

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Курдюмов Никита

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
МАТЕРИАЛА-НАКОПИТЕЛЯ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ
МАГНИЙ/ГИДРИД МАГНИЯ И ОКСИДА ХРОМА**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Кудияров Виктор Николаевич

кандидат технических наук, доцент отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета, г. Томск

Официальные оппоненты:

Грабовецкая Галина Петровна

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

Бескачко Валерий Петрович

доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики наноразмерных систем Института естественных и точных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)», г. Челябинск

Защита диссертации состоится «05» июня 2024 г. в 17-00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.03 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 2а, строение 4, аудитория 245.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-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; e-mail: ghyngazov@tpu.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

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

A handwritten signature in purple ink, located at the bottom right of the page, next to the name Ghyngazov S.A.

Гынгазов С.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Все большее истощение запасов ископаемых энергоносителей и загрязнение окружающей среды являются важными факторами, влияющими на устойчивое развитие человеческого общества. Фундаментальным решением этой проблемы является снижение зависимости от традиционных ископаемых источников энергии и разработка новых альтернативных источников энергии, поэтому развитию и использованию возобновляемых источников энергии уделяется большое внимание и оказывается поддержка во всем мире. Использование возобновляемых источников энергии является возможным способом решения дилеммы ископаемых источников энергии. Тем не менее, их зависимость от окружающей среды приводит к прерывистости, нестабильности мощности и непредсказуемости, поэтому необходимы подходящие вторичные источники энергии и устройства для работы с ними.

Водородная энергетика является многообещающим претендентом на замену традиционных ископаемых видов топлива, т.к. водород характеризуется высокой чистотой, высокой удельной энергией, по сравнению с природным газом 50 МДж/кг, пропаном 46 МДж/кг, бензином 46 МДж/кг и дизельным топливом 45,00 МДж/кг, считается идеальным вторичным энергоносителем и поэтому он будет занимать важное место в качестве эффективного источника чистой энергии. Кроме того, при сжигании водорода образуется только вода, что, безусловно, не наносит вреда окружающей среде. Среди различных областей применения водорода технология хранения и транспортировки играет важную роль из-за проблем, связанных с низкой плотностью водорода. Для использования водорода необходим эффективный, безопасный, технически и экономически целесообразный способ его хранения, который бы обратимо поглощал и выделял водород с достаточно высокой скоростью и в то же время обладал достаточно высокой водородной емкостью.

Способы хранения водорода можно разделить на три большие категории, а именно: в газообразном состоянии под высоким давлением, в криогенном жидком состоянии и в твердотельных накопителях. По сравнению с газообразным и жидким способами хранения водорода, использование твердотельных накопителей является эффективным методом безопасного хранения водорода. Следовательно, разработка и поиск материалов, обладающих высокой объемной плотностью, являются основополагающими для успешного применения водородной энергетике. С точки зрения применения, наиболее выгодными среди различных материалов, являются материалы для хранения водорода на основе металлических сплавов. В гидридах металлов атомы водорода химически связаны с металлическими элементами, такими как интерметаллические гидриды, комплексные гидриды и элементарные гидриды.

Среди этих элементов магний (Mg) можно считать наиболее перспективным материалом для хранения водорода благодаря его всеобщей распространенности (2,35 % массы земной коры), малой плотности, низкой токсичности и высокой гравиметрической и объемной водородной емкости. Однако применение сплавов для хранения водорода на основе магния ограничено рядом проблем, таких как короткий срок службы, медленная скорость процессов сорбции/десорбции водорода и температуры процессов сорбции/десорбции водорода превышают 380 °С. Кроме того, высокая термодинамическая стабильность связи Mg-H приводит к тому, что образование MgH_2 имеет высокую энтальпию десорбции более 75 кДж/моль.

Соответственно, вопрос о том, как повысить циклическую стабильность, ускорить скорость процесса сорбции/десорбции водорода и снизить температуру образования гидрида магния, сохранив при этом высокую обратимую емкость для хранения водорода в материалах для хранения водорода на основе магния, находится в центре внимания ученых в стране и за рубежом.

Добавление переходных металлов считается одним из наиболее успешных методов улучшения кинетических свойств гидрида магния при взаимодействии с водородом. Причем каталитический эффект наблюдается только в случае, если частицы переходных металлов распределяются на поверхности частиц магния/гидрида магния. Среди всех переходных металлов, хром считается перспективным для гидрида магния, т.к. он позволяет улучшать свойства по накоплению водорода. Добавление хрома в композиты на основе магния и/или гидрида магния, оказывает значительный каталитический эффект. Добавление хрома может снижать как температуру сорбции, так и температуру десорбции композитов, что в свою очередь уменьшает энергию активации процессов сорбции и десорбции. При этом важно сохранить структуру наноразмерного хрома, особенно при его обработке в атмосфере воздуха. Одним из способов доставки хрома на поверхность частиц гидрида магния является совместная механическая обработка в планетарной мельнице металлоорганической каркасной структуры (МОКС) на основе хрома и гидрида магния. МОКС имеют настраиваемую морфологию и легко функционализируются атомами металлов, что позволяет эффективно использовать их непосредственно в качестве катализаторов или носителей для катализаторов.

Таким образом, для разработки новых материалов-накопителей на основе магния и хрома необходимо проводить комплексные фундаментальные и прикладные исследования, направленные на изучения водородных свойств, микроструктурных изменений в процессе высокотемпературной сорбции/десорбции водорода и использование прикладных первопринципных расчётов для моделирования протекания процессов сорбции/десорбции.

В связи с этим, **целью настоящей работы** являлось установление закономерности влияния параметров синтеза и условий гидрирования/дегидрирования на структуру и свойства материала-накопителя водорода на основе магний/гидрид магния и оксида хрома.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) Выбор оптимальных параметров механохимической обработки в планетарной мельнице гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) для получения композита со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния и оксида хрома.
- 2) Изучение морфологии поверхности, элементного состава, особенностей фазовых переходов и эволюции дефектной структуры синтезированного композита в процессах сорбции и десорбции водорода.
- 3) Экспериментальное определение характеристик взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и оксида хрома.
- 4) Теоретические расчеты из первых принципов структурной устойчивости систем MgH_2 , $\text{MgH}_2\text{-O}$, $\text{MgH}_2\text{-Cr}$, $\text{MgH}_2\text{-CrO}$ с целью выявления особенностей взаимодействия водорода с хромом на поверхности гидрида магния.
- 5) Установление механизмов влияния оксида хрома на водородсорбционные и десорбционные свойства магния и гидрида магния.

Научная новизна работы.

1. Показано, что совместная механохимическая обработка в планетарной мельнице гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) приводит к формированию композита со структурой типа «ядро-оболочка», в котором оксид хрома равномерно распределен по поверхности частиц гидрида магния.
2. Впервые показано, что для композита на основе гидрида магния и оксида хрома наблюдается десорбция водорода при температурах, ниже температуры диссоциации гидрида магния.
3. Добавление оксида хрома к гидриду магния приводит к снижению энтальпии процессов гидрирования/дегидрирования и к уменьшению энергии активации реакции процессов сорбции и десорбции водорода.
4. Впервые произведена оценка фазовых переходов и эволюции дефектной структуры композитной системы на основе гидрида магния и оксида хрома при помощи методов *in situ* в процессе термостимулированной десорбции.

Положения, выносимые на защиту.

1. Совместная механохимическая обработка в планетарной мельнице при соотношении шаров к порошку 20:1, продолжительности 60 минут и при скорости вращения барабанов 900 об/мин гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101 (Cr) приводит к формированию композита со структурой типа «ядро-оболочка», в которой оксид хрома равномерно распределен по поверхности частиц гидрида магния со средним размером 10 ± 1 мкм.

2. Для синтезированного композита на основе гидрида магния и оксида хрома со структурой типа «ядро-оболочка» экспериментально наблюдаемое снижение энергии активации диссоциации гидрида магния на $36 \pm 2\%$ и энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода на $40 \pm 2\%$ обусловлено увеличением удельной площади поверхности и значительным ослаблением связи водорода с магнием в присутствии на поверхности атомов хрома и кислорода.

3. Присутствие частиц оксида хрома на поверхности частиц гидрида магния приводит к улучшению циклической стабильности композита за счет ингибирования агломерации частиц гидрида магния и снижению энтальпии гидрирования/дегидрирования на $17 \pm 1\%$ за счет формирования развитой дефектной структуры в процессе механохимического синтеза композита.

Теоретическая значимость работы. Результаты, представленные в работе, вносят вклад в развитие физики взаимодействия водорода с металлами и имеют фундаментальный характер. Установлены механизмы влияния оксида хрома на водородсорбционные и десорбционные свойства гидрида магния.

Практическая значимость работы.

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

1. Научный проект «Выделение, очистка, компримирование и хранение водорода» в рамках дополнительного соглашения между ТПУ и Министерством науки и высшего образования Российской Федерации № 075-15-2023-375 от 3 апреля 2023 года, Приоритет-2030-НИП/ЭБ-041-375-2023.

2. Грант РНФ "Разработка научно-технических основ проектирования металлгидридных систем хранения водорода с применением методов цифрового моделирования и 3D прототипирования" в рамках соглашения между ТПУ и Российским Научным Фондом № 22-29-01280 от 18 января 2022 и 2023 года, 0.0009.РНФ.2022.

3. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2023-0005 по теме: «Разработка и применение радиоизотопных источников для анализа функционально-градиентных материалов водородной и ядерной энергетики».

4. Государственное задание «Наука», проект №FSWW-2021-0017 по теме: «Лаборатория перспективных материалов и обеспечения безопасности водородных энергосистем».

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

6. Научный проект № ВИУ-ОЭФ-177/2020, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2020 году, "Формирование и исследование новых функциональных композитов на основе металл-органических каркасов (МОКС), углеродных наноматериалов и гидридообразующих металлов для разработки эффективных материалов-накопителей водорода".

7. Научный проект № ВИУ-ОЭФ-66/2019, финансируемый из средств субсидии Программы повышения конкурентноспособности Томского политехнического университета в 2019 году, "Разработка научно-технических основ контроля структурно-фазовых изменений и деградации эксплуатационных свойств материалов ядерной и водородной энергетики".

Методология и методы исследования. Использовалась методология, заключающаяся в применении большого количества взаимодополняющих экспериментальных методов исследования и статистическая обработка результатов. В качестве объекта экспериментального исследования выступает композитная система на основе MgH_2 и оксида хрома Cr_2O_3 . Механохимический синтез композита проводился в шаровой планетарной мельнице.

В работе использовались следующие методы исследования структуры и свойств: сканирующая электронная и просвечивающая микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгеноструктурный анализ, методы доплеровского уширения аннигиляционной линии и спектроскопии времени жизни позитронов.

Наводораживание порошка магния, исследование водородсорбционных и десорбционных свойств, получение спектров термостимулированной десорбции водорода, получение РСТ-диаграмм для гидрида магния и композитов осуществлялось на автоматизированном комплексе типа Сиверста с квадрупольным масс-спектрометром. Определение содержания водорода осуществлялось методом плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре с высокоскоростным широкоугольным детектором.

Теоретические расчеты из первых принципов проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционно-дополненной волны, реализованного в коде ABINIT.

Достоверность результатов, полученных в работе, подтверждается применением современных методов исследований с достаточной воспроизводимостью измерений, а также обработкой экспериментальных данных на современном оборудовании. Статистическая обработка полученных результатов проводилась с необходимым количеством повторных измерений с сопоставлением данных с результатами, полученными другими исследователями. Исследования проводились с использованием верифицированных методик с применением откалиброванных установок и средств измерений. Полученные результаты не противоречат имеющимся в научной литературе данным и сформированном представлении о материалах-накопителях водорода на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур. Опубликованные работы в рейтинговых изданиях по теме исследования также свидетельствуют о достаточной апробации, подтверждающей достоверность полученных результатов.

Личный вклад автора. Получение гидрида магния и механохимический синтез композита на его основе с добавлением металлоорганических каркасных структур. Проведении экспериментов по изучению сорбционно-десорбционных свойств гидрида магния и композита на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур. Участие в проведении позитронно-аннигиляционных экспериментов на управляемом газовом реакторе. Участие в теоретических расчетах из первых принципов структурной устойчивости системы MgH_2 , $\text{MgH}_2\text{-O}$, $\text{MgH}_2\text{-Cr}$, $\text{MgH}_2\text{-CrO}$

Публикации. Материалы, полученные в ходе подготовки данной диссертационной работы, были изложены и опубликованы в 12 научных статьях, в том числе в 1 статья в издании, рекомендованном ВАК, и в 11 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus).

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 58 рисунков, 10 таблиц, 160 библиографических источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность темы диссертационной работы, связанной с улучшением водородсорбционных свойств MgH_2 за счет добавления различных каталитических добавок. Описаны основные проблемы водородной энергетики и показана необходимость изучения водородных свойств, микроструктурных изменений в процессе высокотемпературной сорбции и десорбции водорода материалов на основе MgH_2 и оксида хрома Cr_2O_3 .

В первой главе содержится анализ современного состояния разработок материалов для хранения водорода, в частности, рассмотрены способы улучшения водородсорбционных и десорбционных свойств гидрида магния. Основное внимание уделено композитам на основе гидрида магния с добавлением переходных металлов и металл-органических каркасных структур на основе переходных металлов, в частности хрома.

По сравнению с методом хранения газообразного водорода под высоким давлением и низкотемпературным хранением жидкого водорода, метод твердофазного хранения водорода считается наиболее перспективным методом хранения водорода т.к. он имеет высокую плотность энергии и отличную безопасность по сравнению с традиционными способами. Магний является одним из наиболее эффективных металлов для хранения водорода, он обладает одной из самых высоких гравиметрических водородных емкостей.

Материалы для хранения водорода на основе магния имеют такие недостатки как медленная скорость и высокая температура процессов сорбции и десорбции водорода, а также плохая циклическая стабильность. Добавление переходных металлов в процессе механохимического синтеза может положительно влиять на эти характеристики материалов накопителей водорода на основе магния. Оксид хрома может снижать как температуру сорбции, так и температуру десорбции композитов, что в свою очередь уменьшает энергию активации процессов сорбции и десорбции. Но так как порошок хрома не стабилен в атмосфере воздуха необходимо разработать способы по его доставке на поверхность частиц гидрида магния.

В этом контексте широкие перспективы развития имеют металлоорганические каркасные структуры. Они имеют настраиваемую морфологию и легко функционализируются другими атомами металлов, что позволяет эффективно использовать их непосредственно в качестве носителей для катализаторов. Использование гибридных материалов, состоящих из металлоорганических каркасных структур на основе хрома и гидрида магния, является перспективным методом для решения вышеуказанных проблем. Использование планетарной мельницы позволяет получать композиты, которые имеют улучшенные водородные характеристики по сравнению с чистым гидридом магния.

Влияние параметров измельчения, а именно скорость вращения барабанов и время измельчения, может значительно повлиять на получаемые результаты.

Вторая глава посвящена представлению материалов и методов, которые были применены для исследований. В данной главе описан принцип работы основных установок, используемых в представленной работе. Для устранения возможности появления оксидов на поверхности используемых материалов, процессы загрузки в барабаны планетарной шаровой мельницы АГО-2 и камеры автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller проводились в боксе герметичном СПЕКС ГБ 02М с линией подачи аргона в рабочую камеру и шлюз.

Получение спектров термостимулированной десорбции композитов проводилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller со встроенным масс-спектрометром RGA100. Термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установке STA 449 F3 Jupiter.

Морфология полученных композитов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Структурно-фазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-7000S. Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на микроскопе CM 12. Изучение фазовых переходов в композите магния при дегидрировании проводилось *in situ* в процессе термостимулированной десорбции в газовом потоке на станции прецизионной дифрактометрии II ИЯФ СО РАН, на канале 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3. Для *in situ* исследования эволюции дефектов при термическом воздействии использовался источник позитронов на основе изотопа Cu-64, полученный на исследовательском ядерном реакторе ИРТ-Т ТПУ, а также цифровой комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии, сочетающий в себе автоматизированный газовый реактор и спектрометрический модуль. Спектрометрический модуль реализует метод Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) в режиме *in situ* с экспериментом в газовом реакторе и состоит из высоковольтного блока питания и двух полупроводниковых детекторов на основе особо чистого германия.

Структурная устойчивость систем MgH_2 , $\text{MgH}_2\text{-O}$, $\text{MgH}_2\text{-Cr}$, $\text{MgH}_2\text{-CrO}$ была исследована теоретически из первых принципов с целью выявления особенностей взаимодействия водорода с хромом на поверхности гидрида магния.

Третья глава посвящена процессу механохимического синтеза композита на основе гидрида магния и оксида хрома. Описан процесс получения порошка гидрида магния с содержанием водорода более 7 масс.%. Совместная механохимическая обработка в планетарной мельнице при соотношении шаров к порошку 20:1, продолжительности 60 минут и при скорости вращения барабанов 900 об/мин гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101 (Cr) приводит к формированию композита со структурой типа «ядро-оболочка», в которой оксид хрома равномерно распределен по поверхности частиц гидрида магния со средним размером 10 ± 1 мкм. Из экспериментальных результатов по термостимулированной десорбции водорода было получено, что максимум выхода водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ на 135–142 °C меньше, чем из гидрида магния без добавления углеродных нанотрубок.

Для определения энергии активации диссоциации гидрида магния и полученного композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ спектры термостимулированной десорбции при различной скорости нагрева были проанализированы с помощью метода Киссинджера (Рисунок 1).

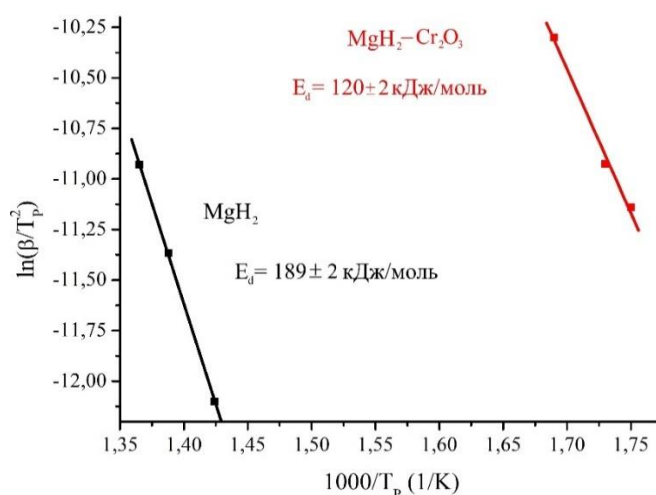


Рисунок 1 – Графики по методу Киссинджера для MgH_2 и композита $MgH_2-Cr_2O_3$

Энергия активации диссоциации для композита $MgH_2-Cr_2O_3$ составляет 120 ± 2 кДж/моль, что на 36% меньше чем у гидрида магния MgH_2 189 ± 2 кДж/моль. Таким образом, добавление Cr_2O_3 к гидриду магния MgH_2 в существенно снижает его энергию активации диссоциации, за счет формирования особой морфологии «ядро-оболочка» в которой частицы Cr_2O_3 распределены на поверхности частиц гидрида магния MgH_2 .

При линейном нагреве со скоростью $6^\circ C/мин$ в диапазоне углов $38,5-50$ (2θ) наблюдаются рефлексы $\beta-MgH_2$ с тетрагональной решеткой типа рутила, ГПУ Mg и слабые отражение MgO с ГЦК решеткой. Снижение интенсивности (111) $\beta-MgH_2$ начинается при температуре $\sim 277^\circ C$, а при $307-327^\circ C$ рефлекс полностью исчезает, что указывает на полное разложение MgH_2 . С ростом температуры наблюдается небольшое смещение рефлексов $\beta-MgH_2$ в сторону меньших углов 2θ . Объемная доля фазы MgO не изменяется. Доля гидридной фазы уменьшается на 75% в температурном диапазоне от 277 до $377^\circ C$. Увеличение объемной доли Mg (рисунок 2 б-2) хорошо коррелирует с относительным выходом водорода из MgH_2 при температурно-программированной десорбции (рисунок 2 б-4). Для композита $MgH_2-Cr_2O_3$ наблюдаются два максимума выделения водорода: первый - низкой интенсивности в диапазоне температур $77-207^\circ C$, второй - высокой интенсивности в диапазоне температур $277-457^\circ C$, совпадающий с максимумом десорбции водорода из MgH_2 (рисунок 2 б-3 и б-4). При этом форма первого и второго пиков термодесорбции существенно отличается, что свидетельствует о разной кинетике.

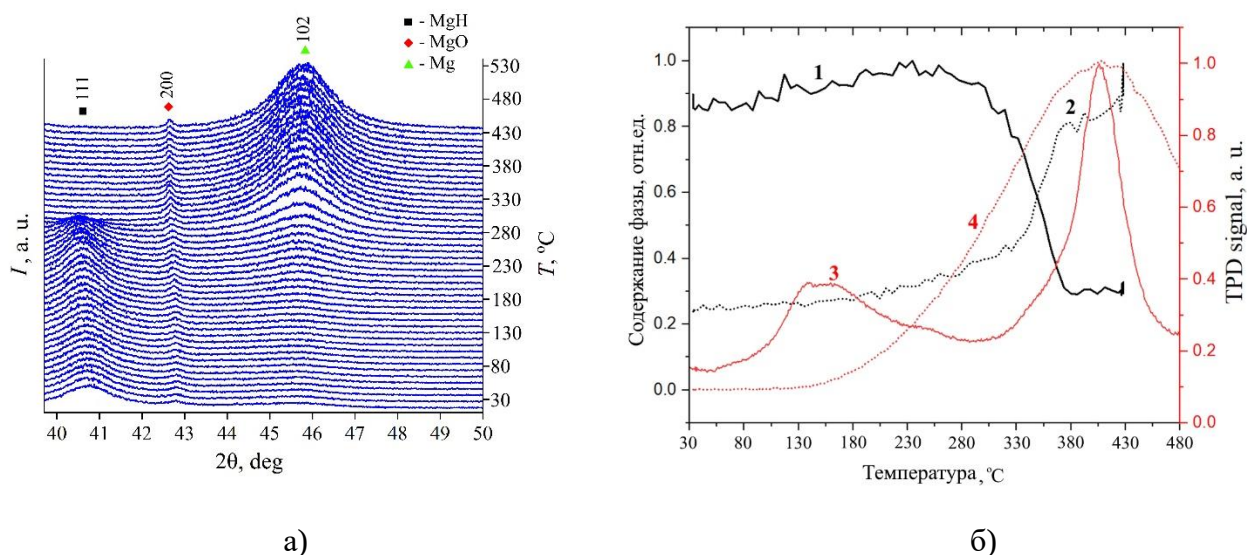


Рисунок 2 – Дифракционные картины *in situ* PCA а) композит $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$; б) график фазового перехода с нормированными спектрами температурно-программированной десорбции; 1 - фаза MgH_2 ; 2 - фаза Mg; 3 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для композита $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$; 4 - спектры температурно-программированной десорбции H_2 для MgH_2

Первый максимум выделения водорода для композита $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ находится в области, в которой разложения гидридов магния еще не происходит. Это вероятно происходит за счет формирования в результате механохимического синтеза особой морфологии «ядро-оболочка» в которой частицы Cr_2O_3 распределены на поверхности частиц гидрида магния MgH_2 .

По кривым процесса десорбции водорода (Рисунок 3) для MgH_2 и $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$, полученных при температурах 255, 320, 350, 380 °C видно что композит $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ имеет более высокую скорость десорбции. Композит $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ может десорбировать 5,7 весовых % H_2 за 30 минут при 380 °C и 4,5 масс.% H_2 за 100 минут при 255 °C. В то же время чистый MgH_2 десорбирует 0,4 масс.% H_2 при 255 °C. Для оценки улучшенной кинетики сорбции и десорбции композитов $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$, была рассчитана энергия активации сорбции (E_a) и десорбции (E_d) на основе модели Джонсона-Меля-Аврами-Колмогорова (ЖМАК) описывающей процесс фазового перехода при постоянной температуре в процессах сорбции и десорбции водорода. Для композита $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ энергия активации десорбции составила 98 ± 3 кДж/моль, что на 30% ниже значения, полученного для MgH_2 (140 ± 8 кДж/моль), что так же говорит о положительном эффекте совместной механохимической обработке MIL-101(Cr) и MgH_2 .

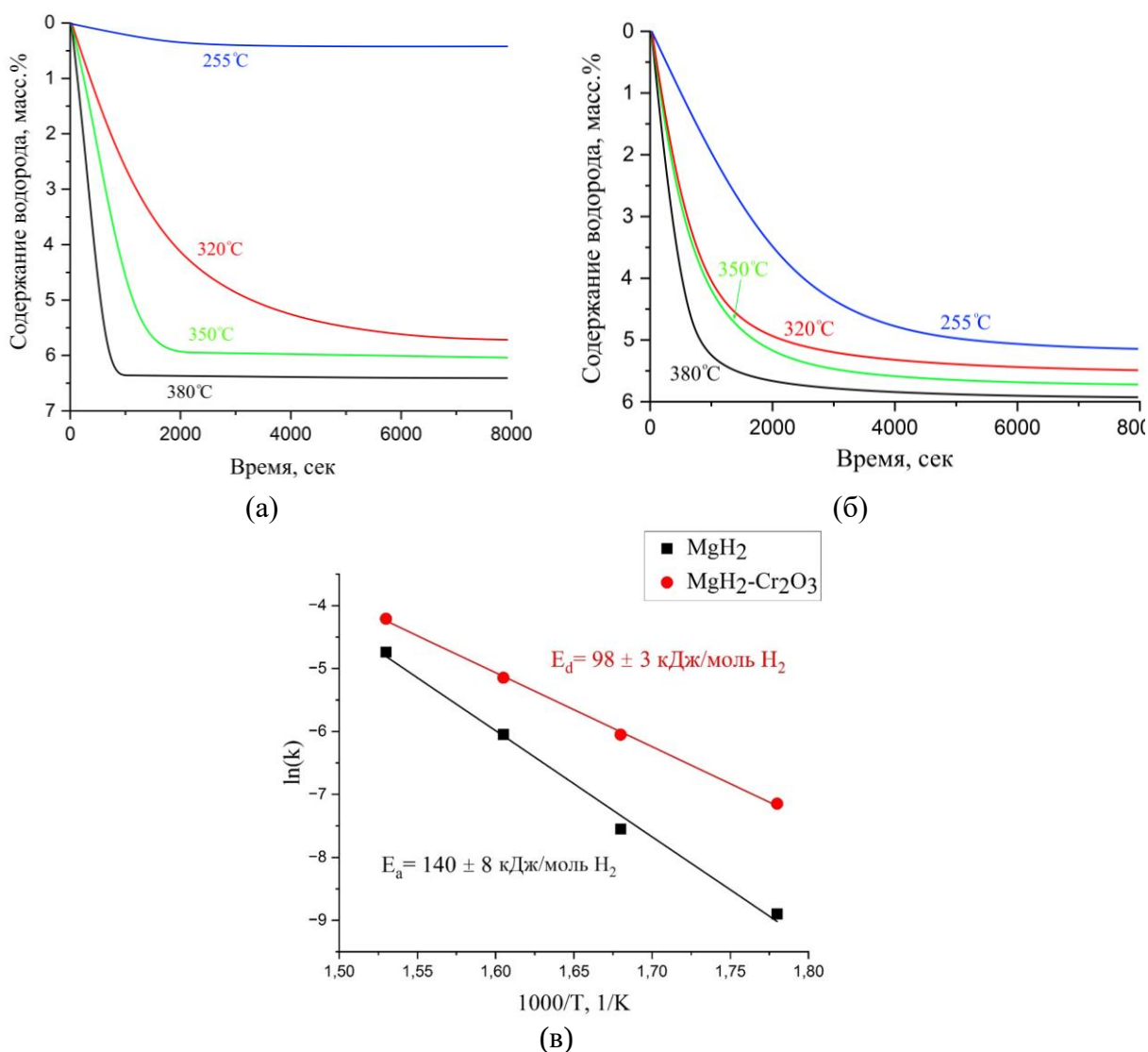


Рисунок 3 – Кривые десорбции водорода магнием (а) и композитом MgH₂-Cr₂O₃ (б); графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для магния (д) и композита MgH₂-Cr₂O₃ (е).

На рисунке 4 представлены профили сорбции дегидрированного Mg и дегидрированного композита Mg-Cr₂O₃, испытанных при 255, 320, 350, 380°C под давлением H₂ 30 бар. Результаты показывают, что композит Mg-Cr₂O₃ имеет высокую скорость сорбции. Дегидрированный Mg сорбирует 6,6 масс.% H₂ за 20 минут при температуре 380 °C, и при снижении температуры в реакционной камере его способность к поглощению водорода снижается.

Дегидрированный композит Mg-Cr₂O₃ может сорбировать 5,8 масс.% H₂ за 30 минут при 380 °C и 5 масс.% H₂ за 60 минут при 255 °C. В то же время скорость сорбции водорода дегидрированного Mg уменьшается с понижением температуры и при 255°C количество сорбированного водорода составляет менее 1 масс.%. В отличие от этого, скорость гидрирования композита Mg-Cr₂O₃, не уменьшается с понижением температуры, демонстрируя улучшенную кинетику сорбции по сравнению с дегидрированным Mg.

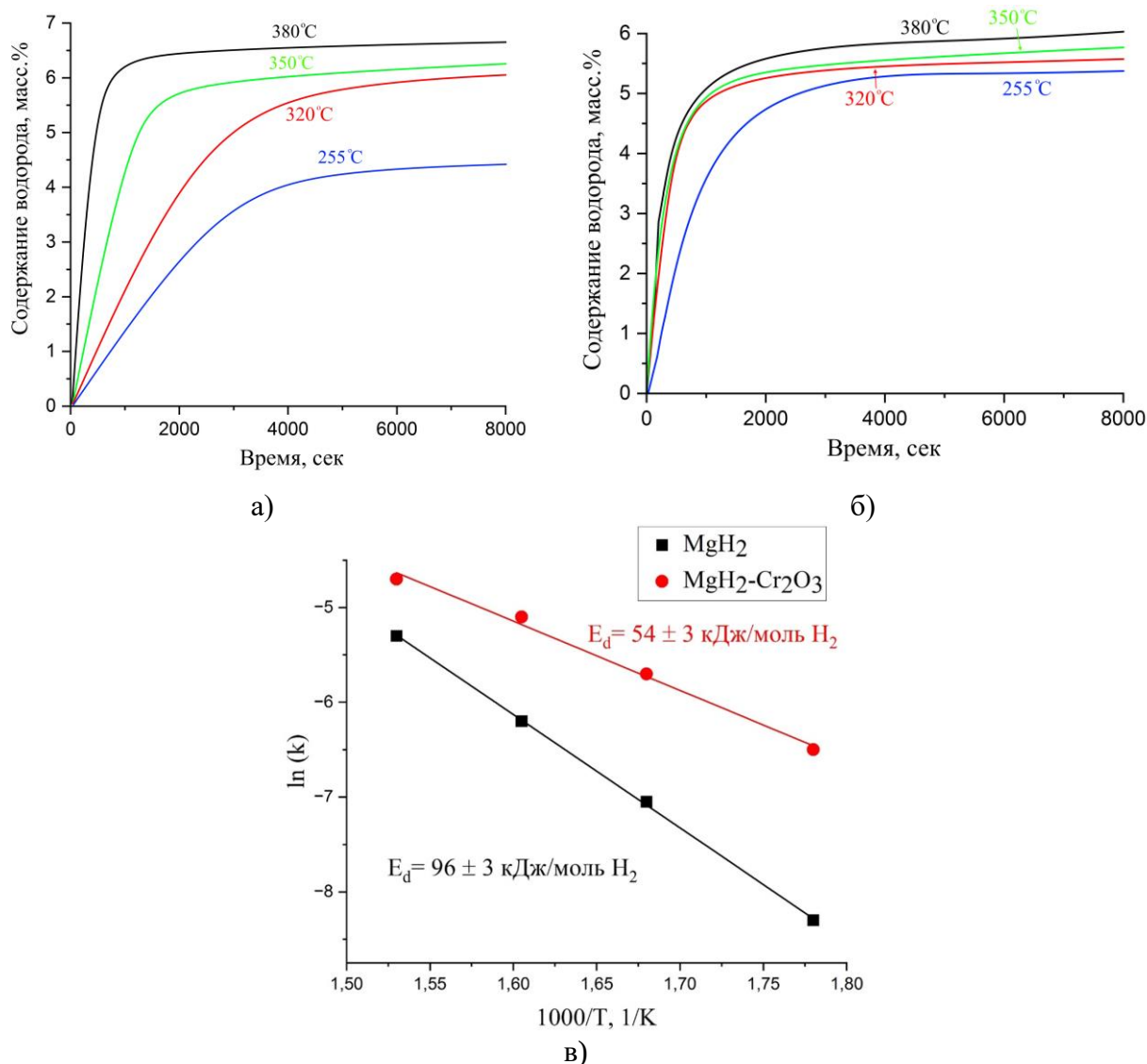


Рисунок 4 – Кривые сорбции водорода дегидрированного Mg (а) и дегидрированного композита Mg–Cr₂O₃ (б); графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для Mg (в) и композита Mg–Cr₂O₃ (г).

Значения энергии активации сорбции (E_a) для дегидрированного композита Mg–Cr₂O₃ составляют 54 кДж/моль, что значительно ниже, чем 96 кДж/моль для дегидрированного Mg. Значительное снижение энергии активации указывает на более низкие энергетические барьеры поглощения водорода для композитов, что объясняет превосходную кинетику гидрирования образцов MgH₂–Cr₂O₃ при относительно низких температурах.

Четвертая глава посвящена теоретическому расчету энергии связи системы MgH₂, MgH₂–O, MgH₂–Cr, MgH₂–CrO и экспериментальному исследованию дефектной структуры полученного композита. В работе была рассмотрена суперячейки гидрида магния и систем MgH₂–O, MgH₂–Cr, MgH₂–CrO размером $2 \times 2 \times 4$. Поверхность моделировалась пленкой, состоящей из 32 атомов Mg и 64 атомов H (Рисунок 5). Параметры решетки Mg₃₂H₆₄ равны $a =$

4,497 Å и $c = 3,003$ Å. Атомы хрома и кислорода сначала были помещены на поверхность по отдельности, а затем было исследовано их совместное действие.

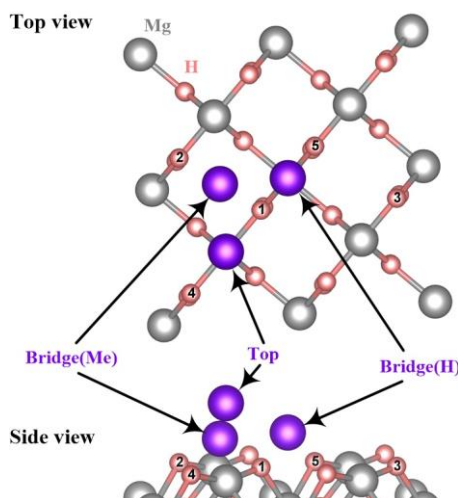


Рисунок 5 – Вид сверху и сбоку пленки MgH_2 с атомом Cr или O, адсорбированным на поверхности.

Атомы кислорода и хрома были адсорбированы во всех неэквивалентных положениях на поверхности пленки $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$. Рассчитанные энергии связи хрома и кислорода (E_b) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результат расчетов энергии связи в системе $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--Cr}_x\text{O}_y$

Система	Позиция	E_b , эВ
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--O}$	bridge(H)	1.874
	bridge(Mg)	1.965
	top* (sub(H))	4.777
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--Cr}$	bridge(H)	-5.650
	bridge(Mg)	-5.292
	top	-7.404
$\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}\text{--CrO}$	O in sub(H) and Cr in bridge(Mg)	1.272
	O above Cr in bridge(Mg)	1.885

Энергия связи атома O положительна, а энергия связи атома Cr отрицательна в каждом рассмотренном положении. Отрицательное значение энергии связи указывает на то, что отдельным атомам хрома энергетически невыгодно находиться на поверхности гидрида магния. Однако при совместном расположении атомов O и Cr кислород стабилизирует хром, о чем свидетельствуют положительные значения энергии связи комплекса хром-кислород с поверхностью гидрида магния. Обнаружено, что положение top нестабильно для кислорода: атом

перемещается в ближайшее положение атома Н в результате релаксации поверхности, замещая атом Н и выталкивая его, помещая над собой.

Было обнаружено, что, когда атом хрома находится в положении bridge(Mg), а атом кислорода не находится в положении sub(H), энергетически наиболее выгодно для атома кислорода адсорбироваться в положении над атомом хрома. Результаты расчета энергии связи водорода представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты расчетов энергии связи водорода с поверхностью (001) пленки $Mg_{32}H_{64}$

$Mg_{32}H_{64}$	Номер удаленного атома водорода согласно рисунку 5	E_H , эВ
Чистая поверхность	1	1,293
	1 и 2	1,501
O in sub(H)	1	2,979
	2	1,248
	4	1,345
	4 и 1	1,036
	2 и 1	0,472
Cr in bridge(Mg)	1	-1,695
	1 и 2	2,173
O in sub(H) and Cr in bridge(Mg)	1	0,657
	1 и 2	1,639
	1 и 3	1,564
	1 и 4	0,543
	1 и 5	0,844
O above Cr in bridge(Mg)	1	0,127
	1 и 2	1,615

Для удаления одного атома водорода с чистой поверхностью гидрида магния требуется энергия порядка 1,293 эВ, зато для одновременного удаления двух атомов для образования молекулы водорода требуется энергия 1,501 эВ. При размещении атома кислорода на поверхности, удаление по одному атому водорода требует энергию или большую (2,979 эВ), или сопоставимую (1,248 и 1,345 эВ) как в случае с чистой поверхностью гидрида магния. Но зато

при одновременном удалении двух атомов водорода энергия становится заметно меньше (0,472 эВ). Размещение атома хрома приводит к тому, что один атом водорода практически не связан с ним (-1,695 эВ), но при удалении двух атомов водорода энергия будет больше (0,472 эВ), чем в случае с чистой поверхностью MgH_2 , т.к. второй атом водорода после удаления первого образует сильную связь с гидридом магния. При совместном размещении атомов хрома и кислорода, энергия связи двух атома водорода либо меньше 1 эВ либо в нескольких рассмотренных случаях, либо такая же как и на чистой поверхности. В общем случае наблюдается уменьшение энергии связи водорода с поверхностью MgH_2 из-за присутствия на ней атомов Cr и O, также присутствие кислорода предотвращает формирование крупных кластеров хрома на поверхности гидрида и способствует более равномерному распределению хрома по поверхности MgH_2 .

РСТ-кривые сорбции/десорбции водорода для Mg/MgH_2 и композита $\text{Mg}/\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ при различных температурах, а также соответствующие графики Вант-Гоффа для данных материалов представлены на рисунке 6. Показано, что слегка наклонное плато, связанное с сорбцией/десорбцией Mg, наблюдается при различных заданных температурах. Видно, что плато для измельченного чистого MgH_2 широкое и имеет больший наклон по сравнению с композитом. Сорбция водорода для композита $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ начинается при высоких температурах и при немного более высоких давлениях. Однако при температурах 310 °C и 280 °C композит $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ начинает поглощать водород при более низком давлении, при этом гистерезис более узкий, чем у чистого MgH_2 . Во всем выбранном диапазоне температур десорбция водорода из чистого MgH_2 наблюдается при более низком давлении. Таким образом, кинетика сорбции/десорбции водорода магнием может быть эффективно улучшена добавлением Cr_2O_3 соответственно.

Согласно полученным результатам было подтверждено что процесс сорбции водорода чистым порошком магния Mg протекает при более высоких температурах (свыше 350°C) чем у дегидрированного композита $\text{Mg--Cr}_2\text{O}_3$. Максимальное количество поглощенного водорода при температурах 280, 310 и 340 °C для композита $\text{Mg--Cr}_2\text{O}_3$ составляет 5,60, 5,61 и 5,62 масс. % соответственно, что ниже, чем для Mg (6,01, 6,00 и 6,06 масс. % соответственно).

Однако при снижении температуры в реакционной камере способность к поглощению водорода у Mg снижается (0,6 масс.% H_2 при 255 °C) в отличие от композита $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$, который может поглощать 5 масс.% H_2 при температуре 255°C. Рассчитанные энтальпии реакции сорбции предварительно дегидрированного композита $\text{Mg--Cr}_2\text{O}_3$ составляет (60 ± 2) кДж/моль, а энтальпия десорбции – (63 ± 2) кДж/моль. Рассчитанные энтальпии для композита ниже, чем энтальпии Mg/MgH_2 , которые составляют (73 ± 3) кДж/моль для сорбции и (75 ± 3) кДж/моль для десорбции.

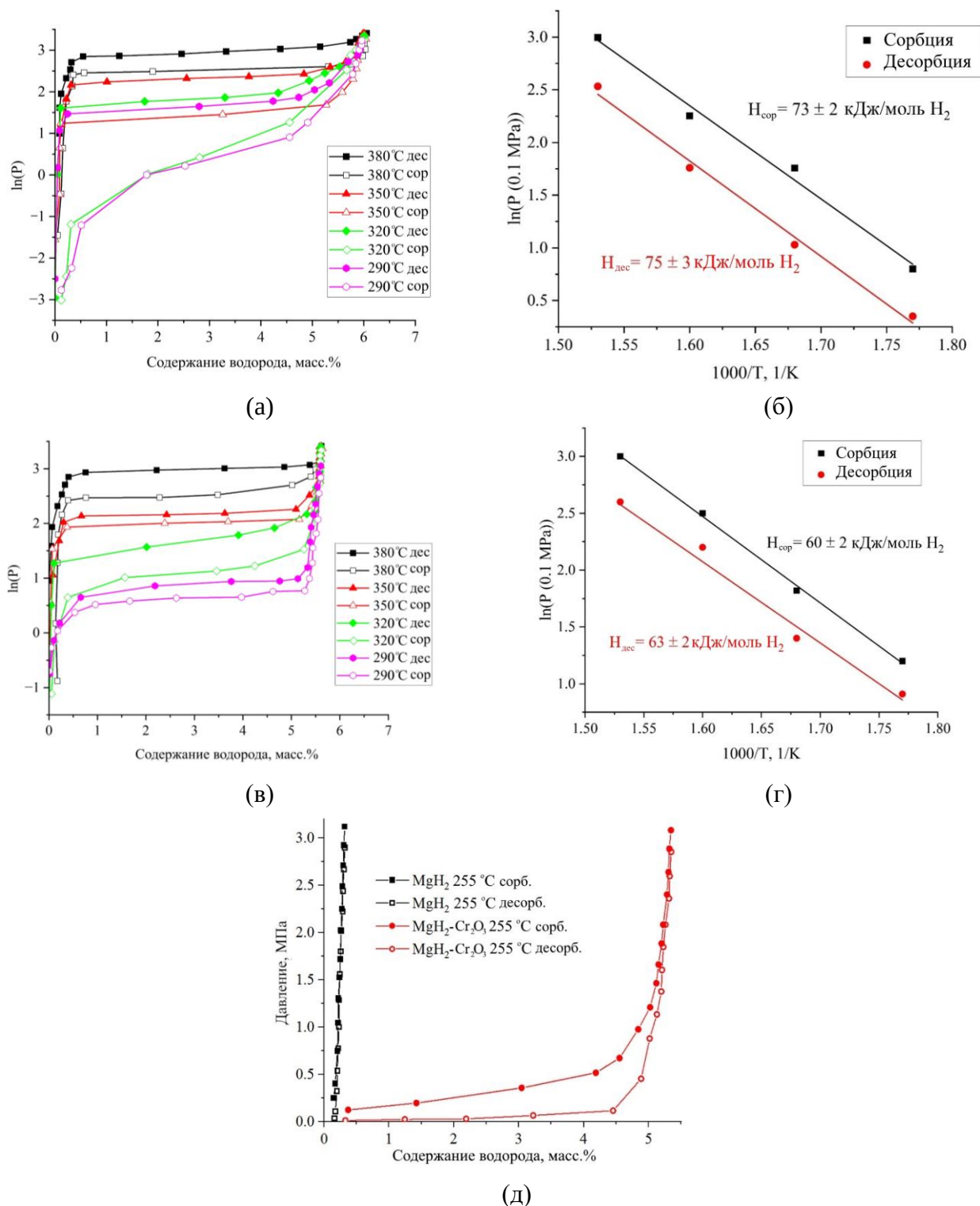


Рисунок 6 – PCT-кривые сорбции/десорбции водорода

а) дегидрированный Mg; б) график Вант-Гоффа для дегидрированного Mg;
 в) композит Mg-Cr₂O₃; г) график Вант-Гоффа для композита Mg-Cr₂O₃; д) сравнение
 PCT-кривых дегидрированного Mg и композита Mg-Cr₂O₃ при температуре 255 °C

In situ позитронная спектроскопия осуществлялась при водородном воздействии для серий образцов Mg и $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Зависимости аннигиляционных и термодинамических характеристик исследуемых материалов от времени представлены на рисунке 7.

Нагрев выше 350 °C сопровождается началом процесса сорбции водорода, при этом во временных диапазонах 450-520 и 520-630 минут скорость сорбции отличается. Причем при постоянно уменьшающемся W параметре, в первом временном интервале S параметр растет, а во втором снижается. Вероятно, что во временном диапазоне от 450 до 520 минут происходит накопление водород-индуцированных дефектов, а далее уже образование гидридов. При постоянной температуре ~ 400 °C давление стабилизируется, и дальнейшая сорбция не происходит. Однако S параметр при этом возрастает, что вероятно обусловлено интенсивной диффузией водорода в объем материала и накоплением водород-индуцированных дефектов.

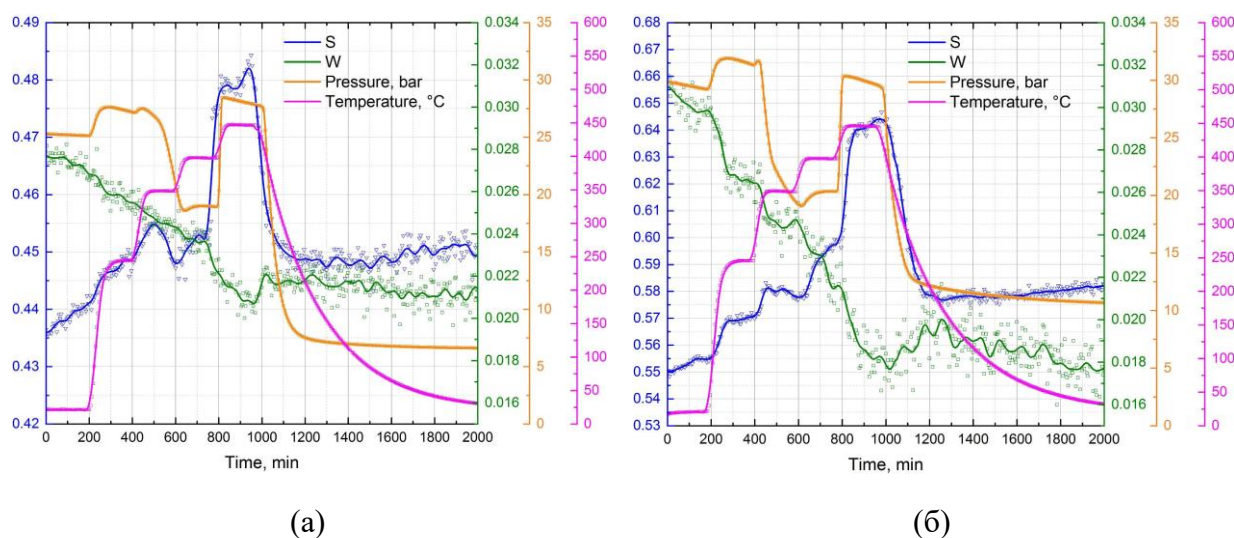


Рисунок 7 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$, после отжига в вакууме и при нагреве в среде водорода а) Mg; б) композита $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$

Композит $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ уже содержит в себе большое количество водорода, хотя оно несколько снижается в процессе синтеза. Поэтому перед *in situ* исследованием в водородной среде данный материал был подвергнут высокотемпературному отжигу в вакууме. Временные профили $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ подобны профилям нагрева порошка магния и композита $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$ в среде водорода, что свидетельствует о схожих структурно-фазовых превращениях. Однако композит на основе гидрида магния обладает более выраженной стадийностью, особенно зависимость $S(t)$. Так на первом этапе сорбции при 350 °C когда давление в камере падает с 31,5 до 18,9 атм. происходит резкий рост S параметра в диапазоне 420-450 минут и плавное снижение в дальнейшие 150 минут. По сравнению с композитом $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$ происходит более активное накопление водород-индуцированных дефектов, но менее интенсивное формирование гидридов, что также вероятно связано с высокой скоростью диффузии водорода в объем. Нагрев и

выдержка при температуре 400 °С не сопровождаются повышением давления, характерным для $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$, поскольку разрушение обломков металлоорганического каркаса с последующей дегазацией произошло на этапе предварительного отжига.

Рост S параметра в данном интервале более значителен, вероятно, высокая концентрация водорода, поглощенного на первом этапе, приводит к более интенсивному дефектообразованию. Что также проявляется при дальнейшем нагреве и выдержке до 450 °С, увеличивая амплитуду изменений параметров ДУАЛ. На этапе охлаждения с 440 до 200 °С (980-1200 минут) происходит интенсивное поглощение водорода, давление в камере уменьшается с 29,3 до 12 атм. S параметр при этом резко уменьшается, а W незначительно возрастает, что свидетельствует о фазовом превращении $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$.

Заключение

Показано, что структура композита представляет собой «ядро-оболочку», в котором наноразмерные частицы оксида хрома 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. Установлено, что температура выхода водорода из композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ составляет 305 °С, что на 142 °С меньше, чем у гидрида магния (447 °С). При этом, энергия активации диссоциации для композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ составляет 120 ± 2 кДж/моль, что на 36 % меньше, чем у гидрида магния. Было выявлено что для композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ наблюдается низкотемпературный максимум выделения водорода, который находится в области, в которой разложения гидридов магния еще не происходит.

Композит $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ имеет более низкую температуру наводораживания и способен сорбировать водород уже при 255 °С. При этом по сравнению с порошком чистого магния количество поглощенного водорода в среднем ниже на 9,5%. Рассчитанные энергии сорбции 54 ± 2 кДж/моль и десорбции 98 ± 3 кДж/моль для композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$, меньше чем у чистого MgH_2 96 ± 3 кДж/моль и 140 ± 8 кДж/моль, соответственно. Определены энтальпия сорбции и десорбции композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ которые составляют 60 ± 2 кДж/моль и 63 ± 3 кДж/моль, соответственно. Достигнутые показатели ниже на 15% значений энтальпий сорбции и десорбции, характерных для гидрирования и дегидрирования Mg 73 ± 2 кДж/моль и MgH_2 75 ± 3 кДж/моль, соответственно.

In situ позитронная спектроскопия композита $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ при водородном и термическом воздействии, также подтверждает наличие каталитического эффекта при добавлении оксида хрома. Показано, что частицы оксида хрома не только располагаются на поверхности частиц порошка магния при синтезе, но и внедряются в нее, повышая сорбционные и десорбционные свойства магния за счет более развитой поверхности, ингибирования агломерации частиц, при

этом формируется развитая дефектная структура. Сформированная в результате синтеза дефектная структура способствует быстрой диффузии водорода в объем.

Расчёты из первых принципов *Ab initio* показывают, что атомы хрома в присутствии кислорода равномерно распределены по поверхности гидрида магния, не способны образовывать большие кластеры. Атомы хрома и кислорода, адсорбированные на поверхности гидрида магния, притягивают ближайшие атомы водорода и ослабляют связи Mg-H, что способствует выделению водорода при более низких температурах по сравнению с чистым MgH_2 .

Список публикаций по теме диссертации

1. Kudiiarov V. N., **Kurdyumov N.**, Elman R. R., Svyatkin L. A., Terenteva D. V., Semyonov O. Microstructure and hydrogen storage properties of $\text{MgH}_2/\text{MIL-101 (Cr)}$ composite // Journal of Alloys and Compounds. – 2024. – Vol. 976. – Article number 173093.
2. Kudiiarov V. N., **Kurdyumov N.**, Elman R. R., Laptev R. S., Kruglyakov M. A., Ushakov I. A., Lider A. M. The defect structure evolution in magnesium hydride/metal-organic framework structures MIL-101 (Cr) composite at high temperature hydrogen sorption-desorption processes // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 966. – Article number 171534.
3. Lider A., Kudiiarov V., **Kurdyumov N.**, Lyu J., Koptsev M., Travitzky N., Hotza D. Materials and techniques for hydrogen separation from methane-containing gas mixtures // International Journal of Hydrogen Energy. Elsevier BV. – 2023. – Vol. 48, N. 73. – P. 28390–28411.
4. Kudiiarov, Viktor, Elman, R., **Kurdyumov, N.**, Laptev, R. The phase transitions behavior and defect structure evolution in magnesium hydride/single-walled carbon nanotubes composite at hydrogen sorption-desorption processes. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 953. – Article number 170138.
5. Kudiiarov V. Elman R., Pushilina N., **Kurdyumov N.** State of the Art in Development of Heat Exchanger Geometry Optimization and Different Storage Bed Designs of a Metal Hydride Reactor // Materials. – 2023. – Vol. 16, N. 13. – Article number 4891.
6. Kudiyarov, V. N., Laptev, R. S., Bordulev, Y. S., Elman, R. R., **Kurdyumov, N. E.**, Popov, A. V., Lider, A. M. Positron Annihilation in a Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes during Dehydrogenation // Physical Mesomechanics. – 2022. – Vol. 25, N. 5. – P. 445-452.
7. Kudiyarov V. N., Elman R. R., **Kurdyumov N.** The effect of high-energy ball milling conditions on microstructure and hydrogen desorption properties of magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes with iron nanoparticles // Metals. – 2021 – Vol. 11, N. 9. – Article number 1409. – P. 1–14.
8. Кудияров В. Н., Лаптев Р. С., Бордулев Ю. С., Эльман Р. Р., **Курдюмов Н. Е.**, Попов А. В., Лидер А. М. Особенности аннигиляции позитронов в процессе дегидрирования композита

на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок // Физическая мезомеханика. – 2022. – Т. 25, N. 3. – С. 75–83.

9. Elman R. R., **Kurdyumov N. E.**, Kudiiarov V. N., Pushilina N. S. Improving the properties of metal-hydrides hydrogen storage systems // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2023. – Vol. 2899, N. 1.

10. Kudiiarov V. N., Elman R. R., **Kurdyumov N. E.**, Pushilina N. S. Study of the Structural-Phase State and Heat Transfer in a Metal Hydride Hydrogen Storage System // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 17, N. 6. – P. 1295-1301.

11. Kudiiarov V. N., Elman R. R., **Kurdyumov N. E.**, Pushilina N. S. Structural Features and Phase Transitions in the Process of the Dehydrogenation of a Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. Pleiades Publishing Ltd. – 2023. – Vol. 17, N 6. – P. 1383–1387.

12. Kudiiarov V. N., **Kurdyumov N. E.**, Elman R. R., Pushilina N. S. Structural Features and Phase Transitions during Dehydrogenation of a Composite Based on Magnesium Hydride and Metal-Organic Framework Structures MIL-101 (Cr) // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2023. – Vol. 17, N. 5. – P. 1156–1161.

Издание подготовлено в авторской редакции.

Отпечатано на участке цифровой печати

Издательства Томского государственного университета

Заказ № 7628 от «01» апреля 2024 г. Тираж 100 экз.

г. Томск Московский тр.8, тел. 53-15-28, publish.tsu.ru