

УДК 536.752

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА ДЕСОРБЦИЮ ВОДОРОДА
В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
СТРУКТУР MIL-101**

Е.С. Леонова, 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: esl24@tpu.ru

**EFFECT OF MECHANICAL SYNTHESIS ON HYDROGEN DESORPTION IN COMPOSITES
BASED ON MAGNESIUM HYDRIDE AND METAL-ORGANIC STRUCTURES MIL-101**

E.S. Leonova, N. Kurdyumov, R.R. Elman

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

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

E-mail: esl24@tpu.ru

Abstract. *Hydrogen energy is an alternative to the current energy scenario based on fossil fuel consumption, which creates huge economic and environmental problems. In this context, the development of a safe, efficient and economical way to store hydrogen is a necessary step in order to become more competitive with other fuels. Metal hydrides, in particular magnesium hydride MgH_2 , are a promising method for storing hydrogen, but magnesium hydride has a high desorption activation energy, and a lot of energy must be applied to extract hydrogen. Therefore, it is necessary to develop a technique to reduce this energy. One such method is the synthesis of magnesium hydride with MIL-101 metal-organic framework structures, which makes it possible to lower the activation energy of hydrogen desorption. In the experimental part of the work, composite materials based on MgH_2 –5 wt % MIL-101(Cr) were obtained. The mechanical synthesis of the MgH_2 –5 wt. % MIL-101(Cr) composite was carried out in a planetary ball mill with the following parameters: the mass ratio of balls to powder was 20:1, the duration was 60 minutes, and the rotation frequency was 15 Hz. The peak temperature of desorption from magnesium hydride MgH_2 is 719 K at a heating rate of 283 K/min. To evaluate the efficiency of hydrogen desorption from the MgH_2 +MIL-101(Cr) composite, $\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1000/T_p$ was plotted (where β is the heating rate and T_p is the temperature of the hydrogen yield peak) for pure MgH_2 and the MgH_2 –5 wt % MIL-101 composite (Cr). The activation energy of hydrogen desorption for the MgH_2 –5 wt % MIL-101(Cr) composite is 36% lower than for pure magnesium hydride and is (120 ± 2) kJ/mol. This is how a technique for obtaining a composite based on magnesium hydride and MIL-101(Cr) metal-organic framework structures is being developed.*

Введение. Защита окружающей среды имеет первостепенное значение для устойчивого развития и роста нации. Разработка альтернативных источников энергии, которые могут решить такие серьезные проблемы, как глобальное потепление, приобрела серьезную актуальность. Водород, обладающий высокой топливной эффективностью (141,7 МДж/кг) и экологичностью (продуктом сгорания является

вода), является наиболее перспективной альтернативой источникам энергии на основе ископаемого топлива [1, 2]. Водородная энергетика является альтернативой нынешнему энергетическому сценарию, основанному на потреблении ископаемого топлива, которое создает огромные экономические и экологические проблемы. В этом контексте разработка безопасного, эффективного и экономичного способа хранения водорода является необходимым шагом для того, чтобы стать более конкурентоспособным по отношению к другим видам топлива. Помимо хранения водорода в газе и жидкости, хранение водорода в твердом теле рассматривается как жизнеспособная альтернатива, поскольку в нем можно содержать больше водорода на единицу объема, чем в жидком или газообразном водороде высокого давления. Перспективным методом хранения водорода являются гидриды металлов, в частности гидрид магния MgH_2 , но гидрид магния имеет высокую энергию активации десорбции, и чтобы извлечь водород необходимо приложить большую энергию. Поэтому необходимо разработать методику по снижению этой энергии. Одним из таких методов является синтез гидрида магния с металл-органическими каркасными структурами MIL-101, что позволяет понизить энергию активации десорбции водорода.

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.

Результаты. Для композита MgH_2 –5 масс. % MIL-101(Cr) при дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода. Пиковая температура десорбции водорода из MgH_2 –5 масс. % MIL - 101(Cr) при скорости нагрева 6 К/мин составляет 577 К, для гидрида магния она составила 719 К.

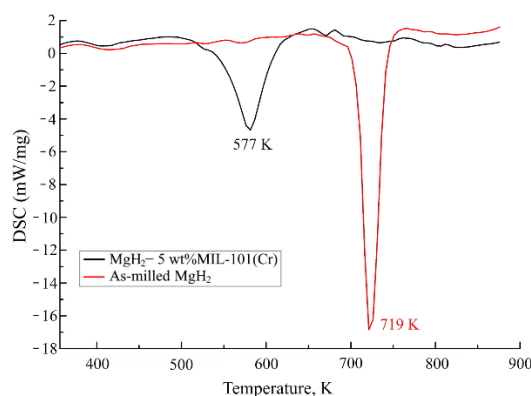


Рис. 1. ДСК, красный - гидрид магния; черный - композит MgH_2 –5 масс.% MIL-101(Cr)

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH_2 +MIL-101(Cr) была построена зависимость $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, (где β - скорость нагрева, T_p - температура пика выхода водорода) для чистого MgH_2 и композита MgH_2 –5 масс. % MIL-101(Cr). Энергия активации десорбции водорода для композита MgH_2 –5 масс. % MIL-101(Cr) на 36 % меньше, чем для чистого гидрида магния и составляет (120 ± 2) кДж/моль. Это явление может быть связано с тем, что при механосинтезе композита МОКС является прекурсором для осаждения атомов хрома на поверхности частиц магния. Где может формироваться структура 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.

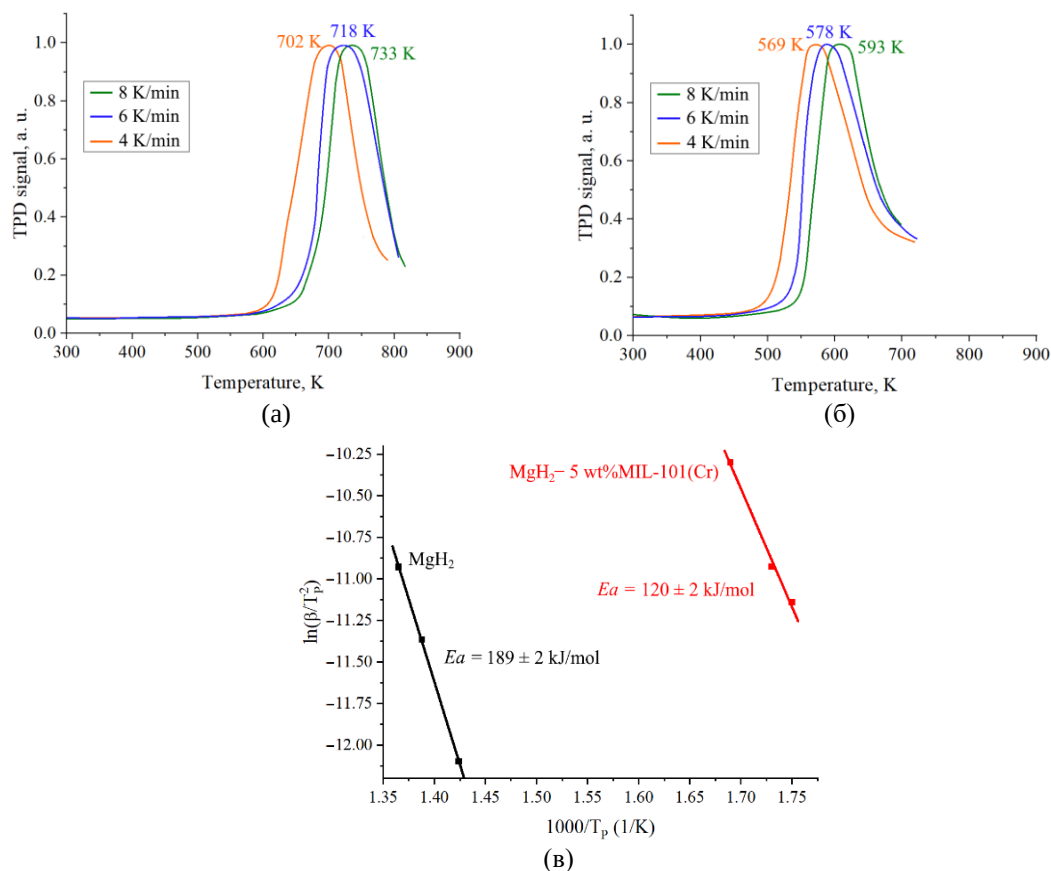


Рис. 2. Кривые сорбции (а) MgH_2 , (б) MgH_2 -5 масс. % MIL-101(Cr), (в) график зависимости $\ln(\beta/T_p^2)$ от $1000/T_p$ для MgH_2 и MgH_2 -5 мас. % MIL-101(Cr)

Закключение. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что получен композит с равномерным распределением наноразмерных частиц хрома на поверхности более крупных частиц гидрида магния. Энергия активации десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и металл-органических каркасных структур, сформированного при соотношении шаров к порошку 20:1, продолжительностью 60 минут и частоте вращения барабанов 15 Гц, составляет $120,3 \pm 1,6$ кДж/моль, что на 36 % ниже, по сравнению с энергией активации десорбции водорода из гидрида магния ($189,1 \pm 1,5$ кДж/моль).

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang F. et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, №. 33. – P. 14535-14552.
2. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 353-358.