

УДК 538.911

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ В ПЛАНЕТАРНОЙ ШАРОВОЙ
МЕЛЬНИЦЕ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ
МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР**Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман

Научный руководитель: к.т.н. В.Н. Кудияров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: nikpronger17@gmail.com**INFLUENCE OF GRINDING PARAMETERS IN A PLANETARY BALL MILL ON THE
KINETICS OF HYDROGEN SORPTION AND DESORPTION IN MAGNESIUM-BASED ALLOYS
WITH THE ADDITION OF METALL-ORGANIC FRAME STRUCTURES**N. Kurdyumov, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Ph.D., V.N. Kudiaryov

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

E-mail: nikpronger17@gmail.com

Abstract. *Currently, the topic of hydrogen energy has become more relevant due to the global deterioration of the ecological state of the planet, as well as the depletion of raw materials and resources. Many developed countries are beginning to use hydrogen as the main energy direction of the future. It is the most promising candidate among clean energy sources to overcome current challenges related to environmental issues, global warming, etc. due to its high energy density and zero greenhouse gas emissions when used as a fuel. However, the storage of hydrogen is a serious problem when it is used as a clean energy source for hydrogen-powered vehicles. In this paper, the regularity of the influence of the parameters of high-energy mechanical action in a planetary ball mill on the kinetics of sorption and desorption of hydrogen in an alloy based on magnesium hydride and MOFs is studied. The kinetic and thermodynamic properties of the alloy of the resulting alloy should be studied using a special automated complex gas reaction and the mechanisms of hydrogen accumulation should be considered using scanning and transmission electron microscopy. In this paper, the parameters of grinding in the planetary ball mill "AGO-2" selected, the optimal quantitative ratio of MOFs in the alloy for its synthesis is determined, and the main properties of the resulting composite system are determined.*

Введение. В настоящее время тема водородной энергетики получили большую актуальность по причине глобального ухудшения экологического состояния планеты, а также истощения сырья и ресурсов. Быстрая индустриализация, перенаселение привели к тому что потребление энергии возросло в восемь раз за последние сто лет, причем основным источником стало ископаемое топливо. Ископаемое топливо генерирует огромные парниковые газы, преимущественно углекислый газ (CO₂) и все другие экологически вредные продукты. Ожидается, что мировое потребление ископаемого топлива увеличится на 56% к 2040 году [1, 2]. По последним данным, поставки нефти продлятся 41 год [3]. Многие развитые страны начинают использовать водород как основное направление энергетики будущего [4]. Он является

наиболее перспективным кандидатом среди чистых источников энергии для преодоления текущих проблем, связанных с проблемами экологии, глобальным потеплением и т.д. благодаря своей высокой плотности энергии и нулевому выбросу парниковых газов при использовании его в качестве топлива. Однако хранение водорода является серьезной проблемой при его использовании в качестве чистого источника энергии для транспортных средств на водородных двигателях [5]. Использование металл-органических каркасных структур (МОК), является одним из возможных методов хранения водорода; это наиболее подходящий метод для транспортных применений. Этот метод выгоден благодаря использованию легких материалов с высокой площадью поверхности и пористостью. Внедрение гидридообразующих наночастиц металла увеличит силу взаимодействия водорода с каркасом МОК-ов за счет введения доступных открытых металлических участков, которые увеличат суммарную емкость хранения водорода [6].

Целью работы является выявление закономерностей влияния параметров высокоэнергетического механического воздействия в планетарной шаровой мельнице на кинетику сорбции и десорбции водорода в сплавы на основе магния с добавлением МОК.

Экспериментальная часть. Для исследования был изготовлен сплав гидрида магния с добавлением 5 масс. % МОК MIL-101. Для изготовления гидрида магния был использован аппарат типа Сиверста при температуре 573 К и давлении 2 атм. Длительность насыщения составляла 6 часов. Для получения композитной системы гидрид магния – МОК определенного состава используется планетарная шаровая мельница АГО-2. Планетарная мельница АГО-2 предназначена для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических, твердых и сверхтвердых материалов, а также для их механохимического активирования.

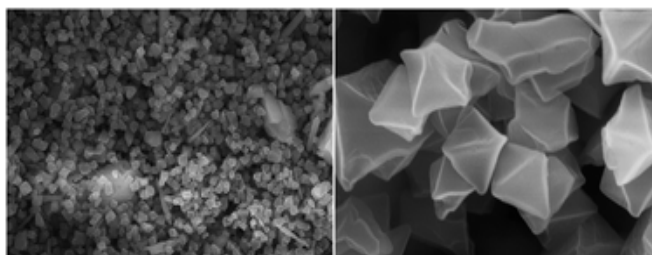


Рис. 1. СЭМ изображение MIL-101

Смешивание МОК с гидридом магния в планетарной мельнице позволит улучшить температурные и кинетические свойства сорбции/десорбции водорода. Уменьшение размера частиц порошка материала менее 20 нм позволяет значительно снизить энергию активации и температуру дегидрирования, а также улучшить кинетику сорбции/десорбции водорода и его цикличность.

С учетом вышеупомянутого механизма ожидается, что МОК станут более привлекательными в качестве основы для гидридообразующих порошков металла благодаря их превосходным структурным свойствам:

- высокая пористость, что обеспечивает более высокие сорбционные способности водорода под высоким давлением по сравнению с другими пористыми материалами;
- большая удельная площадь поверхности, обеспечивающая адекватные опорные площадки для гидридообразующих металлических порошков [7].

Сила взаимодействия водорода с каркасом, сильно зависит от диаметра поры МОК. Пористые материалы классифицируются по размерам пор. Макропористые материалы имеют размер пор более 500 Å, мезопористые материалы имеют размер пор в диапазоне 20-500 Å, а микропористые материалы имеют

размер пор менее 20 Å. Микропористые материалы можно разделить на два класса: ультрамикропористые (менее 7 Å) и сверхмикропористые (8-20 Å). Слишком большой размер пор противодействует поглощению водорода при высоких температурах и низких давлениях. Поэтому мезопористые МОК не гарантируют более высокую сорбционную емкость. Для большого объема хранения водорода необходимо синтезировать МОК с малым размером пор и их высокой пористостью. Однако размер пор не должен быть слишком малым, иначе в каждой поре может находиться только одна молекула водорода, что приводит к уменьшению сорбции водорода [8, 9]. Варьируя параметры измельчения в мельнице: частоту вращения, время измельчения, геометрию размольного стакана и содержание МОК, можно добиться различного состояния структуры сплава, где МОК имеют определенную структуры или становятся аморфными процессе измельчения. Соответственно, свойства накопления водорода в композите MgH_2 –МОК, как и механизмы внедрения водорода, напрямую зависят от параметров измельчения. Для определения подходящих параметров было выбрано несколько скоростей вращения: 200, 300, 500 и 700 об/мин. Такой диапазон позволяет получать МОК MIL-101 с сохранением кристаллической структуры. Массовое количество МОК MIL-101 определялось в диапазоне от 4 масс. % до 6 масс. %.

Заключение. Был подобран режим измельчения для синтеза композитной системы MgH_2 –МОК, а также определено оптимальное для хранения водорода соотношение магния и МОК MIL-101 в сплаве. Изучены основные эффекты влияния МОК MIL-101 на процессы сорбции/десорбции в сплаве, исследованы его кинетические и термодинамические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xu C. et al. Catalytic effect of in situ formed nano- Mg_2Ni and Mg_2Cu on the hydrogen storage properties of Mg-Y hydride composites // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 782. – P. 242-250.
2. Zolliker P. et al. Dimagnesium cobalt (I) pentahydride, Mg_2CoH_5 , containing square-pyramidal pentahydrocobaltate (4-)(CoH_5^{4-}) anions // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Vol. 24. – №. 24. – P. 4177-4180.
3. Shet S. P. et al. A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – Vol. 46, Iss. 21. – P. 11782-11803.
4. Young K.H. et al. Structure, hydrogen storage, and electrochemical properties of body-centered-cubic $Ti_{40}V_{30}Cr_{15}Mn_{13}X_2$ alloys (X= B, Si, Mn, Ni, Zr, Nb, Mo, and La) // *Batteries*. – 2015. – Vol. 1, №. 1. – P. 74-90.
5. Allendorf M. D. et al. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // *Energy & Environmental Science*. – 2018. – Vol. 11., №. 10. – P. 2784-2812.
6. Suh M. P. et al. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Chemical reviews*. – 2012. – Vol. 112., №. 2. – P. 782-835.
7. Wu H. B., Lou X. W. D. Metal-organic frameworks and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion: Promises and challenges // *Science Advances*. – 2017. – Vol. 3., №. 12. – P. 9252.
8. Zhao D., Yuan D., Zhou H. C. The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Energy & Environmental Science*. – 2008. – Vol. 1., №. 2. – P. 222-235.
9. Li H. Y. et al. Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds // *Chemical Society Reviews*. – 2020. – Vol. 49., №. 17. – P. 6364-6401.