ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Люй Цзиньчжэ

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ АТОМОВ АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕССЫ НАКОПЛЕНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В МАГНИИ

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

1.3.8 - Физика конденсированного состояния

учреждении высшего образования политехнический университет»

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном «Национальный исследовательский Томский

Научный руководитель:

Лидер Андрей Маркович

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой - руководитель отделения на правах кафедры отделения экспериментальной физики Инженерной ядерных технологий школы Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск

Официальные оппоненты:

Абзаев Юрий Афанасьевич

доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей математики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский архитектурно-строительный государственный университет», г. Томск

Грабовецкая Галина Петровна

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск

Защита диссертации состоится «04» октября 2023 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи OR-кода.

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: Российская Федерация, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, Томский политехнический университет, ученому секретарю диссертационного совета ДС.ТПУ.03; еmail: ghyngazov@tpu.ru.

Автореферат разослан « » 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.03, доктор технических наук

Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Вследствие быстрого роста населения мира и развития экономической глобализации спрос на энергию растет день ото дня, что приводит к нехватке традиционных ископаемых энергоресурсов. В то же время использование традиционных ископаемых топлив приводит к возникновению парниковых газов и тем самым ухудшению состояния окружающей среды, таким как парниковый эффект и кислотные дожди. В этом контексте разработка возобновляемых, чистых и эффективных новых источников «зеленой» энергии срочно необходима, чтобы облегчить двойной кризис, связанный с истощением ископаемых топлив и ухудшением состояния окружающей среды. Как «чистая» энергия водород привлек широкое внимание, однако для более широкого использования водородной энергии необходимо преодолеть некоторые ограничения в ее производстве, хранении и транспортировке. В частности, разработка подхода к твердотельному хранению водорода с умеренной рабочей температурой, низкой стоимостью, хорошей кинетикой гидрирования/дегидрирования И высокой водородоемкостью является узким местом в практическом применении водородной энергии.

МgH₂ является одним из наиболее перспективных металлических гидридов для хранения водорода благодаря его высокой гравиметрической и объемной водородоемкости (7,65 масс.% и 110 кг H₂ · м⁻³ соответственно) [1]. Кроме того, элемент Mg присутствует в земной коре в изобилии и составляет ~ 2,35% земной коры. Несмотря на высокую водородоемкость, существует несколько основных препятствий на пути практического использования MgH₂ для хранения водорода. С точки зрения термодинамики гидрирования/дегидрирования смесь ионных и ковалентных связей в матрице MgH₂ отвечает за высокую стабильность MgH₂ [2], и, таким образом, приводит к очень низкому плато давления при комнатной температуре и высокой энтальпии дегидрирования до 75 кДж·моль⁻¹ H₂ намного больше, чем практические требования для металлических гидридов (20 ÷ 40 кДж моль⁻¹ H₂) [3-6]. В результате чего для десорбции водорода из MgH₂ необходима высокая температура. Экспериментально при давлении водорода (1 бар) для реализации реакции дегидрирования MgH₂ потребуется температура выше 573 К [7].

Высокая гравиметрическая (10,1 масс.% H₂) и объемная (149 кг H₂ м⁻³) плотность, соответствующая целям 2025 US DOE (the United States Department of Energy), может быть достигнута в алане [8]. Кроме того, алан может десорбировать водород при низких температурах (100 \div 200 °C) [9]. Однако высокое давление гидрирования, превышающее 10⁵ бар, необходимое для превращения алюминия в алан при комнатной температуре, как

показано в уравнении (1), ограничивает применение алана в качестве обратимого материала для хранения водорода [8].

$$AI + \frac{3}{2}H_2 \xrightarrow{10^5 \text{ fap } 25^\circ C} AIH_3$$
(1)

Как описано выше, водородосорбционные свойства Mg и Al дополняют друг друга, что предполагает возможность снижения температуры десорбции водорода из матрицы Mg без значительной потери водородоемкости путем легирования атома Al в матрицу Mg.

В связи с этим, целью настоящей работы являлось: установление закономерностей влияния алюминия в системе Mg-Al-H на процессы накопления и распределения водорода.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение из первых принципов влияния примесных атомов алюминия на процессы растворения и особенности распределения водорода в магнии.

2. Анализ из первых принципов электронной структуры системы Mg-Al-H.

3. Формирование тонкопленочных пленок Mg и Mg-Al и изучение морфологии поверхности, фазового и элементного состава синтезированных пленок.

4. Экспериментальное изучение накопления и распределения водорода в тонкопленочных пленках Mg и Mg-Al при газофазном наводораживании.

5. Установление механизмов влияния алюминия на накопление и распределение водорода в магнии и гидриде магния.

Научная новизна работы.

1. Впервые определена влияние примесных атомов алюминия на характеристику распределения атомов водорода, растворимых в ГПУ решетке магния.

2. Впервые показано влияние примесных атомов алюминия на структурообразование и характеристику распределения водорода при формировании ОЦТ β-фазы из ГПУ *α*-фазы.

3. Впервые объяснен механизм повышения водородоемкости магния с примесными атомами алюминия по сравнению с чистым магнием.

Положения, выносимые на защиту.

1. В процессе фазового перехода от твердого раствора водорода в магнии в гидрид магния существует промежуточная фаза. Для чистого магния эта промежуточная фаза является ГЦК структурой с кластероподобным распределением водорода, а при наличии в магнии растворенного алюминия в промежуточную фазу входят ГЦК и ОЦК структуры с равномерным распределением водорода.

2. Пленки магния с растворенным алюминием накапливают в более чем в два раза больше водорода, и характеризуется более быстрой скоростью десорбции водорода на порядок по сравнению с пленками гидрида магния без алюминия, что обусловлено

стабилизацией алюминием ГЦК и ОЦК структуры магния с равномерным распределением водорода, в которой коэффициенты диффузии водорода существенно выше, чем в ГЦК структуре магния с кластероподобным распределением водорода.

 Наличие в гидриде магния растворенного алюминия снижает температуру десорбции водорода, что обусловлено снижением энергии связи водорода до ~ 19% в гидриде магния в присутствии алюминия.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики взаимодействия водорода с металлами и имеют фундаментальный характер. Установлены закономерности влияния алюминия на накопление и распределение водорода в магнии.

Практическая значимость работы

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научноисследовательских работ:

1. Научный проект «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода» в рамках дополнительного соглашения между ТПУ и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2021-1308/4 от 12 мая 2022 года Приоритет-2030-НИП/ЭБ-041-1308-2022.

2. Научный проект, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2020 году, "Формирование и исследование новых функциональных композитов на основе металл-органических каркасов (MOFs), углеродных наноматериалов и гидридообразующих металлов для разработки эффективных материалов-накопителей водорода".

3. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2020-0017 по теме: «Позитронная спектроскопия изменений дефектной структуры в процессе воздействия водорода на новые функциональные материалы».

Использовалась Методология И методы исследования. методология, большого заключающаяся В применении количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и статистическая обработка результатов. В качестве объекта экспериментального исследования выступает тонкопленочная система Mg и Mg-10%Al. Осаждение пленок осуществлялось методом магнетронного распыления (физический метод осаждения из паровой фазы). Принцип метода заключается в конденсации на подложку (изделие) материала пленки из плазмы магнетронного (аномального тлеющего) разряда, генерируемого в скрещенных магнитном и электрическом полях. В качестве катодов для магнетронных систем использовались мишени из чистого магния марки МГ90, сплава Mg-10%Al и чистого алюминия марки A99

(99,99 %). Всё это осуществлялось непрерывно в одном эксперименте с использованием установки «Радуга- Спектр» отделения экспериментальной физики, инженерной школы ядерных технологий НИ ТПУ.

В данной работе использовались следующие методы исследования физикохимических свойств: сканирующая электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и теория функционала плотности.

Определение содержания водорода в пленках на основе магния и алюминия осуществлялось методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO.

Исследование распределения водорода в пленках осуществлялось методом оптической эмиссионной спектрометрии высокочастотного тлеющего разряда на спектрометре GD–Profiler 2, оснащенным высокочастотным импульсным генератором переменного тока.

Получение спектров термодесорбции водорода из тонких пленок на основе магния и алюминия осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным масс-спектрометром RGA100.

Наводороживание пленок на основе магния и алюминия осуществлялось из среды водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller.

Исследование влияния концентраций водорода и алюминия на их энергии связи в твердом растворе Mg-Al-H осуществлялось с использованием оптимизированного нормосохраняющего (norm-conserving) метода псевдопотенциала Vanderbilt, реализованного в коде ABINIT.

Достоверность результатов, полученных в работе, обеспечиваются правильностью постановки решаемых задач и их физической и практической обоснованностью, использованием комплекса современных методов исследования, большим количеством экспериментальных данных и их статистической обработкой, сопоставлением закономерностей с результатами, полученными другими исследователями.

Личный вклад автора заключается в выполнении всех расчетных работ самостоятельно и в проведении экспериментальных исследований в составе научного коллектива, обработке результатов измерений, их анализе на основе существующих представлений в области физики конденсированного состояния.

Публикации. Результаты научно-квалификационной работы изложены в 9 научных публикациях, входящих в базы данных Web of Science.

Структура и объем работы. Научно-квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем научно-

квалификационной работы составляет 113 страниц, включая 42 рисунка, 10 таблиц, 196 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, связанной с снижением температуры десорбции водорода из матрицы Mg без значительной потери водородоемкости путем легирования атома Al в матрицу Mg.

В первой главе содержится анализ современного состояния разработок материалов для хранения водорода, в частности, рассмотрены способы улучшения водородсорбционных свойств гидрида магния.

Наиболее распространенным способом хранения водорода является сжатие газовой фазы при высоком давлении благодаря технической простоте, высокой надежности, приемлемой эффективности и допустимости. Для хранения газового водорода требуются громоздкие стальные баллоны, стойкие к высокому давлению, и фактический вес водорода, хранящегося в баллоне, составляет всего $1\% \div 2\%$ от веса баллона, что значительно снижает гравиметрическую водородоемкость [10]. Хотя недавно разработанные легкие композитные материалы из углеродного волокна могут выдерживать давление $35 \div 70$ МПа, достигая гравиметрической водородоемкости $3,0 \div 6,0$ масс.%, значительное энергопотребление при сжатии, высокая стоимость резервуаров для хранения водорода и проблемы безопасности, такие как утечка и взрыв водорода, по-прежнему ограничивают широкомасштабное применение газообразного хранения водорода [11].

Из жидких видов топлива, таких как бензин, реактивное топливо и спирты, сжиженный водород является лучшим транспортным топливом. Хранение сжиженного водорода состоит в том, что водород становится жидким после сжатия и криогенного охлаждения $20 \div 30$ K, а затем сохраняется в специальном адиабатическом вакуумном сосуде. Плотность жидкого водорода составляет 70,8 кг·м⁻³, что показывает превосходную объемную водородоемкость. Хранение сжиженного водорода позволяет получить высокую массовую плотность хранения, которая с помощью современной технологии может достигать более 5 масс.%. Тем не менее, в процессе сжижения водорода требуется потреблять 30% химической энергии водорода и устройство теплоизоляции является дорогостоящим и сложным [11,12]. Без хорошей изоляционной системы это приведет к повышению давления и потере водорода из-за испарения в $L_{\rm H_2}$ баке. В связи с особенностями технологии хранения сжиженного водорода она в большинстве случаев применяется в обстоятельствах с ограниченным пространством, в частности, в авиационных и других высокотехнических отраслях.

Твердотельное хранение водорода привлекает постоянное внимание благодаря самой высокой объемной водородоемкости (выше, чем у жидкого водорода) и относительной безопасности при правильном использовании, несмотря на ограничение В термодинамических И кинетических свойствах. связанных С реакцией гидрирования/дегидрирования. При твердотельном хранении водорода используются специальные материалы для физического/химического взаимодействия с водородом и фиксации водорода в материалах. Способность материалов хранить водород тесно связана с тем, как водород может сорбироваться/десорбироваться в материале [13]. При физиосорбции молекула водород не диссоциирует, а связывается с поверхностью материала за счет Ван-дер-Ваальса взаимодействий с энтальпией адсорбции 4 ÷ 10 кДж·моль⁻¹ H₂ и энергией связи в диапазоне от 0,04 до 0,1 эВ [13]. При хемосорбции молекула водорода сначала диссоциирует на отдельные атомы, которые потом мигрируют в материал, а затем химически связываются с материалом. Эта связь гидрида достаточно прочная с энтальпией образования 100 ÷ 200 кДж·моль⁻¹ H₂ и энергией связи в диапазоне 2 ÷ 4 эВ [13]. Между физиосорбцией и хемосорбцией находится Kubas взаимодействие, при котором связь водород в молекуле водорода ослабевает, но не диссоциирует с энергией связи в диапазоне $0,1 \div 0,8$ эВ и энтальпией в диапазоне $20 \div 70$ кДж·моль⁻¹ H₂ [13].

К твердотельному хранению водорода относятся комплексные гидриды, сорбирующие материалы, металлические гидриды и химические гидриды. Комплексные гидриды, такие как LiBH4 и NaAlH4, состоящие из катионов металлов и водородсодержащих комплексных анионов, обладают высокой гравиметрической и объемной водородоемкостью и являются наиболее перспективными для осуществления требования к водородоемкости среди всех материалов. Однако большинство комплексных гидридов не обладают благоприятной термодинамикой и/или кинетикой десорбции водорода, поэтому для десорбции водорода высокая температура требуется и часто образуются примеси. Кроме того, сопровождаемая плохой обратимостью реакции, десорбция водорода из комплексных гидридов происходит в результате многостадийных реакций, которые приводят к образованию многофазных промежуточных продуктов и неблагоприятны для бортовых применений [14-16].

Сорбирующие материалы, такие как металлоорганические каркасы (МОF), цеолиты и углеродные нанотрубки (УНТ или CNT), обладают нано/микропорами и большой площадью поверхности, что позволяет осуществлять физическую адсорбцию молекул водорода на поверхность силой Ван-дер-Ваальса без диссоциации [13,17,18]. Однако слабая сила Ван-дер-Ваальса ограничивает адсорбцию водорода в этих материалах при комнатной

температуре, и, следовательно, потребуется низкая температура для достижения высокой водородоемкости [13,19,20].

Химические гидриды, такие как NH₃BH₃, содержащие ковалентно связанные атомы водорода в твердой или жидкой форме, показывают высокую плотность водорода [14]. В частности, химическое хранение водорода может быть хорошим вариантом если системы включают жидкости, которые можно легко распределять с помощью инфраструктуры, аналогичной сегодняшним заправочным станциям. Однако отработанные химические гидриды не могут быть восстановлены просто при умеренной температуре и давлении водорода, поэтому их придется регенерировать за пределами транспортного средства [21].

Для осуществления химического хранения водорода в основном используются водородосорбционные материалы, которые могут реагировать с водородом с образованием гидрида металла и выделять водород в обратном направлении во время нагревания. Чтобы преодолеть недостатки магния в качестве материала для хранения водорода, были применены многочисленные методы модификации, такие как добавление катализатора [22], легирование [23,24] и нано-структурирование [25-28], для уменьшения неблагоприятных термодинамических и кинетических барьеров MgH₂. Шаровое измельчение является широко используемым методом для получения системы хранения водорода в виде порошка на основе гидридов магния, что позволяет улучшению кинетики сорбции водорода и обеспечению легкого смешивания с катализаторами, такими как чистые металлы, оксиды металлов, галогениды переходных металлов, углеродные материалы, интерметаллические соединения. Однако, существуют некоторые недостатки использования шарового измельчения для хранения водорода, такие как длительное время измельчения, наличие оксидов, загрязнение измельчающей среды и ограничения по размеру порошка (> 80 нм). Кроме того, циклическая стабильность частиц гидридов уменьшается из-за декрепитации и междугранулярной сегрегации, связанной с повторным набуханием и усадкой гидридов при абсорбции и десорбции водорода. Таких механических проблем можно избежать путем конфайнмента (confinement) водородосорбционного материала в пористых матрицах или путем формирования водородосорбционного материала в виде тонкой пленки. По сравнению с шаровым измельчением главное преимущество тонкопленочного наноструктурирования состоит в легком контролировании кристаллической структуры, такой как аморфная структура, нано-кристаллическая и столбчатая структура, что позволяет исследовать влияние микроструктуры на свойства гидрида магния.

Вторая глава посвящена представлению метода теоретического расчета и экспериментальных методов для исследования системы Mg-Al-H. В качестве метода

теоретического расчета использован *Ab Initio* самосогласованный расчет, который основан на системе одноэлектронных уравнений Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + V_{\rm H}(\mathbf{r}) + V_{\rm XC}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$
(2)

Где V(r) – энергии кулоновского взаимодействия между одним электроном и ядрами; $V_{\rm H}(r)$ – потенциал Хартри, который описывает кулоновское взаимодействие между одним электроном, рассматриваемым в уравнении Кона-Шэма, и полной электронной плотностью, генерируемой всеми электронами в задаче;

 $V_{\rm XC}(r)$ – обменно-корреляционный потенциал;

*ε*_{*i*} – одноэлектронное собственное значение энергии.

Самосогласованные расчеты полной энергии чистого магния, чистого алюминия и систем магний-водород (Mg–H), алюминий-водорода (Al–H) и магний-алюминийводород (Mg–Al–H) проводились в рамках теории функционала электронной плотности с использованием оптимизированного нормосохраняющего (norm-conserving) метода псевдопотенциала Vanderbilt, реализованного в коде ABINIT. Обменно-корреляционный эффекты учитывались с использованием обобщенного градиентного приближения в форме Пердью-Бурке-Ернцерхофа (PBE).

Для осуществления осаждения пленок на основе магния и алюминия использовалась установка «Радуга-Спектр» (рисунок 1) отделения экспериментальной физики Томского политехнического университета.



Рисунок 1 – Схема установки «Радуга-Спектр» и ее состава;

Осаждение пленок осуществлялось методом магнетронного распыления (физический метод осаждения из паровой фазы). Для анализа микроструктуры и толщины полученных пленок проводилась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) с использованием микроскопа Hitachi TM–2800. Дополнительно на каждом образце проводилось измерение толщины пленки с использованием контактного профилометра Hommel Tester T1000. В данном случае анализировалось изменение уступа, образованного краем пленки с основным металлом (основной поверхностью). Оценка фазового состава и структуры

пленок на основе магния и алюминия в исходном состоянии осуществлялись методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S, оснащенным высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight. Определение содержания водорода в пленках на основе магния и алюминия осуществлялось методом нагрева или плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа с использованием анализатора водорода RHEN 602 фирмы LECO. Исследование распределения водорода в пленках осуществлялось методом оптической эмиссионной спектрометрии высокочастотного тлеющего разряда на спектрометре GD-Profiler 2, оснащенным высокочастотным импульсным генератором переменным током. Получение спектров термодесорбции водорода из пленок на основе магния и алюминия осуществлялось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller с квадрупольным массспектрометром RGA100. Наводороживание пленок на основе магния и алюминия осуществлялось из среды водорода на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller.

Третья глава посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям влияния Al-примеси на твердый раствор Mg-H. Получено, что распределение водорода по глубине для образцов после гидрирования представляет разным (рисунок 2).



Рисунок 2 – Распределение химических элементов по глубине: а) пленка Mg; б) пленка Mg-10%Al после гидрирования в течение 10 ч и 30 атм. На рисунках в) и г) показано приближенное изображение распределения элементов в пленках на глубине до 6 мкм.

На поверхности пленок содержится некоторое количество водорода. Кроме того, для магниевой пленки водород распределяется в пленке равномерно, и на границе пленкиподложки наблюдается повышенная концентрация водорода (рисунок 2в). Это может быть связано с образованием пустот или других дефектов, в которых скапливается водород. Таким образом, равномерное распределение водорода в пленке свидетельствует о проникновении атомов водорода в объем пленки. Для образца Mg-10%Al наблюдается градиент распределения водорода в пленке (рисунок 2г). Это согласуется с теоретическими расчетами (рисунка 3). Из рисунка 3 видно, что в отличие от чистого магния и магния с большой концентрацией примесных атомов алюминия, добавление 10% Al в Mg приводит к повышению энергии связи водорода со снижением содержания водорода. Энергия связи водорода в магнии уменьшается после добавления 10%Al в Mg, поэтому содержание водорода в Mg-10%Al уменьшается для повышения сниженной алюминием энергии связи водорода. В результате, менее водорода находятся в объеме системы Mg-10%Al и соответственно больше водорода находятся на поверхности системы Mg-10%Al. Содержание водорода в пленках Mg и Mg-10%Al, после гидрирования составило 13 ppm и 10 ррт соответственно.



Рисунок 3 – а) Влияние атома Al на среднее значение $E_{\rm H}^{\rm b}$ твердого раствора ГПУ-Мg₁₆. _xAl_xH_y (x = 0, 1, 2, 3, y = 1, 2); б) Влияние атома H на среднее значение $E_{\rm Al}^{\rm b}$ твердого раствора ГПУ-Мg_{16-x}Al_xH_y (x = 1, 2, 3, y = 0, 1, 2).

Четвертая глава посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию влияния примеси Al на свойства гидридной системы Mg-H. Экспериментально наблюдено, что при гидрировании на поверхности пленки магния начинают появляться зародыши MgH₂ (рисунок 4a). Однако, зародышей MgH₂ на поверхности пленки Mg–10%Al визуально не обнаружено (рисунок 4в), что свидетельствует о диффундировании водорода в объем пленки без образования фазы гидрида на поверхности в процессе гидрирование.



Рисунок 4 – Изображения СЭМ и спектры ЭДС покрытий Mg(a,б) и Mg–10%Al (в,г) после наводороживания при давлении водорода 30 атм, температуре 310 °С и скорости нагрева 8 °С/мин.

Кроме того, содержание водорода в гидрированной пленке Mg–10%Al более чем в два раза выше, чем в гидрированной пленке Mg после наводороживания при температуре 320 °C, что показано на рисунке 5.



Рисунок 5 – Зависимость содержания водорода в пленках Mg и Mg–10%Al от температуры наводороживания.

Для выяснения влияния примеси Al на накопление водорода в гидриде Mg были построены модель ГЦК-Mg_{16-x}Al_xH_y и модель ОЦК-Mg_{16-x}Al_xH_y с кластероподобным и равномерным распределением водорода. Получено, что влияние примеси Al на накопление водорода в гидриде Mg главным образом зависит от энергии связи водорода (рисунок 6).



Рисунок 6 – Энергия связи водорода в зависимости от количества атомов водорода *у* в релаксированных суперячейках Mg₁₆H_{*y*} (**a**) и Mg₁₅AlH_{*y*} (**б**) с кластерным и равномерным распределением водорода.

Как видно на рисунке 6 а и b, примесные атомы Al в решетке Mg повышает стабильность структуры OЦК-Mg₁₆H_y с равномерным распределением водорода, особенно при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875, тем самым делая структуру OЦК-Mg₁₆H_y более стабильной, чем структуру ГЦК-Mg₁₆H_y при атомном соотношении H:Mg близкое к 0,875 (рисунок 6b). Кроме того, после легирования атомами Al в ГЦК-решетке Mg равномерное распределение водорода имеет тенденцию быть более стабильным, чем кластероподобное распределение водорода при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875. Таким образом, ГПУ-Mg с примесными атомами Al может абсорбировать водород быстрее, чем чистый ГПУ-Mg, благодаря более благоприятному равномерному распределению водорода, чем в случае кластероподобного распределения водорода на начальной стадии гидрирования. Более того, добавление атомов алюминия к магнию с низким содержанием водорода приводит к фазовому переходу от ГЦК структуры к OЦК структуре, которая имеет более высокий коэффициент диффузии водорода.

Наконец, на основе настоящего теоретического исследования, а также экспериментальных данных, предлагается схема (рисунок 7) структурных фазовых превращений в магнии, вызванных водородом, без и с примесными атомами Al.



Рисунок 7 – Схема структурных фазовых превращений в магнии, вызванных водородом, без а) и с б) примесными атомами Al. Ненаводораживанная система, Молекулы H₂, α-фаза,

β-фаза, ГЦК-структура с кластероподобным распределением Н, ГЦК-структура с рвномерным распределением Н и ОЦК-структура с равномерным распределением Н представлены соответственно темно-оранжевым, темно-синим, светло-оранжевым, темнозеленым, светло-зеленым, серым и светло-голубым цветом.

В чистом Мg можно предложить два подхода к формированию гидрида MgH₂ (β фазы): (1) При гидрировании чистого Mg за счет непрерывной диффузии атомов водорода в междоузлия решетки Mg происходит фазовый переход из насыщенного твердого раствора (α -фаза). По мере проникновения атомов водорода через поверхность и входа в ячейку насыщенной α -фазы формируется ГЦК-структура с кластероподобным распределением водорода, что приводит к медленной диффузии атомов водорода и, тем самым, накоплению атомов водорода в структуре до тех пор, пока образуется гидрид MgH₂. (2) Области с ГЦКструктурой и кластерообразным распределением водорода в объеме Mg могут существовать более длительное время до насыщения абсорбции водорода по сравнению с такими областями на поверхности. Как упоминалось в разделе 4.1 насыщение абсорбции водорода достигается, когда примерно более 80 % порошков имеют 80 % и более покрытия поверхности гидридами. Когда процесс гидрирования прекращается, атомы H по областями

с ГЦК-структурой и кластероподобным распределением водорода в объеме Mg собираются вместе, при этом ГЦК-фаза распадается на ОЦТ- β -фазу и ГПУ- α -фазу. В магнии с примесными атомами алюминия на начальной стадии гидрирования должны формироваться ОЦК- и ГЦК-структуры с равномерным распределением водорода, которые служат каналами для быстрой диффузии водорода без накопления атомов водорода в структуре. Большинство этих каналов, особенно каналы, находящиеся на поверхности, могут существовать до окончания абсорбции водорода, а затем распадаться на ОЦТ- β -фазу и ГПУ- α -фазу.

В связи с тем, что процесс десорбции водорода является обратным процессу абсорбции водорода, экспериментально наблюденная более быстрая десорбция водорода из Mg-10%Al пленки может быть объяснена предложенным механизмом на рисунке 7.

Заключение

По результатам исследований были сформулированы следующие выводы:

1. Установлено из первых принципов, что в твердом растворе системы Mg-Al-H увеличение числа атомов Al в решетке Mg приводит к уменьшению энергии связи Mg-H $E_{\rm H}^{\rm b}$.

2. В результате моделирования показано, что для системы Mg-Al-H при атомном соотношении H:Mg ниже 0,875 равномерное распределение водорода возможно как ГЦК-, так и в ОЦК-структурах, при достижении соотношения H:Mg до 0,875, ОЦК-структура Mg-Al-H с равномерным распределением водорода является более стабильной, чем ГЦК-структура Mg-Al-H.

3. Установлено, что при легировании Mg алюминием, наблюдается снижение энергии фазового перехода от ГПУ структуры к ГЦК структуре, при этом происходит снижение упругой деформации ГЦК структуры с равномерным распределением атомов водорода.

4. Установлено, что процесс гидрирования пленок магния и магния с алюминием сопровождается различными фазовыми переходами от магния до гидрида магния. Так, для магния без примеси фазовый переход осуществляется в виде ГПУ → ГЦК с кластероподобным распределением водорода → ОЦТ. Добавление алюминия приводит к изменению фазового перехода: ГПУ → ОЦК и ГЦК с равномерным распределением водорода → ОЦТ, что обусловлено повышением энергии связи водорода в магнии в присутствии алюминия.

5. При дегидрировании пленок Mg–10%Al скорость десорбции водорода выше на порядок по сравнению с пленками Mg (3×10⁻¹⁴ моль(H₂)/см²·с и 31×10⁻¹⁴ моль(H₂)/см²·с.), что связано с равномерным распределением атомов водорода в ГЦК и ОЦК структурах.

6. Выявлено влияние атомов Al на температуру десорбции водорода из пленок Mg. По сравнению с пленками чистого Mg наблюдается снижение температуры десорбции

водорода из Mg-10 %Al пленки на 17 °C, что связано с меньшей стабильностью системы Mg-Al-H, при высоких концентрациях водорода.

Список цитируемой литературы

 Abdellaoui M., Lakhal M., Bhihi M., El Khatabi M., Benyoussef A., El Kenz A., Loulidi M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides Mg₅MH₁₂ (M = B, Li) and Mg₄BLiH₁₂ // International Journal of Hydrogen Energy – 2016. – Vol. 41. – № 45. – P. 20908-20913. http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.122.

2. Zhang J., Yan S., Yu L.P., Zhou X.J., Zhou T., Peng P. Enhanced hydrogen storage properties and mechanisms of magnesium hydride modified by transition metal dissolved magnesium oxides // International Journal of Hydrogen Energy – 2018. – Vol. 43. – № 48. – P. 21864-21873. http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.017.

3. Wang Z.Y., Zhang X.L., Ren Z.H., Liu Y., Hu J.J., Li H.W., Gao M.X., Pan H.G., Liu Y.F. In situ formed ultrafine NbTi nanocrystals from a NbTiC solid-solution MXene for hydrogen storage in MgH₂ // Journal of Materials Chemistry A – 2019. – Vol. 7. – № 23. – P. 14244-14252. <u>http://doi.org/10.1039/c9ta03665b</u>.

4. Crivello J.C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Huot J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milcius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation // Applied Physics A – 2016. – Vol. 122. – № 2. – P. 97. <u>http://doi.org/10.1007/s00339-016-9602-0</u>.

Zhang J.F., Li Z.N., Wu Y.F., Guo X.M., Ye J.H., Yuan B.L., Wang S.M., Jiang
 L.J. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials // Rsc
 Advances – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 408-428. <u>http://doi.org/10.1039/c8ra05596c</u>.

6. Bhihi M., El Khatabi M., Lakhal M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., El Kenz A., Loulidi M. First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides // International Journal of Hydrogen Energy – 2015. – Vol. 40. – № 26. – P. 8356-8361. http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.061.

Wu X.X., Hu W. First-Principles Study of Pd Single-Atom Catalysis to Hydrogen
 Desorption Reactions on MgH₂(110) Surface // Chinese Journal of Chemical Physics – 2019. –
 Vol. 32. – № 3. – P. 319-326. <u>http://doi.org/10.1063/1674-0068/cjcp1809209</u>.

Zidan R., Garcia-Diaz B.L., Fewox C.S., Stowe A.C., Gray J.R., Harter A.G.
 Aluminium hydride: a reversible material for hydrogen storage // Chemical Communications –
 2009. – Vol. 10.1039/b901878f. – № 25. – P. 3717-3719. <u>http://doi.org/10.1039/b901878f.</u>

 Wang Y.Q., Lu S.X., Zhou Z.Y., Zhou W.Z., Guo J., Lan Z.Q. Effect of transition metal on the hydrogen storage properties of Mg-Al alloy // Journal of Materials Science – 2017. – Vol. 52. – № 5. – P. 2392-2399. http://doi.org/10.1007/s10853-016-0533-0.

10. Liao Q. Reactive Ball-milling Synthesis of Mg-based Hydrogen Storage Materials (in Chinese). Master Thesis, Chongqing University, Chongqing, 2017.

11. Qin T. Study on Nano-synthesis and Hydrogen Absorption/Desorption Properties of Mg-based Hydrogen Storage Materials with High Capacity (in Chinese). Master Thesis, Zhejiang University, Hangzhou, 2016.

12. Ding X., Chen R., Chen X., Cao W., Ding H., Su Y., Guo J. De-/hydrogenation mechanism of Mg-based hydrogen storage alloys and their microstructure and property control (in Chinese) // Chinese Journal of Nature – 2020. – Vol. 42. – № 3. – P. 179-186. http://doi.org/10.3969/j.issn.0253-9608.2020.03.003.

13. Lai Q., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E., Thornton A.W., Hill M.R., Gu Q., Mao J., Huang Z., Liu H.K., Guo Z., Banerjee A., Chakraborty S., Ahuja R., Aguey-Zinsou K.-F. Hydrogen Storage Materials for Mobile and Stationary Applications: Current State of the Chemsuschem 2015. Vol. 8. N⁰ Art 11 ____ 17. _ Ρ. 2789-2825. http://doi.org/10.1002/cssc.201500231.

Han D.J., Bang K.R., Cho H., Cho E.S. Effect of carbon nanoscaffolds on hydrogen storage performance of magnesium hydride // Korean Journal of Chemical Engineering – 2020. –
Vol. 37. – № 8. – P. 1306-1316. <u>http://doi.org/10.1007/s11814-020-0630-2</u>.

15. Yang J., Hirano S. Improving the Hydrogen Reaction Kinetics of Complex Hydrides // Advanced Materials – 2009. – Vol. 21. – № 29. – P. 3023-3028. http://doi.org/10.1002/adma.200803323.

16. Sadhasivam T., Kim H.T., Jung S., Roh S.H., Park J.H., Jung H.Y. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH₂ for hydrogen storage applications: A review // Renewable & Sustainable Energy Reviews – 2017. – Vol. 72. – N^o. – P. 523-534. <u>http://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.107</u>.

17. Allendorf M.D., Hulvey Z., Gennett T., Ahmed A., Autrey T., Camp J., Cho E.S., Furukawa H., Haranczyk M., Head-Gordon M., Jeong S., Karkamkar A., Liu D.J., Long J.R., Meihaus K.R., Nayyar I.H., Nazarov R., Siegel D.J., Stavila V., Urban J.J., Veccham S.P., Wood B.C. An assessment of strategies for the development of solid-state adsorbents for vehicular hydrogen storage // Energy & Environmental Science – 2018. – Vol. 11. – Nº 10. – P. 2784-2812. http://doi.org/10.1039/c8ee01085d.

Zhang D., Gong A., Song Y., Yuan P., Peng J. Research Progress on the Application of Zeolite in Multiple Environmental Media (in Chinese) // Bulletin of the Chinese Ceramic Society – 2006. – Vol. 25. – № 6. – Р. 129-134. <u>http://doi.org/10.3969/j.issn.1001-1625.2006.06.029</u>.

 Lyu J.Z., Kudiiarov V., Lider A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // Nanomaterials – 2020. – Vol. 10.
 – № 2. – P. 255. <u>http://doi.org/10.3390/nano10020255</u>.

20. Mojica-Sanchez J.P., Zarate-Lopez T.I., Flores-Alvarez J.M., Reyes-Gomez J., Pineda-Urbina K., Gomez-Sandoval Z. Magnesium oxide clusters as promising candidates for hydrogen storage // Physical Chemistry Chemical Physics – 2019. – Vol. 21. – № 41. – P. 23102-23110. <u>http://doi.org/10.1039/c9cp05075b</u>.

21. Viswanathan B. Hydrogen Storage. In *Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications*, Elsevier Science Bv: Amsterdam, 2017; 10.1016/b978-0-444-56353-8.00010-1pp. 185-212.

22. Webb C.J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2015. – Vol. 84. – №. – Р. 96-106. http://doi.org/10.1016/j.jpcs.2014.06.014.

23. Cermak J., Kral L., Roupcova P. Significantly decreased stability of MgH₂ in the Mg-In-C alloy system: Long-period-stacking-ordering as a new way how to improve performance of hydrogen storage alloys? // Renewable Energy – 2020. – Vol. 150. – №. – P. 204-212. http://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.107.

24. Rabkin E., Skripnyuk V., Estrin Y. Ultrafine-Grained Magnesium Alloys for Hydrogen Storage Obtained by Severe Plastic Deformation // Frontiers in Materials – 2019. – Vol.
6. – №. – P. 240240. <u>http://doi.org/10.3389/fmats.2019.00240</u>.

25. Zhang Q.Y., Huang Y.K., Xu L., Zang L., Guo H.N., Jiao L.F., Yuan H.T., Wang Y.J. Highly Dispersed MgH₂ Nanoparticle-Graphene Nanosheet Composites for Hydrogen Storage // Acs Applied Nano Materials – 2019. – Vol. 2. – № 6. – P. 3828-3835. http://doi.org/10.1021/acsanm.9b00694.

26. Norberg N.S., Arthur T.S., Fredrick S.J., Prieto A.L. Size-Dependent Hydrogen Storage Properties of Mg Nanocrystals Prepared from Solution // Journal of the American Chemical Society _ 2011. — Vol. 133. _ N⁰ 28. _ P. 10679-10681. http://doi.org/10.1021/ja201791y.

27. Au Y.S., Obbink M.K., Srinivasan S., Magusin P., de Jong K.P., de Jongh P.E. The Size Dependence of Hydrogen Mobility and Sorption Kinetics for Carbon-Supported MgH₂

Particles // Advanced Functional Materials – 2014. – Vol. 24. – № 23. – P. 3604-3611. http://doi.org/10.1002/adfm.201304060.

28. Wang H., Zhang S.F., Liu J.W., Ouyang L.Z., Zhu M. Enhanced dehydrogenation of nanoscale MgH₂ confined by ordered mesoporous silica // Materials Chemistry and Physics –
2012. – Vol. 136. – № 1. – P. 146-150. <u>http://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.044</u>.

Список публикаций по теме диссертации

 Lyu J., Kudiiarov V., Svyatkin L., Lider A., Dai K. On the Catalytic Mechanism of 3d and 4d Transition-Metal-Based Materials on the Hydrogen Sorption Properties of Mg/MgH. // Catalysts, 2023. – Vol. 13. – P. 519.

 Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. Experimentally Observed Nucleation and Growth Behavior of Mg/MgH₂ during De/Hydrogenation of MgH₂/Mg: A Review // Materials. – 2022. – Vol. 15. – №. 22. – P. 8004.

3. Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and experimental research of hydrogen storage properties of Mg and Mg-Al hydrides //Journal of alloys and compounds, 2023. – Vol. 938. – P. 168618.

Lyu J., Elman R., Svyatkin L., Kudiiarov V. Theoretical and Experimental Studies of Al-Impurity Effect on the Hydrogenation Behavior of Mg // Materials. – 2022. – Vol. 15. – №.
 22. – P. 8126.

5. Lyu J., Elman R. R., Svyatkin L. A., Kudiiarov V. N. Theoretical and Experimental Research of Hydrogen Solid Solution in Mg and Mg-Al System // Materials. – 2022. – Vol. 15. – №. 5. – Р. 1667.

6. Kudiiarov V., Lyu J., Semyonov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. Prospects of hybrid materials composed of MOFs and hydride-forming metal nanoparticles for light-duty vehicle hydrogen storage // Applied Materials Today. – 2021. – Vol. 25. – P. 101208.

7. Lyu J., Lider A. M., Kudiiarov V. N. An overview of progress in Mg-based hydrogen storage films // Chinese Physics B. – 2019. – Vol. 28. №. 9. – P. 098801.

8. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // Metals. – 2019. – Vol. 9. №. 7. – P. 768.

9. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, №. 2. – P. 255.