

**ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ИЗ КОМПОЗИТА
НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ**

К.И. БУСУЕК, Р.Р. ЭЛЬМАН

Томский политехнический университет

E-mail: kib7@tpu.ru

Одной из основных проблем использования водорода как топлива является его сложность хранения и транспортировки. Использование металлгидридов является одним из способов решения этой проблемы. Они образуют стабильные связи с водородом, что позволяет хранить его в связанной форме и освобождать при необходимости, исследования в области твердотельного хранения водорода позволяют определить оптимальные свойства гидридов металлов, такие как емкость, скорость освобождения и термическая стабильность [1–2].

Это помогает разрабатывать новые материалы, которые могут быть использованы для более безопасного и эффективного хранения водорода. Одним из интересных материалов для хранения водорода является магний, он имеет высокую емкость водорода, равную 7,6 масс. % H_2 , и обратимостью к циклическим реакциям гидрирования и дегидрирования и достаточными ресурсами в природе. Однако температура десорбции водорода из гидрида магния составляет около 400 °С [3], что является достаточно высокой для многих практических применений. Также практическому применению магния мешают низкая скорость сорбции и десорбции, которая вызвана высокой термической стабильностью и наличием оксидной пленки.

Для повышения эффективности применения магния как материала накопителя водорода возможно добавление катализаторов для ускорения процесса десорбции водорода и создание специальных структур, таких как наночастицы или наноструктуры гидрида магния, для улучшения кинетики реакций десорбции и сорбции водорода или добавление добавок, не оказывающих прямой каталитический эффект, для более равномерного измельчения с достижением меньшего размера частиц порошка, в частности такими добавками могут служить оксиды непереходных металлов [4–6]. Оксид магния имеет высокое значение электроотрицательности, что способствует улучшению измельчения гидрида магния в шаровой мельнице, препятствуя повторной холодной сварке частиц порошка гидрида магния при соударении млеющих шаров.

Несмотря на то, что высокая температура десорбции является ограничением для практического применения гидрида магния, активные исследования и разработка новых методов могут помочь преодолеть это препятствие и сделать его более конкурентоспособным в области энергетики и других областях применения в будущем.

Таким образом, данная работа посвящена исследованию композита на основе гидрида магния с добавлением порошка оксида магния. Для этого с использованием планетарной шаровой мельницы был синтезирован композит на основе гидрида магния с добавлением 10 масс. % MgO для дальнейшего анализа его микроструктуры и сорбционных/десорбционных свойств по водороду. Синтез производился при параметрах 360 об/мин, 6 часов и соотношением массы шаров к массе порошков 20:1. Частота вращения составила 9 Гц, что является максимальным значением при синтезе композитов с добавлением оксидов металлов.

Оксид магния был впервые синтезированного в Лаборатории синтеза новых материалов Института теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН методом электродугового распыления с последующем отжигом на воздухе от 550 °С до 900 °С с шагом 50 градусов и выдержкой в каждой точке в течении 2 часов, по результатам термогравиметрического анализа наблюдается полное окисление магния при температуре 735, когда происходит полное выгорание углерода, наличие углерода обусловлено графитовыми электродами, в один из которых помещался чистый порошок магния.

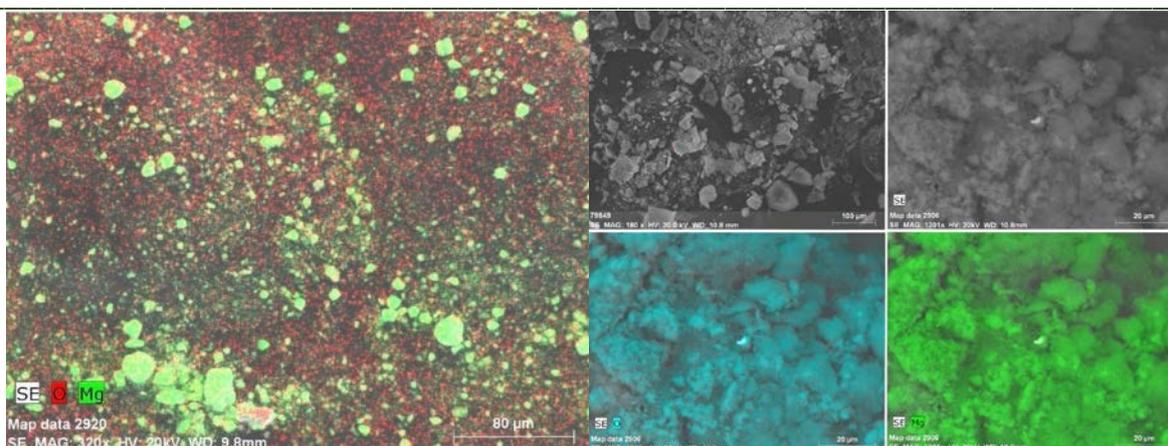


Рисунок 1 – Элементный состав композита MgH_2 –10 масс. % MgO (а) и оксида магния (б)

Методом электронной сканирующей микроскопии было показано равномерное распределение кислорода на поверхности более крупных частиц гидрида магния в композите MgH_2 –10 масс. % MgO , рисунок 1 (а), что может свидетельствовать о равномерном распределении частиц оксида магния на более крупных частицах гидрида магния. Средние размеры частиц MgH_2 и частиц полученного композита MgH_2 –10 масс. % MgO составили 10 ± 4 мкм и 297 ± 33 нм, соответственно, наблюдается уменьшение размера частиц в 33 раза.

Таким образом, добавление оксида магния обеспечивает достижение более меньшего размера частиц порошка композита в сравнении с чистым гидридом магния измельченных в планетарной шаровой мельнице при одинаковых параметрах.

Методом термостимулированной десорбции показано снижение температуры десорбции водорода при всех скоростях нагрева 8 °С/мин, 4 °С/мин и 6 °С/мин на 107 °С, 124 °С и 127 °С относительно чистого гидрида магния, соответственно. Таким образом, наблюдается снижение энергии активации десорбции водорода для композита составила 72 ± 1 кДж/моль и для чистого гидрида магния 154 ± 3 кДж/моль, таким образом, наблюдается снижение энергии активации десорбции водорода на 82 кДж/моль.

Наблюдается уменьшение энергии активации десорбции при добавлении к гидриду магния 10 масс. % MgO в 2,14 раз, что подтверждает положительное влияние добавки оксида магния на кинетику десорбции водорода из композита на основе гидрида магния без действия каталитического эффекта на десорбцию водорода из композита MgH_2 –10 масс. % MgO .

Было проведено измерение концентрации водорода в образцах с использованием анализатора водорода. Содержание водорода в полученном композите и в чистом гидриде магния составило 6,03 масс. % и 7,22 масс. % водорода, что на 1,56 и 0,38 масс. % меньше теоретической емкости гидрида магния.

Учитывая то, что оксид магния является некаталитической добавкой и замедляет физико-химические реакции гидрида магния с водородом, улучшение кинетики дегидрирования может быть объяснено высокой электроотрицательностью оксида магния, что обеспечивает уменьшение силы трения во время шарового измельчения и препятствованию повторной холодной сварке частиц гидрида магния [7].

Таким образом, предполагается циклическая устойчивость данного композита к реакциям гидрирования и дегидрирования вызванная способностью оксида магния, как соединения на основе непереходного металла, ингибировать агломерацию частиц гидрида магния в циклических реакциях и в процессе шарового измельчения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания «Наука» в рамках научного проекта № FSWW-2023-0005.

Список литературы

1. Zhang X.L. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis //Materials Today Nano. – 2020. – Т. 9. – С. 100064
2. Tarasov B.P. et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies //International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – Т. 46, №. 25. – С. 13647-13657.
3. Zhang X.L. et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis //Materials Today Nano. – 2020. – Т. 9. – С. 100064
4. Cheng, F.; Tao, Z.; Liang, J.; Chen, J. Efficient hydrogen storage with the combination of lightweight Mg/MgH₂ and nanostructures. Chem. Commun. – 2012, Т. 48. – С. 7334–7343
5. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling //Progress in materials science. – 2001. – Т. 46, №. 1-2. – С. 1–184.
6. Jain, A.; Agarwal, S.; Ichikawa, T. Catalytic tuning of sorption kinetics of lightweight hydrides: A review of the materials and mechanism. Catalysts 2018, №. 8. – С. 651.
7. Ares-Fernández J.R., Aguey-Zinsou K.F. Superior MgH₂ kinetics with MgO addition: A tribological effect //Catalysts. – 2012. – Т. 2, №. 3. – С. 330-343.