglądu literatury jest również rozpoznanie jeszcze jednego zjawiska, mogącego mieć duży wpływ na przebieg procesu adsorpcji wodoru – zjawiska zmniejszania przepuszczalności wodoru gazowego w wyniku zagęszczania (konsolidacji) materiału złoża wodorkowego. Mamy tutaj do czynienia z przeciwstawnymi wymaganiami: dużej przewodności cieplnej łączonej z dużą pojemnością i dużej przepuszczalności medium gazowego. Zagęszczanie, poprawiając przewodność oraz zwiększając stopień upakowania, pogarsza przepuszczalność złoża i zwiększa czas potrzebny do zaadsorbowania wodoru. Złoża zagęszczone są również bardziej podatne na fragmentację. Samo spękanie nie jest niebezpieczne jako zjawisko mechaniczne, ma jednak duży wpływ na zmianę parametrów przewodności ciepła.

Podczas realizacji niniejszego projektu zasadne jest zatem przeprowadzenie analizy zjawisk cząstkowych i określenie ich udziałów w procesie eksploatacji konkretnego złoża wodorkowego LaNi_5 . Należy przy tym uwzględnić założone warunki eksploatacji zasobnika oraz rozważyć różne rozwiązania konstrukcyjne zasobnika i wymiennika ciepła. Z punktu widzenia projektowania instalacji pilotażowej ważne jest również określenie zasadności zagęszczania materiału złoża.

Jako jedno z rozwiązań konstrukcyjnych proponowanych w ramach budowy zbiornika, było zastosowanie magazynowania ciepła wytwarzanego podczas napełniania zbiornika i odzyskania go w czasie gdy byłoby potrzebne do jego podgrzania podczas desorpcji. Umożliwiłoby to znaczne oszczędności energetyczne i zwiększyło znacznie sprawność całego układu. Do tego celu zaplanowano użycie materiałów magazynujących ciepło (przeważanie w postaci przemiany (topnienie/krystalizacja)).

Postanowiono zatem wytypować szereg materiałów, których temperatury topnienia są w zakresie pracy potencjalnych materiałów magazynujących wodór.

Na podstawie analizy literatury, biorąc pod uwagę również cenę, dostępności, temperaturę pracy oraz ciepło przemiany, wytypowano 5 substancji (tabela 4) które można z powodzeniem zastosować do magazynowania ciepła reakcji uwodornienia LaNi_5 i jego analogów modyfikowanych cerem.

Tabela 4 Właściwości wytypowanych materiałów magazynujących ciepło.

PCM	Nazwa	Typ produktu	Temp. topnienia [°C]	Ciepło przemiany [kJ/kg]
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sodu tiosiarczan 5 hydrat	Sól uwodniona (hydrat)	48.5	210
$\text{C}_{45}\text{H}_{86}\text{O}_6$	Trimirystyna (trójgliceryd kwasu mirystynowego)	Związek organiczny (ester)	54-57	201-213
$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	Tetrakozan	Parafina (alkan)	50.6	255
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	Kwas palmitynowy	Kwas tłuszczowy	61.8	212
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Acetamid	Amid	82	266

Przeprowadzona badania z użyciem skaningowego kalorymetru różnicowego w celu wyznaczenia ilości energii, którą każdy z materiałów musi pochłonąć aby uległ stopieniu. Oprócz materiałów wykazanych w powyższej tabeli zbadano również różne glikole polietylenowe, które nie były brane pod uwagę w początkowych rozważaniach, lecz ze względu na ich dostępność oraz niską cenę postanowiono się nimi zainteresować.

W wariancie zbiornika z odzyskiem ciepła, kluczową rolę decydującą o tym czy odzysk ciepła ma sens, oprócz samej efektywności procesu, ma również kwestia wzrostu masy układu na skutek wprowadzenia dodatkowego materiału. Na podstawie pomiarów ciepła przemiany (topnienie i krystalizacja) oraz znanej z literatury energii przemiany $\text{LaNi}_5 \rightarrow \text{LaNi}_5\text{H}_6$ obliczono ilość materiału przechowującego ciepło, który byłby niezbędny do zaabsorbowania ciepła wydzielonego podczas tworzenia wodorku.

Wyniki obliczeń przedstawia tabela 5. Jak widać każdy z użytych materiałów ma ciepło przemiany podobne do ciepła przemiany lantanku niklu w wodorek, co skutkuje wynikiem zbliżonym do 1 kg związku na 1 kg wodorku. Oznacza to prawie dwukrotny wzrost masy układu.

Tabela 5 Obliczone ilości materiału przechowującego ciepło niezbędne do zmagazynowania ciepła wydzielonego przez 1 kg LaNi_5 poddanego wodorowaniu.

Nazwa związku	Kwas palmitynowy	Kwas stearynowy	Glikol polietylenowy 6000	Glikol polietylenowy 4000	Tiosiarczan an sodu	Glikol polietylenowy 20 000	Glikol polietylenowy 8000
Szacowana na niezbędną ilość związku	1,037 kg	1,192 kg	1,130 kg	1,200 kg	1,162 kg	1,184 kg	1,142 kg

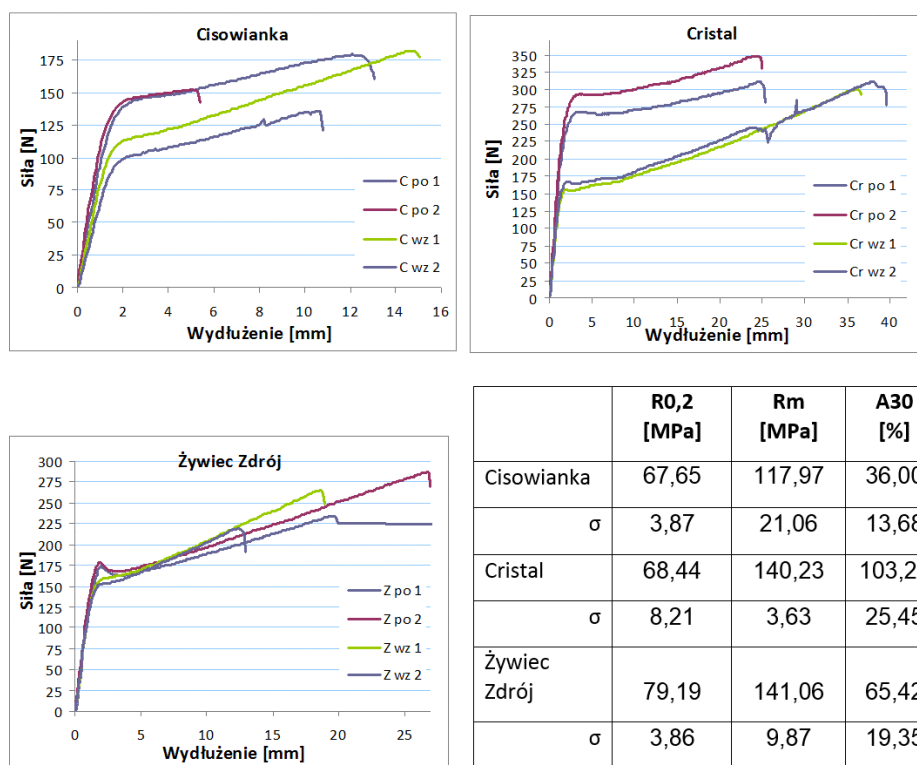
Dodatkowo stwierdzono, że zastosowanie materiału przechowującego ciepło miałoby sens tylko przy zastosowaniu dobrej izolacji, co znowu zwiększyłoby masę układu oraz mogło być stosowane w przypadkach gdy napełnianie i opróżnianie zbiornika z wodorem odbywałoby się w niedługich

odstępach czasu. Jedynym związkiem, który mógłby być wykorzystany bez wspomnianych obostrzeń jest tiosiarczan sodowy, który ma zdolność bardzo łatwego przechłodzenia się, czyli można go schłodzić do temperatury pokojowej bez krystalizacji. W związku z tym można przez dłuższy czas „przechowywać” energię przemiany w przechłodzonej cieczy a następnie gdy zajdzie potrzeba wywołać krystalizację i wydzielanie ciepła. To jednak rozwiązanie byłoby znowu ograniczone w zastosowaniu tylko do urządzeń stacjonarnych, gdyż krystalizację tiosiarczanu można wywołać np. poprzez wstrząs.

Właściwości wytrzymałościowe materiałów na zbiornik (badania prowadziła mgr inż. Katarzyna Witek)

Na podstawie analiz jako jedną z koncepcji budowy zbiornika rozważano stworzenie go z ogólnie dostępnej na rynku butelki PET, która w przeciwieństwie do szeroko stosowanych stali austenitycznych charakteryzowałaby się bardzo niską masą samego zbiornika. Nie znana jednak była wytrzymałość takiej butelki na ciśnienie. W związku z tym podjęto próbę oszacowania wytrzymałości takiej butelki na podstawie pomiarów wytrzymałości na rozciąganie materiału z którego została zrobiona a następnie obliczeniu teoretycznego ciśnienia rozrywającego.

Przeprowadzono szereg prób wytrzymałościowych na materiałach z różnych butelek z użyciem próbek wycinanych w różnych kierunkach. Wyniki próby rozciągania i obliczone na jej podstawie parametry wytrzymałościowe przedstawia rysunek 10.



Rysunek 10 Krzywe rozciągania oraz parametry wytrzymałościowe uzyskane dla tworzywa PET z butelek.

Na podstawie uzyskanych wyników przeprowadzono obliczenia wytrzymałościowe, na podstawie których stwierdzono, że ciśnienie rozrywające butelkę (o pojemności 0,5 dm³) jest zbliżone do 1 MPa. W związku z bardzo niewielką masą takowej butelki i znaczną ilością materiału wodorkowego jaki można w niej zmieścić, wstępnie uznano ją za możliwą do użycia jako ekstremalnie ekonomiczną wersję zbiornika na wodór.

Wytwarzanie metodą LENS (badania prowadziła Agata Olejarczyk)

W fazie wstępnej planowania podtematu 4.6. stwierdzono, że być może technologia LENS będzie się bardzo dobrze nadawała do wytwarzania zbiorników lub przynajmniej niektórych elementów na zbiorniki do magazynowania wodoru. Jest to spowodowane przede wszystkim możliwością budowania cienkościennych struktur o rozbudowanej powierzchni i skomplikowanej geometrii oraz możliwością nietypowego łączenia różnych materiałów w sposób niemożliwy do wykonania tradycyjnymi technologiami.

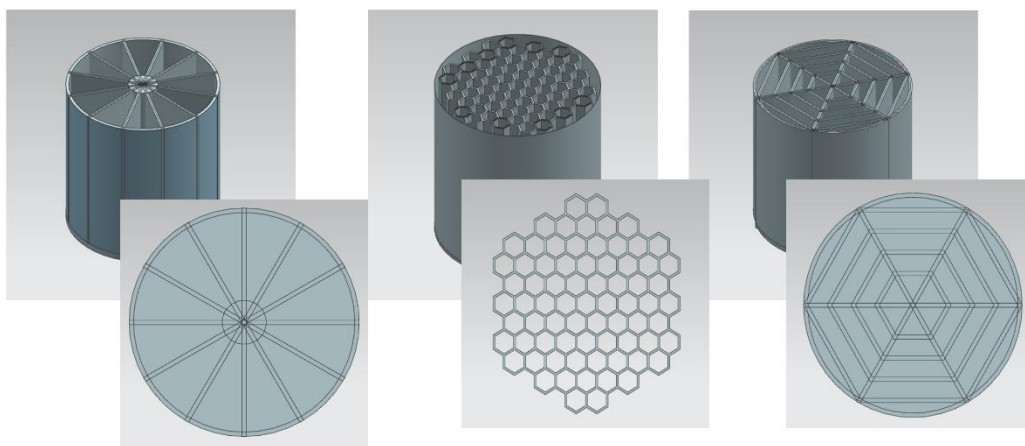
Należało przede wszystkim sprawdzić, czy teoretycznie możliwe do wykonania elementy bimetaliczne są w możliwe do wykonania w praktyce.

Należało również zaproponować kształty zbiorników na wodór, które byłyby korzystne z punktu widzenia wymiany ciepła z otoczeniem a jednocześnie niewykonalne metodami klasycznymi lub ich wykonanie tymi metodami byłoby nieopłacalne przy produkcji małoseryjnej lub jednostkowej.

W końcu, należało przeprowadzić obliczenia wytrzymałościowe, które pozwoliłyby sprawdzić, czy cienkościennie struktury wykonane ze stopów konstrukcyjnych są w stanie przenieść żądane ciśnienie.

W wyniku prowadzonych testów oprogramowania CAD/CAM dostarczonego z urządzeniem LENS, stwierdzono, że w połączeniu z ręcznym programowaniem możliwe jest wykonanie elementów z dwóch różnych materiałów. Przy czym założeniem było, iż jeden materiał ma przenosić skutecznie obciążenia mechaniczne wywołane ciśnieniem gazu, natomiast drugi umożliwiać skuteczny transport ciepła.

Rysunek 11 przedstawia zaproponowane wstępnie warianty zbiornika, które wydają się być korzystne z punktu widzenia przenoszenia obciążeń mechanicznych oraz transportu ciepła. Jednocześnie struktury takie są ciężkie lub bardzo kosztowne do wykonania klasycznymi metodami a wykonanie ich techniką LENS nie powinno stanowić problemu.



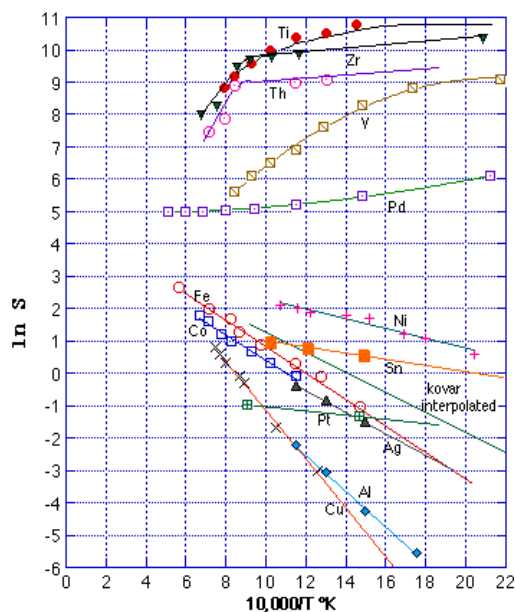
Rysunek 11 Zaproponowane warianty zbiorników na wodór możliwe do wykonania techniką LENS.

W ostatnim etapie badań przeprowadzono obliczenia wytrzymałościowe, które wykazały, że przy założonej średnicy zewnętrznej zbiornika wynoszącej 50 mm, grubość ścianki wykonywanej przy jednym przebiegu głowicy lasera będzie przy odpowiednim doborze parametrów wystarczająca aby zbiornik był w stanie wytrzymać założone ciśnienie 20 bar , przy uwzględnieniu współczynnika bezpieczeństwa na poziomie $\eta=3$.

Dobór i badania materiałów konstrukcyjnych (badania prowadzili mgr inż. Izabela Kunce i mgr inż. Sławomir Dyjak)

Na podstawie przeprowadzonych dyskusji wstępnej analizy literatury stwierdzono, że należy podążać dwiema drogami jeśli chodzi o materiał konstrukcyjny do budowy zbiornika wodorowego. Ze względu na wysoką masę i niską przewodność cieplną zrezygnowano z najpopularniejszego materiału czyli austenitycznej stali kwasoodpornej (Ni-Cr). Postanowiono skupić się na konstrukcyjnych stopach aluminium oraz materiałach polimerowych.

Analiza literatury wykazała, że czyste aluminium ma jeden z mniejszych współczynników dyfuzji wodoru (rysunek 12a), jednakże oczywiście charakteryzuje się niskimi właściwościami wytrzymałościowymi. Spośród dostępnych stopów, jako potencjalnie najlepsze do zastosowania na konstrukcję zbiornika na wodór wytypowano stopy 6061 i 6063.



a)

b)

Lp.	Właściwość	PET	POM
1.	Temperaturowy zakres pracy [°C]	-60 do 170 (-40 do 119) [3]	-45 do 95 [1]
2.	Gęstość [g/cm³]	1,34	1,41 [1]
3.	Współczynnik rozszerzalności cieplnej [x10⁻⁵ K⁻¹]	20-80	-
4.	Temperatura topnienia [°C]	250	165 [1]
5.	Ciepło właściwe [J·K⁻¹·kg⁻¹]	1200-1350	1500 [6]
6.	Przewodnictwo właściwe [W/mK]	0,15-0,24	0,23 [1]
7.	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	55-75 (w temp. 25°C)	61 (w temp. 25 °C) 29 (w temp. 95 °C) [1]
8.	Współczynnik dyfuzji wodoru [10⁻¹⁵ cm²(STP)·cm⁻²·s⁻¹·cmHg] [4]	od 0,39 do 0,82 [2]	0,02 [2]
9.	Przewodność cieplna [W·m⁻¹·K⁻¹]	0,15 – 0,40	0,20-0,30

Rysunek 12 Rozpuszczalność wodoru w czystych metalach scc/100g pod ciśnieniem 1 bar (a). Właściwości tworzyw sztucznych PET i POM.

Rozważano również użycie polimerów jako materiałów na obudowę zbiornika, ze względu na ich niski koszt, dostępność oraz wysoką wytrzymałość właściwą. Polimer użyty do tego celu, powinien charakteryzować się możliwie dużą masą cząsteczkową. Po wstępnej analizie literatury skupiono się na dwóch materiałach:

- **PET**, Poli(tereftalan etylenu) - (C₁₀H₈O₄)_n

- **POM**, (Polioksymetylen) (COH₂)_n

Ich właściwości przedstawia rysunek 12b. Zarówno PET jak i POM spełnia kryteria wytrzymałościowe, temperatury pracy, jak również charakteryzuje się niski współczynnikiem dyfuzji wodoru. Kwestia wyboru zostanie zatem prawdopodobnie rozwiązana w oparciu o dostępność cenę i tym podobne cechy danego materiału.

Bezpieczeństwo pracy z materiałami wodorowymi (badania prowadził mgr inż. Sławomir Dyjak)

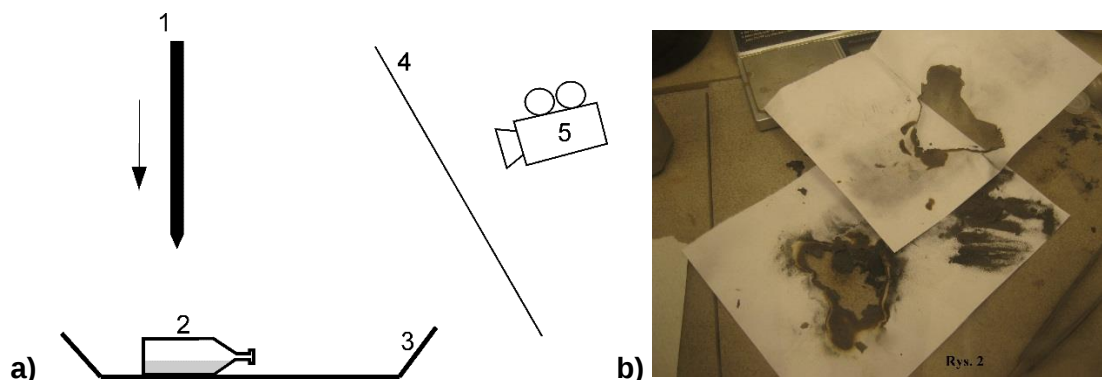
Bezpieczeństwo użytkowania zbiorników na wodór jest absolutnie priorytetowym zagadnieniem. Bez możliwości bezpiecznego użytkowania, koncepcja wykonania zbiornika na wodór w stanie stałym traci sens.

Zagadnienie bezpieczeństwa zbiornika na wodór można rozpatrywać przynajmniej na dwa sposoby.

Pierwszym ważnym aspektem jest bezpieczeństwo związane z wytrzymałością materiału z którego zrobiony jest zbiornik, odpornością na wodór, korozję, cykle cieplne, podwyższoną temperaturę, oddziaływanie środowiska zewnętrznego. Jest to zagadnienie ważne ze względu na fakt, iż wodór w zbiorniku znajduje się pod ciśnieniem. Niekontrolowane zniszczenie powłoki zbiornika może zatem spowodować wybuch urządzenia pod ciśnieniem. W związku z tym, analiza literatury wykazała, że najbezpieczniejszym materiałem będzie tutaj stal austenityczna chromowo niklowa typu np. 316 L. Z powodów wspomnianych wcześniej nie będzie ona jednak zastosowana jako materiał na obudowę zbiornika.

Drugim ważnym zagadnieniem które należy poruszyć jest reaktywność zastosowanego wewnątrz zbiornika proszku. Proszek po ewentualnym rozszczelnieniu zbiornika może się zapalić ze względu na jego bardzo wysokie rozdrobnienie, może być toksyczny dla człowieka oraz wodór wydzielający się z niego może reagować z otoczeniem. Zaplanowano zatem próby symulujące rozszczelnienie zbiornika z nawodorowanym proszkiem LaNi₅ (który prawdopodobnie zostanie użyty jako materiał absorbujący wodór) w atmosferze powietrza.

Schemat stanowiska do obserwacji efektów rozszczelnienia pojemnika z LaNi₅H₆ przedstawia rysunek 13a. Niestety nie doszło do przeprowadzenia eksperymentu, ponieważ podczas przesypywania materiału z reaktora do kapsuły (w atmosferze gazu obojętnego), LaNi₅H₆ najwyraźniej przereagował z celulozą będącą głównym składnikiem papieru.



Rysunek 13 Schemat stanowiska do rozszczelniania proszku w atmosferze powietrza (a) 1- metalowy pręt mający stłuc szklaną kapsułę, 2- kapsuła z LaNi₅H₆, 3- stalowa taca, 4 – szyba ochronna, 5- kamera rejestrująca eksperyment.. Efekt oddziaływania nawodorowanego LaNi₅ na papier (b).

Ten przypadkowo uzyskany efekt spowodował konieczność jeszcze dokładniejszego zbadania właściwości LaNi₅ szczególnie w stanie nawodorowanym. Wygląda bowiem na to, iż wodór atomowy wydzielający się z materiału jest bardzo reaktywny i może reagować nawet w atmosferze obojętnej z wieloma substancjami podatnymi na redukcję.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w IV kwartale wytypowano perspektywiczne typy zbiorników które mogą być zbudowane w ramach projektu, wytypowano materiał wodorkowy oraz materiały konstrukcyjne. Zbadano rynek pod względem dostępności ogniw paliwowych i materiałów wodorkowych. Prowadzone są badania nad bezpieczeństwem użytkowania wodorku.

W przyszłym kwartale zostanie wytypowany konkretny rodzaj zbiornika, powstanie jego wstępny projekt oraz koncepcja układu, który będzie on zasiliał.

18. I KWARTAŁ 2014

Celem prac prowadzonych w ramach tematu I kwartale 2014 roku było sprawdzenie właściwości materiałów oraz niektórych rozwiązań technologicznych zaproponowanych w poprzednim kwartale.

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych (związanych bezpośrednio z problemami występującymi podczas projektowania takiego wkładu wodorkowego) oraz osób przypisanych do tych obszarów przedstawia tabela 1. Jednocześnie należy zaznaczyć, iż w tym kwartale nie prowadzono badań w ramach wszystkich wyszczególnionych obszarów badawczych oraz nie wszystkie osoby potencjalnie zaangażowane w dany obszar w ramach każdego z nich pracowały

Tabela 6 Zestawienie roboczych obszarów badawczych w ramach tematu IV

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Dobór i badania materiałów wodorkowych	M. Polański I. Kunce K. Witek M. Michalska-Domańska
„Gospodarka cieplna” wkładu	Prof. A. Panas K. Witek P. Kuziora P. Płatek B. Fikus
Właściwości wytrzymałościowe	P. Płatek K. Witek M. Polański
Projektowanie inżynierskie i dokumentacja techniczna	P. Płatek K. Witek
Wytwarzanie metodą LENS	A. Olejarczyk M. Polański
Dobór i badania materiałów konstrukcyjnych	S. Dyjak K. Witek

	M. Polański
	I. Kunce
Bezpieczeństwo	S. Dyjak

Wyniki uzyskane w I kwartale 2014 w ramach realizowanego tematu badawczego.

Badanie wybranych właściwości wybranych materiałów do przechowywania (prof. dr hab. inż. A. Panas, mgr inż. Katarzyna Witek, mgr Marta Michalska-Domańska).

W ramach tego zadania badawczego prowadzono badania nad właściwościami wytypowanego materiału (LaNi₅) oraz zmianie jego właściwości pod wpływem absorpcji i desorpcji wodoru oraz ekspozycji na powietrze.

Badania rozpoczęto od predykcji właściwości na podstawie danych tablicowych. Jego celem było dostarczenie danych wstępnych do symulacji numerycznych oraz danych odniesieniowych do analizy wyników badań doświadczalnych. Przewidywane teoretycznie wartości gęstości, ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i przewodności cieplnej litego materiału stopu LaNi₅ ustalono dla temperatury pokojowej.

Do przeprowadzenia obliczeń wykorzystano zależności teoretyczne pozwalające na oszacowanie właściwości mieszaniny na podstawie udziałów masowych bądź atomowych (molowych, objętościowych) składników. Reprezentatywne wartości poszczególnych parametrów ustalono na podstawie wyników przeglądu literatury. Przyjęte do obliczeń wartości przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 7 Wyszczególnienie wartości parametrów przyjętych do obliczeń (T = 293 K)

Parametr	j.m.	La	Ni
Liczba atomowa		57	28
Masa atomowa		138,906	58,693
Udział masowy w LaNi ₅		0,3213	0,6787
Udział atomowy w LaNi ₅		0,1667	0,8333
Gęstość	kg·m ⁻³	6150	8900
Ciepło właściwe	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	195	444
Rozszerzalność cieplna	10 ⁻⁶ K ⁻¹	12,1 [3]	13,4 [3, 5]
Przewodność cieplna	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	13,4	90,9
Przewodność elektryczna	10 ⁶ S	1,30	14,3
Dyfuzyjność cieplna	mm ² ·s ⁻¹	11,2	23,0

Wyznaczone w obliczeniach przewidywane wartości gęstości, ciepła właściwego, rozszerzalności cieplnej i przewodności cieplnej litego materiału stopu LaNi₅ przedstawiono w Tabeli 3. Komentując rezultaty podkreślić należy, że za wiarygodne można uznać tylko wyniki predykcji trzech pierwszych parametrów. Ze względu na to, że mechanizmy kształtujące właściwości transportowe zdecydowanie różnią się od mechanizmów akumulacyjnych, poprawne przewidywanie wartości przewodności cieplnej nie jest możliwe z zastosowaniem prostych modeli fenomenologicznych. Niemniej jednak w tabeli zamieszczono wyniki obliczeń przewodności cieplnej dla dwóch typowych przypadków „złożenia” mieszaniny: z równoległym ułożeniem składników i z szeregowym ułożeniem składników.

Wykorzystane do przeprowadzenia obliczeń metody będą mogły być wykorzystane do oszacowania właściwości cieplnych złoża proszku LaNi₅.

Tabela 8 Wyniki oszacowania wartości parametrów cieplno-fizycznych litego materiału stopu LaNi₅

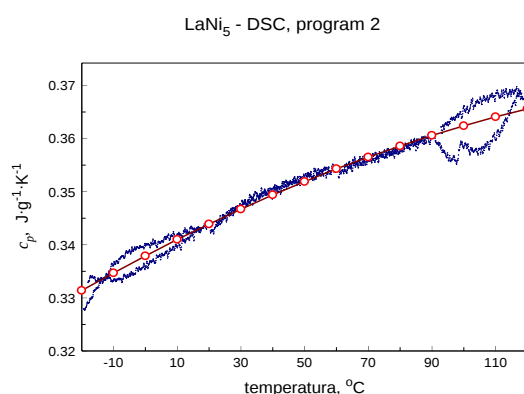
Parametr	Jednostka	LaNi ₅
Gęstość	kg·m ⁻³	8441,7
Ciepło właściwe	J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	364,0
Rozszerzalność cieplna	10 ⁻⁶ K ⁻¹	13,18
Przewodność cieplna - równolegle	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	78,0
Przewodność cieplna - szeregowo	W·m ⁻¹ ·K ⁻¹	46,3

Badania ciepła właściwego:

Przeprowadzone badania miały charakter badań wstępnych. Ich celem było określenie wartości ciepła właściwego materiału proszkowego LaNi₅ w stanie dostawy, wyznaczenie zależności badanego parametru od temperatury oraz stwierdzenie ewentualnych przemian fazowych. Badania przeprowadzono w przedziale temperatury odpowiadającym planowanemu warunkom eksploatacji z uwzględnieniem niewielkiej nadwyżki w górnym przedziale pomiarów.

Wstępna analiza uzyskanych wyników pomiaru ciepła właściwego potwierdza zgodność uzyskanych wartości z deklarowanym składem atomowy związku. Wyniki badania przedstawia Rysunek 14.

Dla potrzeb dokumentacji wyników i do wykorzystania w obliczeniach wymiany ciepła określono również charakterystykę funkcyjną zależności ciepła właściwego badanego materiału proszkowego LaNi₅ temperatury - wyniki uzyskane w pomiarze według programu drugiego aproksymowano funkcją wielomianową:



od

Rysunek 14 Ciepło właściwe LaNi₅ w funkcji temperatury.

$$c_p(t[^\circ\text{C}]) = 0,3379269 + t \cdot (3,137783 \cdot 10^{-4} - t \cdot 6,900846 \cdot 10^{-7}) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right]$$

Celem kolejnych badań było przetestowanie metody oraz procedur badań złożeń proszku LaNi₅ oraz uzyskanie wstępnych danych dotyczących wartości dyfuzyjności cieplnej złoża, a także oszacowanie różnic wynikających z różnic gęstości złoża. W badaniach wyznaczono również zmiany wartości dyfuzyjności z temperaturą w orientacyjnym zakresie przewidywanych wartości temperatury roboczej.

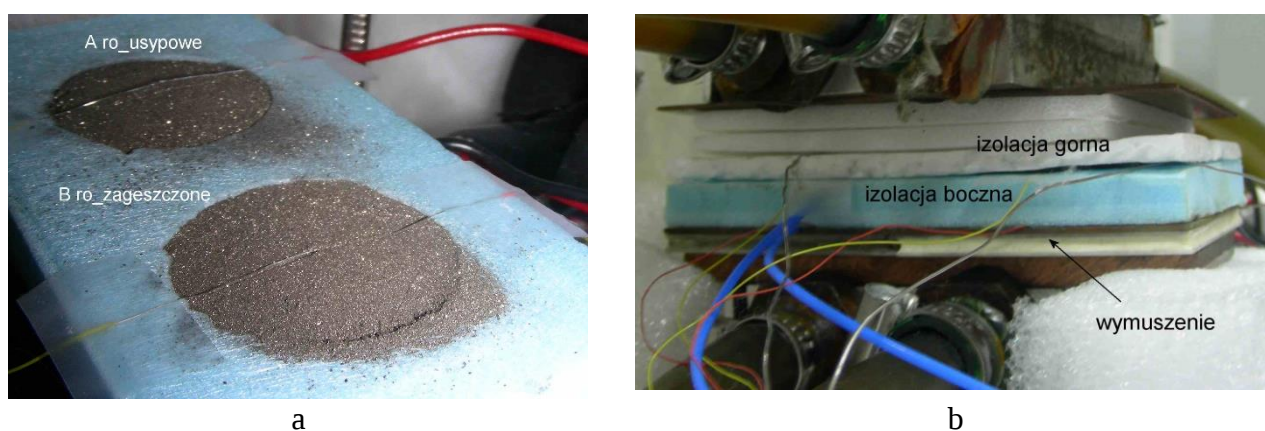
Do przeprowadzenia badań dyfuzyjności cieplnej wybrano metodę oscylacji temperatury (zmodyfikowana metoda Angstroma). Badania wykonano z wykorzystaniem dedykowanego stanowiska badawczego Laboratorium Termodynamiki WAT. Widok badanych próbek złoża oraz widok stosu pomiarowego przedstawia rysunek 15. W pomiarach zastosowano wymuszenia oscylacyjne o okresie 60 s i 120 s ze zmienną liniowo temperaturą podstawy oscylacji. Szybkość zmian temperatury podstawy oscylacji wynosiła od 0,25 K/min., do 1 K/min. Wymuszenie oscylacyjne miało charakter wymuszenia jednostronnego.

Tabela 9 Orientacyjne wartości gęstości badanych złóż LaNi₅

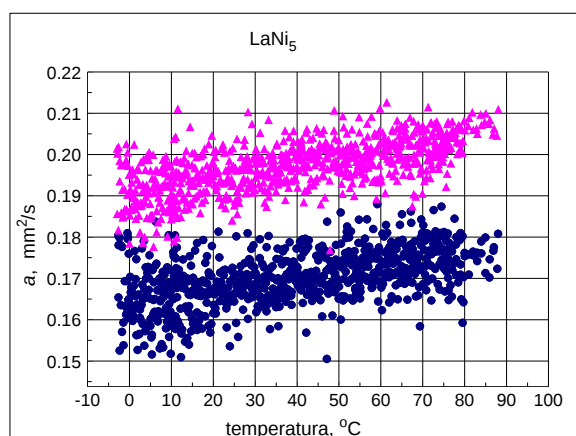
Próbka	Gęstość, kg·m ⁻³	Dane linii trendu wyników pomiaru dyfuzyjności, mm ² ·s ⁻¹
A – złożo o gęstości usypowej	3706	$a_A(t \circ C) = 0,1911402 + 1,566844 \cdot 10^{-4} t$
B – złożo zagęszczone ultradźwiękowo	4893	$a_A(t \circ C) = 0,1646139 + 1,406257 \cdot 10^{-4} t$

Wyniki badań

Wynikiem badań, oprócz potwierdzenia poprawności wyboru metody i dopracowania procedur badawczych, jest określenie wartości dyfuzyjności cieplnej i jej zależności od temperatury. Przykładowe reprezentatywne wyniki pomiaru przedstawia rysunek 16. Tabela 9. przedstawia natomiast orientacyjne wartości gęstości badanych złóż oraz aproksymacyjne charakterystyki dyfuzyjności cieplnej badanych złóż.



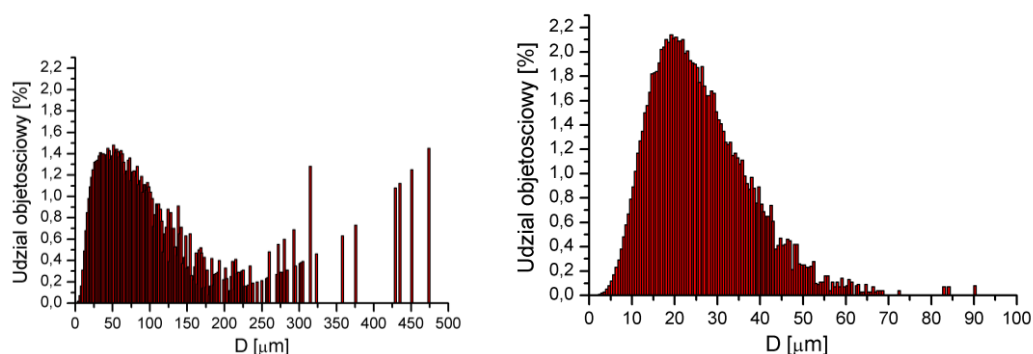
Rysunek 15 Widok badanych złóż w komorach pomiarowych (a) i widok stosu pomiarowego (b)



Rysunek 16 Wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej złóż proszku LaNi₅: zbiór dolny – złożo B, zbiór górny – złożo A

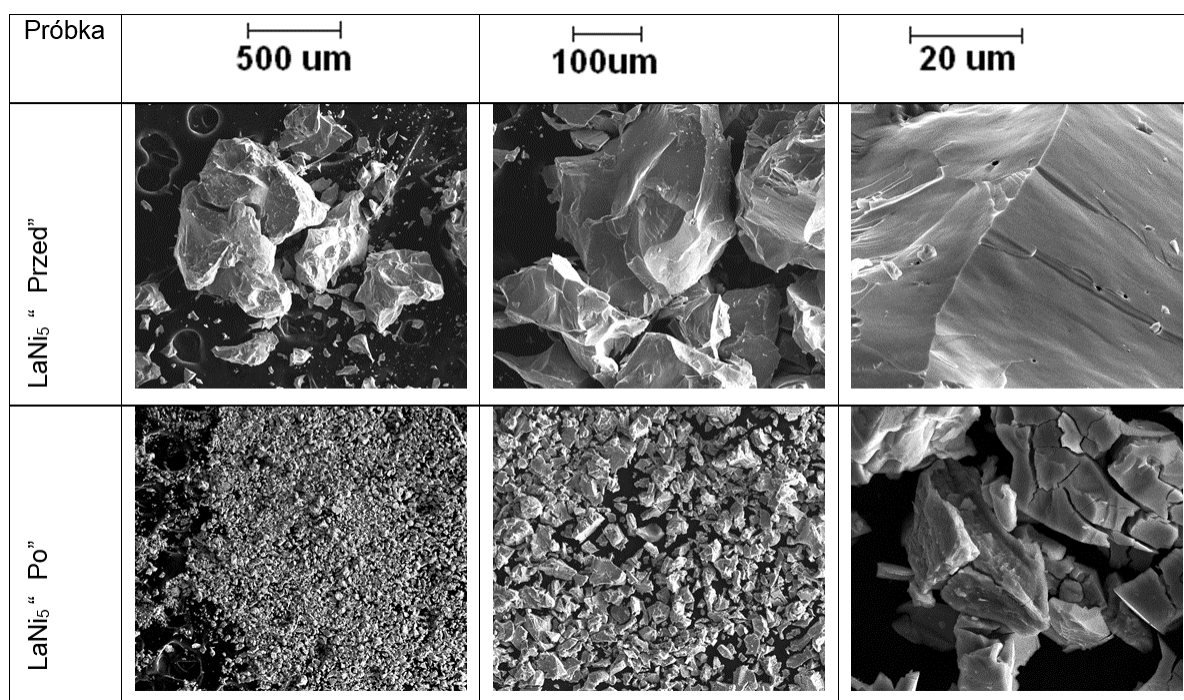
Przeprowadzono również badania mikrostruktury gęstości nasypowej i granulacji proszku LaNi₅ po cyklicznej absorpcji wodoru.

Rysunek 17 przedstawia zmianę rozkładu wielkości cząstek LaNi₅ po procesie cyklicznej absorpcji i desorpcji wodoru. Jak widać zdecydowanie zmniejsza się liczba cząstek dużych na korzyść małych.



Rysunek 17 Wielkość cząstek przed i po cyklicznej absorpcji wodoru..

Wyniki tych badań zostały również potwierdzone przez obserwacje morfologii cząstek skaningowym mikroskopie elektronowym (Rysunek 18).



Rysunek 18 Morfologia cząstek LaNi₅ przed i po cyklicznej absorpcji wodoru.

Ze względu na prawdopodobną konieczność wykonywania pewnych operacji technologicznych związanych z budową zbiornika na wodór poza atmosferą ochronną, zbadano również wpływ ekspozycji proszku na powietrze a konkretnie stopień dezaktywacji proszku po takiej ekspozycji.

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu okazało się, że proszek, który aktywowany chłonie wodór natychmiast, po krótkotrwałej ekspozycji na powietrze dezaktywuje się i wykazuje ok 30 minutowy okres inkubacji przed ponownym rozpoczęciem absorpcji pomimo tego iż znajduje się pod ciśnieniem wodoru.

Badanie możliwości zastosowania mieszania i wpływu tego procesu na szybkość wymiany ciepła w zbiorniku wodorkowym (dr inż. Paweł Płatek, mgr inż. Katarzyna Witek)

Na podstawie przeprowadzonego przez prof. dr hab. inż. Andrzeja Panasa przeglądu literatury dotyczącej problematyki przepływu ciepła w zbiornikach do magazynowania wodoru stwierdzono, iż jedną z obiecujących metod, pozwalającą na efektywną wymianę ciepła wewnątrz złoża reakcyjnego jest mieszania mechaniczne proszku wodorku.

Badania rozpoczęto od przetestowania wymyślonej podczas odbytej „burzy mózgów” koncepcji mieszania proszku wewnątrz zbiornika za pomocą stalowych kulek i zewnętrznego pola magnetycznego.

Rysunek 19 przedstawia modelowy układ w postaci fiolki z dwoma nasypnymi warstwowo proszkami o różnych kolorach do której wysypano kulki stalowe. Jak można zaobserwować, po przyłożeniu zewnętrznego wirującego pola magnetycznego proszek na skutek interakcji z kulkami uległ wymieszaniu. Stwierdzono, że mieszanie przy użyciu zewnętrznego pola magnetycznego może być szybkim

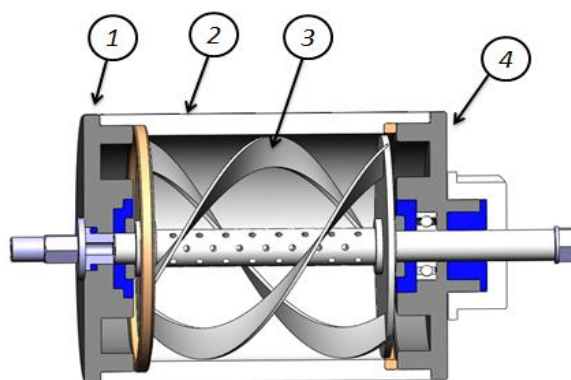


Rysunek 19. Fiolka z materiałem do mieszania przed (z lewej) i po procesie (z prawej).

i skutecznym sposobem mieszania proszku w zbiorniku. Pozwoli na wyrównanie/regulację ciepła i lepszą kontrolę temperatury wewnątrz. Wyeliminowanie z konstrukcji wałów, przekładni czy podobnych elementów stosowanych w klasycznych urządzeniach przeznaczonych do mieszania znacznie podniesie stopień czystości (higieniczności) układu. Aby układ pracował efektywnie należałoby zważyć kulki oraz proszek i na tej podstawie obliczyć/dopasować stosunek masowy kul do proszku, a co za tym idzie dobrać odpowiednie natężenie pola magnetycznego. Jednakże zdając sobie sprawę z ograniczeń (choćby geometrycznych) takiego układu, postanowiono zaproponować również inne rozwiązania, które umożliwiłyby mieszanie proszku w zbiorniku pod ciśnieniem.

Mieszanie za pomocą mieszadła mechanicznego

Rysunek 20 przedstawia widok ogólny zaproponowanego rozwiązania technicznego. Zbiornik reaktora zorientowano poziomo, zastępując klasyczny układ regulacji temperatury złoża reakcyjnego mieszadłem obrotowym. W celu redukcji liczby komponentów znajdujących się wewnątrz komory zbiornika przyjęto, że trzpień mieszadła będzie pełnić funkcję układu dystrybucji wodoru. Mieszadło składa się z dwóch tarczy osadzonych na trzpieniu oraz trzech noży o krzywoliniowej powierzchni tnącej. Mieszadło osadzone jest współśrodkowo względem obudowy zbiornika. W części przedniej podparte jest za pomocą tulei wykonanej z elastomeru poliuretanowego (charakteryzuje się dużą elastycznością, może być stosowany jako uszczelnienie, jest odporny na działania wodoru). W części tylnej zaproponowano osadzenie trzpienia mieszadła włożysku kulkowym oraz uszczelnienie części

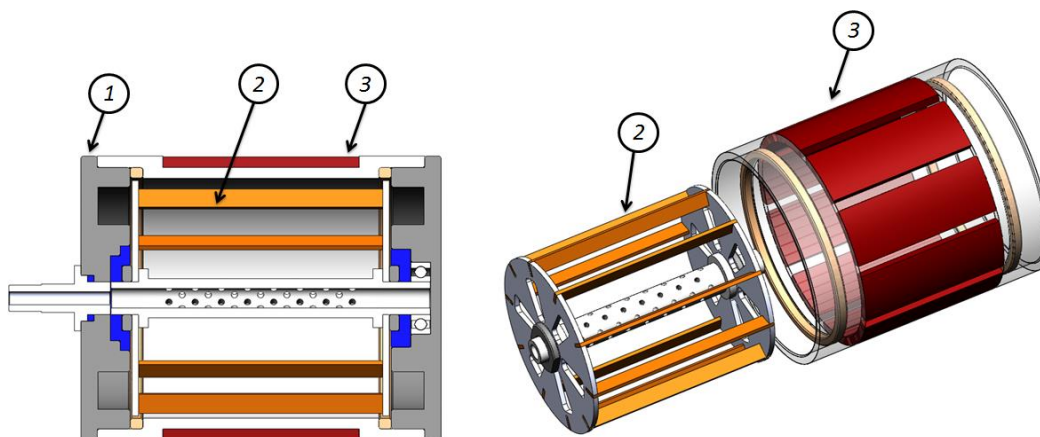


Rysunek 20 Widok ogólny koncepcji zbiornika z mieszadłem mechanicznym: 1 – pokrywa przednia, 2 – cylinder komory, 3 – mieszadło, 4 – pokrywa tylna

wychodzącej poza objętość komory za pomocą dwóch uszczeltek kształtowych. Trzpień mieszadła wystający poza objętość komory można zaślepić śrubą. Podstawową zaletą zaproponowanego rozwiązania jest jego prostota oraz podatność technologiczna. Jednakże wykonanie modelu demonstratora technologii wymaga sprawdzenia efektywności systemu uszczelnienia. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu ustalono, że obecnie dostępnych jest na rynku wiele rozwiązań uszczeltek gwarantujących szczelność instalacji pneumatycznych zawierających elementy wykonujące ruch obrotowy w zakresie ciśnienia dochodzącego nawet do 40 MPa (np. rozwiązania firmy idg-gmbh). Przedstawiona koncepcja mieszadła może być wykonana w kilku alternatywnych rozwiązaniach o różnej liczbie noży tnących, zmiennym lub stałym skoku linii śrubowej, zmiennym wzdłuż linii śrubowej lub stałym przekroju poprzecznym powierzchni tnącej.

Mieszanie za pomocą mieszadła mechanicznego obracającego się w polu elektromagnetycznym.

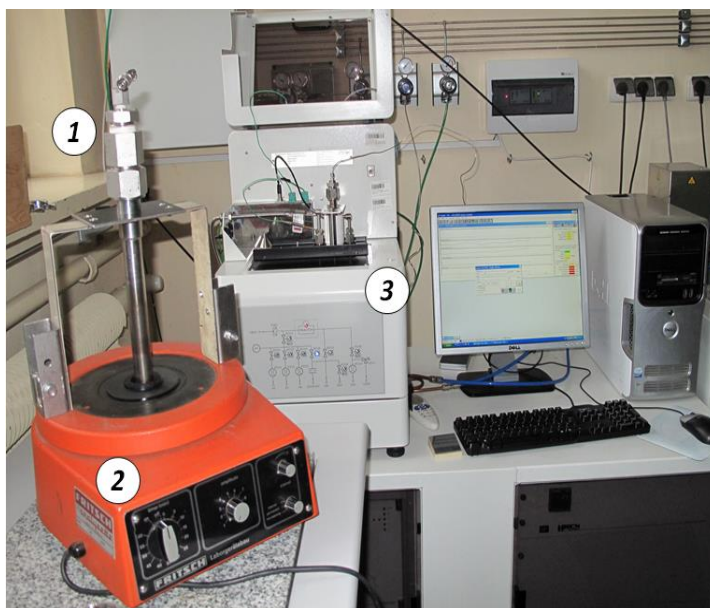
Druga z zaproponowanych koncepcji zbiornika umożliwiającego mieszanie proszku bazuje na mieszadle wprawianym w ruch obrotowy za pomocą pola elektromagnetycznego. Schemat ideowy rozwiązania konstrukcyjnego zbiornika przedstawia rysunek 21. Niniejsze rozwiązanie bazuje na koncepcji silnika elektrycznego typu asynchronicznego, klatkowego. Mieszadło stanowiłoby klatkę, a uzwojenie silnika byłoby wykonane na zewnątrz obudowy zbiornika w postaci pakietów wykonanych z blachy. Podobnie jak w przypadku wcześniejszej koncepcji zbiornik należy zorientować poziomo.



Rysunek 21 Widok w przekroju oraz rozstrzeleniu koncepcji zbiornika z mieszadłem wprawianym w ruch za pomocą pola elektromagnetycznego

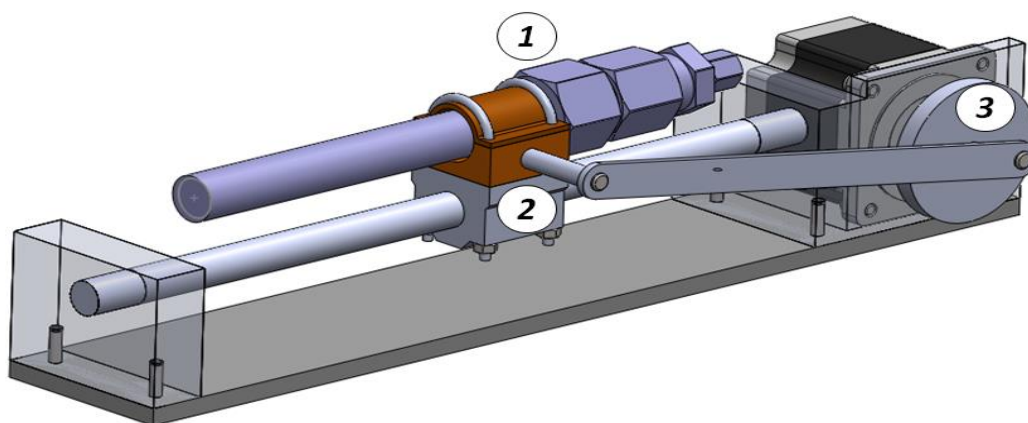
Oprócz zaproponowanych powyżej koncepcji, które są relatywnie trudne do realizacji, zaproponowano i przetestowano również dwa prostsze rozwiązania. Polegały one na wprawieniu proszku w ruch poprzez vibracje oraz ruch posuwisto zwrotny.

Stanowisko pierwsze (Rysunek 22) składa się z wypełnionego wodorkiem LaNi_5 zbiornika na wodór zamocowanego do stołu wytrząsarki wibracyjnej (firmy Fritsch). Do zbiornika podłączony jest króciec doprowadzający wodór do układu oraz czujniki ciśnienia i temperatury od aparatu Sieverta. Scharakteryzowane stanowisko umożliwia określenie kinetyki procesu absorpcji (zmiana ciśnienia wodoru wewnątrz zbiornika w funkcji czasu) z jednoczesną rejestracją temperatury złoża reakcyjnego. Wykorzystany do skonfigurowania stanowiska stół wibracyjny zaadaptowano na potrzeby prowadzonych badań. Umożliwia on wprowadzenie zbiornika ze złożem reakcyjnym w drgania w trakcie trwania procesu absorpcji z jednoczesną regulacją wartości amplitudy drgań oraz możliwością wyboru reżimu pracy stołu (ciągły lub interwałowy). Ustawienie zbiornika względem powierzchni stołu roboczego pozwala na zamocowanie na części roboczej zbiornika dodatkowego kołnierza odpowiedzialnego za odprowadzenie ciepła



Rysunek 22 Widok ogólny stanowiska laboratoryjnego do badania wpływu ruchu cząstek złoża reakcyjnego na efektywność wymiany ciepła złoża reakcyjnego z wymiennikiem: 1 – zbiornik na wodór, 2 – stół wytrząsarki wibracyjnej, 3 – aparat Sieverta

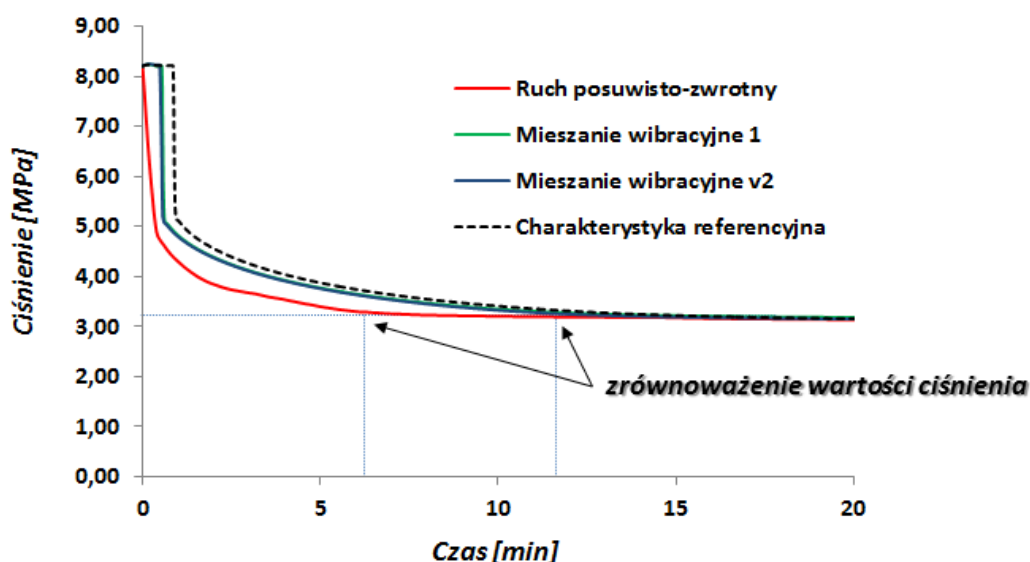
Druga propozycja stanowiska laboratoryjnego (Rysunek 23) różni się od wcześniejszej koncepcji charakterem ruchu zbiornika wypełnionego wodorkiem metalu. Zbiornik „1” zamocowany jest do łożyska liniowego w obudowie „2” w położeniu poziomym. Poprzez ciągną jest on wprawiany w ruch posuwisto zwrotny za pomocą obrotów silnika krokowego lub serwomechanizmu o odpowiednim momencie obrotowym. Podobnie jak w przypadku wcześniejszej koncepcji do zbiornika zamocowane są czujniki (od aparatu Sieverta) rejestrujące zmianę ciśnienia oraz temperatury w funkcji czasu. Zastosowanie silnika krokowego lub serwomechanizmu z możliwością regulacji prędkości obrotowej pozwoli na przeprowadzenie testów dla różnych prędkości liniowych zbiornika. W celu odprowadzenia ciepła ze złoża reakcyjnego na części zasadniczej zbiornika osadzony zostanie cylindryczny kołnierz (wymiennik ciepła) z wymuszonym obiegiem wody. Na podstawie uzyskanych w trakcie badań wyników podjęta zostanie decyzja co do ostatecznego rozwiązania konstrukcyjnego projektowanego demonstratora technologii zbiornika do przechowywania wodoru.



Rysunek 23 Widok ogólny projektu stanowiska do badania wpływu ruchu proszku na zmianę efektywności wymiany ciepła: 1 – zbiornik z wodorkiem, 2 – łożysko liniowe, 3 – silnik krokowy lub serwomechanizm

Zaproponowane powyżej stanowiska wykonano.

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono przebieg charakterystyk zmiany ciśnienia absorpcji wodoru w funkcji czasu dla następujących konfiguracji: 1 – proces absorpcji bez ruchu proszku wewnątrz reaktora (charakterystyka referencyjna), 2 – proces absorpcji z uwzględnieniem wibracyjnego ruchu zbiornika o amplitudzie 4 mm (powtórzony dwukrotnie), 3 – proces absorpcji z uwzględnieniem ruchu posuwisto-zwrotnego proszku wewnątrz reaktora. Analizując przebieg charakterystyk przedstawionych na wykresie (Rysunek 24), można stwierdzić iż obiecujące rezultaty otrzymano dla układu w którym proszek w zbiorniku wykonywał ruch o charakterze posuwisto- zwrotnym. Wartość ciśnienia uległa zrównoważeniu po czasie ok. 6 minut, gdzie dla pozostałych konfiguracji czas potrzebny do zrównoważenia ciśnienia absorpcji wyniósł ok. 11 minut. Niniejsza konfiguracja układu będzie poddana dalszym badaniom laboratoryjnym.



Rysunek 24 Wykres zmiany ciśnienia absorpcji wodoru wewnątrz zbiornika w zależności od zastosowanego ruchu proszku.

Gospodarka cieplna zbiornika (badania prowadzili ppor. mgr inż. Bartosz Fikus)

Na podstawie wstępnych oszacowań okazało się, że w przypadku zastosowania stopu aluminium jako materiału konstrukcyjnego na zbiornik głównym problemem staje się kwestia wymiany ciepła pomiędzy zbiornikiem a chłodzącym go czynnikiem (np. wodą).

Kolejnym nasuwającym się wnioskiem jest konieczność wyposażenia zbiornika w dodatkowe kanały przepływowe, pozwalające na zwiększenie możliwości wymiany ciepła z czynnikiem chłodzącym (w rozważanym przypadku – z wodą).

Wpływ kształtu i wymiaru kanału na możliwość wymiany ciepła

W pierwszej kolejności rozważona została możliwość wymiany ciepła przez kanały przepływowe o przekroju kołowym, znajdujące się wewnątrz zbiornika. W celu oszacowania zdolności odprowadzenia ciepła założono następujące warunki: prędkość przepływu przez kanał $w = 0,1$ m/s, liczbę Prandtla $Pr = 3,5$, współczynnik przewodnictwa cieplnego wody $\lambda = 0,636$ W / (m K), oraz różnicę temperatur wymiennika i płynu $\Delta T = 10$ K.

Jak wynika z obliczeń, wartość współczynnika przejmowania ciepła dla przepływu laminarnego w zależności od średnicy rury jest funkcją malejącą - dla mniejszej średnicy kanału uzyskuje się większe wartości współczynnika przejmowania ciepła, jednak uwzględniając fakt zmiany powierzchni wymiennika w funkcji średnicy, uzyskuje się niezależną od wymiaru charakterystycznego możliwość wymiany ciepła z jednostki długości kanału.

Wobec powyższego, mając na uwadze fakt ograniczonej długości zbiornika (dla z góry określonej masy proszku), bardziej racjonalnym rozwiązaniem staje się zastosowanie większej liczby kanałów o mniejszej średnicy (również wpłynie to korzystnie na możliwość wymiany ciepła z całą objętością proszku). Przykładowe wyniki obliczeń możliwości odprowadzenia ciepła zostały przedstawia Tabela 10. Należy zaznaczyć, że możliwość odprowadzenia ciepła z kanału o jednostkowej długości jest w przybliżeniu niezależna od średnicy i w przypadku podanych wyżej warunków uzyskuje się wartość $87,11$ J / (s · m).

Tabela 10 Przykładowe wyniki obliczeń możliwości odprowadzenia ciepła

Lp.	Średnica kanału [mm]	Liczba kanałów	Długość zbiornika [mm]	Możliwość odprowadzenia ciepła w jednostce czasu [J/s]
1	7,5	14	295	360
2	9,2	10	296	258

W analizach nie uwzględniono oporów przepływu, których wpływ jest malejącą funkcją średnicy kanału.

Została również rozważona możliwość wymiany ciepła dla kanału o przekroju prostokątnym z czynnikiem chłodzącym.

W przypadku kanałów o przekroju prostokątnym, znaczący wpływ na możliwość wymiany ciepła przez kanał o jednostkowej długości, ma stosunek długości boków przekroju. Przykładowe wyniki obliczeń zostały przedstawione w tab. 11.

Tabela 11 Przykładowe wyniki obliczeń możliwości odprowadzenia ciepła

Lp.	Wymiary kanału [mm]	Możliwość odprowadzenia ciepła w jednostce czasu na jednostkę długości kanału [J/(s m)]
1	10 x 2,5	211
2	10 x 5	118
3	10 x 10	91

Najbardziej optymalnym rozwiązaniem wydaje się być zatem zastosowanie kanałów o przekroju prostokątnym o dużym stosunku długości boków. Takie rozwiązanie zapewnia dużą efektywność wymiany ciepła przy mniejszym (w stosunku do kanałów o przekroju kołowym) polu powierzchni przekroju poprzecznego kanału. Wadą rozważanego rozwiązania jest duży wpływ oporów przepływu na skutek zastosowania względnie wąskiego kanału. Dla porównania warto zaznaczyć, że układ z 14-stoma kanałami o przekroju prostokątnym z bokami o wymiarach 2,5 x 10 mm, według wstępnych oszacowań, mógłby zapewnić możliwość wymiany ok. 600 J/s przy całkowitej długości zbiornika równej ok. 200 mm.

Bardziej dokładna analiza możliwości wymiany ciepła zostanie przeprowadzona poprzez obliczenia numeryczne.

Dysponując wartościami parametrów opisujących właściwości proszku LaNi5 należy rozważyć możliwość wymiany ciepła wewnątrz rozważanego proszku, gdyż ma ona decydujący wpływ na przestrzenny rozkład temperatury, który determinuje rozkład zastosowanych kanałów chłodzących.

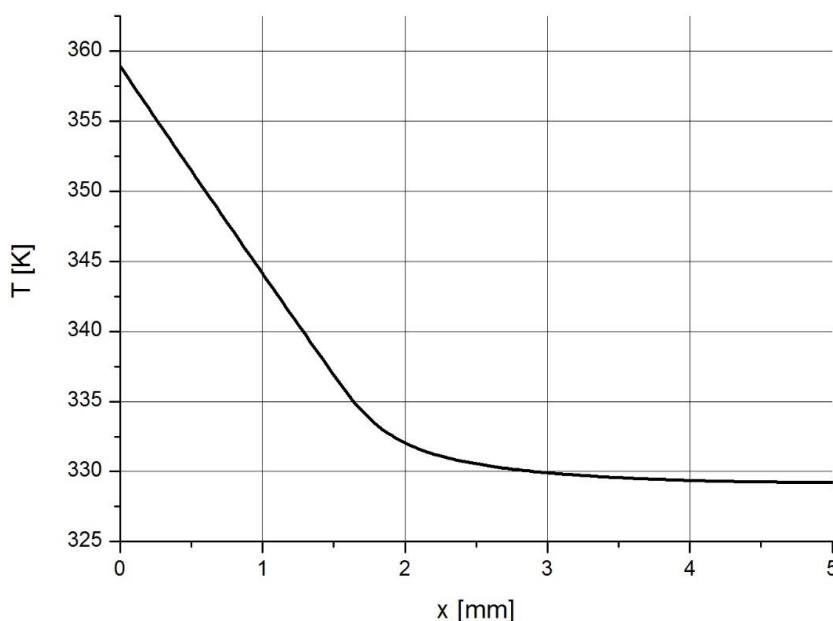
Aby osiągnąć zamierzony cel, materiał proszku został potraktowany jako izotropowy ośrodek ciągły o gęstości 4000 kg / m³ oraz współczynnika przewodzenia ciepła równym 0,4 w / (m K).

W celu oszacowania rozkładu temperatury w otoczeniu kanału chłodzącego rozważono zagadnienie odwrotne – ogrzewanie ośrodka z uwzględnieniem przemiany fazowej w określonej temperaturze. W ramach wstępnej analizy, przeprowadzono obliczenia dotyczące zjawiska ogrzewania płaskiej płytki charakteryzowanej przez parametry opisujące właściwości proszku. W celu uwzględnienia przemiany, zmodyfikowano ciepło właściwe ośrodka, wprowadzając w założonym przedziale temperatury dodatkową wartość ciepła właściwego, którego całka spełnia warunek:

$$\int_{T_{pp}}^{T_{kp}} c_{p \text{ dodatkowe}} dT = Q_{\text{rekacji}}$$

gdzie wartości granic całkowania oznaczają odpowiednio założoną temperaturę początku i końca przemiany.

Zakładając wartość gęstości strumienia doprowadzanego ciepła do powierzchni płytki równą średniej wartości gęstości strumienia odprowadzanego ciepła przez kanał kołowy podczas przepływu laminarnego (założono wartość 6000 w / m²), przeprowadzono wstępną analizę transportu ciepła w czasie 5 minut. Wstępnie założono grubość płytki równą 5 mm, co wynika z przewidywanych niewielkich odległości pomiędzy powierzchniami wymiany ciepła kanałów. Końcowy rozkład temperatury w funkcji współrzędnej przestrzennej został przedstawiony poniżej.



Rysunek 25 Rozkład temperatury materiału ośrodka w funkcji odległości od ogrzewanego brzegu płytki.

Z przedstawionych wyżej rezultatów obliczeń wynika, że tylko niewielka ilość proszku w otoczeniu uległa przemianie fazowej (założono, że przemiana fazowa kończy się przy temperaturze 335 K, zatem tylko ok. 1,5 mm proszku w głąb materiału zakończyło ten proces). Biorąc pod uwagę dodatkowo fakt cylindrycznego charakteru zagadnienia w przypadku transportu ciepła w otoczeniu kanału chłodzącego, można spodziewać się mniejszej efektywności rozważanego procesu.

Wobec powyższych wniosków, zasadne wydaje się być rozważenie zastosowania chłodzenia zewnętrznej powierzchni zbiornika.

Wytwarzanie metodą LENS (badania prowadziła Agata Olejarczyk)

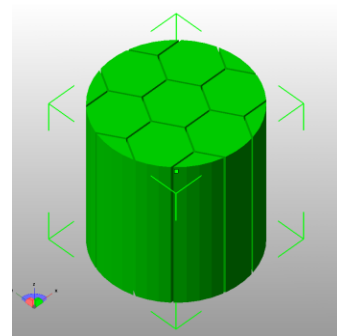
W fazie wstępnej planowania podtematu 4.6. stwierdzono, że być może technologia LENS będzie się bardzo dobrze nadawała do wytwarzania zbiorników lub przynajmniej niektórych elementów na zbiorniki do magazynowania wodoru. Jest to spowodowane przede wszystkim możliwością budowania cienkościennych struktur o rozbudowanej powierzchni i skomplikowanej geometrii oraz możliwością nietypowego łączenia różnych materiałów w sposób niemożliwy do wykonania tradycyjnymi technologiami.

Aby wykonać element o określonym kształcie na urządzeniu LENS należy najpierw wykonać model 3D w oprogramowaniu typu CAD. W tym przypadku były to dwie bryły: walec o średnicy 50 mm i wysokości również 50 mm oraz wypełnienie w postaci sześciokątów odsuniętych od siebie o 0,5 mm (Rysunek 26). Następnie zaprojektowane bryły zapisano w formacie STL (Stereo Lithography Format). Format STL jest triangulacyjnym (trójkątnym) przedstawieniem geometrii powierzchni w przestrzeni trójwymiarowej.

W tej postaci element został wczytany przez oprogramowanie PartPrep gdzie został on pomniejszony w skali 2:1. Następnie zapisując jedynie kontury elementu bez wypełnienia podzielono je na warstwy o grubości 0,25 mm. Parametry techniczne podziału przedstawia Tabela 12.

Tabela 12 Parametry podziału na warstwy

Parametry podziału	Wartość podziału
Layer Thickness	0,25
Resolution	600
Line or Beam Width	1
Number of Contours	0
Minimum Wall Thickness	0
Hatch 1	Distance 0; Angle 0
Hatch 2	Distance 0; Angle 0
Hatch 3	Distance 0; Angle 0
Hatch 4	Distance 0; Angle 0
Hatch 5	Distance 0; Angle 0
Hatch 6	Distance 0; Angle 0
Hatch Shrink	0



Rysunek 26
Model 3D wypełnienia
elementu

Tak przygotowane pliki po wczytaniu przez program LENS Workstation Control V2.8.7 zostały przekonwertowane na język maszyny w jeden plik o rozszerzeniu DMC. **Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.** przedstawia sposób wykonania jednej warstwy elementu.

Niebieskie linie oznaczają ruch roboczy głowicy (z laserem i proszkiem), natomiast linie różowe przedstawiają drogę ruchu jałowego. Ostatecznie element został wykonany (**Błąd! Nie można odnaleźć źródła odwołania.**). Ma on wysokość 24,6 mm i średnicę 26,6 mm, natomiast grubość ścianek wynosi 1,2 mm.

W części analitycznej stwierdzono, że zbiornik prawdopodobnie będzie musiał posiadać kanały chłodzące. Podjęto próbę wytworzenia fragmentu takiego zbiornika metodą LENS. Geometrię została założona tylko w celu spełnienia warunku istnienia kanałów o rozbudowanej powierzchni. Efekt eksperymentu przedstawia rysunek 29.



Rysunek 27 Fragment zbiornika z kanałami odprowadzającymi/doprowadzającymi ciepło

Bazując na udanej próbie, podjęto wysiłek zaprojektowania i sprawdzenia możliwości wytworzenia techniką LENS innych, podobnych rozwiązań.

Bezpieczeństwo pracy z materiałami wodorkowymi (badania prowadził mgr inż. Sławomir Dyjak)

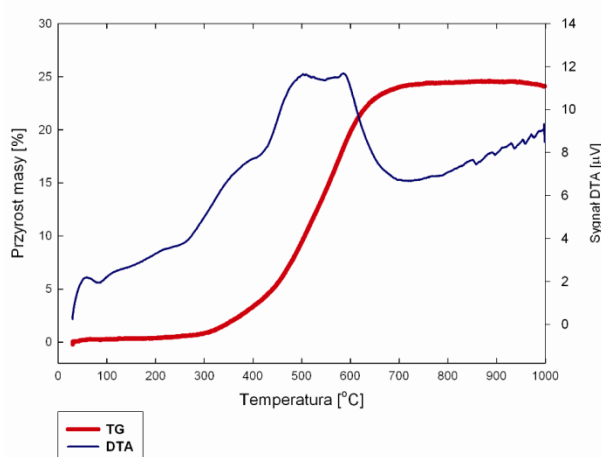
W ramach badania bezpieczeństwa użytkowania materiałów absorbujących wodór przeprowadzono symulację zachowania się czystej, niewodorowanej fazy LaNi_5 w warunkach wysokiej temperatury i przy nieograniczonym dostępie tlenu atmosferycznego, tj. W warunkach przypominających pożar. Badanie wykonano przy użyciu palnika gazowego Bunsena. Próbkę o masie około 5 g umieszczono na łyżeczce do spalań, a następnie wprowadzono do płomienia palnika. Podczas ogrzewania materiału rejestrowano zachowanie się układu za pomocą kamery. Proszek LaNi_5 ogrzewano w czasie 2 minut, w temperaturze czerwonego żaru (około $750\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Rysunek 28 Proszek LaNi_5 podczas ogrzewania nad palnikiem Bunsena.

Podczas intensywnego ogrzewania proszku lantan-nikiel, nie zaobserwowano gwałtownego, egzotermicznego utleniania kosztem tlenu atmosferycznego. Barwa produktu oraz kształt usypanego proszku na łyżeczce, świadczą iż doszło do spokojnego utlenienia (czarna barwa produktu, brak zmiany położenia proszku na łyżeczce). Można więc przyjąć, że proszek ten nie stanowi zagrożenia w przypadku pożaru. Palenie nie ma charakteru samopodtrzymującego, a do pełnego utlenienia fazy LaNi_5 wymagane jest ciągle dostarczanie energii w postaci ciepła.

W celu potwierdzenia wyżej wymienionych wniosków, dodatkowo wykonano analizę termograwimetryczną (TG) połączoną z różnicową analizą termiczną (DTA). Próbkę o masie 11 mg umieszczono w tyglu korundowym, a następnie ogrzewano z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ w przepływie powietrza syntetycznego z szybkością $50\text{ ml}/\text{min}$. Zarejestrowane krzywe TG/DTA zaprezentowano na poniższym rysunku.



Rysunek 29 Krzywe DTA/TG powstałe podczas utleniania LaNi_5

Utlenianie proszku LaNi₅ rozpoczyna się w temperaturze 300 °C, i kończy się w temperaturze około 700 °C. Szeroki zakres temperatury przyrostu masy świadczy o powolnym charakterze utleniania proszku, ograniczonym dyfuzją tlenu w głąb ziarna. Brak ostrego, pikę na krzywej DTA potwierdza, iż utlenianie LaNi₅ nie jest procesem gwałtownym.

Podsumowując przeprowadzone badania, z dużą dozą prawdopodobieństwa można stwierdzić, iż proszek LaNi₅ nie poddany wodorowaniu, nie stanowi zagrożenia w przypadku pożaru. Temperatura początku utleniania przewyższa 300 °C. Nie należy też zapominać, iż LaNi₅ jako faza metaliczna charakteryzuje się dość dobrym przewodnictwem cieplnym, tak więc lokalne podgrzanie materiału nie jest w stanie zapoczątkować reakcji utleniania, nawet przy obfitym dostępie tlenu.

Pozostałe zagadnienia konstrukcyjno-projektowe

Znaczącą część badań w tym kwartale stanowiła praca koncepcyjna związana z rozważaniem różnych koncepcji zbiorników na wodór, właściwości wytrzymałościowych, układów zasilania, układów oczyszczania wodoru, podatności materiałów na korozję oraz wytwarzania nowych materiałów do przechowywania wodoru a nawet stanowisk do badania ich właściwości w niskich temperaturach. Ze względu na szeroki obszar tematyczny, często brak bezpośredniego związku poszczególnych tematów oraz przedstawienie wyników badań w poszczególnych częściowych sprawozdaniach postanowiono nie powielać tych zagadnień w sprawozdaniu kwartalnym.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w I kwartale 2014 roku przybliżono się do podjęcia decyzji co do ostatecznej formy zbiornika na wodór. Z głównych osiągnięć należałoby wymienić opracowanie koncepcji różnorakiego mieszania proszku wewnątrz zbiornika, oraz wstępne potwierdzenie, że mieszanie to stanowi efektywny sposób przyspieszenia wymiany ciepła z otoczeniem.

W następnym kwartale będą prowadzone dalsze prace nad modelowaniem wymiany ciepła we wkładzie, syntezą nowych materiałów oraz badaniem ich właściwości.

19. II KWARTAŁ 2014

Cel prac badawczych prowadzonych w II kwartale 2014 roku.

Celem prac prowadzonych w ramach tematu II kwartale 2014 roku było sprawdzenie właściwości materiałów oraz dopracowanie metodyk badawczych. Dokonano również zamówienia wielu elementów składowych urządzeń prototypowych.

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych w których prowadzono badania w tym kwartale przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 13 Zestawienie roboczych obszarów badawczych w ramach tematu IV

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Badania struktury i właściwości nowo zakupionych materiałów do przechowywania wodoru oraz wytwarzanie materiałów litych z proszków.	Prof. A. Panas I. Kunce K. Witek M. Michalska-Domańska
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości cieplnych materiałów wodorkowych.	Prof. A. Panas M. Polański
Analiza eksperymentalna i numeryczna zjawisk wymiany ciepła zachodzących we wkładach wodorowych o różnych konfiguracjach	P. Płatek B.Fikus
Opracowanie nowych metod syntezy materiałów do przechowywania wodoru	M. Polański P. Kuziora , K.Witek
Analiza możliwości i kosztów związanych z zakupem ogniwa paliwowego oraz patentowanie opracowanych rozwiązań	M. Polański B.Fikus
Wytwarzanie i badania materiałów konstrukcyjnych możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika na wodór	A. Olejarczyk M. Michalska-Domańska
Bezpieczeństwo pracy z proszkami LaxNiyCez	S. Dyjak
Budowa układu do badania adsorpcji wodoru	S. Dyjak

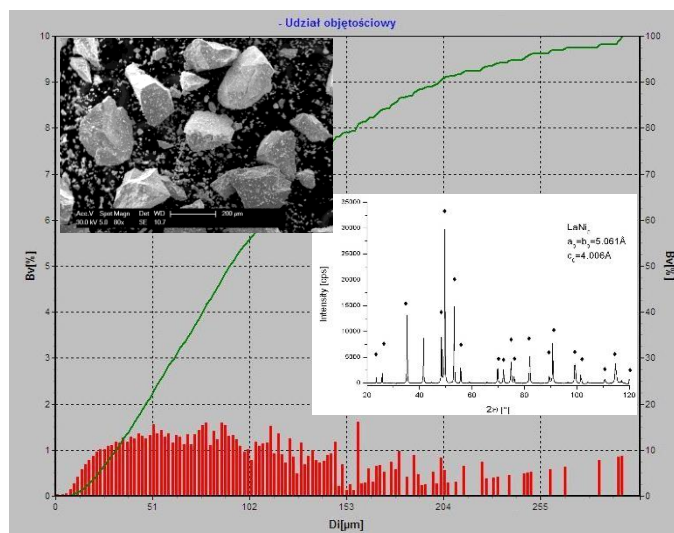
Wyniki uzyskane w II kwartale 2014 w ramach realizowanego tematu badawczego.

Badania struktury i właściwości nowo zakupionych materiałów do przechowywania wodoru oraz wytwarzanie materiałów litych z proszków. (prof. dr hab. inż. A. Panas, mgr inż. Katarzyna Witek, mgr Marta Michalska-Domańska, mgr inż. Izabela Kunce).

W ramach tego zadania badawczego prowadzono badania nad strukturą i właściwościami wytypowanych materiałów (LaxNiyCez+Cr?).

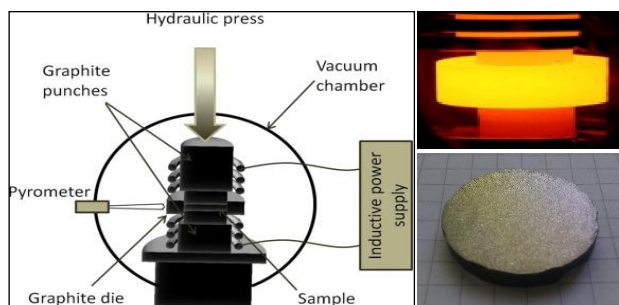
Badania rozpoczęto od wytworzenia litej próbki (spieku) LaNi_5 .

Na Rys. 1 przedstawiono wyniki badań składu fazowego oraz morfologii proszku stopowego LaNi_5 , użytego do wytworzenia spieku. Badany proszek stopowy nie zawiera zanieczyszczeń i posiada charakterystyczną dla fazy międzymetalicznej LaNi_5 strukturę krystaliczną (typu CaCu_5) oraz skład chemiczny (stosunek % at. Ni i La wynosi 4,8). Proszek ten charakteryzuje się także wielkością cząstek proszku o średnicy objętościowej z zakresu 10-300 μm ze zdecydowaną przewagą cząstek do 150 μm . Analiza morfologii cząstek proszku na skaningowym mikroskopie elektronowym potwierdza obecność cząstek proszku dość zróżnicowanych pod względem wielkości. Do wykonania spieku z proszku stopowego LaNi_5 wykorzystano metodę indukcyjnego spiekania w próżni ($1 \cdot 10^{-4}$ Pa).



Rys. 1 Obraz SEM przedstawiający morfologię badanego proszku, widmo XRD stopu LaNi_5 oraz rozkład wielkości cząstek proszku D_i .

Proszek o masie 35,3 g umieszczono w grafitowej matrycy o średnicy 25mm. Spiekanie prowadzono pod naciskiem 40 kN, co przy założonej średnicy próbki odpowiada ciśnieniu prasowania 81,5 MPa. Wzbudnik indukcyjny zasilany przez generator o mocy maksymalnej 50 kW pozwolił na szybkie uzyskanie temperatury spiekania (1000°C), monitorowanej za pomocą dwóch pirometrów. Czas spiekania wynosił 10 min. Schemat zastosowanego do konsolidacji proszku urządzenia, matrycy i stempli w czasie spiekania oraz otrzymanego spieku przedstawiono na Rys. 2. Wytworzona próbka charakteryzuje się zwartą strukturą, jednak jej brzegi są miejscami podatne na wykruszenia.



Rys. 2 Schemat zastosowanego do spiekania proszku urządzenia, wygląd matrycy i stempli w czasie spiekania oraz otrzymanego spieku LaNi_5 .

Obrazy mikroskopowe SEM ujawniają nieznaczną porowatość spieku (obraz SE) oraz niedostateczny stopień przetopienia cząstek proszku przy jednoczesnym braku zanieczyszczeń tlenkami (obraz BSE, widmo EDS). Ponieważ analizowany był skład chemiczny warstwy powierzchniowej spieku, obserwuje się zanieczyszczenie tej strefy węglem pochodzącym z matrycy. Gęstość spieku oszacowana metodą Archimedes'a (na podstawie różnicy mas próbki suchej i zanurzonej w cieczy o znanej gęstości) wynosi $7,648 \text{ g/cm}^3$, co w odniesieniu do gęstości teoretycznej stopu LaNi_5 ($7,950 \text{ g/cm}^3$) daje porowatość zamkniętą spieku na poziomie 3,8%.

Zastosowane warunki spiekania pozwoliły na szybkie wytworzenie spieku LaNi_5 o niskiej porowatości i wysokiej czystości. Aby jednak zwiększyć stopień przetopienia cząstek proszku należy wydłużyć czas spiekania lub jednocześnie zwiększyć temperaturę procesu.

W kolejnym etapie podjęto próbę doświadczalnego określenia dyfuzyjności cieplnej, czyli współczynnika wyrównywania temperatury spieku LaNi_5 . Spiek wytworzono z proszku złoża LaNi_5 . Badania dyfuzyjności cieplnej przeprowadzono w zakresie temperatury od 10 °C do 80 °C. Celem badań było oszacowanie maksymalnych możliwych wartości dyfuzyjności cieplnej materiału litego stopu LaNi_5 . Otrzymane wartości dyfuzyjności cieplnej, czyli współczynnika wyrównywania temperatury, powinny stanowić wiarygodne oszacowanie dolne tego parametru dla materiału litego.

Badania dyfuzyjności cieplnej spieku wykonano metodą oscylacji temperatury (zmodyfikowana metoda Ångströma). Uzyskane wcześniej wyniki analizy uwarunkowań metrologicznych tej metody (por. sprawozdanie z kwietnia 2014 r.) dowodzą możliwości uzyskania poprawnych wyników pomiaru. W niniejszym przypadku badana próbka miała kształt płaskiego dysku o średnicy około 50 mm i wysokości 4,98 mm. Pomiary zasadnicze poprzedzone zostały serią pomiarów próbnych. W ich toku określono parametry badań zasadniczych. Ze względu na stosunkowo dobrą przewodność cieplną badanej próbki konieczne było zastosowanie w doświadczeniach głównych okresu wymuszenia równego jedynie 4 s. Szybkość zmian temperatury podstawy oscylacji wynosiła ok. 1 K/min. Po wykonaniu pomiarów zmodyfikowaną metodą Ångströma z badanej próbki wycięto dwie próbki dyskowe o średnicy 12,55 mm i wysokościach odpowiednio około 1,5 mm i około 2,0 mm. Próbki te będą wykorzystane do wykonania pomiarów sprawdzających metodą chwilowego powierzchniowego źródła ciepła (tzw. metoda Parkera).

Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości cieplnych materiałów wodorkowych. (prof. dr hab. inż. Andrzej Panas, dr inż. Marek Polański)

Celem badań było określenie wpływu niedotrzymania modelowych warunków pomiaru dyfuzyjności cieplnej materiału złoża proszkowego na powstawanie ewentualnych błędów systematycznych oraz określenie wpływu wybranych parametrów pomiaru na ich spodziewane wartości. Potrzeba wykonania takich badań wynika z ograniczeń stosowanych w obliczeniach modeli analitycznych wymiany ciepła. Efekty odstępstw modelowych wstępnie rozpoznano badając zachowanie się rozwiązań analitycznych, a następnie wykonano serię obliczeń numerycznych. W obliczeniach zasadniczych analizowano następujące czynniki metody wymuszenia oscylacyjnego z liniowo zmienną temperaturą podstawy oscylacji:

- wpływ konwekcyjnych strat ciepła z brzegów próbki nieosłoniętej dla różnych wartości współczynnika przejmowania ciepła,
- wpływ liniowo zmiennej temperatury podstawy oscylacji,
- wpływ umiejscowienia punktu pomiaru odpowiedzi termicznej (co odpowiada badaniu efektów związanych ze skończonymi wymiarami próbki),
- wpływ przekazywania ciepła do izolacji próbki pomiarowej.

Wyniki analizy będą wykorzystane do udokumentowania badań już wykonanych i do opracowywania metodyki badań litych próbek spieku LaNi_5 oraz badań wodorku tego związku.

Wstępna analiza analitycznych rozwiązań problemu przewodzenia ciepła wskazuje na to, że:

- dla modelu pręta nieskończonego (klasyczny model Ångströma) konwekcyjne straty ciepła z powierzchni bocznych powodują zaniżanie wyniku amplitudowego i podwyższanie wyniku fazowego pomiaru dyfuzyjności cieplnej. Średnia geometryczna obu wyników daje wynik właściwy. Przy braku strat ciepła wartości „amplitudowe” oraz „fazowe” dyfuzyjności się pokrywają,

- dla modelu nieskończonej płyty płaskiej adiabatycznej wyniki obu rodzajów pokrywają się ze sobą, natomiast konwekcyjne straty ciepła powodują obniżenie obliczeniowych wartości amplitudowych i nie zmieniają wartości fazowych,
- zastosowanie liniowo zmiennej podstawy oscylacji, po przejściu układu do warunków uporządkowanej wymiany ciepła, nie ma wpływu na wynik badań materiału (w przybliżeniu słabej zależności właściwości od temperatury).

Ponieważ nawet zwięzłe omówienie wyników kilkudziesięciu przypadków przeprowadzonych symulacji wykracza poza zakres niniejszego opracowania podsumowanie zostanie sprowadzone do stwierdzenia, że wykonane badania numeryczne potwierdziły dobre uwarunkowanie metrologiczne zastosowanej metody wymuszeń.

Koncepcja układu do badania dyfuzyjności.

Podstawowym celem analizy było określenie możliwości i opracowanie koncepcji metody wyznaczania dyfuzyjności cieplnej złoża w warunkach jego pełnego, bądź częściowego uwodornienia. Spodziewanym efektem wykonania zadania było również przedstawienie koncepcji konstrukcji celi pomiarowej, w której można omawiane badania przeprowadzić. Przy projektowaniu głowicy pomiarowej należało uwzględnić zarówno warunki wymiany ciepła jak i wymagania dotyczące wytrzymałości mechanicznej celi, która powinna być przystosowana do wykonywania badań w warunkach wysokiego ciśnienia wodoru. Realizację zadania badawczego rozpoczęto od określenia możliwości adaptacji dotychczas wykorzystywanej metody pomiaru dyfuzyjności cieplnej w różnych konfiguracjach geometrycznych układu: płaskiej, cylindrycznej i sferycznej. Rozważono również możliwość zastosowania innych metod badań. Po przeanalizowaniu różnych rozwiązań opracowano uproszczony geometrycznie model numeryczny. Metodami symulacji numerycznych przeprowadzono stosowne testy wytrzymałościowe i sprawdzono efektywność opracowywanych procedur pomiarowych.

W wyniku przeprowadzonej analizy stwierdzono, że najbardziej obiecującą metodą jest metoda wymuszeń okresowych w jednej z dwu swoich wersji: w układzie wymuszenia płaskiego i wymuszenia cylindrycznego. Ze względu na zdobyte już podczas badań złoża proszkowego doświadczenie postanowiono w pierwszym rzędzie podjąć próbę adaptacji metody wymuszenia płaskiego, dwustronnego (bipolarnego). W układzie wymuszenia cieplnego zastosowany ma być układ symetrycznie ułożonych elementów Peltiera, pozostających w bezpośrednim kontakcie ze ściankami celi pomiarowej. Całość od strony zewnętrznej ma być termostатовana za pomocą dwóch bloków termostatuujących, umożliwiających wymuszenie liniowego wzrostu lub spadku temperatury całej głowicy pomiarowej. W celi pomiarowej przewidziano cylindryczną komorę o średnicy 20 mm i wysokości 10 mm. Na pobocznicy próbki przewidziano zastosowanie izolacji w postaci teflonowej tulei o grubości 5 mm. Do wykonania celi pomiarowej zaproponowano zastosowanie duraluminium. Proponowana wstępnie grubość ścianek czołowych wynosi 5mm.

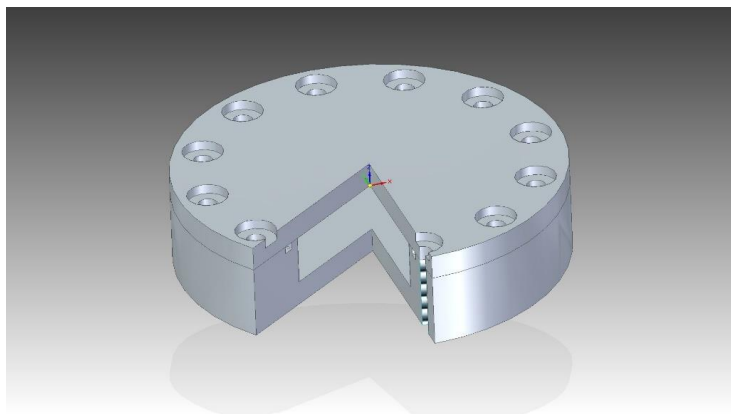
Możliwość uzyskania poprawnego wyniku badań oraz wytrzymałość konstrukcji sprawdzono na drodze symulacji numerycznej. Na potrzeby symulacji został opracowany uproszczony, osiowy symetryczny model numeryczny komory. Analiza wyników obliczeń numerycznych potwierdza możliwość uzyskania wiarygodnego wyniku badań dyfuzyjności cieplnej przy przyjętych założeniach dotyczących przewidywanych wstępnie właściwości materiału i zaproponowanych parametrów wymuszenia cieplnego. Obliczenia wykazują zadowalającą regularność pola temperatury w strefie środkowej badanej próbki oraz dowodzą spełnienia warunków wytrzymałościowych konstrukcji. Maksymalne odkształcenie komory pomiarowej w strefie środkowej nie przekracza 0,06 mm – zachowanie prawidłowego kontaktu termicznego wymaga zatem zastosowania w tym obszarze pasty termoprzewodzącej.

Wykonanie prototypu zbiornika na wodór, w którym gaz ten jest przechowywany w formie zaabsorbowanej w stopach metali jest problemem głównie ze względu na bardzo duże ilości ciepła wytwarzane podczas absorpcji wodoru i pochłanianie podczas desorpcji.

Jak pokazywano w opracowaniach zespołu realizującego podtemat 4, jednym z powodów nieefektywnej wymiany ciepła w tego rodzaju zbiornikach, jest niska przewodność cieplna samego złoża wodorkowego. Ponieważ ma ono przeważnie formę drobnego proszku (który na dodatek w wyniku absorpcji/desorpcji rozdrabnia się a następnie zagęszcza), pomimo metalicznego charakteru większości rozpatrywanych materiałów wartości przewodności cieplnej są zbliżone do materiałów izolacyjnych. Dane zawarte w literaturze są bardzo rozbieżne i prawdopodobnie zależne od wielu czynników takich jak granulacja proszku, stopień jego zagęszczenia, skład chemiczny i fazowy. Również jakość pomiarów może budzić wątpliwości. Ze względu na trudności technologiczne badane są przeważnie proszki w stanie zdesorbowanym lub z wykorzystaniem metod pozwalających na badania pod ciśnieniem ale bardzo wątpliwych pod względem dokładności otrzymanych wyników.

Ustalono, że najbardziej obiecującą (a jednocześnie dostępną i możliwą do zaadaptowania) metodą, pozwalającą na uzyskanie wiarygodnego wyniku jest metoda wymuszenia płaskiego bipolarnego.

Ustalono geometrię celi pomiarowej. Założono, że celda powinna być zrobiona z duraluminium i być w stanie wytrzymać ciśnienie min 20 bar. Zdecydowano się na uszczelnienie o-ringiem z dociskiem kołnierzem. Przeprowadzono proces doboru oringu na podstawie geometrii i typu uszczelnienia. Wodór zostanie oprowadzony poprzez rurkę o średnicy max 1/16 cala, prawdopodobnie wklejoną, tak samo jak termopary płaszczowe (0,25mm średnicy). Przekrój przez model celi pomiarowej przedstawiono na rysunku 8.



Rys. 8. Przekrój przez ciśnieniową celę pomiarową do badania dyfuzyjności proszków pod ciśnieniem wodoru.

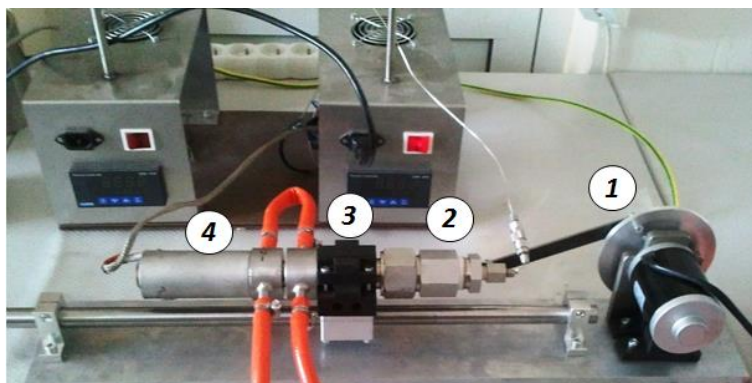
Dodatkowo ustalono, że układ będzie musiał pozwalać na precyzyjną regulację lub przynajmniej pomiar ciśnienia wodoru.

Na podstawie modelu wykonano dokumentację wykonawczą oraz rozesłano zapytania ofertowe do potencjalnych wykonawców

Analiza eksperymentalna i numeryczna zjawisk wymiany ciepła zachodzących we wkładach wodorowych o różnych konfiguracjach (badania prowadzili: dr inż. Paweł Płatek, ppor. mgr inż. Bartosz Fikus)

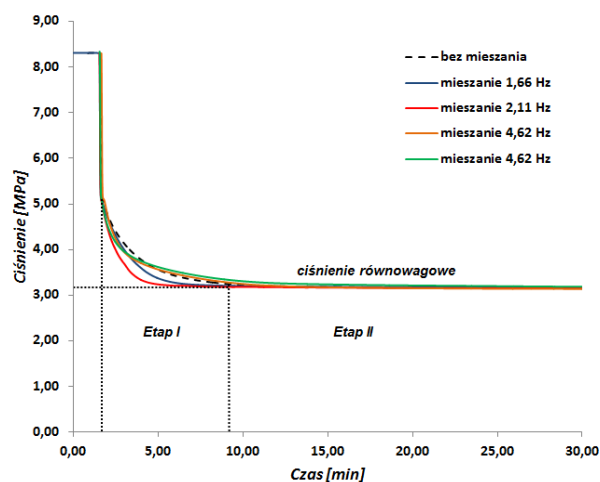
Na podstawie wstępnych badań mających na celu przeanalizowanie wpływu ruchu proszku wodorku metalu wewnątrz reaktora na wymianę ciepła z otoczeniem stwierdzono, że mieszanie proszku w znaczący sposób przyspiesza proces absorpcji wodoru. Do realizacji badań wykorzystano stanowisko laboratoryjne przedstawione na rys.9.

Pozwala ono na zmianę ruchu obrotowego silnika prądu stałego (1) na ruch posuwisto-zwrotny reaktora (2) zamocowanego do łoża (3) osadzonego na łożysku liniowym. W celu ustalenia wartości temperatury podczas procesu mieszania na część zasadniczą reaktora nasunięto dodatkowy kołnierz z termoparą (4). Reaktor wykonuje ruch o charakterze oscylacyjnym. Amplituda przemieszczeń jest stała (wynika z geometrii elementów łączących łożo z silnikiem). Określenie wpływu procesu mieszania na szybkość procesu absorpcji wodoru postanowiono zrealizować zmieniając w trakcie badań częstotliwość z jaką następuje przemieszczenie łoża (poprzez regulację prędkości obrotowej silnika). W trakcie trwania prób rejestrowano zmianę ciśnienia wodoru w funkcji czasu wewnątrz reaktora. Na podstawie przeprowadzonych testów uzyskano wyniki badań które przedstawiono w postaci wykresów (rys.2÷3).

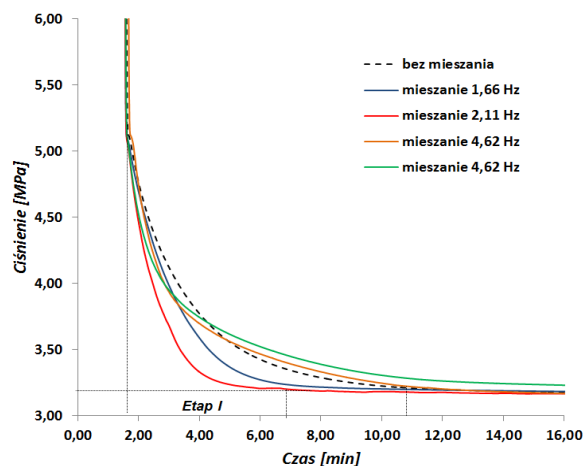


Rys. 9 Widok ogólny stanowiska laboratoryjnego wykorzystanego do realizacji badań: 1 – zbiornik na wodór, 2 – silnik prądu stałego, 3 – wymiennik ciepła

Analizując przebieg charakterystyk przedstawionych na rys.10 można zauważyć, że proces absorpcji wodoru przebiega w dwóch etapach. Etap I ma charakter dynamiczny, ciśnienie wodoru zmienia się w zależności od wariantu prowadzonego eksperymentu. Etap II związany jest z ustaleniem się pewnego ciśnienia równowagi wynikającego z nasycenia LaNi₅ wodorem. Projektując zbiornik do magazynowania wodoru istotne jest, aby skrócić do minimum czas trwania etapu I. W celu ustalenia wpływu parametrów mieszania na przebieg kinetyki procesu absorpcji w sposób szczegółowy przestudiowano poszczególne charakterystyki dla etapu I (rys.11). Biorąc pod uwagę przebieg poszczególnych krzywych zmiany ciśnienia wodoru w funkcji czasu można sformułować następujące wnioski. Mieszanie proszku z częstotliwością rzędu 1,66÷2,11 Hz pozwala w decydujący sposób na skrócenie czasu potrzebnego do ustalenia się ciśnienia równowagi. Częsteczki proszku LaNi₅ w trakcie ruchu reaktora przekazują ciepło między sobą oraz do ścianek obudowy reaktora. Częsteczki znajdujące się w stanie „luźnym” odprowadzają ciepło na zewnątrz reaktora. Zwiększenie częstotliwości mieszania powyżej wartość granicznej wpływa negatywnie na przebieg procesu absorpcji. Duża prędkość cząsteczek powoduje prawdopodobnie, że przemieszczają się one w postaci skupionej. Częsteczki LaNi₅, nie mają możliwości wymiany



Rys.10 Wykres zmiany ciśnienia wodoru wewnątrz reaktora w zależności od zastosowanego wariantu mieszania



Rys.11 Wykres zmiany ciśnienia wodoru wewnątrz reaktora dla etapu I i procesu absorpcji

ciepła z obudową reaktora, dłużej trwa etap ustalania się ciśnienia równowagi w reaktorze.

Na podstawie przeprowadzonych badań eksperymentalnych ustalono, że mieszanie złoża reakcyjnego w trakcie absorpcji określonej objętości wodoru w znaczący sposób poprawia kinetykę procesu. Podczas mieszania w porównaniu do rozwiązania stacjonarnego następuje efektywniejsza wymiana ciepła pomiędzy złożem proszkowym, a ściankami zewnętrznymi obudowy reaktora. Chcąc dokładnie przeanalizować wpływ parametrów konstrukcyjnych reaktora (grubość ścianki, kształt wymiennika ciepła) oraz parametrów procesu mieszania na efektywność wymiany ciepła pomiędzy złożem, a ściankami obudowy konieczne jest prowadzenie dodatkowych badań o charakterze numerycznym.

Celem niniejszego zadania było przeanalizowanie możliwości wykorzystania różnych metod modelowania numerycznego do realizacji badań związanych z zagadnieniem transportu ciepła w mieszanym złożu proszkowym.

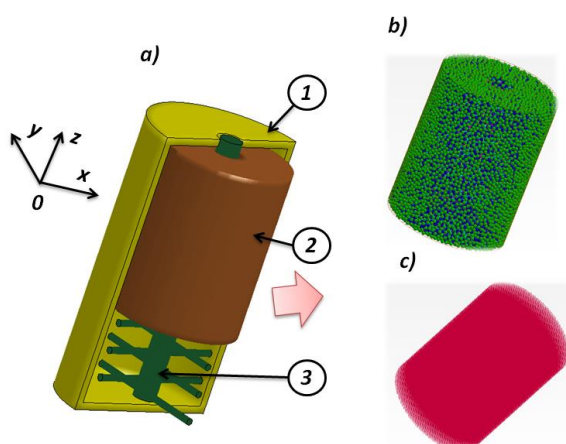
W trakcie mieszania złoża proszkowego mamy do czynienia z ruchem wielu cząstek, które oddziałują wzajemnie ze sobą oraz ścianką wewnętrzną reaktora. Odzworowanie ruchu wielu cząstek z wykorzystaniem metody elementów skończonych (*MES*) byłoby zagadnieniem niemożliwym do zrealizowania z uwagi na fakt, że w *MES* mamy do czynienia z dyskretyzacją obszaru ciągłego za pomocą skończonej liczby elementów, które są wzajemnie połączone w punktach zwanych węzłami. W związku z powyższym do analizy przedstawionego zagadnienia należy wykorzystać bez siatkowe metody modelowania numerycznego tj.: *Metoda Elementów Dyskretnych - DEM*, czy metoda *Wygładzonych Cząsteczek Rozmytych - SPH*.

W przypadku metody *DEM* materiał modeluje się w postaci dyskretniej za pomocą zbioru elementów (cząsteczek) oddziałujących ze sobą poprzez siły kontaktu zarówno w kierunku normalnym jak i stycznym. W oddziaływaniu kontaktowym można uwzględnić siły spójności (kohezji między elementami), możliwość zerwania tych więzów oraz siły tarcia. W sformułowaniu metody elementów dyskretnych najczęściej wykorzystuje się sztywne elementy o kształcie kuli (w zagadnieniach trójwymiarowych) lub walca (w zagadnieniach dwuwymiarowych). Odzworowanie procesu mieszania z uwzględnieniem wymiany ciepła pomiędzy cząsteczkami proszku, a ściankami reaktora wymaga zastosowania analizy sprzężonej o charakterze dynamicznym oraz termicznym. Ruch cząsteczek złoża proszkowego definiowany jest zgodnie z zasadą dynamiki Newtona - *Eulera* dla brył sztywnych. Model matematyczny formułowany jest w postaci równań różniczkowych zwyczajnych. Ruch poszczególnych cząsteczek złoża jest wynikiem obciążenia zewnętrznego oraz wzajemnego oddziaływania między sobą pojedynczych cząsteczek poprzez reakcje kontaktowe o charakterze sił i momentów skupionych. Budowany układ równań ruchu jest całkowany w czasie przy zastosowaniu jawnego algorytmu różnic centralnych. Uwzględnieniem w omawianej metodzie modelowania numerycznego efektów termicznych wymaga rozszerzenia zagadnienia dynamicznego o zagadnienie przepływu ciepła. Do opisu zagadnienia przewodzenia ciepła wykorzystywane jest równanie bilansu ciepła. Strumień ciepła wymienianego między elementami dyskretnymi jest proporcjonalny do różnicy temperatur między kontaktującymi się elementami. Przedstawiona metoda modelowania numerycznego zaimplementowana jest w środowisku pakietu obliczeniowego ANSYS FLUENT sprzężonego z oprogramowaniem EDEM.

Drugą z zaproponowanych metod modelowania numerycznego jest metoda wygładzonych cząstek rozmytych (ang. *Smoothed Particle Hydrodynamics - SPH*). W porównaniu do metody elementów dyskretnych charakteryzuje się ona większą uniwersalnością i jest wykorzystywana do modelowania materiałów o strukturze ciągłej, które w wyniku obciążenia ulegają znacznym deformacjom. Główną ideą metody *SPH* jest aproksymacja pola dowolnej wielkości fizycznej w wybranych punktach przestrzeni. Aproksymacji dokonuje się wykorzystując funkcję jądra, nazywaną inaczej funkcją wagową, funkcją rozmycia bądź kernelem. Wartość funkcji dąży do zera w nieskończoności, a całka z funkcji jest równa jedności. Punkty, w których oblicza się wartości wielkości fizycznych to cząstki modelu *SPH*. Postać funkcji jądra powoduje rozmycie cząstek *SPH* w przestrzeni. Masa cząstek, wraz z innymi ich parametrami, nie jest zlokalizowana w jednym punkcie przestrzeni, lecz jest rozmyta w sąsiedztwie tego punktu. Metoda *SPH* jest dyskretną

wersją równań *Naviera-Stokesa*. Cząstki *SPH* oddziałują pomiędzy sobą siłami hydrodynamicznymi. Poprzez dyskretyzację równań *Naviera-Stokesa* otrzymuje się równania wartości gradientu ciśnienia dla cząstek *SPH*, z których oblicza się działające na cząstki siły. W ten sposób otrzymuje się wielkości, dzięki którym można rozwiązać dla cząstek *SPH* równania ruchu w sposób analogiczny, jak w dynamice molekularnej. Równanie ruchu metody *SPH* powoduje, że w każdym kroku czasowym konieczne jest obliczenie wartości ciśnienia dla każdej cząstki. Wykorzystuje się w tym celu równanie stanu. Niniejsza metoda modelowania została zaimplementowana w środowisko pakietu obliczeniowego LS-Dyna. Podstawową zaletą metody *SPH* jest możliwość wykorzystania jednego z wielu modeli konstytutywnych opisujących właściwości materiałowe modelu. Rozbudowana definicja kontaktu pozwoli na odzwierciedlenie wzajemnej interakcji pomiędzy cząsteczkami złoża reakcyjnego (*self-contact*) oraz ściankami wewnętrznymi reaktora. Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego ustalono, że niniejsze podejście do rozważanego problemu pozwoli na sprzężenie analizy dynamicznej z analizą termiczną.

Wstęp do realizacji zadania związanego z odwzorowaniem procesu mieszania złoża proszkowego w ujęciu numerycznym wymaga opracowania stosownych modeli numerycznych oraz przyjęcia stosownych założeń wstępnych. Przyjęto, że pierwsza z prób modelowania procesu mieszania złoża proszkowego będzie realizowana za pomocą metody elementów dyskretnych. Niniejsza metoda, pozwoli dokonać oceny kinetyki procesu mieszania. Podstawową jej zaletą jest stosunkowo prosty sposób przygotowania modelu numerycznego oraz krótszy w porównaniu do *SPH* czas realizacji obliczeń. Z uwagi na sposób opisu właściwości materiałowych złoża proszkowego za pomocą modelu konstytutywnego typu RIGID (ciała sztywne, nieodkształcalne) nie będzie możliwe uwzględnienie w definicji kontaktu efektów oddziaływania termicznego. Model geometryczny układu wykorzystany do przygotowania symulacji numerycznej przygotowano w oprogramowaniu *Altair HyperMesh*. Składa się on z obudowy reaktora, mieszadła oraz złoża proszkowego (rys. 12). Do opisu geometrii obudowy reaktora oraz mieszadła wykorzystano elementy skończone. Do wykonania modelu reaktora wykorzystano elementy typu solid, ośmiowęzłowe, heksagonalne. Mieszadło odwzorowano za pomocą elementów typu solid, czterowęzłowych, tetragonalnych. Do przygotowania modelu złoża proszkowego wykonano model powłokowych typu shell, quads. Posłużył on do wykonania modeli złoża proszkowego opisanego zarówno za pomocą elementów dyskretnych *DEM* oraz wygładzonych cząsteczek hydrodynamicznych (*SPH*) za pomocą dedykowanych algorytmów w środowisku programu LS-Dyna. Warunki początkowo-brzegowe niezbędne do przygotowania symulacji numerycznej sformułowano definiując warunek utwierdzenia obudowy reaktora względem globalnego układu współrzędnych, określając możliwość obrotu mieszadła jedynie względem osi OZ z stałą prędkością obrotową 30 obr./min.



Rys.12 Widok ogólny modelu numerycznego (a), wygenerowanych elementów dyskretnych *DEM* (b), oraz wygenerowanych wygładzonych cząsteczek hydrodynamicznych *SPH*

Mieszadło zostanie wprowadzone w ruch po kilku sekundach, kiedy pod wpływem siły grawitacji cząsteczki złoża opadną na dno reaktora. Biorąc pod uwagę fakt, że badanie zachowania się złoża proszkowego za pomocą DEM będzie miało na celu jedynie przeanalizowanie kinetyki procesu do opisu właściwości materiałowych reaktora, mieszadła oraz złoża proszkowego przyjęto następujące dane: gęstość $\rho = 7.85 \times 10^{-9}$ tona/mm, moduł Younga $E = 210 \times 10^3$ N/mm², liczba Poissona $\nu = 0.3$. W celu odwzorowania interakcji cząsteczek proszku z pozostałymi elementami układu oraz oddziaływania wzajemnego pomiędzy sobą przyjęto stosowną definicję kontaktu. Dostępna wersja oprogramowania pozwala na opis interakcji dla niniejszego modelu w dwojaki sposób. Pierwszy z nich wykorzystuje klasyczną definicję kontaktu - *automatic node to surface*, drugi za pomocą dedykowanej funkcji *define de to surface coupling*. Zarówno w pierwszym jak i w drugim przypadku możliwe jest uwzględnienie tarcia pomiędzy elementami. W przypadku pierwszym wektor siły określający tarcie toczne przykładany jest centralnie do środka elementu dyskretnego, w drugim z kolei stycznie do powierzchni kulki odwzorowującej cząsteczkę proszku. W zależności od przyjętych wartości współczynników tarcia statycznego, posuwistego oraz tocznego możliwe jest odwzorowanie złożonego kształtu geometrii poszczególnych cząstek. Niestety obie metody modelowania numerycznego pozwalają jedynie na zamodelowanie cząsteczek w postaci kulek o określonych wymiarach (w przypadku DEM wartości promienia - r poszczególnych kulek mogą być zróżnicowane, dzięki temu można odwzorować zróżnicowaną wielkość cząsteczek złoża). Niniejsza metoda modelowania numerycznego pozwala na uwzględnienie w symulacji efektów kapilarnych pomiędzy cząsteczkami (suche, mokre). Jednak w prowadzonych badaniach zostaną one pominięte.

Przeprowadzono też modelowania wymiany ciepła we wkładzie o różnej założonej geometrii. Wyniki dowiodły, że tylko zoptymalizowana geometria i prawdopodobnie mieszanie złoża może doprowadzić do uzyskania odpowiednio szybkiego odprowadzania ciepła.

Opracowanie nowych metod syntezy materiałów do przechowywania wodoru (badania prowadzili: dr inż. Marek Polański, Paulina Kuziora)

Synteza potrójnych wodorków na bazie magnezu według danych literaturowych do tej pory przeprowadzana była na kilka sposobów:

- 1) wygrzewanie pod ciśnieniem wodoru mieszaniny proszków czystych metali ($Mg + Tm = Fe, Co, Ni$)
- 2) wygrzewanie pod ciśnieniem wodoru mieszanin czystych proszków po wysokoenergetycznym rozdrabnianiu
- 3) Reaktywne mielenie (proszki elementarne pod ciśnieniem wodoru)
- 4) Połączenie mielenia wodorku magnezu z metalem przejściowym ze spiekaniem pod ciśnieniem wodoru

Pośród tych metod najbardziej efektywną okazała się być ostatnie (opracowana w KZMIT) dająca, w zależności od dobranych parametrów, wydajność powyżej 90%.

Powyższa metoda okazała się być uniwersalną i możliwą do zastosowania w celu syntezy Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5 oraz Mg_2NiH_4 .

Podczas eksperymentów z jej wykorzystaniem wykazano, że mechanizm powstawania wodorków potrójnych w warunkach nadciśnienia wodoru jest taki, że wodorek magnezu reaguje bezpośrednio z metalem przejściowym tworząc w obecności wodoru kompleksowy wodorek potrójny. Z badań wynikało również, że stopień rozdrobnienia oraz homogeniczność mieszaniny przekładają się bezpośrednio na szybkość i wydajność reakcji syntezy.

Rozdrobnienie mieszaniny jest łatwe do przeprowadzenia za pomocą młynka kulowego, jednakże na homogeniczność mieszaniny ma wpływ wiele czynników i warunków początkowych i często mimo z pozoru bardzo losowego charakteru ruchu kulek w młynku kulowym jest ciężka do osiągnięcia. Z kolei przy braku homogeniczności w skali makro przed syntezą praktycznie

niemożliwe jest ujednorodnienie wodorku w czasie syntezy, co skutkuje pozostałością nieprzereagowanych składników.

Na podstawie wcześniejszych prób i doniesień literaturowych stwierdzono, że wodorek magnezu można wytworzyć poprzez wygrzewanie dibutylomagnezu w wodorze. Związek ten sprzedawany jest komercyjnie w postaci roztworu w węglowodorach lub eterach.

Rozważono zatem możliwość wykonania zawiesiny metalicznego proszków (lub nawet lepiej nanoproszku) metali przejściowych (żelaza, niklu i kobaltu) w roztworze dibutylomagnezu w heptanie, następnie odparowanie rozpuszczalnika w celu uzyskania homogenicznej mieszaniny.

Próby rozpoczęto od wyznaczenia proporcji składników z uwzględnieniem stężenia molowego dibutylomagnezu. Postanowiono jako dodatku użyć proszku żelaza. Po wykonaniu zawiesiny suszono produkt w podciśnieniu (w słuzie komory rękawicowej) przez dobę. Ze względu na piroforyczność składników wszystkie operacje wykonywane były w komorze rękawicowej w atmosferze argonu. Po suszeniu otrzymano półprodukt w postaci gęstej pasty. Postanowiono nie dosuszać produktu do końca aby umożliwić jego przetransportowanie do analizatora sorpcji. Po załadowaniu do reaktora i analizatora produkt dosuszono w wysokiej próżni. Następnie zwiększono ciśnienie wodoru do 95 bar i zagrzano mieszaninę do 450 °C z szybkością 5 °C/min., po czym schłodzono. Przeprowadzono analogiczne próby z niklem.

W produktach syntezy stwierdzono obecność pożądaných wodorków kompleksowych.

Stwierdzono konieczność modyfikacji warunków syntezy w celu polepszenia wydajności reakcji.

Bezpieczeństwo pracy z proszkami LaxNiyCez (badania prowadził mgr inż. Sławomir Dyjak)

Możliwe zastosowania mobilne zbiorników na wodór na bazie lantanku niklu wymagają intensywnych testów bezpieczeństwa.

Przeprowadzono badanie zachowania się czystej, niewodorowanej fazy $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ w warunkach symulujących eksplozję. W tym celu zbudowano cylindryczne układy, z wewnętrznym ładunkiem pirotechnicznym (komercyjnie dostępną petardą fotobłyskową TP2 firmy Tropic) – rys. 13.



Rys. 13. Zdjęcie przedstawiające ładunki przed i po elaboracji.

Zbudowano dwa rodzaje ładunków: o średnicy wewnętrznej 30 oraz 40 mm, w których znajdowało się odpowiednio 110 oraz 240 gramów proszku. Wybuch inicjowano przy pomocy lontu prochowego, a wybuch rejestrowano z pomocą aparatu fotograficznego z funkcją nagrywania filmu (Canon Power Shot A490). Z filmów wycięto stopklatki odpowiednio po czasie 0s, 0,035s oraz 0,15 sekund od momentu eksplozji centralnego ładunku.

Ślepa próba (petarda):



Petarda + 110g $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$:



Petarda + 240g $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$:



Na

podstawie przeprowadzonych prób jednoznacznie można stwierdzić, iż rozpylony proszek $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$ poddany skondensowanemu bodźcowi cieplnemu ulega objętościowemu zapłonowi. Efekt ten jest proporcjonalnie większy w przypadku użycia większych ilości proszku. Sytuacja zarejestrowana okiem kamery przedstawiona na powyższych fotografiach przypomina wybuch bomby paliwowo-powietrznej.

Reasumując można stwierdzić, iż nawet bardzo niewielki ładunek pirotechniczny, jest w stanie rozpylić niemal ćwierć kilograma $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$. Podatność na utlenianie tak utworzonej chmury drobnych cząstek jest bardzo wysoka, co w efekcie może grozić wygenerowaniem fali podmuchowej. Należy zatem podjąć dalsze badania w celu sprawdzenia zachowania się materiału w różnych warunkach mogących być wynikiem np. wypadku komunikacyjnego czy niekontrolowanego rozszczelnienia zbiornika.

Analiza możliwości i kosztów związanych z zakupem ogniwa paliwowego oraz patentowanie opracowanych rozwiązań

W celu sprawdzenia poprawności działania wkładu wodorowego, którego budowa jest celem podtematu 4.6 należy zapewnić odbiór i utylizację wodoru w kontrolowany sposób. Do tego celu najlepiej nadaje się ogniwo paliwowe typu PEM. Zapewnia ono rzeczywiste warunki pracy takiego wkładu oraz jego posiadanie umożliwia zbudowanie demonstratora technologii.

W związku z tym wykonano analizę rynku dostępnych rozwiązań, co przedstawiono w jednym z poprzednich sprawozdań.

Okazało się, iż ogniwa paliwowe typu PEM występują głównie jako produkty „na zamówienie”. Kuszące ceny ogniw z krajów poza UE pozwalały na rozważenie zakupu ogniwa o mocy kilku kilowatów.

Oprócz analizy polegającej na zebraniu ofert, odbyto też podróż na targi w Hanowerze, na których cała hala wystawiennicza była poświęcona tematyce ogniw paliwowych, alternatywnych źródeł energii, pojazdów wodorowych i elektrycznych.

W wyniku analiz uzyskanych informacji, stwierdzono, że pomimo możliwości zakupu ogniw o wyższej mocy, najkorzystniejszy z punktu widzenia bezpieczeństwa zakupu, użytkowania, serwisu itp. będzie ogniwo zakupione od producenta znajdującego się na terenie Unii Europejskiej, który posiada produkt sprawdzony i bezpieczny. Zdecydowano się na zakup ogniwa Nexa o mocy 1,2 kW.

Oprócz samego ogniwa należało wybrać (w zależności od późniejszego zastosowania) akcesoria dodatkowe, które umożliwiają bezpieczne podłączenie, skuteczne sterowanie oraz możliwość symulacji pracy ogniwa.

Zestaw przyłączeniowy- umożliwia podłączenie ogniwa do źródła wodoru pod wysokim i niskim ciśnieniem. W ten sposób możliwe jest wykonywanie zbiorników o różnych rozwiązaniach konstrukcyjnych i z różnymi materiałami pracującymi w różnych temperaturach (zmiana ciśnienia desorpcji w funkcji temperatury) bez zakłócenia pracy ogniwa.

Oprogramowanie sterujące- pozwala na kontrolę parametrów pracy ogniwa oraz ich rejestrację.

Urządzenie sterujące – to wyspecjalizowany komputer pozwalający na pracę z ogniwem i oprogramowaniem dedykowanym do kontroli ogniwa paliwowego.

Ogniwo modelowe - to zestaw pozwalający w mikroskali demonstrować działanie dużego ogniwa.

Ze względu na fakt, że ogniwo paliwowe daje nieustabilizowane napięcie stałe należy wyposażyć je w konwerter/stabilizator. Postanowiono zatem zakupić takie urządzenie (24V) w ramach wyposażenia dodatkowego do ogniwa. Dodatkowo postanowiono zakupić konwerter 24V DC /230V AC. Będzie to dawało możliwość zastosowania ogniwa do zasilania urządzeń zasilanych z typowych instalacji elektrycznych (czyli np. planowane zastosowanie jako awaryjnego zasilacza UPS).

W wyniku wszystkich obserwacji bezpośrednich na targach, przemysłów, negocjacji cenowych, postanowiono, że zakupiony zostanie zestaw jak w tabelce poniżej, która to tabela stanowi jednocześnie ofertę handlową.

W ramach pracy został opracowany wniosek patentowy rozwiązania o tytule:

„Sposób zwiększenia szybkości absorpcji wodoru poprzez bezpośrednią intensyfikację wymiany ciepła w złożu materiału magazynującego wodór na skutek absorpcji w ciele stałym”.

Wytwarzanie i badania materiałów konstrukcyjnych możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika na wodór

W zakresie tego tematu wytworzono przy pomocy techniki LENS i zbadano stopy : SS316L oraz miedzionikle.

Budowa układu do badania adsorpcji wodoru

Dokładność odczytu ciśnienia w manometrycznej metodzie pomiaru sorpcji wodoru w największym stopniu zależy od dokładności pomiaru wartości ciśnienia przez czujnik. Im czujnik dokładniej wskazuje wartość ciśnienia rzeczywistego, tym mniejszym błędem obarczony jest pomiar. Budowany aparat ma pracować w zakresie ciśnień od próżni do 100 bar dlatego aby zachować

wysoką jakość uzyskiwanych wyników należy zastosować taką ilość urządzeń, która pozwoli zminimalizować wpływ pomiaru ciśnienia na wartość adsorpcji wodoru w badanym materiale.

Na podstawie dokładnej analizy rynku przetworników ciśnienia, zdecydowano się na zakup trzech czujników do pomiaru ciśnienia absolutnego niemieckiej firmy Keller-Druck, z uwagi na najlepszą dostępną jakość przy umiarkowanej niskiej cenie. Czujniki pokrywają następujące zakresy pomiarowe:

- 1) 0...1 bar
- 2) 0...10 bar
- 3) 0...100 bar

Dokładność każdego z nich wynosi 0,05% zakresu pomiarowego, dlatego wartość ciśnienia będzie można odczytywać z następującą dokładnością:

0...1 bar: $\pm 0,0005$ bar, np.: $0,2335 \pm 0,0005$ bar

0...10 bar: $\pm 0,005$ bar, np.: $4,465 \pm 0,005$ bar

0...100 bar: $\pm 0,05$ bar, np.: $54,70 \pm 0,05$ bar

Wybrane przetworniki z serii PAA-33X zostały zaprojektowane w celu umożliwienia bezpośredniej komunikacji z komputerem PC. Zasilanie elektryczne przetwornika ciśnienia pobierane jest bezpośrednio z kabla konwertującego podłączonego do komputera. Powiązane z systemem błędy temperaturowe, występujące zwykle w przyrządach do pomiaru ciśnienia, kompensowane są przez czujnik temperaturowy zintegrowany w przyłączy procesowym oraz w przetwarzaniu danych cyfrowych przez mikroprocesor. W wyniku tego otrzymuje się całkowity błąd temperaturowy poniżej 0,05% w zakresie od 10 do 40 °C. Oprogramowanie dołączone do zestawu pozwala na ustawianie punktu zero oraz na akwizycję danych z maksymalną częstotliwością 400 Hz.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w II kwartale 2014 roku zdecydowano się na zbudowanie zbiornika z mieszalnikiem poprawiającym wymianę ciepła. Pomysł będzie zgłoszony do patentowania, wniosek został przygotowany.

W następnym kwartale będą prowadzone dalsze prace nad modelowaniem wymiany ciepła we wkładzie, badaniem właściwości cieplnych materiałów oraz uruchomieniem zakupionego ogniwa paliwowego.

20. III KWARTAŁ 2014

Celem prac prowadzonych w ramach tematu w III kwartale 2014 roku było sprawdzenie właściwości materiałów oraz dopracowanie metodyk badawczych. Dokonano również uruchomienia ogniwa paliwowego

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych w których prowadzono badania w tym kwartale przedstawiono w tabeli poniżej.

Obszar badawczy

Osoby pracujące w ramach obszaru



UNIA
EUROPEJSKA



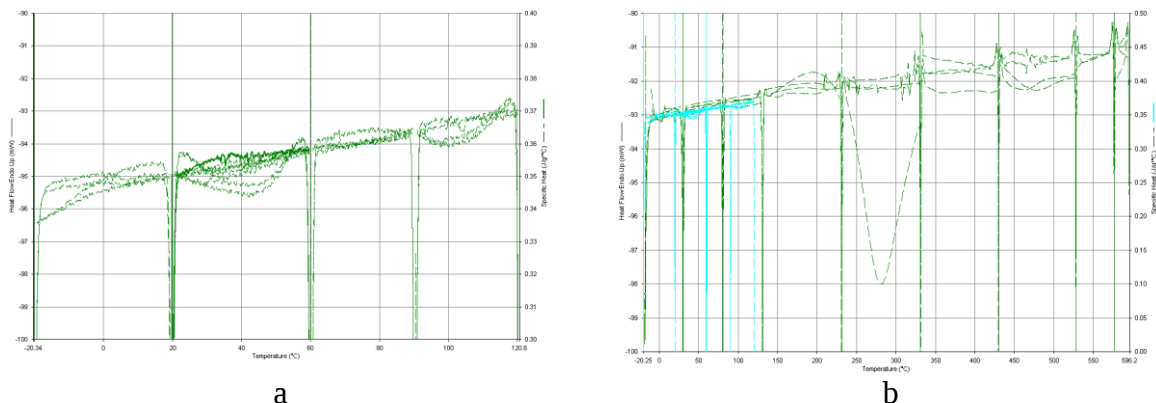
	badawczego
Badania struktury i właściwości nowo zakupionych materiałów do przechowywania wodoru oraz wytwarzanie materiałów litych z proszków i badanie ich właściwości.	Prof. A. Panas I. Kunce K. Witek M. Michalska-Domańska
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych oraz opracowanie szczegółowych rozwiązań konstrukcyjnych zbiornika wodorkowego.	M. Polański S. Dyjak B. Fikus
Analiza numeryczna zjawisk wymiany ciepła zachodzących we wkładach wodorowych o różnych konfiguracjach	P. Płatek
Uruchomienie zakupionego ogniwa paliwowego oraz analiza możliwości integracji ze zbiornikiem wodorkowym.	M. Polański I. Kunce
Badania materiałów konstrukcyjnych możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika na wodór.	M. Michalska-Domańska
Bezpieczeństwo pracy z proszkami LaxNiyCez	S. Dyjak

Wyniki uzyskane w III kwartale 2014 w ramach realizowanego tematu badawczego.

Badania struktury i właściwości nowo zakupionych materiałów do przechowywania wodoru oraz wytwarzanie materiałów litych z proszków i badanie ich właściwości.

W ramach tego zadania badawczego prowadzono badania nad strukturą i właściwościami wytypowanych i zakupionych materiałów w formie proszkowej raz spieków.

Badania rozpoczęto od przeprowadzenia badań ciepła właściwego materiału $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$.



Rys. 1. Wyniki badań mikrokalorymetrycznych przedstawione jako rezultaty pomiaru ciepła właściwego (efektywne ciepło właściwe): a – bezpośrednie wyniki pomiarów zasadniczych (odcięte: temperatura od –20 do 120 °C, rzędne: ciepło właściwe od 0,3 do 0,4 J/g/K), b – wyniki badań w rozszerzonym przedziale temperatury (odcięte: temperatura od –20 do 600 °C, rzędne: ciepło właściwe od 0,0 do 0,5 J/g/K),

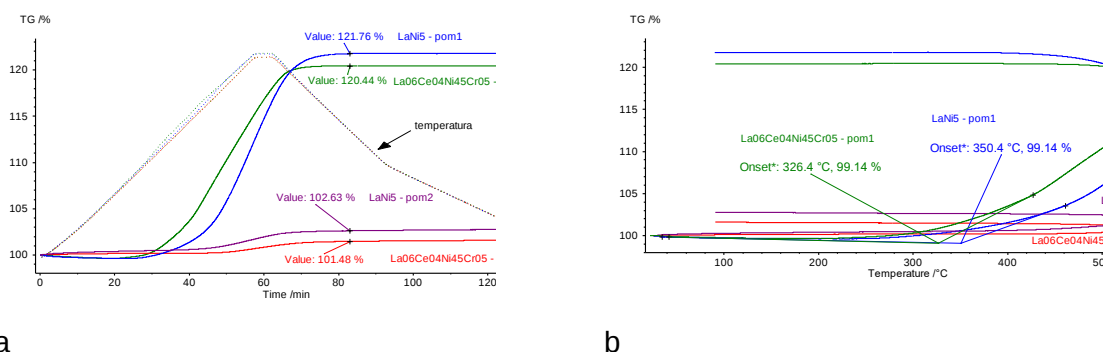
Do wykonania badań wykorzystany został mikrokalorymetr skaningowy z kompensacją mocy Pyris 1 firmy Perkin-Elmer. Jako materiał referencyjny został wykorzystany szafir. Bezpośrednie wyniki pomiarów po ich opracowaniu zgodnie z techniką metody trzech krzywych przedstawiono na rysunku 1.

Wstępna analiza uzyskanych wyników pomiaru ciepła właściwego potwierdza zgodność uzyskanych wartości z deklarowanym składem atomowym związku (Rys. 1.a). W badaniach zasadniczych stwierdzono pewne nieregularności charakterystyki termicznej w zakresie pomiędzy 20 °C i ok. 60 °C. Ze względu na to, że badania wykonano z zastosowaniem jednej próbki, nie udało się ustalić przyczyny tego zjawiska. W badaniach rozszerzonych zjawisko nieregularności „niskotemperaturowej” nie wystąpiło, zaobserwowano natomiast wyraźny pik przemiany egzotermicznej w zakresie pomiędzy ok. 200 °C i ok. 350 °C (Rys. 1.b). Przemiana ta jest nieodwracalna i z dużą intensywnością występuje tylko przy pierwszym cyklu grzania. Towarzyszy jej wzrost masy próbki. Właściwa ocena i interpretacja uzyskanych wyników wymagało uzupełnienia o badania termograwimetryczne.

Dla potrzeb dokumentacji wyników i do wykorzystania w obliczeniach wymiany ciepła określono również charakterystykę funkcyjną zależności ciepła właściwego badanego materiału proszkowego La_{0,6}Ce_{0,4}Ni_{4,5}Cr_{0,5} od temperatury dla zakresu od –20 °C do 120 °C. W tym celu wyniki badań zasadniczych, z wyłączeniem fragmentów nieregularnych przebiegów, poddano aproksymacji i uzyskano następującą zależność wielomianową:

$$c_p(t[^\circ\text{C}]) = 3,452666 + t \cdot (2,473098 \cdot 10^{-4} - t \cdot 4,951085 \cdot 10^{-7}) \left[\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \right]$$

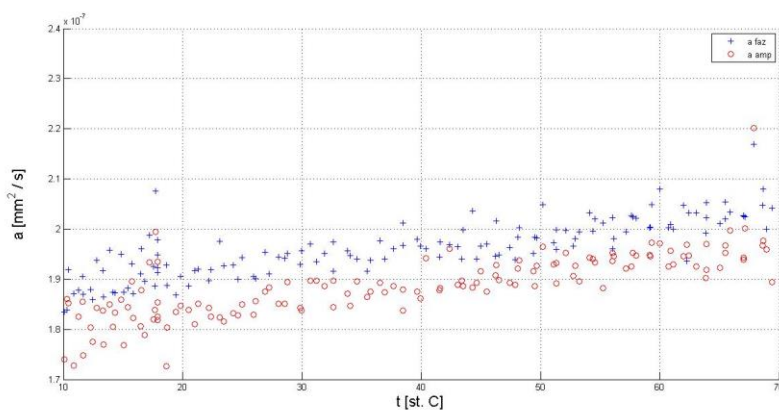
W następnej kolejności przeprowadzono badania termogravimetryczne.



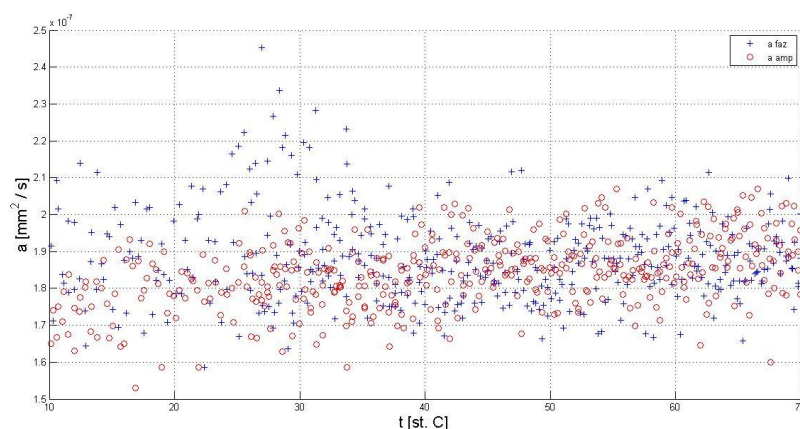
Rys. 2. Zarejestrowane w badaniach termogravimetry wraz z wynikami opracowania sygnałów: a- w funkcji czasu pomiaru, b w funkcji temperatury próbki.

Do przeprowadzenia badań TG wykorzystano termowagę Netzsch TG 209 F3 Tarsus. Standardowo pomiary TG wykonywane są w trybie monotonicznych zmian temperatury, trybie quasi-izotermicznym lub trybie izotermicznym. W niniejszym przypadku badania wykonano w trybie liniowo zmiennej w czasie temperatury. W pomiarach zastosowano dwa programy zmian temperatury. W pierwszym przypadku szybkość zmian temperatury segmentu grzania wynosiła 5 K·min.⁻¹, a temperatura maksymalna osiągnęła wartość 467 °C. W drugim przypadku zastosowano program z grzaniem 10 K·min.⁻¹ do temperatury 566 °C. Pomiary wykonano w atmosferze czystego argonu w przepływie 20 ml·min.⁻¹. Masa początkowa próbek proszków wynosiła ok. 100 mg. Zarejestrowane w badaniach TG termogravimetry przedstawione zostały na Rys. 2. W badaniach obydwu materiałów stwierdzono znaczne przyrosty masy w pierwszym cyklu grzania do temperatury 566 °C. Masa próbek wzrastała również w początkowej, wysokotemperaturowej fazie chłodzenia. Ostateczne zmiany masy dla proszku LaNi₅ wyniosły 22%, dla La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_{4.5}Cr_{0.5} 20%. W drugim pomiarze przyrosty masy wyniosły już tylko około 2%. Analizując uzyskane wyniki i uwzględniając warunki przeprowadzanych doświadczeń przyrosty masy z dużym prawdopodobieństwem można przypisać procesom utleniania. Sprzyja temu bardzo duże rozwinięcie powierzchni proszku. Tlen najprawdopodobniej pochodzi z niedokładnie oczyszczonego zasobnika argonu. Opracowując termogravimetry podjęto próbę wyznaczenia temperaturę progową aktywacji procesu utleniania. Orientacyjne jej wartości wynoszą odpowiednio 350 °C dla proszku LaNi₅ oraz 326 °C dla La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_{4.5}Cr_{0.5}. W obydwu przypadkach przekraczają one znacznie zakładane wartości temperatury eksploatacji materiałów do magazynowania wodoru. Rezultatem badań TG jest również brak istotnych oznak ewentualnych przemian fazowych lub rozkładu badanych związków w przedziale temperaturowym pomiarów.

W ramach realizacji zadania podjęto również próbę doświadczalnego określenia dyfuzyjności cieplnej, czyli współczynnika wyrównywania temperatury proszku La_{0.4}Ce_{0.6}Ni_{4.5}Cr_{0.5}. Pomiary zostały przeprowadzone dla proszku o gęstości równej gęstości usypowej, oraz po zagęszczeniu. Po opracowaniu zarejestrowanych sygnałów odpowiedzi termicznej wyznaczone zostały tzw. amplitudowe i fazowe wyniki pomiaru dyfuzyjności cieplnej. Wyniki badań dla gęstości usypowej i po zagęszczeniu przedstawiono na Rys. 3 i 4. Wynika z nich niezauważalny wpływ gęstości na dyfuzyjność proszku, która wynosi ok. 1,9·10⁻⁷ mm² / s.

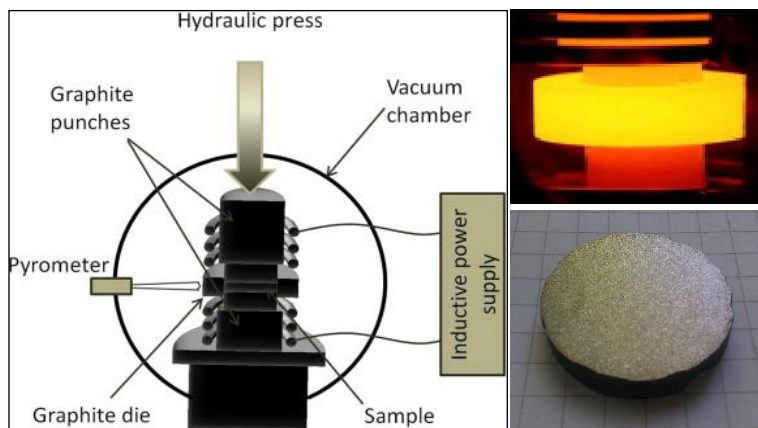


Rys. 3. Wyniki pomiaru dyfuzyjności proszku $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}$ przy gęstości usypowej kg / m^3 .



Rys. 4. Wyniki pomiaru dyfuzyjności proszku $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}$ po zagęszczeniu (do gęstości 4 m^3).

W ramach zadania badawczego wykonano również spieki z zakupionych i badanych proszków (La-Ce-Ni). Użyte do spiekania proszki stopowe zostały wytworzone przez CNPC (China National Petroleum Corporation). Nie zawierają one zanieczyszczeń, ale są dwufazowe. Na skutek obniżonej zawartości niklu w stopach, poza fazą międzymetaliczną $\text{LaNi}_5/\text{CeNi}_5$ występuje też faza $(\text{La/Ce})_2\text{Ni}_7$. Proszki stopowe charakteryzują się wielkością cząstek o średnicy objętościowej z zakresu $5\text{--}300 \mu\text{m}$ o rozkładzie bimodalnym (poza $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$), gdzie najczęściej występują cząstki proszku o rozmiarze ok. $50 \mu\text{m}$ i ok. $250 \mu\text{m}$. Do wykonania spieków z proszków stopowych $\text{La}_x\text{Ni}_y\text{Ce}_z\text{--Cr}_Q$ wykorzystano metodę indukcyjnego spiekania w próżni ($1 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$). Naważki o masie ok. 40 g , zostały przygotowane w atmosferze argonu, umieszczono w grafitowej matrycy o średnicy 25 mm . Spiekanie prowadzono pod naciskiem 40 kN , co przy założonej średnicy próbki odpowiada ciśnieniu prasowania $81,5 \text{ MPa}$. Wzbudnik indukcyjny zasilany przez generator o mocy maksymalnej 50 kW pozwolił na szybkie uzyskanie temperatury spiekania (1000°C), monitorowanej za pomocą dwóch pirometrów. Czas spiekania wynosił 5 min . Schemat zastosowanego do konsolidacji proszku urządzenia, matrycy i stempli w czasie spiekania oraz otrzymanego spieku przedstawiono na Rys. 5.



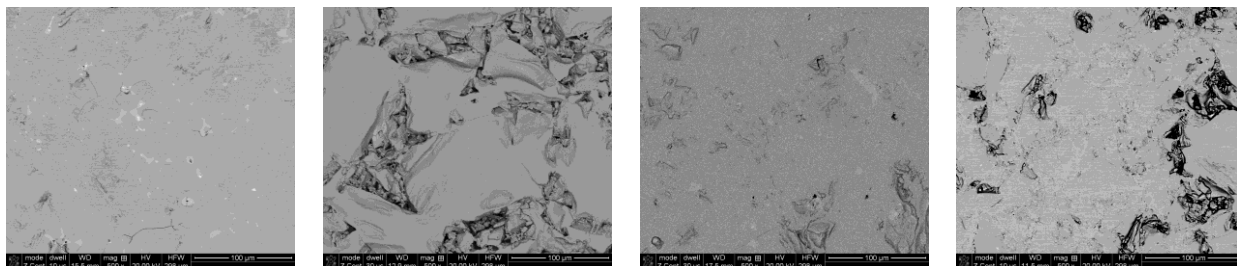
Rys. 5 Schemat zastosowanego do spiekania proszku urządzenia, wygląd matrycy i stempli w czasie spiekania oraz otrzymanego spieku LaNi₅.

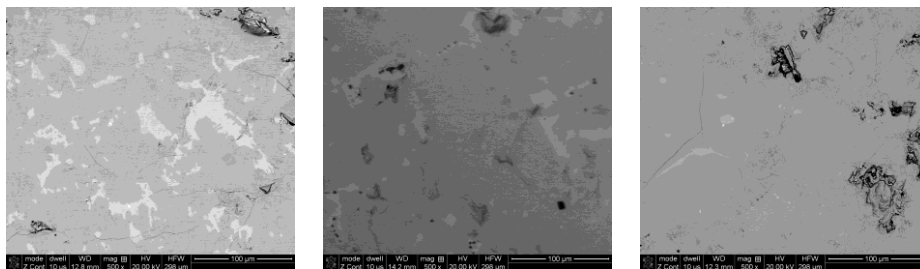
Tabela 1 Analiza składu chemicznego EDS spieków La_{1-x}Ce_xNi₅-yCr_y.

udział Ce x	osnowa				La(+Ce)/ Ni(+Cr)	wydzielenia				La(+Ce)/ Ni(+Cr)
	% at.					% at.				
	La	Ce	Ni	Cr		La	Ce	Ni	Cr	
0	17,22	0	82,78	0	0,21	21,35	0	78,65	0	0,27
0,09	16,45	1,5	82,05	0	0,22					
0,15	15,16	3,11	87,73	0	0,21	18,26	3,44	78,30	0,00	0,28
0,25	12,49	4,24	83,27	0	0,20					
0,5	8,38	8,32	83,31	0	0,20	10,25	10,07	79,68	0	0,26
0,6	5,94	11,18	78,56	4,32	0,21	7,49	12,75	75	4,76	0,25
0,75	3,76	13,1	83,14	0	0,20	4,43	15,64	79,94	0	0,25

W Tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy składu chemicznego badanych spieków, uzyskanych z użyciem metody EDS. Podobnie jak w użytych proszkach stopowych, w niektórych spiekach wyraźne są 2 fazy, które na podstawie wzajemnego udziału pierwiastków przypisano do faz (La,Ce)Ni₅ i (La,Ce)₂Ni₇. Stosunki atomowe La(+Ce)/Ni(+Cr) dla tych faz wynoszą teoretycznie odpowiednio 0.20 i 0.29.

Na Rys. 6 przedstawiono zdjęcia SEM/BSE dla wszystkich wykonanych spieków. Pomimo krótkiego czasu spiekania, wysoka temperatura procesu spowodowała ujednolnienie mikrostruktury i całkowite (La_{0.91}Ce_{0.09}Ni₅) lub częściowe (La_{0.85}Ce_{0.15}Ni₅) rozpuszczenie wydzielań (La,Ce)₂Ni₇ w osnowie (La,Ce)Ni₅. Zastosowane warunki spiekania pozwoliły na uzyskanie spieków o różnym stopniu porowatości. Najmniejsza porowatość wyprasek wystąpiła dla spieków La_{0.5}Ce_{0.5}Ni₅, La_{0.4}Ce_{0.6}Ni_{4.5}Cr_{0.5} i LaNi₅, zaś największa dla spieków La_{0.91}Ce_{0.09}Ni₅ i La_{0.75}Ce_{0.25}Ni₅. Uzyskanej porowatości spieków nie można skorelować z charakterem rozkładów wielkości cząstek użytych proszków stopowych.





Rys. 6 Obraz SEM przedstawiający morfologię badanego proszku, widmo XRD stopu LaNi5 oraz rozkład wielkości cząstek proszku Di.

W ramach badań prowadzonych w tym temacie postanowiono również zbadać skład chemiczny komercyjnie dostępnego stopu hydroalloy 5. Ma on większą niż proszki oparte na fazie LaNi5 maksymalną ilość wodoru, który może pochłoniąć (1,8 % wag.). Analizę przeprowadzono z użyciem analitycznego trybu pracy mikroskopu elektronowego, przy powiększeniu 1000x, napięciu 30kV, odległości od próbki ok. 9 mm. W proszku zaobserwowano głównie Mn i Ti a także V, pozostałe 2 pierwiastki (Zr, Fe) występują na poziomie ok. 3 wag%. Średnie zawartości pierwiastków obecnych w badanym stopie określono na podstawie 15 pomiarów wykonanych w różnych miejscach próbki i zestawiono w tabeli nr 2.

Tabela nr 2. Wartości średnie ilości pierwiastków występujących w stopie hydroalloy 5

Pierwiastek	Średnia wt%	Ochyl. Stand	Średnia at%	Ochyl. Stand
ZrL	3,15	0,15	1,82	0,09
TiK	29,13	0,09	32,07	0,11
VK	15,18	0,44	15,72	0,44
MnK	49,54	0,28	47,56	0,30
FeK	3,00	0,06	2,83	0,06

Zbadano również izotermy absorpcji i desorpcji wodoru przez Hydroalloy 5. Tabela 3 przedstawia podsumowanie wyników tych pomiarów.

Tabela 3. Otrzymane wartości zaabsorbowanego wodoru i ciśnień równowagowych stopu hydroalloy 5 w różnych temperaturach.

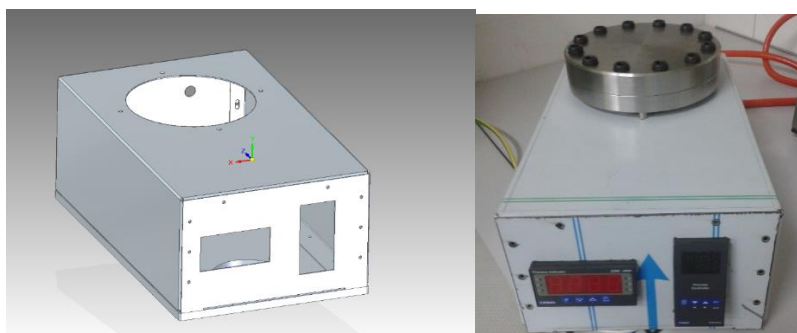
Temperatura pomiaru	Przybliżona ilość pochłoniętego wodoru [%]	Ciśnienie równowagowe [bar]	
		Absorpcji	Desorpcji
30°C	1,83	15	10
40°C	1,76	20	14
50°C	1,72	25	19
60°C	1,66	32	26
70°C	1,57	39	30

Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych oraz opracowanie szczegółowych rozwiązań konstrukcyjnych zbiornika wodorkowego.

W ramach zadania zaprojektowano i wykonano komorę do wodorowania o znacznej pojemności (ok 500cm³) pozwalającej na wygrzewanie w niej materiałów i elementów w temperaturze do 150 °C pod ciśnieniem do 100 bar wodoru.

Zbiornik zaplanowano jako walcowy z kołnierzem, uszczelniany o-ringiem wykonanym z vitonu. Średnica wewnętrzna walca to 100 mm, grubość ścianek 25 mm. Materiał, z którego wykonano komorę ciśnieniową to stal 304 (AISI).

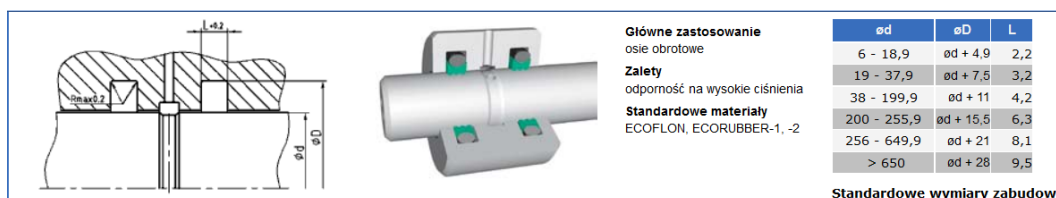
Grzanie komory postanowiono zrealizować z pomocą grzałki opaskowej o mocy 500 w co powinno w zupełności wystarczyć do ogrzania nawet masywnego elementu do temperatury 150 °C. Układ sterowania i kontroli składa się z kontrolera temperatury PID (sterowanego zamontowaną pomiędzy grzałką a materiałem komory termoparą typu K) wyposażonego w przekaźnik półprzewodnikowy (SSR), który ma zapewniać programowanie i utrzymanie temperatury komory na zadanym poziomie oraz z termometru połączonego z drugą termoparą, którą można mierzyć temperaturę w dowolnym miejscu komory. Zarówno komora ciśnieniowa jak układ kontrolno-pomiarowy, jest zamontowany na aluminiowej płycie stanowiącej podstawę i zabudowany wykonaną ze stali kwasoodpornej obudową. W celu zapewnienia odpowiedniej funkcjonalności komory (przepłukiwanie, napełnianie, wypuszczanie wodoru) wykonano układ zasilania w gaz z wykorzystaniem typowych złączek typu Swagelok. Model obudowy oraz samo urządzenie podczas montażu końcowego przedstawiono na Rys. 7.



Rysunek 7. Model CAD obudowy oraz gotowa komora ciśnieniowa.

W ramach tego zadania przeprowadzono również analizę możliwości i wybór konkretnego rozwiązania wprowadzenia ramienia mieszającego do zbiornika wodorowego.

Ze względu na specyficzne zastosowania poszczególnych odmian uszczelnień tzn. dopuszczalne ciśnienia pracy, charakter ruchu, wymiary minimalne, itp. postanowiono zastosować uszczelnienie przedstawione na rysunku 8.



Rys.8. Wybrany typ uszczelnienia wałka będącego częścią mieszadła.

Wybrane uszczelnienie składa się ze specjalnie wyprofilowanych pierścieni teflonowych oraz oringów. Teoretycznie powinno zapewnić szczelność przy ciśnieniu rzędu nawet 350 bar. W skład uszczelnienia wchodzi również pierścień prowadzący. Uszczelnienie może być stosowane na wałkach od 6mm średnicy. Niestety sama obudowa uszczelnienia wymaga wykonania precyzyjnych rowków wytaczanych wewnątrz przelotowego otworu, co może okazać się dużym wyzwaniem technologicznym.

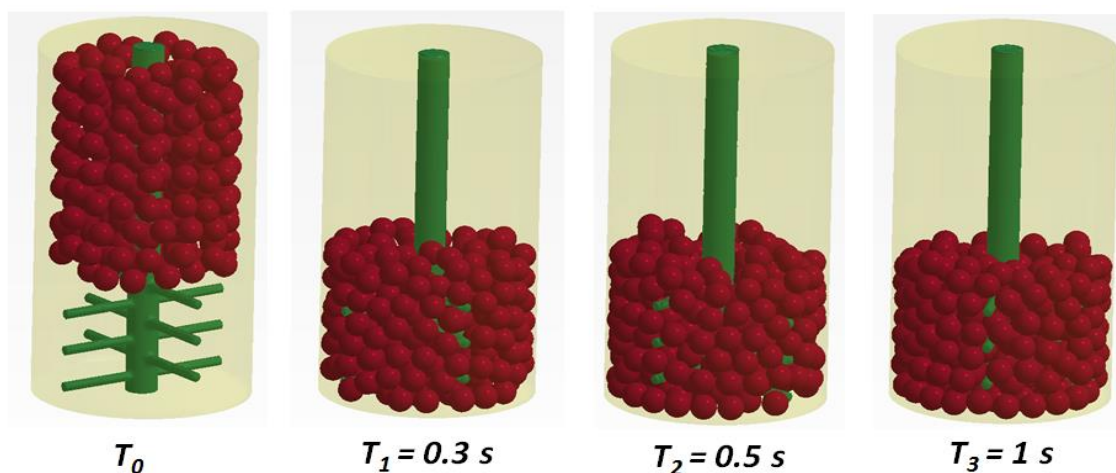
W ramach realizacji zadania podjęto próbę wykonania pomiarów testowych dyfuzyjności cieplnej złoża proszkowego z wykorzystaniem komory pomiarowej do badań ciśnieniowych, oraz porównania otrzymanych wyników z wynikami wcześniejszych badań proszku LaNi₅. Badania dyfuzyjności cieplnej wykonano metodą oscylacji temperatury (zmodyfikowana metoda Ångströma). Badana próbka umieszczona została w komorze przeznaczonej do badań ciśnieniowych. Obciążenia cieplne próbki zadawane były jednocześnie na obu przeciwległych powierzchniach próbki, natomiast sygnał odpowiedzi mierzony był w jej środku – płaszczyźnie symetrii (symetryczny wariant metody). Podczas opracowywania wyników, ze względu na zgodność faz wymuszeń na obu powierzchniach, brana była pod uwagę średnia arytmetyczna wartości amplitud sygnałów wymuszenia. Stwierdzono znaczną rozbieżność między wynikami amplitudowymi i fazowymi. Można stwierdzić, że wynika ona z asymetrii układu (brak równoodległego położenia centralnej termopary w stosunku do powierzchni zbiornika). Niemniej średnie wartości dyfuzyjności cieplnej są zbliżone do wartości uzyskanych podczas poprzednich pomiarów właściwości proszku LaNi₅, co pozwala stwierdzić poprawność funkcjonowania układu pomiarowego.

Kolejnym „urządzeniem” które zaprojektowano w ramach prac w tym kwartale jest stanowisko do badania fazy wodorkowej w warunkach gwałtownie rozszczelnionego zbiornika. Element ma postać lufy zamykanej membrana miedzianą, która pęka po osiągnięciu określonego ciśnienia, szczegóły techniczne zostały przedstawione w ramach sprawozdania miesięcznego. Urządzenie będzie umożliwiało sprawdzenie bezpieczeństwa pracy z gwałtownie rozszczelnionym zbiornikiem wodorkowym wypełnionym nawodorowanym materiałem.

Analiza numeryczna zjawisk wymiany ciepła zachodzących we wkładach wodorowych o różnych konfiguracjach

Pierwsza z podjętych prób odwzorowania procesu mieszania złoża proszkowego w ujęciu numerycznym została przeprowadzona z wykorzystaniem metody elementów dyskretnych DEM zaimplementowanej w środowisku pakietu obliczeniowego LS-Dyna. W symulacji komputerowej wykorzystano wcześniej przygotowany model numeryczny. Na etapie definiowania złoża reakcyjnego przyjęto pewne założenia upraszczające (zredukowano liczby cząsteczek do ok.300, zwiększono ich średnicę do ok.10 mm, przy zachowaniu sumarycznej masy wszystkich cząstek ok. 1 kg). Niniejszy zabieg umożliwił w znaczący sposób skrócenie czasu realizacji obliczeń co miało istotny wpływ na możliwość ustalenia właściwej definicji kontaktu pomiędzy cząsteczkami dyskretnymi złoża (DEM) a elementami skończonymi odwzorowującymi obudowę zbiornika oraz mieszkadło (MES). Ponadto zweryfikowano możliwość zastosowania różnych modeli materiału (nie tylko typu RIGID) do opisu właściwości mechanicznych cząsteczek złoża proszkowego.

Na podstawie przeprowadzonej symulacji otrzymano wyniki, które przedstawiono w postaci graficznej (zrzuty ekranowe z animacji Rys. 9).

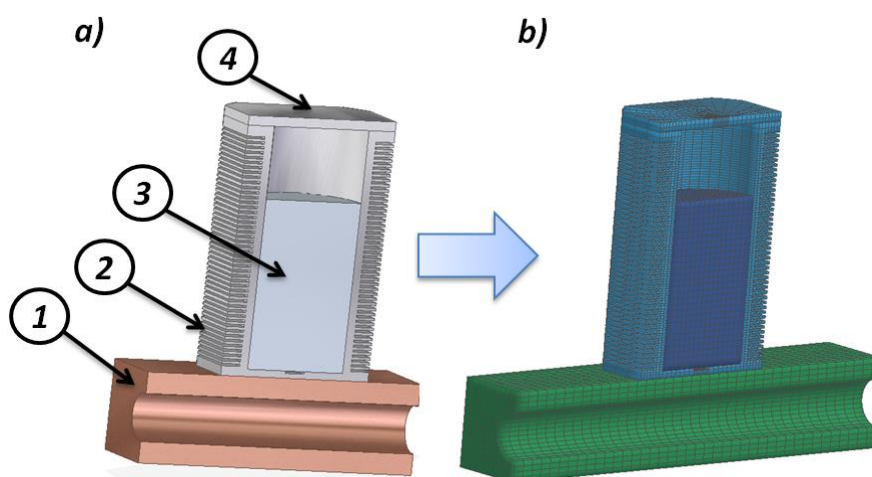


Rys.9 Etapy mieszania złoza proszkowego w poszczególnych chwilach czasu

Niniejsza próba umożliwiła opracowanie metodyki modelowania numerycznego procesu mieszania złoza proszkowego.

Zagadnienie modelowania numerycznego procesu wymiany ciepła w złożu proszkowym przeprowadzono bazując na warunkach brzegowych wynikających z geometrii modelowego reaktora przedstawionego na rys.10 a. Wstęp do realizacji zadania związany był z opracowaniem stosownego modelu numerycznego układu. Geometrię części składowych opisano za pomocą elementów skończonych 8-węzłowych, heksagonalnych o liniowej funkcji kształtu (rys.10.b).

Na potrzeby prowadzonych badań symulacyjnych przyjęto następujące warunki początkowo-brzegowe. Złoże proszkowe o gęstości 4650 kg/m^3 i masie $3,6 \text{ kg}$ stanowi źródło ciepła o mocy $4,4 \cdot 10^6 \text{ W/m}^3$. Ciepło generowane jest do układu w czasie $\Delta t = 300 \text{ s}$ (charakterystyka wymuszenia odwzorowana została za pomocą impulsu prostokątnego). Reaktor oraz jego pokrywa górna wykonany jest ze stopu aluminium PA9 o następujących parametrach materiałowych: gęstość $\rho = 2710 \text{ kg/m}^3$, h_c - ciepło właściwe $900 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$, t_c -przewodność cieplna $180 \text{ [W/(m}\cdot\text{K)]}$. Chłodnica reaktora wykonana jest z miedzi o następujących parametrach materiałowych: gęstość $\rho = 8960 \text{ kg/m}^3$, h_c - ciepło właściwe $350 \text{ [J/(kg}\cdot\text{K)]}$, t_c -przewodność cieplna $401 \text{ [W/(m}\cdot\text{K)]}$.

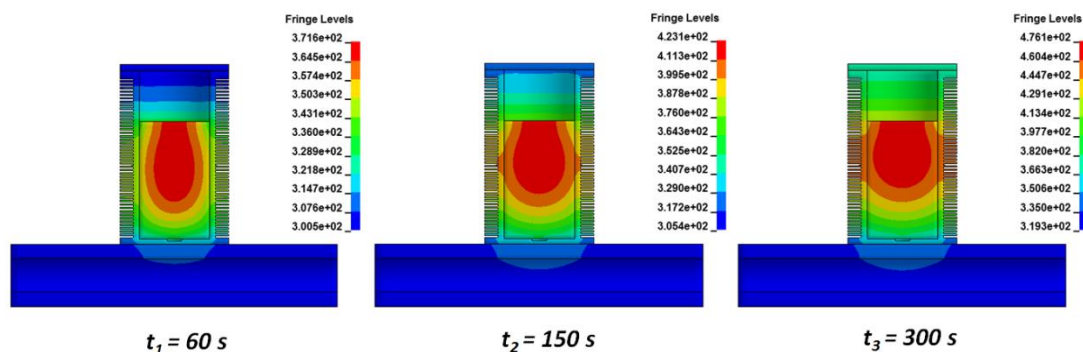


Rys.10 Układ reaktora ze złożem proszkowym: a) – koncepcja modelu: 1 – podstawa chłodząca, 2 – obudowa reaktora, 3 – złoże proszkowe, 4 – pokrywa reaktora. b) – model MES analizowanego układu

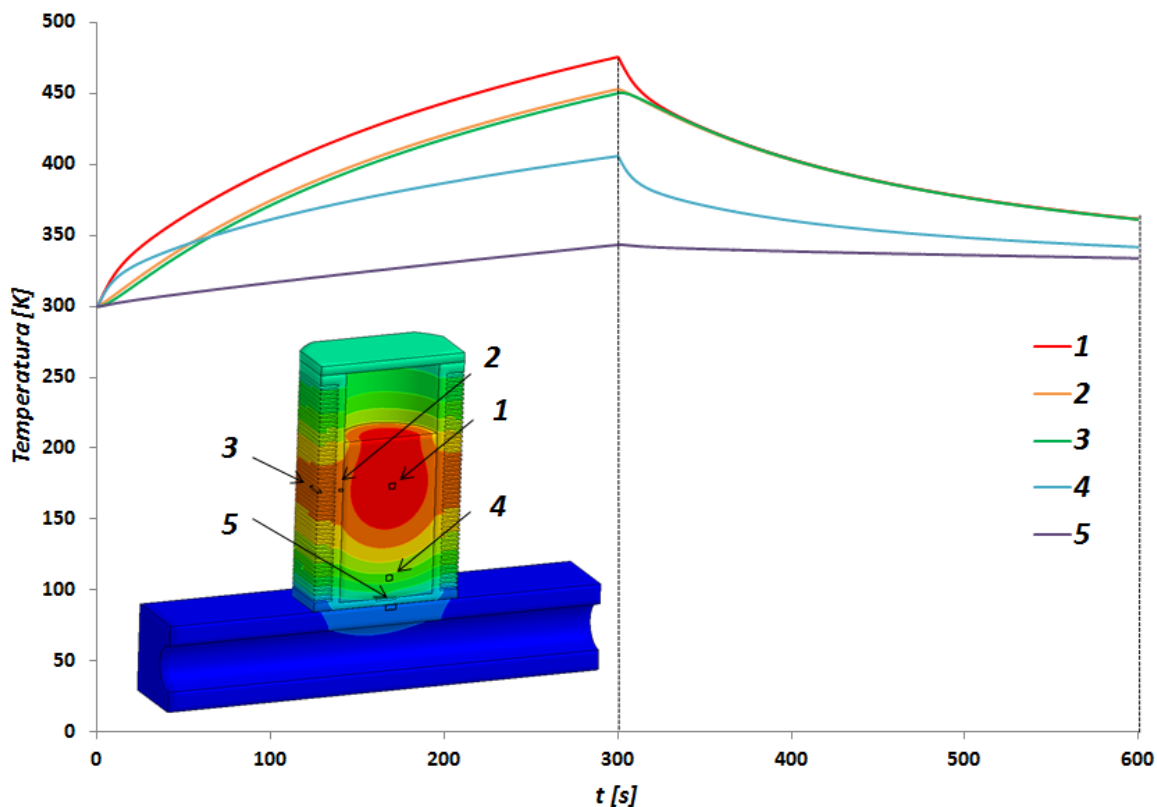
Pomiędzy poszczególnymi elementami określono definicję kontaktu z uwzględnieniem właściwości termicznych (opór kontaktowy). Przyjęto, że temperatura początkowa układu w chwili rozpoczęcia symulacji wynosi 300 K. W celu odwzorowania procesu wymiany ciepła pomiędzy układem, a otoczeniem zdefiniowano w warunkach początkowych zjawisko konwekcji stosując stosowne wartości współczynników przejmowania ciepła - α dla poszczególnych części modelu. Przyjmując wartość współczynnika przejmowania ciepła dla ścianki otworu wykonanego we wnętrzu podstawy chłodzącej na poziomie $\alpha = 200$ odwzorowano proces wymiany ciepła przy zastosowaniu przepływu cieczy chłodzącej o dużym wydatku masowym. Czas trwania symulacji ustalono na $\Delta t = 600$ s.

Na podstawie przeprowadzonej analizy numerycznej otrzymano rozwiązanie, które przedstawiono w postaci map rozkładu temperatury (rys.11) oraz wykresu zmiany temperatury (rys.12).

Przedstawiona próba pozwoliła na pokazanie rozkładu temperatury, który byłby spowodowany wodorowaniem materiału przy dobrym odprowadzeniu ciepła przez chłodnicę przyłączoną do zbiornika, ale w warunkach braku mieszania.



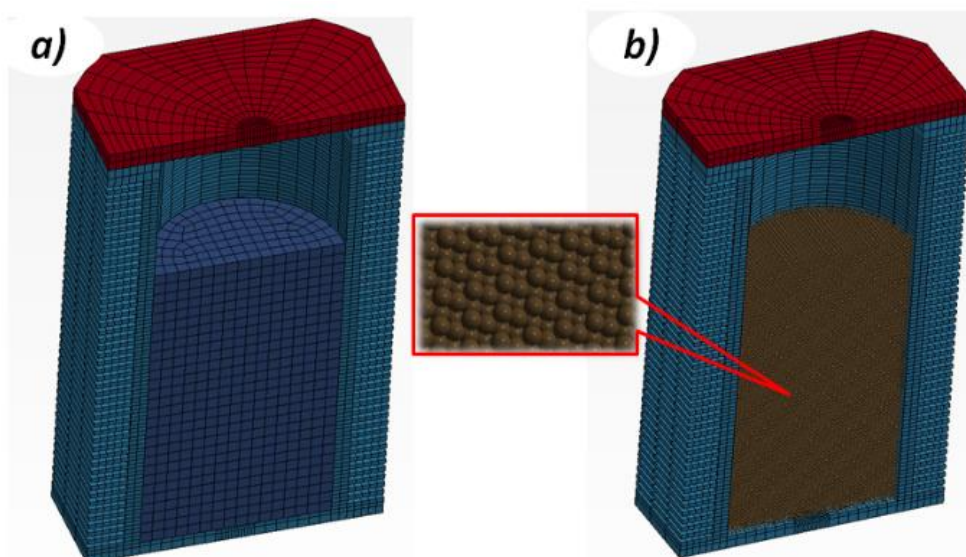
Rys.11 Rozkład temperatury w układzie dla różnych chwil czasu t_1 , t_2 , t_3 (dystrybucja ciepła do układu)



Rys.12 Wykres zmiany temperatury w charakterystycznych punktach geometrii układu

Przedstawiony model ze względu na użyte funkcje nie umożliwia zasymulowania ruchu złoża innego niż poprzez nadanie mu innych właściwości fizycznych.

Głównym celem kolejnej próby zadania było przeanalizowanie możliwości zastosowania metody wygładzonych cząsteczek hydrodynamicznych (SPH - Smoothed Particle Hydrodynamics) w badaniach numerycznych dotyczących problematyki wymiany ciepła między złożem proszkowym, a ściankami reaktora. W zaproponowanym podejściu do rozwiązania problemu zastosowano dyskretny zamiast ciągłego opis numeryczny złoża proszkowego. Model MES zastąpiono modelem SPH (rys.1). Zasadniczym powodem zmiany opis modelu złoża proszkowego była potrzeba uwzględnienia w prowadzonych badaniach symulacyjnych możliwości wzajemnego przemieszczania się cząstek złoża z jednoczesnym odprowadzaniem ciepła do zbiornika reaktora za pomocą funkcji kontaktu.

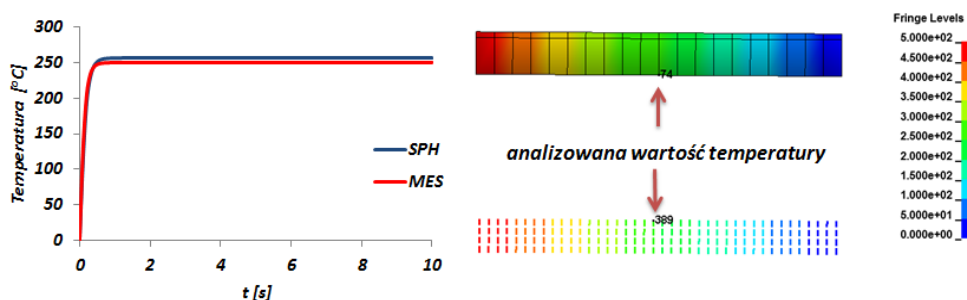


Rys.13 widok ogólny zastosowanego modelu numerycznego reaktora: a) – opis złoża za pomocą elementów skończonych, b) - za pomocą SPH

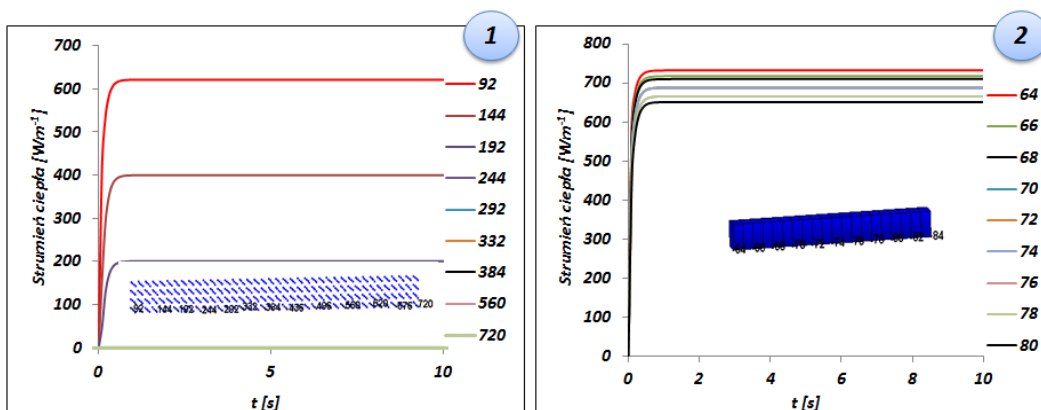
W procesie modelowania numerycznego wykorzystano komercyjny pakiet obliczeniowy LS-Dyna. Definicja warunków materiałowych oraz początkowo-brzegowych była taka sama jak we wcześniejszym przypadku. Niestety podjęte próby wykonania analizy numerycznej zakończyły się niepowodzeniem. Pierwszym z ograniczeń metody SPH zaimplementowanej w programie LS-Dyna jest brak możliwości zdefiniowania złoża proszkowego jako źródła dostarczającego ciepło do układu. Rozwiązaniem przedstawionego problemu była próba wprowadzenia do układu dodatkowej części, określonej za pomocą modelu MES jako źródła ciepła. Następnie za pomocą definicji kontaktu pomiędzy złożem a wprowadzonym elementem próbowano zdefiniować kontakt termiczny. Niestety LS-Dyna nie posiada dostępnej procedury kontaktu umożliwiającej przekazywanie ciepła pomiędzy cząsteczkami wygładzonymi a innym elementem (typu solid lub shell). Zasadniczym problemem jest konieczność zdefiniowania powierzchni poprzez którą będzie dochodziło do wymiany ciepła (tzw. segmentów). Dla elementów skończonych segmenty są określone na podstawie położenia węzłów (np. jedna z powierzchni elementu typu solid). W przypadku metody SPH nie istnieje żadna opcja która umożliwiłaby określenie segmentu. Ponadto w trakcie zmiany położenia poszczególnych cząsteczek za każdym razem należałoby ponownie określać definicję segmentów.

W celu zweryfikowania możliwości metody SPH w zakresie prowadzenie analiz termicznych przeprowadzono test za pomocą prostego zadania numerycznego. Zbudowano dwa modele, jeden

za pomocą elementów skończonych, drugi za pomocą SPH o wymiarach liniowych 0.1x0.1x1.0 m. W celu odwzorowania procesu przewodzenia termicznego na jednym z końców pręta zdefiniowano temperaturę 0 °C, na drugim z kolei 500 °C. Czas trwania symulacji określono na 10 s. Na podstawie przeprowadzonej symulacji otrzymano rozwiązanie przedstawione na rys. 14. Analizując przebieg temperatury w punkcie środkowym modelu można zaobserwować, że proces przewodzenia termicznego dla SPH działa w sposób poprawny. Wartość temperatury dla obydwu wariantów (w warunkach adyabatycznych) osiągała stan ustalony wynoszący 250 °C. Następnie podjęto próbę określenia przebiegu strumienia ciepła w modelu. Dla obiektu typu solid uzyskano rozwiązanie dla każdego z analizowanych przekrojów poprzecznych. W przypadku SPH w miarę „oddalania się” od źródła temperatury, wartość strumienia gwałtownie maleje. Uzasadnieniem niniejszego rozwiązania jest wpływ członu wygładzającego funkcji jądra SPH (rys.15).



Rys. 14. Przebieg temperatury uzyskany dla modelu SPH oraz MES



Rys. 15 Przebieg charakterystyki strumienia ciepła: 1 - SPH, 2 – MES

Ostatecznie ustalono nieprzydatność tej metody modelowania do zastosowania w modelowaniu zbiornika na wodór z mieszadłem.

Uruchomienie zakupionego ogniwa paliwowego oraz analiza możliwości integracji ze zbiornikiem wodorkowym.

W ramach tego zadania przeprowadzono procedurę uruchamiania zakupionego na potrzeby projektu ogniwa paliwowego Nexa. Zaplanowano również zakup i dokonano wstępnego integracji i rozmieszczenia układów konwersji napięcia, ogniwa paliwowego oraz zbiorników na wodór w specjalistycznej szafie.

Badania materiałów konstrukcyjnych możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika na wodór

Wykonano badania składu chemicznego pozostałości stopu wykorzystanego na elementy konstrukcyjne zbiornika na wodór. Na materiał zbiornika, w trakcie wcześniejszych badań Zespołu, wytypowano stop aluminium o oznaczeniu PA9 (7075), tzw. Fortal. W celu określenia zgodności zadanego składu chemicznego stopu PA9 z otrzymanym materiałem, wykonano badania EDS wiórów stopu wykorzystanego na wykonanie zbiornika. Analizę przeprowadzono z użyciem analitycznego trybu pracy mikroskopu elektronowego, przy powiększeniu 1000x, napięciu 30kV, odległości od próbki ok. 10,5 mm. Przykładowe zdjęcie obszaru poddawanego analizie składu chemicznego przedstawiono na Rys 1.

Tabela 4. Skład chemiczny stopu PA9 podany w % wagowych.

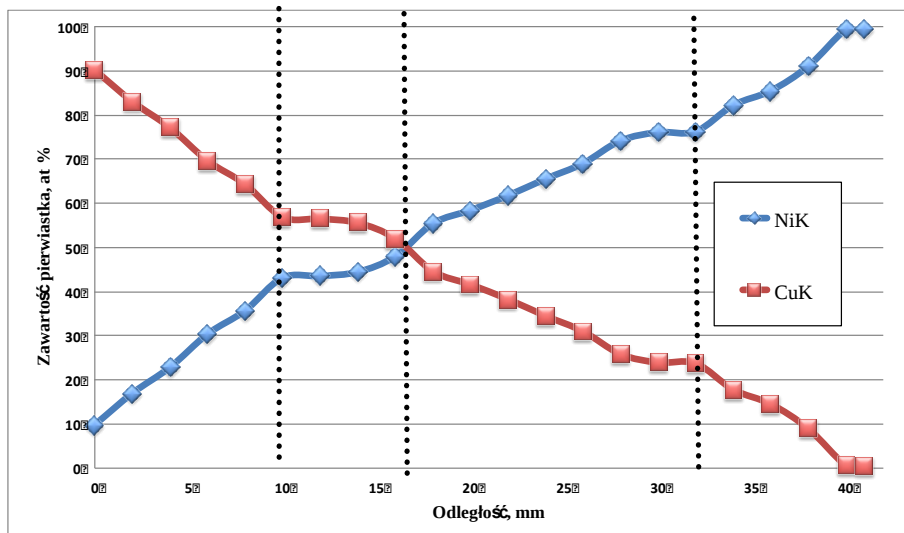
PA9 / 7075 - skład chemiczny [wag %]							
Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
Max	Max	1,20	Max	2,10	0,18	5,10	Max
0,40	0,50	2,00	0,30	2,90	0,28	6,10	0,20

Skład chemiczny stopu Fortal, zgodny z obowiązującą normą (PN/EN), przedstawiono w Tabeli 1. Uśredniony skład badanego stopu (na podstawie 10 pomiarów w różnych miejscach dla każdej z 3 próbek) przedstawiono w Tabeli 2. Porównując średnie zawartości pierwiastków obecnych w badanym stopie z wartościami obowiązującymi dla stopu PA9 wykazano, że wszystkie zadeklarowane pierwiastki występują w badanym materiale. Wykazano, że w analizowanych wiórach jedynie średnia zawartość Mg jest większa niż dopuszczalna dla stopu PA9 w normie (max. 2,9 wag%). Dodatkowo wykazano, że powierzchnia badanego materiału prawdopodobnie pokrywa się warstwą tlenku (średnia zawartość tlenu wynosi 1,04 wag%).

Tabela 5. Wartości średnie ilości pierwiastków występujących w badanym stopie.

Badany stop - skład chemiczny										
		i	e	u	n	g	r	n	Ti	Al
W ag%	1,04	0,14	0,26	1,41	0,05	3,22	0,21	5,36	0,06	88,24
A t%	1,82	0,14	0,13	0,62	0,03	3,69	0,11	2,29	0,014	91,15

W obrębie tego tematu badawczego wykonano również badania mikrostruktury i składu chemicznego materiału gradientowego Cu – Ni wytworzonego techniką LENS. Wykonano obrazowanie w trybie BSE i badania EDS próbki materiału gradientowego. Analizę EDS przeprowadzono z użyciem analitycznego trybu pracy mikroskopu elektronowego, przy powiększeniu 200x, napięciu 30kV, odległości od próbki ok. 10,5 mm, z obszarów oddalonych od siebie nawzajem o 2 mm. Zmiany składu chemicznego wzdłuż badanej próbki w funkcji odległości przedstawiono na rys 16. Zaobserwowano cztery obszary o różnej dynamice zmian proporcji Cu/Ni, występujące w zakresach między: 1) 0 – 10 mm, 2) 10 – 16 mm, 3) 16 – 32 mm, 4) 32 – 41 mm.



Rys. 16. Zmiana zawartości Cu i Ni obserwowana na całej długości próbki.

Na całej powierzchni obserwowano porowatość, a przy krańcach próbki również nieprzetopione cząstki proszku.

Bezpieczeństwo pracy z proszkami LaxNiyCez

Przeprowadzono badanie zachowania się czystej, niewodorowanej fazy $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ w warunkach symulujących gwałtowne rozszczelnienie się zbiornika i rozpylenie proszku wprost w ognisko pożaru. W tym celu zbudowano specjalny układ ciśnieniowy (Rys.17), wyposażony w rezerwuar gazowy (1) z przerywaną membraną miedzianą (Rys. 18), układem zasilania w gaz miotający (2) oraz wkręcaną lufę (3), znajdującą się tuż za membraną.



Rys. 17. Zdjęcie przedstawiające układ do gazowego rozpylania proszków.

Po załadowaniu lufy 150 gramami proszku $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ napełniano rezerwuar azotem, aż do momentu przerwania membrany miedzianej. Układ wycelowano w pierwszym przypadku tak, aby

strumień proszku przebiegał tuż nad płomieniem, natomiast w drugim przypadku strumień cząstek wycelowano centralnie w środek paleniska (Rys. 19). Symulacje zarejestrowano przy użyciu kamery aparatu fotograficznego.



Rys. 18. Widok membrany przed (po lewej) i po przerwaniu, grubość wykorzystanej blachy Cu = 0,20 mm, ciśnienie przebicia = 120 bar.



Rys. 19. Stanowisko wyposażone w źródło ognia, tuż przed oddaniem strzału.

Na Rys. 20 przedstawiono stopklatki po czasie $t = 0,30$ sekundy od momentu przerwania membrany i wystrzelenia proszku nad/w źródło ognia.



Rys. 20. Stopklatki wycięte po 0,3 s od momentu wystrzelenia proszku z lufy. W kolejności od lewej: ślepa próba, wystrzał tuż nad języki płomieni, strzał centralnie w centrum paleniska. W żadnym z przypadków nie zaobserwowano zapłonu rozpylanego materiału.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów można stwierdzić, iż nienawodorowany proszek $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ rozpylony w powietrzu za pomocą sprężonego azotu nie stwarza zagrożenia pożarowego. Należy jednak sprawdzić jak zachowuje się proszek poddany aktywacji/zawierający wodór.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w III kwartale 2014 roku dokładnie zbadano zakupione materiały pochłaniające wodór oraz materiały konstrukcyjne z których ma być wykonany zbiornik. Niestety stwierdzono ograniczenia w zastosowaniu symulacji numerycznych, które sugerują, iż nie będzie dało się dokładnie odwzorować procesu mieszania złoża proszkowego z uwzględnieniem zarówno ruchu cząstek jak i wymiany ciepła pomiędzy nimi a elementami zbiornika. Rozpoczęto kompletowanie stanowiska do testowania zbiorników które mają być wytworzone.

W następnym kwartale zostanie wykonany pierwszy prototyp zbiornika. Powstaną również stanowiska badawcze do badania zachowania się proszków pochłaniających wodór w formie aktywowanej.

21. IV KWARTAŁ 2014

Celem prac prowadzonych w ramach tematu w IV kwartale 2014 roku było sprawdzenie właściwości różnych materiałów do przechowywania wodoru oraz dopracowanie metodyk badawczych w szczególności do badania przewodności cieplnej. Prowadzono również w dalszym ciągu budowę demonstratora zbiornika wodorkowego

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze, a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych w których prowadzono badania w tym kwartale przedstawiono w tabeli poniżej.

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.	Prof. A. Panas I. Kunce M. Polański K. Witek A. Olejarczyk P. Kuziora M. Michalska-Domańska
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych	Prof. A. Panas B. Fikus
Badania związane z bezpieczeństwem użytkowania złóż proszkowych	S. Dyjak

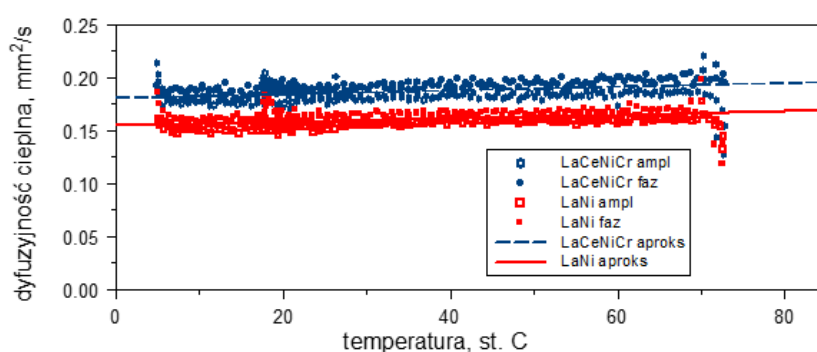
Wytworzenie prototypu zbiornika wodorkowego	M. Polański
Zastosowanie technik przyrostowych do wytwarzania zbiornika na wodór	A. Olejarczyk
Numeryczne symulacje procesu mielenia/mieszania	P. Płatek

Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.

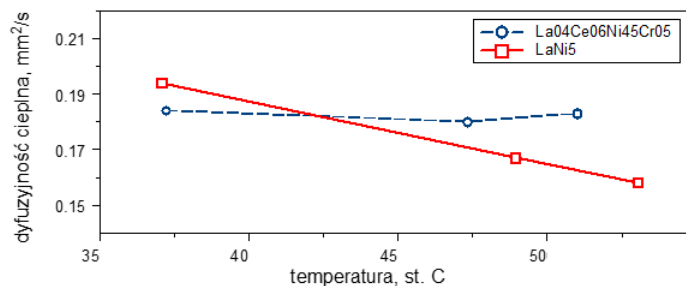
Zbadano dyfuzyjność złoża $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$. Zbiórny wynik pomiaru w postaci aproksymacji wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej linią prostą przedstawiono w Tabeli 1. W stosunku do poprzednich wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej złóż proszkowych w badaniach obecnych zaobserwowano podobne tendencje zmian: polegają one na wzroście wartości dyfuzyjności cieplnej wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 1). O ile jednak złoże $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$ wykazuje brak reakcji na wzrost gęstości, to w przypadku złoża LaNi_5 wzrost upakowania powoduje spadek mierzonej wartości dyfuzyjności cieplnej. Efekt ten zobrazowano na Rys. 2. Na obecnym etapie badań trudno jednoznacznie wyjaśnić przyczyny zjawiska różnego wpływu stopnia zagęszczenia złoża na jego efektywną dyfuzyjność cieplną. Możliwą przyczyną mogą być różnice w mikrostrukturze złóż powodowane różnicami rozkładów granulometrycznych obu proszków. Niemniej jednak stwierdzone efekty mogą odgrywać znaczącą rolę w kształtowaniu zjawisk złożonej wymiany ciepła i masy podczas eksploatacji proszkowych magazynów wodoru.

Tabela 1. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej

Próbka	Gęstość, $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	Linia trendu – dyfuzyjność cieplna a , $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$	5101	$a_{\text{La06Cr04Ni45Cr05}}(t \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,1804058 + 1,776556 \cdot 10^{-4} t$
LaNi_5	5304	$a_{\text{LaNi5}}(t \text{ } ^\circ\text{C}) = 0,1546626 + 1,705877 \cdot 10^{-4} t$



Rys. 1. Porównanie wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej złóż $\text{La}_{0,6}\text{Ce}_{0,4}\text{Ni}_{4,5}\text{Cr}_{0,5}$ i LaNi_5 o gęstościach jak w Tab. 1

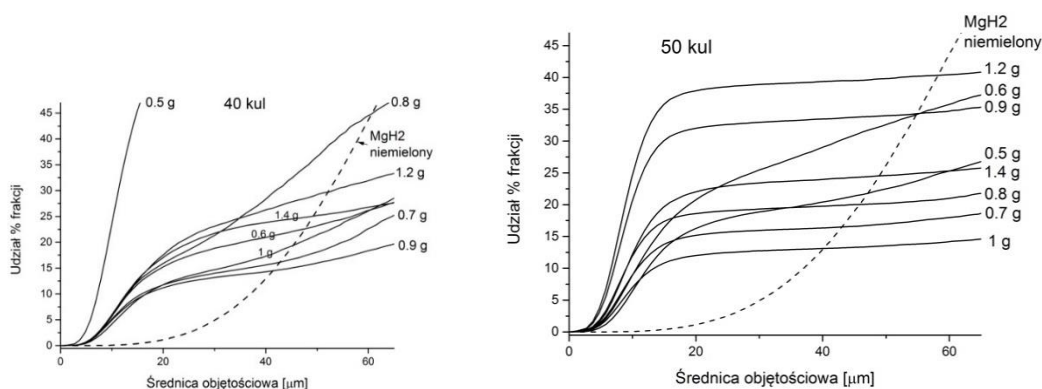


Rys. 2. Ilustracja zmienności obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej badanego złoża wraz ze zmianą jego gęstości (stopnia zagęszczenia) dla temperatury 20 °C. Na rysunku porównano dane pomiaru bieżącego oraz wyniki wcześniejszych pomiarów

Rys. 2. Ilustracja zmienności obliczeniowych wartości dyfuzyjności cieplnej badanego złoża wraz ze zmianą jego gęstości (stopnia zagęszczenia) dla temperatury 20 °C. Na rysunku porównano dane pomiaru bieżącego oraz wyniki wcześniejszych pomiarów

Prowadzono też próby polegające na wysokoenergetycznym rozdrabnianiu wodorku magnezu z różnymi katalizatorami (Cr₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃). Badano również efektywność mielenia w cylindrze wielokomorowym. Zbadano wpływ wypełnienia cylindra na efektywność mielenia.

Przykładowo na Rys. 3 przedstawiono udział objętościowy proszku w funkcji średniej wielkości jego cząstek po mieleniu dla różnej ilości kul mielących. Krzywe znajdujące się na lewo od krzywej referencyjnej dla proszku niemielonego (linia przerywana) oznaczają, że proces mielenia przebiegł prawidłowo i w jego wyniku część proszku uległa rozdrobnieniu. Dla próbki mielonej z 40 kulami proces mielenia przebiegł najkorzystniej dla próbki o najmniejszej masie 0.5 g, natomiast najgorzej dla próbki o masie 0.9 g. Dla próbki mielonej z 50 kulami proces mielenia przebiegł najkorzystniej dla próbki o masie 1.2 g, natomiast najgorzej dla próbki o masie 1 g. Na podstawie otrzymanych wyników nie można określić prostej korelacji między masą mielonego proszku i efektywnością mielenia. Wyniki zbiorcze przedstawiono w Tabeli 2, gdzie uwzględniono różnice dla dwóch serii próbek o tej samej masie (ilość kul, BPR, stopień wypełnienia cylindra proszkiem i kulami) oraz otrzymane wyniki pomiarów (udział objętości proszku o wielkości do 50 i 100 μm). Pola w tabeli zaznaczone kolorem żółtym oznaczają, że udział objętościowy proszku o frakcji do 50 μm, jest większy po mieleniu niż przed tym procesem, czyli cząstki proszku ulegają spiekaniu.



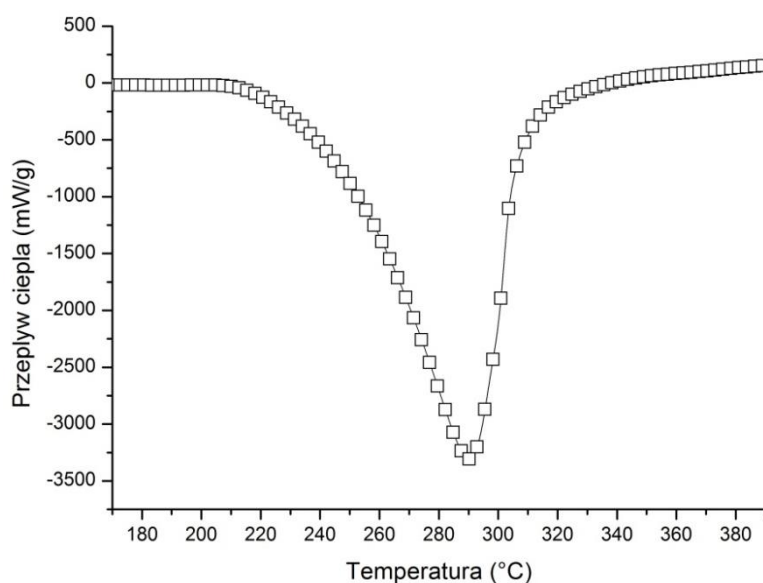
Rys. 3 Udział objętościowy proszku MgH₂ w funkcji średniej wielkości jego cząstek dla różnej ilości kul mielących i różnych mas wsadu.

Tabela 2. Wyniki otrzymanych pomiarów wielkości cząstek proszku po mieleniu.

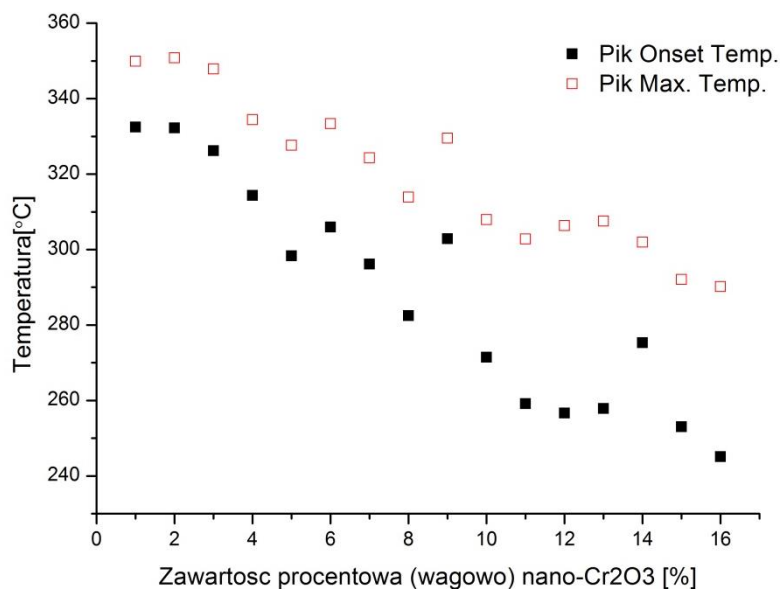
ilość kul	masa proszku	BPR	stopień zapełnienia cylindra proszkiem i kulami	udział obj. proszku o wielkości do 50 μm	udział obj. proszku o wielkości do 100 μm
	g		%	%	%
40	0,5	41,6	14,1	72,3	76,9
	0,6	34,7	14,4	23,3	40,5
	0,7	29,7	14,8	18,1	41,6
	0,8	26,0	15,1	36,6	59,4
	0,9	23,1	15,4	16	31,3
	1	20,8	15,7	21,5	41,2
	1,2	17,3	16,4	29,2	41,9
	1,4	14,9	17,1	25,2	35,5
50	0,5	52,0	17,2	22,5	38,8
	0,6	43,3	17,5	32,6	46,8
	0,7	37,1	17,9	16,9	26,3
	0,8	32,5	18,2	20,3	30,2
	0,9	28,9	18,5	34	42,7
	1	26,0	18,9	13,5	21,3
	1,2	21,7	19,5	39,8	46,8
	1,4	18,6	20,2	24,5	31,6
proszek MgH ₂ niemielony:				26,2	93,2

Jak wspomniano wyżej badano również MgH₂ z dodatkami różnych katalizatorów.

Przykładowy przebieg DSC uzyskany dla próbki nr. 16 (84% MgH₂ + 16%Cr₂O₃) przedstawiony jest na Rys. 4. W przypadku takich proporcji zmielonych substancji uzyskano najlepszy efekt katalityczny obniżający temperaturę początku rozkładu wodorku magnezu aż do 245 °C.



Rys. 4 Przebieg DSC dla próbki o składzie: 84% MgH₂ + 16%Cr₂O₃



Rys. 5 Zależność temperatury początku rozkładu i temperatury pik max. W zależności od zawartości procentowej nano-Cr₂O₃.

Zależność temperatury rozkładu od ilości dodatku Cr₂O₃ przedstawiono kolejno na rysunku 5 i w tabeli 3. Jak wyraźnie można zaobserwować zwiększenie dodatku Cr₂O₃ obniża temepaturę rozkładu wodorku magnezu.

Tabela 3. Temperatury rozkładu próbek.

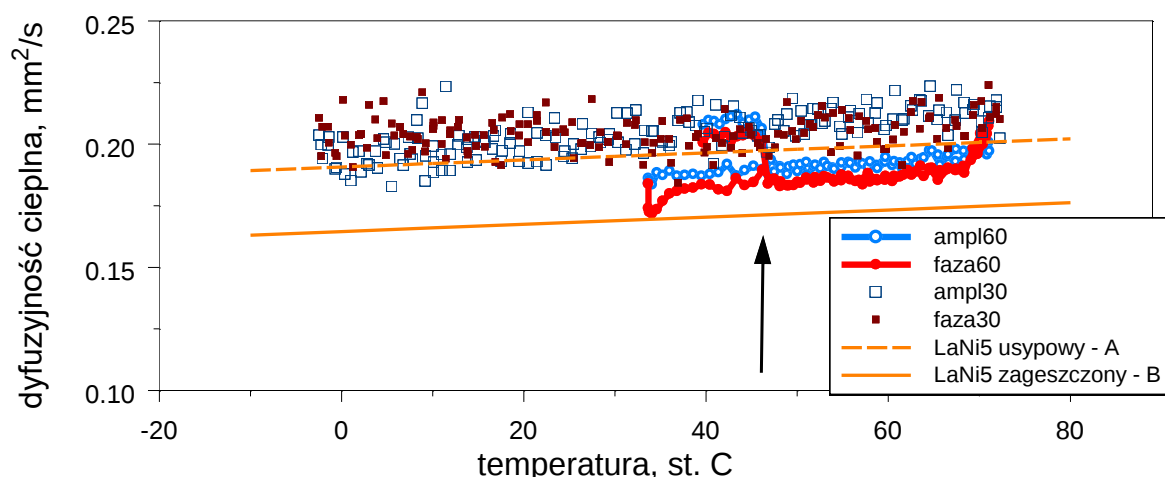
Nr.	Temperatura początku (Onset temp.)[°C]	Pik max. temp[°C]
1.	332	349
2.	332	350
3.	326	347
4.	314	334
5.	298	327
6.	305	333
7.	296	324
8.	282	313
9.	302	329
10.	271	307
11.	259	302
12.	256	306
13.	257	307
14.	275	301
15.	253	292
16.	245	290

Wyniki eksperymentów z innymi katalizatorami przedstawiono w sprawozdaniach z poszczególnych miesięcy. Udało się przykładowo zaobserwować ciekawy wpływ łączonych tlenków chromu i tytanu na temperaturę dekompozycji wodoru magnezu.

Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorowych

W ramach tego zadania opracowywano i dopracowywano stanowisko do badań dyfuzyjności cieplnej pod ciśnieniem wodoru. W toku przeprowadzanych badań wykonano znaczącą liczbę doświadczeń w trakcie których sukcesywnie dopracowywano procedury badań. Przykład reprezentatywnych wyników pomiaru dyfuzyjności cieplnej przedstawiono na Rys. 6. Uzyskane wartości dyfuzyjności cieplnej nie odbiegają zasadniczo od wyników pomiaru zrealizowanego przy wykorzystaniu głowicy do badań standardowych (nieciśnieniowych). W badaniach uzyskano zgodność wyników amplitudowych z fazowymi, co pozwala na sformułowanie pozytywnej oceny poprawności działania testowanego układu pomiarowego i efektywności opracowanych procedur badań.

Podczas badań sprawdzono „czułość” układu na zmianę właściwości złoża – w danym przypadku zaobserwowano zmianę wartości dyfuzyjności cieplnej po zagęszczeniu złoża. Złoże zagęszczano wibracjami spowodowanymi obstukiwaniem imadła – uchwytu głowicy. W przeciwieństwie jednak do badań prowadzonych wcześniej stwierdzono wzrost dyfuzyjności cieplnej po „ułożeniu” złoża. Przyczyna rozbieżności nie została wyjaśniona i wymaga przeprowadzenia dodatkowych analiz.



Rys. 6. Porównanie wyników badań uzyskanych w dwóch odrębnych pomiarach: kolorami niebieskimi oznaczono wyniki amplitudowe (ampl), czerwonymi wyniki fazowe, a strzałką oznaczono charakterystyczny przeskok wartości spowodowany zagęszczeniem proszku. Dla porównania na rysunku zaznaczono liniami dane wyników wcześniejszych badań.

Po stwierdzeniu przydatności metody z użyciem celi ciśnieniowej postanowiono przeprowadzić badania z użyciem różnych gazów (o różnych przewodnościach cieplnych).

Zarówno wyniki wstępnej analizy z rozpoznaniem zjawisk cząstkowych, jak i wyniki doświadczeń pilotażowych, wskazują na występowanie nie tylko złoża, ale i sprzężeń zjawisk wymiany ciepła i masy w złożu magazynu wodoru przy jego eksploatacji w atmosferze wodoru gazowego. W związku z powyższym oczywistą staje się potrzeba rozpoznania zjawisk cząstkowych oraz występujących pomiędzy nimi zależności. Celem niniejszych badań identyfikacyjnych jest rozpoznanie i wyodrębnienie wpływu poszczególnych zjawisk na ogólny efekt wymiany ciepła w złożu stacjonarnym. Termin stacjonarny oznacza założenie nieprzemieszczania się cząstek

złoża względem siebie i nie dotyczy gazu wypełniającego przestrzeń pomiędzy ziarnami. W przypadku gazu należy uwzględnić możliwość konwekcji, jako dodatkowego mechanizmu kształtującego tzw. efektywną przewodność cieplną tego składnika. W celu uzyskania charakterystyki procesów złożonej i sprzężonej wymiany ciepła w złożu proszkowym pomiary (efektywnej) dyfuzyjności cieplnej wykonano dla złoża odwodorowanego po wstępnym wodorowaniu. Badano zatem strukturę ukształtowaną procesami rozszerzalności objętościowej przy pochłanianiu gazu i procesami późniejszej desorpcji wodoru. Eksperymenty objęły szereg pomiarów wykonywanych dla złoża z usuniętym gazem, złoża proszkowego z powietrzem pod ciśnieniem atmosferycznym, złoża wypełnionego helem oraz złoża wypełnionego wodorem. Hel i wodór to gazy o dużej przewodności cieplnej, jednak hel nie wchodzi w reakcję z materiałem złoża. Tym samym stanowi on dobry czynnik odniesienia, zarówno dla pomiarów z powietrzem, o znacznie mniejszej przewodności cieplnej, jak i z wodorem, w przypadku którego występują dodatkowe procesy aktywowanej termicznie absorpcji i desorpcji tego gazu ze złoża. Pomiary były wykonywane w warunkach utrzymywanej stałej temperatury termostatowania bloku pomiarowego oraz przy liniowo zmiennej temperaturze podstawy oscylacji w zakresie od temperatury pokojowej do około 80 °C.

Charakter zmienności poszczególnych parametrów podczas wykonywanych badań zilustrowano rejestracjami wybranych pomiarów na Rys. 7, 8 i 9. Na zamieszczonych wykresach zamieszczono wyniki obliczeń efektywnej dyfuzyjności cieplnej z opracowania amplitudowego i fazowego sygnałów odpowiedzi harmonicznej. Dla modelowych warunków pomiaru odpowiednie wartości powinny się pokrywać. Odstępstwa wartości amplitudowych od fazowych mogą świadczyć zarówno o niedopełnieniu zakładanych warunków eksperymentu, jak i o występowaniu zjawisk nieujętych założeniami modelu. W związku z powyższym porównanie stosownych wartości stanowi cenne źródło informacji o badanym obiekcie, z uwzględnieniem oczywiście informacji diagnostycznej. Z wyłączeniem badań w atmosferze powietrza odstępstwa wartości amplitudowych od fazowych nie przekraczają jednak kilkunastu procent i w analizie jakościowej wpływu ciśnienia gazu na parametry wymiany ciepła mogą być przesunięte na drugi plan. W związku z powyższym do prezentacji zależności efektywnej dyfuzyjności cieplnej złoża od ciśnienia gazu wypełniającego zastosowano wartości średnich geometrycznych:

$$a_{ef} = \sqrt{a_{\psi} \cdot a_{\varphi}} , \quad (1)$$

gdzie a_{ψ} jest amplitudową, natomiast a_{φ} fazową wartością dyfuzyjności cieplnej. Obliczeniowe wartości efektywnej dyfuzyjności cieplnej w warunkach wypełnienia złoża proszkowego LaNi5 różnym gazem o różnym ciśnieniu przedstawiono w Tabeli 4. Stosowne zależności dyfuzyjności cieplnej od ciśnienia zobrazowano również na Rys. 10.

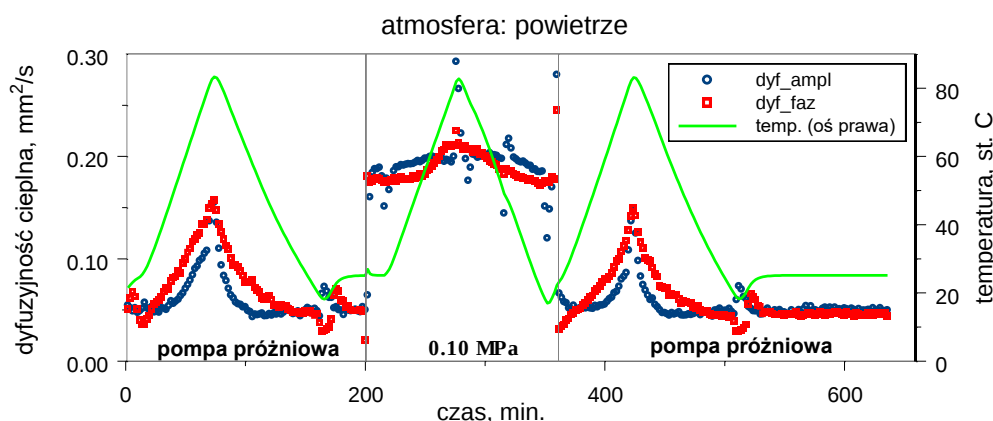
Analiza danych przedstawionych na Rys. 10 potwierdza oczekiwania dotyczące wpływu rodzaju gazu na wartość efektywnej dyfuzyjności cieplnej złoża. Najmniejsze wartości uzyskano bowiem dla powietrza, czyli gazu o najmniejszej przewodności cieplnej ze wszystkich trzech badanych. Należy jednak w tym miejscu zaznaczyć, że posługiwanie się przewodnością cieplną jako parametrem odniesienia nie jest w pełni adekwatne, gdyż same pomiary dotyczyły dyfuzyjności cieplnej. W związku z powyższym przy dokładnej, jakościowej analizie wyników badań, zagadnienie to należy poddać skrupulatnej ocenie.

Bardzo ciekawych danych dostarcza analiza zależności dyfuzyjności cieplnej od ciśnienia. W przypadku złoża traktowanego w kategoriach obiektu makroskopowego można byłoby się spodziewać braku, lub przynajmniej słabej zależności dyfuzyjności cieplnej od ciśnienia gazu. Wykazana eksperymentalnie silna zależność badanego parametru od ciśnienia gazu (por. np. Rys. 9) dowodzi występowania efektów dyfuzji Knudsen-Smoluchowskiego. W opisie zjawisk wymiany ciepła w złożu należy się posłużyć charakterystyczną liczbą Knudsen

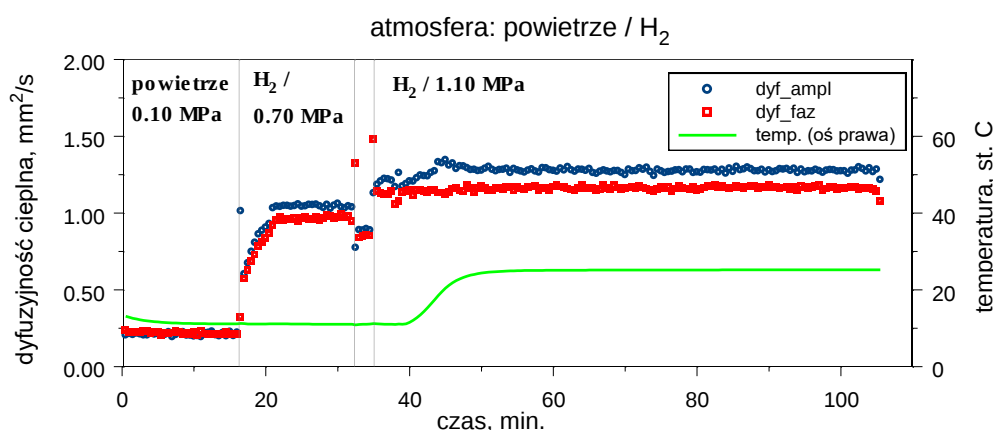
$$Kn = \frac{l_{swob}}{d} \quad (2)$$

będąca stosunkiem średniej drogi swobodnej molekuly gazu l_{swob} do wymiaru charakterystycznego d . W danym przypadku wymiarem charakterystycznym będzie wymiar wnęk pomiędzy ziarnami proszku złoża. Do opisu obserwowanych zjawisk nie można zatem stosować klasycznych zależności kinetyki nierozrzedzonego gazu doskonałego. Fakt ten musi mieć również swoje odzwierciedlenie w innym charakterze zależności efektywnej dyfuzyjności cieplnej od temperatury.

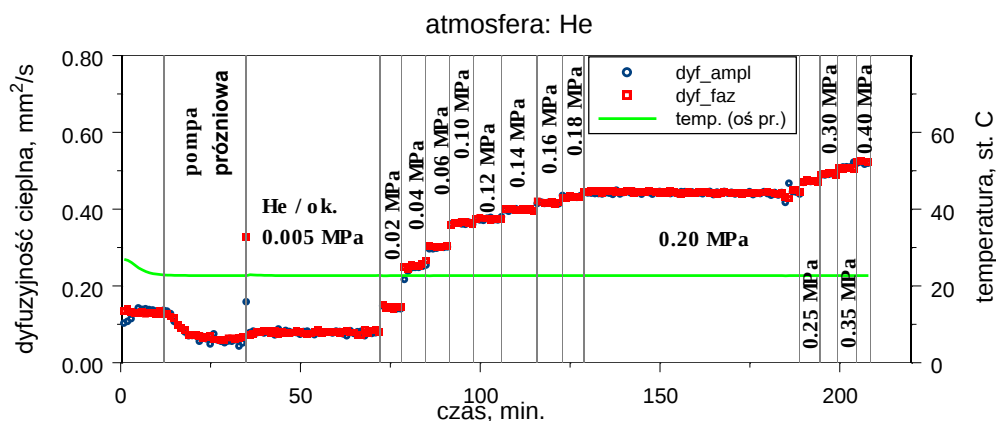
Bardzo małe wartości dyfuzyjności cieplnej, przekładające się w mniej lub bardziej bezpośredni sposób na małe wartości efektywnej przewodności cieplnej złoża, oznaczają, że w mechanizmie wymiany ciepła należy również uwzględnić efekty transportu radiacyjnego. Wymiana ciepła przez promieniowanie będzie narastać zarówno przy wzroście zarówno temperatury, jak i jej różnic. Być może uwzględnienie tego mechanizmu pozwoli wytłumaczyć wrastającą ze wzrostem temperatury rozbieżność wyników amplitudowych i fazowych przy badaniach złoża LaNi₅ wypełnianego powietrzem. Ocena wkładu poszczególnych mechanizmów wymaga jednak uwiarygodnienia wyników badań dyfuzyjności cieplnej (przewodności cieplnej) litych próbek stopu LaNi₅.



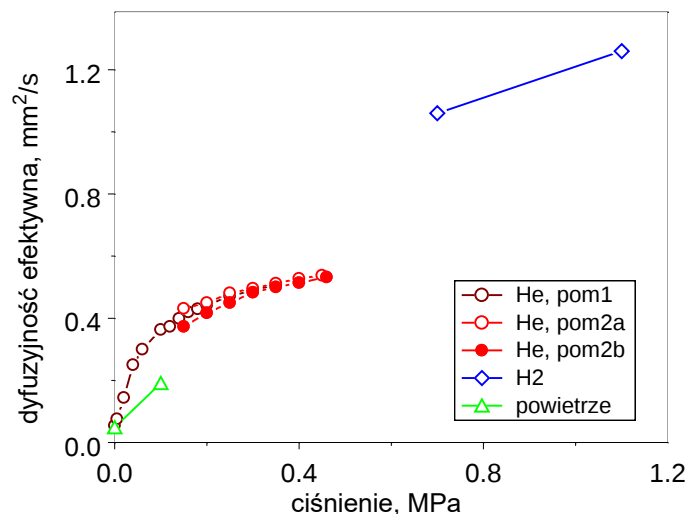
Rys. 7. Zapis przebiegu doświadczenia przeprowadzanego w atmosferze względnej próżni i powietrza pod ciśnieniem atmosferycznym (warunki liniowo zmiennej temperatury i temperatury ustalonej na poziomie ok. 25 °C)



Rys. 8. Zapis przebiegu przykładowego doświadczenia przeprowadzanego przy wypełnianiu złoża wodorem (warunki stałotemperaturowe: ok. 10 °C i ok. 25 °C)



Rys. 9. Zapis przebiegu doświadczenia określenia efektywnej dyfuzyjności cieplnej złoża w atmosferze helu (temperatura ok. 25 °C)



Rys. 10. Porównanie wyznaczonych doświadczalnie wartości efektywnej dyfuzyjności cieplnej badanego złoża LaNi_5 dla różnych rodzajów i ciśnień gazu wypełniającego

Badania związane z bezpieczeństwem użytkowania złóż proszkowych

Badania w zakresie bezpieczeństwa, w tym kwartale rozpoczęto od badania zachowania się wodoru magnezu w warunkach symulujących pożar.

Przeprowadzono badanie zachowania się czystej fazy MgH_2 w warunkach symulujących gwałtowne rozszczelnienie się zbiornika i rozpylenie proszku wprost w ognisko pożaru. W tym celu wykorzystano specjalny układ ciśnieniowy zbudowany na potrzeby wcześniejszych badań z fazą $\text{La}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Ni}_5$ (Rys.11). Układ został wyposażony w rezerwuuar gazowy (1) z przerywaną membraną miedzianą (Rys. 2), układ zasilania w gaz miotający (2) oraz wkręcaną lufę (3), znajdującą się tuż za membraną stanowiącą zbiornik proszku.

22. I KWARTAŁ 2015

Celem prac prowadzonych w ramach tematu w I kwartale 2015 roku było sprawdzenie właściwości różnych materiałów do przechowywania wodoru oraz dopracowanie metodyk badawczych w szczególności do badania przewodności cieplnej. Prowadzono również w dalszym ciągu budowę demonstratora zbiornika wodorkowego i jego dalsze oprzyrządowanie. Prowadzono również prace nad publikacjami bazującymi na dotychczas otrzymanych wynikach badań.

W związku z wysokim stopniem skomplikowania zagadnienia, zostało ono rozbite na tematy badawcze, a do tematów badawczych zostały przydzielone mini-zespoły osób się nimi zajmujących.

Zestawienie roboczych obszarów badawczych w których prowadzono badania w tym kwartale przedstawiono w tabeli poniżej.

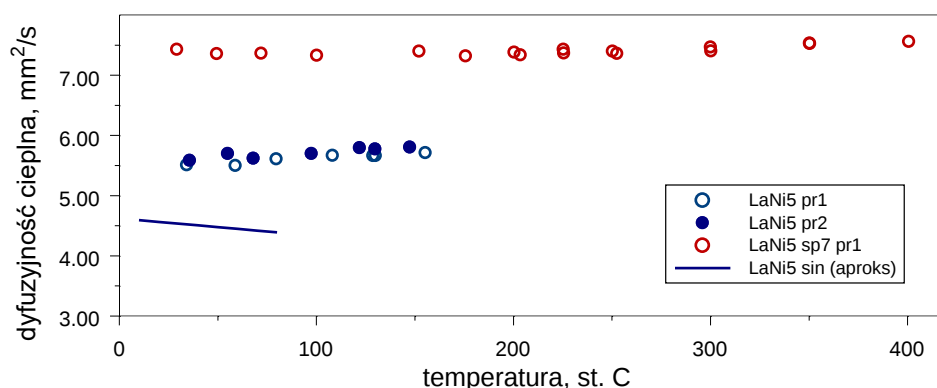
Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.	Prof. A. Panas I. Kunce M. Polański K. Witek P. Kuziora M. Michalska-Domańska
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych	Prof. A. Panas B. Fikus
Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji	S. Dyjak Prof. A. Panas
Wytworzenie prototypu zbiornika wodorkowego i jego prezentacja	M. Polański Katarzyna Witek

Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.

Celem badań było określenie jak najlepszego oszacowania wartości dyfuzyjności cieplnej litego materiału stopu stanowiącego budulec pojedynczego ziarna proszku złoża do magazynowania wodoru. Pomiar dyfuzyjności cieplnej tym razem wykonano metodą chwilowego powierzchniowego źródła ciepła, popularnie zwaną metodą Parkera. Badaniom poddano próbki wycięte metodą elektroiskrową z dwóch różnych próbek spieku LaNi_5 , oznaczonych jako spiek A oraz spiek B. Ze spieku A wykonano dwie próbki, ze spieku B jedną. Próbkę miały średnicę ok. 12,5 mm i wysokości jak podano w Tabeli 1. Do wykonania pomiarów wykorzystano dyfuzometr LFA

(Laser Flash Apparatus) firmy Netzsch. Sygnały pomiarowe zostały opracowane według modelu Cape-Lehmanna. Na podstawie uzyskanych danych opracowano charakterystyki aproksymacyjne dyfuzyjności cieplnej w postaci funkcji liniowej:

Wyniki badań w postaci graficznej przedstawiono na Rys. 1, natomiast dane liczbowe uzyskanych rezultatów zawiera Tabela 1. Zbiorcza analiza danych, w szczególności ich porównanie z wynikami pomiarów próbki spieku LaNi₅ uzyskanymi metodą wymuszeń okresowych, wykazuje duże rozbieżności pomiędzy danymi badan poszczególnych próbek. Oprócz różnic metodologicznych przyczyną rozbieżności mogą być różnice właściwości poszczególnych próbek spieków uwarunkowane brakiem powtarzalności technologicznej.



Rys. 1. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej spieków LaNi₅ uzyskane metodą chwilowego powierzchniowego źródła ciepła (punkty) zestawiane z wynikami badań jednego ze spieków metodą wymuszeń oscylacyjnych.

Tabela 1. Dane pomiarów próbek dwóch odrębnych preparatów spieków LaNi₅ i współczynniki wyznaczonego charakterystyk aproksymacyjnych

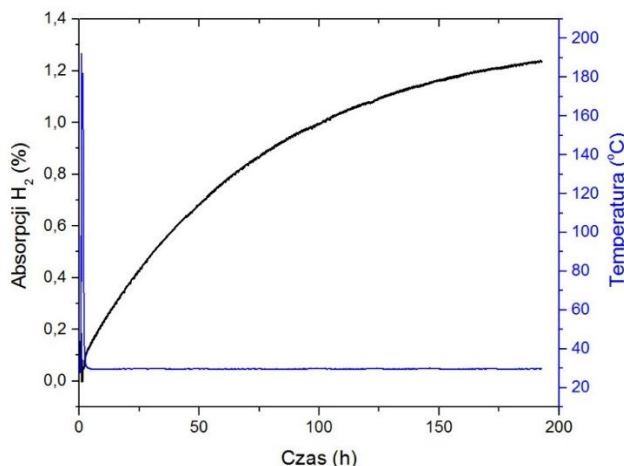
Oznaczenie	Preparat spieku	Wysokość próbki h , mm	Zakres temperatury $t_p \div t_k$, °C	a_0	a_1
LaNi5 pr1	A	1,78	20 ÷ 160	5,491056	$1,762953 \cdot 10^{-3}$
LaNi5 pr2		2,00			
LaNi5 sp7 pr1	B	1,39	20 ÷ 400	7,306400	$4,671894 \cdot 10^{-3}$

W ramach kolejnego zadania przeprowadzono badanie proszku LaNi₅ po atomizacji gazowej. Atomizację wykonano w celu umożliwienia wytwarzania elementów z fazy LaNi₅ z użyciem technologii LENS.

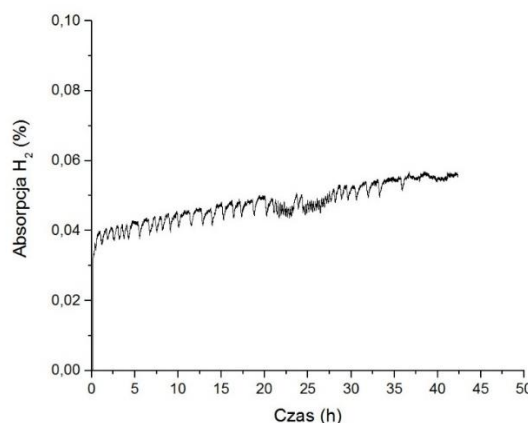
Ponieważ atomizacja gazowa jest procesem wysoce nierównowagowym (olbrzymie szybkości chłodzenia) możliwe jest, że materiał po procesie nie będzie charakteryzował się tą samą strukturą i właściwościami, co materiał wsadowy przed procesem atomizacji. Przeprowadzono próbę wodorowania proszku po atomizacji poprzedzając to aktywacją w próżni w temperaturze 200 stopni Celsjusza. Wynik eksperymentu przedstawiono na rysunku 2. Proces prowadzono pod ciśnieniem wodoru na poziomie 60 bar. Zaobserwowano bardzo powolną absorpcję wodoru, która pozwoliła oszacowanie, iż ilość tego gazu zgromadzona w materiale jest na poziomie zbliżonym do teoretycznego dla LaNi₅ (1,4%mas.). W porównaniu jednak do absorpcji wodoru przez LaNi₅

proces trwał kilkasetrotnie dłużej (ponad dwieście godzin w porównaniu do kilku minut dla krystalicznego LaNi_5).

Proszek po wodorowaniu i próbie odwodorowania nie posiadał już zdolności do absorpcji wodoru (Rys. 3)



Rys. 2. Kinetyka absorpcji wodoru przez atomizowany gazowo proszek LaNi_5 .

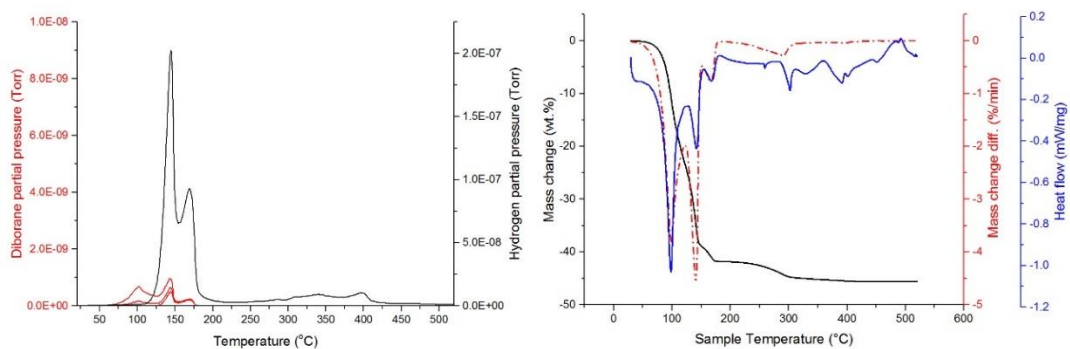


Rys. 3. Kinetyka absorpcji wodoru przez atomizowany poddany wcześniej absorpcji.

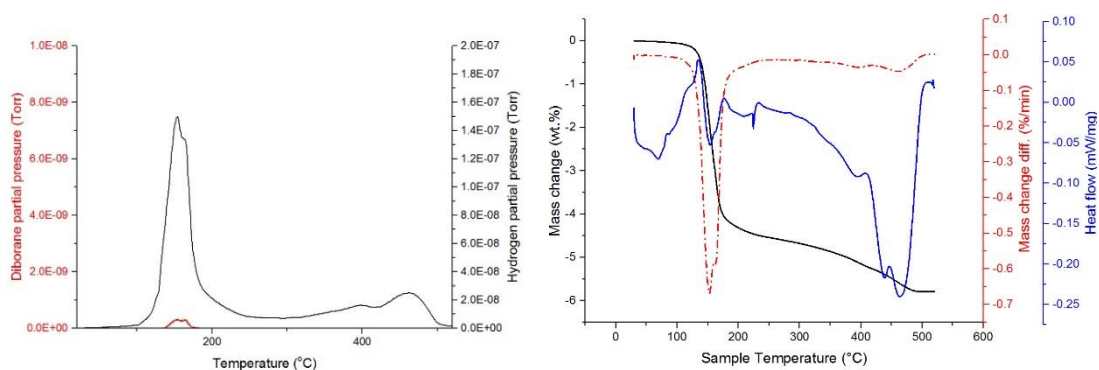
Następnym eksperymentem były badania rozkładu borowodoru litu z dodatkami chlorku manganu. Przeprowadzono badanie 9 próbek o składzie LiBH_4 + zmienna zawartość MnCl_2 - z przynajmniej dwoma powtórzeniami każdego badania. Badanie polegało na przeprowadzeniu urozkładu w kalorymetrze różniowym z jednoczesną rejestracją zmiany masy oraz wydzielających się gazów. Użyto kalorymetru Sensys Evo 3d połączonego ze spektrometrem masowym (Hiden Analytical). Badanie przeprowadzono w tyglu z Al_2O_3 w przepływie helu (27 ml/min). Spektrometr rejestrował poziom jonów: 2 (wodór), 24, 26, 27 (B_2H_6).

Przykładowe krzywe kalorymetryczne, termogravimetryczne oraz wyniki ze spektrometru masowego przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Uzyskane rezultaty pokazują, że w zależności od dodatku lub jego ilości próbki wykazują utratę masy od kilku procent do ponad 45 % w czasie rozkładu. Wskazuje to jednoznacznie na zmianę mechanizmu rozkładu – jeden polega na wydzielaniu wodoru z próbki jako głównego gazu a drugi natomiast borowodoru.



Rys. 4. Krzywe uzyskane w wyniku rozkładu próbki o oznaczeniu 7. Mechanizm rozkładu próbki wskazuje na wydzielanie dużych ilości borowodoru.



Rys. 5. Krzywe uzyskane w wyniku rozkładu próbki o oznaczeniu 8. Mechanizm rozkładu próbki wskazuje na wydzielanie niewielkich ilości borowodoru oraz dużych ilości wodoru.

W ramach pracy wykonano pomiary grawimetryczne próbek spieków wykonanych z proszków metodą wypornościową z korekcją efektu rozszerzalności wody. Otrzymane wyniki zestawiono z wartościami teoretycznymi w tab. 2.

Tab.2. Wartości gęstości próbek spieków na bazie LaNi_5

Lp.	Proszek	Gęstość teoretyczna [kg / m ³]	Gęstość wyznaczona eksperymentalnie [kg / m ³]
1	$\text{La}_{0.91}\text{Ce}_{0.09}\text{Ni}_5$	7808	7124
2	$\text{La}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Ni}_5$	7826	8057
3	$\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{Ni}_5$	7855	7442
4	$\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Ni}_5$	7930	8061
5	$\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{Ni}_{4.5}\text{Cr}_{0.5}$	7848	8100
6	$\text{La}_{0.25}\text{Ce}_{0.75}\text{Ni}_5$	8006	7664
7	LaNi_5	7782	8164

Duża rozbieżność pomiędzy wynikami teoretycznymi i eksperymentalnymi, jak i jej charakter (wartości eksperymentalne są większe od otrzymanych wartości teoretycznych), sugerują że prawdopodobnie w przypadku badanych substancji nie obowiązuje prawo sumowania gęstości.

W związku z powyższymi rozbieżnościami postanowiono powtórzyć wyznaczanie gęstości przy pomocy piknometrii helowej, jest stosunkowo proste i polega na umieszczeniu próbki materiału w szczelnej komorze o znanej objętości a następnie wielokrotnym przepłukaniu jej helem, w celu usunięcia gazów atmosferycznych i zaadsorbowanych par innych substancji. W następnym kroku, komora z próbką jest napełniana helem do odpowiedniego ciśnienia i po jego dokładnym zmierzeniu, gaz jest rozprężany do drugiej komory o dokładnie znanej objętości. Po powtórnym zmierzeniu ciśnienia i zastosowaniu prostych obliczeń z zastosowaniem równania stanu gazu doskonałego, można obliczyć gęstość materiału. Wykorzystanie helu pozwala wyznaczyć gęstość rzeczywistą, ponieważ hel jako najmniejsza monoatomowa molekula wypełnia wszystkie dostępne przestrzenie z otwartymi porami włącznie. W niniejszych badaniach wykorzystano aparat Accu Pyc II 1340 firmy Micromeritics. Pomiary przeprowadzono w temperaturze 23 °C, w komorze pomiarowej o objętości 1cm³. Do badań wytypowano trzy fazy międzymetaliczne LaNi₅, La_{0,85}Ce_{0,15}Ni₅ oraz La_{0,5}Ce_{0,5}Ni₅. Wyniki pomiarów zebrano w Tabeli 3.

Tabela 3. Zmierzone gęstości helowe stopów międzymetalicznych.

Lp.	Nazwa materiału	Gęstość helowa [g/cm ³]
1	LaNi ₅	8,2394±0,0071
2	La _{0,85} Ce _{0,15} Ni ₅	8,2910±0,0067
3	La _{0,5} Ce _{0,5} Ni ₅	8,4499±0,0057

Wraz z rosnącą zawartością ceru w próbce, gęstość proszku rośnie. Spowodowane jest to coraz większym udziałem pierwiastka ceru, którego gęstość (6689 kg/m³) jest większa od gęstości lantanu (6146kg/m³).

Z przedstawionych powyżej wyników można wysnuć wniosek, że z jakiegoś powodu, wyniki pomiaru gęstości metodą wodną są prawdopodobnie znacznie zaniżone. Być może wynika to z małej zwilżalności wodą cząstek lub też niemożliwością penetracji porów.

Jednym z kolejnych zadań wykonanych w ramach tego zagadnienia była ocena degeneracji proszku wodoru magnezu po długotrwałym składowaniu. Wyniki badań dowodzą, że wodorek magnezu długo przechowywany nawet w szczelnie zamkniętym pudełku hydrolizuje się i częściowo przekształca w wodorotlenek magnezu.

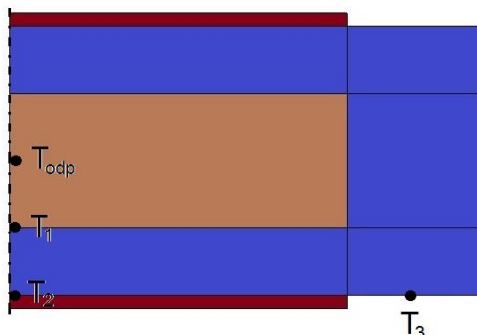
Kolejnym zadaniem było określenie zachowania się wodoru tytanu podczas rozkładu termicznego. Wykazano, że wodorek tytanu do temperatury 700 °C nie rozkłada się całkowicie a jedynie traci ok 2% (z maksymalnie 4%) masy z powodu wydzielającego się wodoru.

Stwierdzono również, że krótkotrwała ekspozycja wodoru tytanu na powietrze nie wpływa na jego właściwości sorpcyjne.

Badania wodorów polegały też na obserwacjach mikroskopowych SEM. Wyniki tych obserwacji są szczegółowo przedstawione w sprawozdaniach cząstkowych poszczególnych pracowników.

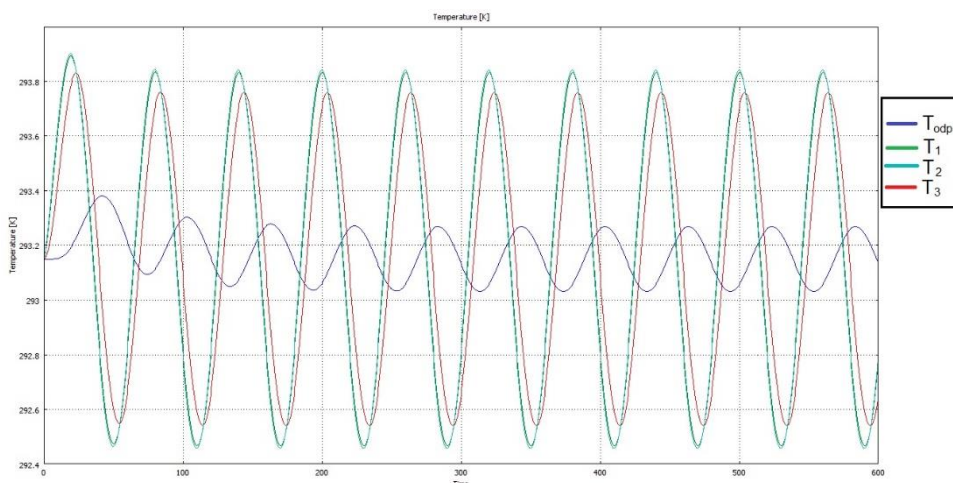
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorowych

W ramach pracy wykonano model numeryczny zbiornika przeznaczonego do badań dyfuzyjności cieplnej proszku w warunkach podwyższonego ciśnienia. Wykonany model przedstawiono na rys. 6. W modelu uwzględniono opór kontaktowy wynikający z obecności pasty termoprzewodzącej pomiędzy ogniwami a zbiornikiem.



Rys.6. Model zbiornika do badań ciśnieniowych wraz z zaznaczonymi punktami pomiarowymi temperatury wymuszenia (T_1 , T_2 , T_3) oraz odpowiedzi T_{odp} .

Na podstawie przebiegów sygnałów wymuszeń (T_1 , T_2 , T_3) oraz odpowiedzi (T_{odp}) przedstawionych na Rys. 2, określono wartości dyfuzyjności cieplnej proszku znajdującego się w komorze. Wyniki przedstawiono w Tab. 1.



Rys. 7. Przebiegi zmian temperatur wymuszeń oraz odpowiedzi.

Tab. 4. Wartości dyfuzyjności cieplnej uzyskane dla poszczególnych przebiegów wymuszeń.

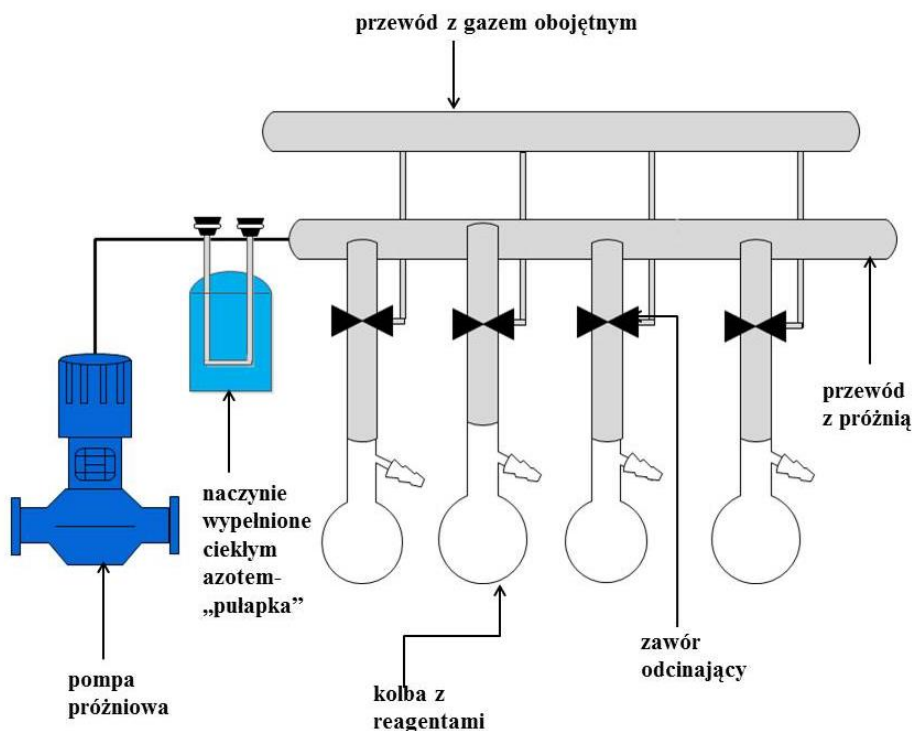
Przebieg wymuszenia	Wartość dyfuzyjności [mm^2/s]		Błąd względny [%]
	Wartość amplitudowa	Wartość fazowa	
Wartość odniesienia wynikająca z definicji dyfuzyjności	0,22		-
Przebieg T_1	0,219 / 0,216		- 0,45 / -1,81
Przebieg T_2	0,216 / 0,213		-1,81 / -3,18
Przebieg T_3	0,241 / 0,314		9,55 / 42,72

Podsumowując powyżej przedstawione wyniki, najbardziej korzystnym rozwiązaniem jest pomiar przebiegu temperatury z punktu nr 2 (pomiędzy ogniwem i powierzchnią komory). Takie rozwiązanie zapewnia względnie dużą dokładność określenia dyfuzyjności cieplnej złoża (ok. 3 %) oraz minimalizuje ryzyko przemieszczania się termopar. Pomiar temperatury z punktu nr 3 wymagałby opracowania dodatkowego algorytmu wyznaczania dyfuzyjności złoża a w zasadzie nie jest wcale łatwiejszy do przeprowadzenia w stosunku do pomiaru z punktu 2.

Zastosowanie pomiaru w punkcie numer 2 spowoduje brak konieczności wykonywania dwóch dodatkowych przepustów termoparowych w zbiorniku ciśnieniowym a zatem zdecydowanie ułatwi jego budowę a następnie uszczelnienie.

W ramach tego obszaru badawczego zwiększono w tym kwartale funkcjonalność stanowiska poprzez dodanie precyzyjnego czujnika do pomiaru ciśnienia (wcześniej odczyt odbywał się z manometru na reduktorze butlowym).

W ramach tego obszaru badawczego skompletowano i uruchomiono linię Schlenka. Jest to technika wykorzystywana zarówno w dziedzinie chemii organicznej jak i nieorganicznej do przeprowadzania syntez, w których reagenty są podatne na utlenianie i w których niezbędne jest zapewnienie atmosfery beztlenowej. Układ składa się z dwóch rozgałęzionych szklanych przewodów rurowych, z których jeden podłączony jest do źródła argonu a drugi do pompy próżniowej. Na drodze uwalniających się gazów umieszczony jest zbiornik z ciekłym azotem („pułapka”) w celu ochrony pompy próżniowej przed kontaminacją parującego rozpuszczalnika.



Rys. 8. Schemat przedstawiający budowę linii Schlenka.

Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji

W trakcie trwania tego kwartału, przygotowywano materiał do dwóch publikacji:

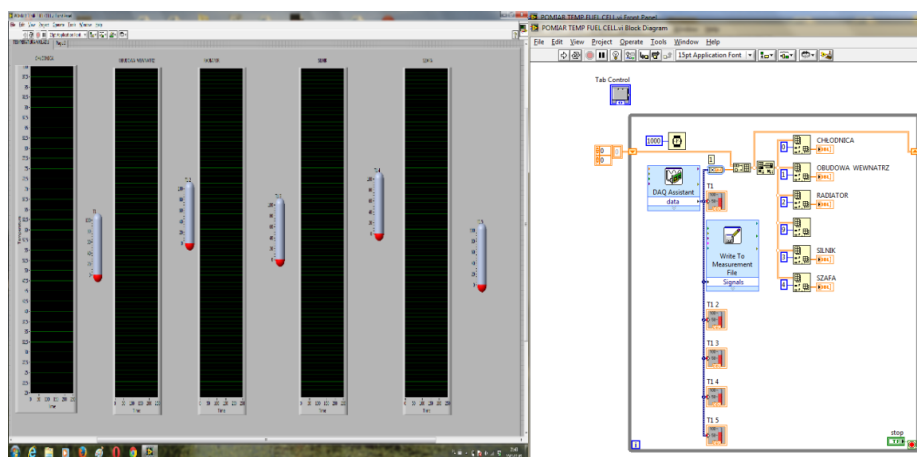
- 1) Na temat bezpieczeństwa użytkowania proszków lantanu i niklu
- 2) Metody pomiaru dyfuzyjności cieplnej pod ciśnieniem metodą wymuszenia oscylacyjnego.

Wytworzenie prototypu zbiornika wodorkowego i jego prezentacja

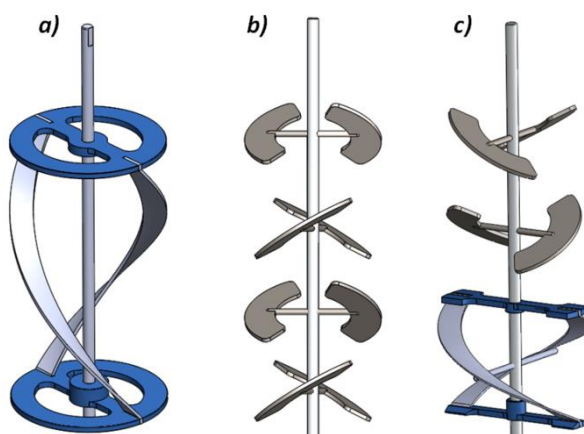
W ramach zadania zaprojektowano oparty na oprogramowaniu Labview prosty układ pomiarowy do rejestracji temperatury niektórych komponentów znajdujących się w szafie mieszczącej demonstrator zbiornika. Konieczność zamontowania takiego systemu jest spowodowana znacznym nagrzewaniem się zbiorników na wodór w trakcie absorpcji oraz ograniczonej dopuszczalnej temperatury pracy zbiornika determinowanej przez materiał (stop aluminium 7075). Zmiany temperatury w obrębie zbiornika mają również znaczący wpływ na szybkość zachodzącego procesu absorpcji i desorpcji wodoru. Znaczny rozmiar zbiornika w stosunku do używanych laboratoryjnie miligramowych ilości materiału wywołuje podejrzenie, że pomimo dobrej przewodności cieplnej zbiornika mogą wystąpić znaczne gradienty temperatury.

Do budowy układu rejestrującego wykorzystano kartę pomiarową National Instruments 9213 (USB) zdolną do zbiornia sygnału z 16 termopar jednocześnie. W celu uzyskania sygnału o możliwie małym opóźnieniu samodzielnie wykonano termopary typu K z drutu o grubości 0,1 mm (Rysunek 1).

Rysunek 9 przedstawia panel czołowy oraz schemat blokowy stworzonego w Labview oprogramowania do zbierania i zapisywania sygnału z termopar. Stworzony układ i oprogramowanie pozwala na rejestrację z pięciu czujników równocześnie oraz zapisywanie ich w postaci pliku tekstowego.



Rysunek 9. Panel czołowy oraz schwmat blokowy programowania do rejestracji temepratury.



Rys.10 Widok ogólny trzech podstawowych koncepcji konstrukcji mieszkadła: a) – z spiralnymi nożami tnącymi, b) – z łopatkami, 3) – połączenie obydwu wcześniejszych rozwiązań

Celem kolejnego zadania badawczego w ramach danego obszaru było opracowanie koncepcji projektu mieszadła wymuszającego ruch cząsteczek złoża proszkowego wewnątrz projektowanego reaktora wodorkowego. Bazę do realizacji zadania stanowił wcześniej zaprojektowany i wykonany korpus reaktora. Podstawowe założenia przyjęte podczas projektowania mieszadła to: obrotowy charakter działania, konieczność zagwarantowania szczelności zbiornika w warunkach podwyższonego ciśnienia, niska masa umożliwiająca wypełnienie większej objętości komory roboczej reaktora złożem proszkowym.

Na podstawie wstępnych ustaleń zaproponowano trzy alternatywne warianty konstrukcyjne mieszadła przedstawione na rys.10. Wariant I zaznaczony indeksem a) zakładał wykonanie mieszadła w postaci dwóch spiralnie skręconych noży zamocowanych do obsady. Wariant II zaznaczony indeksem b) planowano wykonać w postaci trzpienia z zamocowanymi do niego łopatkami. Mieszanie złoża proszkowego następowało by w wyniku ruchu obrotowego łopatek względem trzpienia, ustawionych względem siebie pod kątem 60°. Wariant III z kolei stanowił połączenie obydwu wcześniejszych rozwiązań. Sekcja z łopatkami wymuszałaby ruch górnej części złoża, z kolei część z spiralnymi nożami byłaby odpowiedzialna za mieszanie części dolnej złoża, zawierającej cząsteczki o większych rozmiarach i masie.

W ramach tego zadania dobrano napęd, który stanowił silnik elektryczny. Zaprojektowano i wykonano również drugi wariant takiego zbiornika. Szczegółowy opis tych badań znajduje się w sprawozdaniach miesięcznych.

Ponieważ demonstrator składa się z wielu elementów, które były zakupione a nie projektowane, do celów prezentacji wykonano modele CAD wszystkich elementów demonstratora, tak aby można je było zaprezentować.

Wykonano również sterowany układ chłodzenia do szafy w której ma znajdować się demonstrator.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w I kwartale 2015 roku zbadano kolejne materiały mogące stanowić wypełnienie zbiornika na wodór. Prowadzono też dalsze testy unikalnego stanowiska do badania dyfuzyjności cieplnej pod ciśnieniem wodoru. Ulepszano również demonstrator oraz projektowano i wykonywano kolejne wersje zbiornika na wodór z „ruchomym złożem”. Przygotowano również materiał do publikacji.

W następnym kwartale są planowane dalsze prace nad prototypem zbiornika oraz demonstratorem. Analiza dotychczasowych osiągnięć w ramach tematu badawczego IV w ujęciu wskaźników produktu i rezultatu na tle całości

23. II KWARTAŁ 2015

Ze względu na fakt, iż w pierwotnym wariancie, projekt dla dużej części zespołu realizującego temat 4.6 miał zakończyć się w kwietniu, część z zadań stanowiło podsumowanie dotychczasowej pracy w ramach projektu. Ze względu jednak na podpisany aneks i zwiększenie finansowania, osoby te mogły dalej pracować w związku z tym otrzymały kolejne zadania badawcze.

Zwiększenie finansowania skutkowało znaczącą zmianą planów badawczych a dokładnie rzecz ujmując całkowitą zmianą koncepcji demonstratora zbiornika wodorkowego. Zdecydowano, że demonstratorem tym będzie samochód hybrydowy zasilany bateriami oraz ogniem paliwowym typu PEM, dla którego źródłem wodoru będzie budowany w ramach projektu zbiornik.

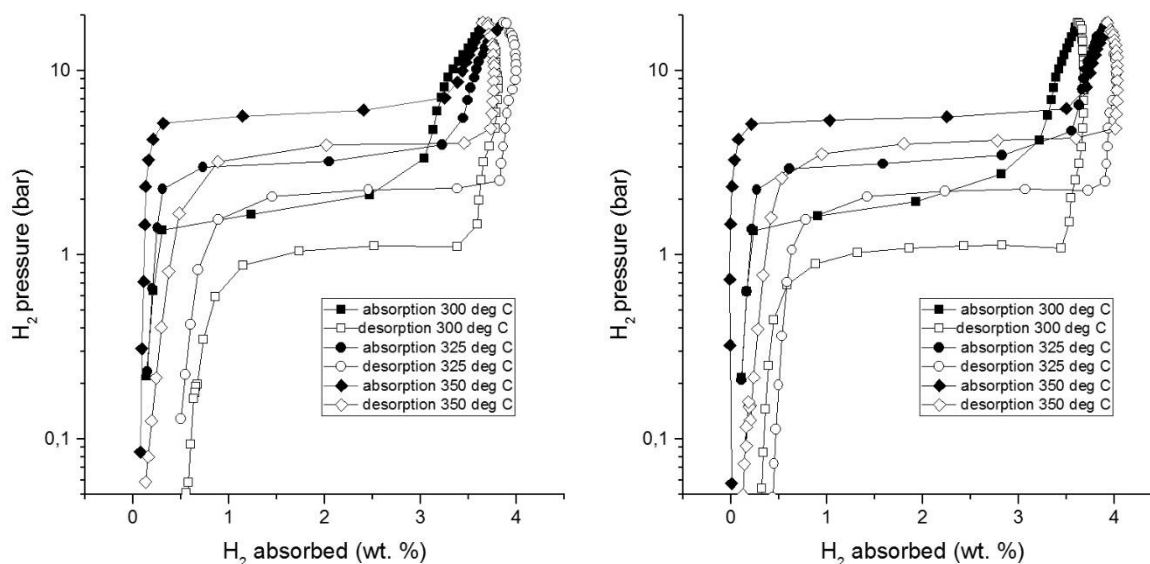
W związku z powyższym do zespołu dołączyła grupa ekspertów posiadających doświadczenie w projektowaniu i budowie samochodów

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.	M. Polański B. Fikus
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych	Prof. A. Panas S. Dyjak
Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji	Prof. A. Panas
Wytworzenie prototypu zbiornika wodorkowego	M. Polański P. Płatek
Analiza właściwości materiałów funkcjonalnych i konstrukcyjnych potencjalnie możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika	I. Kunce K. Witek P. Kuziora
Analiza rozwiązań konstrukcyjnych związanych z samochodami wodorowymi	T. Czujko K. Witek P. Kuziora
Układ sterowania autonomicznego demonstratorem	T. Pogorzelski
Podsumowania dotychczasowej pracy w ramach projektu	Witek M. Michalska-Domańska S. Dyjak I. Kunce
Ustalenie norm prawnych obowiązujących w Polsce dla zbiorników wodorkowych	T. Czujko
Projekt samochodu hybrydowego	D. Prusak G. Karpiel J. Żarów M. Bełzowski K. Zioto P. Jabłoński S. Hamiga

Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.

W ramach obszaru badawczego zbadano wpływ dodatku związków tytanu na izotermę absorpcji wodoru przez wodorek magnezu.

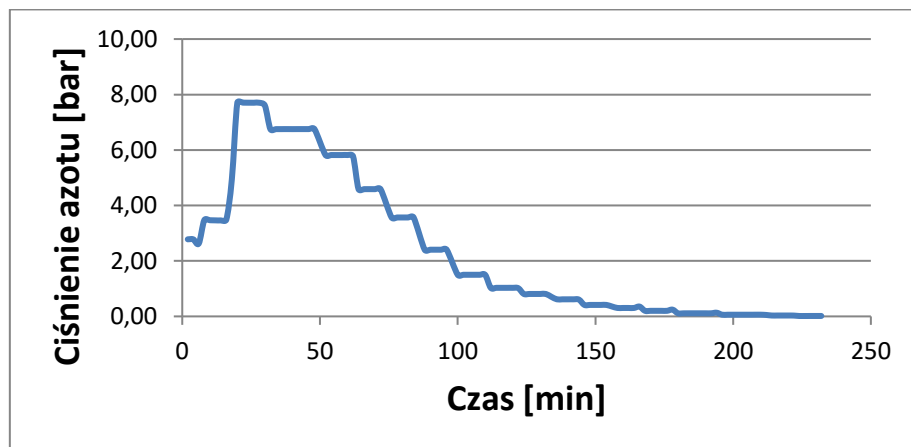
W wyniku przeprowadzonego eksperymentu otrzymano krzywe przedstawione na rysunku 1.



Rysunek 1. Izotermę absorpcji i desorpcji wodoru przez próbki MgH_2 z dodatkiem mieszaniny TiF_4 i TiH_2 w stosunku 3,5:1 (z lewej) oraz 0,5:1 (z prawej). Każdy punkt na krzywej wykonywany był przez minimum 60 (maksimum 120) minut.

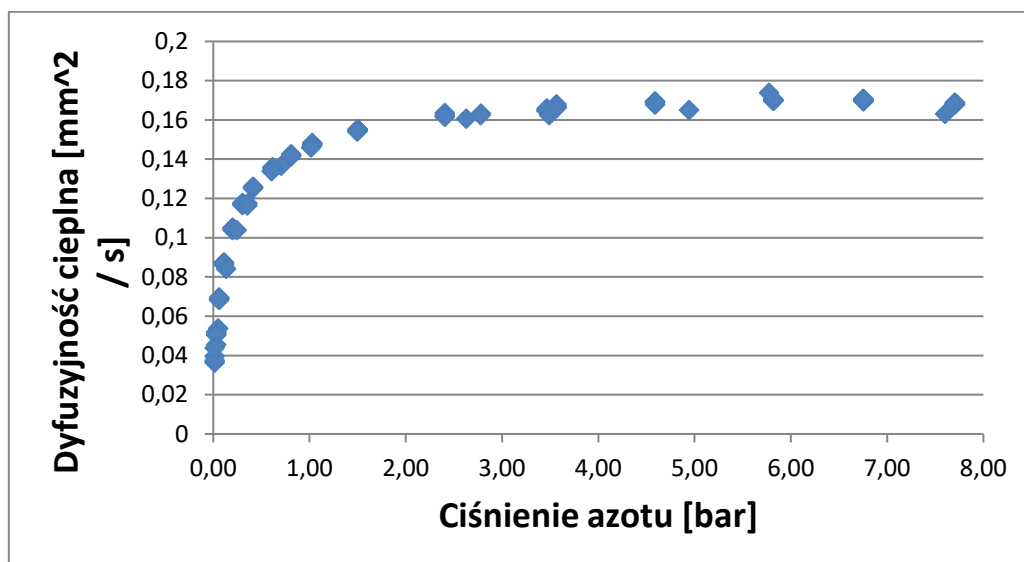
Otrzymane w wyniku eksperymentu wyniki pokazują, że dodatek mieszaniny związków tytanu do wodoru magnezu znacząco zmniejszył jego pojemność maksymalną, która teoretycznie powinna wynosić 7,6 %. Przedstawione izotermę nie odbiegają znacznie od czystego wodoru magnezu pod względem zarejestrowanych ciśnień równowagowych w poszczególnych temperaturach. Próbkę różni się natomiast znacząco kinetyką absorpcji wodoru, która dla niemodyfikowanego wodoru magnezu jest zdecydowanie mniejsza. Dodatkowo zaobserwowano absorpcję wodoru w temperaturze pokojowej dla próbek po mieleniu. Prawdopodobnie jest to spowodowane faktem zajścia reakcji wymiany pomiędzy wodorkiem magnezu a fluorkiem tytanu, co doprowadziło do powstania metalicznego tytanu, który w obecności katalizatorów chłoniął wodór.

w ramach prac przeprowadzono pomiar dyfuzyjności cieplnej złoża $LaNi_5$ w atmosferze gazu obojętnego – azotu, prowadząc równolegle zapis przebiegu zmian ciśnienia gazu. Badania zrealizowane zostały w zakresie ciśnienia od 0,015 do 7,7 bar. Przebieg ciśnienia w funkcji czasu przedstawiony został na rys. 2.



Rysunek 2. Przebieg zmian ciśnienia azotu podczas pomiaru.

Na rys. 3 przedstawiono wpływ ciśnienia gazu na wartości efektywnej dyfuzyjności cieplnej złoża proszkowego. Poniżej ciśnienia atmosferycznego widać silną zależność dyfuzyjności cieplnej złoża od ciśnienia gazu. Dla ciśnienia większego od 2.4 bar wartość dyfuzyjności utrzymuje się na poziomie $0.16 \text{ mm}^2 / \text{s}$.



Rysunek 3. Zależność dyfuzyjności cieplnej złoża od ciśnienia gazu.

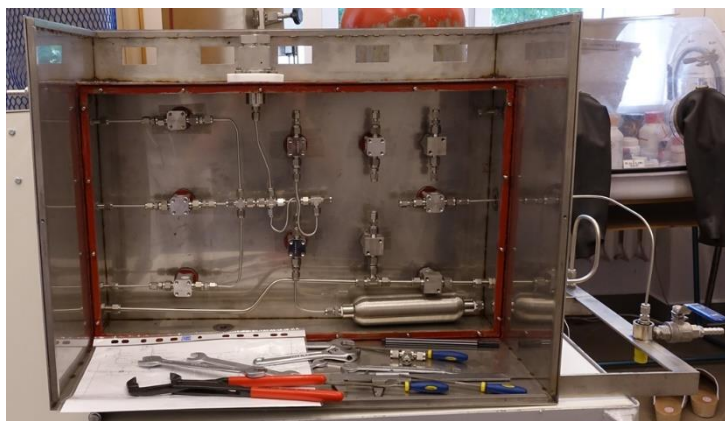
Na tym zakończono w tym kwartale badania podstawowe materiałów.

Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych

W ramach tego obszaru badawczego prowadzono dalsze badania w zakresie udoskonalenie stanowiska/metodyki do pomiaru dyfuzyjności cieplnej. Prowadzono również działania w kierunku wytworzenia stanowiska do badania adsorpcji wodoru przy wysokim ciśnieniu.

Instalacja ciśnieniowa, mogąca pracować w zakresie ciśnień od 10⁻⁵ mbar do 100 bar, została złożona z wysokiej jakości elementów firm Swagelok, Rotarex oraz Keller-Druck. Użyto łącznie 10 zaworów diafragmowych o najniższym dostępnym leak rate: 10⁻⁸ mbar·l/s. Wszystkie elementy

mające kontakt z gazami używanymi do badań adsorpcyjnych zanurzone w termostатовanej podkomorze (Fot. 1). Takie rozwiązanie zagwarantowało stabilną temperaturę, utrzymywaną z dokładnością do 0,01 °C za pomocą wysokiej klasy termocyklera firmy Huber (Fot. 2).



Fot. 30. Instalacja podczas budowy. Widoczna czerwona, silikonowa ramka stanowi uszczelnienie pokryw.



Fot. 31. Panel główny z pokrętkami zaworów i obiegowym schładzaczem podłączonym to układu. Wbudowany w termostat, zewnętrzny czujnik temperatury umożliwia precyzyjne sterowanie medium grzewczo/chłodzącym w zakresie od 0 do 80 °C, z dokładnością 0,01 °C.

Szczelność układu sprawdzono napełniając instalację argonem do ciśnienia ok. 90 bar a następnie pozostawiono na czas jednej doby. W tym czasie układ termostатовano w temperaturze 22,56 °C. Zmiany ciśnienia rejestrowano za pomocą programu READ30.

Na podstawie uzyskanych danych obliczono średni współczynnik nieszczelności, i wynosi on odpowiednio:

$$\Delta V_p = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ bar/s}$$

Niska wartość ΔV_p świadczy o prawidłowym połączeniu wszystkich elementów układu.

Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji

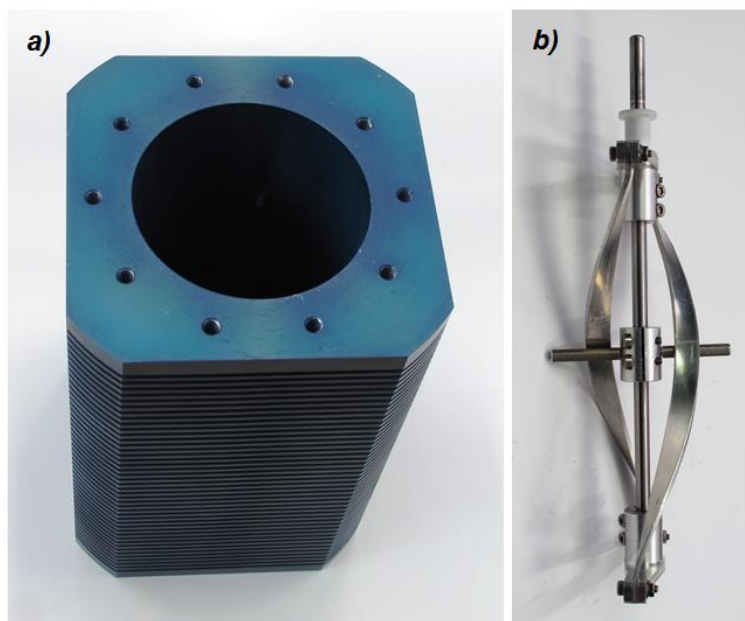
Wyniki dotychczasowych badań zostały podsumowane napisaniem publikacji w języku angielskim pt: „Pressurised-cell test stand with oscillating heating for investigation heat transfer phenomena in

metal hydride beds”. Artykuł jest w trakcie korekty językowej, po której zostanie wysłany do czasopisma International Journal of Hydrogen Energy.

Wytworzenie prototypu zbiornika wodorkowego

Celem niniejszego zadania badawczego było zmontowanie, a następnie przetestowanie poprawności działania i szczelności zbiornika na wodór na bazie LaNi₅. Na fot. 3 przedstawiony został widok ogólny zbiornika oraz podzespołu mieszadła.

Montaż elementów składowych zbiornika pozwolił na realizację wstępnych testów nad poprawnością działania układu i jego szczelnością. W trakcie ich trwania nie stwierdzono żadnych nieprawidłowości.



Fot. 3. Widok ogólny: a) zbiornika, b) podzespołu

Przeprowadzone wstępnie testy działania zbiornika do przechowywania wodoru oraz próby jego szczelności wykazały, że zastosowany silnik prądu stałego charakteryzuje się zbyt niskim momentem obrotowym umożliwiającym mieszanie znajdującego się w zbiorniku złoża proszkowego. Gęstość proszku LaNi₅ oraz jego właściwości granulometryczne powodują, iż powstający w trakcie mieszania opór jest zbyt duży i wymaga zastosowania dodatkowego układu umożliwiającego zwiększenie momentu obrotowego mieszadła.

Celem niniejszego zadania badawczego było opracowanie rozwiązania konstrukcyjnego układu przeniesienia momentu obrotowego z silnika na mieszadło pozwalającego na skuteczne mieszanie złoża proszkowego. W ramach niniejszego zadania badawczego zaproponowano trzy rozwiązania konstrukcyjne.

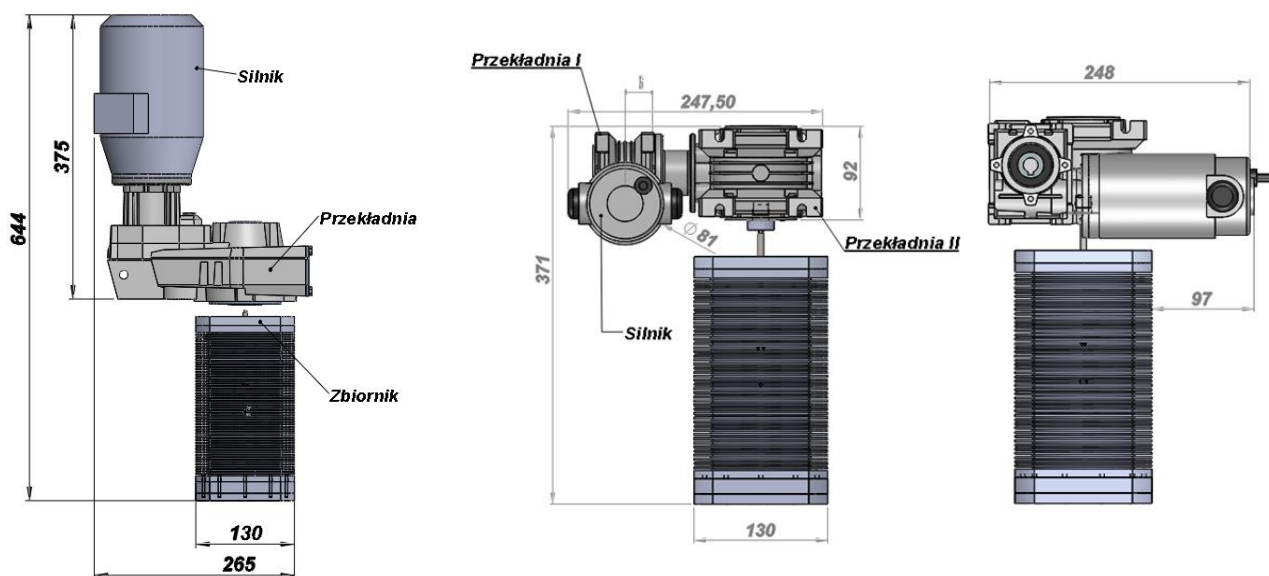
Rozwiązanie pierwsze:

Zastąpienie zaproponowanego silnika prądu stałego (12V, 0,1kW) układem składającym się z motoreduktora zębatego polskiej firmy KACPEREK. Rozwiązanie to składałoby się z przekładni walcowej równoległej o oznaczeniu fabrycznym HR-302/85,19/0,25-1400 (105/14) 230V/V5 napędzanej silnikiem jednofazowym o mocy 0,37 kW, 1400 obr/min. Stosując przedstawione rozwiązanie konstrukcyjne istnieje możliwość redukcji obrotów silnika do 16,4 obr/min i uzyskanie

momentu obrotowego wynoszącego 205 Nm. Przedstawiona propozycja układu przeniesienia momentu obrotowego powinna umożliwić wprawienie w ruch złoża proszkowego za pomocą mieszadła, jednakże charakteryzuje się ona dużą masą i gabarytami. Może ono znaleźć zastosowanie jako stacjonarny demonstrator technologii.

Rozwiązanie drugie:

Zastosowanie motoreduktora firmy Transtenco z podwójną przekładnią ślimakową zasilanego silnikiem prądu stałego 24V o mocy 0,1 kW i prędkości obrotowej 3000 obr/min. Zaproponowany zestaw dwóch przekładni ślimakowych pozwala zredukować obroty silnika do 5 obr./min. i uzyskanie momentu obrotowego 121 Nm. Przedstawione rozwiązanie konstrukcyjne charakteryzuje się zwartą konstrukcją. Niniejsze rozwiązanie mogłoby znaleźć zastosowanie w przypadku mobilnych demonstratorów technologii. Do scharakteryzowanego wariantu konstrukcyjnego układu zaprojektowano niezbędne elementy montażowe pozwalające na połączenie motoreduktora wraz ze zbiornikiem oraz mieszadłem (Rys.4).



Rys.4 Widok ogólny rozwiązania przeniesienia momentu obrotowego: rozwiązanie pierwsze (po lewej), rozwiązanie drugie (po prawej)

Rozwiązanie trzecie:

Trzeci wariant rozwiązania stanowi układ znacząco różniący się od dotychczas rozważanych koncepcji konstrukcyjnych zbiornika. Zrezygnowano w nim z mieszadła służącego do wymuszania ruchu złoża proszkowego. Jego rolę pełni zbiornik obracający się wokół własnej osi. Ruch złoża proszkowego w niniejszym układzie zapewniony będzie przez łopatki (występy) rozmieszczone promieniowo wewnątrz komory mieszającej. Schemat ideowy niniejszego układu przedstawiono na rys.5. Podstawową zaletą rozważanego układu jest brak konieczności stosowania dodatkowego elementu w postaci mieszadła. Zbiornik wykonany byłby z części zasadniczej oraz dwóch przykręcanych pokryw. Każda z pokryw będzie wyposażona w występ w postaci wałka umożliwiający zamocowanie zbiornika w łożyskowanym gnieździe. W osi występu montażowego jednej z pokryw zamontowana zostanie armatura doprowadzająca wodór do zbiornika. Do wprawienia układu w ruch wystarczy dotychczas stosowany silnik prądu stałego połączony ze zbiornikiem za pomocą przekładni pasowej.

Ustalono wykaz dokumentów w zakresie dozoru technicznego zbiorników ciśnieniowych:

- Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 7 grudnia 2012 r. W sprawie rodzajów urządzeń technicznych podlegających dozorowi technicznemu (Dz. U. 2012 nr 0 poz. 1468), wydane na podstawie art. 5 ust. 2 ustawy o dozorze technicznym.

Warunki techniczne dozoru technicznego.

Warunki techniczne dozoru technicznego są to warunki jakim powinny odpowiadać urządzenia techniczne, ustalone przez właściwych ministrów w drodze rozporządzeń, wydanych na podstawie art. 8 ust. 4 ustawy o dozorze technicznym (Dz. U. Z 2000 r. Nr 122, poz. 1321):

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 9 lipca 2003 r. W sprawie warunków technicznych dozoru technicznego w zakresie eksploatacji niektórych urządzeń ciśnieniowych (Dz. U. Nr 135, poz. 1269).

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 kwietnia 2002 r. W sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać zbiorniki bezciśnieniowe i niskociśnieniowe przeznaczone do magazynowania materiałów trujących lub żrących (Dz. U. Nr 63, poz. 572).

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 18 września 2001 r. W sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać zbiorniki bezciśnieniowe i niskociśnieniowe przeznaczone do magazynowania materiałów ciekłych zapalnych (Dz. U. Nr 113, poz. 1211).

- Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 31 marca 2008 roku zmieniające rozporządzenie w sprawie warunków technicznych dozoru technicznego, jakim powinny odpowiadać zbiorniki bezciśnieniowe i niskociśnieniowe przeznaczone do magazynowania materiałów ciekłych zapalnych (Dz. U. Nr 60, poz. 371).

Normy zharmonizowane

- (SPVD) dotycząca prostych zbiorników ciśnieniowych,
- (PED) dotycząca urządzeń ciśnieniowych.

WUDT

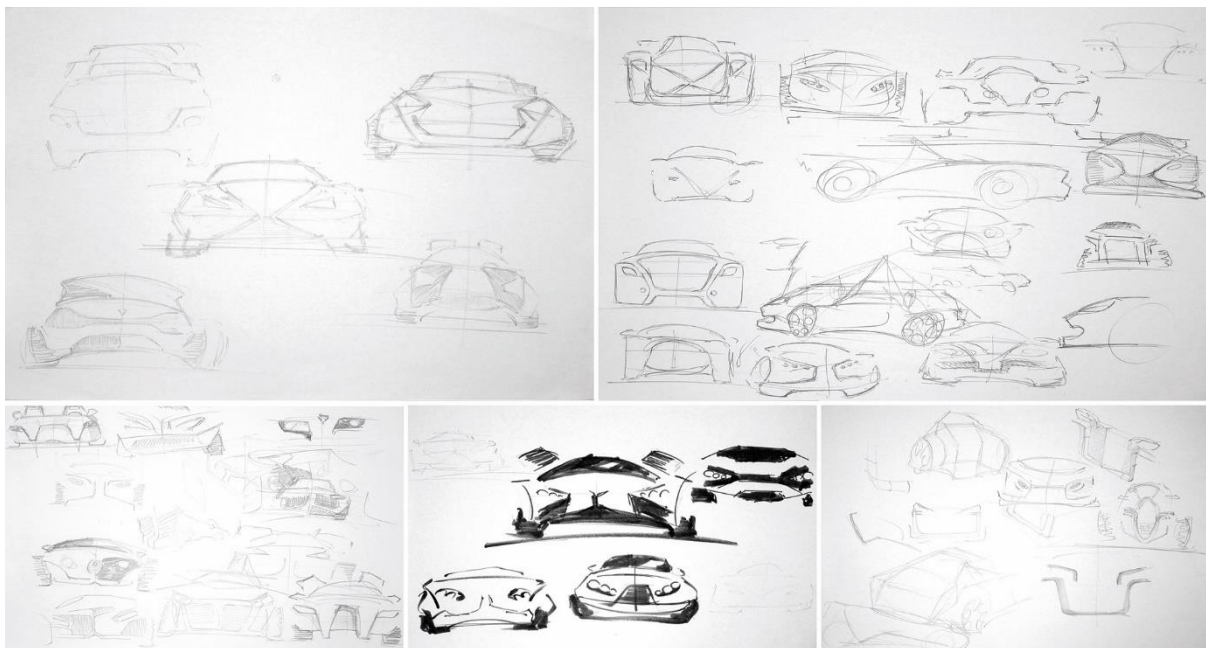
WUDT to **nieobowiązkowe** specyfikacje techniczne, które nie mają mocy przepisów prawnych, ale stanowią cenną pomoc praktyczną.

Ze względu na brak przepisów obowiązujących w tej materii postanowiono zakupić skorzystać z powyższych nieobowiązkowych specyfikacji technicznych.

Projekt samochodu hybrydowego

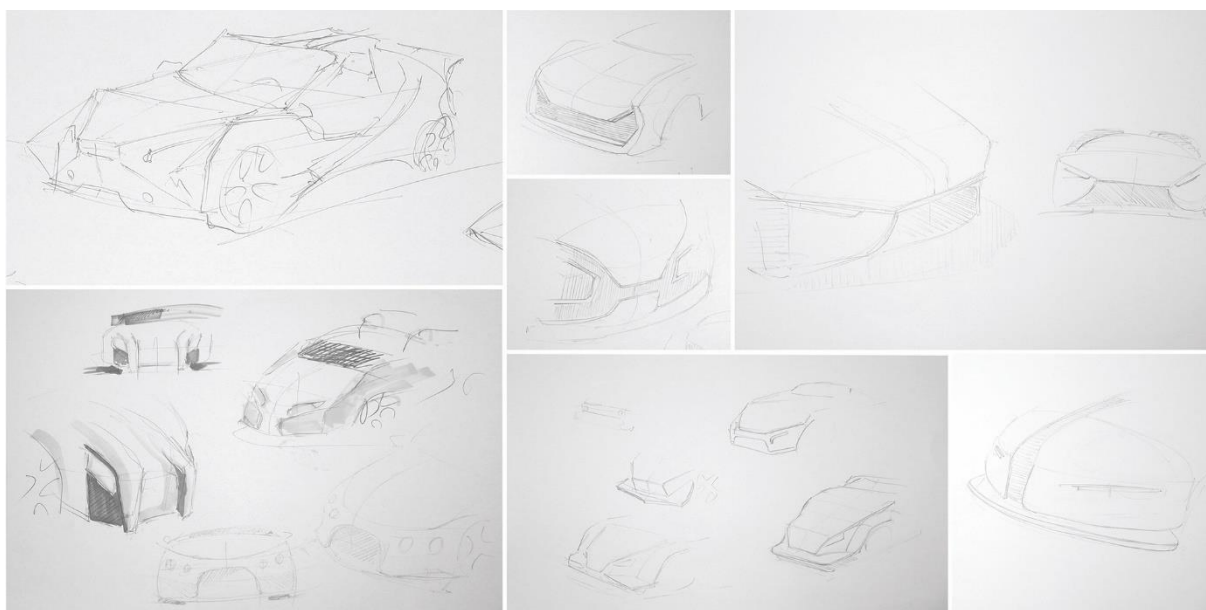
W ramach tego obszaru wykonano pracę koncepcyjną dotyczącą samego pojazdu oraz wstępne projekty poszczególnych podzespołów pojazdu.

Prace rozpoczęto od zapoznania się z założeniami oraz specyfikacją projektowanego obiektu, a także analizy istniejących rozwiązań rynkowych i trendów motoryzacyjnych. Na tym etapie powstały pierwsze szkice, luźno związane z założeniami, dzięki czemu dającymi większą swobodę twórczą z możliwością późniejszej adaptacji pomysłu i dopasowania go do wytycznych.



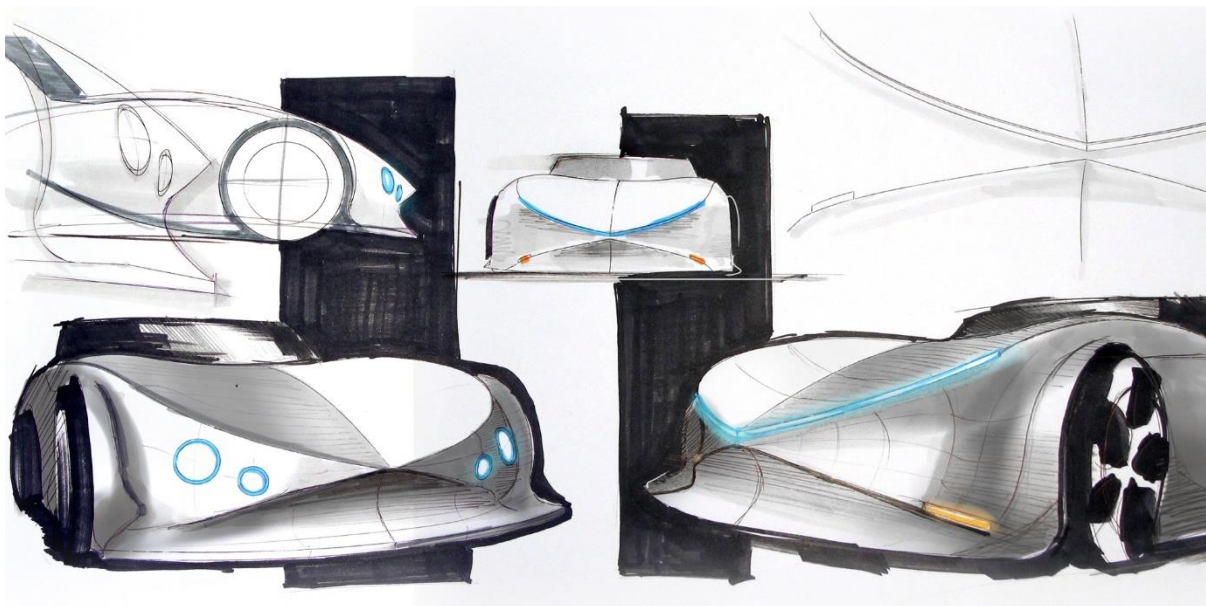
Rysunek 6. Pierwsze szkice koncepcyjne, poszukiwanie idei.

Sformułowanie wstępnych założeń projektowych pozwoliło na uwzględnienie w projekcie odpowiednich elementów konstrukcyjnych oraz stylistycznych, tj. wloty powietrza, czy kształt szyby. Po zapoznaniu się z planowanym układem podzespołów pojazdu rozpoczęto projektowanie bryły nadwozia. Skupiono się przede wszystkim na froncie pojazdu jako najbardziej charakterystycznym elemencie wyznaczającym stylistykę całej konstrukcji.



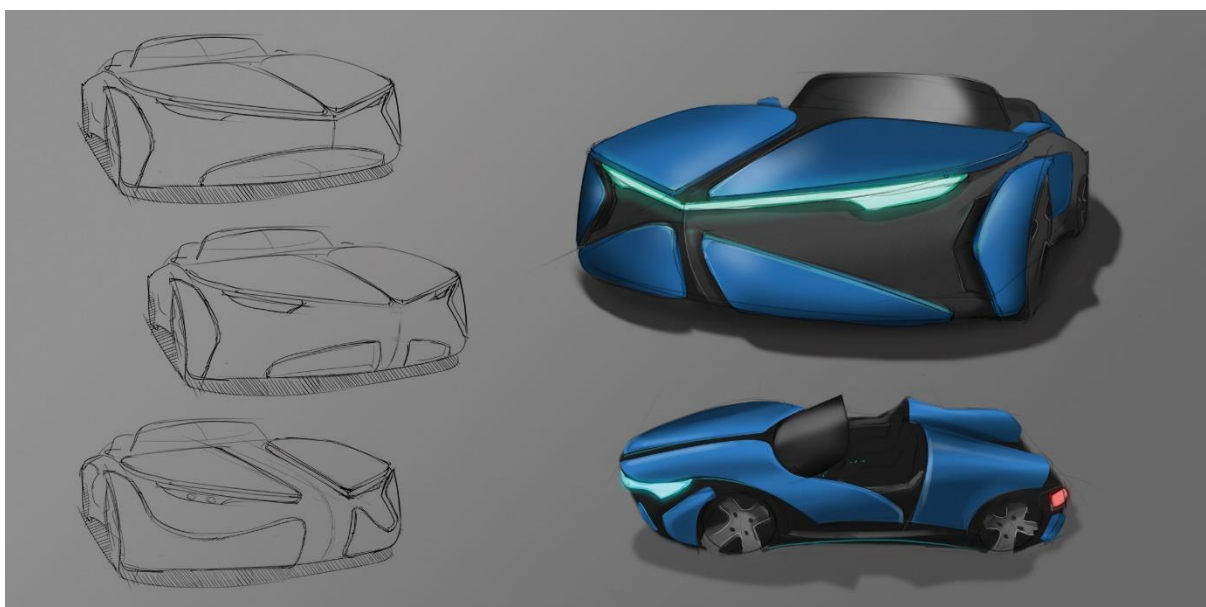
Rysunek 7. Projektowanie bryły nadwozia.

Wybrano koncepcję do rozwinięcia oraz wstępnego modelowania 3D z użyciem programów Rhinoceros i CATIA. Równocześnie powstają kolejne szkice i koncepcje.



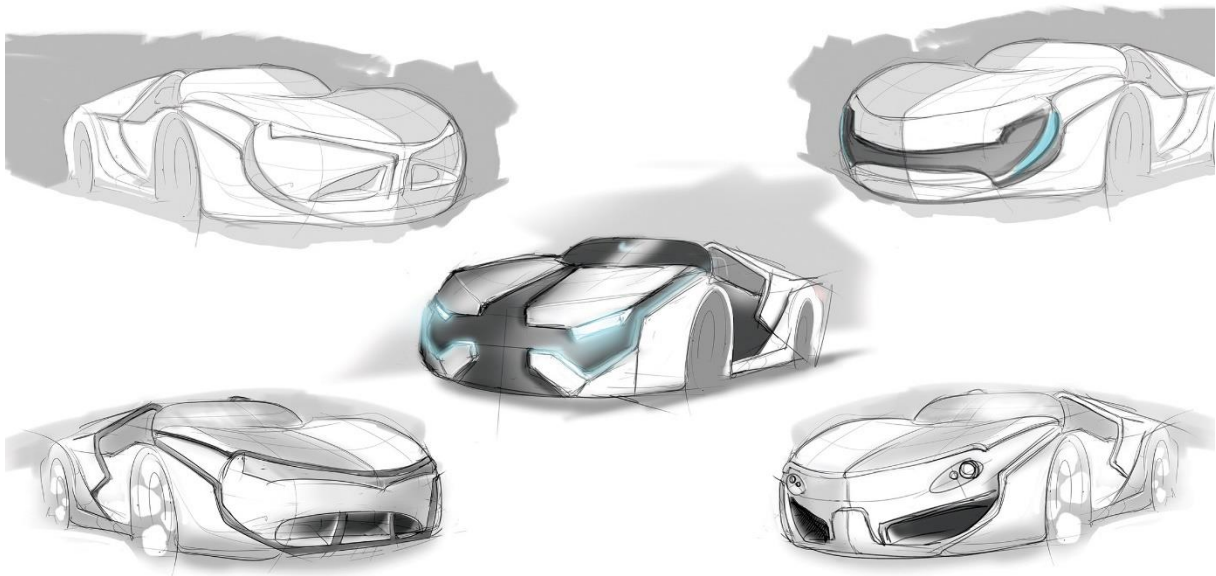
Rysunek 8. Rozwijane koncepcje

Koncepcje przedstawione na rysunkach 9,10,11 zakładają podział nadwozia na sektory, upraszczające proces wykonania poszycia. Koncepcja I charakteryzuje zastosowaniem paneli pozwalających na łatwiejszy dostęp do podzespołów samochodu oraz ułatwiających jego konserwację. Rozważano różne warianty kształtowania paneli, świateł oraz wlotów powietrza.



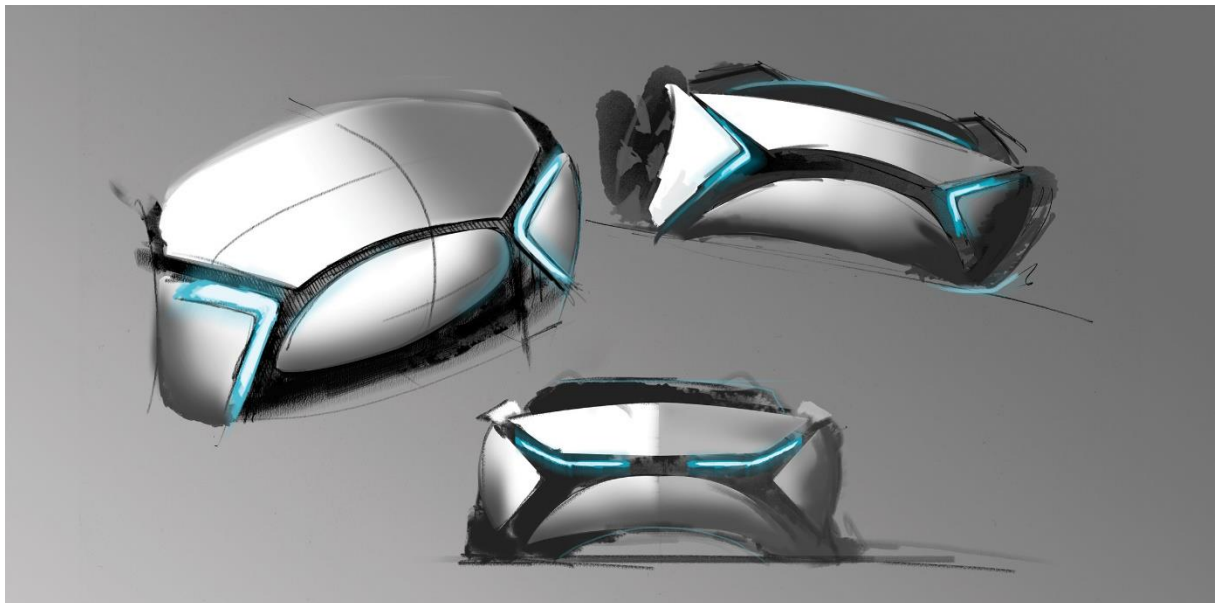
Rysunek 9. Rozwijane koncepcje

Koncepcja II (il.2.) jest kontynuacją idei podziału bryły samochodu na fragmenty, nie zakłada jednak wyróżnienia konkretnych sektorów, a jedynie odsunięcie od siebie przylegających powierzchni, podkreślając uzyskaną przerwą ich dynamiczny charakter.



Rysunek 10. Rozwijane koncepcje

Koncepcja III (Rys 11) jest próbą minimalistycznego podejścia do podziału poszycia. Projekt charakteryzują łagodnie modelowane powierzchnie i dynamiczne krawędzie, podkreślane ostrą linią światła.



Rysunek 11. Rozwijane koncepcje

Oprócz koncepcji bryły powstały też koncepcje: zawieszenia, napędu, zasilania itp.

Podsumowanie i plany na następny kwartał

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w 2 kwartale 2015 roku zbadano kolejne materiały mogące stanowić wypełnienie zbiornika na wodór.

Prowadzono też dalsze testy unikalnego stanowiska do badania dyfuzyjności cieplnej pod ciśnieniem wodoru.

Ulepszano również demonstrator oraz projektowano i wykonywano kolejne wersje zbiornika na wodór z „ruchomym złożem”. Przygotowano również materiał do publikacji.

Postanowiono też o budowie demonstratora w postaci samochodu zasilanego ogniwem paliwowym.

W następnym kwartale będą trwały intensywne prace projektowe nad budową samochodu na wodór oraz zbiornika, który ma go zasilać.

24. III i IV KWARTAŁ 2015

Prace badawcze skupiły się wokół budowy pełnowymiarowego prototypu zbiornika przechowującego wodór w fazie stałej oraz projektowaniu prototypu samochodu napędzanego energią elektryczną pochodzącą z ogniwa paliwowego.

Obszar badawczy	Osoby pracujące w ramach obszaru badawczego
Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.	I. Kunce K. Witek
Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych	Prof. A. Panas S. Dyjak M. Polański, B. Fikus
Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji	A. Panas T. Czujko B. Fikus
Projektowanie i budowa prototypu zbiornika wodorkowego	P. Płatek D. Siemiaszko
Analiza właściwości materiałów konstrukcyjnych potencjalnie możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika	P. Kuziora
Analiza rozwiązań konstrukcyjnych związanych z samochodami wodorowymi	T. Czujko I. Kunce
Układ sterowania autonomicznego demonstratorem	T. Pogorzelski
Analiza aspektów prawnych i organizacyjnych związanych z infrastrukturą niezbędną do legalnego funkcjonowania demonstratora w postaci	K. Witek T. Czujko

samochodu.	
Promocja wyników badań	M. Polański, I. Kuncze
Projekt samochodu hybrydowego	D. Prusak
	G. Karpiel
	J. Żarów
	M. Bełzowski
	K. Ziolo
	P. Jabłoński
	S. Hamiga
	W. Hamiga

Wytwarzanie oraz badania mikrostruktury i właściwości materiałów wodorkowych.

W ramach ciągle trwających badań postanowiono sprawdzić właściwości wieloskładnikowych stopów wyprodukowanych metodą LENS.

Wytworzono stopy z układu FeVLaNiMn. Niestety żaden z wytworzonych stopów nie charakteryzował się wyższą pojemnością niż zastosowany jako „baza” LaNi5.

W ramach tego zadania wykonano również symulację ciśnień równowagowych komercyjnie zakupionych stopów w celu sprawdzenia, czy nie będzie problemu z desorpcją wodoru jeśli temperatura otoczenia znacząco spadnie. Pokazano, że dostępne stopy są w stanie pracować (oddawać wodór), pomimo znacznie niższej niż pokojowa temperatury otoczenia.

Opracowanie metodyki badawczej i dedykowanego wyposażenia do badania właściwości materiałów wodorkowych

W ramach tego tematu kontynuowano prace nad budową analizatora sorpcji wodoru przeznaczonego do badania materiałów w temperaturze ciekłego azotu. Wykonano kalibrację i poprawki w konstrukcji.

Wykonano również stanowisko do badania absorpcji wodoru w zbiorniku prototypowym.

Opracowanie wyników badań i podsumowanie w postaci publikacji

W ramach tego obszaru tematycznego przygotowano prezentację na konferencję EMRS –Fall oraz rozpoczęto pisanie artykułu do czasopisma Journal of Power Sources. Wysłano również publikację do czasopisma International Journal of Hydrogen Energy.

Projektowanie i budowa zbiornika wodorkowego

W ramach zadania zaprojektowano oraz częściowo już wykonano zbiorniki wodorkowe w wersjach: 1) z obrotowym zbiornikiem 2) z mieszadłem wewnątrz zbiornika 3) w postaci pakietu aluminiowych rur chłodzonych wodą.

Rozważano również różne możliwości posadowienia zbiornika w samochodzie, izolacji antywibracyjnej.

Bardzo poważnym okazał się też problem filtracji cząstek wodorku. Zauważono bowiem, iż ciągle rozdrabniający się proszek staje się tak „lotny”, iż bardzo ciężko w jakikolwiek sposób powstrzymać go przed rozprzestrzenianiem się w układzie. Zaproponowano różne systemy filtracji, łącznie z autorskimi filtrami zastosowanymi w prototypowym zbiorniku.

Analiza właściwości materiałów konstrukcyjnych potencjalnie możliwych do zastosowania przy budowie zbiornika

W ramach tego obszaru przeanalizowano możliwość zastosowania stopu aluminium Pa38 (oraz jego termicznego łączenia poprzez spawanie) do budowy zbiornika. Ostatecznie zdecydowano się na ten właśnie materiał. Przeanalizowano też możliwości wytwarzania przyrostowego zbiornika ze stopów aluminium. Stwierdzono, że na obecnym etapie zbyt mało jest informacji dotyczących mikrostruktury i właściwości stopów aluminium wytwarzanych przyrostowo aby zaryzykować budowanie z nich zbiornika ciśnieniowego do przechowywania wodoru.

Analiza rozwiązań konstrukcyjnych związanych z samochodami wodorowymi

W obrębie tego zagadnienia analizowano możliwości rozruchu ogniwa paliwowego PEM w temperaturze ujemnej. Stwierdzono, iż prawdopodobnie niewielkie „zejście „ poniżej „zera” nie powinno zniszczyć ogniwa ani też uniemożliwić jego rozruchu.

Stwierdzono również, że znaczne zanieczyszczenie powietrza w postaci H₂S, NO_x, może znacząco obniżyć wydajność a wręcz zniszczyć ogniwo paliwowe.

Układ sterowania autonomicznego demonstratorem

Budowa układu autonomicznego sterowania skupiała się na oprogramowaniu poszczególnych czujników i ich integracji.

Analiza aspektów prawnych i organizacyjnych związanych z infrastrukturą niezbędną do legalnego funkcjonowania demonstratora w postaci samochodu.

W ramach tego zagadnienia zbadano wymogi dotyczące legalizacji zbiorników. Ustalono, że brak jest jednoznacznych przepisów nakazujących wykonywanie legalizacji/atestowania zbiorników tego typu.

Promocja wyników badań

Uzyskane wyniki zaprezentowano w postaci referatu na konferencji EMRS fall 2015. Referat wzbudził duże zainteresowanie.

Zaprojektowano i stworzono stronę internetową promującą budowę samochodu (www.hydrogencar.pl).

Projekt samochodu hybrydowego

Prowadzone były dalsze prace projektowe zarówno nad designem jak i poszczególnymi układami mechanicznymi, elektrycznymi i elektronicznymi.

W wyniku prac prowadzonych nad projektem w 3 kwartale 2015 roku zbadano kolejne materiały mogące stanowić wypełnienie zbiornika na wodór.

Ulepszano również demonstrator oraz projektowano i wykonywano kolejne wersje zbiornika na wodór z „ruchomym złożem”. Przygotowano również materiał do publikacji. Wykonano również stanowisko do badania szybkości absorpcji wodoru.

Zaprojektowano większość układów samochodu oraz jego poszycie.

W następnym kwartale będą trwały intensywne prace projektowe nad budową samochodu na wodór oraz zbiornika, który ma go zasilać.

Prace prowadzone w kwartale 4 miały głównie na celu zaprezentowanie demonstartora technologii w postaci zbiornika na wodór o zwiększonej intensywności wymiany ciepła zamontowanego w samochodzie osobowym. Ten etap realizacji projektu został przedstawiony w oddzielnym sprawozdaniu.
