

УДК 620.181:539.21

**IN-SITU ПОЗИТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОД-ИНДУЦИРОВАННЫХ
ИЗМЕНЕНИЙ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ В КОМПОЗИТЕ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА
МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОЙ КАРКАСНОЙ СТРУКТУРЫ MIL-101**

Н. Курдюмов, Р.Р. Эльман

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nek6@tpu.ru

**IN-SITU POSITRON SPECTROSCOPY OF HYDROGEN-INDUCED DEFECT STRUCTURE
CHANGES IN A COMPOSITE BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND METAL-ORGANIC
FRAMEWORK STRUCTURE MIL-101**

N. Kurdyumov, R.R. Elman

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. V.N. Kudiyarov

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

E-mail: nek6@tpu.ru

Abstract. *The development of physical and chemical bases for the creation of new functional materials, including effective hydrogen storage materials, is an urgent problem of modern materials science, especially in the field of hydrogen energy. Magnesium-based alloys can accumulate up to 7.6 wt.% hydrogen [1]. However, hydrogenation of such alloys is slow and considerable temperature increase up to 573 K and higher is required [2]. The addition of MOFs can reduce the sorption and desorption temperature of the composites, which in turn reduces the desorption activation energy. MOFs particles as a result of mechanical synthesis can be distributed on the surface of larger Mg/MgH₂ particles, providing some catalytic effect. The influence of milling parameters and peculiarities of evolution of the defect structure of composites during sorption-desorption has not been fully investigated, and it is agreed that changing such parameters as drum rotation speed and milling time can significantly affect the results obtained. The application of positron spectroscopy (PS) to study the intrinsic defect structure of the material as well as the evolution of composite defects in hydrogen sorption and desorption processes is becoming relevant. It is worth noting that, at the moment, positron diagnostics methods have not been used to study the interaction of hydrogen with composites based on magnesium hydride and metal-organic framework structures.*

Введение. Разработка физико-химических основ создания новых функциональных материалов, в том числе эффективных материалов-накопителей водорода, является актуальной проблемой современного материаловедения, особенно в области водородной энергетики. Сплавы на основе магния могут накапливать до 7,6 масс.% водорода [1]. Однако гидрирование таких сплавов осуществляется медленно и требуется значительное повышение температуры до 573 К и выше [2]. Добавление МОКС может снижать температуру сорбции и десорбции композитов, что в свою очередь уменьшает энергию

активации десорбции. Частицы МОКС в результате механического синтеза могут распределяться на поверхности более крупных частиц Mg/MgH_2 , обеспечивая некоторый каталитический эффект.

Влияние параметров измельчения и особенности эволюции дефектной структуры композитов при сорбции-десорбции до конца не исследовано, и сходятся во мнении, что изменение таких параметров, как скорость вращения барабанов и время измельчения, может значительно повлиять на получаемые результаты. Становится актуальным применение метода позитронной спектроскопии (ПС) для исследования собственной дефектной структуры материала, а также эволюции дефектов композитов в процессах сорбции и десорбции водорода. Стоит отметить, что в данный момент для исследования взаимодействия водорода с композитами на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур методы позитронной диагностики не использовались.

Таким образом, целью данной работы является применение позитронной спектроскопии для исследования микроструктурных изменений в процессе высокотемпературной сорбции водорода материалах накопителях на основе порошков магния, гидрида магния и МОКС MIL-101(Cr).

Экспериментальная часть. Были получены композиционные материалы на основе MgH_2 –5 масс.% MIL-101(Cr). Механический синтез композита MgH_2 –5 масс.% MIL-101(Cr) проводился в планетарной шаровой мельнице при параметрах: соотношение масс шаров к порошку – 20:1, продолжительность – 60 минут, частота вращения – 15 Гц. Структура композита представляет собой ядро-оболочку, в котором наноразмерные частицы хрома и обломков металлоорганического каркаса равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц гидрида магния, тем самым увеличивая удельную площадь поверхности. Особенности сформированной структуры обеспечивают повышение сорбционных и десорбционных характеристик композита. Композит MgH_2 –5 масс.% MIL-101(Cr) имеет более низкую температуру наводороживания и способен поглощать водород уже при 528 К.

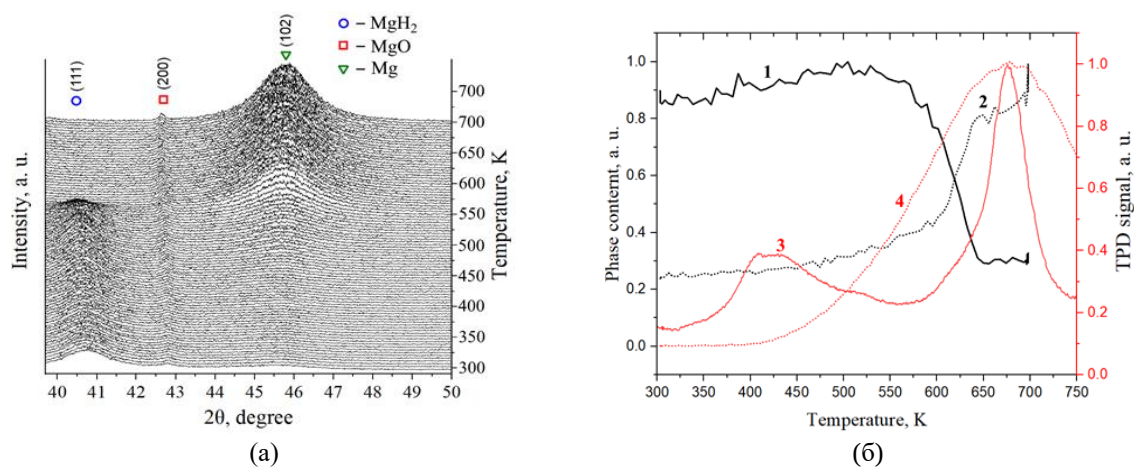


Рис. 1 Дифракционные картины *in situ* РСА Д для композита MgH_2 –5 масс. % MIL-101(Cr) а); график фазового перехода с нормированными спектрами температурно-программированной десорбции: 1 - фаза MgH_2 ; 2 - фаза Mg; 3 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для композита MgH_2 –5 масс.% MIL-101(Cr); 4 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для MgH_2 (б)

Результаты. Анализ изменения фазового состава композита MgH_2 –5 масс. % MIL-101(Cr) при термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона осуществлялся в режиме *in situ* методом рентгеновской дифракции (рисунок 1а, б). При линейном нагреве со скоростью 6 °С/мин в диапазоне

углов 38,5-50 (2 θ) наблюдаются рефлексы β -MgH₂ с тетрагональной решеткой типа рутила, ГПУ Mg и слабое отражение MgO с ГЦК решеткой. Снижение интенсивности (111) β -MgH₂ начинается при температуре ~ 550 K, а при 580-600 K рефлекс полностью исчезает, что указывает на полное разложение MgH₂. С ростом температуры наблюдается небольшое смещение рефлексов β -MgH₂ в сторону меньших углов 2 θ . Объемная доля фазы MgO не изменяется.

При механосинтезе композита металлоорганический каркас является прекурсором для осаждения атомов хрома на поверхности частиц магния, что формирует структуру ядро-оболочка особой морфологии. Данные атомы и другие наноразмерные частицы являются центрами захвата водорода, на которых молекулярный водород эффективно диссоциирует на атомарный, стекает на поверхность магния и поглощается в объеме.

In situ позитронная спектроскопия композита MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr) при водородном и термическом воздействии, также подтверждает наличие данного эффекта. Для установления влияния гидрида был дополнительно синтезирован композит Mg-5 масс.% MIL - 101(Cr) на основе чистого магния в условиях идентичных синтезу MgH₂-5 масс.% MIL - 101(Cr). Комплексный анализ временных корреляций параметров доплеровского уширения аннигиляционной линии, давления и температуры в процессах термического и водородного воздействия на композит MgH₂-5 масс.% MIL-101(Cr) и его составляющие позволяет получить наиболее полные данные о сорбционных и десорбционных свойствах и внутренней структуре. Показано, что частицы металлоорганического каркаса внедряются в поверхность частиц порошка магния при синтезе, повышая сорбционные и десорбционные свойства магния за счет более развитой поверхности, ингибирования агломерации частиц, при этом формируется развитая дефектная структура и происходит измельчение порошка. Металлоорганический каркас MIL – 101(Cr) частично сохраняется после механического синтеза и остается относительно стабильным при нагреве до 613 K. Сформированная в результате синтеза дефектная структура способствует быстрой диффузии водорода в объем.

Заключение. Полученные данные характеризуют структуру перспективных композитов для хранения и транспортировки водорода на основе магния и металлоорганических каркасных структур в процессе термического и водородного воздействий, что позволяет выработать рекомендации по их применению или модифицированию. Результаты *in situ* позитронной спектроскопии, позволяют установить механизмы повышения основных характеристик материалов накопителей водорода, а также разработать технологические подходы формирования и управления их структурой.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems //Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 292., № 1-2. – P. 247-252.
2. Ma Z. et al. Improving hydrogen sorption performances of MgH₂ through nanoconfinement in a mesoporous CoS nano-boxes scaffold //Chemical Engineering Journal. – 2021. – V. 406. – P. 126790.