

**СВОЙСТВА СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА КОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

*Р.Р. ЭЛЬМАН, Н. КУРДЮМОВ*

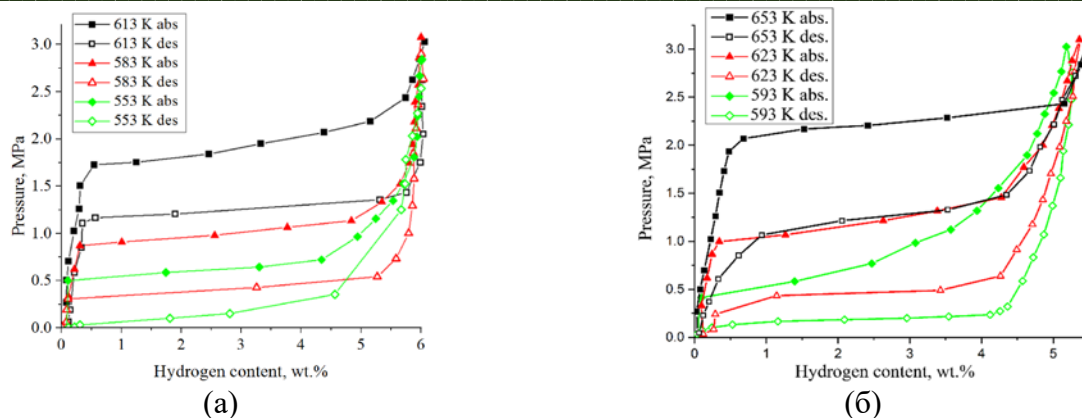
Томский политехнический университет

E-mail: [rrel@tpu.ru](mailto:rrel@tpu.ru)

Разработка новых материалов для хранения водорода с заданными характеристиками является важным направлением развития водородной энергетики. К материалам, используемым в системах хранения водорода, предъявляются серьезные требования по емкости, рабочей температуре и давлению, волюметрической и гравиметрической плотности, и т.д. При этом такие материалы должны быть доступными и дешевыми. В этом случае оправдано использование материалов для хранения водорода на основе гидрида магния, поскольку магний распространен в земной коре, дешев, а его свойства можно улучшить для достижения требуемых характеристик. В то же время применение чистого гидрида магния ограничено из-за высоких значений энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода [1]. Эффективной стратегией улучшения свойств гидридов металлов, в частности и гидрида магния, является создание на их основе композитов с наноматериалами. Углеродные нанотрубки, являясь эффективной каталитической добавкой и прекурсором для осаждения наночастиц металлов, представляются экономически выгодным решением для улучшения свойств гидрида магния. Имеется множество публикаций, показывающих, что добавление одностенных (ОУНТ) или многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) оказывает положительное влияние на сорбционные и десорбционные свойства, а также на теплопроводность засыпки Mg/MgH<sub>2</sub> [1, 2]. Однако существуют и сведения об отсутствии каталитического эффекта углеродных нанотрубок или даже ухудшения свойств Mg/MgH<sub>2</sub> при их добавлении [3]. Кроме того, необходимо понимание механизмов взаимодействия водорода с композитами MgH<sub>2</sub>-ОУНТ, а также поведения композита в рабочих условиях. В этом случае данным вопросам уделяется лишь ограниченное внимание. В связи с этим актуальным является исследование водородсорбционных и десорбционных характеристик композита MgH<sub>2</sub>-ОУНТ. Понимание взаимодействия водорода с композитами является важной задачей для осуществления оценки, прогнозирования и улучшения свойств таких материалов.

Для этого в шаровой планетарной мельнице был синтезирован композит MgH<sub>2</sub>-5 масс % ОУНТ для дальнейшего анализа его микроструктуры и сорбционных/десорбционных свойств по водороду. Были получены изотермы сорбции-десорбции водорода, определена энергия активации десорбции и предположен механизм десорбции водорода из композита.

Были получены СЭМ-изображения композита MgH<sub>2</sub>-5 масс % ОУНТ, который состоит из частиц MgH<sub>2</sub> неправильной формы размером 4–8 мкм с нанотрубками, равномерно распределенными по всему объему композита. Согласно приведенным картам распределения элементов, углерод равномерно располагается на поверхности или внутри частиц MgH<sub>2</sub>. Это может указывать на образование особой морфологии, способствующей поглощению/десорбции водорода из композита [4]. Кроме того, может происходить внедрение ОУНТ в поверхность частиц гидрида магния, что приводит к созданию центров захвата и каналов диффузии водорода.



Типичные изотермы сорбции-десорбции водорода (кривые «давление-состав-температура»), полученные при различных температурах, и графики Вант-Гоффа для  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс % ОУНТ

Максимально достигнутая емкость по водороду составила около 5,95 масс % для  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  при равновесном давлении плато 0,45 бар и температуре 593 К. Увеличение температуры наводороживания не приводит к значительному изменению ёмкости по водороду  $\text{MgH}_2$ . В то же время для композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс% ОУНТ повышение температуры наводороживания с 593 К до 653 К приводит к увеличению емкости с 5,15 до 5,48 масс %. Тем не менее, максимальное содержание водорода в композите было на 8 % меньше, чем для  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ . Из анализа изотерм сорбции-десорбции водорода можно сделать вывод, что для композита равновесное давление плато наводороживания наклонено и соответствует более высоким давлениям, чем для  $\text{MgH}_2$ . При дегидрировании равновесное давление плато ниже для композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс % ОУНТ. По данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в исходном  $\text{MgH}_2$  составило 6,01 масс %, а содержание водорода в композите – 5,54 масс %.

Энтальпия реакций сорбции и десорбции водорода была рассчитана по графику Вант-Гоффа. Рассчитанные энтальпии сорбции составляют 78 и 74 кДж/моль  $\text{H}_2$  для  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$  и  $\text{Mg}/\text{MgH}_2$ -5 масс % ОУНТ, соответственно. Энтальпия десорбции также снижается с добавлением ОУНТ, но менее существенно. Это указывает на то, что каталитический эффект ОУНТ при их добавлении к  $\text{MgH}_2$  снижает энергию активации десорбции водорода. По графикам термостимулированной десорбции водорода определено, что температура максимума выхода водорода при постоянном нагреве 6 градусов цельсия в минуту для композита на 39°C, чем для гидрида магния. По профилям термостимулированной десорбции были построены графики Киссинджера, по которым определены энергии активации десорбции водорода для гидрида магния и композита. Энергия активации для гидрида магния и композита с нанотрубками составила 189 кДж/моль и 162 кДж/моль  $\text{H}_2$  соответственно.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для гидрида магния наблюдается один эндотермический пик, соответствующий выделению водорода из материала. Пиковое значение температуры десорбции из гидрида магния составило 446 °C при скорости нагрева 6 °C/мин, что согласуется с результатами термостимулированной десорбции водорода в вакуум. Для композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс. % ОУНТ наблюдается более низкая температура десорбции водорода, равная 420 °C. Полученные данные отличаются от результатов, полученных методом термостимулированной десорбции, однако в данном случае наблюдаются некоторые низкотемпературные максимумы выхода, что может говорить о выходе водорода до разложения гидридов.

Для исследования фазовых переходов и подтверждения предположения о выходе водорода до разложения гидридов были проведены *in situ* исследования фазовых переходов в процессе термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона. Был выбран участок

дифрактограммы с углами  $2\theta$  от 39 до 48 градусов с характерными рефлексами Mg и  $MgH_2$ . Линейная скорость нагрева составляла 6 °С/мин. Нагрев производился до температуры 500 °С. Показано, что снижение интенсивности рефлекса гидрида магния начинается при температуре около 280 °С, что свидетельствует о начале разложения фазы  $MgH_2$  и образовании чистого Mg. При этом, поскольку, нагрев производился в атмосфере аргона, выделение водорода наблюдается при более низкой температуре по сравнению с выделением водорода в вакууме. При температуре 330–350 °С этот максимум выхода водорода полностью исчезает. Эти результаты коррелируют с данными о фазовых переходах в системе Mg– $MgH_2$ , согласно которым количество фазы гидрида магния уменьшается на 75% при нагревании от 280–380 °С. При этом в данном случае при проведении термостимулированного выхода водорода из композита наблюдаются два максимума выхода водорода: первый – высокой интенсивности, находящийся в интервале температур 80–290 °С; и второй – малой интенсивности, находящийся в интервале температур 330–460 °С, который совпадает с максимумом термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния. Следует отметить, что первый максимум выхода водорода из композита находится в области, в которой разложение гидрида магния минимально. Таким образом, первый максимум выхода водорода, по-видимому, сопровождается активной диссоциацией дефектов, связанных с водородом, а второй пик сопровождается как диссоциацией дефектов, связанных с водородом, так и интенсивным разложением гидрида магния. При этом форма первого и второго максимума термостимулированной десорбции в атмосферу аргона асимметрична и наблюдаются некоторые перегибы и плато что указывает на наличие нескольких центров захвата водорода с близкими энергиями активации. Таким образом можно заключить, что ОУНТ оказывают каталитический эффект при добавлении к гидриду магния. ОУНТ с наночастицами в процессе измельчения осаждаются на поверхности гидрида магния, а некоторые из нанотрубок внедряются в частицы гидрида магния, создавая таким образом дефектные области. Дефекты, создаваемые при внедрении ОУНТ, а также сами внедренные ОУНТ служат «водородными насосами», каналами диффузии и центрами зарождения новых фаз, образующихся в процессе реакций гидрирования и дегидрирования. Однако лишь очень небольшая часть углеродных нанотрубок внедрена в поверхность частиц гидрида магния. Большинство нанотрубок осаждаются на поверхности частиц. Тем не менее, эти ОУНТ предотвращают агломерацию частиц  $Mg/MgH_2$ , тем самым обеспечивая более быструю сорбцию водорода во время гидрирования или десорбцию во время дегидрирования.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.*

#### **Список литературы**

1. Lillo-Ródenas M.A. et al. Effects of different carbon materials on  $MgH_2$  decomposition // Carbon. – 2008. – Vol. 46, N. 1. – P. 126-137.
2. Shim J.H. et al. Effective thermal conductivity of  $MgH_2$  compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – Vol. 39, N. 1. – P. 349-355.
3. Cai W. et al. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119, N. 45. – P. 25282-25290.
4. Wu C.Z. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // Journal of Alloys and Compounds. – 2006. – T. 414, N. 1-2. – С. 259–264.