

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

ЭЛЬМАН РОМАН РОМАНОВИЧ

Композиты на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок для металлгидридных
систем очистки и хранения водорода

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Кудияров Виктор Николаевич

Томск – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области разработки систем очистки и хранения водорода на основе гидрида магния.....	14
1.1 Применение гидрида магния для хранения водорода.....	14
1.2 Способы усовершенствования характеристик взаимодействия водорода с материалами-накопителями на основе магния.....	18
1.3 Особенности совместной механохимической обработки углеродных нанотрубок с гидридом магния.....	25
1.4 Способы усовершенствования тепло- и массопереноса в металлгидридных системах хранения и очистки водорода.....	40
1.5 Выводы.....	53
Глава 2. Материалы и методы исследования.....	54
2.1 Наводороживание магния, определение температуры выхода водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller.....	54
2.2 Механоактивация магния и синтез композитов с помощью планетарной шаровой мельницы АГО-2.....	55
2.3 Изучение структурно-фазового состояния композитов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S.....	56
2.4 Изучение морфологии и распределения элементов в композитах с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU и Hitachi S-3400N.....	57
2.5 Измерения изменения массы и тепловых эффектов с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter.....	57
2.6 Изучение структуры и морфологии при помощи просвечивающего электронного микроскопа.....	58
2.7 <i>In situ</i> исследования фазовых переходов при нагреве в системе магний-водород методами дифрактометрии на синхротронном излучении.....	58
2.8 <i>In situ</i> исследование эволюции дефектов при термическом воздействии с использованием методов позитронной спектроскопии.....	59

2.9 Численное моделирование системы хранения водорода на основе гидрида магния с углеродными нанотрубками	60
2.10 Аппаратура для изготовления образцов теплообменников и отработка 3D-моделей различной геометрии методом проволочного электронно-лучевого аддитивного сплавления	60
2.11 Испытательная ячейка для изучения металлогидридной системы на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок	62
Глава 3. Разработка композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок с улучшенными характеристиками взаимодействия с водородом.....	64
3.1 Подбор оптимальных параметров синтеза композита на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок	64
3.2 Характеристики взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок и <i>in situ</i> исследования фазовых переходов в системе композит-водород в процессе термостимулированной десорбции водорода	76
3.3 Оценка дефектной структуры композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок и механизм взаимодействия водорода с композитом.....	86
Глава 4. Оптимизация металлогидридной системы на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок и ребренного теплообменника	99
4.1 Параметры модели для цифрового моделирования влияния состава металлогидридной засыпки и ребер теплообменника на эффективность системы	99
4.2 Уравнения математической модели, начальные и граничные условия.....	100
4.3 Влияние количества ребер на эффективность металлогидридной системы.....	103
4.4 Влияние геометрии ребер на эффективность металлогидридной системы	107
4.5 Оценка влияния добавления углеродных нанотрубок на эффективность металлогидридной системы	113
Заключение и основные выводы по работе	118
Обозначения и сокращения.....	121
Список используемых источников и литературы	122

Введение

Актуальность темы исследования. В настоящее время во всем мире остро стоят проблемы ресурсосбережения, выработки и хранения энергии [1, 2]. Не менее **актуальными** являются проблемы экологии, связанные с высокими выбросами двуокиси углерода и других потенциально вредных газов в атмосферу [3, 4]. В контексте декарбонизации энергетической системы за последние годы наблюдается значительный рост интереса со стороны исследователей, правительства и промышленных предприятий к разработке и использованию новых энергоэффективных и экологически чистых технологий производства, хранения, транспортировки и потребления энергии.

Согласно современным тенденциям развития энергетической системы Российской Федерации и зарубежных стран, в качестве эффективного и экологически чистого энергоносителя предлагается использовать водород [5, 6]. Водород нетоксичен, обладает большой удельной теплотой сгорания (около 140 МДж/кг) и может быть получен из различных источников, включая ископаемое топливо, биомассу или воду [7]. Топливные элементы, работающие на водороде, могут быть установлены как в небольшие мобильные системы, так и в стационарные энергоустановки. При этом водородные технологии могут быть достаточно легко интегрированы с электроэнергетической системой, работающей на других альтернативных источниках тока, для обеспечения балансировки нагрузки. Наличие экологически-чистых технологий получения водорода, а также возможность запасаания энергии в водороде с его последующим применением в топливных элементах определяют перспективность развития водородной энергетики. Основные усилия мирового сообщества направлены на решение задач удешевления производства водорода, а также разработки экономически обоснованных и безопасных систем очистки, компримирования, транспортировки и хранения водорода [8, 9].

Одним из оптимальных решений для очистки, компримирования и хранения водорода с точки зрения безопасности, универсальности и эффективности является применение металлгидридов [10, 11]. Очистка водорода от примесей двуокиси углерода, азота и других примесных газов может производиться путем пропускания водородосодержащего газа через металлгидридную засыпку, селективно поглощающую водород. В дальнейшем водород высокой чистоты можно получить последующей термостимулированной десорбцией, а давление водорода на выходе можно регулировать температурой нагрева. Обычно в таких системах применяются низкотемпературные гидриды интерметаллических соединений типа AB_5 и AB_2 , обладающие высокой циклической стабильностью и позволяющие использовать теплоноситель с температурами менее 150 °С для осуществления процессов сорбции/десорбции водорода. К преимуществам такой технологии очистки водорода относится относительная

простота применения, работа при малых давлениях и температурах, а также высокая чистота и низкие потери водорода [12].

Сжатие водорода может производиться за счет гистерезиса сорбции-десорбции водорода гидридообразующими материалами, возникающим из-за остаточной пластической деформации в результате скачкообразного изменения объема металлической решетки при обратимом переходе от насыщенного α -раствора к β -гидриду, в результате чего поглощение водорода происходит при большем давлении и температуре. У таких систем компримирования водорода имеется ряд преимуществ, включающих в себя отсутствие движущихся частей, что ведет за собой отсутствие вибраций и шума, относительная простота реализации, высокое давление на выходе и более низкие затраты на техническое обслуживание [13].

Хранение водорода в связанном состоянии в металлгидридах является одним из безопасных и экономически эффективных методов [14]. Кроме того, большое разнообразие гидридообразующих металлов и интерметаллических соединений, а также наличие большого множества способов технической реализации систем хранения водорода являются главными преимуществами хранения водорода в связанном состоянии по сравнению с другими способами его хранения. К современным гидридообразующим материалам, способным аккумулировать водород, относят различные системы на основе редкоземельных металлов, сплавы на основе титана, циркония, магния и др. [15–17]. Однако, несмотря на многообразие гидридообразующих металлов и соединений, реализация металлгидридных систем хранения водорода сопряжена с рядом затруднений, связанных с необходимостью балансировки и оптимизации свойств материала-накопителя водорода и характеристик металлгидридного реактора. Так, к гидридообразующим материалам предъявляется ряд требований, который включает в себя необходимость наличия у материала-накопителя высокой емкости и циклической стабильности. Кроме того, такой материал должен легко активироваться и обладать быстрой скоростью сорбции и десорбции водорода. При этом система хранения водорода должна быть тщательно спроектирована и оптимизирована с учетом свойств теплопереноса в металлгидридной засыпке и равновесного давления для конкретного материала-накопителя водорода [18, 19]. Так, локальный нагрев в сочетании с большим тепловым эффектом реакции поглощения водорода может являться причиной агломерации частиц материала-накопителя водорода и вызывать кризис теплопереноса, в результате чего производительность системы хранения водорода резко снижается [20, 21]. В связи с этим, в металлгидридных системах с низкотемпературными гидридообразующими металлами, такими как LaNi_5 и TiFe , от засыпки отводится тепло во время процесса сорбции водорода и производится ее нагрев во время процесса десорбции. Для высокотемпературных материалов-накопителей водорода рекомендуется поддержание температуры максимума выхода водорода, определяемой методом

температурно-программируемой десорбции водорода, что является достаточно сложной технической задачей. В связи с этим исследование твердотельных водород-аккумулирующих материалов и проектирование конструкции металлгидридных систем являются одними из наиболее **актуальных** и перспективных направлений в области водородной энергетики.

Из всего многообразия гидридообразующих металлов значительное внимание уделяется к материалам-накопителям на основе магния. Магний обладает низкой стоимостью и низкой плотностью и как следствие небольшой массой, а также высокой емкостью хранения водорода в его гидриде, теоретическая величина которой может достигать 7,6 масс.%, что удовлетворяет общим требованиям по емкости [22]. Исходя из данных преимуществ, материалы-накопители водорода на основе магния являются наиболее подходящими для выполнения своей роли. Однако гидрид магния обладает невыдающейся кинетикой реакции сорбции/десорбции, а также высокой энергией активации данных реакций, в результате чего для реализации поглощения и выделения водорода требуется подведение высокой температуры к металлгидридной засыпке (около 350–400°C) [23, 24]. Это затрудняет применение магния/гидрида магния в качестве материала-накопителя водорода.

Для решения вышеперечисленных проблем, свойственных магнию и его гидриду, применяются различные каталитические добавки на основе переходных металлов IV группы и их оксидов, нанокуглеродные материалы и металлоорганические каркасные структуры [25–28]. Одной из возможных каталитических добавок, показавших значительное улучшение характеристик гидрида магния при совместном измельчении в планетарной мельнице, являются углеродные нанотрубки (УНТ). Так, добавление УНТ к гидриду магния способствует снижению температуры и ускорению процессов сорбции и десорбции водорода, а также увеличению циклической стабильности [29–31]. Авторы статей и других научных работ связывают положительное воздействие УНТ с каталитическим эффектом наночастиц, содержащихся в нанотрубках, а также особенностями самих углеродных нанотрубок. При этом одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) могут быть легко синтезированы в больших масштабах, что делает данный материал одним из наиболее подходящих с точки зрения экономической эффективности. Однако, несмотря на относительно большое количество информации и научной литературы, посвященной изучению водородсорбционных свойств материалов-накопителей на основе магния, для их эффективного применения необходима дополнительная информация, включающая в себя определение механизма взаимодействия материала с водородом, анализ взаимосвязей между компонентами состава магний – катализатор, выявление реакций системы на изменения внешних параметров, таких как температура и давление, а также оценку поведения металлгидридной засыпки в эксплуатационных условиях с учетом термодинамических характеристик системы хранения водорода. Изучение влияния методики

подготовки композита, а также определение оптимального для емкости, температуры и скорости сорбции соотношения магния и углеродных нанотрубок так же являются **актуальными** вопросами.

Помимо улучшения свойств гидридообразующего материала-накопителя водорода за счет применения катализаторов, характеристики системы хранения водорода могут быть усовершенствованы за счет тщательно спроектированной конструкции металлогидридной системы и организации эффективного теплообмена. В активированном состоянии материалы-накопители водорода представляют собой мелкодисперсные порошки с крайне низкой эффективной теплопроводностью [32]. Эффективный тепломассоперенос в металлогидридной засыпке и оптимизированные размеры компонентов конструкции позволяют снизить общий вес системы и повысить производительность металлогидридной системы за счет увеличения количество массы металлогидридной засыпки, прореагировавшей с водородом. Многие современные исследования направлены на оптимизацию конструкции металлогидридных систем и подбор методов усовершенствования теплообмена в металлогидридной засыпке [33–36].

Применение теплообменников, таких как прямые, спиральные и U-образные тепловые трубки с теплопередающими поверхностями (ребрами), является самым распространенным, простым и эффективным методом для решения проблем тепломассопереноса в металлогидридной засыпке. Неоспоримыми преимуществами теплообменников является гибкость и большая вариативность геометрий теплообменников и теплопередающих поверхностей, а также возможность подачи как нагревающей жидкости через трубки теплообменника, так и охлаждающей жидкости. Для выявления наилучшего решения, позволяющего обеспечить высокую производительность металлогидридной системы хранения водорода, необходимо решать оптимизационные задачи с учетом занимаемого объема и массы теплообменника [36, 37]. В научной литературе особую роль в решении проблем оптимизации играет численное моделирование, основанное на решении дифференциальных уравнений в частных производных. При этом рассматриваются внешние и внутренние продольные/поперечные ребра, кожухи, тепловые трубки и нагреватели. Для высокотемпературных гидридообразующих металлов, таких как магний, целесообразно использовать резистивный нагреватель для осуществления поглощения водорода металлогидридной засыпкой [38–41]. Стоит отметить, что применение методов цифрового моделирования и 3D-прототипирования для оптимизации и изготовления элементов теплообменной системы позволяют существенно повысить эффективность работы металлогидридных систем хранения водорода.

Принимая во внимание все вышеперечисленное, для создания эффективных систем аккумулирования и хранения водорода необходимо исследовать как материалы-накопители водорода с каталитическими добавками, определяющими такие свойства, как емкость, циклическая стабильность, температура и давление сорбции/десорбции водорода, так и оптимизировать конструкцию металлгидридной системы и теплообменника с учетом эффективности теплообмена в металлгидридной засыпке.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Благодаря высокой важности и долгой истории изучения вопросов, связанных с определением закономерностей взаимодействия водорода с функциональными материалами и разработкой материалов-накопителей водорода, в настоящее время имеется огромное количество публикаций как по разработке и улучшению свойств материалов для хранения водорода, так и по оптимизации металлгидридных систем очистки, компримирования и хранения водорода. Значительный вклад в данной области внесли научные группы под руководством Чернова И.П., Тюрина Ю.И., Лидера А.М., Вербецкого В.Н., Дуникова Д.О., Габиса И.Е., Рабкина Е.И., Яртыся В.А., Лотоцкого М.В., Пропилевского Л., Шао Х., Чена К., Мао Ж., Ву К., Афзала М. и многих других. Однако, рассматривая системы аккумулирования и хранения водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, вопросам определения механизмов взаимодействия водорода с композитами MgH_2 -УНТ и подбору параметров теплообменника для металлгидридных систем на основе данного композита уделялось лишь ограниченное внимание. Из-за наличия как данных о положительном эффекте углеродных нанотрубок, так и публикаций, в которых каталитический эффект при добавлении УНТ к магнию не наблюдался, роль углеродных нанотрубок в процессе гидрирования/дегидрирования порошка магния и механизмы, лежащие в основе осуществления процессов сорбции и десорбции водорода композитом, до сих пор остаются предметом обсуждения исследователей. Кроме того, **актуальным** является повышение теплообмена в металлгидридной засыпке и выбор теплообменника для определенных металлгидридных систем, особенно для систем на основе высокоемких гидридообразующих металлов и сплавов, единого решения для которых еще не получено.

Таким образом, для реализации технических решений в области эффективного и экологически чистого хранения энергии в форме водорода **актуальной** задачей является проведение комплексных фундаментальных и прикладных исследований, направленных на усовершенствование свойств материала-накопителя водорода на основе нескольких материалов с созданием композита и оптимизацию конструкции металлгидридных реакторов, оснащенных теплообменником. В связи с этим, **целью настоящей работы** являлась выявление закономерностей влияния параметров синтеза, условий гидрирования/дегидрирования

композита MgH_2 -ОУНТ и конструкции теплообменной системы на характеристики взаимодействия композита с водородом.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1) Выбор оптимальных параметров синтеза композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок для снижения энергии активации десорбции водорода.

2) Формирование композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок методом механохимического синтеза и изучение морфологии поверхности, элементного состава, особенностей фазовых переходов и эволюции дефектной структуры синтезированного композита при термостимулированной десорбции водорода.

3) Экспериментальное определение характеристик взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок.

4) Установление механизмов влияния углеродных нанотрубок на водородсорбционные и десорбционные свойства магния и гидрида магния.

5) Моделирование системы очистки и хранения водорода на основе разработанного композита при помощи численных методов.

Научная новизна работы.

1. Впервые произведена оценка фазовых переходов и эволюции дефектной структуры композитной системы на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок при помощи методов *in situ* в процессе термостимулированной десорбции.

2. Впервые показано, что для композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок наблюдается десорбция водорода при температурах, ниже температуры диссоциации гидрида магния.

3. Впервые показано, что внедрение углеродных нанотрубок в структуру гидрида магния приводит к формированию дефектной структуры в области внедрения.

4. Продемонстрировано, что добавление углеродных нанотрубок к гидриду магния приводит не только к улучшению теплообмена, но и к снижению энергии активации процессов сорбции и десорбции водорода.

Положения, выносимые на защиту.

1. Энергия активации диссоциации гидрида магния в композите, который представляет собой частицы гидрида магния со средним размером 3 ± 1 мкм и пучки нанотрубок со средней длиной 20 ± 10 мкм, равномерно распределенные по объему композита, составляет 162 ± 8 кДж/моль H_2 , что на 15 % ниже по сравнению с энергией активации десорбции водорода из гидрида магния (189 ± 1 кДж/моль H_2).

2. Формирование композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок приводит к снижению энергии активации на 13-17% и увеличению скорости

сорбции/десорбции водорода на 10–26%, по сравнению с гидридом магния, за счет образования новых центров зарождения гидридной/металлической фазы.

3. Диссоциация водородсодержащих дефектов, сформированных в результате внедрения углеродных нанотрубок в гидрид магния, приводит к низкотемпературному выходу водорода в процессе нагрева композита при температурах существенно ниже (230–240°C), чем температура разложения гидрида магния (370–380°C).

4. Разработанные оригинальная конструкция испытательной ячейки и методика верифицируют результаты численного моделирования тепло- и массопереноса в металлогидридной системе на основе гидрида магния с углеродными нанотрубками и теплообменными элементами.

Объекты исследования. Магний и гидрид магния, а также композит на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок.

Предмет исследования. Методики и закономерности синтеза композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, определение основных характеристик взаимодействия водорода с композитом, изучение морфологии, элементного состава, исследование изменения фазового состава и эволюции дефектной структуры в процессе проведения термостимулированной десорбции водорода из композита.

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 РФ "Разработка научно-технических основ проектирования металлогидридных 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 (MOFs), 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 одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) Tuball. Синтез композита осуществлялся в шаровой планетарной мельнице.

В данной 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.

Определение содержания водорода осуществлялось методом плавления в автономной электродной печи в среде инертного газа. Наводороживание магния, исследование водородсорбционных и десорбционных свойств, а также получение спектров термостимулированной десорбции водорода из композитов осуществлялось на автоматизированном комплексе типа Сиверста с квадрупольным масс-спектрометром. Рентгеноструктурный анализ образцов проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре с высокоскоростным широкоугольным детектором. Для расчетов трехмерной модели системы хранения водорода использовался пакет программ Comsol Multiphysics 6.1 с применением метода конечных элементов.

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 углеродных нанотрубок. Опубликованные в рейтинговых изданиях материалы по теме исследования также свидетельствуют о достаточной апробации, подтверждающей достоверность полученных результатов.

Личный вклад автора. Участие в постановке целей и задач. Сбор и анализ современного состояния науки и техники по исследованиям применения гидрида магния с каталитическими добавками для хранения водорода, а также использования методов повышения теплопередачи в металлогидридной засыпке. Синтез композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок. Участие в проведении экспериментов по изучению сорбционно-десорбционных свойств гидрида магния и композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок. Участие в проведении методических и позитронно-аннигиляционных экспериментов на управляемом газовом реакторе. Численное моделирование металлогидридной системы с резистивным нагревателем и теплообменными элементами. Обработка и анализ результатов измерений на основе существующих представлений в области физики конденсированного состояния.

Апробация работы. Основные результаты диссертационного исследования были представлены на следующих конференциях: Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, Россия, 2021, 2022, 2023; XIV Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы машиностроения», Томск, Россия, 2021; Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А.А. Курдюмова «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами» (IHISM), 2022, 2023; Международная конференция «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии», Томск, Россия, 2022; Всероссийская научно-практическая конференция «Математическое и экспериментальное моделирование физических процессов», Биробиджан, Россия, 2022; VII Всероссийская научная конференция «Теплофизика и физическая гидродинамика», Томск, Россия, 2022.

Публикации. Материалы, полученные в ходе подготовки данной диссертационной работы, были изложены и опубликованы в 15 научных статьях, в том числе в 2 статьях в изданиях, рекомендованных ВАК, и в 13 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и литературы. Общий объем диссертации составляет 142 страницы, включая 53 рисунка, 12 таблиц, 258 библиографических источников.

Глава 1. Анализ современного состояния науки и техники в области разработки систем очистки и хранения водорода на основе гидрида магния

1.1 Применение гидрида магния для хранения водорода

В настоящее время рассматривается несколько основных способов хранения водорода. К ним относится хранение газообразного водорода в сжатом виде, хранение в сжиженном, адсорбированном состоянии, а также в химически-связанном виде в жидких органических носителях или металлических гидридах. Каждый из вышеперечисленных методов характеризуется определенными преимуществами, однако имеет и недостатки, ограничивающие его практическое применение. Газообразный водород в основном хранится в виде сжатого газа, что является оптимальным краткосрочным вариантом для транспортных средств, работающих на водороде. Для хранения водорода на данный момент существуют различные резервуары, делящиеся на типы в зависимости от способа их изготовления. Так, резервуары I типа представляют собой цельнометаллические баллоны; резервуары II типа выполняются из алюминиевого лайнера (внутренняя герметизирующая оболочка баллона) с внешним слоем из стекловолокна с полимерной смолой; резервуары III типа могут быть выполнены из тех же материалов, что и резервуары II типа, за исключением того, что у резервуаров II типа композитные материалы (волокно+смола) применялись только для боковых стенок сосуда, в то время как резервуары III типа должны быть полностью покрыты композитным материалом; а резервуары IV типа проектируются в виде трех-четырёхслойной структуры, при этом лайнер выполняется из алюминиевого сплава (или прочного композитного материала), покрытого изнутри полимерной облицовкой и обернутой снаружи защитным слоем из полимерной смолы, армированного углеродным волокном и еще одним слоем из стекловолокна. Резервуары I типа являются недорогими решениями, позволяющими хранить водород при высоких давлениях. Тем не менее, баллоны данного типа имеют низкую безопасность и высокие потери при хранении водорода. Резервуары IV типа являются оптимальным решением для хранения водорода при давлении 70 МПа с хорошей безопасностью и минимальными потерями водорода благодаря широкому использованию композитных материалов, непроницаемых для водородосодержащего газа. Однако резервуары для хранения, работающие при таком давлении, имеют низкую плотность хранения водорода и чрезвычайно дороги из-за необходимости использования улучшенных композитных материалов [42, 43].

Плотность и количество водорода в резервуаре можно увеличить путем сжижения. Сжижение позволяет хранить водород с плотностью 70 кг/м^3 при атмосферном давлении. Тем не менее, сам процесс сжижения является довольно энергоёмким (в среднем затраты около 10–

13 кВт·ч/кг водорода или 35% от запасенной в водороде энергии в низковольтных электростанциях) и требует предварительного охлаждения и поддержания криогенной температуры (минус 253°C). Кроме того, процесс хранения водорода в жидком виде обычно сопровождается большими потерями на испарение [44, 45]. К перспективным способам хранения водорода относятся химические методы. К настоящему времени изучено огромное количество материалов и соединений, подходящих для хранения водорода в связанном состоянии. Основным преимуществом хранения водорода в химических соединениях, к которым относится аммиак, метанол или другие циклоалканы, является высокая объемная плотность. Еще одним существенным преимуществом является то, что химические гидриды обычно находятся в жидком состоянии при комнатной температуре и атмосферном давлении, что упрощает их транспортировку и хранение. Основная сложность хранения водорода в таком состоянии заключается в ограниченности или полном отсутствии возможности повторного использования данного материала, а также необходимости специальных установок и/или заводов для переработки данных материалов и получения чистого водорода [46].

Помимо химических соединений, как накопители водорода рассматриваются пористые адсорбирующие материалы за счет их высокого отношения площади поверхности к объему и способности водорода адсорбироваться на внутренней и внешней поверхностях их стенок. Примерами пористых материалов для хранения водорода являются углеродные наноматериалы, аэрогели, цеолиты и металлоорганические каркасные структуры (МОКС). Этот метод обеспечивает безопасное и энергоемкое хранение водорода до 4,5–7,5 масс.% [47–49].

Наиболее эффективными материалами, рассматриваемыми в качестве твердотельных накопителей водорода, являются металлы, способные образовывать гидриды при их взаимодействии с водородом. К современным гидридообразующим материалам, способным аккумулировать водород, относят различные системы на основе редкоземельных металлов, сплавы на основе титана, циркония, магния и др. Из всего многообразия гидридообразующих металлов наибольшее внимание уделяется материалам-накопителям водорода на основе магния, который, благодаря высокой распространенности, дешевизны и высокой емкости хранения водорода, является одним из наиболее подходящих кандидатов для выполнения поставленной роли.

Первое прямое гидрирование магния было выполнено в 1951 г. путем нагревания чистого магния в атмосфере газообразного водорода [50]. При температуре 570 °C и давлении водорода 200 бар реакция давала 60% гидрида магния в присутствии катализатора (MgI_2). Несколько позже, Эллингер Ф. Х. и др. [51] измерили давление десорбции водорода из MgH_2 для определенного диапазона температур. В их работе была показана необходимость в присутствии катализатора, так как давление десорбции водорода при 570°C было выше, чем приложенное

давление в 200 бар в первой работе с проведением прямого гидрирования в атмосфере водорода. Помимо определения диапазона давлений десорбции, авторы также определили скорости реакции при давлении 68 бар H_2 для различных температур, рассчитали теплоту образования и энергию активации данного процесса.

Для определения того, как водород накапливается в магнии, необходимо рассмотреть механизм проникновения водорода в металл в общем случае. Данный механизм продемонстрирован на рисунке 1.

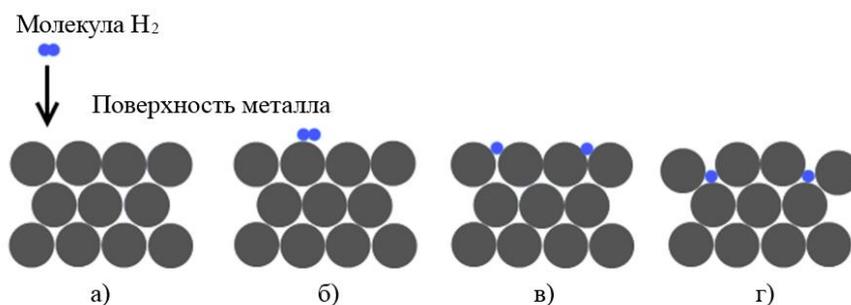


Рисунок 1 – Взаимодействие молекулы H_2 с поверхностью металла: а) движение молекулы H_2 к поверхности металла. б) физическая адсорбция молекулы H_2 через Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие с поверхностью металла; в) хемосорбция водорода после диссоциации; г) заселение приповерхностных участков и диффузия в объем металла

Когда молекулярный водород приближается к поверхности металла, он должен преодолеть активационный барьер для диссоциации и образования водород-металлической связи. Затем атом водорода хемосорбируется и отдает свой электрон атомам металла на поверхности. Атомы водорода, обладая высокой поверхностной подвижностью, взаимодействуют друг с другом, образуя поверхностные фазы MgH_2 . На следующем этапе хемосорбированный водород может мигрировать в приповерхностный слой и, наконец, диффундировать в междоузлия решетки металла, внося свои электроны в зонную структуру материала. После диссоциации на поверхности металла атомы водорода обычно быстро диффундируют в объем материала даже при комнатной температуре с образованием твердого раствора металл-водород или α -фазы [52]. При достижении максимальной растворимости водорода в α -фазе начинает образовываться гидридная фаза (β -фаза). Однако, для преодоления активационного барьера, эффективной диссоциации на поверхности металла и образования гидридной фазы зачастую требуется увеличение давления водорода или подведение некоторого количества энергии.

Похожий механизм наблюдается при диффузии водорода в объем магния. Для диссоциации молекулы водорода на бездефектной и дефектной поверхности Mg (0001), водороду необходимо преодолеть энергетические барьеры 1,42 эВ и 1,28 эВ соответственно

[53]. При приложении давления водорода к Mg, позволяющего преодолеть энергетический барьер, молекулы водорода попадают на поверхность и диссоциируют с образованием атомов водорода, которые начинают диффундировать и первоначально занимают тетраэдрические междоузлия в решетке. Это приводит к формированию твердого раствора внедрения, состоящего из атомов водорода, располагающихся в тетраэдрических пустотах ГПУ магния, при концентрации водорода до 0,4 масс.% [54]. При более высокой концентрации водорода взаимодействие между атомами водорода делает зарождение β -фазы энергетически выгодным [55], а ГПУ Mg превращается в β -MgH₂, имеющую тетрагональную решетку (структурный тип рутила). Во время этого процесса ГПУ решетка магния расширяется примерно на 30% [56]. При высоком сжимающем напряжении в (70–80) бар, β -фаза гидрида магния переходит в метастабильную фазу γ -MgH₂ с орторомбической кристаллической решеткой. Стоит заметить, что γ -фаза преобразуется обратно к β -фазе после первого цикла наводороживания при температуре 300°C [57]. К факторам, затрудняющим диффузию водорода вглубь частиц, относится оксидная пленка на поверхности магния. Еще одним фактором, ограничивающим скорость проникновения водорода в объем материала, является формирование почти непроницаемого слоя гидрида на поверхности частиц магния, препятствующего диффузии водорода. Общеизвестно, что измельчение частиц магния в шаровой мельнице (рисунок 2) позволяет разрушать оксидную пленку на поверхности частиц, способствуя лучшей реакции с водородом [22].

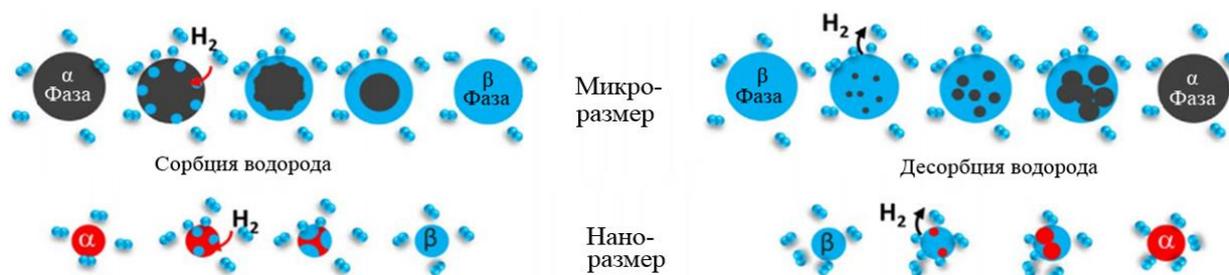


Рисунок 2 – Схема процесса сорбции/десорбции водорода в магнии в зависимости от размера частиц [64]

Необходимо отметить, что измельчение в шаровой мельнице приводит к эффектам, которые оказывают довольно значительное влияние на скорость сорбции/десорбции и водородную емкость порошка магния и других гидридообразующих материалов. К таким эффектам относится уменьшение размера частиц, что, в свою очередь, улучшает скорость гидрирования и дегидрирования за счет меньшего по глубине слоя гидрида магния, дефектообразование, значительное уменьшение размера кристаллитов, приводящее к увеличению числа границ зерен [22, 58]. Формирование нанокристаллической структуры и связанных с ней дефектов в результате механического измельчения часто ведет к уменьшению

энергии активации, а также ускорению процессов сорбции и десорбции [59, 60]. Однако, согласно работам [61–63], нанокристаллический порошок MgH_2 , полученный в результате измельчения в шаровой мельнице, подвержен структурной релаксации любых дефектов при самых первых циклах сорбции/десорбции водорода.

Тем не менее, кинетические характеристики процесса гидрирования чистого магния даже без поверхностного оксидного слоя далека от идеала из-за ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности магния и низкой скорости диффузии водорода в магнии и гидриде магния в целом. Низкая активность поверхности магния недостаточна для облегчения диссоциации молекулярного водорода, поскольку магний не имеет d-орбиталей, которые могут взаимодействовать с орбиталью водорода [53]. Гидриду магния присуща невыдающаяся кинетика реакции сорбции/десорбции и крайне высокая рабочая температура около (300 – 400) °С, что ограничивает его применимость [65]. Это подтолкнуло исследователей искать способы улучшения водородсорбционных и десорбционных свойств магния и его гидрида.

1.2 Способы усовершенствования характеристик взаимодействия водорода с материалами-накопителями на основе магния

Для получения как можно более низкой энергии активации и скорости протекания реакций сорбции/десорбции водорода более предпочтительным выбором являются нанокристаллические порошки магния. Зачастую их получают путем смешивания порошка магния в атмосфере водорода в планетарных шаровых мельницах с одновременным образованием хрупкого гидрида MgH_2 и его измельчением. Однако для дальнейшего улучшения характеристик взаимодействия водорода с магнием необходимо осуществлять модификацию путем добавления различных элементов, снижающих стабильность связи Mg–H [66, 67]. В настоящий момент опубликовано большое количество работ, в которых были рассмотрены различные каталитические добавки для улучшения свойств магния и его гидрида.

Для улучшения кинетики реакций сорбции/десорбции водорода в качестве катализаторов применяются оксиды таких элементов, как V_2O_5 или Nb_2O_5 . В работе [68] рассматривался оксид Nb_2O_5 , добавляемый к нанокристаллическому магнию с использованием шаровой мельницы. Скорость сорбции и десорбции оценивалась для температур 250 °С и 300 °С, а затем производилось сравнение эффективности данного катализатора. Авторы обнаружили, что добавление 1 мольной доли Nb_2O_5 позволило достичь наиболее быструю скорость сорбции и десорбции водорода. Авторы подчеркнули, что оксид ниобия служит центрами зародышеобразования для гидридной фазы, что подтверждается продемонстрированной необычно высокой каталитической эффективностью данного катализатора для рекомбинации молекулы водорода на поверхности магния.

В более новом исследовании [69] был исследован материал на основе магния с добавлением аморфного мезопористого ($m\text{Nb}_2\text{O}_5$) и кристаллического оксида ниобия ($c\text{Nb}_2\text{O}_5$). Образцы оксида ниобия были измельчены в шаровой мельнице в атмосфере аргона в течение 2 часов с получасовой паузой после каждого часа работы мельницы. Для подготовки образцов материала с составом $\text{Mg}-c\text{Nb}_2\text{O}_5$ и $\text{Mg}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ так же применялся процесс механохимической обработки в шаровой мельнице. Наводороживание данных образцов изучалось при помощи аппарата типа Сивертса при комнатной температуре (20°C) при начальном давлении водорода 1,8 МПа. Было определено, что состав $\text{Mg}-c\text{Nb}_2\text{O}_5$ способен поглощать 60% от его теоретической емкости – около 3,5 масс.% водорода в течение пяти минут. $\text{Mg}-m\text{Nb}_2\text{O}_5$ продемонстрировал более высокую скорость поглощения водорода и абсорбировал более 90 % от теоретической емкости хранения водорода (5,9 масс.%) в течение минуты. Помимо этого, было обнаружено, что добавление Nb_2O_5 к магнию приводит к повышению стабильности во время циклических испытаний на сорбцию и десорбцию водорода [70]. Результаты, показывающие высокую эффективность катализаторов на основе оксида ниобия, обуславливают актуальность их применения. Однако к недостаткам ниобия относят его небольшую распространенность в земной коре и относительно высокую стоимость, ограничивающую применение данного элемента.

В работе [71] был исследован нанокристаллический композит 90 масс.% MgH_2 –10 масс.% V_2O_5 . Было обнаружено, что данная система способна поглощать около 6,3 масс.% H_2 при температуре 573 К. Однако авторы обращают внимание на то, что при данной температуре процесс десорбция водорода осуществлялся крайне медленно. Также было отмечено, что кинетические параметры сорбции/десорбции водорода ванадийсодержащего композита, с практической точки зрения, уступают материалам для хранения водорода на основе магния с оксидными катализаторами, такими как Nb_2O_5 или TiO_2 .

Мустафа Н. С. и др. [72] исследовали сорбционные свойства $\text{MgH}_2 + 5$ масс.% нанопорошка CeO_2 . Данный материал был получен путем измельчения и механического сплавления в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Результаты показали, что скорость наводороживания композита $\text{MgH}_2 + \text{CeO}_2$ была значительно выше, чем у гидрида магния без каталитических добавок. Полученный при 593 К гидрид магния был способен поглотить лишь 3,46 масс.% за 5 минут, в то время как измельченный в шаровой мельнице гидрид магния и композит $\text{CeO}_2 + \text{MgH}_2$ поглотили до 3,72 масс.% и 3,95 масс.%, соответственно, при тех же параметрах температуры и времени. Стоит отметить, что измельчение MgH_2 в шаровой мельнице приводило к заметному увеличению скорости сорбции и десорбции водорода, а также небольшому увеличению максимальной емкости по водороду. Добавление CeO_2 также приводило к увеличению скорости десорбции. Для $\text{MgH}_2 + 5$ масс.% CeO_2 наблюдалось

выделение 3,6 масс.% водорода в течение 30 минут, тогда как MgH_2 за это время десорбировал менее 1,0 масс.% водорода. Авторы заключили, что добавление CeO_2 может привести к значительному увеличению скорости и снижению энергии активации сорбции/десорбции водорода, что может быть обусловлено образованием соединений CeH_2 и CeO_2 .

Многие исследователи проводят работы по установлению наиболее подходящих каталитических добавок, которые могут значительно повлиять не только на кинетику процессов сорбции/десорбции водорода, но и на стабильность гидрида магния, максимальную емкость, рабочую температуру и др. В работе [73] проводилось исследование характеристик взаимодействия водорода со сплавами $Mg-In-CB$ (CB – аморфный или технический углерод). Данная система была получена путем измельчения в шаровой мельнице магния и индия в различных соотношениях в атмосфере водорода. Каждый сплав содержал около 10 масс.% аморфного углерода, что облегчало измельчение. Стоит упомянуть, что в данной работе исследовался сплав магния, содержащий упорядоченную длиннопериодическую структуру (LPSO), благодаря которой достигалась комбинация свойств, включающая чрезвычайно высокую удельную механическую прочность и коррозионную стойкость. Кинетические кривые и изотермы поглощения водорода были получены в интервале температур (200–375)°C. В результате исследования было обнаружено, что добавление индия к Mg (LPSO) снижает термодинамическую стабильность MgH_2 и ускоряет скорость сорбции водорода. Эффект был более явным, если в структуре бинарного сплава $Mg-In$ присутствовала аморфная фаза. Сорбционная емкость водорода, исходя из данных эксперимента, варьировалась между 6 масс.% H_2 для Mg и 0,6 масс % для LPSO фазы $MgIn$ [74].

Интересные результаты были получены в работах [75–77]. В них производилось исследование измельченного в шаровой мельнице при скорости вращения 200 об./мин порошка магния и кобальта. Авторы провели тщательное исследование фазового состава, морфологии и свойств накопления и хранения водорода полученного состава $Mg_{50}Co_{50}$. В результате было определено, что сплав $Mg_{50}Co_{50}$ с ОЦК-структурой демонстрировал меньшую емкость водорода при большей температуре. Так, при температурах 258 К, 303 К и 373 К сплав был способен поглощать до 2,67, 2,42 и 2,07 масс.% водорода, соответственно. При этом композит $Mg-Co$ не способен поглощать водород при температурах менее 258 К. Данное явление связывают с механическим легированием и структурой ОЦК с определенными параметрами решетки.

Обширные исследования были направлены на изучение систем гидрида магния с добавлением переходных металлов (Ni [78, 79], Nb [80], Ti [81], а также Fe [82]) и редкоземельных элементов (La [83], Ce [84], Pr [85], Nd [86], Sm [87]). Было обнаружено, что добавление Ti и Ni играет значительную роль в улучшении водородсорбционных и десорбционных свойств MgH_2 за счет снижения температуры и энергии активации десорбции

[88]. Никель является крайне эффективным катализатором, облегчающим протекание реакций сорбции и десорбции водорода [88–91]. Большое внимание привлекают и тройные сплавы благодаря их улучшенным характеристикам по сравнению со многими бинарными. Так, тройные сверхмелкозернистые частицы Mg–(Ti, Fe, Ni)–La, полученные методом сплавления в дуговой плазме, демонстрируют значительно более высокую скорость поглощения водорода. Кроме того, температура десорбции водорода для данных композитных материалов ниже по сравнению с температурой для бинарных сплавов Mg–(Ti, Fe, Ni) и Mg–(La, Ce, Pr, Nd, Sm) [92].

Шао Х. и др. в работе [93] изучали нанокристаллический MgH_2 с добавлением титана в качестве катализатора. Было выяснено, что MgH_2 –Ti способен поглощать водород при температурах 257, 272 и 300 °С с гораздо более высокой скоростью, чем образец коммерческого MgH_2 при температурах 300, 325 и 350 °С и том же начальном давлении водорода (1 МПа). Нанокристаллический композит MgH_2 –Ti способен поглотить до 6 масс.% водорода менее чем за один час при температуре 257 °С, в то время как коммерческому образцу требуется около 3 часов, чтобы достичь такой же емкости, причем уже при температуре около 350 °С.

Чен С. и др. в своей работе [94] пришли к заключению, что нанокompозит Mg–La–Fe–H, полученный с помощью измельчения в шаровой мельнице в среде водорода, способен поглощать около 5,0 масс.% водорода при комнатной температуре и десорбировать то же количество водорода при 463 К. Довольно хороших результатов добились Хуан С. и др. в своей работе [95], где исследовался магний с добавлением наночастиц NbH_x размером (10–50) нм с неупорядоченной структурой. Данные наночастицы были синтезированы путем измельчения в шаровой мельнице соединений $NbCl_5$ и LiH. Авторы подчеркивают, что добавление NbH_x к магнию значительно увеличивает скорость реакций сорбции и десорбции водорода. В данном случае, гидрид магния может десорбировать до 7,0 масс.% H_2 в течение 9 минут при 573 К и поглощать 4,0 масс.% H_2 при 373 К с приемлемой скоростью. Многие исследователи для создания новых многокомпонентных систем и сплавов используют фазовую диаграмму [96–101]. Лю К., Ли К. и др. в своих работах [102–105] проводили оценку фазовых диаграмм для систем (La, Ce, Y, Nd)–Mg–Ni–H на стороне, обогащенной Mg–Ni. При помощи анализа фазовых диаграмм авторы определили серию сплавов для хранения водорода на основе Mg с хорошими сорбционными/десорбционными свойствами. Исходя из полученных данных, удачным примером сплава для хранения водорода на основе Mg является интерметаллическое соединение $Nd_4Mg_{80}Ni_8$. Для определения массовых соотношений элементов данного соединения исследовались фазовые диаграммы Nd–Mg–Ni–H [102, 106]. Согласно исследованиям данного состава, разложение фазы $Nd_4Mg_{80}Ni_8$, вызванное водородом, приводит к образованию нанокompозитных систем NdH_2 –Mg– Mg_2Ni , которые обладали хорошей

циклической стабильностью и превосходными сорбционными и десорбционными характеристиками по водороду (сорбция 4,77 масс.% за 1,3 минуты при давлении водорода 3 МПа и температуре 300 °С) [107].

Известно, что хлориды, бромиды и фториды являются довольно эффективными катализаторами, влияющими на кинетику реакций сорбции и десорбции водорода. Мао Ж. и др. [108] показали, что добавление соединений NiCl_2 и CoCl_2 к MgH_2 приводит к значительному ускорению процессов сорбции/десорбции водорода. Кроме того, в данном случае также наблюдалось снижение температуры дегидрирования. Так, авторы продемонстрировали, что образец $\text{MgH}_2/\text{NiCl}_2$ способен поглощать 5,17 масс.% водорода при температуре 300 °С за 60 секунд, тогда как чистый MgH_2 может сорбировать лишь 3,51 масс.% водорода при той же температуре за 400 секунд. Эти же авторы в своем другом исследовании [109] создали серию нанокompозитных соединений магния со фторидами Mg-MF_x ($M = \text{V}, \text{Ni}, \text{La}, \text{Ce}$) с образованием структуры типа ядро-оболочка и проверили свойства соответствующих материалов. Результаты показали, что добавление фторидов MF_x к магнию позволяет значительно ускорить поглощение водорода и снизить энергию активации сорбции водорода.

Измаил М. и др. [110] провели исследование и сделали вывод о влиянии LaCl_3 на водородсорбционные и десорбционные свойства Mg/MgH_2 . Результаты показали, что температура начала десорбции водорода для образца, легированного 10 масс.% LaCl_3 , составляет 300 °С, что примерно на 50 °С по сравнению с MgH_2 без каталитических добавок, а скорость десорбции при этом в 6 раз выше.

Вей Л. и др. [111] исследовали каталитические активные вещества VF_4 на улучшение циклической стабильности во время процессов сорбции/десорбции водорода, а также на свойства хранения водорода сплавом Mg_{99}Ni . Авторы определили, что состав $\text{HCS} + \text{MM-Mg}_{99}\text{Ni} + \text{VF}_4$ способен поглощать 5,57 масс.% водорода при температуре 373 К за 50 секунд даже после 5-го цикла гидрирования и может выделять около 6,5 масс.% H_2 при 533 К в течение 1800 секунд. Авторы также подчеркнули, что образование фазы $\text{VH}_{0,91}$ в процессе механического измельчения сыграло важную роль в улучшении свойств десорбции водорода и повышении циклической стабильности состава $\text{HCS} + \text{MM-Mg}_{99}\text{Ni}$.

Добавление смеси сложных гидридов также способно эффективно повлиять на свойства Mg/MgH_2 . Так, Жанг Й. и др. в своей работе [112] показали, что MgH_2 с добавлением 2,5 масс.% LiAlH_4 и 2,5 масс.% LiBH_4 , способен с высокой скоростью десорбировать водород при температуре около 280 °С. Данный состав был способен поглощать около 7,7 масс.% H_2 в течение 15 минут при 573 К. Такой положительный эффект авторы связывают с образованием фаз Li_3Mg_7 , $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ и MgAlB_4 , которые способствуют диффузии водорода через реакционные барьеры в циклах сорбции/десорбции.

Рассматривая приведенные работы, можно заметить, что водородсорбционные и десорбционные свойства Mg/MgH₂ зависят от эффективности влияния каталитической добавки, которая определяется не только собственной активностью, но и распределением самого катализатора. Зоу Ж. и др. в своей работе [113] получали нанокompозит Mg–La–O методом сплавления в дуговой плазме с последующей пассивацией на воздухе. Авторами было показано, что у таких сверхмелкозернистых частиц Mg, покрытых наночастицами MgO и La₂O₃, образуется структурированный состав типа ядро-оболочка. В своей другой работе [114], авторы синтезировали подобные частицы со структурой типа ядро-оболочка элементов Mg–Nd, Mg–Gd и Mg–Er, где в качестве оболочки выступали оксиды редкоземельных металлов. Результаты показывают, что частицы оксидов металлов способны действовать как каналы для сорбции водорода, что приводит к значительному ускорению процессов реакции сорбции водорода ультрадисперсными частицами магния (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты анализа изотерм сорбции/десорбции для Mg и композитов Mg–Nd, Mg–Gd и Mg–Er [114]

Материал	Температура, °C	Максимальная концентрация водорода, масс.%	Давление на плато сорбции, МПа	Давление на плато десорбции, МПа
Mg	400	6,14	1,467	1,04
	375	5,88	0,792	0,682
	350	5,69	0,443	0,368
	325	5,48	0,251	0,183
Mg–Er	400	7,37	1,272	0,902
	350	7,26	0,477	0,449
	300	7,25	0,144	-
Mg–Gd	400	7,24	1,57	1,016
	350	6,79	0,438	0,278
	300	7,01	0,16	-
Mg–Nd	400	7,03	1,435	1,13
	350	6,73	0,445	0,388
	325	6,59	0,1746	0,13
	300	6,65	0,113	-

В работе [115] проводилось исследование магния, покрытого различными переходными металлами (ТМ: Ti, Nb, V, Co, Mo или Ni) с образованием структуры типа ядро-оболочка (Mg –

ядро, ТМ – оболочка). Толщина оболочки ТМ составила менее 10 нм. Результаты показали, что образец Mg–Ti способен десорбировать водород при температурах ниже 200 °С. Было экспериментально показано, что эффективность каталитического воздействия проявляется в последовательности Mg–Ti, Mg–Nb, Mg–Ni, Mg–V, Mg–Co и Mg–Mo. Это может быть связано с уменьшением электроотрицательности в диапазоне от титана до молибдена. Однако Ni представляет собой особый случай с высоким каталитическим эффектом, несмотря на свою электроотрицательность. Предполагается, что образование соединения Mg₂Ni может играть важную роль в улучшении водородсорбционных и десорбционных системы Mg–Ni. Показатели сорбции за 5 минут в течение определенной температуры показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбция водорода за 5 минут магнием с различными металлическими каталитическими добавками [115]

Температура, °С	Mg-Ti	Mg-Nb	Mg-V	Mg-Co	Mg-Ni
	Содержание водорода, масс. %.				
225	4,1	3,47	3,47	4,0	5,57
250	4,9	5,4	4,9	4,5	6,0
275	5,5	5,85	5,5	5,5	6,2

В работе [95] приводятся сведения о том, что наночастицы переходного металла (Co/C, Ni/C) в углеродной оболочке размерами (8–16) нм способны оказывать эффективное каталитическое воздействие на систему Mg–MgH₂. Состав MgH₂–6% Co/C способен десорбировать около 6,1 масс.% H₂ при температуре 523 К и поглощать 5,0 масс.% H₂ при температуре 373 К за 20 секунд. Авторы также обнаружили, что нанотрубки Na₂Ti₃O₇ с диаметром 10 нм являются высокоэффективными катализаторами процессов сорбции и десорбции водорода. Композиты MgH₂–Na₂Ti₃O₇ способны десорбировать до 6,5 масс.% H₂ в течение 6 минут при температуре 573 К и поглощать 6,0 масс.% H₂ в течение 60 секунд при температуре 548 К. Вдобавок, синтезированный авторами композит поглощает до 1,5 масс.% H₂ в течение 30 минут при 323 К. Данные результаты авторы связывают с однородным распределением Na₂Ti₃O₇ в матрице MgH₂, которое обеспечивает быструю транспортировку атомов водорода через многочисленные диффузионные каналы.

Несмотря на такое разнообразие добавок к магнию, проблема высокой температуры процессов сорбции и десорбции водорода магнием все еще остается актуальной. Как было указано выше, многие добавки позволяют снизить температуру до приемлемого уровня как за счет формирования новых путей диффузии водорода в объем и из объема материала, так и благодаря их каталитического воздействия [93, 94, 108, 110, 112, 115]. Однако, увеличение

скорости и снижение энергии активации процессов сорбции/десорбции водорода для Mg/MgH₂ при добавлении к нему различных катализаторов на основе сплавов, металлов и их оксидов проявляется при снижении других параметров, таких как емкость или циклическая стабильность.

1.3 Особенности совместной механохимической обработки углеродных нанотрубок с гидридом магния

В 1997 г. Диллон А. К. и др. [116] впервые сообщили о высокой емкости водорода в одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ), которая достигала 5–10 масс.% при температуре 273 К и давлении 0,04 МПа. Согласно данным результатам, УНТ являются хорошим материалом-накопителем, обладающим высокой емкостью при низких температурах сорбции/десорбции. Однако существуют и исследования, которые показывают неудовлетворительные показатели емкости, которые свидетельствуют о невозможности применения УНТ в качестве накопителя водорода. Такие разнящиеся результаты, скорее всего, являются следствием влияния внутренних и внешних факторов на свойства УНТ. К внутренним факторам относятся характеристики УНТ, такие как удельная поверхность, степень раскрытия, чистота и т.д.; ко внешним факторам относятся методы измерения, испытательных устройств, температуры окружающей среды, стабильности давления и пр. [117].

Измельчение в шаровой мельнице с образованием различных дефектов может положительным образом сказываться на водород-аккумулирующих свойствах УНТ [118]. Углеродные нанотрубки имеют совершенно другую структуру и другое поведение при измельчении в шаровой мельнице, в отличие от магния и других гидридообразующих металлов. Процесс измельчения в планетарной шаровой мельнице может приводить к разрыву УНТ, сокращению их длины, раскрытию концов, а также увеличению числа различных дефектов, что может улучшать адсорбционные свойства УНТ по отношению к водороду [22]. Открытие концов приводит к разрушению базисных плоскостей УНТ и обнажению призматических плоскостей, где может происходить благоприятный рост межфазных продуктов (таких как карбиды). Кроме того, при измельчении образуются нарушения структуры в боковых стенках УНТ. Такие дефекты не нарушают решетку углерода, однако, отдельные атомы могут переходить в состоянии sp³-гибридизации, слегка деформируя стенку УНТ [119].

Основные процессы, происходящие при измельчении нанотрубок, это столкновение и трение между шарами в планетарной мельнице, а также между самими нанотрубками. Расчет упругих свойств УНТ показывает, что нанотрубки, скорее всего, будут деформированы перпендикулярно осевым направлениям, так как в осевом направлении они обладают чрезвычайной жесткостью [120]. Если нанотрубки были изготовлены путем каталитического

разложения углеводородных газов, то они, обычно, имеют изгибы. Во время измельчения в шаровой мельнице частые столкновения и высокая скорость стальных шариков вызывают сильные удары по УНТ. Если энергия столкновения достаточно высока, цилиндрическая структура нанотрубок будет разрываться в местах удара, что приводит к формированию нанотрубок с открытыми концами, которые также рассматриваются как претенденты для хранения водорода. Так, в работе [47] было отмечено, что при комнатной температуре открытые многостенные нанотрубки (МУНТ), синтезированные методом плавающего катализатора, обладают способностью удерживать 1,97 масс.% водорода при давлении 4 МПа, около 4 масс.% при давлении 10 МПа и 6,3 масс.% при давлении 14,8 МПа при комнатной температуре, соответственно.

Нанотрубки склонны к разрыву в местах структурных дефектов, и, для не прямых нанотрубок, местом разрыва будет являться начало изгиба. Поэтому, большинство измельченных в шаровых мельницах углеродных нанотрубок на выходе являются прямыми. Однако, если разрушение нанотрубки произошло в области изгиба, то конец укороченных трубок часто не перпендикулярен оси самой нанотрубки. В работе [120] показано, что при измельчении УНТ происходит открытие их концов и уменьшение длины. Короткие многостенные углеродные нанотрубки с открытыми концами получали при помощи измельчения в шаровой мельнице и в работе [47]. Подобные же результаты наблюдались в исследовании [121], где после 120 часового измельчения УНТ в шаровой мельнице было обнаружено, что плоскость разрыва не перпендикулярна оси нанотрубки, а находится под некоторым углом. Отмечается, что некоторые нанотрубки при измельчении в шаровой мельнице остаются закрытыми. Авторы также приводят изображение, показывающее изгиб, при котором две стороны нанотрубки сближаются друг к другу, что приводит к сужению внутренней полости нанотрубки в месте изгиба (рисунок 3). Изменение диаметра в областях нанотрубки, в свою очередь, способствует изменению сорбционных свойств УНТ [122].

При более длительном времени измельчения, такие места изгиба считаются предполагаемыми местами разрыва УНТ. Изгиб приводит к уменьшению диаметра отверстия, что при разрушении приводит к схлопыванию концов с закрытием УНТ. Закрытие нанотрубок, количество которых обычно значительно, но не превышает количество открытых УНТ, происходит на месте разрыва в области изгиба. Таким образом, в результате измельчения в шаровой мельнице имеет место, как изгиб, так и искривление УНТ, однако именно изгиб является предпочтительным местом разрушения (рисунок 4).

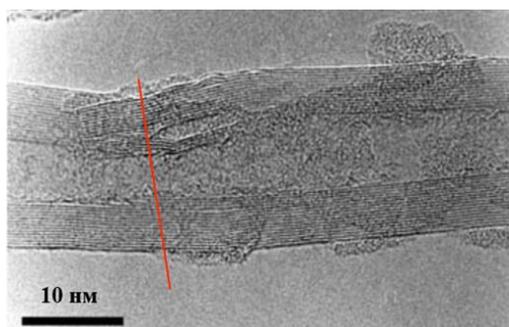


Рисунок 3 – Изгиб УНТ, приводящий к уменьшению диаметра. Изгиб (отмечен красной чертой) является предполагаемым местом разрушения УНТ [121]

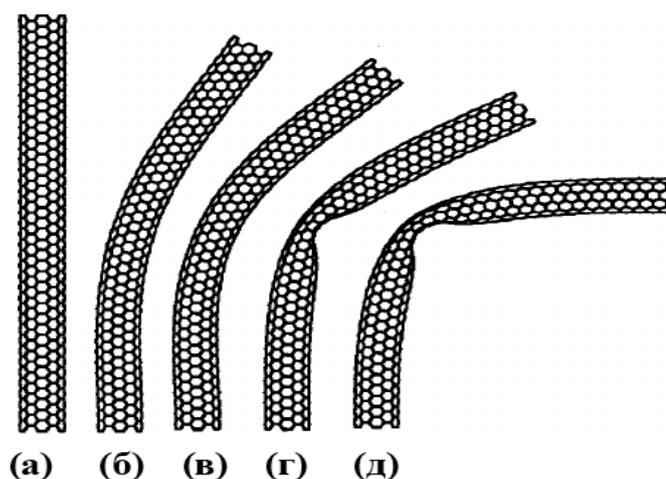


Рисунок 4 – Деформация УНТ: (а) – (в) искривление нанотрубки; (г) – (д) возникновение изгиба нанотрубки [123]

Отмечается, что локальная температура и давление 2–6 ГПа, возникающие при воздействии шаров в планетарной мельнице, недостаточны для разрушения УНТ. Однако предполагается, что УНТ, имеющие большое количество структурных дефектов и изгибов на этапе производства (например, УНТ, полученные методом пиролиза углеводородов), могут быть сильнее подвержены разрыву на участках перегиба, которые были вызваны механическим напряжением вдоль оси углеродной нанотрубки. В случае прямых и относительно бездефектных нанотрубок предполагается, что разрушение происходит в местах изгиба, которые, в свою очередь, возникают при радиально-приложенных относительно УНТ механических напряжений. В связи с этим при измельчении нанотрубок в шаровых мельницах нанотрубки способны разрушаться.

В некоторых случаях, при высоких энергиях или продолжительном времени измельчения, многостенные УНТ могут не только разрушаться и изгибаться, но и образовывать аморфные частицы [118, 124, 125], отслаиваться на графен [30, 126] и превращаться в наночастицы. Так, в работе [127] наблюдалось большое количество разломленных УНТ, которые преобразовывались в наночастицы «луковичной» структуры и некоторое количество аморфного

углерода. При измельчении УНТ с порошком железа в течение 60 минут образец в основном состоял из аморфного углерода. Сам процесс образования наночастиц с «луковичной» структурой из УНТ можно представить следующим образом (рисунок 5).

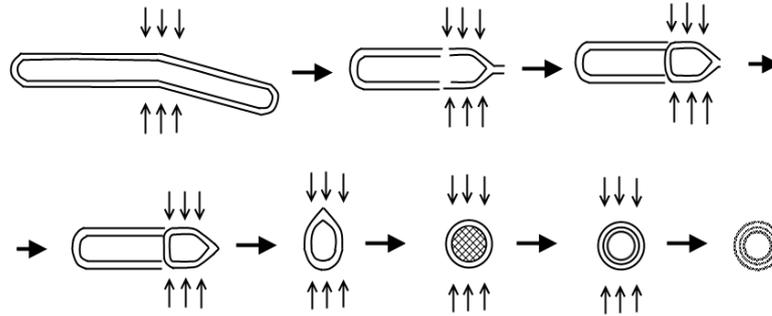


Рисунок 5 – Схематическое изображение процесса образования углеродных наночастиц: а) – нанотрубки; (b – d) – нанотрубка схлопывается на участке с низкой жесткостью, а углеродная наночастица образуется на сломанном конце; (e – g) – эллипсоидальная наночастица превращается в сферическую наночастицу с «луковичной» структурой; (h) – поврежденная наночастица с аморфной оболочкой [127]

Значительное влияние на морфологию и свойства УНТ оказывает и режим измельчения в шаровой мельнице. Так, исследования влияния обработки в высокоэнергетической шаровой мельнице на морфологию УНТ продемонстрировали большую степень деформации структуры нанотрубок [121], включая их полную трансформацию в многослойные полиароматические соединения [128] или аморфный углерод [129]. В случае небольшой продолжительности измельчения, когда кристалличность нанотрубок сохраняется, УНТ могут превращаться в углеродные частицы при последующих циклах сорбции/десорбции водорода [129, 130].

Высокий интерес представляет совместная механохимическая обработка УНТ с MgH_2 , которая позволяет улучшить сорбционные и десорбционные свойства получаемого композита. В настоящее время опубликовано значительное количество теоретических и экспериментальных результатов по улучшению скорости реакции сорбции и десорбции водорода составами на основе гидридов металлов и УНТ. Теоретически, нанотрубки могут выступать в качестве прекурсоров для осаждения катализаторов, содержащихся в нанотрубках, на частицы гидридообразующих металлов. Также, сами каталитические добавки, осажденные на поверхность нанотрубок, могут способствовать захвату молекул водорода для облегчения дальнейшей адсорбции водорода на стенки нанотрубок. Сообщается о нескольких эффектах, которые могут объяснить такой положительный эффект металлических легирующих примесей на водородные свойства УНТ. Одними из таких эффектов являются механизм «перелива» (spillover) и взаимодействие Кубаса.

Благодаря механизму «перелива» количество водорода, адсорбированного системой УНТ–металл, больше, чем количество водорода, адсорбированного УНТ и металлом по отдельности в сумме при одинаковых условиях. Английский термин «spillover» был введен более полувека назад. Суть этого механизма в том, что если молекулы адсорбируются на поверхности с низкой вероятностью (например, из-за малой вероятности их диссоциации или большой величины потенциального барьера), то для облегчения этого процесса, в качестве промежуточной среды, может быть использована адсорбция на поверхности другого материала. Например, в случае молекулярного водорода, он вначале может быть диссоциирован на атомарный водород на поверхности металлического катализатора, а затем атомы водорода уже могут переходить на другую сорбирующую поверхность [131, 132]. Механизм этого эффекта заключается в синергетическом эффекте полученной гетероструктуры УНТ–металл. Таким образом, количество центров адсорбции для атомов водорода формируется намного больше, чем для молекул H_2 , из-за чего часть атомов, образующихся при разложении молекул водорода на металлическом катализаторе, будет мигрировать к поверхности углеродной наноструктуры. Атомы водорода, которые теперь не составляют молекулу H_2 , могут «прилипнуть» к краям стенки трубки, содержащим ненасыщенные атомы углерода, и затем хемосорбироваться в УНТ без снижения или даже усиления физической адсорбции молекулы водорода на УНТ [117]. Сильное взаимодействие между металлическим катализатором и УНТ может способствовать перетеканию атомов водорода с поверхности металлических наночастиц к дефектам на нанотрубке, которые адсорбируют атомы водорода.

Механизм «перелива» хорошо рассмотрен в работах Улла Разер С и др. [133–136]. Изображения УНТ с наночастицами, полученные в работе [135] при помощи просвечивающего электронного микроскопа, представлены на рисунке 6. Для получения нанотрубок с наночастицами в данном исследовании не использовалась шаровая мельница. Тем не менее, измельчение в шаровой мельнице приводит к образованию наночастиц на стенках УНТ и механизма «перелива», что подтверждается работой [133].

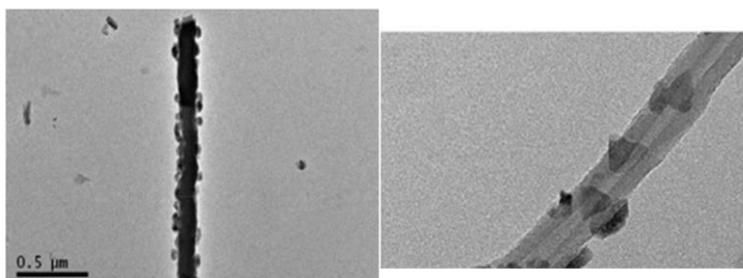


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения композитов МУНТ с частицами никеля [135]

Хорошие результаты получили Улла Разер С. и др. в другой своей работе [136], где был исследован нанокристаллический порошок гидроксида магния, измельченный в шаровой мельнице

с многостенными УНТ. Нанокристаллический гидрид магния был получен путем измельчения в промышленной высокоэнергетической шаровой мельнице с шариками из диоксида циркония в керамическом размольном стакане в течение 10 часов. Для синтеза композита MgH_2 – 5 масс.% МУНТ использовались такие же параметры измельчения. Было выяснено, что добавление 5 масс.% МУНТ к MgH_2 приводит к получению материала с более высокой скоростью поглощения водорода.

В случае проявления взаимодействия Кубаса, молекулы H_2 сохраняют свою молекулярную структуру и не диссоциируют на атомы с последующей диффузией и образованием гидрида металла. Энергия адсорбции молекул водорода, адсорбированных структурой УНТ–металл, увеличивается до 0,2–0,6 эВ/ H_2 -молекулу за счет переноса электронов от атомов металла к атомам углерода, который находится между состояниями сильной хемосорбции и слабой физисорбции и идеально подходит для обратимой адсорбции/десорбции водорода в условиях окружающей среды. Увеличение этой энергии определяется видом каталитической металлической добавки и размерным эффектом УНТ, а также взаимодействием между молекулами водорода, адсорбированными каталитической добавкой [137].

Стоит заметить, что избыточное содержание металлических примесей приводит к агрегации металлических частиц с образованием больших кластеров, вызывая закрытие пор и снижая эффективную площадь поверхности, тем самым понижая водородную емкость УНТ [117]. Авторы отмечают, что для достижения 100% гидрирования за счет механизма «перелива» важно, чтобы металлический катализатор был равномерно распределен по поверхности УНТ.

Рассматривая влияние измельчения относительно больших частиц металла, способного образовывать гидриды, с УНТ в шаровой мельнице можно рассмотреть работу [138]. В данной работе проводилось измельчение порошка алюминия с УНТ. Вначале алюминиевые порошки имели сферическую геометрическую форму, а кластеры УНТ имели тенденцию диспергироваться в пространствах между несколькими частицами алюминия (рисунок 7). По мере увеличения продолжительности измельчения в мельнице, частицы алюминиевого порошка изменяли свою морфологию на чешуйчатую, а УНТ разрушались и укорачивались. Затем УНТ постепенно внедрялись в объем частиц порошка алюминия за счет пластической деформации матрицы алюминия под воздействием шариков на предварительной стадии измельчения в шаровой мельнице.

При рассмотрении магния в качестве материала-накопителя водорода, нецелесообразно измельчать чистый магний, так как он является пластичным материалом. Пластичному материалу требуется больше времени для разрушения оксидной пленки и наноструктурирования. Поэтому, зачастую измельчают гидрид магния. Ожидается, что при

измельчении гидрида магния с УНТ, нанотрубки также укорачиваются и внедряются в частицы MgH_2 [136, 139, 140].

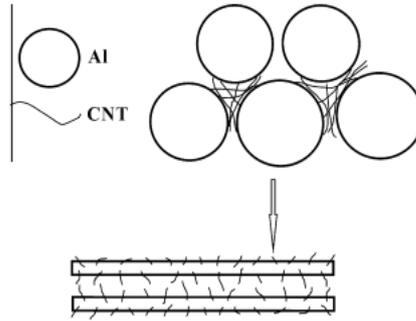


Рисунок 7 – Распределение УНТ на частицах Al при измельчении данных материалов в шаровой мельнице [138]

В работе [141] описан механизм, объясняющий, как УНТ распределяются в частицах порошка (рисунок 8). Частично разрушаясь и внедряясь внутрь частиц порошка, УНТ образуют каналы диффузии. Предполагается, что именно такой механизм играет ключевую роль в улучшении свойств протекания реакций сорбции и десорбции при измельчении нанотрубок с порошками гидридообразующих металлов.

Многие исследователи изучали влияние УНТ на сорбционные свойства магния. Для получения композитной системы часто применяются шаровые планетарные мельницы, однако существуют и работы, в которых для получения композитов на основе магния и его гидрида с углеродными нанотрубками использовалось прессование. Стоит заметить, что полученные результаты довольно противоречивы. Некоторые исследователи утверждают, что УНТ являются наиболее эффективными каталитическими добавками к гидриду магния по сравнению с другими формами углерода, другие не видят существенной разницы в каталитических эффектах между УНТ, графитом и техническим углеродом.

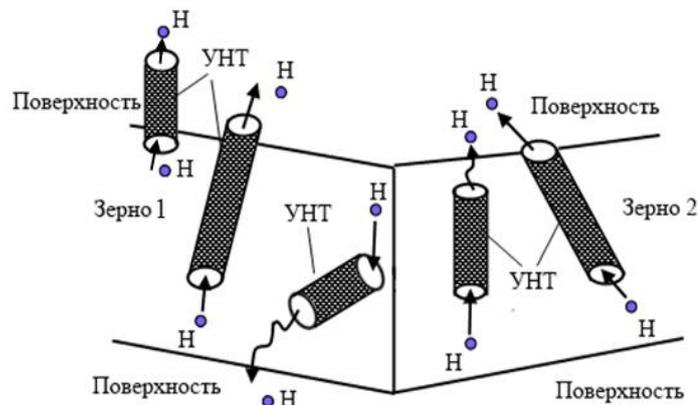


Рисунок 8 – Принципиальная схема прямого маршрута для десорбции водорода из Mg_2NiH_4 [141]

Руз Е. и др. [142] изучали кинетику взаимодействия водорода с композитной системой магния с углеродными нанотрубками (с частицами Pd и без них). Был сделан вывод о том, что наноуглеродные добавки (без включения палладия) с более низкой размерностью оказывают больший положительный эффект, чем таковые с более высокой размерностью (улучшение свойств в последовательности УНТ > Графеновые наноллисты > Активированный углерод). Авторы объясняют это наличием «выпуклой» цилиндрической структуры, которая является каналом для диффузии водорода. УНТ обладают более высокой плотностью π -электронов, которые взаимодействуют с диссоциированным водородом и препятствуют химическому связыванию. Кроме того, слабоупакованная структура УНТ позволяет атомам водорода перемещаться через пустоты между УНТ, что способствует переносу водорода к удаленным участкам металла, повышая скорость сорбции/десорбции водорода. Однако, в системе без добавления каталитических добавок (палладия), наблюдается низкая концентрация атомов водорода из-за высокой энергии активации Mg для диссоциации молекул водорода. Это ограничивает движущую силу механизма «перелива». В работе также было отмечено, что дефекты в структуре УНТ приводят к образованию оборванных связей, которые могут гибридизоваться или вступать в реакцию с атомами водорода, а формирование дефектов в УНТ с низкой плотностью приводит к более высокой скорости сорбции/десорбции водорода магнием.

Ву К. З. и др. [143] изучали водородсорбционные свойства MgH_2 , который смешивали с 5 масс.% различных углеродных добавок (одностенные углеродные нанотрубки, активированный углерод, технический углерод, фуллерены и графит). Смесь Mg–5 масс.% одностенных нанотрубок (ОУНТ) получали с помощью высокоэнергетической шаровой мельницы при измельчении в течение 10 ч. в атмосфере аргона. Изучение свойств сорбции/десорбции водорода проводилось при различных температурах с начальным давлением 10 Па и 2 МПа. Было обнаружено, что композит Mg–5 масс.% ОУНТ демонстрирует самую быструю скорость сорбции за 1,5 минуты при температуре 573 К и давлении водорода 2 МПа (6,4 масс.%), затем следуют композиты с фуллеренами (6,3 масс.%), аморфным углеродом (5,5 масс.%) и графитом (5,3 масс.%). Однако на изображениях синтезированного композита, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, целой структуры УНТ не было обнаружено. Отсюда следует вывод, что неясно, оказывают ли влияние на каталитический эффект сами углеродные нанотрубки или некоторая другая форма углерода, полученная путем разрушения УНТ во время измельчения. Авторы предполагают, что во время интенсивного механического измельчения углеродные частицы могут включаться в матрицу MgH_2 и увеличивать межфазную границу. Многие углеродные фрагменты, полученные в процессе измельчения, характеризуются sp - и sp^2 -гибридизацией, а негибридизованные

электроны делокализованы и могут взаимодействовать с молекулами водорода. Физически адсорбированные молекулы водорода концентрируются вокруг углеродных материалов и выступают в качестве источника водорода для дальнейшей химической адсорбции, происходящей на магнии из-за существенной разницы между скоростью физической и химической адсорбции.

Чен Д. и др. [29] изучали водородсорбционные свойства композитов Mg–(5, 20 масс.%) МУНТ, которые были получены с помощью высокоэнергетического измельчения в планетарной шаровой мельнице в течение 3 ч. в атмосфере чистого водорода. Отношение массы шаров к порошку составляло 20:1. Полученный композит Mg–5 масс.% МУНТ демонстрировал высокую скорость сорбции/десорбции водорода, которая была лучше, чем для композитов на основе Mg с другими рассмотренными каталитическими добавками (графит, Cr₂O₃). В тоже время емкость накопления водорода в композите Mg–20 масс.% МУНТ была крайне низкая – около 2,11, 2,68 и 2,75 масс.% при 373 К, 473 К и 553 К, соответственно. При исследовании структуры композита Mg–5 масс.% МУНТ с помощью просвечивающей электронной микроскопии было выяснено, что многие МУНТ имели нарушенную структуру. Учитывая, что большинство нанотрубок было разрушено в данной работе, неясно, какая структура (МУНТ или некая иная форма углерода) наиболее сильно повлияла на улучшение свойств сорбции/десорбции.

В работе [144] авторами был синтезирован композит MgH₂–x, где x – МУНТ, технический углерод и графит, в атмосфере водорода в течение 48 часов. Для синтеза использовалась магнитная шаровая мельница. Полученный композит характеризовался температурой десорбции водорода на 20 К ниже, чем у гидрида магния. Однако существенной разницы в каталитических эффектах между МУНТ, графитом и техническим углеродом не было обнаружено. С помощью термогравиметрического анализа авторы установили, что все композиты MgH₂–x содержат около 6,2 масс.% водорода. В полученных композитах с нанотрубками также не наблюдалось нанотрубок с целой структурой.

Лилло Роденас М. А. и др. [145] исследовали влияние различных углеродных материалов на разложение гидрида магния. Авторами были рассмотрены графит, активированный углерод, МУНТ и углеродные нановолокна. Было обнаружено, что наилучшие результаты в отношении кинетики реакции гидрирования и снижения температуры десорбции водорода были достигнуты при добавлении углеродных нановолокон и МУНТ (в присутствии примесей Ni и Fe, оставшихся после выращивания нанотрубок). Температура разложения гидрида магния в композите MgH₂–5 масс.% МУНТ оказалась незначительно ниже при измельчении в течение 2 часов (614 К) и 1 часа (615 К), чем при измельчении в течение 15 минут (619 К). После дегидрирования в композитах не было обнаружено целых структур нановолокон и нанотрубок.

Ву К. З. и др. [146] также изучали композиты Mg–5 масс.% ОУНТ в исходном состоянии (содержащих 40 масс.% Fe/Co/Ni частиц и аморфного углерода) и очищенные ОУНТ. Гидрид магния был получен путем механического измельчения магния в атмосфере водорода при давлении ~1 МПа с последующим длительным наводороживанием при 573 К. Авторы отметили, что и очищенные, и ОУНТ в исходном виде ускоряли кинетику сорбции, однако более высокую кинетику показали неочищенные нанотрубки, содержащие металлические частицы, используемые для роста УНТ и оказывающие каталитическое влияние. Температура начала выхода водорода была снижена на 60 К при добавлении ОУНТ по сравнению с гидридом магния без каких-либо добавок. Авторы предполагают, что добавление ОУНТ приводит к более быстрой скорости диффузии водорода в объем магния за счет увеличения межфазной границы.

Улучшение кинетики реакции сорбции наблюдали М. Лотоцкий и др. в своей работе [30], где производилось исследование сорбционных свойств магния, смешанного с различными углеродными материалами при помощи шаровой мельницы в атмосфере водорода. Для достижения максимальной концентрации водорода в образцах Mg–1 масс.% ОУНТ авторы измельчали смесь порошка в шаровой мельнице в течение 8 ч. со скоростью измельчения 500 оборотов в минуту в атмосфере водорода при давлении 30 бар. Когда температура барабана приближалась к 343 К, измельчение прекращалось и возобновлялось после охлаждения до комнатной температуры. Авторы подчеркивают, что условия измельчения в их работе находились вблизи порога разрушения многостенных УНТ. Уточнено, что разрушение многостенных УНТ происходит за 2 часа измельчения со скоростью вращения 370–510 об/мин [147]. Было выяснено, что добавление 1 масс.% многостенных нанотрубок незначительно улучшает кинетику превращения Mg в MgH₂ на ранних этапах измельчения, однако затем абсорбция водорода происходит медленнее, чем для исходного порошка магния. Добавление большего количества многостенных нанотрубок (5 масс.%) приводило к значительному увеличению скорости сорбции водорода. Так, потребовалось всего 1,5 ч. измельчения в шаровой мельнице в атмосфере водорода чтобы достичь максимальной концентрации водорода в материале – около 7,3 масс.%. Температура разложения гидрида в композите MgH₂–5 масс.% МУНТ на 43 К ниже, чем для исходного магния, и на 6 К больше, чем для измельченного магния. Однако, после проведения циклических испытаний, температура разложения гидрида в композите уменьшилась на 7 К по сравнению с измельченным магнием. Полученные в данной работе результаты авторы связывают с эффектами, возникающими при взаимном измельчении Mg и УНТ. Так как УНТ являются довольно твердым материалом в осевом направлении, они приводят к появлению царапин и потертостей на поверхности частиц магния, позволяя прореагировать этой открытой «свежей» поверхности с образованием гидрида магния. А

разрушение УНТ во время измельчения в шаровой мельнице с образованием углеродных наночастиц, по всей видимости, играет важную роль в улучшении кинетики гидрирования из-за образования переносящих водород каналов диффузии на фазовых границах между углеродом и образовавшимся MgH_2 .

Кампос Р. Б. В. и др. [140] изучали влияние углеродных нанотрубок на свойства гидрида магния. Для получения смеси гидрида магния с углеродными нанотрубками использовалась шаровая мельница с шариками из карбида вольфрама при измельчении в атмосфере водорода в течение 24 часов и скорости вращения барабанов 300 об/мин. Исследования показывают, что углеродные нанотрубки служат каналами диффузии водорода при их добавлении к гидриду магния. Данный состав измельчался в шаровой мельнице в течение 20 минут, что считается достаточным для формирования композита. Температура разложения гидрида в полученном композите уменьшается на 52 К по сравнению с измельченным гидридом магния. Кроме того, авторы определили, что смесь гидрида магния с УНТ обладает значительно более высокой скоростью как процесса сорбции, так и десорбции водорода по сравнению с MgH_2 без добавления нанотрубок. Так, данный состав способен десорбировать около 5 масс.% водорода при 623 К и 0,1 бар за 5 минут. Предполагается, что при измельчении в шаровой мельнице происходит внедрение УНТ в объем магния, а сами УНТ служат каналами диффузии для водорода.

Пропилевский Л. и др. [148] изучали гранулированные пористые композиты $Mg-2$ масс.% МУНТ или графита. Композиты были приготовлены с использованием одноосного сжатия и спекания в водородной среде. Стружку магния перед этим обрабатывали в высокоэнергетической шаровой мельнице в течение 7,5 часов со скоростью вращения барабанов 800 об/мин. в атмосфере гексана с использованием шариков из нержавеющей стали диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров к порошку составляло 20:1. Авторы дополнительно проводили измельчение в шаровой мельнице с углеродными материалами при 800 об/мин в течение 30 минут, а также 4 и 38 часов. Таким образом, общее время синтеза образцов составляло 8, 11,5 и 45,5 часов. Затем полученную смесь прессовали и наводороживали при температуре 573 К и давлении водорода 20 атм. Наилучшие показатели соотношения кинетики десорбции водорода, теплопроводности и механической стабильности было получено для таблеток, синтезированных из смеси Mg с 2 масс.% МУНТ, измельченных в течение 4 ч. Было обнаружено, что совместное измельчение порошка магния с 2 масс.% МУНТ при высоких энергиях приводит к частичному разрушению МУНТ, которые трансформируются в анизотропные цепочки углеродных наночастиц. Эти наночастицы и их граница раздела с матрицей Mg служат предпочтительными центрами зарождения гидридной фазы во время гидрирования композита. В результате двухфазная смесь $Mg-MgH_2$

характеризуется сильно анизотропной морфологией с бинепрерывными переплетенными сетками металлической (Mg) и гидридной (MgH_2) фаз. Такая морфология приводит к высокой теплопроводности частично гидрированных образцов и обеспечивает непрерывную подачу водорода к границе раздела металл-гидрид из-за быстрой диффузии водорода через сплошную металлическую фазу. Пористые частицы с такой бинепрерывной микроструктурой с внедренными цепочками углеродных наночастиц показали теплопроводность приблизительно на 50 % больше, чем гранулы из чистого порошка Mg, что также говорит об улучшении теплопередачи в порошке магния при добавлении углеродных нанотрубок. Эти результаты были подтверждены в работе Кай В. и др. [149]

Амикриз Б. С. и др. [129] исследовали скорость десорбции композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ (ОУНТ в данном случае обозначает 30 масс.% ОУНТ + 60 % аморфного углерода + 10 % металлических наночастиц Y-Co-Ni или Fe-Mg). Композит измельчали в течение разного времени (30 мин., 1 час, 7 часов, 20 часов и 72 часа) с использованием планетарной мельницы. При этом гидрид мог измельчаться в течение 1 часа, а нанотрубки добавляться только за 30 минут до окончания процедуры измельчения. Скорость вращения составляла около 650 об/мин. Измельчение и все процедуры работы с образцами проводились в перчаточном боксе, заполненном аргоном высокой чистоты, с количеством кислорода и водяного пара менее 0,1 ppm. Авторы показали, что порошок MgH_2 начинает десорбцию водорода при температуре выше 673 К, а измельченный порошок MgH_2 начинает десорбировать водород при температуре около 623 К. Наилучшие характеристики достигаются при совместном измельчении магния с одностенными углеродными нанотрубками в течение 1 часа – десорбция водорода в данном случае начинается при температуре ниже 593 К. Образцы, измельченные в течение 1 часа, но с добавлением ОУНТ в последние 30 минут процедуры измельчения, показывают меньшие результаты, по сравнению с совместным измельчением в течение 1 часа. Оптимальные свойства десорбции получены в образцах, в которых MgH_2 измельчался в течение 6,5 часов с последующим совместным измельчением с одностенными УНТ в течение 30 минут. Разница при 20-ти часовом измельчении MgH_2 -5 масс.% ОУНТ по сравнению с MgH_2 довольно мала. Стоит заметить, что самая быстрая десорбция водорода достигается для композитов, полученных путем измельчения в течение 1 часа. Дополнительных преимуществ от более длительного совместного измельчения MgH_2 и ОУНТ не наблюдается. Результаты, полученные в вышеперечисленных работах, а также параметры измельчения указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры измельчения Mg или MgH₂ с УНТ в шаровой мельнице

Материал	Скор-ть вращения, об./мин.	Время, ч.	Атм.	Соот-ние веса шара к порошку	Свойства хранения водорода	Источ-ник
MgH ₂	-	20	H ₂ (10 бар)	21:1	Абс: 6,3 масс.%/35 мин./50 бар/ 503 К	[150]
Mg, измельченный в течении 18 ч. 800 об/мин. – (5 масс.% ОУНТ + 0,25 масс.% Pd)	800	0,5	Гексан	10:1	-	[141]
MgH ₂ –5 масс.% одностенных УНТ	-	10	Ar	40:1	Абс: 5,3 масс.%/180 мин./2,0 МПа/423 К Абс: 6,7 масс.%/2 мин./2,0 МПа/573 К	[143]
Mg–5 масс.% многостенных УНТ	-	3	H ₂ (0.1 МПа)	20:1	Абс: 4,3 масс.%/15 мин./2,0 МПа/373 К Абс: 4,9 масс.%/1 мин./2,0 МПа/553 К	[29]
MgH ₂ –5 масс.% многостенных УНТ	60 (магнитная мельница)	48	H ₂ (600 КПа)	44:1	-	[144]
MgH ₂ –5 масс.% многостенных УНТ	300	0,25, 1, 2	Ar	15:1	-	[145]
MgH ₂ –5 масс.% одностенных (УНТ–40 масс.% Fe/Co/Ni частиц)	-	10	Ar	40:1	Абс: 6,0 масс.%/60 мин./2,0 МПа/423 К Абс: 6,1 масс.%/30 мин./2,0 МПа/573 К Абс: 5,7 масс.%/2 мин./2,0 МПа/573 К Дес: 3,2 масс.%/30 мин./2,0 МПа/553 К	[146]
MgH ₂ –5 масс.% одностенных УНТ (очищенные)	-	10	Ar	40:1	Абс: ~3,8 масс.%/60 мин./2,0 МПа/423 К	[146]

Mg–1 масс.% МУНТ	500	6	H ₂ (30 бар)	40:1	Абс: ~6,8 масс.%/6 ч./30 бар/298–343 К Абс: ~1,4 масс.%/2 ч./30 бар/298–343 К	[30]
Mg–5 масс.% МУНТ	500	6	H ₂ (30 бар)	40:1	Абс: ~7,3 масс.%/1,5 ч./30 бар/298–343 К Абс: ~6,7 масс.%/1 ч./30 бар/298–343 К	[30]
MgH ₂ –5 масс.% многостенных УНТ	300	0,25	-	-	Абс: ~4,5 масс.%/8 мин./20 бар/623 К Абс: ~4,2 масс.%/8 мин./20 бар/573 К Дес: ~5,2 масс.%/15 мин./0,1 бар/623 К Дес: ~4,8 масс.%/30 мин./0,1 бар/573 К	[140]
Mg–2 масс.% многостенных УНТ	800	0,5	-	20:1	Абс: 6,5 масс.%/10 мин. Дес: 6,5 масс.%/200 мин.	[148]
Mg–2 масс.% многостенных УНТ	800	4	-	20:1	Абс: 6,0 масс.%/12,5 мин. Дес: 6,0 масс.%/200 мин.	[148]
Mg–2 масс.% многостенных УНТ	800	38	-	20:1	Абс: 5,0 масс.%/12,5 мин. Дес: 2,8 масс.%/200 мин.	[148]
Mg–5 масс.% одностенных УНТ (+аморфный графит+наночастицы металла)	650	1 0,5+0,5	Ar	10:1	-	[129]
Mg–5 масс.% одностенных УНТ (+аморфный графит+наночастицы металла)	650	7 6,5+0,5	Ar	10:1	-	[129]
Mg–5 масс.% одностенных УНТ (+аморфный графит+наночастицы металла)	650	20 19+0,5	Ar	10:1	-	[129]

В работе [31] исследовался композит 2 масс.% Mg–Fe–(1, 2, 5) масс.% ОУНТ, полученный различными механическими методами. Авторы указывают, что оптимальное соотношение между 1, 2 и 5 масс.% ОУНТ для скорости сорбции/десорбции – это 5 масс.%. Измельчение проводилось в планетарной шаровой мельнице. Скорость оборотов барабанов составляла 600 об/мин, а массовое соотношение шариков к порошку – 40:1. Измельчение проводилось в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 4 часов. На заключительном этапе процесса измельчения к смеси 2Mg–Fe добавляли углеродные нанотрубки в количестве 1, 2 или 5 масс.% и измельчались до получения композита в течение 15 минут. В работе не наблюдалось разрушение структуры нанотрубок. Авторы отметили, что увеличение количества УНТ до 5 масс.% значительно улучшает кинетику сорбции и емкость, что может быть связано с повышением теплопроводности металлгидридной засыпки.

В работе [137] изучалось влияние углеродных нанотрубок на поведение гидрида магния при его дегидрировании. В работе было указано, что десорбция водорода с поверхности частиц MgH_2 настолько сложна, что дегидрирование состоит из двух стадий: инкубационный период, в течение которого ядра из металла образуются на поверхности частиц; и последующее ускоренное выделение водорода через металлическую фазу. Авторы отметили, что при смешивании 5 масс.% ОУНТ с магнием в шаровой мельнице в течение 8 часов с последующим гидрированием наблюдается дестабилизация связи Mg–H. УНТ могут изменять распределение заряда в MgH_2 и ослаблять взаимодействие между атомами Mg и H. В этом случае, легко образуются водород-индуцированные вакансии и снижается энергия активации зарождения металлической фазы, что способствует выделению водорода при низких температурах.

Ву К., Яо К. и др. сравнили влияние отдельных УНТ, металлического катализатора (FeTi или VTi) и смеси металлических катализаторов и УНТ на свойства сорбции и десорбции магния и его гидрида [151–153]. Авторы обнаружили, что УНТ позволили значительно увеличить емкость хранения водорода, однако скорость сорбции/десорбции водорода была меньше, чем у металлического катализатора (FeTi или VTi). Немного большее значение показала смесь FeTi с УНТ и VTi с УНТ – здесь наблюдалось увеличение емкости накопления водорода и обеспечение более высокой скорости поглощения. Так, емкость для хранения водорода всех измельченных в шаровой мельнице композитов Mg/C при температуре 300 °C превышает 6,2 масс.% (время гидрирования составляло 10 минут). Исследование, проведенное Ли В. и др. [119] также подтвердило подобные результаты.

Таким образом, множество исследований подтверждают положительное влияние углеродных нанотрубок на гидрид магния, и композит на их основе рассматривается как перспективный материал-накопитель водорода. Тем не менее, имеются нерешенные вопросы, связанные определением механизмов влияния УНТ и углерода на сорбционные и

десорбционные свойства Mg/MgH_2 , а также циклической стабильностью данного композитного материала.

1.4 Способы усовершенствования тепло- и массопереноса в металлгидридных системах хранения и очистки водорода

К проблемам металлгидридных систем хранения и очистки водорода относятся: 1) реакция гидрирования, протекающая с большим тепловым эффектом на границе газ-твердое тело; 2) низкая эффективная теплопроводность материала-накопителя водорода, препятствующая интенсивному отводу (подводу) тепла при сорбции (десорбции) водорода; 3) значительная зависимость равновесного давления от температуры частиц сплава.

Один из основных недостатков существующих металлгидридных реакторов и компрессоров связан с низкими скоростями гидрирования и дегидрирования, которые частично ограничиваются термическими свойствами. Неправильная форма частиц приводит к дополнительному тепловому (контактному) сопротивлению между собой, а также между стенкой реактора и гидридом. В активированном состоянии материалы-аккумуляторы водорода представляют собой мелкодисперсные порошки с размером частиц 1–10 мкм, обладающие относительно низкой эффективной теплопроводностью в диапазоне 0,1–1 Вт в зависимости от давления и концентрации водорода [32]. Неправильная форма частиц и неравномерная плотность металлгидридной засыпки еще больше снижают эффективную теплопроводность при низком давлении водорода. По этой причине плохая теплопередача через слои металлгидридной засыпки обычно является одной из основных проблем, которую необходимо решать в металлгидридных реакторах.

Помимо низкой теплопередачи в металлгидридной засыпке, из-за большого локального теплового эффекта реакции сорбции/десорбции водорода (около 20–80 кДж/моль H_2) материалом-накопителем водорода повышение температуры может быть настолько большим, что процесс прекращается. Это явление называется кризисом тепломассопереноса и характеризуется резким снижением расхода водорода на входе в металлгидридном реакторе, что приводит к снижению скорости зарядки/разрядки [20, 21]. В случае высокочастотных металлгидридных систем, требующих высокую рабочую температуру, частицы порошка гидрида могут спекаться и терять способность накапливать водород. В то же время, многие материалы-накопители водорода требуют нагрева до температуры, определяемой химической термодинамикой, чтобы активировать процесс сорбции/десорбции. Без достаточного подведения тепла выделение/поглощение водорода прекратится из-за более низкой температуры в слоях металлгидридной засыпки. В связи с этим разработка эффективной системы подвода и отвода тепла в металлгидридных реакторах является актуальной задачей.

В целом, исключая использование материалов с фазовым переходом, существует два пути улучшения теплообмена в металлгидридных системах хранения водорода: изменение теплофизических свойств металлгидридного слоя с целью повышения их эффективной теплопроводности путем, например, смешивания и/или прессования порошка металлгидрида с терморасширенным графитом, углеродными наноматериалами или порошками металлов с высокой теплопроводностью; или введение в металлгидридный реактор дополнительных теплообменных поверхностей (ребер из алюминия или меди, добавление нескольких трубок и каналов для протекания теплоносителя, утончение слоев поглощающего водород материала для обеспечения более высокой площади контакта порошка и др.).

Эффективная теплопроводность металлгидридной засыпки сильно зависит от теплового контактного сопротивления между частицами. Прессование частиц порошка друг к другу с образованием компактов увеличивает площадь контакта и эффективную теплопроводность. Однако, несмотря на такой положительный эффект, слишком сильное прессование приводит к значительному снижению водородсорбционных свойств металлгидридной засыпки [154]. Тем не менее компакты достаточно часто используются в исследованиях, так как неплотно упакованные металлгидридные засыпки имеют гораздо меньшую эффективность теплообмена. Метод прессования в компакты был впервые предложен Ронном М. и др. с алюминиевым порошком [155, 156], Кимом К. Ж. и др. с порошком меди и олова [157, 158] и Кляйном Х.П. и др. с терморасширенным графитом [159, 160].

Другим изученным методом увеличения теплопередачи в металлгидридной засыпке является введение твердых неупорядоченных матриц. Чаще всего в этой роли используют пенометаллы. Пенометаллы характеризуются большой площадью поверхности при небольшом занимаемом объеме, низкой плотностью при пористости более 90–95% и хорошей теплопроводностью более 100 Вт/м²К. Высокая прочность структуры также является одной из основных характеристик, которые делают эти решения хорошими вариантами для увеличения эффективной теплопроводности металлгидридной засыпки. Наиболее распространенным материалом является пеноалюминий, который сочетает в себе легкость и высокую теплопроводность [161–163].

Суда С. и др. [164] исследовали характеристики металлгидридной засыпки с пеноалюминием. Авторами установлено, что теплопередача в металлгидридной засыпке увеличилась в 10 раз при добавлении пеноалюминия, и составила 5–7 Вт/м²К. Также было показано, что алюминиевая пенометаллическая матрица может предотвратить агломерацию и неравномерное распределение порошка металлгидрида. Лоуренсель Ф. и др. [163] исследовали металлгидридный реактор с пеноалюминием на основе своей 1D-модели. Авторы пришли к выводу, что реактор без теплообменника должен иметь малый диаметр (менее 8 мм) для

обеспечения быстрой реакции сорбции/десорбции. Однако, если реактор с металлогидридной засыпкой оснащен матрицей из пеноалюминия, этот предел может быть расширен до диаметра 60 мм. Авторы также обнаружили, что пенометалл с размером пор менее 20 на дюйм неэффективна из-за плохой теплопередачи. Эти результаты были подтверждены Меллули С. и др. [165], которые рассматривали двумерную математическую модель металлогидридного реактора с различными пенометаллами, включая пеноцинк, пеномедь и пеноалюминий. Согласно полученным результатам, наиболее эффективным из рассматриваемых материалов является пеноалюминий. Влияние объемной доли пенометалла на время гидрирования рассмотрено в работах Тсай М.Л. и Янг Т.С. [166], Ванг Х. и др. [167], а также Ферех С. и др. [168]. Было показано, что добавление 10 об. % пеноалюминия позволяет LaNi_5 достигнуть максимальной емкости по водороду при времени заполнения всего около 3 минут. Подобные пенометаллические матрицы могут быть эффективны и при добавлении к материалам-накопителям на основе гидрида магния. В таблице 4 представлена краткая сводная информация методов модификации металлогидридной засыпки подобными способами.

Несмотря на значительное улучшение эффективной проводимости, использование пенометаллов приводит к снижению емкости, затрудняет диффузию водорода в металлогидридной засыпке, ослабляет процесс массопереноса. В связи с этим рассматриваются альтернативные решения, включая использование охлаждающих трубок, ребер и внешних кожухов. Использование теплообменников является наиболее перспективным выбором, однако сопутствующие свойства и влияние на теплопроводность в металлогидридном слое определяются их конструкцией.

Охлаждающие трубки предназначены для циркуляции в них теплоносителя, который забирает или подводит тепло во время реакций сорбции и десорбции. Многие исследования сосредоточены на оптимизации количества трубок, необходимых для эффективного контроля температуры внутри металлогидридного реактора. В научной литературе при проектировании металлогидридных реакторов рассматриваются прямые [181, 182], U-образные [183, 184], а также спиральные трубки [185–187]. В целом можно заключить, что использование спиральных трубок увеличивает коэффициент теплопередачи более значительно, чем прямые трубки аналогичного диаметра при сопоставимой стоимости и сроком службы. Однако на прямые трубки могут быть легко установлены металлические ребра, увеличивающие эффективность теплообмена. Теплообменные трубки для металлогидридного реактора были исследованы Меллули С. и др. [188]. Авторы рассмотрели влияние таких важных параметров, как температура теплоносителя, поток и давление водорода, а также объем металлогидридного реактора, и обнаружили, что время зарядки/разрядки металлогидридных реакторов

цилиндрической формы значительно сокращается при использовании спирального теплообменника.

Таблица 4 – Методы модификации металлогидридной засыпки систем хранения

Материал для хранения водорода	Тип модификации засыпки	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Источник
$MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$	Пеноалюминий	6,9	[163]
$MmNi_{4,46}Al_{0,54}$	Матрица из медной проволоки	0,5–2,5	[169]
$LaNi_{4,85}Sn_{0,15}$	Хлопья терморасширенного графита	19,5	[159]
$LaNi_5$	Компактирование с пеноалюминием	12,3	[170]
$LaNi_5$	Инкапсуляция медью	3,5	[171]
$LaNi_{4,75}Al_{0,25}$	Покрытие медью	1,78–4,3	[172]
$LaNi_5$	Пеноалюминий	$\leq 10,0$	[163]
$LaNi_5$	Покрытие медью	6,0–9,0	[173]
$LaNi_5$	Инкапсуляция медью	5,0	[174]
$LaNi_5$	Покрытие медью	2,17–6,6	[175]
$Ca_{0,6}Mm_{0,4}Ni_5$	Покрытие медью	0,8–2,8	[175]
$Mg_{90}Ni_{10}$	Таблетированные композиты материал-графит	$> 10,0$	[176]
Hydralloy® C5-based MHC	Компакты материал-терморасширенный графит	$\sim 10-15$	[177]
$La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_5$	Графитовые хлопья	4,7	[178]
$La_{0,8}Ce_{0,2}Ni_5$	Графитовые хлопья с медной проволокой	6,8	[178]
$La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_5$	Компакты материал-терморасширенный графит	8,1	[179]

MgH ₂	Компакты материал-терморасширенный графит	1,0–4,2	[180]
------------------	---	---------	-------

Позднее Меллоли С. и др. в работе [189] провели симуляцию трех металлгидридных реакторов с разными теплообменниками. Авторы провели моделирование и сравнили реактор со спирально-трубчатым теплообменником, рассмотренным в их предыдущей работе, а также с двумя другими конфигурациями, включая конструкцию с кожухом для теплоносителя и объединенную конфигурацию с обоими теплообменниками. Результаты моделирования показали, что комбинация обоих теплообменников привела к сокращению времени зарядки на 30 % по сравнению с реактором с одним лишь кожухом. При этом конфигурация со спиральным теплообменником показывает лучшие результаты по сравнению с внешним теплообменником в виде кожуха.

Ванг Х. и др. в работе [190] с помощью методов численного моделирования изучали нестационарный тепло- и массоперенос в цилиндрическом металлгидридном реакторе, оснащенном охлаждающей трубой со спиральной трубкой. Авторы также предложили использовать пеноалюминий для улучшения теплопередачи в металлгидридной засыпке. Результаты показали, что оптимальным является добавление 5% пеноалюминия. Авторы также указывают на то, что коэффициент конвекции в охлаждающей трубе, равный 1000 Вт/м²К, достаточен для достижения насыщения металлгидридной засыпки за 3 минуты.

Сехар Б. С. и др. [191] изучали характеристики теплопередачи в цилиндрических металлгидридных реакторах с засыпкой MmNi_{4,6}Al_{0,4}. Авторы обнаружили, что динамика поглощения водорода улучшается в следующем порядке: прямая трубка < внешнее охлаждение без ребер < спиральная трубка ≈ внешнее охлаждение/поперечные ребра. Это свидетельствует о преимуществе внешнего охлаждения для металлгидридного реактора исследуемой геометрии и размеров, выбранных авторами.

Аналогичное сравнение с прямой и спиральной тепловыми трубками было проведено Ву З. и др. [192] для металлгидридного реактора с засыпкой гидроксида магния. В созданной математической модели было проведено сравнение характеристик тепло- и массопереноса в процессе десорбции водорода для конфигурации, оснащенной прямой трубкой, ребренной трубкой и спиральной трубкой. Результаты моделирования показали, что оснащение реактора спиральной трубкой оказывает более существенное влияние на процесс тепломассопереноса за счет вторичной циркуляции теплоносителя. Добавление ребер к прямой трубке привело к более высокой скорости десорбции, однако спиральная трубка оказалась более предпочтительным выбором. Позже Ву З. и др. [193] продемонстрировали значительное улучшение характеристик десорбции за счет включения теплообменника со спиральной тепловой трубкой в реактор на

основе гидрида металла со слоем Mg_2Ni . Таким образом было показано, что металлгидридные реакторы, оснащенные спиральными трубками, демонстрируют более значительную эффективность, сокращая время зарядки металлгидридного реактора на 20–50%. Однако было замечено, что температура металлгидридной засыпки в центральной части спиральной трубки все еще остается слишком высокой, что препятствует протеканию реакции поглощения водорода из-за низкого коэффициента теплопроводности порошка гидрида металла.

Тонг Л. и др. [194] рассмотрели металлгидридный реактор с засыпкой $LaNi_5$, оснащенный теплообменниками в виде прямой или спиральной трубкой, а также их комбинациями. Авторы обнаружили, что при добавлении спиральной трубки реактор показывает лучшую эффективность, чем при добавлении прямой трубки. Результаты моделирования показали, что комбинация двух теплообменников в виде спиральных трубок является наиболее эффективным методом из представленных в исследовании данных авторов. Металлогидридный реактор без теплообменника, с прямой и спиральной трубкой затрачивают 1531 с., 1012 с. и 419 с. соответственно до достижения 90% насыщения от максимального значения емкости по водороду. В целом скорость абсорбции водорода увеличивается при установке теплообменника в следующем порядке: прямая трубка < спиральная трубка < комбинация спиральной и прямой трубки < комбинация двух спиральных трубок.

Ванг Д. и др. [195] провели сравнение различных конструкций трубок и предложили концепцию радиальной трубки (рисунок 9). Авторы обнаружили, что использование сужающейся-расходящейся трубки приводит к небольшому улучшению производительности по сравнению с прямой трубкой.

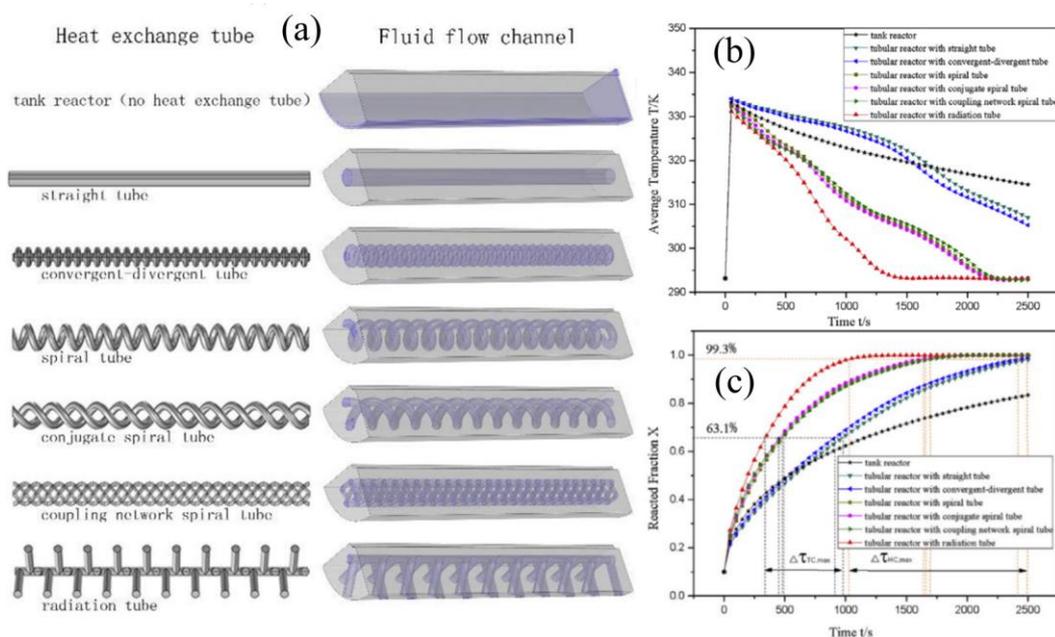


Рисунок 9 – Различные конструкции теплообменников (а) и их влияние на среднюю температуру (б) и прореагировавшую фракцию металлгидридной засыпки (в) [195]

В то же время спиральные трубки оказывают более сильное влияние на температуру металлгидридной засыпки, однако разница между сужающейся-расходящейся трубкой не особо заметна. Радиальная трубка характеризуется наилучшими показателями, позволяя сократить время реакции сорбции водорода на 52% и 37% по сравнению с прямой трубкой и спиральной трубкой, соответственно. Основываясь на этих результатах, авторы оптимизировали параметры трубки и предложили концепцию двух теплообменников.

В рамках исследований, связанных с оптимизацией геометрии теплообменников, также могут быть использованы U-образные трубки. Бай К. С. и др. [184] в своей работе продемонстрировали, что время зарядки для модели металлгидридного реактора с U-образной трубкой составило 1200 секунд, в то время как для модели с одной прямой ребристой трубкой – 2800 секунд. С учетом данного факта, авторы разработали более совершенную конструкцию теплообменника с оребрением и внешним теплообменником, что позволило сократить время достижения 90% насыщения водородом на 57% и 82% по сравнению с реактором с одной прямой оребренной трубкой и реактором с теплообменником в виде двух U-образных оребренных трубок, соответственно.

Сингх А. и др. [196] и Махмуди Ф. и др. [197] также предложили использовать теплообменник в виде U-образной трубки с ребрами. В их исследованиях было показано, что U-образная трубка с ребрами способна эффективно отводить тепло в процессе сорбции водорода металлгидридной засыпкой. Кроме того, было обнаружено, что увеличение диаметра трубок улучшает характеристики теплопередачи, в особенности на последних стадиях реакции.

Использование внутренних или внешних ребер также является одним из самых распространенных методов улучшения теплопроводности в металлгидридной засыпке. Внешние ребра используются для обеспечения естественной конвекции. Очевидно, что внешнее оребрение не показало явного преимущества в теплопередаче по сравнению с охлаждающими трубками, а также внутренними ребрами. Обычно внутренние ребра представляют собой продольные пластины или поперечные диски из металлов с высокой теплопроводностью, применяющиеся в сочетании с тепловыми трубками. Это решение не только значительно увеличивает площадь теплопередачи и разделяет металлгидридную засыпку на отдельные домены, но и обеспечивает лучшую локальную теплопроводность. Ребра могут быть разной формы и располагаться по-разному в металлгидридном реакторе цилиндрической формы, что позволяет исследователям проектировать огромное количество различных конфигураций.

Аскри Ф.и др. [198] предложили конструкцию реактора с внешним оребрением, а также внутренний теплообменник, представляющий собой прямую тепловую трубку с ребрами. Авторы обнаружили, что время, необходимое для достижения 90% насыщения водородом,

сокращается почти на 80% по сравнению с реактором без внешнего оребрения и теплообменника. Авторы отмечают, что внешние ребра обеспечивают лучшую теплопередачу в металлгидридной засыпке по сравнению со стандартной конструкцией металлгидридного реактора. Однако, по сравнению с внутренним теплообменником, влияние внешних ребер на производительность металлгидридного реактора было менее значительным. В работе Каплан Й. [199] также рассматривался металлгидридный реактор с внешними ребрами. Данная конфигурация сравнивалась с металлгидридным реактором без теплообменника, а также реактором с внешним кожухом, в котором циркулировала охлаждающая жидкость. Среди рассмотренных реакторов наилучшие результаты по времени зарядки и средней температуры металлгидридной засыпки дает реактор, снабженный внешним кожухом. Тем не менее, наличие внешних ребер также позволяет улучшить тепломассоперенос в металлгидридной засыпке.

Добавление внутренних ребер является более распространенным решением из-за большей эффективности по сравнению со внешними. Манай М. С. и др. [200] провели исследование динамики реакций сорбции и десорбции для четырех различных конфигураций металлгидридной засыпки (рисунок 10). В качестве материала для хранения водорода использовался сплав Ti-Mn. Авторы разработали численную модель для моделирования скорости теплообмена и реакций сорбции/десорбции водорода.

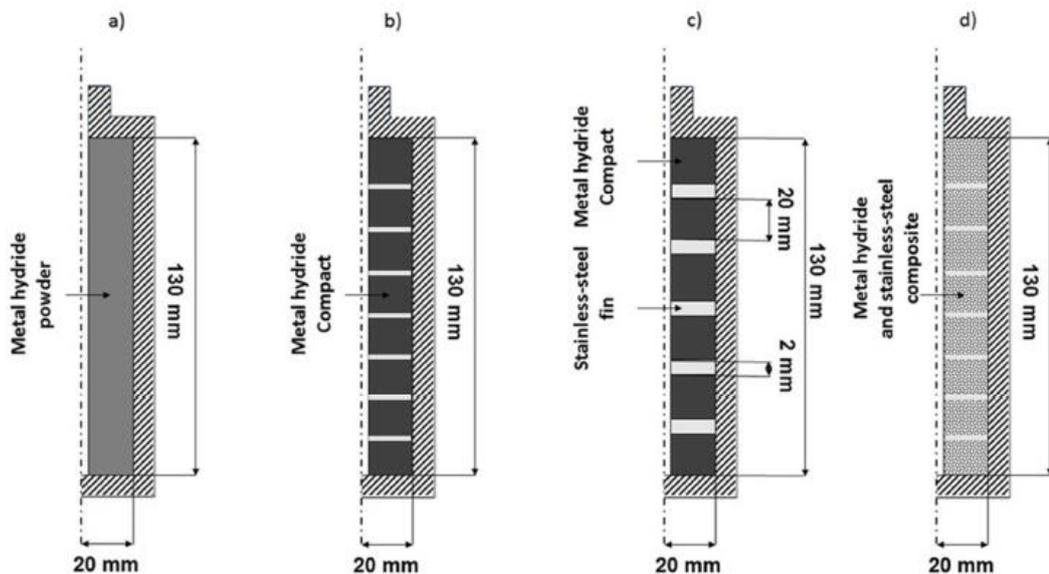


Рисунок 10 – Схематическая диаграмма различных конфигураций металлгидридной засыпки: (а) – Засыпка Ti-Mn (1-я конфигурация), (б) компакты из сплава Ti-Mn (2-я конфигурация), (в) чередующиеся ребра из нержавеющей стали и компактов из сплава Ti-Mn (3-я конфигурация) и (г) компакты на основе смеси порошков нержавеющей стали и сплава Ti-Mn (4-я конфигурация)

По результатам анализа, 3-я и 4-я конфигурации (рисунок 10 в, г) обеспечили лучшую эффективность теплопередачи, скорость абсорбции и десорбции, а также повышенную плотность хранения водорода. Авторы отмечают, что 3-я конфигурация давала бы дополнительное преимущество за счет простоты и удешевления процесса изготовления.

Комбинация внешнего и внутреннего ребер использовалась в модели металлгидридного реактора, предложенной Ньямси С.Н. и др. [201]. Авторы провели численное исследование характеристик металлгидридного реактора цилиндрической формы, заполненного 300 г измельченного $Mg_{90}Ti_{10} + 5 \text{ масс.}\% \text{ C}$. Используя предложенный ребристый теплообменник без тепловых трубок, авторы достигли номинальной выходной мощности от 100 до 250 Вт при почти постоянном выходе водорода.

Во многих работах представлены разветвленные структуры и ребра с большим количеством отверстий. Преимуществом таких сложных конфигураций является большая площадь контакта с порошком металлгидрида, а также меньший вес и занимаемый объем. Сочетание пластинчатых ребер с охлаждающими трубками предложено в работе Гканас Е. И. и др. [202]. Авторами проведено параметрическое исследование системы на основе $MmNi_{4,6}Al_{0,4}$, в которой варьировались толщина и количество ребер, а также коэффициент теплоотдачи. Авторы установили, что оптимальное количество ребер для реактора с 13 кг порошка гидрида металла равно 65, а оптимальная толщина ребер составляет от 5 до 8 мм.

Афзал М. и Шарма П. [203, 204] при помощи методов численного моделирования исследовали металлгидридный реактор, содержащий около 50 кг $La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_5$. Был выбран размер реактора с внутренним и внешним диаметром 154,06 мм и 168,28 мм, соответственно. В качестве теплопередающих поверхностей были выбраны ребра в виде гексагональных структур. Отмечено, что общая производительность металлгидридного реактора была выше при расположении гексагональных теплопередающих поверхностей на расстоянии 3 см друг от друга. При дальнейшем уменьшении расстояния между данными структурами улучшение скорости реакции было незначительным. По результатам моделирования, которые показали 30% улучшение скорости реакции сорбции водорода, авторы также определили оптимальную толщину (0,9795 см) и длину (2,7438 см) гексагональных теплообменных поверхностей.

Сингх А. и др. [196, 205] предложили использовать медные диски с большим количеством отверстий для улучшения теплопередачи в металлгидридной засыпке (рисунок 11). Авторы рассмотрели четыре конфигурации с разным количеством отверстий, но одинаковой площадью теплопередающих поверхностей.

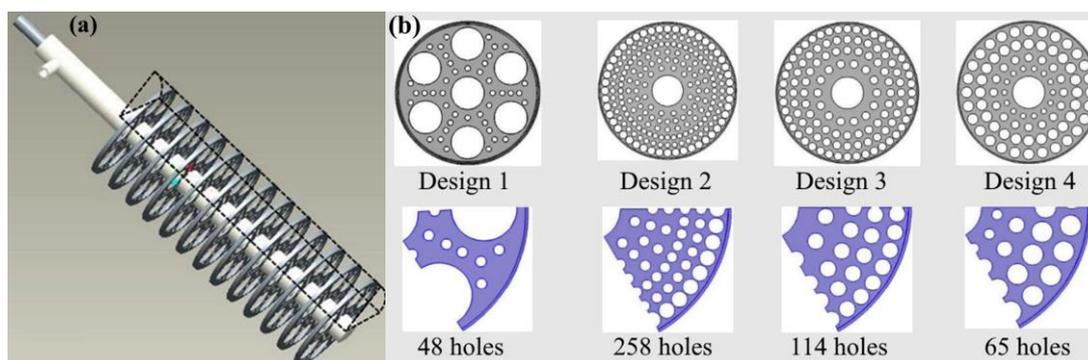


Рисунок 11 – Теплообменник (а) и различные конструкции медных ребер (б), предложенные Сингх А. и др. [205]

После проведения численного моделирования авторы обнаружили, что время зарядки 10 г водорода составляет 614 с, 560 с, 582 с и 604 с для конструкции 1, конструкции 2, конструкции 3 и конструкции 4 соответственно (рисунок 11 б). Авторы также обнаружили, что давление подачи и температура охлаждающей жидкости оказывали более существенное влияние на характеристики металлгидридного слоя.

В другой своей работе авторы проанализировали влияние количества ребер и их толщины. Для анализируемого реактора увеличение числа ребер с 4 до 13 приводит к сокращению времени поглощения 12 г водорода с 1180 с до 610 с. Увеличение толщины ребер также положительно сказывается на времени реакции. Сингх А. и др. [196] также продемонстрировали, что ребра большего радиуса, а также большей толщины могут значительно улучшить теплопроводность. Такие же выводы о влиянии количества и толщины поперечных ребер были сделаны и в работах Гаррисон С.Л. и др. [206], Ма Ж. и др. [207] и Ньямси С. Н. и др. [208]. Однако авторы так же утверждают, что перфорация ребер оказывает минимальное влияние на температуру металлгидридной засыпки и время поглощения водорода. В таблицу 5 занесены основные результаты исследований, полученные в работах других авторов.

Анализируя приведенную таблицу, можно сделать вывод, что добавление ребер крайне положительно влияет на скорость реакции и температуру металлгидридной засыпки. Очевидно, что увеличение количества ребер и их толщины приводит к большему ускорению процесса поглощения водорода за счет увеличения площади поверхности ребер и уменьшения толщины засыпки между ребрами. Однако, поскольку увеличение количества ребер и их толщины приводит к уменьшению объема порошка гидрида, исследователи оптимизируют конструкции теплообменников для конкретных металлгидридных реакторов. Так, толщина ребер должна быть хорошо рассчитана с учетом точных геометрических размерах конкретного металлгидридного реактора.

Таблица 5 – Конструкции теплообменников для системы хранения водорода

Материал-накопитель водорода	Конструктивные особенности теплообменника	Характеристики системы хранения водорода	Источник
$MmNi_{4,6}Al_{0,4}$	Комбинация охлаждающих трубок с ребрами; ребра с пятью отверстиями.	Оптимальное количество ребер – 60, толщина ребер 5–8 мм. Значение коэффициента теплопередачи около 2000–5000 Вт/(м ² К).	[202]
$La_{0,9}Ce_{0,1}Ni_5$	Ребра в виде шестиугольников	Повышает скорость десорбции на 20%, температура засыпки увеличивается с 313 К до 323 К. Улучшает способность металлогидридной засыпки сорбировать водород более чем на 30%.	[203, 204]
$LaNi_5$	Медные ребра с перфорацией; диаметр ребра – 52 мм, толщина ребра – 0,5 мм.	Время зарядки 10 г водорода составляет: 614 с (Исполнение 1), 560 с (Исполнение 2), 582 с (Исполнение 3) и 604 с (Исполнение 4).	[205]
$LaNi_5$	Две U-образные трубки и медные ребра с перфорацией; диаметр ребра – 61 мм.	Требуемое время зарядки составило около 610 секунд для емкости хранения 12 г (1,2% масс.).	[196]
Комплексный гидрид аланата натрия	Поперечные и продольные ребра	Параметры оптимальной конструкции (поперечное ребро): внутренний диаметр охлаждающей трубы: 0,085 дюйма, толщина охлаждающей трубы: 0,020 дюйма, длина охлаждающего ребра: 0,290 дюйма, толщина охлаждающего ребра: 0,004 дюйма. Параметры оптимальной конструкции (продольное ребро): внутренний диаметр охлаждающей трубы 0,100 дюйма, толщина охлаждающей трубы 0,020 дюйма, длина охлаждающего ребра 0,340 дюйма, толщина охлаждающего ребра 0,004 дюйма.	[206]
$LaNi_5$	Две конструкции: изначальная конструкция с длиной ребра 7,8 мм и оптимизированная конструкция с длиной ребра 15 мм.	Время зарядки водородом ~ 600 секунд при использовании оптимизированной конструкции; Увеличение диаметра охлаждающей трубки может сократить время зарядки водорода примерно на 25 %.	[208]
Система на основе $LaNi_5$	Цилиндрический реактор (OD 88,9 мм) со встроенными коническими	Конические ребра обеспечивают улучшенную теплопередачу. Конструкция с 19 ребрами + 6 тепловых трубок требует 290 и 375 секунд для	[209]

	медными ребрами и охлаждающими трубками (1/4", SS 316); 10, 13 и 19 медных ребер с 2, 4 и 6 медными охлаждающими трубками.	достижения уровня насыщения водородом в 80% и 90%.	
Нанокompозит (MgH ₂ +V ₂ O ₅)	Кольцевые полые усечено-конические ребра (сталь 316L). Общая длина металлгидридного реактора 0,64 м, радиус для всех конструкций 0,12 м.	Оптимальная конструкция: центральная тепловая трубка и несколько кожухов, предназначенных для металлгидридной засыпки и теплоносителя. Время, затраченное на реакцию сорбции, составило 15000 секунд, значение гравиметрической мощности эксергетического выхода – 1,23 Вт/кг и значение эксергетического выхода – 0,028 кВт.	[210]
LaNi ₅	Поперечные ребра	Ребра занимают около 4,6% объема реактора, повышая скорость сорбции и десорбции водорода в 2,07 и 1,92 раза.	[211]
Ti _{1,1} CrMn	Прототип длиной 260,3 мм с алюминиевыми ребрами.	Реактор способен хранить 2,65 кг порошка гидроксида металла. Конструкция теплообменника занимает 29% объема металлгидридного реактора. Металлогидридная засыпка достигает 90% своей максимальной емкости по водороду через 300 с.	[212]
La _{0,9} Ce _{0,1} Ni ₅	Медные внутренние продольные ребра и наружный кожух для протекания воды. Реактор длиной 163 мм и диаметром 33 мм.	Оптимальная конструкция: 12 ребер, длина ребра 12 мм, толщина ребра 2 мм. Сокращение общего времени реакции сорбции почти на 500 секунд; снижение повышения средней температуры металлгидридной засыпки на 22,3 К в процессе абсорбции; снижение средней температуры металлгидридной засыпки на 6,8 К в процессе десорбции.	[213]
NaAlH ₄ + 2% TiCl ₃ 1/3AlCl ₃ + 0,5%FeCl ₃	Реактор содержит семь оребренных труб, расположенных на равном расстоянии друг от друга в конфигурации, представляющей собой треугольную решетку.	Увеличение скорости зарядки водорода на 41% через 720 секунд процесса сорбции.	[214]
MmNi _{4,6} Al _{0,4}	Три различных конфигурации ребер: продольные, поперечные и	Реактор весом 0,5 кг может десорбировать водород со скоростью 2,27 ppm в течение 2000 секунд.	[215]

	спиральные ребра.		
MOF-5	Продольная гексагональная алюминиевая структура.	Предлагаемая система способна десорбировать весь водород в течение 500 секунд; работает в криогенных условиях и имеют номинальную мощность нагрева 100 Вт.	[216]
TiCl ₃ с каталитической добавкой NaAlH ₄	Гексагональная структура	При оптимальном соотношении длины и толщины система весит 1,2 кг, металлгидридная засыпка способна поглощать 0,01 кг водорода за 10 минут.	[217]
LaNi ₅	Конфигурации с прямыми ребрами, веерообразными ребрами и ребрами обратного веера.	Уменьшение времени реакции сорбции на 25% при добавлении теплообменника. Оптимальным является применение прямых продольных ребер.	[218]
LaNi ₅	Древовидные, топологически-оптимизированные продольные ребра.	По сравнению с реактором с радиальными ребрами, время поглощения водорода для достижения 90% насыщения сокращается почти на 20,7% для оптимизированного реактора с древовидными ребрами. Для теплопроводности металлгидридной засыпки в 1,1 Вт/(мК), 3 Вт/(мК) и 5 Вт/(мК) время зарядки для достижения средней температуры слоя 300 К составляет 1645 секунд, 1434 секунды и 1355 секунд соответственно.	[219]
LaNi ₅	Биологически вдохновленные (жилки листьев) ребра.	Оптимизированная конструкция с углом наклона 7° и четырьмя киями потребовала 57 секунд для достижения 90% насыщения металлгидридной засыпки водородом способности и сокращения времени абсорбции на 73% по сравнению с теплообменником с продольными ребрами.	[220]
LaNi ₅	Медные ребра в виде стержней и теплообменные трубки.	Общее время абсорбции составило 636 секунд с максимальной емкостью хранения 1,4 масс % (при давлении подачи газа H ₂ 15 бар, температуре теплоносителя 298 К, и расходе водорода 6,75 л/мин).	[221]

Перспективной конфигурацией ребер являются предложенные Визариа М. и др. [212] с оптимизированными по геометрии поперечными ребрами, Чандра и др. [209] с коническими ребрами, Кешари В. и Майя М.П. [221] со сложными ребрами в виде штифтов, которые обеспечивают больше места для порошка гидрида металла, а также Бай К.С. и др. [219] и Кришна К.В. и др. [220] с хорошо оптимизированными биоинспирированными ребрами. Продольные ребра также являются хорошим альтернативным решением поперечным. Было показано, что прямые ребра имеют преимущества с точки зрения простоты изготовления и

эффективности по сравнению с ребрами с уменьшающейся толщиной в основании или на конце ребра [218]. В то же время крайне перспективным решением могут являться топологически-оптимизированные ребра, изготовленные методами аддитивного производства.

1.5 Выводы

Анализ результатов исследования свойств материалов на основе гидрида магния, а также способов усовершенствования тепло- и массопереноса в металлогидридных системах хранения/очистки водорода показал, что:

1. Гидриду магния присуща невыдающаяся кинетика реакции сорбции/десорбции и крайне высокая рабочая температура около (300 – 400) °С. В связи с этим большинство добавок к Mg/MgH₂ направлены на решения данных проблем. Различные металлические катализаторы позволяют температуру до приемлемого уровня как за счет формирования новых путей диффузии водорода в объем и из объема материала, так и благодаря их каталитического воздействия [93, 94, 108, 110, 112, 115], однако это достигается либо за счет сильного снижения максимальной емкости и/или циклической стабильности, либо за счет ухудшения кинетики, либо при помощи использования достаточно дорогих и редких материалов.

2. Углеродные нанотрубки являются одними из перспективных добавок к Mg/MgH₂, которая позволяет снизить температуру и ускорить процессы сорбции и десорбции водорода. При этом общего мнения о механизмах влияния углеродных нанотрубок на водородсорбционные и десорбционные свойства Mg/MgH₂ не сформировано.

3. Для улучшения тепло- и массопереноса эффективной стратегией является установка внутренних теплопередающих поверхностей (ребер) в объем металлогидридных реакторов. Из-за большого разнообразия геометрий теплообменников, для конкретных систем хранения и очистки водорода проводится подбор определенных параметров, в основном, при помощи методов численного моделирования. В целом, количество теплопередающих поверхностей (ребер) и их толщина значительно влияют на теплопроводность металлогидридной засыпки, в то время как форма (количество отверстий) оказывает меньшее влияние на теплопроводность, однако позволяет достигнуть лучшего соотношения объемов порошка металлогидрида и теплообменника.

В связи с этим большой интерес представляет изучение водородсорбционных и десорбционных свойств композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, а также оценка изменений дефектной структуры твердых тел в процессе термостимулированной десорбции водорода для выявления основных механизмов взаимодействия данного композита с водородом.

Глава 2. Материалы и методы исследования

В данной главе рассмотрены основные установки, использованные в представленной работе. Все процедуры подготовки образцов, включая распаковку, загрузку в размольные стаканы, распределение порошка в различные емкости и помещение образцов в эксикатор для дальнейших исследований проводились в перчаточном боксе СПЕКС ГБ 02М в атмосфере очищенного аргона (99,999 %), который содержит менее 1 ppm водяного пара и 1 ppm кислорода, минимизируя загрязнение материалов. Получение гидрида магния для синтеза композитов производилось на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller методом газофазного наводороживания. Получение спектров термостимулированной десорбции композитов также осуществлялось на данном комплексе со встроенным квадрупольным масс-спектрометром RGA100. Структурно-фазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-7000S, морфология определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установке STA 449 F3 Jupiter. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) проводилась на микроскопе CM 12. Изучение фазовых переходов в композите магния при дегидрировании проводилось *in situ* в процессе термостимулированной десорбции в газовом потоке в специализированной лаборатории «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН.

Для получения композита был использован порошок магния МПФ-4 высокой чистоты 99,2 % с размером частиц 50–300 мкм, а также одностенные углеродные нанотрубки (содержание нанотрубок ≥ 75 масс.%) TuballTM компании «OCSiAl» с наружным диаметром $1,6 \pm 0,4$ нм и содержанием менее 12 масс.% примесей (Fe).

2.1 Наводороживание магния, определение температуры выхода водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller

Специальный автоматизированный комплекс Gas Reaction Controller (GRC) основан на одном из волюметрических методов для определения сорбционных свойств твердотельных материалов – методе Сивертса. Установка может работать как в ручном, так и в автоматическом режиме по заданной программе. Основные компоненты автоматизированного комплекса GRC указаны на рисунке 12.

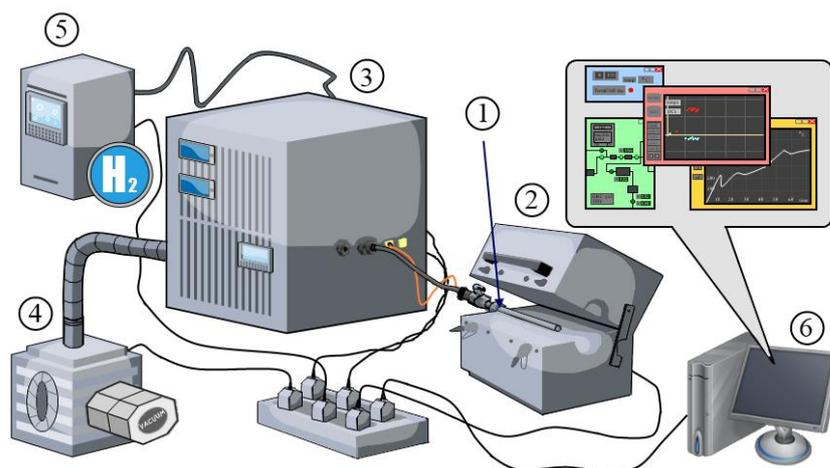


Рисунок 12 – Компоненты автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller

Процедура наводороживания заключается в следующем. Образец помещается в камеру 1, которая затем устанавливается в печи 2 и подсоединяется к комплексу GRC 3. Затем, из камеры производится откачка воздуха при помощи вакуумной станции 4, после чего данная камера нагревается до определенной температуры, при которой будет проводиться газофазное наводороживание. По достижению заданной температуры, в камеру напускается водород до давления, необходимого для наводороживания, из емкости с водородом 5. Падение давления, связанное с поглощением водорода образцом в камере, фиксируется при помощи персонального компьютера 6.

Температура выхода водорода определяется путем проведения экспериментов по термодесорбционной спектроскопии при помощи встроенного в автоматизированный комплекс GRC масс-спектрометра RGA100. Это дает возможность получать спектры термостимулированной десорбции после насыщения образцов водородом без извлечения образца из вакуумной среды. Для этого образец помещается в реакционную камеру, которая затем закрепляется и вакуумируется. После удаления из камеры атмосферы осуществляется линейный нагрев до температуры, при которой будет происходить выход водорода из композита. В процессе линейного нагрева водород и другие присутствующие в образце и на стенках камеры газы десорбируются и отслеживаются масс-спектрометром. После завершения эксперимента образец охлаждается и затем может быть извлечен из камеры или насыщен водородом повторно. За один цикл производилось наводороживание 3 г композита.

2.2 Механоактивация магния и синтез композитов с помощью планетарной шаровой мельницы АГО-2

Для получения композитной системы MgH_2 -ОУНТ определенного состава использовалась планетарная шаровая мельница АГО-2, обладающая такими преимуществами, как

универсальность при измельчении различных материалов, простота конструкции и широкий диапазон скорости вращения барабана и скорости измельчения.

Планетарная мельница АГО-2 предназначена для тонкого и сверхтонкого измельчения неорганических, твердых и сверхтвердых материалов, а также механохимического активирования неорганических материалов. Измельчение в данной мельнице приводит к разрушению оксидной пленки на поверхности частиц магния (механоактивация), а также разрушению и внедрению УНТ в частицы порошка.

Работа планетарной мельницы АГО-2 происходит следующим образом. От электродвигателя мощностью 2,2 кВт посредством клиноременной передачи приводится во вращение привод (водило), который раскручивает барабаны относительно центральной оси. Вращение двух барабанов в противоположном направлении осуществляется за счет прижатия стенок размольных стаканов о корпус емкости для загрузки. В результате возникает определенное движение мелющих тел (шаров) и материала внутри рабочего барабана. Находящиеся на дне барабана мелющие тела при его вращении поднимаются по его внутренним стенкам на некоторую высоту, что обусловлено фрикционным эффектом, после чего каскадом падают вниз, создавая ударный эффект. В итоге материал непрерывно подвергается фрикционному и ударному воздействиям, что вызывает процессы измельчения, гомогенизации и активации исходных компонентов. Объем одного барабана составляет 150 мл. Частота вращения барабана может варьироваться от 5 до 36 Гц. Параметры измельчения для планетарной мельницы АГО-2 задаются на сенсорной панели.

Планетарная мельница АГО-2 также имеет ряд особенностей, выделяющих ее как одну из наиболее подходящих для механосинтеза и получения композитных систем. К таким особенностям можно отнести высокую энергоемкость, возможность программного задания режима работы, варьирование скорости вращения водила в широком диапазоне значений, плавность пуска и остановки, а также наличие системы жидкостного охлаждения, предотвращающая перегрев барабанов и загружаемого материала. Установка также оснащена системой, предупреждающей пользователя о неполадках и авариях.

2.3 Изучение структурно-фазового состояния композитов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S

Рентгеноструктурный анализ наводороженного магния и композитных систем MgH₂-ОУНТ проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight. Данный дифрактометр анализирует кристаллические состояния при нормальных условиях. Принцип работы устройства заключается в дифрагировании образцом сфокусированного на нем рентгеновского пучка. Изменения в дифрагированных рентгеновских лучах измеряются и наносятся на график

в зависимости от углов поворота образца. Компьютерный анализ положений рефлексов и интенсивностей позволяет проводить качественный анализ и определить постоянную кристаллической решетки. Качественный анализ может проводиться на основе высоты или площади рефлекса.

Дифракционные картины для композитов MgH_2 -ОУНТ регистрировались с использованием $Cu\ K\alpha_{1/2}$ излучения. В ходе проведения исследования использовался диапазон углов 10 – 90° , скорость сканирования $-10^\circ/\text{мин}$, шаг сканирования $-0,0143^\circ$, время экспозиции в точке $-2,149$ секунды, напряжение -40 кВ, сила тока -30 мА. Дифракционные картины регистрировались при помощи широкоугольного высокоскоростного 1280-канального детектора OneSight.

2.4 Изучение морфологии и распределения элементов в композитах с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU и Hitachi S-3400N

Все композиты изучались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OXFORD X Max 50. Данный микроскоп предназначен для получения изображения поверхности объекта с высоким (до 30 нанометров) пространственным разрешением. Принцип действия сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU основан на регистрации обратно рассеянных электронов, возникающих при облучении поверхности объектов тонко сфокусированным пучком электронов – зондом. Участок материала с более высоким средним порядковым номером атомов отражает большее количество электронов и отображается на экране подключенного к микроскопу компьютера более светлым тоном относительно других участков образца. Полученный контраст называют композиционным. Так же для получения микрофотографий композита использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N с аналогичным принципом работы.

СЭМ оснащен энергодисперсионным спектрометром для микроанализа. С помощью пучка электронов атомы исследуемого образца возбуждаются, испуская характерное для каждого химического элемента рентгеновское излучение. Исследуя энергетический спектр такого излучения, можно сделать выводы о качественном и количественном элементном составе исследуемого материала.

2.5 Измерения изменения массы и тепловых эффектов с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter

Прибор синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter предназначен для работы в температурном диапазоне от минус 150 до плюс 2400 $^\circ\text{C}$ в различных газовых атмосферах и вакууме. Он позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла. Вакуум-плотная конструкция камеры

образца обеспечивает работу в чистой газовой атмосфере с различными образцами, и, в частности, с негомогенными образцами.

Синхронный термический анализ сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ) в одном измерении. Преимущества такого подхода заключаются в идентичности условий исследования, как для калориметрических, так и для термогравиметрических измерений. Прибор позволяет решать задачи в области исследования самых различных неорганических или органических веществ, однородных и комбинированных технологических материалов.

2.6 Изучение структуры и морфологии при помощи просвечивающего электронного микроскопа

Просвечивающий электронный микроскоп Phillips CM-12 применяется для изучения тонких образцов с помощью пучка электронов, проходящих сквозь них и взаимодействующих с ними. Электроны, прошедшие сквозь образец, фокусируются на устройстве формирования изображения. Благодаря меньшей чем у света длине волны электронов ПЭМ позволяет изучать образцы с высоким разрешением, в десятки тысяч раз превосходящим разрешение СЭМ, а также позволяет получать электронограммы для определения фазового состава вещества.

Контраст изображения получается при взаимодействии электронного пучка с образцом. На полученном ПЭМ-изображении более плотные области и области, содержащие более тяжелые элементы, кажутся темнее из-за рассеяния электронов в образце. Кроме того, рассеяние от кристаллических плоскостей вносит дифракционный контраст. Этот контраст зависит от ориентации кристаллической области в образце относительно электронного пучка. Благодаря высокому разрешению ПЭМ атомные слои, а также кристаллические структуры могут быть изображены более детализировано.

2.7 *In situ* исследования фазовых переходов при нагреве в системе магний-водород методами дифрактометрии на синхротронном излучении

Дополнительное уточнение структуры образцов, а также *in situ* исследования фазовых переходов в системе магний-водород при термостимулированном выходе водорода проводились методами дифрактометрии с использованием источника синхротронного излучения в специализированной лаборатории «Прецизионная дифрактометрия II» Института катализа СО РАН. Лаборатория располагается на шестом канале источника синхротронного излучения ВЭПП-3 (накопитель электронов). Главным достоинством лаборатории является использование однокоординатного детектора ОД-3М при работе с дифрактометром. Основными компонентами однокоординатного детектора являются многопроволочная пропорциональная газовая камера, блок для регистрации с координатным процессором и компьютер. Детекторы такого рода регистрируют рассеянное излучение в одно время в

определенном диапазоне углов ($\sim 30^\circ$) используя 3328 канала со скоростью до 10 МГц. Образцы располагались в камере, осуществлялась откачка до давления ниже 10^{-4} Па, и грели образцы до заданной температуры со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Запись дифрактограмм осуществлялось ежеминутно в процессе нагрева с шагом в 6°C . Интерпретация полученных результатов и идентификация максимумов проводилась с применением программ PDF-2-search-match, FullProf, Crystallographica.

2.8 *In situ* исследование эволюции дефектов при термическом воздействии с использованием методов позитронной спектроскопии

Инструментальной базой является исследовательский ядерный реактор ИРТ-Т ТПУ для получения изотопа Cu-64, используемого в качестве источника позитронов, а также комплекс позитронной аннигиляционной спектроскопии для исследования изменений дефектной структуры твердых тел *in situ* в процессе отжига композитного материала-накопителя водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок.

Для проведения *in situ* экспериментов был использован 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. Для *in situ* анализа исследуемых материалов был использован источник позитронов на основе изотопа меди. Облучение и последующую выдержку вне поля нейтронов проводили таким образом, чтобы короткоживущий изотоп ^{66}Cu полностью распался, а активность изотопа ^{64}Cu достигла значения около 60 МБк. Полученный источник позитронов помещали в вакуумную камеру вместе с исследуемым материалом. В качестве материалов для исследования выступали гидрид магния (MgH_2) и композит на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок (MgH_2+5 масс.% ОУНТ). Также были измерены образцы порошков Mg, Mg+5 масс.% ОУНТ.

Для реализации эксперимента по *in situ* исследованию позитронной аннигиляции в материалах-накопителях водорода в процессе термостимулированной десорбции, последние были подвергнуты ступенчатому отжигу при 230, 330, 375 и 425 $^\circ\text{C}$. Выдержка на каждой температуре осуществлялась в течение 3-х часов, нагрев между ними осуществлялся со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. После отжига, исследуемые образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. В каждом измерении использовался новый источник позитронов.

2.9 Численное моделирование системы хранения водорода на основе гидрида магния с углеродными нанотрубками

Программное обеспечение для моделирования и анализа COMSOL Multiphysics предназначено для интеграции нескольких процессов в единую модель. Таким образом, программное обеспечение COMSOL может одновременно решать несколько нелинейных уравнений в частных производных, а моделирование возможно осуществлять в одномерном, двухмерном и трехмерном пространствах. Модели COMSOL интерактивны и удобны для пользователя, что делает данную среду моделирования отличным инструментом для дополнения теоретических знаний.

Данное программное обеспечение может быть эффективно использовано для расчета металлгидридных систем хранения водорода, в том числе для систем на основе гидрида магния. Для расчета металлгидридной системы хранения водорода использовались интерфейс Chemistry (Химия) для задания свойств газовой смеси, модуль Transport of concentrated species (Перенос концентрированных веществ) для задания переноса массы компонентов газовой смеси и поля концентрации газовой смеси в свободном объеме и металлгидридной засыпке, модуль Free and porous media flow (Течения в пористых средах) для задания поля скорости и давления, а также задания течения газовой смеси в свободном объеме и металлгидридной засыпке, модуль Heat transfer in porous media (Теплопередача в пористых средах) для задания переноса теплоты в газовой фазе и металлгидридной засыпке, а также задания тепловых процессов в модели.

2.10 Аппаратура для изготовления образцов теплообменников и отработка 3D-моделей различной геометрии методом проволочного электронно-лучевого аддитивного сплавления

Для изготовления образцов теплообменников различной геометрии и отработки 3D-моделей методом проволочного электронно-лучевого аддитивного сплавления использовалась лабораторная установка, показанная на рисунке 13, разработанная в ИФПМ СО РАН.

Послойное нанесение осуществлялось путем перемещения стола вместе с подложкой в направлениях, указанных стрелками на рисунке 14а.

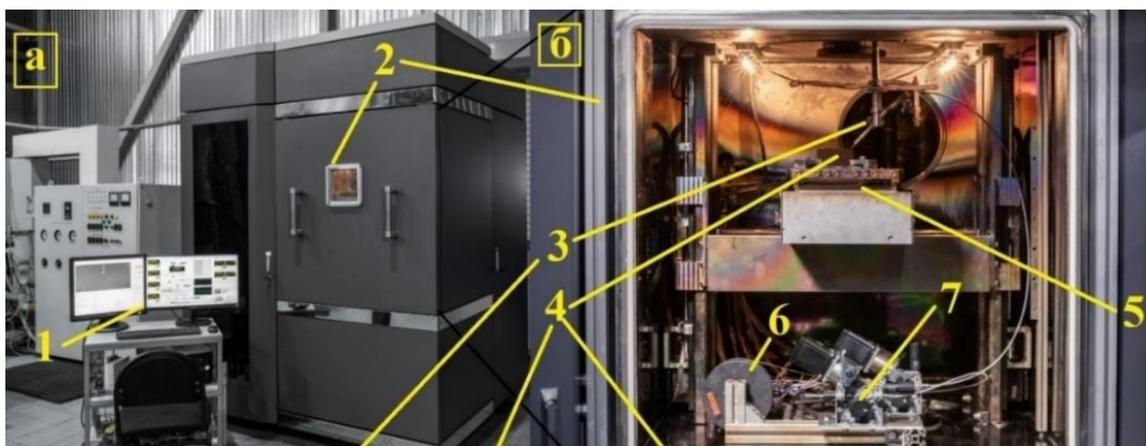


Рисунок 13 – Общий вид установки (а) и вакуумной камеры (б): 1 – рабочее место, 2 – вакуумная камера, 3 – сопло податчика проволоки, 4 – образец, 5 – водоохлаждаемый стол, 6 – катушка с проволокой, 7 – автоматический податчик проволоки

Осаждение осуществлялось плавлением и переносом медной проволоки с круглым сечением 1,6 мм в расплавленную ванну, формируемую электронным лучом на подложке из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, в вакуумной камере с остаточным давлением $9 \cdot 10^{-4}$ Па. Стол с водяным охлаждением использовался для обеспечения эффективного охлаждения подложки при нанесении добавки из проволоки, подаваемой с катушки.

Подвод тепла в процессе осаждения варьировался за счет изменения силы тока электронного пучка. Увеличенное значение силы тока при печати первых слоев являлось необходимым условием формирования стабильной ванны расплава и сплавление меди со стальной подложкой. С последующим увеличением номера формируемого слоя, сила тока снижалась, поскольку теплоотвод снижается с увеличением общей толщины напечатанного материала и для плавления требуется меньшее количество тепла.

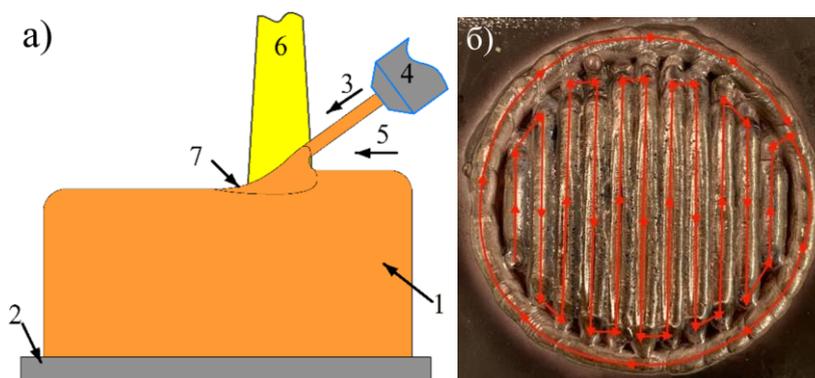


Рисунок 14 – Схема электронно-лучевого аддитивного производства (а): 1 – напечатанный материал, 2 – стальная подложка, 3 – направление подачи медной проволоки, 4 – податчик проволоки, 5 – направление печати слоя, 6 – электронный луч, 7 – область плавления материала и схема послойного нанесения медной проволоки (б)

Таким образом снижение силы тока позволяет избежать перегрева материала и формировать требуемую геометрию слоя. Скорость печати слоя составила 400 мм/мин. Частота развертки электронного луча 1500 Гц, его форма – эллипс. Ускоряющее напряжение 30 кВ. В результате были получены медные заготовки теплообменников на подложке из стали, внешний вид которых показан на рисунке 14б, далее методом электроэрозионной резки заготовки были отрезаны от стальных подложек и испытаны в системе металлгидридного хранения водорода.

2.11 Испытательная ячейка для изучения металлгидридной системы на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок

В целях экспериментального изучения свойств разработанного композита и теплообменной системы разработана испытательная ячейка с резистивным нагревателем (рисунок 15).

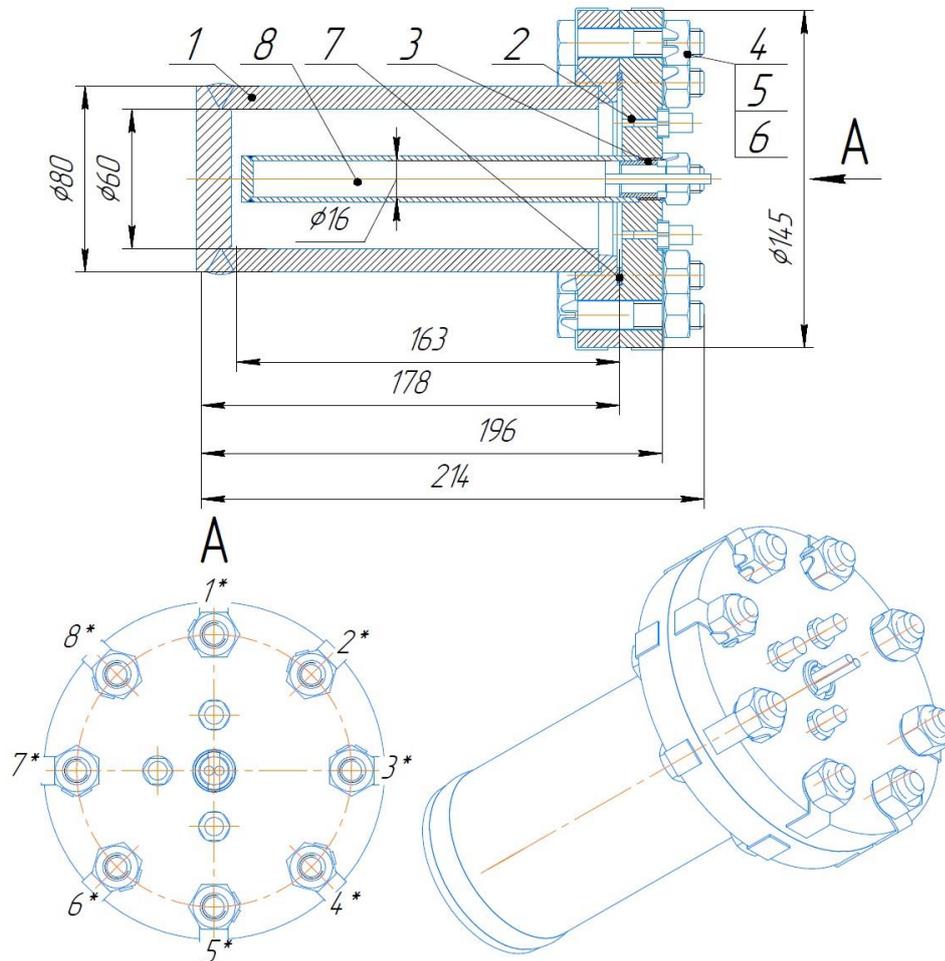


Рисунок 15 – Схема испытательной ячейки для изучения металлгидридной системы с резистивным нагревателем: 1 – цилиндрический корпус; 2 – фланец; 3 – крепление резистивного нагревателя; 4 – болты М12; 5 – гайки М12; 6 – шайбы М12; 7 – медное уплотнительное кольцо; 8 – резистивный нагреватель.

Испытательная ячейка представляет собой цилиндрический корпус (1) с фланцем (2) для установки с помощью специального крепления (3) резистивного нагревателя (8). Герметичность конструкции обеспечивается медным уплотнительным кольцом (7), которое прижимается болтами (4), гайками (5) и шайбами (6) М12. Как корпус, так и внутренняя трубка выполнены из нержавеющей стали, конструкция которых позволяет проводить испытания до максимального давления 40 атмосфер. В наружном фланце располагаются три крепления, одно из которых предусмотрено для вакуумной откачки и подачи водорода в систему, а два других – для установки термодпар. Термодпары могут устанавливаться на разном расстоянии от резистивного нагревателя и на разную глубину, что позволяет проводить испытания эффективности обеспечения теплообмена в системе в зависимости от конструкции теплообменных элементов и состава металлгидридной засыпки.

Глава 3. Разработка композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок с улучшенными характеристиками взаимодействия с водородом

3.1 Подбор оптимальных параметров синтеза композита на основе гидрида магния и одностенных углеродных нанотрубок

Для синтеза композитов был получен гидрид магния с содержанием гидрида около 97 об. % и содержанием металлической фазы магния 3 об. %. Синтез композитов проводился в планетарной мельнице АГО-2 с параметрами, представленными в таблице 6.

Таблица 6 – Параметры синтеза композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ

Параметр	Значение
Время измельчения, мин.	60, 120, 180
Количество добавляемых ОУНТ, масс. %	5
Отношение шаров к порошку, г.	20:1
Атмосфера	аргон
Скорость вращения барабанов, об/мин.	300, 660, 900

В качестве переменных параметров при синтезе композита были выбраны скорость и продолжительность измельчения, так как именно эти параметры являются основными факторами, определяющими свойства получаемого композита. СЭМ-изображения композитов MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, полученные после 60 мин измельчения при скорости 660 об/мин (а) и 900 об/мин (б), представлены на рисунке 16.

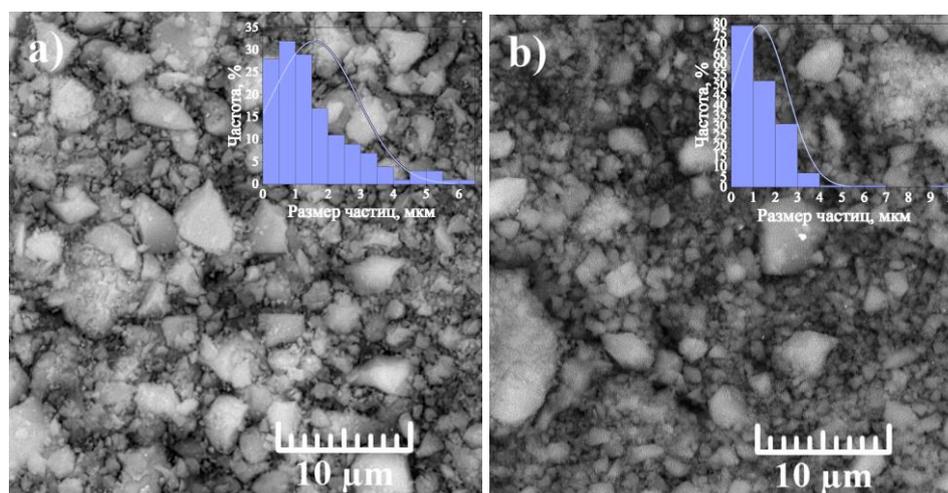


Рисунок 16 – СЭМ-изображения композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, полученного в течение 60 минут при скорости вращения барабанов 660 об/мин (а) и 900 об/мин (б) с диаграммами распределения частиц по размерам.

В данных образцах присутствуют большое количество частиц менее 2 мкм и несколько крупных частиц до 10 мкм. По гистограммам распределения частиц по размерам, средний

размер составляет около 1,6 и 1,3 мкм для образцов, полученных при скорости вращения барабанов 660 об/мин и 900 об/мин, соответственно. При этом высокая скорость вращения барабана при синтезе композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ приводит к переходу частиц от неправильной геометрической формы к сферической. На микрофотографиях присутствия целой структуры нанотрубок не наблюдается, что говорит об их разрушении при выбранной скорости вращения барабанов. При этом обнаружить укороченные и разрушенные до обломков нанотрубки довольно затруднительно. Таким образом предполагается, что высокая скорость вращения барабанов приводит к трению частиц и разрушению УНТ, а это, в свою очередь, способствует образованию частиц более гладкой формы. Однако такие высокие скорости вращения барабанов могут приводить к уменьшению концентрации частиц углерода/графита вследствие их внедрения в объем частиц магния, а также образования аморфного углерода.

На рисунке 17 представлена микрофотография композита, синтезированного в течение 60 минут и при скорости вращения барабанов 300 об/мин. Как видно из данной микрофотографии, в композите УНТ распределены неравномерно и наблюдаются области с большим количеством сплетенных друг с другом пучков нанотрубок. Однако, наблюдаются и отдельные небольшие пучки нанотрубок, отделенные от областей с их большой концентрацией.

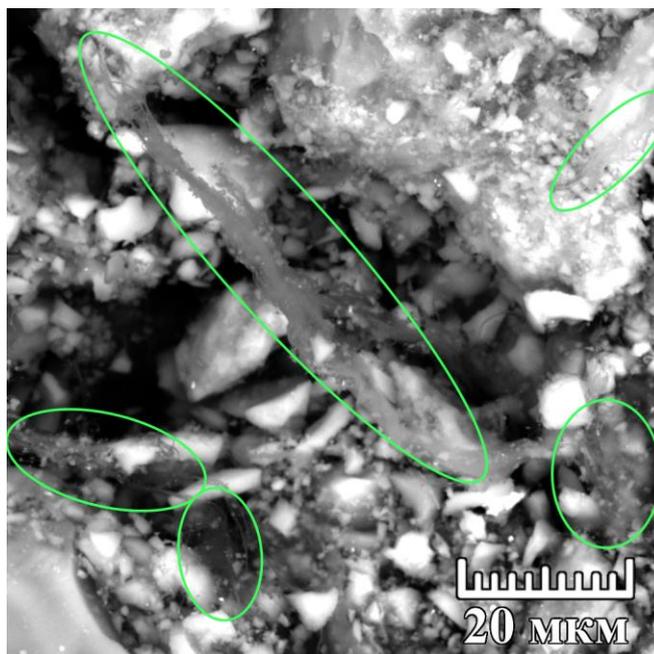


Рисунок 17 – Электронно-микроскопическое изображение композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, синтезированного при 300 об/мин в течение 60 минут. Зеленым цветом отмечены области с большой концентрацией пучков нанотрубок

На рисунке 18 приведены СЭМ-изображения композитов, синтезированных при скорости вращения барабанов 300 об/мин в течение 120 минут (а, б) и 180 минут (в, г). Из микрофотографий видно, что увеличение продолжительности синтеза приводит к более

равномерному распределению углеродных нанотрубок в получаемом композите. Это также подтверждается картами распределения элементов (рисунок 19), полученных с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Области с большим количеством плотно сплетенных пучков нанотрубок, наблюдаемых при измельчении в течение 60 минут, встречаются намного реже в композите, измельченном в течение 120 минут, и не наблюдаются в композите, измельченном в течение 180 минут. Стоит отметить, что пучки нанотрубок все так же встречаются в композите, синтезированном при 180 минут, однако небольшого размера и распущены в сети нанотрубок. Также необходимо отметить, что размеры частиц в полученном при скорости вращения барабанов 300 об/мин композите варьируются в широких пределах от <1 до 24 мкм (рисунок 18 а, в). Высокая продолжительность синтеза до 180 минут приводит к образованию большего количества частиц меньшего размера – средний размер частиц составляет 3 ± 1 мкм. Кроме того, длительное измельчение значительно влияет на размеры пучков нанотрубок, которые не только становятся короткими вследствие разрушения, но и распускаются на отдельные нанотрубки, обнаружить которые крайне затруднительно.

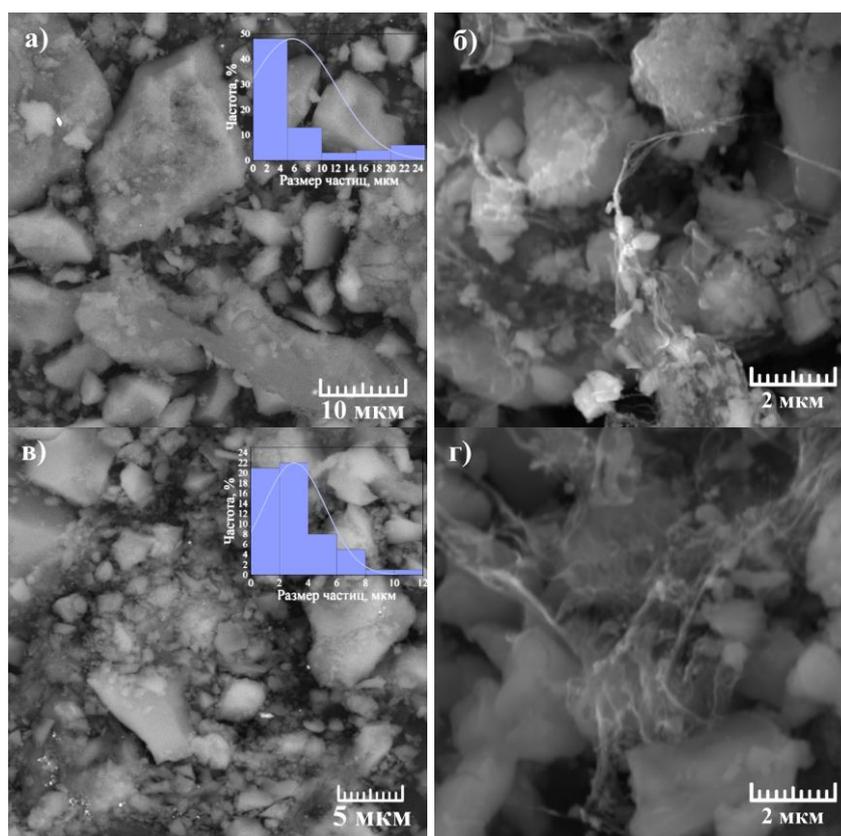


Рисунок 18 – СЭМ-изображения композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ, измельченных при скорости вращения барабанов 300 об/мин в течение 120 минут (а) и 180 минут (в) с диаграммами распределения частиц по размерам, при меньшем (б) и большем (г) увеличении

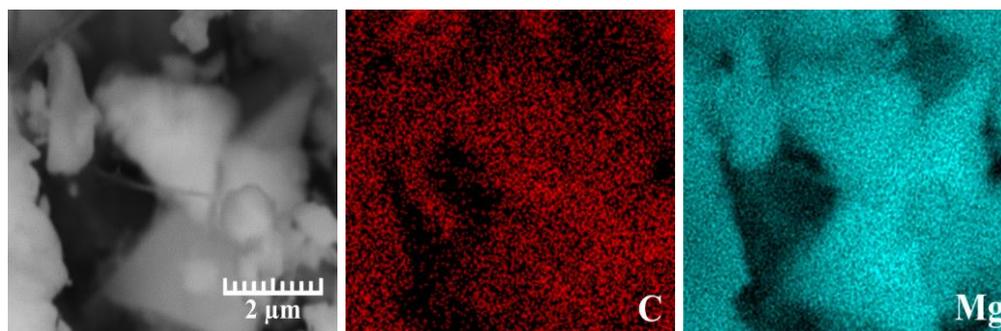


Рисунок 19 – СЭМ-изображение (а) и карта распределения углерода (б) и магния (в) композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, синтезированного при 300 об/мин в течение 180 минут

Согласно приведенным на рисунке 19 картам распределения элементов для композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, синтезированного при 300 об/мин в течение 180 минут, углерод равномерно распределен на поверхности частиц MgH_2 , что может свидетельствовать о разрушении части УНТ и формировании особой морфологии, способствующей эффективной сорбции водорода композитом, а также десорбции водорода из композита. Кроме того, может происходить встраивание ОУНТ в поверхность гидрида магния, что приводит к созданию центров захвата и каналов для диффузии водорода [141, 222]. Также предполагается, что УНТ распределяются по поверхности частиц, предотвращая их агломерацию.

На рисунке 20 представлено сравнение рентгенограмм композитов MgH_2 -5 масс.% ОУНТ в зависимости от скорости измельчения при постоянной продолжительности синтеза 60 мин (а) и от продолжительности синтеза при скорости 300 об/мин (б). Анализ дифрактограмм показал, что фазовый состав композитов мало меняется с увеличением скорости. Так, интенсивность дифракционных пиков, соответствующих фазе β - MgH_2 , несколько снижается при изменении скорости от 300 до 900 об/мин. Это может быть связано с разрушением крупных частиц и образованием мелких.

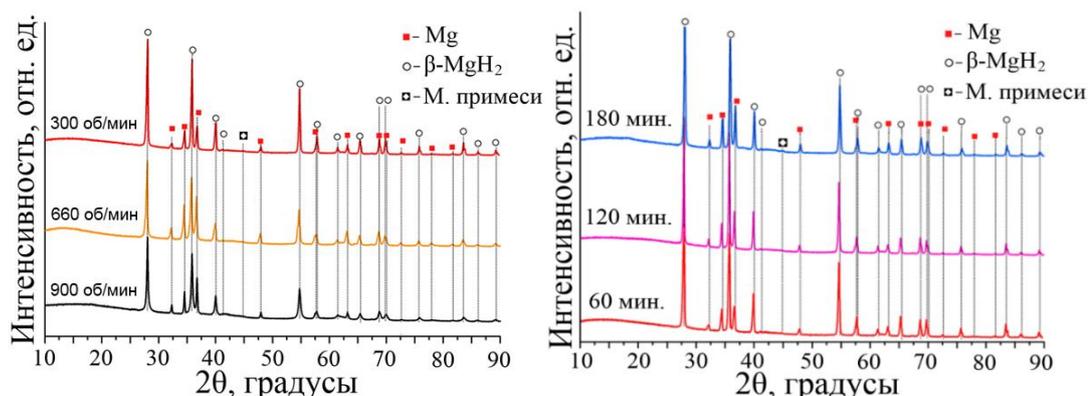


Рисунок 20 – Дифрактограммы для композитов, синтезированных при одной продолжительности (60 минут) и различной скорости (а) и при одной скорости (300 об/мин) и различной продолжительности (б)

Увеличение продолжительности синтеза при 300 об/мин не влияет на фазовый состав и интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих гидриду магния, при увеличении с 60 до 180 мин. Дифракционные рефлексы, соответствующие углероду или углеродным нанотрубкам, не были обнаружены на дифрактограммах композитов. Однако наблюдаются слабые максимумы интенсивности, соответствующие металлическим примесям.

На рисунке 21 приведены дифрактограммы полученного композита в сравнении с механически активированным магнием и измельченным гидридом магния. Объемное содержание фаз, параметры кристаллических решеток, размер областей когерентного рассеяния и микронапряжения материалов на основе магния после активации и наводороживания представлены в таблице 7. По рентгенограмме композита можно выделить две составляющие фазы: фаза MgH_2 с тетрагональной кристаллической структурой типа рутила и фаза Mg с гексагональной плотноупакованной структурой. Отсутствие рефлексов от углеродсодержащих материалов указывает на исчезновение кристаллических графитоподобных фаз и отсутствие химического взаимодействия между Mg и C [30]. Наблюдаются слабые рефлексы, соответствующие металлическим примесям, что может свидетельствовать о распределении ОУНТ (наличии оставшихся после синтеза наночастиц Fe) и формировании композита, а также о загрязнении в процессе механического измельчения.

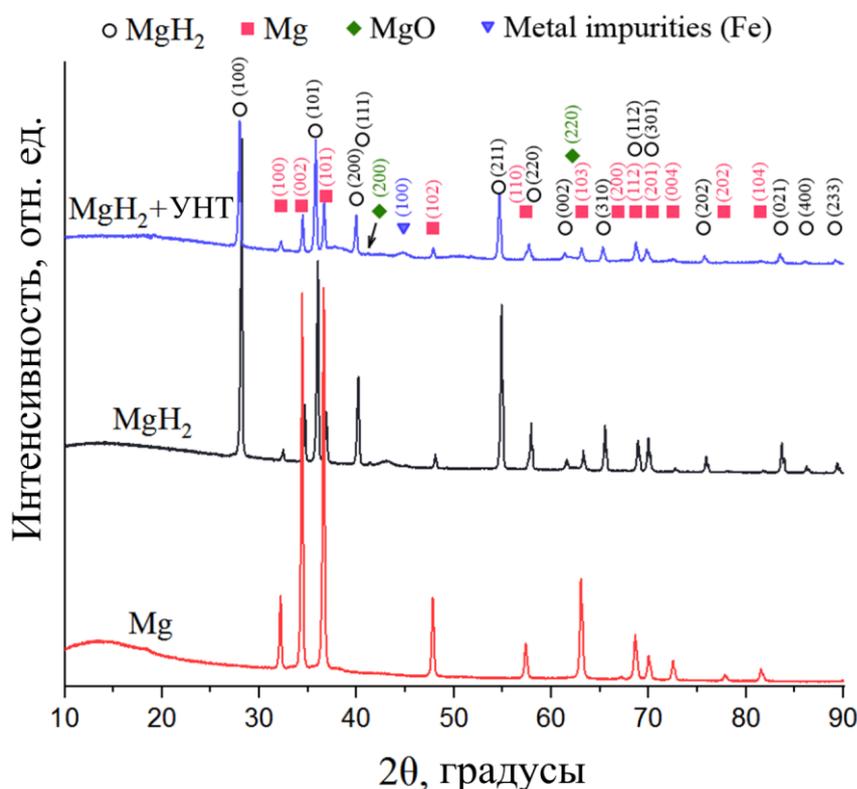


Рисунок 21 – Дифрактограммы магния, гидрида магния и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ, синтезированного при 300 об/мин в течение 180 минут

Таблица 7 – Структурные параметры исследуемых материалов

Материал	Фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки
Mg	Mg hexagonal	99	a=3,2095 c=5,2109
	MgO cubic	1	a=4,2145
MgH ₂	Mg hexagonal	3	a=3,2109 c=5,2127
	MgO cubic	4	a=4,2735
	MgH ₂ tetragonal	93	a=4,5197 c=3,0216
MgH ₂ -5 масс.% ОУНТ	Mg hexagonal	4	a=3,2114 c=5,2122
	MgO cubic	1	a=4,2084
	MgH ₂ tetragonal	95	a=4,5202 c=3,0224

Для оценки вклада УНТ был проведен рентгенофазовый анализ исходных одностенных углеродных нанотрубок (рисунок 22). Полученная рентгенограмма отличается от типичных дифрактограмм ОУНТ, полученных авторами других исследований [223, 224], но совпадает с дифрактограммой нанотрубок Tuball™, полученной в работе [225]. В случае данных нанотрубок, дифракционный максимум (002), соответствующий углероду, практически отсутствует, однако наблюдаются рефлексы 4° и 44° высокой интенсивности, характеризующие пучки УНТ и наличие металлических примесей соответственно. Рефлекс небольшой интенсивности, характеризующий примеси металлов, также выражен на дифрактограммах синтезированных композитов MgH₂-5 масс.% ОУНТ.

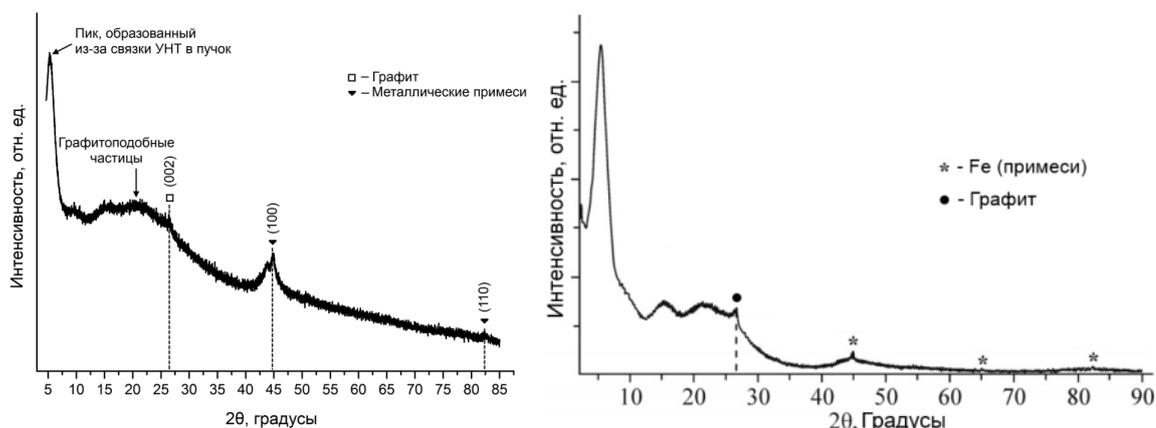


Рисунок 22 – Дифрактограммы исходных ОУНТ (а) и ОУНТ (б) из работы [124]

Таким образом, небольшая скорость вращения барабанов 300 об/мин и высокая продолжительность измельчения 180 минут приводит к уменьшению размеров УНТ, сохранению их структуры и равномерному распределению нанотрубок.

На рисунке 23 приведены микрофотографии, полученные с использованием ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) и соответствующие электронограммы для гидрида магния (а,б) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (в,г).

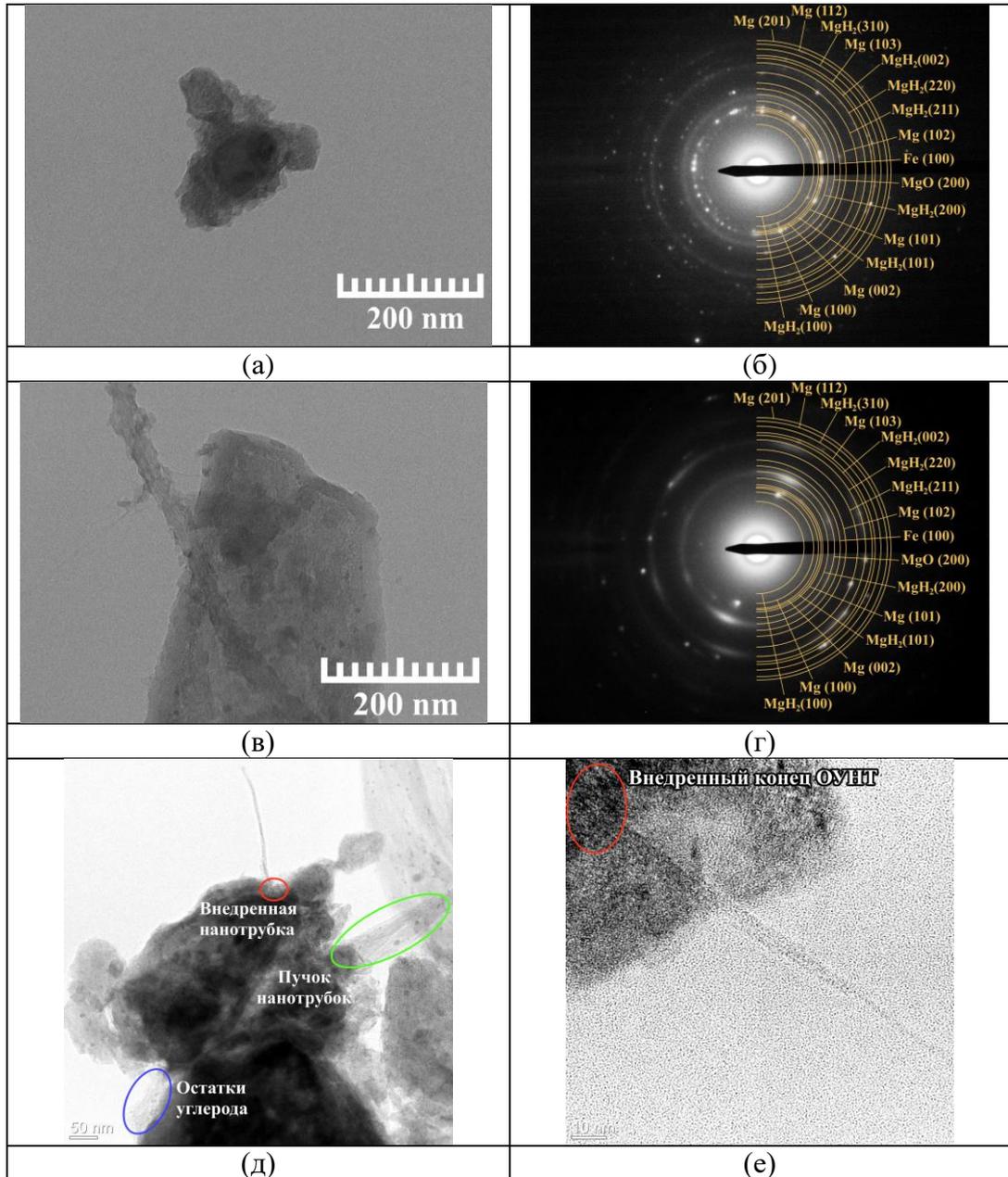


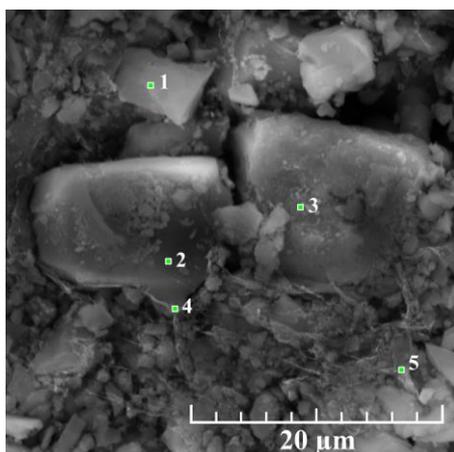
Рисунок 23 – ПЭМ-микрофотографии и электронограммы MgH_2 (а, б) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (в, г) и ПЭМ ВР-микрофотографии (д, е), демонстрирующие внедрение углеродных нанотрубок в частицу гидрид магния

Из ПЭМ-микрофотографий можно сделать вывод, что порошок MgH_2 содержит частицы вплоть до нанометровых размеров. Большинство частиц представляют собой чистый гидрид

магния с небольшими участками ГПУ фазы магния (рисунок 23 а,б). Хотя основная часть пучков и отдельных ОУНТ лишь лежит на поверхности частиц MgH_2 , наблюдалось и значительное количество частиц гидрида с отдельными ОУНТ, внедренными в поверхность благодаря высокой жесткости нанотрубок в осевом направлении (рисунок 23 в, д, е) [120]. Кроме того, в композите наблюдались остатки углерода в небольших количествах.

Как показано на соответствующих электронограммах (рисунок 23 б и г), на которых видна кольцевая картина, характерная для порошков поликристаллических веществ. Движущиеся электроны способны дифрагировать на решетках и интерферировать. В результате данных явлений на экране возникает электронограмма, представляющая систему концентрических колец или симметрично расположенных точек (рефлексов), находящихся на разных расстояниях от центрального пятна, образуемого электронами с нулевым порядком дифракции. Полученные дифракционные кольца и точки отнесены к фазе Mg и MgH_2 . При этом на электронограмме отсутствуют кольца и рефлексы, соответствующие фазам кристаллического углерода или ОУНТ. Это согласуется с результатами рентгенофазового анализа композита, представленного на рисунке 21. Однако, на электронограмме наблюдается внутреннее гало вблизи первичного пучка, характерное для аморфных материалов и частиц порошка, которые настолько малы, что не могут давать самостоятельные рефлексы. На кольцевой картине также видны фазы, соответствующие оксиду магния. Это, возможно, связано с окислением композита во время измельчения в шаровой мельнице. Однако содержание оксидной фазы в гидриде магния крайне мало и уменьшается при добавлении ОУНТ и формировании композита. Это может свидетельствовать о влиянии углеродных частиц, которые способствуют уменьшению образования фазы MgO . Предполагается, что углеродные частицы и короткие нанотрубки, образующиеся в результате измельчения, могут снижать содержание оксидов за счет двух факторов: а) УНТ и углерод восстанавливает оксиды магния при совместном измельчении углеродных нанотрубок с гидридом магния, содержащего некоторое количество фазы Mg. Поскольку в порошке гидрида магния наблюдалось небольшое количество фазы металлического магния, совместное измельчение с углеродными нанотрубками могло уменьшить образовавшуюся фазу MgO ; б) углеродные частицы и углеродные нанотрубки, осажденные на частицы MgH_2 , могут препятствовать контакту кислорода с поверхностью этих частиц. Аналогичное восстановление оксидов при добавлении углеродных добавок наблюдалось в ряде работ [226–228].

Для подтверждения равномерного распределения углерода и углеродных нанотрубок была также проведена энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) (рисунок 24).



№	Mg, ат. %	C, ат. %	O, ат. %
1	72	20	8
2	75	16	9
3	73	17	10
4	55	35	10
5	62	28	10

Рисунок 24 – СЭМ-микрофотография с данными ЭДС композита MgH₂–5 масс.% ОУНТ

На электронной микрофотографии наблюдаются развитые длинные сети нанотрубок и частиц MgH₂ размером до 15 мкм. ЭДС в выбранных точках показывает высокое содержание углерода даже на поверхности гидрида магния, на которой визуальнo не наблюдаются нанотрубки. Это свидетельствует об образовании углеродных частиц и коротких нанотрубок, а также о их равномерном распределении в композите, что подтверждается картами распределения элементов (рисунок 19).

Исходя из предположения, что сохранение целостной структуры УНТ может положительно сказаться на температуре десорбции водорода из гидрида магния, были осуществлены эксперименты по термостимулированной десорбции для всех образцов гидрида магния и композитов MgH₂–5 масс.% ОУНТ. Кривые термостимулированной десорбции при скорости нагрева 6 °С/мин. приведены на рисунке 25.

Анализируя приведенные кривые термостимулированной десорбции можно заключить, что самую низкую температуру выхода водорода имеет композит MgH₂–5 масс.% ОУНТ, измельченный при скорости вращения барабанов 300 об/мин, т.е. в условиях, при которых структура нанотрубок сохраняется. Таким образом, даже измельчение в течении малого количества времени (60 минут) позволяет получить композит, в котором УНТ оказывают каталитическое действие на гидрид магния. Необходимо отметить, что выход водорода начинается при более низкой температуре у композита, измельченного при скорости вращения барабанов 900 об/мин вследствие разрушения крупных и образования сверхмелких частиц.

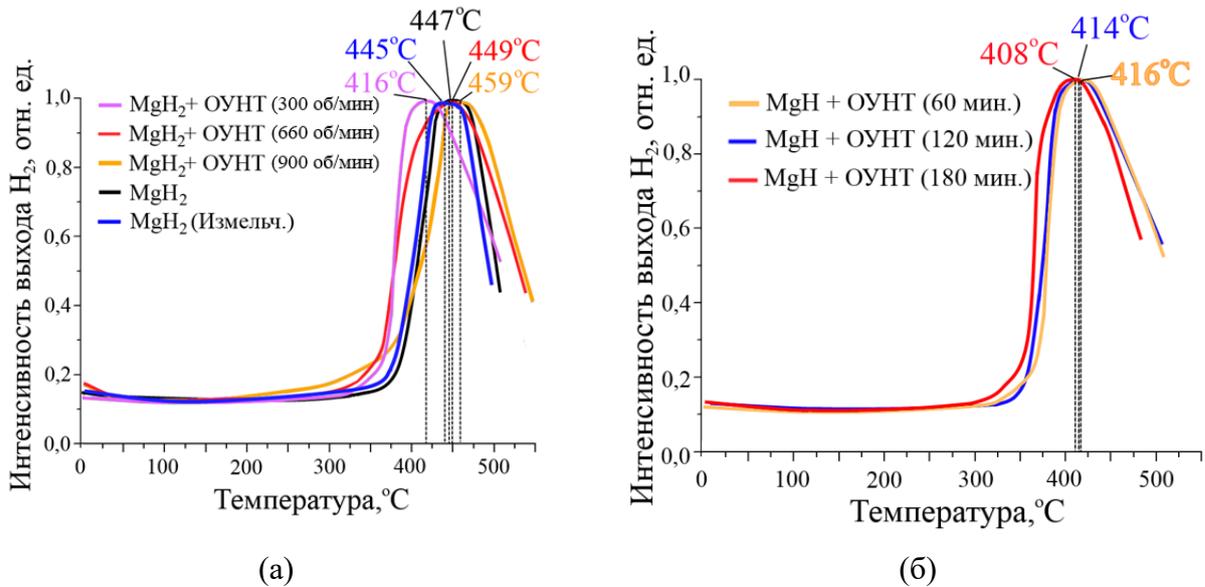


Рисунок 25 – Зависимость интенсивности выхода водорода от температуры для MgH₂, измельченного MgH₂, а также композитов MgH₂–5 масс.% ОУНТ, полученных в результате измельчения в течение 60 минут при различной скорости вращения барабанов (а) и зависимость выхода водорода от температуры для композитов MgH₂–5 масс.% ОУНТ, полученных путем измельчения при 300 об/мин при продолжительности 60, 120 и 180 минут

Состав MgH₂–5 масс.% ОУНТ, полученный при скорости вращения барабанов 660 об/мин, также имеет низкую температуру начала выхода водорода. Однако максимум выхода водорода для композитов MgH₂–5 масс.% ОУНТ, полученных при скорости вращения барабанов 900 и 660 об/мин, наблюдается при более высокой температуре по сравнению с композитом, полученном при скорости измельчения 300 об/мин. Измельченный гидрид магния относительно неизмельченного имеет более низкую температуру как начала выхода водорода, так и на пиковом значении. Однако разница довольно незначительна и составляет всего 2 °С. Таким образом, в качестве композита с наилучшими свойствами десорбции был выбран состав, полученный при скорости вращения барабанов 300 об/мин в течение 180 минут. Тем не менее, необходимо отметить, что разница с композитами, полученными при других параметров, довольно мала.

Для оценки эффективности десорбции водорода из композита MgH₂–5 масс.% ОУНТ с оптимальными параметрами синтеза, были проанализированы спектры термостимулированной десорбции с помощью метода Киссинджера. Для получения необходимых данных использовался автоматизированный комплекс GRC.

Энергия связи водорода рассчитывалась по формуле 1 (где R – универсальная газовая постоянная, β – скорость нагрева, T_p – температура пика выхода водорода):

$$\frac{d \ln \frac{\beta}{T_p^2}}{d \frac{1}{T}} = -\frac{E}{R}, \quad (1)$$

Таким образом, необходимо построить зависимость $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1}{T_p}$, чтобы получить данные для расчета энергии активации десорбции водорода.

Энергии активации десорбции E_d рассчитывается по формуле 2 (где A – угловой коэффициент):

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = A - \frac{E_d}{RT_p}, \quad (2)$$

Для получения данных зависимостей для гидрида магния и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ были получены кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева. Были выбраны скорости нагрева 4, 6 и 8 °С/мин., которые наиболее часто используются в исследованиях других авторов. На рисунке 26 (а и б) показаны кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева для гидрида магния MgH_2 и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ.

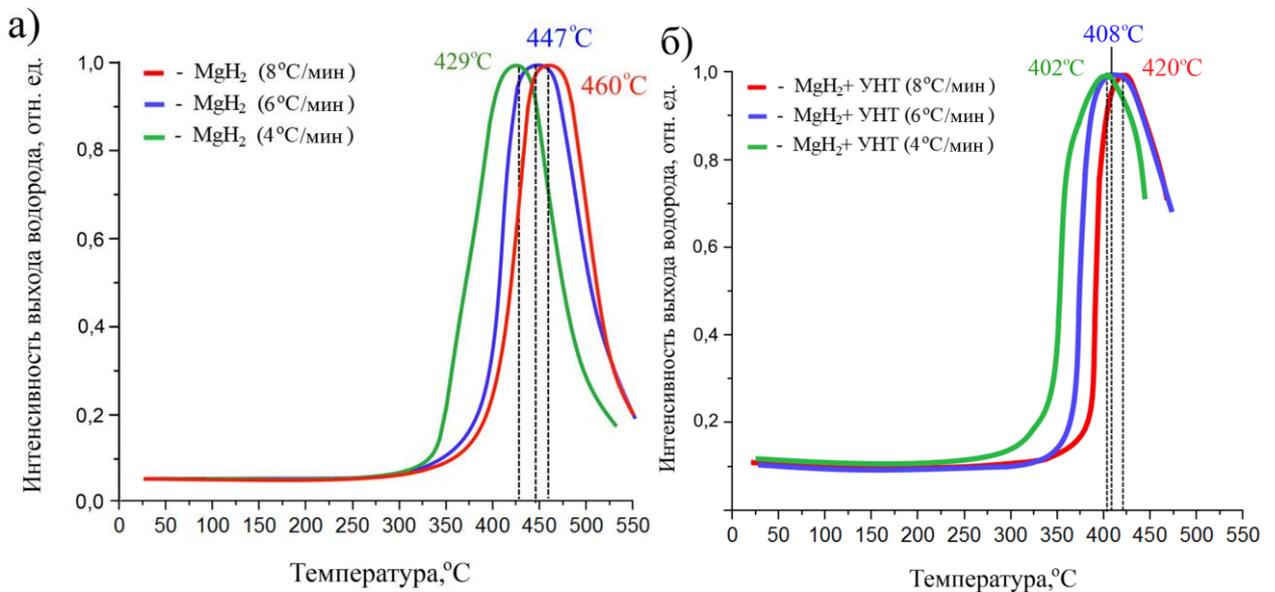


Рисунок 26 – Кривые термостимулированной десорбции, полученные при разной скорости нагрева для MgH_2 (а) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (б)

Проанализировав полученные данные, была составлена таблица 8, в которую были записаны основные значения, необходимые для построения зависимости $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, для измельченного MgH_2 и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ. По данным зависимостям можно рассчитать энергию активации десорбции водорода из композитов, синтезированных при различных параметрах измельчения в шаровой планетарной мельнице.

Таблица 8 – Расчет углового коэффициента прямой

№	Образец	β , К/мин	T_p , К	$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$	$\frac{1000}{T_p}$	Угловой коэффициент
1	MgH ₂	4	702	-12,1	1,424	-20,216
2		6	720	-11,4	1,388	
3		8	733	-10,9	1,365	
4	MgH ₂ -5 масс.% ОУНТ	4	675	-11,6	1,484	-17,281
5		6	681	-11,3	1,468	
6		8	693	-11,0	1,447	

На рисунке 27 приведены графики зависимости $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$, для гидрида магния и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ.

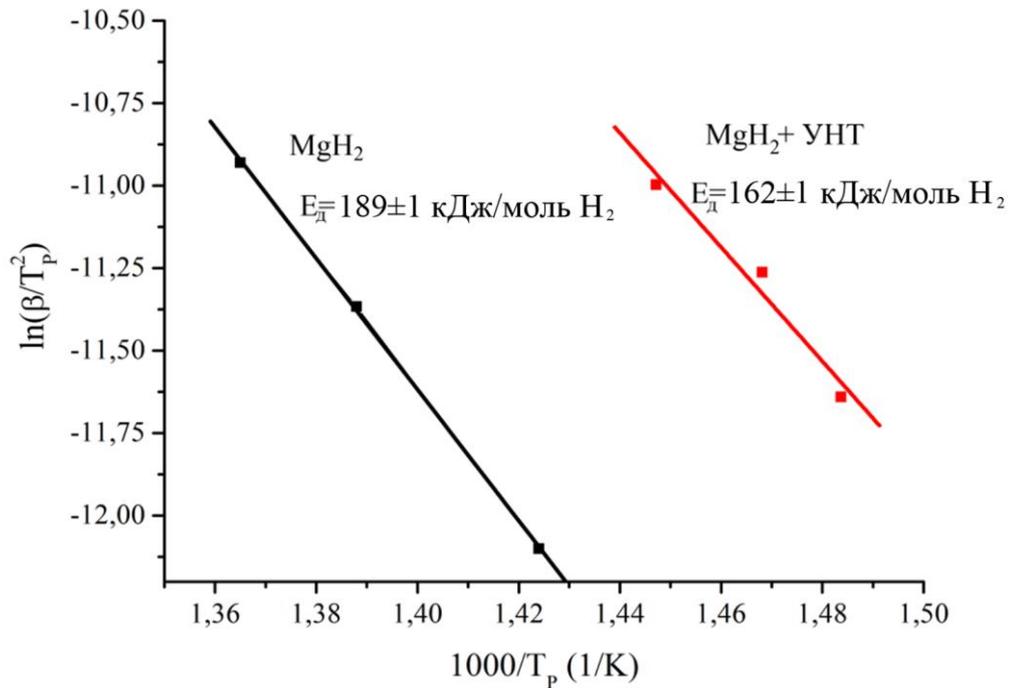


Рисунок 27 – Графики зависимости $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$ от $\frac{1000}{T_p}$ для MgH₂ и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ

В таблице 9 представлены данные для расчета энергии активации десорбции водорода из гидрида магния и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ. Результаты расчета показали, что энергия активации десорбции водорода для композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ составила 162 ± 1 кДж/моль H₂, что на 15% меньше чем у гидрида магния MgH₂ (189 ± 1 кДж/ моль H₂). Таким образом добавление ОУНТ позволяет снизить энергию активации десорбции водорода и обеспечить более низкую температуру выхода водорода.

Таблица 9 – Расчет энергии активации десорбции водорода

№	Образец	T_p , К	$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$	E_d , кДж/моль	E_d средняя, кДж/моль
1	MgH ₂	702	-12,1	188,52	189
2		720	-11,4	188,96	
3		733	-10,9	189,72	
4	MgH ₂ -5 масс.% ОУНТ	675	-11,6	162,00	162
5		681	-11,3	161,74	
6		693	-11,0	162,86	

По всей видимости, основной вклад в снижение температуры вносит комплексный эффект нанотрубок при их смешивании с гидридом магния, заключающийся в более эффективном измельчении частиц гидрида магния, осаждения наночастиц железа и внедрения углеродных нанотрубок на/в поверхность MgH₂.

3.2 Характеристики взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок и *in situ* исследования фазовых переходов в системе композит-водород в процессе термостимулированной десорбции водорода

Для подтверждения более низкой температуры выхода водорода из композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ был проведен термогравиметрический (ТГ) анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для исследуемых образцов. Результаты представлены на рисунке 28. По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии для гидрида магния наблюдается один эндотермический пик, соответствующий выделению водорода из материала.

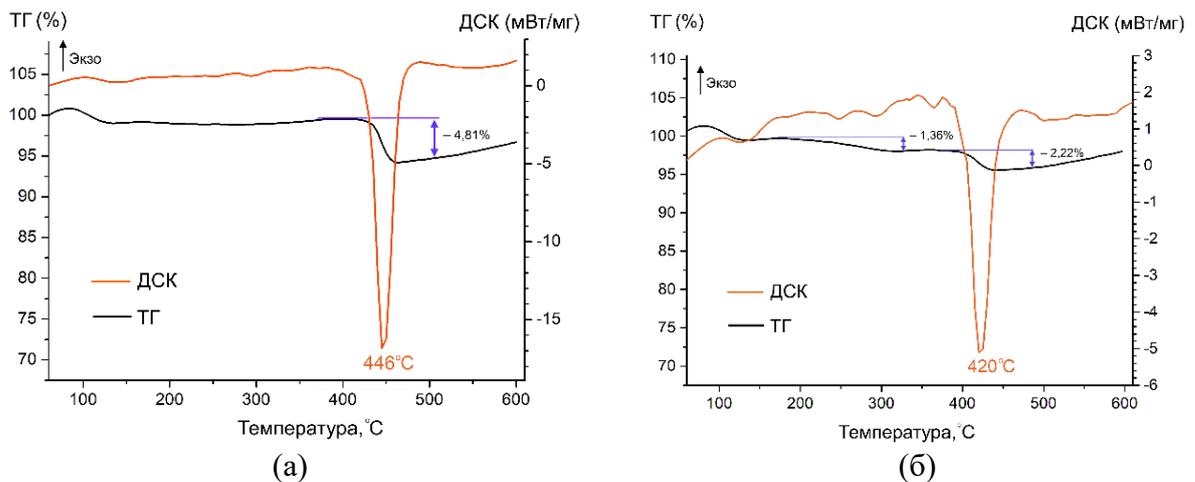


Рисунок 28 – Результаты ТГ и ДСК анализа для гидрида магния (а) и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ (б)

Пиковое значение температуры десорбции из гидрида магния составило 446 °С при скорости нагрева 6 °С/мин (рисунок 28а), что согласуется с результатами термостимулированной десорбции водорода в вакуум. Для композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ наблюдается более низкая температура десорбции водорода, равная 420 °С (рисунок 28б). Кроме того, наблюдаются низкотемпературные пики выхода водорода, которые, вероятно, обусловлены наличием влаги и формированием особой морфологии структуры композита. Помимо этого, наличие низкотемпературных максимумов интенсивности выхода водорода в газовой среде, а также смещение основного рефлекса по температурной шкале может говорить о каталитическом воздействии УНТ, что приводит к нескольким центрам захвата водорода, а также возможности повышения теплопроводности гидрида магния при добавлении к нему УНТ. Результаты ТГ-анализа демонстрируют значительное изменение массы (выход 4,81%) образца гидрида магния в диапазоне, соответствующем температуре начала и конца десорбции водорода. Для композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ наблюдается изменение массы на 1,36% при относительно низкой температуре. Еще одним участком, на котором фиксировалось изменение массы на 2,22%, является промежуток, соответствующий максимуму интенсивности выхода водорода, наблюдаемому при проведении дифференциальной сканирующей калориметрии.

Из данных результатов можно вывод, что добавление одностенных углеродных нанотрубок к гидриду магния способно снизить энергию активации десорбции и, как следствие, температуру десорбции в том случае, если структура УНТ будет сохранена, а сами УНТ равномерно распределены по композиту.

Так как по результатам ТГ и ДСК наблюдалось несколько максимумов выхода водорода, в том числе и низкотемпературных, была проведен эксперимент по термостимулированной десорбции водорода из композита в процессе ступенчатого нагрева. Профиль нагрева и зависимость интенсивности выхода водорода от температуры приведены на рисунке 29.

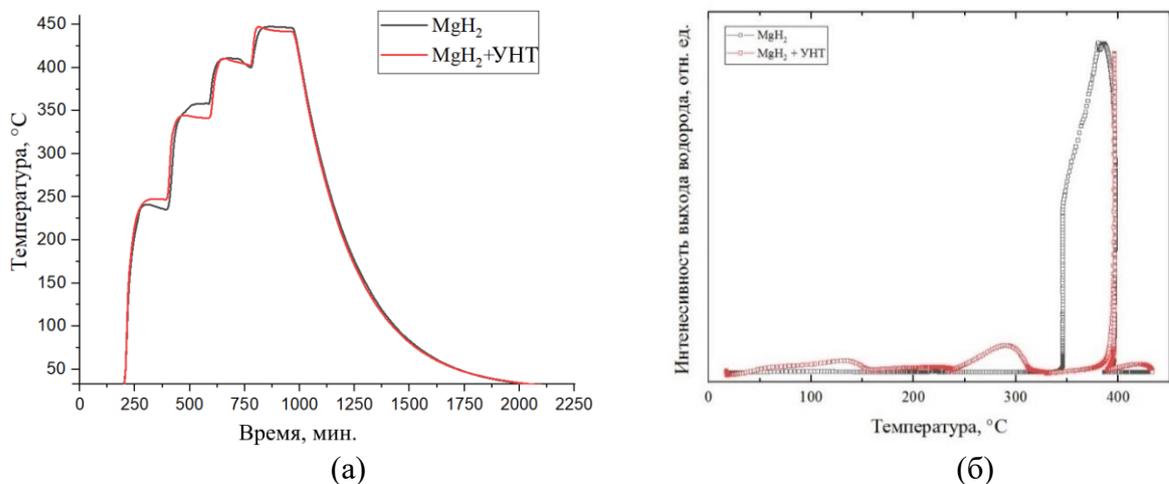


Рисунок 29 – Профиль нагрева (а) и зависимость интенсивности выхода водорода от температуры для MgH_2 и MgH_2 -5 масс.% ОУНТ (б)

Анализ выхода водорода при нагреве демонстрирует, что при ступенчатом нагреве композитного материала наблюдаются три максимума интенсивности выхода водорода, два из которых соответствуют меньшим температурам (136 и 288 °С), чем основной максимум выхода водорода, соответствующий диссоциации гидрида магния. Первый максимум небольшой интенсивности может быть связан с выходом влаги из полученного композита, в то время как последующие максимумы могут быть связаны с образованием особой морфологии частиц композита и может быть объяснено несколькими механизмами, подробно описанными в ряде работ [30, 151]: 1) ускорение механоактивации и наноструктурирования частиц гидрида магния, заключающееся во взаимном трении УНТ в осевом направлении и частиц порошка [30, 229]; 2) повышение теплопроводности композита с УНТ по сравнению с гидридом магния [230]; 3) снижение энергии диссоциации гидрида магния в присутствии УНТ и наночастиц металлических катализаторов [30, 129, 146]; 4) измельчение и внедрение нанотрубок в частицы порошка, приводящее к образованию диффузионных каналов в виде атомов углерода и/или самих УНТ [29, 129, 141, 222]; 5) повышение скорости диффузии и десорбции водорода с поверхности частиц композита гидрида магния с нанотрубками [129, 133; 110]. Подобные низкотемпературные максимумы интенсивности при проведении термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии наблюдались в работах [140] и [231].

Для подтверждения наличия нескольких центров захвата водорода и возможности выхода водорода при более низкой температуре были проведены *in situ* исследования фазовых переходов в системе композит-водород в процессе термостимулированной десорбции. Исследование фазовых переходов проводилось при помощи использования высокотемпературной камеры-реактора ХРК-900. Дифракционная картина и график фазовых переходов, полученный при линейном нагреве до температуры 480 °С, представлены на рисунке 30. Линейная скорость нагрева составляла 6 °С/мин. Нагрев производился до температуры 480 °С (753 К). Для анализа был выбран участок 2θ от 39 до 48 градусов. Дифрактограммы регистрировались в течение минуты с интервалом 6 °С. Анализ полученных рентгенограмм проводился с использованием программы Crystallographica Search-Match.

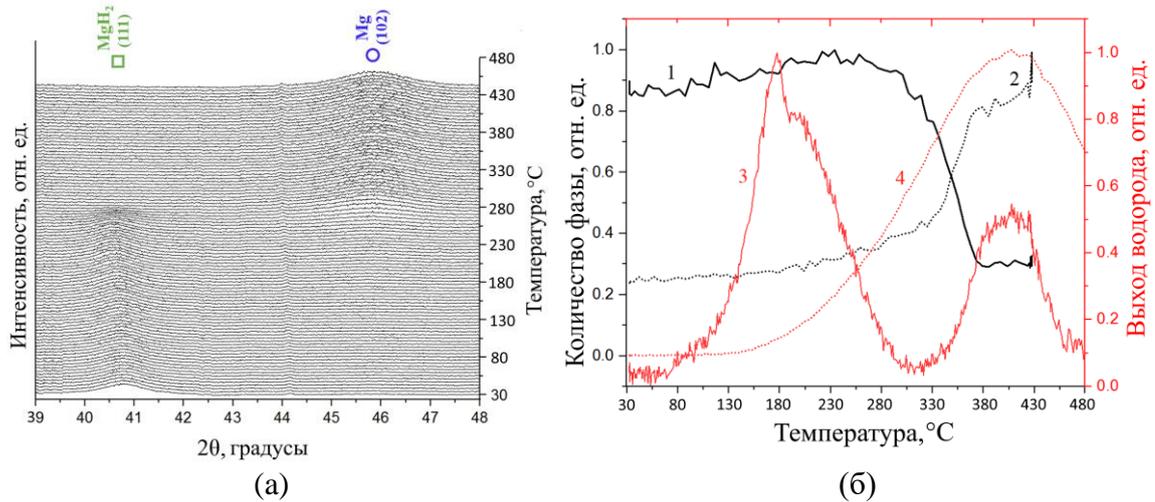


Рисунок 30 – Дифрактограммы полученные *in situ* методом в процессе нагрева композита (а) и график фазового перехода (черная линия) со спектрами термостимулированной десорбции, полученными в атмосфере аргона (красная линия) (б): 1 – фаза MgH_2 ; 2 – фаза Mg ; 3 – спектры термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ; 4 – термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния

Согласно полученной дифрактограмме, отражающей кинетику фазовых переходов при термическом воздействии после насыщения водородом из газовой среды, снижение интенсивности рефлекса гидрида магния (111) начинается при температуре около 277 °С (550 К), что свидетельствует о начале разложения фазы MgH_2 и образовании чистого Mg . При этом, поскольку нагрев производился в атмосфере аргона, выделение водорода наблюдается при более низкой температуре по сравнению с выделением водорода в вакууме. При (330–380) °С этот рефлекс полностью исчезает. Эти результаты коррелируют с графиком фазового перехода, согласно которому количество фазы гидрида магния уменьшается на 75 % при нагревании от 280 до 380 °С (553–653 К), как показано на рисунке 30 (б-1). В этом случае рост фазы Mg коррелирует с данными об выделении водорода из MgH_2 , полученными методом термодесорбционной спектрометрии (рисунок 30, б-4). Так, в широком диапазоне от 230 до 470 °С наблюдается значительное выделение водорода, что связано с постепенным нагревом в атмосфере аргона. Для композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ наблюдаются два максимума выхода водорода: первый – высокой интенсивности, находящийся в интервале температур (80–300) °С; и второй – малой интенсивности, находящийся в интервале температур (330–470) °С, что совпадает с максимумом десорбции водорода из исходного MgH_2 (рисунок 30, б-3). Следует отметить, что первый максимум выхода водорода из композита находится в области, в которой разложение гидрида магния минимально. Таким образом, первый максимум выхода водорода сопровождается активной диссоциацией дефектов, связанных с водородом, а второй пик сопровождается как диссоциацией таких дефектов, так и интенсивным разложением гидрида

магния. Форма первого и второго максимума термостимулированной десорбции в атмосферу аргона асимметрична и наблюдаются некоторые перегибы и плато (рисунок 30 б–4). Это указывает на наличие нескольких центров захвата водорода с близкими энергиями активации.

Для оценки характеристик композита, полученного при выбранных параметрах синтеза, производился расчет энтальпии сорбции и десорбции. Типичные кривые давление-состав-температура (РСТ) при различных температурах и графики Вант-Гоффа для композита MgH_2 и MgH_2 –5 масс.% ОУНТ показаны на рисунке 31.

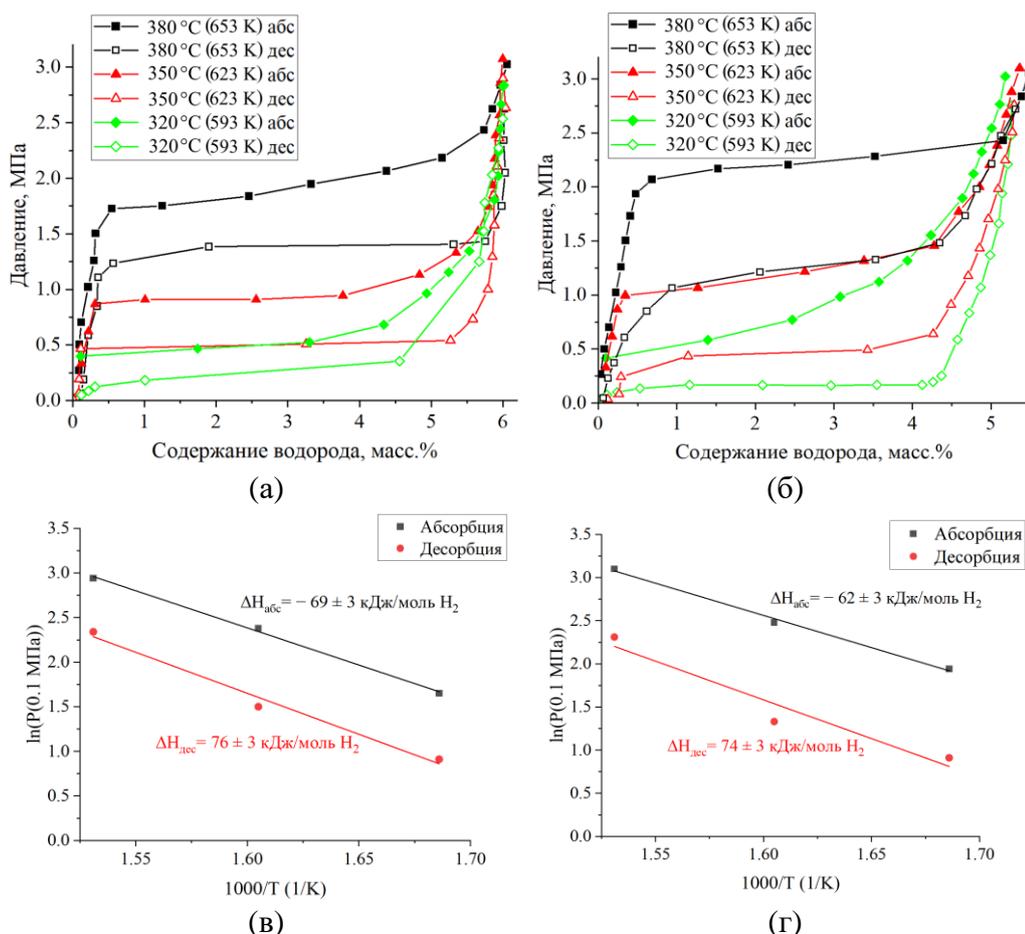


Рисунок 31 – Кривые РСТ, полученные при различных температурах, и графики Вант-Гоффа для MgH_2 (а, в) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (б, г)

Из представленных результатов видно, что максимально достигнутая емкость поглощения водорода составила около 5,95 масс.% для MgH_2 без добавления ОУНТ при равновесном давлении плато 0,45 бар и температуре 320 °C (593 K). Повышение температуры гидрирования не приводит к существенному изменению в максимальной емкости по водороду для MgH_2 . В то же время для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ повышение температуры гидрирования с 320 до 380 °C (593–653 K) приводит к незначительному увеличению емкости по водороду с 5,15 до 5,48 масс.%. Таким образом, максимальная концентрация водорода в композите на 8 % меньше, чем для порошка MgH_2 . Из анализа кривых РСТ можно сделать вывод, что для композита

давление плато при гидрировании не плоское и соответствует более высоким давлениям, чем для MgH_2 , однако при дегидрировании равновесное давление плато ниже для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ. Это свидетельствует о лучших свойствах композита по десорбции водорода по сравнению с чистым MgH_2 . Стоит отметить, что как для MgH_2 , так и для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ равновесное давление смещается в сторону более высоких значений с повышением температуры.

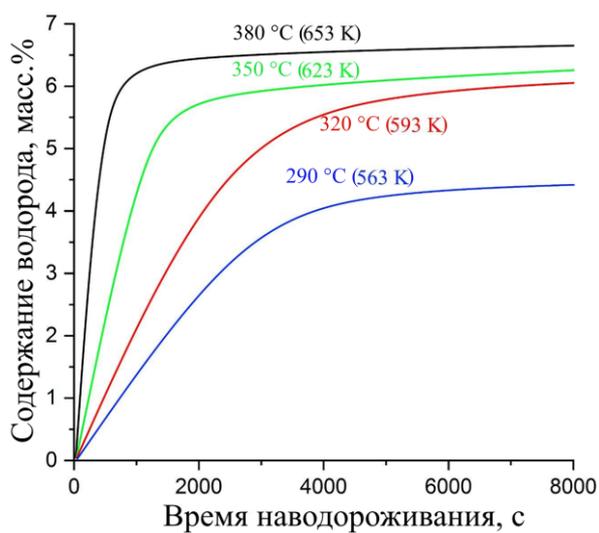
По данным, полученным с помощью анализатора водорода RHEN602, содержание водорода в MgH_2 составило 6,01 масс.%, а содержание водорода в композите MgH_2 –5 масс.% ОУНТ определено равным 5,54 масс.%, что согласуется с полученными кривыми РСТ. Значения энтальпий реакций гидрирования и дегидрирования рассчитывали по графику Вант-Гоффа с использованием данных РСТ, полученных при различных температурах. Расчетное значение энтальпии составляет 69 и 62 кДж/моль H_2 для измельченного MgH_2 и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ соответственно. Сделан вывод о снижении энтальпии адсорбции при добавлении ОУНТ к MgH_2 . Энтальпия десорбции снижается с добавкой ОУНТ с 76 до 74 кДж/моль H_2 , однако это значение близко к литературному значению для чистого гидрида магния. Тем не менее, можно заключить, что каталитический эффект ОУНТ при добавлении к MgH_2 проявляется в снижении энергии активации десорбции водорода, что коррелирует с результатами, полученными в работах Ву К. и др. [146] и Улла Разер С. и др. [136].

Кривые сорбции водорода магнием и композитом MgH_2 –5 масс.% ОУНТ при температурах 290, 320, 350 и 380 °С и давлении водорода 30 бар представлены на рисунке 32 (а, б). Скорость сорбции водорода магнием снижается с понижением температуры. При этом скорость сорбции водорода композитом снижается не так значительно с понижением температуры, демонстрируя улучшенную кинетику сорбции по сравнению с исходным магнием при температуре 290 °С. Так, скорость сорбции водорода композитом составила 0,084 масс.%/мин в первые 50 минут, что на 18% выше, чем для магния (0,071 масс.%/мин). При температуре 380 °С скорость сорбции композитом уже на 26% больше, чем скорость сорбции магнием в первые 10 минут. Однако добавление углеродных нанотрубок привело к падению емкости по водороду на 0,6–0,9 масс.%.

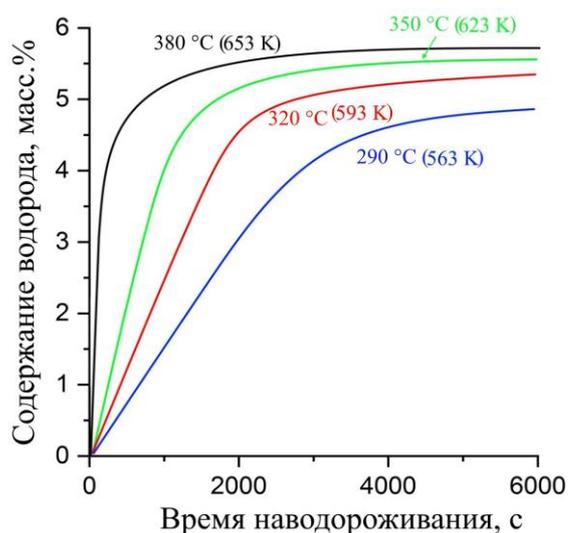
На основе модели Колмогорова–Джонсона–Мела–Аврами (ЖМАК), описывающей процесс фазового перехода при постоянной температуре, выполнен расчет энергий активации сорбции (E_a) и десорбции (E_d), характеризующие материал в соответствующих процессах. Уравнение ЖМАК, основанное на механизме «зародышеобразования и роста», позволяет хорошо описать кинетику гидрирования/дегидрирования MgH_2 . Как показано на рисунке 32 (д, е), значения E_a для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ составляют 83 кДж/моль, что на 13,5% ниже значения, полученного для магния (96 кДж/моль). Снижение энергии активации указывает на более

низкий энергетический барьер взаимодействия водорода с частицами порошка композита, что также является одним из механизмов улучшения кинетики гидрирования образцов MgH_2 –5 масс.% ОУНТ при относительно низких температурах.

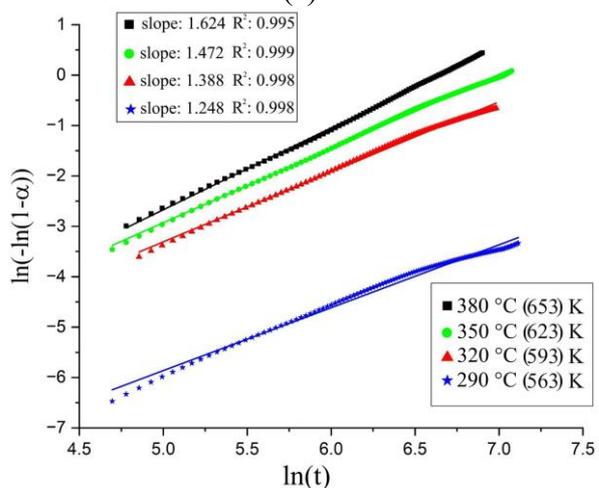
На рисунке 32 (в, г) также показаны логарифмические графики для Mg и композита с ОУНТ при различных температурах, построенные по модели JMAK. В общем случае лимитирующий процесс, размерность роста и поведение зародышеобразования гидрида могут влиять на порядок реакции n . При этом значение n связано с характером зарождения и роста фазы, и, в совокупности с энергией активации, используется для определения критического шага в последовательности реакций, приводящих к фазовому превращению. Значения n для реакции сорбции составили от 1 до 1,5, что указывает на то, что сорбция протекает по диффузионно-контролируемому механизму. Согласно модели JMAK, $n=1$ означает, что стадия, лимитирующая скорость реакции, связана с фазообразованием и структурные дефекты являются местами зародышеобразования. При измельчении в шаровой мельнице увеличивается как плотность структурных дефектов, так и плотность зародышей фазы MgH_2 , растущих в процессе газофазного наводороживания. Добавление углеродных нанотрубок приводит к еще большему увеличению плотности мест зарождения фазы MgH_2 как на частицах Fe, осажденных с нанотрубок, так и в объеме материала при внедрении УНТ. При наводороживании структурные дефекты действуют как центры зародышеобразования, а скорость зародышеобразования увеличивается за счет увеличения плотности дефектов. Таким образом, атомы водорода быстрее накапливаются в дефектах, образуя слой гидрида металла с последующим ростом в объем металлической фазы.



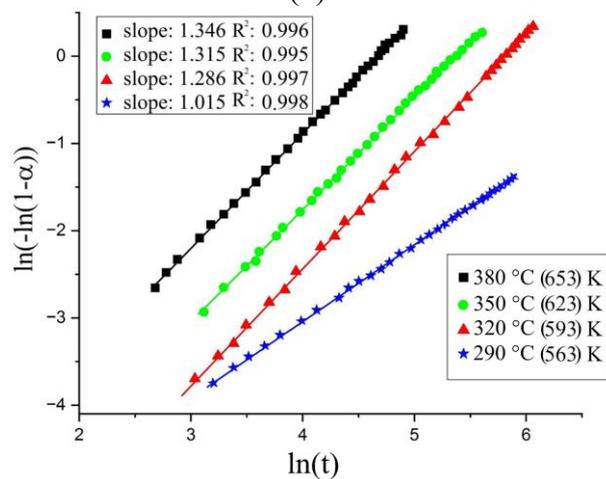
(а)



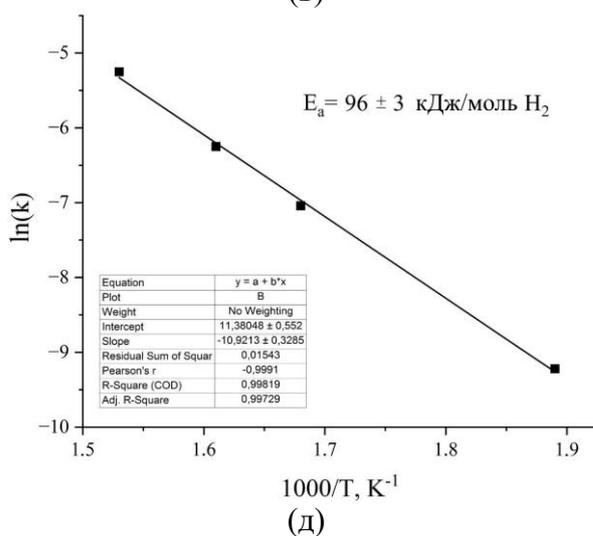
(б)



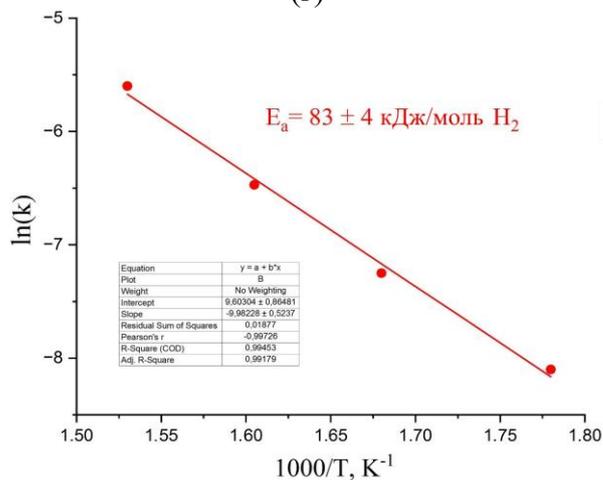
(в)



(г)

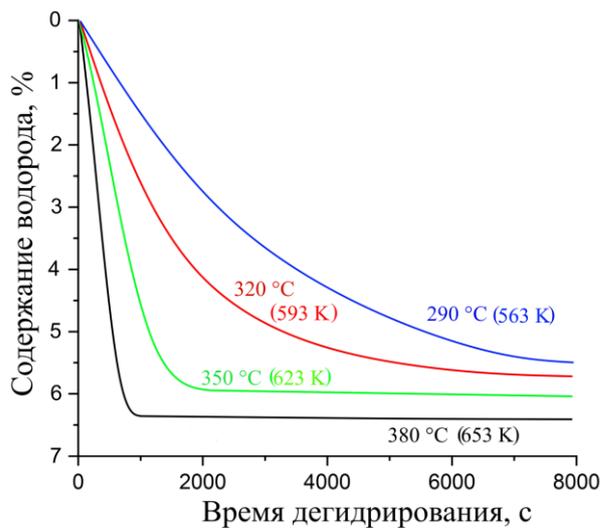


(д)

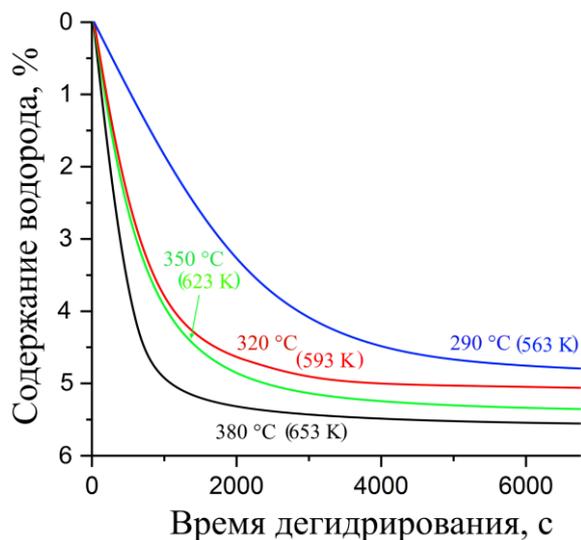


(е)

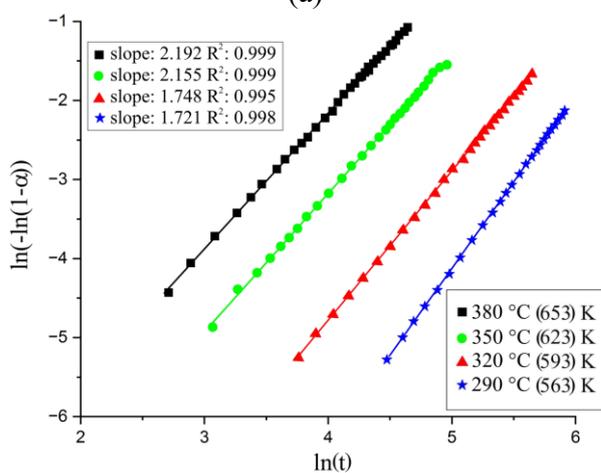
Рисунок 32 – Кривые сорбции водорода магнием (а) и композитом (б); соответствующие им зависимости по модели ЖМАК для магния(в) и для композита (г); и графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для магния (д) и композита (е)



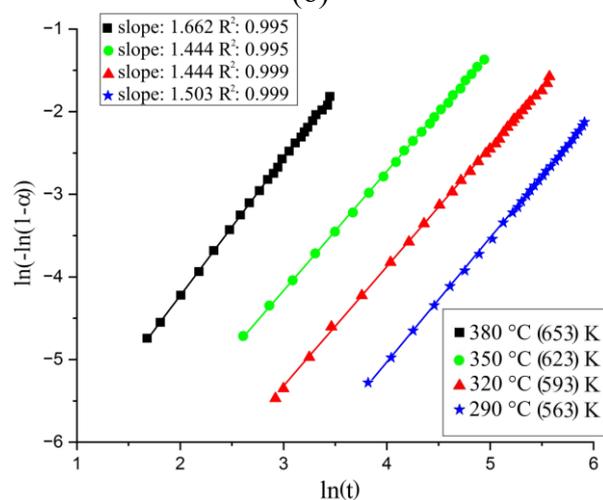
(а)



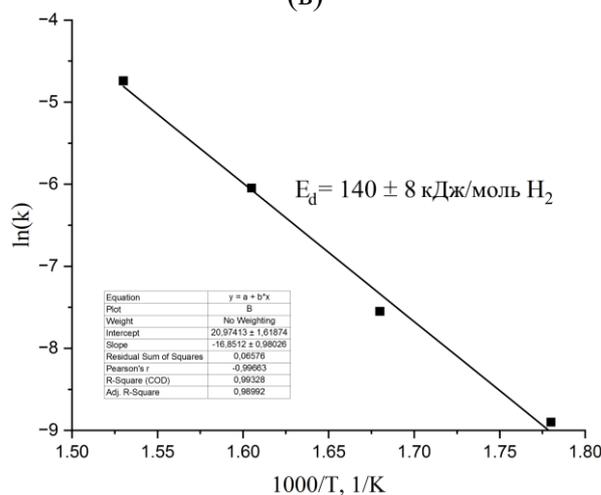
(б)



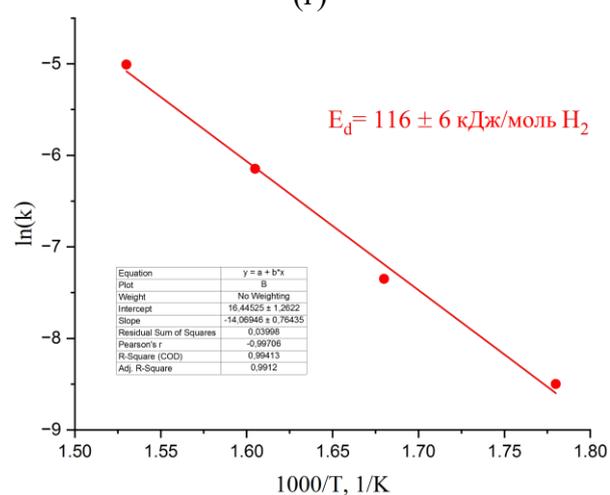
(в)



(г)



(д)



(е)

Рисунок 33 – Кривые десорбции водорода магнием (а) и композитом (б); соответствующие им зависимости по модели ЖМАК для магния(в) и для композита (г); и графики отношения $\ln(k)$ к $1000/T$ для магния (д) и композита (е)

На рисунке 33 представлены кривые десорбции водорода из гидрида магния и композита с одностенными углеродными нанотрубками. Композит демонстрирует меньшее содержание водорода спустя 2000 секунд, что говорит о более быстрой скорости десорбции, которая составляет около 0,1 масс.%/мин при температуре 290 °С, в то время как для MgH_2 скорость десорбции составила 0,08 масс.%/мин (разница 20%). При температуре 320 °С разница составляет 10%, а при более высоких температурах скорость десорбции становится сопоставимой. Построенные по модели ЖМАК зависимости позволили определить энергию активации десорбции водорода из образцов рассматриваемых материалов. Для композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ энергия активации десорбции составила 116 кДж/моль, что на 17% ниже значения, полученного для магния (140 кДж/моль). Это также позволяет заключить о существенном улучшении кинетики десорбции водорода из гидрида магния при добавлении углеродных нанотрубок.

Значения n в данном случае для гидрида магния составили от 1,7 до 2,2, в тоже время для композита они равны от 1,4 до 1,7. При этом для Mg наблюдается довольно постоянная скорость реакции (в течение 800 секунд для образца во время десорбции при 380 °С, 1600 секунд для образца во время десорбции при 350 °С и т.д.), что указывает на поверхностно-контролируемый процесс. Можно предположить, что поверхностная рекомбинация, необходимая для образования молекулы H_2 , происходит недостаточно быстро и представляет собой лимитирующую стадию. Лишь позднее, когда реакция замедляется, скорость реакции на границе раздела Mg- MgH_2 становится лимитирующей стадией. Для композита данная стадия наступает раньше, что подтверждает каталитический эффект добавления рассматриваемых ОУНТ.

В целом механизм роста кристаллитов Mg при десорбции водорода из MgH_2 можно интерпретировать следующим образом. При десорбции водорода из нанокристаллического MgH_2 на свободной поверхности частиц зарождается металлическая фаза Mg. После зародышеобразования Mg контролируемый интерфейсом рост металлического Mg происходит одномерно на первой стадии десорбции водорода (начальный рост происходит почти вдоль одномерных линейных дефектов). На втором этапе контролируемое границей утолщение линейных кристаллитов Mg происходит преимущественно до тех пор, пока соседние кристаллиты не соединятся между собой. Таким образом, скорость десорбции водорода на второй стадии относительно высока. После этого к концу перехода кристаллиты Mg растут только в продольном направлении, так что скорость десорбции водорода становится медленнее. УНТ формируют дефекты на границе раздела (MgH_2 /УНТ) и могут выступать в качестве центров зародышеобразования Mg.

Исследования циклической стабильности образца порошка гидрида магния и композита при температуре 350 °С и давлении 30 бар представлено на рисунке 34.

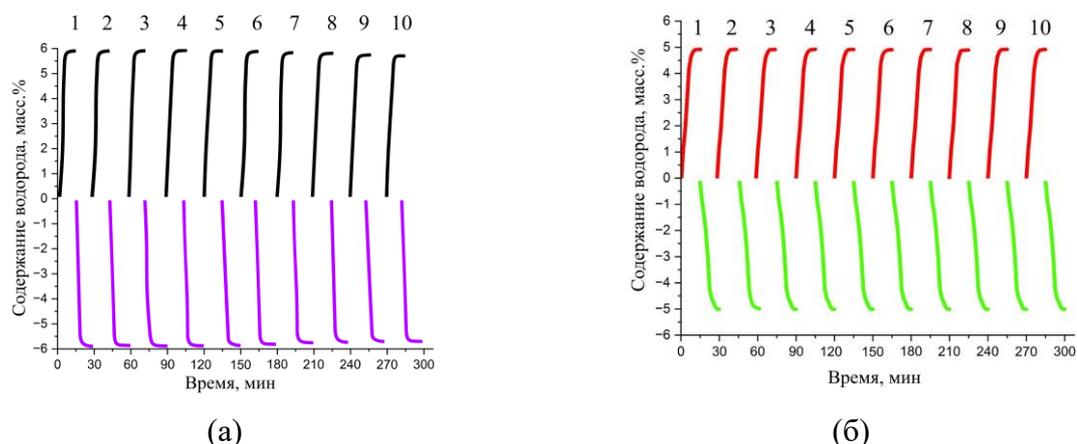


Рисунок 34 – Циклические испытания порошка гидрида магния (а) и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ (б)

Из представленных данных видно, что снижение максимальной емкости для композита не наблюдается. Композит сохраняет свою емкость после 10 циклов сорбции/десорбции водорода. В то же время емкость для образца порошка без нанотрубок начинает снижаться уже на 5 цикле сорбции/десорбции водорода, и на 10 цикле падение емкости достигает 6%.

3.3 Оценка дефектной структуры композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок и механизм взаимодействия водорода с композитом

Из таблицы 10 видно, что в результате помола MgH₂ с ОУНТ удельная поверхность по БЭТ/N₂ увеличилась с 9 до 29 м²/г, что свидетельствует о сохранении структуры некоторого количества ОУНТ. Этот факт может говорить о возможности их встраивания в частицы MgH₂, что приводит к созданию путей диффузии водорода и образованию дефектов. В таком случае интерес вызывает изучение изменения дефектной структуры в процессе термостимулированной десорбции.

Таблица 10. Результаты БЭТ анализа

Материал	Условия дегазации	S _{rel} (БЭТ), м ² /г	Интервал значений относительного давления (p/p ₀)
MgH ₂	3 часа 423К	9	0,05–0,30
ОУНТ		428	
MgH ₂ – 5 масс.% ОУНТ		29	

Для изучения эволюции дефектной структуры могут применяться *in situ* методы позитронной аннигиляции. В целях установления особенностей аннигиляции позитронов при *in situ* исследовании в MgH_2 и MgH_2 -5 масс.% ОУНТ были дополнительно изучены Mg и Mg-5 масс.% ОУНТ. Результат исследования зависимости S-параметра спектров ДУАЛ от температуры отжига исследуемых материалов представлены на рисунке 35.

Из представленных данных видно, что S-параметр для спектров, соответствующих измерениям при постоянной комнатной температуре (не закрашенные точки), увеличивается с продолжительностью эксперимента. Данный эффект связан с быстро изменяющейся активностью источника и подробно описан в работе [232]. Из представленных в работе данных, что изменение S-параметра с активностью используемого источника позитронов может быть описано линейной зависимостью. Стоит отметить, что композит характеризуется пониженным значением S-параметра по сравнению с гидридом магния

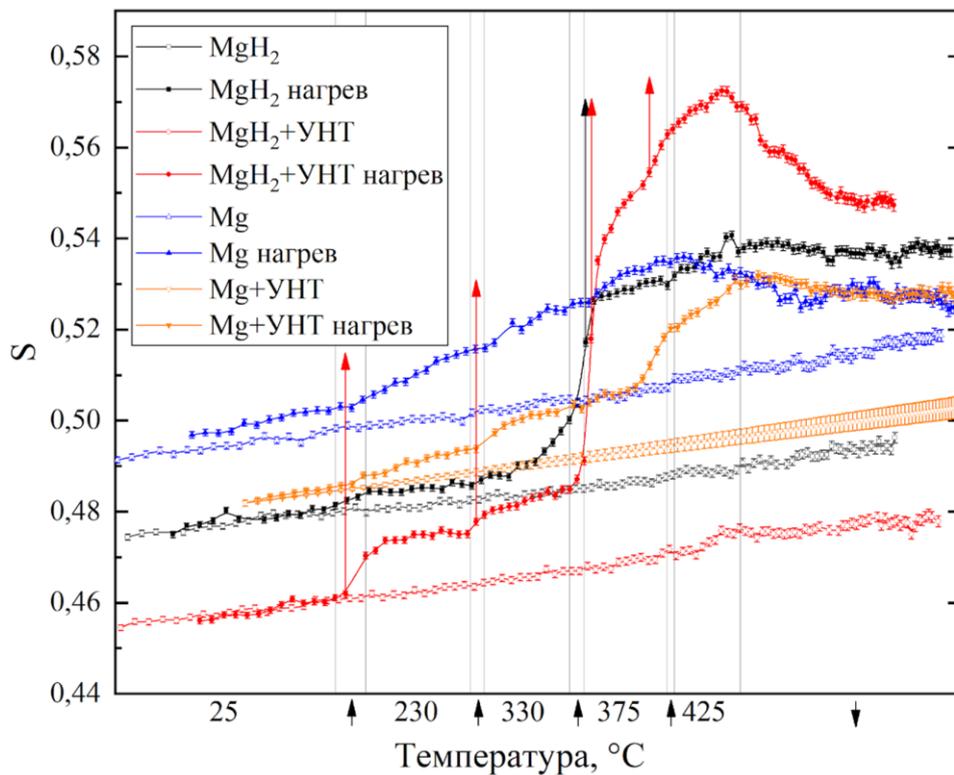


Рисунок 35 – Зависимость S-параметра от температуры отжига материалов; стрелки под горизонтальной осью соответствуют процессам нагрева и охлаждения; стрелки на графике соответствуют интенсивности выхода водорода

Снижение S-параметра для композита связано с существенным изменением импульсного распределения аннигиляции позитронов. Также видно, что значение S-параметра для MgH_2 меньше соответствующей величины для чистого магния, что хорошо согласуется с

литературными данными [233] и связано с различиями электронной структуры чистого магния и его гидрида.

Рост S-параметра при нагреве магния и его снижение при охлаждении обусловлены изменением концентрации равновесных вакансий с температурой. При этом значение S параметра после отжига соответствует исходному, что свидетельствует о сохранение уровня дефектности материала при таком уровне термического воздействия.

Для всех остальных материалов после отжига не наблюдается возвращение значения S-параметра к исходным значениям. Отличие S-параметра до и после отжига композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ вызвано необратимыми изменениями в электронной и/или дефектной структуре в процессе термического воздействия. При отжиге гидридов наблюдается резкий рост значения S-параметра, совпадающий с максимумами интенсивности выхода водорода из материалов. В случае с основным максимумом, соответствующим диссоциации гидрида магния, изменения S-параметра связано с изменением электронной структуры при фазовом переходе. В случае, с дополнительными низкотемпературными пиками, повышение S-параметра в ходе термостимулированной десорбции водорода также связано с фазовыми переходами в процессе отжига, обусловленными особой морфологией композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, а также образованием структурных дефектов в процессе термического отжига композита [145, 146].

Как уже было сказано выше, высокотемпературный отжиг порошков, за исключением чистого Mg, приводит к необратимым изменениям в электронной структуре. В случае с порошком MgH_2 , данные изменения связаны с накоплением водород-индуцированных дефектов. В случае с композитом MgH_2 -5 масс.% ОУНТ, данные изменения связаны с необратимыми изменениями в компонентах исследуемого композита (гидрид магния и УНТ). По этой причине, изменения S-параметра до и после отжига композита наиболее выражены.

Стоит отметить, что измельчение гидрида магния сопровождалось агломерацией частиц. Отжиг измельченного гидрида магния способствовал дальнейшей агломерации, в результате чего около 60-70% небольших частиц Mg/MgH_2 соединялись в более крупные частицы. При этом измельчение и отжиг композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ не приводит к настолько сильной агломерации частиц. Микрофотография гидрида магния до (а) и после отжига (б), а также композита до (в) и после отжига (г) приведена на рисунке 36. Из приведенных микрофотографий видно, что для MgH_2 после дегидрирования наблюдается значительное количество больших частиц, представляющих собой совокупность частиц меньшего размера.

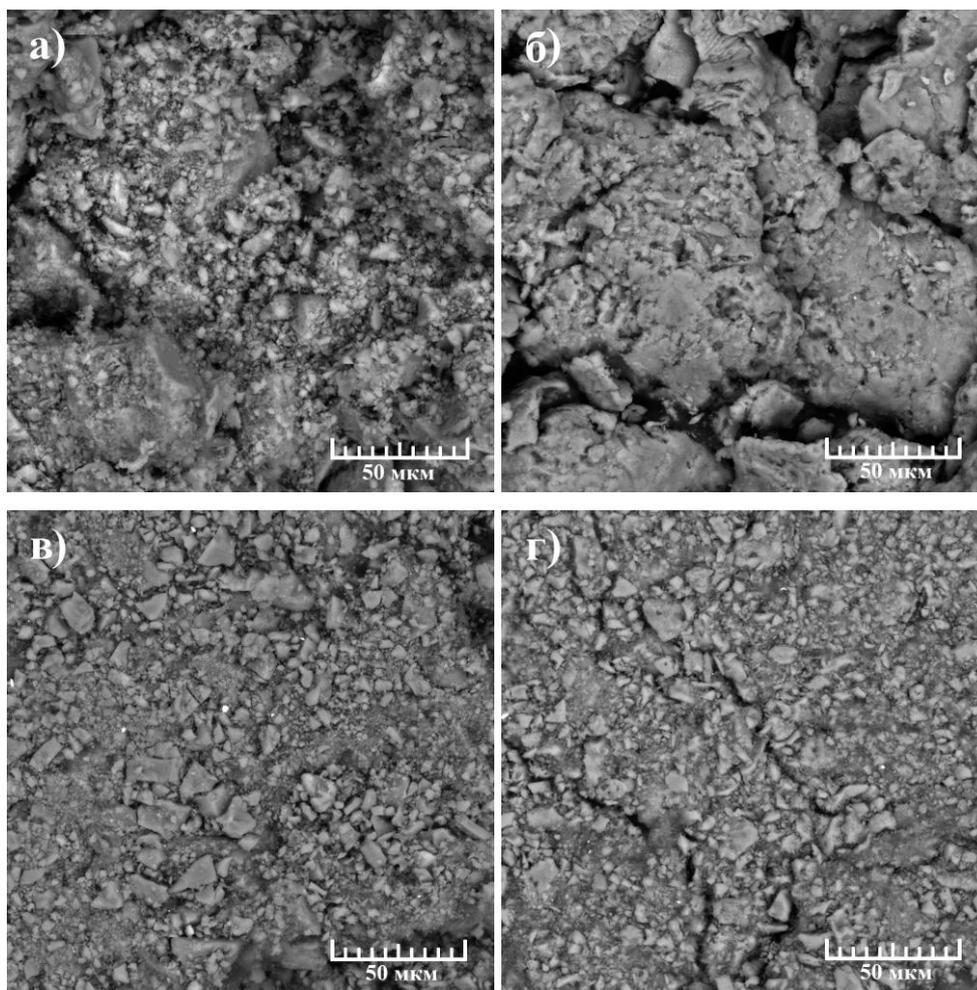


Рисунок 36 – СЭМ-изображения гидрида магния до (а) и после (б) отжига, а также композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ до (в) и после отжига (г)

Кроме того, в данном материале наблюдаются частицы размерами свыше 50 мкм, по всей видимости, не разрушившиеся после измельчения гидрида магния. На поверхности данных частиц также присутствует большое количество агломерированных частиц порошка малых размеров. Подобная агломерация способна возникать как в процессе измельчения гидрида магния [234, 235], так и во время отжига [236–238].

Для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ наблюдаются небольшие различия в размерах частиц, что может быть связано с приложением недостаточной для разрушения частицы энергии во время измельчения. При этом размеры частиц в композите не превышают 50 мкм, а отжиг композита не приводит к значительному увеличению их эффективного размера. Таким образом, процедура синтеза и отжиг композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ не приводит к значительной агломерации порошка, что может говорить о положительном эффекте УНТ, препятствующем агломерации во время данных процессов сорбции и десорбции водорода. Уменьшение агломерации частиц порошка гидрида при добавлении углеродных нанотрубок также наблюдалось и рассматривалось в работах [222, 229, 239–241]. Имеются сведения об

уменьшении размеров частиц гидрида магния и при совместном измельчении с УНТ [11], что также влияет на разницу в размерах частиц после отжига MgH_2 и MgH_2 -5 масс.% ОУНТ. Дифрактограммы всех исследуемых материалов до и после отжига приведены на рисунке 37.

Анализ дифракционной картины гидрида магния показал, что гидрид на 94% состоит из фазы $\beta\text{-MgH}_2$, имеющей тетрагональную решетку, а также на 2,6% из магния, обладающего гексагональной плотноупакованной структурой. Отжиг гидрида магния приводит к полному преобразованию гидрида в ГПУ магний. Композит MgH_2 -5 масс.% ОУНТ незначительно отличается от гидрида магния. Наблюдается небольшое снижение интенсивности и уширение рефлексов $\beta\text{-MgH}_2$, вызванное уменьшением размеров частиц в результате измельчения MgH_2 с УНТ [242, 243]. Отжиг композита приводит к образованию магния с ГПУ структурой, а рефлексов гидрида магния не наблюдается. Выделяется рефлекс, соответствующий присутствующим в нанотрубках наночастицам железа. На дифрактограммах всех материалов имеется рефлекс MgO , что говорит о попадании кислорода при вакуумной откачке при проведении процедуры наводороживания и отжига.

Объемное содержание фаз, параметры кристаллических решеток, размер областей когерентного рассеяния и микронапряжения материалов на основе магния после активации и наводороживания представлены в таблице 11.

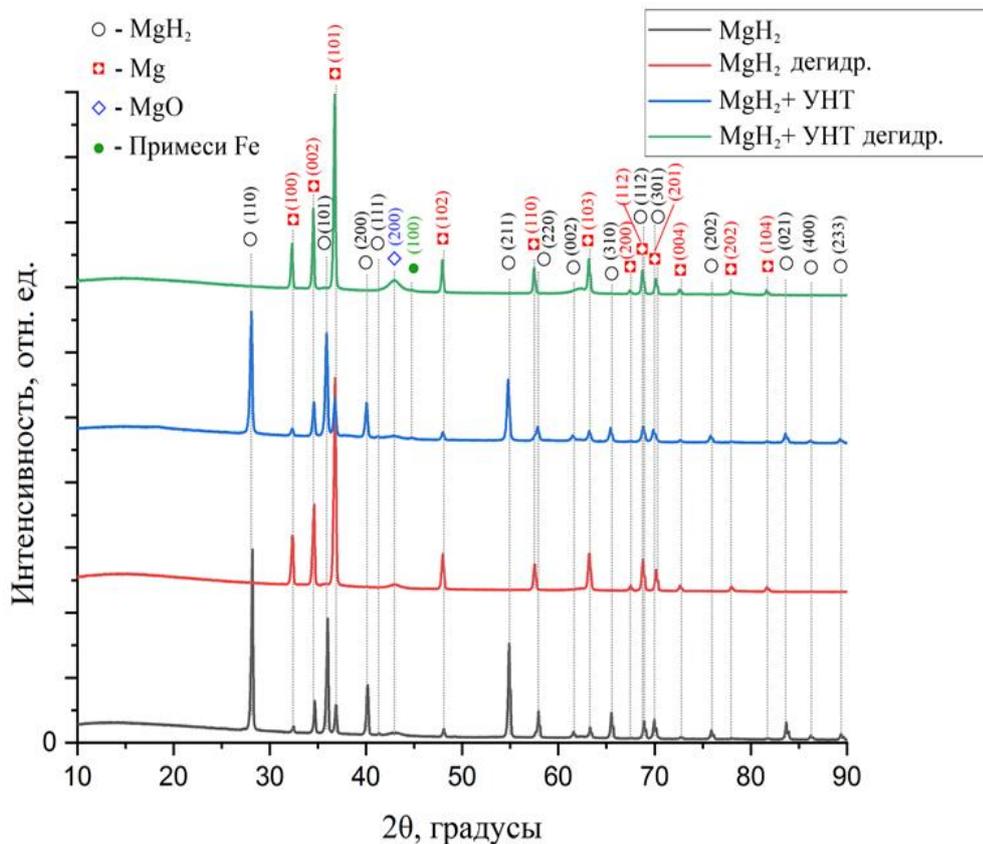


Рисунок 37 – Дифрактограммы исследуемых материалов до и после отжига

Таблица 11 – Структурные параметры исследуемых материалов до и после отжига

Материал	Фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки
Mg после отжига	Mg hexagonal	91	a=3,2066 c=5,2049
	MgO cubic	9	a=4,2097
MgH ₂ после отжига	Mg hexagonal	91	a=3,2114 c=5,2130
	MgO cubic	9	a=4,2109
MgH ₂	Mg hexagonal	3	a=3,2109 c=5,2127
	MgO cubic	3	a=4,2735
	MgH ₂ tetragonal	94	a=4,5197 c=3,0216
MgH ₂ –5 масс.% ОУНТ	Mg hexagonal	14	a=3,2114 c=5,2122
	MgO cubic	1	a=4,2084
	MgH ₂ tetragonal	85	a=4,5202 c=3,0224
MgH ₂ –5 масс.% ОУНТ после отжига	Mg hexagonal	99	a=3,2112 c=5,2125
	MgO cubic	1	a=4,2155
Mg	Mg hexagonal	93	a=3,2095 c=5,2109
	MgO cubic	7	a=4,2145

Из представленных в таблице данных видно, что отжиг чистого гидрида магния, а также композита приводит к увеличению микронапряжений, что хорошо согласуется с данными *in situ*, где отжиг данных материалов, в конечном счете, приводит к повышенным значениям S-параметра. Эти данные подтверждают вывод о том, что отжиг материала приводит к накоплению необратимых водород-индуцированных дефектов как в чистом гидриде магния, так и в композите.

Дальнейший анализ проводился с использованием *in situ* спектроскопии доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) в процессе термостимулированной десорбции водорода при постепенном нагреве в вакууме со скоростью 6 °С/мин). Аннигиляционные линии из эксперимента ДУАЛ *in situ* для термостимулированной десорбции водорода из MgH₂ и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ показаны на рисунке 38.

Видно, что картины аннигиляционных линий термостимулированной десорбции MgH₂ и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ различны, хотя и имеют некоторые общие характеристики. В обоих экспериментах наблюдалось уменьшение отсчетов в спектре со временем. Уменьшение отсчетов спектров ДУАЛ со временем связано со спецификой источника позитронов ⁶⁴Сu и подробно обсуждалось в наших научных работах [232, 244]. Активность изотопа ⁶⁴Сu заметно снижается на протяжении всего эксперимента из-за его периода полураспада 12,7 часа. В результате эффективность регистрации аннигиляционного излучения в ходе эксперимента меняется из-за стабилизации нагрузки детектора. Линия аннигиляции сужается из-за уменьшения полуширины на полувывоте, а также уменьшаются отсчеты и фон. Дальнейший подробный анализ был выполнен путем оценки параметров S и W для каждого спектра ДУАЛ, а также изменений давления и температуры в зависимости от времени (рисунок 39).

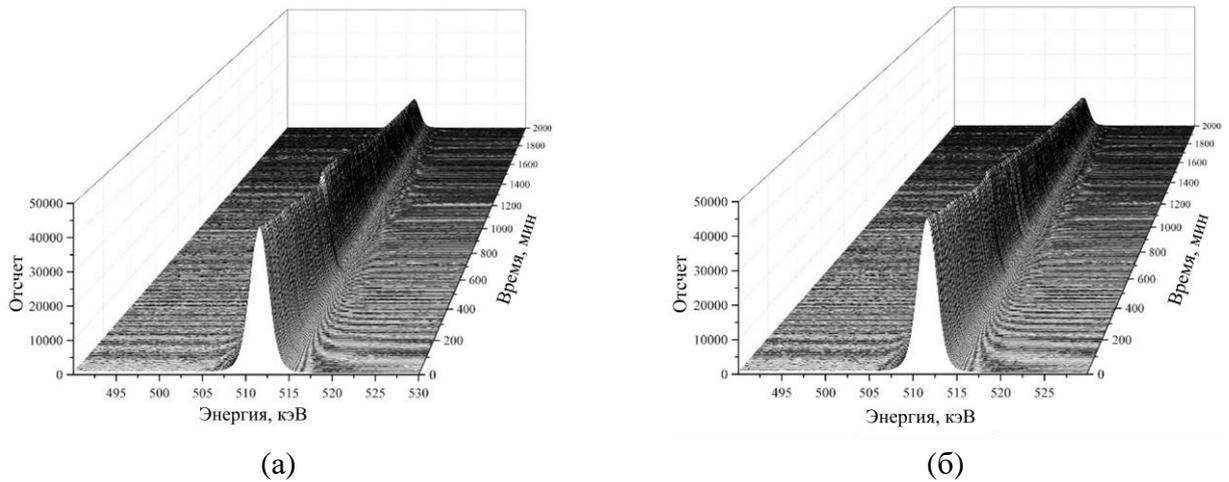


Рисунок 38 – Аннигиляционные линии *in situ* эксперимента ДУАЛ в процессе термостимулированной десорбции водорода из MgH₂ (а) и композита MgH₂-5 масс.% ОУНТ (б)

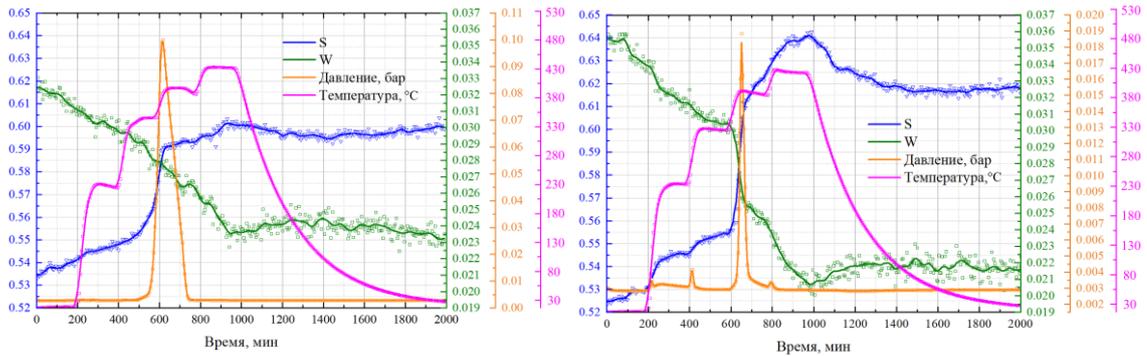


Рисунок 39 – Зависимости $S(t)$, $W(t)$, $P(t)$, $T(t)$ при термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния (а) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (б)

Видно, что зависимости $S(t)$, $W(t)$ и $P(t)$ для термостимулированной десорбции из гидрида магния и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ существенно различаются при практически одинаковых температурных профилях. Для гидрида магния характерно появление одного широкого и интенсивного асимметричного пика, связанного с выделением водорода на временном участке (555–750) мин при достижении температуры (340–400) °С. Это сопровождается резким ростом параметра S и постепенным уменьшением параметра W . Однако следует отметить, что существенные изменения параметров S и W наблюдаются гораздо раньше, рост параметра S и снижение параметра W начинается с первых минут эксперимента и продолжается в течение следующих 430 минут. В то же время скорость изменения параметров ДУАЛ значительно возрастает через (430–555) мин, что соответствует интервалу температур (310–340) °С. Обычно такие зависимости ($S \uparrow W \downarrow$) связаны с увеличением свободного объема (образованием дефектов вакансионного типа), поскольку возрастает вероятность аннигиляции позитронов со свободными электронами [245, 246]. Как упоминалось выше, в случае натурального эксперимента ДУАЛ с использованием изотопа ^{64}Cu также следует учитывать изменение формы аннигиляционной линии при уменьшении активности источника. При стабилизации нагрузки детектора линия аннигиляции сужается, что отражается увеличением параметра S и уменьшением параметра W [232, 244]. Кроме того, рост S -параметра при термостимулированном разложении гидридов магния также может быть связан с переходом электронной структуры диэлектрика в металл. Электронное состояние валентных электронов будет изменяться при различном характере связи атомов в фазах MgH_2 и Mg [247]. Поскольку параметры S и W зависят от типа и количества центров захвата позитронов, для определения причины этих изменений использовали график S - W [248]. Преобладающие центры захвата позитронов подобны, если экспериментальные значения параметров S и W для набора данных находятся на прямой линии. На графике S - W изменение наклона прямой линии указывает на изменение преобладающих центров захвата позитронов (рисунок 40).

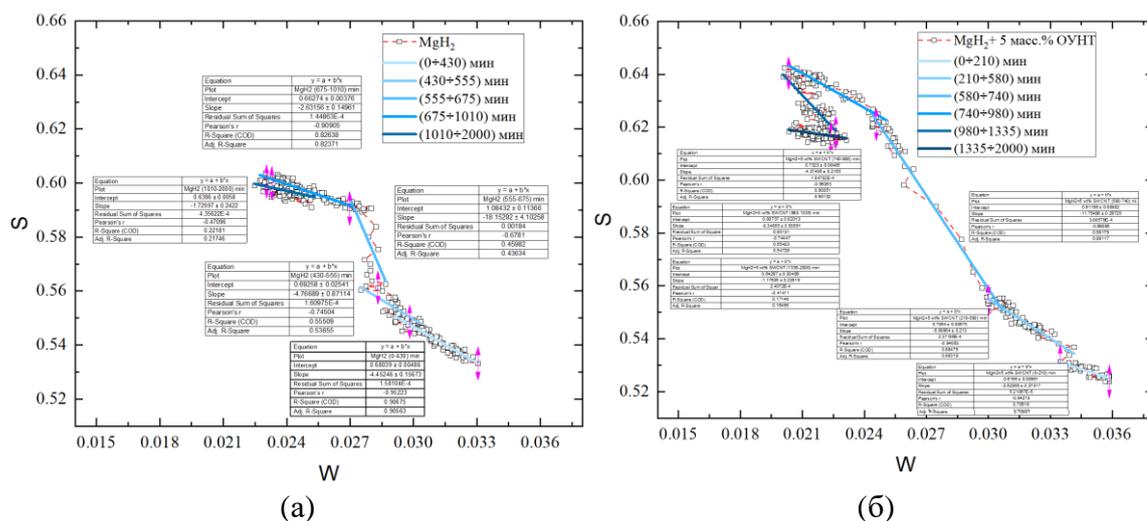


Рисунок 40 – Графики S-W для термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния (а) и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ (б)

На графиках S-W для термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния отчетливо видны пять областей с различными линейными зависимостями. Вариации ($S \uparrow W \downarrow$) в первые 430 минут в основном связаны с изменением формы линии аннигиляции из-за снижения активности источника. Следовательно, нагрев порошка гидрида магния в вакууме до температуры 310 °C не вызывает в нем существенных микроструктурных изменений. Параметр S более заметно увеличивается с ростом температуры в диапазоне (310–340) °C. Кроме того, также смещается наклон прямой. Это может быть следствием образования дефектов вакансионного типа или диссоциации дефектов, связанных с водородом (дислокационно-водородные или вакансионно-водородные комплексы).

Диссоциация систем дислокация-водород наиболее вероятна, поскольку энергия связи водорода с ней значительно ниже, чем с вакансиями или другими дефектами [249]. Однако десорбции водорода при этих превращениях не происходит (рисунок 39а). Наблюдается резкий рост параметра S и падение параметра W в интервале времени от 550 до 675 минут, что соответствует диапазону температур (340–400) °C, что также существенно изменяет наклон прямолинейного графика S-W (рисунок 40а).

Одновременно с этими изменениями происходит интенсивная десорбция водорода (рисунок 39а). В этом интервале времени продолжается диссоциация водородосодержащих дефектов, а также интенсивное разложение гидрида магния. Важно отметить усиленный разброс экспериментальных значений в этой области, что, по-видимому, связано с наличием множества конкурирующих центров захвата позитронов.

В интервале времени от 670 до 750 минут продолжается десорбция водорода, температура остается постоянной (400 °C), параметр S продолжает расти, а W падать. Однако наклон прямой

линии S-W-графика смещается (рисунок 40а). Таким образом, преобладающий центр захвата позитронов различается в начале и в конце процесса десорбции водорода. Как правило, фазовое превращение $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}$ является определяющим, последующие изменения полностью происходят в решетке Mg и в основном осуществляются за счет теплового воздействия. Дальнейшее повышение температуры до 430 °C и выдержка при данной температуре не сопровождаются значительными вариациями экспериментальных значений на графике S-W. Охлаждение от 430 °C до комнатной температуры сначала связано с незначительным уменьшением параметра S с (1010–1400) минут и повышением с (1400–2000) минут, что связано с уменьшением количества термических вакансий, влиянием отжига и изменением активности источника, соответственно.

Термостимулированная десорбция водорода из композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ характеризуется наличием четырех пиков на кривой давления (рисунок 39б). Первый пик виден между 190 и 250 минутами, что соответствует повышению температуры от 20 до 210 °C. Этот низкотемпературный пик, вероятно, связан с выходом остаточной атмосферы, которой кратковременно подвергался композит во время загрузки в камеру. Это сопровождается существенным увеличением параметра S и незначительным уменьшением параметра W, хотя на графике S-W это отражается резким сдвигом и изменением преобладающего центра захвата позитронов (рисунок 39б и рисунок 40б). Эти процессы, по-видимому, имеют многогранный активационный характер, освобождая диффузионные пути в дополнение к активации поверхности композита. В этом случае диффузионными путями будут УНТ и дефекты, вызванные внедрением УНТ.

Вариации параметров ДУАЛ от 250 до 550 минут для термостимулированной десорбции гидрида магния и гидрида магния с 5 масс.% ОУНТ очень близки (рисунок 39 и рисунок 40) и соответствуют интервалу температур (210–330) °C. Это указывает на то, что для обоих материалов характерна диссоциация дефектов, связанных с водородом (дислокационно-водородные или вакансионно-водородные комплексы) в этих условиях. Однако в этом диапазоне появляется второй пик на кривой давления термостимулированной десорбции для композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ. Поскольку поверхность композита уже активирована и пути диффузии открыты, диссоциация дефектов, связанных с водородом, сопровождается выделением водорода. Третий пик термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ приходится на диапазон температур от 330 до 400 °C, за ним следуют резкие изменения параметров ДУАЛ, свидетельствующие об увеличении свободного объема.

Как и при термостимулированной десорбции водорода из гидрида магния, этот пик связан с выделением водорода в результате фазового перехода $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg}$. После разложения гидридов и выделения водорода изменения параметров S и W в интервале времени от 740 до

980 мин для MgH_2 и композита с 5 масс.% ОУНТ имеют определенные отличия. При нагреве композита от 390 до 430 °С, что соответствует времени (770–820) минут, появляется пик термостимулированной десорбции, что, вероятно, связано с выходом водорода из дефектов с высокой энергией связи, таких как нанокластеры и границы зерен [249]. Кроме того, позитроны аннигилируют из разного состояния при термостимулированной десорбции MgH_2 и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ при температуре (410±20) °С. Вероятно, основным центром захвата позитронов для гидрида магния в данном случае является термически расширенная решетка магния, а в композите – особые морфологические места встраивания наночастиц металла, углерода и нанотрубок в решетку магния. Последующее охлаждение этих материалов от 430 °С до комнатной температуры также совершенно иное, поскольку композит с УНТ отличается наличием дополнительной стадии (от 430 до 130 °С). Поскольку завершающие стадии термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ, соответствующие времени (1300–2000) минут, вполне сопоставимы и предположительно связаны с преобладанием аннигиляции позитронов в решетке магния, то дополнительная стадия термостимулированной десорбции водорода из композита MgH_2 –ОУНТ во временном интервале (980–1335) минут характеризуется интенсивной перестройкой областей особой морфологии встраивания углеродных нанотрубок/наночастиц в решетку магния. Об этом свидетельствует разброс экспериментальных значений на графике S-W в этом районе. Эти перегруппировки, вероятно, являются обратимыми и улучшают сорбционные и десорбционные свойства композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ за счет увеличения циклической стабильности и снижения вредных эффектов агломерации и деагломерации частиц [129, 239, 250].

Таким образом, на основе представленных экспериментальных данных на рисунке 41 представлена схема десорбции водорода из гидрида магния и композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ.



Рисунок 41 – Схема сорбции (верхняя часть) и термостимулированной десорбции (нижняя часть) водорода из гидрида магния и композита MgH_2 -5 масс.% ОУНТ

В целом сорбцию водорода магнием, как и другими гидридообразующими металлами, можно описать следующим образом. Когда водород приближается к поверхности металла, он должен преодолеть активационный барьер, чтобы диссоциировать и образовать связь водород-металл. Затем атомы водорода хемосорбируются и отдают свои электроны атомам магния на поверхности. Эти атомы водорода обладают высокой поверхностной подвижностью и могут взаимодействовать друг с другом, образуя поверхностные фазы. На следующем этапе хемосорбированный водород может мигрировать в приповерхностные слои магния и, наконец, диффундировать в междоузлия решетки металла, вводя свои электроны в зонную структуру материала. После диссоциации на поверхности металла атомы водорода диффундируют в объем материала, образуя твердый раствор металл-водород. При достижении максимальной растворимости водорода начинает формироваться фаза гидрида магния.

Десорбция водорода из гидрида магния возможна при определенных условиях. В гидриде магния без нанотрубок атомы водорода колеблются в материале, но их энергии недостаточно для его выхода из объема материала. При нагреве до температуры начала разложения гидрида атомы водорода начинают рекомбинировать на поверхности материала. Дегидрирование в гидридах магния включает процесс разрыва связи и миграции атомов, что может быть осуществлено за счет создания и последующей диффузии некоторых точечных дефектов. Нагрев до рабочей температуры приводит к рекомбинации водорода в молекулы на поверхности частиц гидрида магния и началу процесса десорбции. Рабочая температура и

низкая концентрация водорода в поверхностном и приповерхностном слоях частицы гидрида магния приводит к диффузии атомов водорода из объема на поверхность.

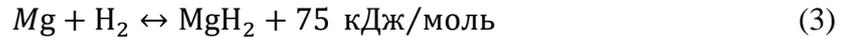
Следует отметить, что кинетика реакций сорбции и десорбции водорода для MgH_2 достаточно медленная, что подтверждается широкими временными и температурными диапазонами выделения водорода. Так, выделение водорода из гидрида магния в атмосфере аргона при постоянном нагреве 6 К/мин наблюдалось с 430 К и продолжалось после нагрева до 750 К и начала охлаждения, а при нагреве в вакууме, процесс активной десорбции водорода занял больше времени, чем для композита.

Согласно полученным результатам, при термостимулированной десорбции водорода из композита наблюдается несколько максимумов интенсивности выделения водорода, что свидетельствует о наличии нескольких центров захвата водорода с близкими энергиями активации. ОУНТ с наночастицами Fe в процессе измельчения осаждаются на поверхности гидрида магния, а некоторые из них внедряются в частицы гидрида магния, создавая тем самым очаги дефектов, индуцированные внедрением УНТ. Дефекты, образующиеся при внедрении ОУНТ, служат центрами зарождения новых фаз, образующихся в процессе реакций гидрирования и дегидрирования. Наночастицы железа, содержащиеся в нанотрубках, также могут действовать как центры зародышеобразования металлической/гидридной фазы. Кроме того, встроенные нанотрубки могут служить каналами диффузии водорода, что облегчает процесс сорбции и десорбции. Однако лишь часть углеродных нанотрубок внедрена в поверхность частиц гидрида магния. Большинство нанотрубок осаждаются на поверхности частиц. Тем не менее, эти ОУНТ предотвращают агломерацию частиц магния, тем самым обеспечивая более быструю сорбцию водорода при гидрировании или десорбцию при дегидрировании. Быстрая десорбция водорода из композита наблюдалась экспериментально при нагревании в вакууме. Активная десорбция водорода в вакуумной атмосфере заняла около 70 минут, что более чем вдвое меньше времени десорбции гидрида магния без добавления ОУНТ. Процесс десорбции также начинается при более низкой температуре, что указывает на каталитический эффект добавления ОУНТ.

Глава 4. Оптимизация металлгидридной системы на основе гидрида магния с добавлением углеродных нанотрубок и оребренного теплообменника

4.1 Параметры модели для цифрового моделирования влияния состава металлгидридной засыпки и ребер теплообменника на эффективность системы

Магний взаимодействует с водородом с формированием гидрида магния в соответствии со следующей реакцией (формула 3):



Таким образом, при абсорбции водорода происходит значительное тепловыделение, по этой причине необходимо быстро отводить тепло реакции от засыпки гидрида магния. С другой стороны, медленная кинетика реакции сорбции водорода магнием требует нагрева материала до (350–400) °С для поддержания приемлемой скорости поглощения водорода. Поэтому в данном случае предполагается, что модель предназначена для исследования процессов сорбции водорода при нагреве металлгидридной засыпки.

Металлогидридная система цилиндрической формы и его геометрические размеры показаны на рисунке 42. Она снабжена центральным патронным нагревателем, выполненным из меди. Были рассмотрены несколько геометрий медных ребер, в том числе сплошные ребра без отверстий (рисунок 43а), перфорированные ребра с 8 отверстиями, называемые далее «радиальные ребра» (рисунок 43б), и ребра с различными отверстиями, называемые далее «сложные ребра» (рисунок 43в). Сложные ребра рассматривались как ребра с большей площадью поверхности теплообмена. Диаметр ребер составлял 3 мм. Корпус металлгидридной системы изготовлен из нержавеющей стали 316L.

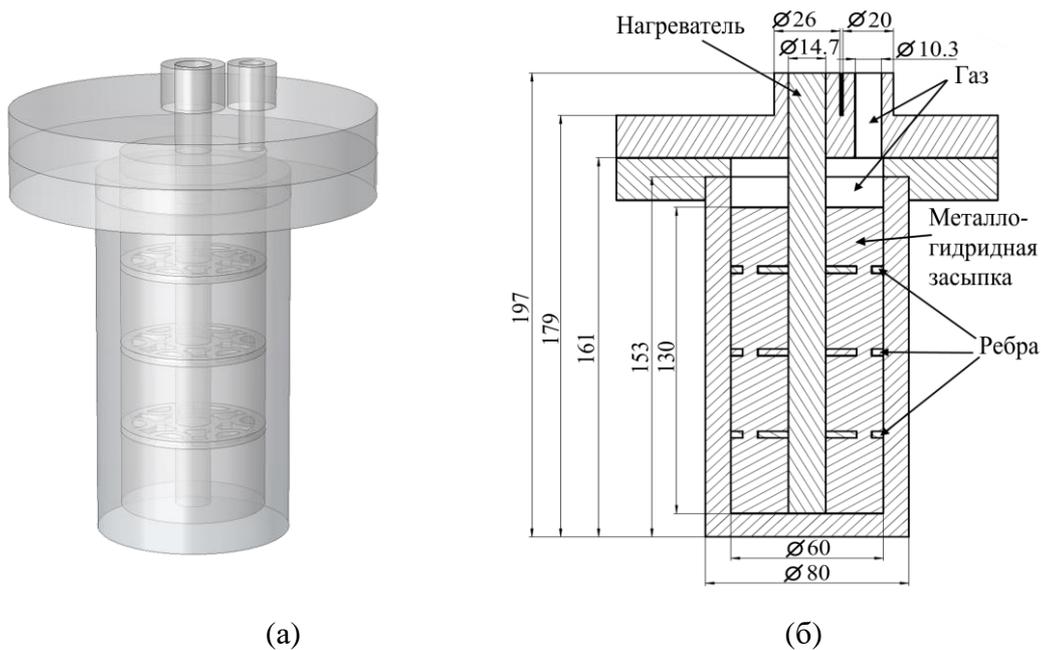


Рисунок 42 – Модель (а) и сечение (б) рассматриваемой металлгидридной системы

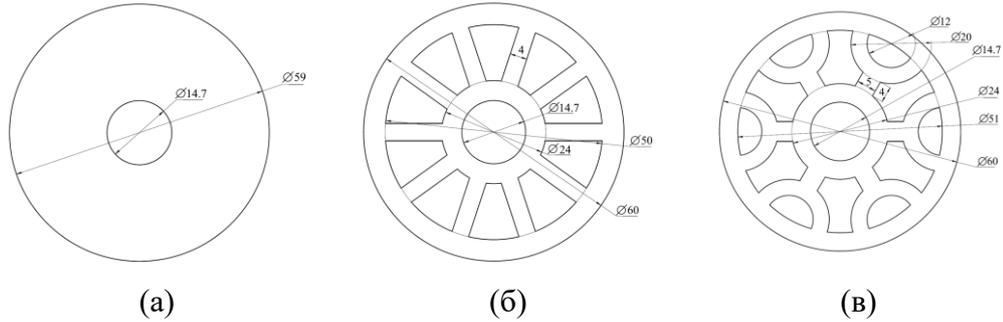


Рисунок 43 – Различная геометрия ребер, используемых для улучшения теплопроводности металлгидридной засыпки

Гидрид магния характеризуется низким значением эффективной теплопроводности, что приводит к длительному времени сорбции водорода. Научные исследования, посвященные изучению тепловых свойств засыпки гидрида магния показали, что добавление углеродных материалов, таких как терморасширенный графит или углеродные нанотрубки, позволяет увеличить теплопроводность материалов при их прессовании [31, 41, 251]. Таким образом, в качестве металлгидридной засыпки рассматривался композит, обсуждаемый в предыдущей главе. Эффективная теплопроводность такой засыпки композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок может достигать значений примерно в 10 раз выше, чем чистого гидрида магния в радиальном направлении [148, 252, 253].

Основные допущения, использованные при построении математической модели, следующие: газовая фаза представляет собой смесь идеальных газов; свойства компонентов газа постоянны; при моделировании не учитывается тепловое расширение засыпки, однако для выбранной модели металлгидридной системы хранения водорода было реализовано свободное пространство 15%; существует локальное термическое равновесие между гидридом магния и водородом; объемная доля металлгидридной засыпки остаются постоянными в процессе сорбции; система хорошо изолирована (внешние поверхности стенок металлгидридной системы адиабатичны); максимальная температура нагревателя ограничена значением 653 К, что соответствует максимальной температуре выбранного патронного нагревателя (623–673) К.

4.2 Уравнения математической модели, начальные и граничные условия

Для описания поля течения газа в свободном объеме использовались уравнения неразрывности и Навье-Стокса (формулы 4 и 5):

$$\rho_g \nabla \cdot \vec{u}_g = 0 ; \quad (4)$$

$$\rho_g \frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-P_g \mathbf{I} + \mu_g \nabla \vec{u}_g + \mu_g (\nabla \vec{u}_g)^T \right] + F. \quad (5)$$

Температура водорода определяется уравнением сохранения энергии (формула 6):

$$\rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \rho_g C_{pg} \vec{u}_g \cdot \nabla T_g = \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T_g). \quad (6)$$

Уравнение Бринкмана, представляющее собой комбинацию уравнения неразрывности и уравнения движения, использовалось для описания течения газа через пористую среду (формулы 7 и 8):

$$\rho_g \nabla \cdot \vec{u}_g = Q_m; \quad (7)$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \rho_g \frac{\partial \vec{u}_g}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-P_g \mathbf{I} + \mu_g \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \vec{u}_g + (\nabla \vec{u}_g)^T) - \frac{2}{3} \mu_g \frac{1}{\varepsilon} (\nabla \vec{u}_g \mathbf{I}) \right] - \left(\frac{\mu_g}{\kappa} + \frac{Q_m}{\varepsilon^2} \right) + F \quad (8)$$

Для металлгидридной засыпки равновесное давление реакции для конкретной температуры определялось по уравнению Вант-Гоффа (формула 8):

$$P_{equ}(T, x) = P_{equ}(T_x, x) \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{abs}}{RT_s} - \frac{\Delta H_{abs}}{R \cdot T_x}\right), \quad (8)$$

где T_x – эталонная температура, при которой экспериментально определялись изотермы сорбции-десорбции водорода (РСТ), x – мольная доля водорода, ΔH_{abs} – тепловой эффект реакции абсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T_s – температура.

Так, для описания сорбционных свойств материалов-аккумуляторов водорода $P_{equ}(T_x, x)$ в математической модели была задана интерполяционная функция, представляющая собой изотерму сорбции водорода.

Кинетические уравнения реакции для процесса абсорбции водорода представлены Чэйз и др. в своей работе [254] (формулы 9 и 10):

$$P_{abs} > 2P_{equ}: \quad \frac{dx}{dt} = C_a \cdot \exp\left(-\frac{E_{abs}}{RT_s}\right) \cdot \left(\frac{x-1}{2 \cdot \ln(1-x)}\right) \cdot \left(\frac{P_{abs}}{P_{equ}} - 1\right); \quad (9)$$

$$P_{equ} < P_{abs} < 2P_{equ}: \quad \frac{dx}{dt} = C_a \cdot \exp\left(-\frac{E_{abs}}{RT_s}\right) \cdot (1-x) \cdot \left(\frac{P_{abs}}{P_{equ}} - 1\right). \quad (10)$$

Уравнение, описывающее выделяемую металлгидридной засыпкой энергию в процессе поглощения водорода, записывается следующим образом (формула 11):

$$Q_{abs} = (1 - \varepsilon) \cdot \rho_s \cdot wt \cdot \frac{dx}{dt} \cdot \frac{\Delta H_{abs}}{M_{H_2}}. \quad (11)$$

На вход подается газовая смесь водорода и азота (0,001 мас. %) при постоянном давлении 30 бар. Поскольку предполагается, что система с металлгидридной засыпкой находится в термодинамическом равновесии, температура, давление и плотность засыпки считаются постоянными и однородными в начальный момент времени до начала подачи водорода (формула 12):

$$T = T_0; \quad P = P_0; \quad \vec{u}_g = 0. \quad (12)$$

Начальная температура T_0 всех компонентов металлгидридной системы, включая металлгидридную засыпку, составляла 296 К. Начальная доля водорода, содержащаяся в засыпке, составляла 0,005. Максимальное содержание водорода при насыщении была

ограничена 0,07 (7 масс.%) как для материала без нанотрубок, так и для композита с нанотрубками.

Адиабатические граничные условия на стенках резервуара выражены следующим образом (формула 13):

$$\nabla T_s \cdot \vec{n} = 0 \quad (13)$$

В качестве оптимальной была выбрана температура $T_x=653$ К (380 °С), при которой наблюдается максимум выделения водорода, определенная методом термостимулированной десорбции водорода. Мощность, подаваемая на нагреватель, составляла 800 Вт. Граница теплообмена описана следующим образом (формула 14):

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial \vec{n}} = h_f \Delta T \quad (14)$$

Для расчета проницаемости использовалась формула Козени-Кармана (формула 15):

$$\kappa = \frac{d_p^2}{180} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \quad (15)$$

Физические параметры материалов для хранения водорода, использованных при моделировании, представлены в таблице 12.

Таблица 12. Некоторые физические параметры засыпки, использованные при моделировании [251, 254–257]

Параметр	Символ, в модели	Значение для гидрида магния	Значение для композита
Средний размер частиц	d_p	8 мкм	
Пористость	ε	0,5	
Молярная масса вещества	M_s	24,3 г/моль	23,7 г/моль
Энтальпия реакции сорбции	ΔH	$-74,4 \cdot 10^3$ Дж/моль	$-74 \cdot 10^3$ Дж/моль
Энергия активации сорбции	E_a	$130 \cdot 10^3$ Дж/моль	
Константа скорости реакции	C_a	$2,9 \cdot 10^8$ 1/с	
Теплоемкость	C_{ps}	$1,14 \cdot 10^4$ Дж/(кг·К)	$1,0 \cdot 10^4$ Дж/(кг·К)
Теплопроводность пористого материала при давлении 0 атм	λ_s	0,03 Вт/(м·К)	0,3 Вт/(м·К)

Программный пакет конечных элементов Comsol Multiphysics 6.1, номер лицензии 9602610, использовался для расчетов трехмерной модели системы хранения водорода. Решатель под названием GMRES использовался для расчета расхода водорода, тепло- и массопереноса.

4.3 Влияние количества ребер на эффективность металлгидридной системы

Была произведена оценка влияния различного количества ребер на производительность металлгидридной системы. Сплошные ребра рассматривались для оценки влияния количества ребер на среднюю температуру металлгидридной засыпки. Элементы для конфигурации с тремя и пятью ребрами расположены на расстоянии 32 мм и 22 мм, соответственно. На рисунках 44 и 45 показано распределение температуры и прореагировавшей фракции в процессе сорбции водорода для предлагаемой металлгидридной системы с различным количеством ребер.

Как видно из представленных рисунков, через 10 минут нагреватель уже имел температуру около 650 К. Добавление ребер приводит к снижению температуры нагревателя из-за необходимости подогрева дополнительного объема теплообменника. Также заметно, что добавление трех и пяти ребер препятствует движению водорода во внутренних слоях металлгидридной засыпки. В сочетании с медленным нагревом внешних стенок резервуара, это приводит к тому, что концентрация водорода в нижней части засыпки остается ниже даже через 25 минут, чем в верхних слоях и в центре засыпки. Тем не менее, через 25 минут внешняя область засыпки начинает нагреваться, что связано с отдачей тепла от внешних металлических стенок резервуара. Это особенно заметно через 45 минут для конфигураций с большим количеством ребер из-за гораздо более быстрого нагрева внешних стенок металлгидридной системы. Также следует отметить, что температура слоя засыпки в районе теплообменника достигала более высоких значений по сравнению с температурой нагревателя за счет экзотермического процесса поглощения водорода. Максимальная температура в этой области составляла около 660 К. Распределение массовой доли прореагировавшей фракции коррелирует с данными по распределению температуры в металлгидридной засыпке. Значительная скорость сорбции наблюдается примерно с (500–550) К в районе орбренного нагревателя.

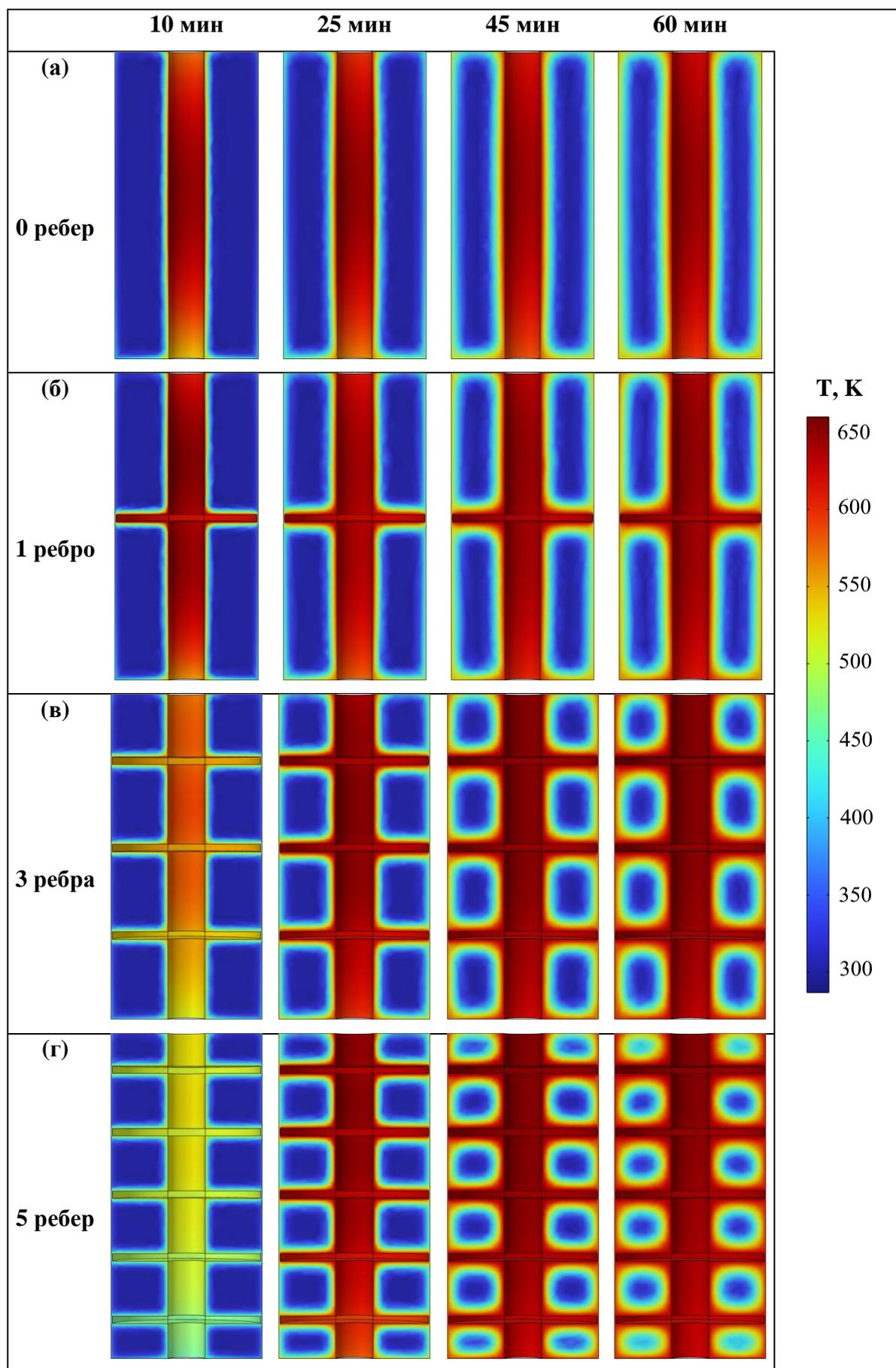


Рисунок 44 – Распределение температуры металлгидридной засыпки для различных конфигураций теплообменных элементов в процессе гидрирования

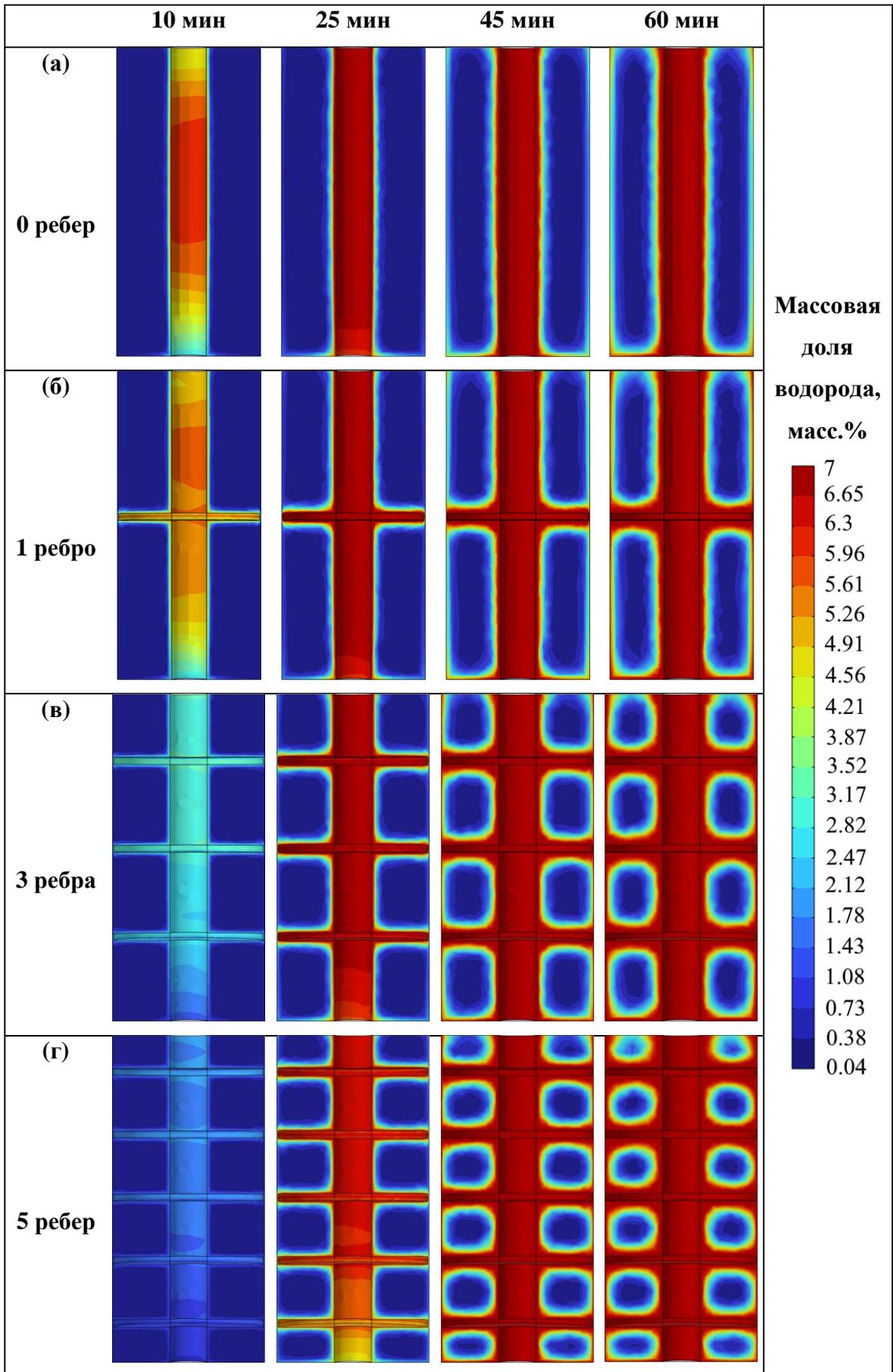


Рисунок 45 – Распределение прореагировавшей массовой доли металлгидридной засыпки для различных конфигураций теплообменных элементов в процессе гидрирования

На рисунке 46 показано изменение во времени средней температуры металлгидридной засыпки и средней скорости превращения Mg в MgH₂. Цветными точками обозначены результаты, полученные с использованием модели, а линиями или пустыми символами – результаты эксперимента.

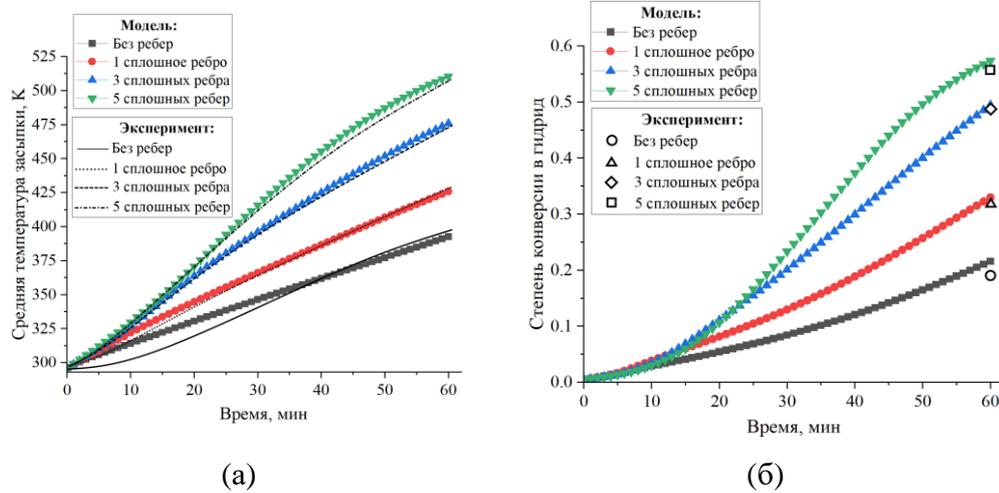


Рисунок 46 – Влияние количества ребер на среднюю температуру металлгидридной засыпки (а) и скорость превращения Mg в MgH₂ (б) в процессе гидрирования (цветные точки – моделирование, линии и пустые символы – эксперимент)

Показано, что ни одна из представленных конфигураций не достигала 90% прореагировавшей массы за 60 минут при выбранных параметрах. Нагреватель без ребер и с одним ребром характеризуется почти линейным нагревом металлгидридной засыпки, достигая температуры 392 и 426 К через 60 минут процесса абсорбции соответственно. Добавление к нагревателю трех ребер позволяет достигнуть средней температуре засыпки значений в 476 К за 60 минут. Кроме того, более высокая скорость нагрева наблюдается примерно с 12 до 27 минут, что может быть связано со вкладом тепла реакции в области, находящейся вблизи нагревателя. Однако через 27 минут происходит небольшое снижение скорости нагрева из-за плохой теплопроводности слоя засыпки порошка, преобразованного в гидрид, что приводит к большому температурному градиенту. Добавление еще двух ребер увеличивает температуру на 34 К по сравнению с нагревателем с тремя ребрами. При этом участок графика с более высокой скоростью нагрева более протяженный и наблюдается между 14 и 33 минутами, а дальнейшее снижение скорости нагрева более выражено. Экспериментальные результаты, полученные при помощи стенда и системы металлгидридного хранения водорода, показали схожие значения по температуре для нагревателей с ребрами. При этом нагреватель без ребер показывал более низкие значения температуры в первые 30 минут относительно результатов моделирования.

По результатам моделирования и эксперимента показано, что металлгидридная засыпка, оснащенная нагревателем без ребер, поглощала около 1,5 масс.% водорода, что составляет

всего около 21 % прореагировавшей массы магния. Изучив графики для данных конфигураций металлгидридных систем, можно заметить, что через 30 минут наблюдается увеличение скорости сорбции. Это связано с нагревом наружных стенок системы, что приводит к нагреву дополнительных зон засыпки. Добавление трех и пяти ребер к нагревателю обеспечивает конверсию Mg в MgH_2 , достигающую 49% (3,46 масс.%) и 57% (4,0 масс.%), соответственно. В начале процесса сорбции водорода металлгидридная система с тремя и пятью ребрами характеризуется низкой скоростью зарядки, что связано с равномерным, но недостаточным прогревом области засыпки вблизи ребер и самого нагревателя. Снижение скорости поглощения примерно с 40 минут связано со снижением скорости нагрева в объеме металлгидридной засыпки между ребрами и неравномерным распределением водорода в металлгидридной засыпке. Экспериментальные результаты для степени конверсии были получены с использованием рентгенофазового анализа с прекращением нагрева и отбором пробы по окончании эксперимента. Полученные результаты говорят о более низкой степени конверсии гидроксида по сравнению с результатами, полученными при помощи модели, однако разница невелика.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что добавление большего количества ребер способствует как повышению температуры металлгидридной засыпки, так и увеличению скорости зарядки металлгидридной системы водородом. Эти выводы подтверждаются во многих научных работах [196, 208, 258]. Кроме того, данные, полученные при помощи численного моделирования подтверждаются экспериментально, что позволяет судить о корректном расчете модели. Однако для выбранной металлгидридной системы показано, что добавление двух поперечных ребер к нагревателю с одним ребром дает больший вклад в среднюю температуру засыпки (увеличение средней температуры засыпки на 50 K), чем добавление двух ребер к нагревателю с тремя ребрами (повышение средней температуры засыпки на 34 K). Следовательно, три ребра заданной толщины являются оптимальным для рассматриваемой металлгидридной системы.

4.4 Влияние геометрии ребер на эффективность металлгидридной системы

На рисунке 47 показано распределение температуры после 60 минут процесса сорбции водорода для металлгидридной системы с различными конфигурациями теплообменника и распределение прореагировавшего количества порошка (рисунок 48). Судя по представленным данным, полученным в результате моделирования, добавление одного радиального или сложного ребра приводит к более высоким средним температурам металлгидридной засыпки. Это связано с тем, что радиальные и сложные ребра контактируют с наружными стенками системы, что приводит к более быстрому нагреву этих стенок. Добавление трех и пяти ребер

вносит незначительные изменения в количество поглощенной доли водорода и среднюю температуру засыпки.

На рисунке 49 показано изменение во времени средней температуры металлгидридной засыпки и средней скорости превращения Mg в MgH_2 для системы с различным количеством ребер и геометрией. Установлено, что добавление одного сложного ребра способно повысить среднюю температуру засыпки всего на 4 К по сравнению с конфигурацией с одним радиальным ребром, и на 18 К по сравнению с конфигурацией со сплошным. В то же время добавление трех ребер любой геометрии позволяет добиться почти одинаковых значений средней температуры металлгидридной засыпки и массовой доли прореагировавшего материала через 60 минут. Разница между данными конфигурациями составила всего 3 К. При этом конфигурация с тремя сплошными ребрами характеризуется меньшей эффективностью через 60 минут при более быстром нагреве на начальном этапе до 35 минут.

С другой стороны, пять сплошных ребер имеют преимущество перед сложными и радиальными ребрами на любом временном интервале процесса сорбции. Различия в этом случае составляют около 8 К и 10 К по сравнению с радиальным и сложным ребрами, соответственно. Незначительные же отличия в температуре между радиальными и сложными ребрами также не сильно влияли на скорость сорбции (рисунок 49 и 50). Металлогидридная засыпка, оснащенная нагревателем с одним радиальным и одним сложным ребром, достигла степени конверсии 38 % (2,67 масс.%) и 39 % (2,76 масс.%) за 60 минут процесса сорбции, соответственно. Увеличение количества ребер до пяти сокращает эту разницу.

Также стоит отметить, что, несмотря на более высокую скорость конверсии металлгидридной засыпки в металлгидридной системе, оборудованной нагревателем и пятью сплошными ребрами, через 60 минут эта конфигурация уступает конфигурациям с радиальными и сложными ребрами. Кроме того, скорость превращения магния в гидрид в конфигурации, оснащенной пятью сложными ребрами, относительно не так высока по сравнению с конфигурациями с ребрами другой геометрии, а максимальная разница в прореагировавшей фракции достигает всего 5%.

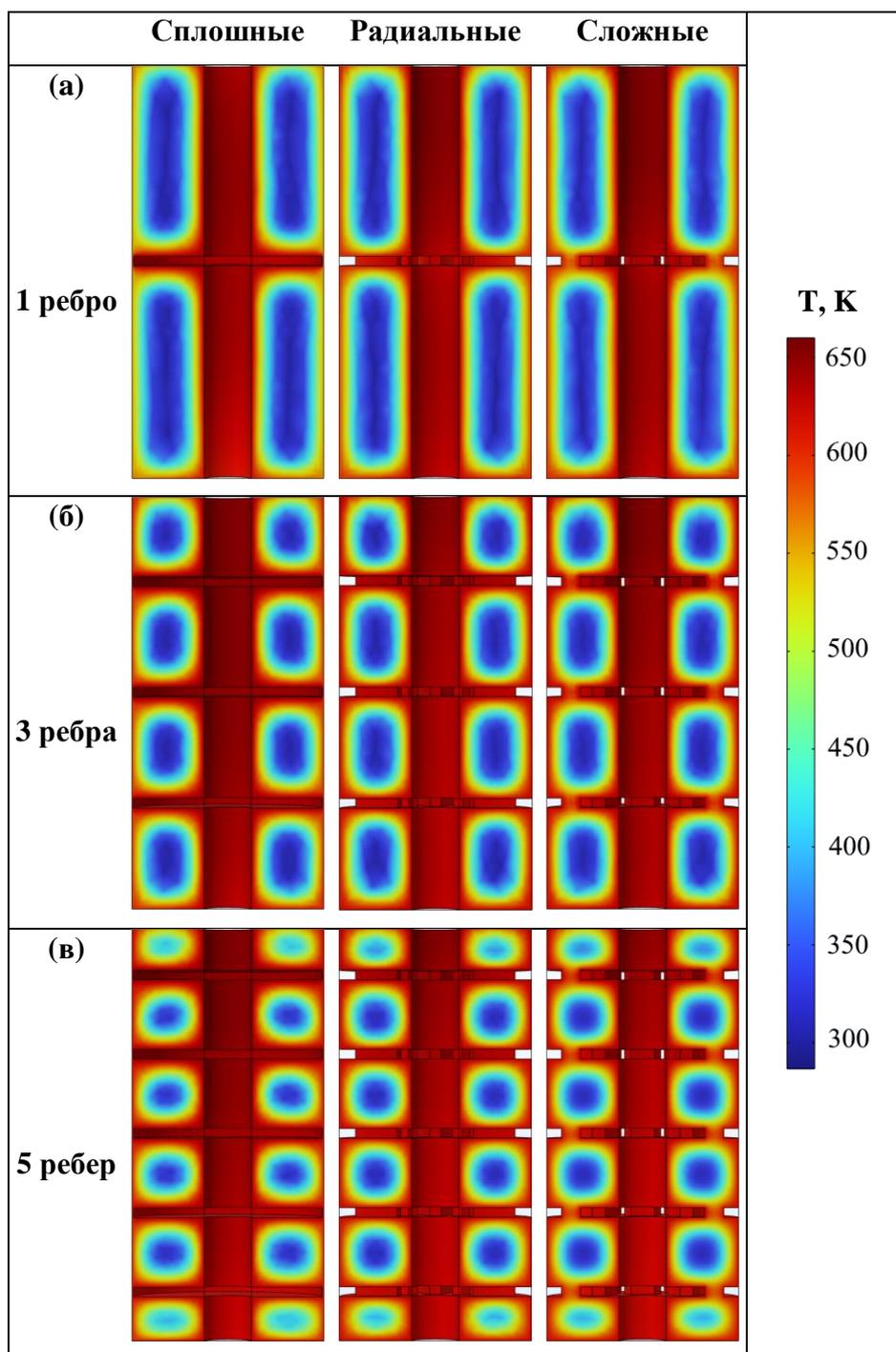


Рисунок 47 – Распределение температуры через 60 мин реакции в металлгидридной засышке для системы с различными конфигурациями теплообменника

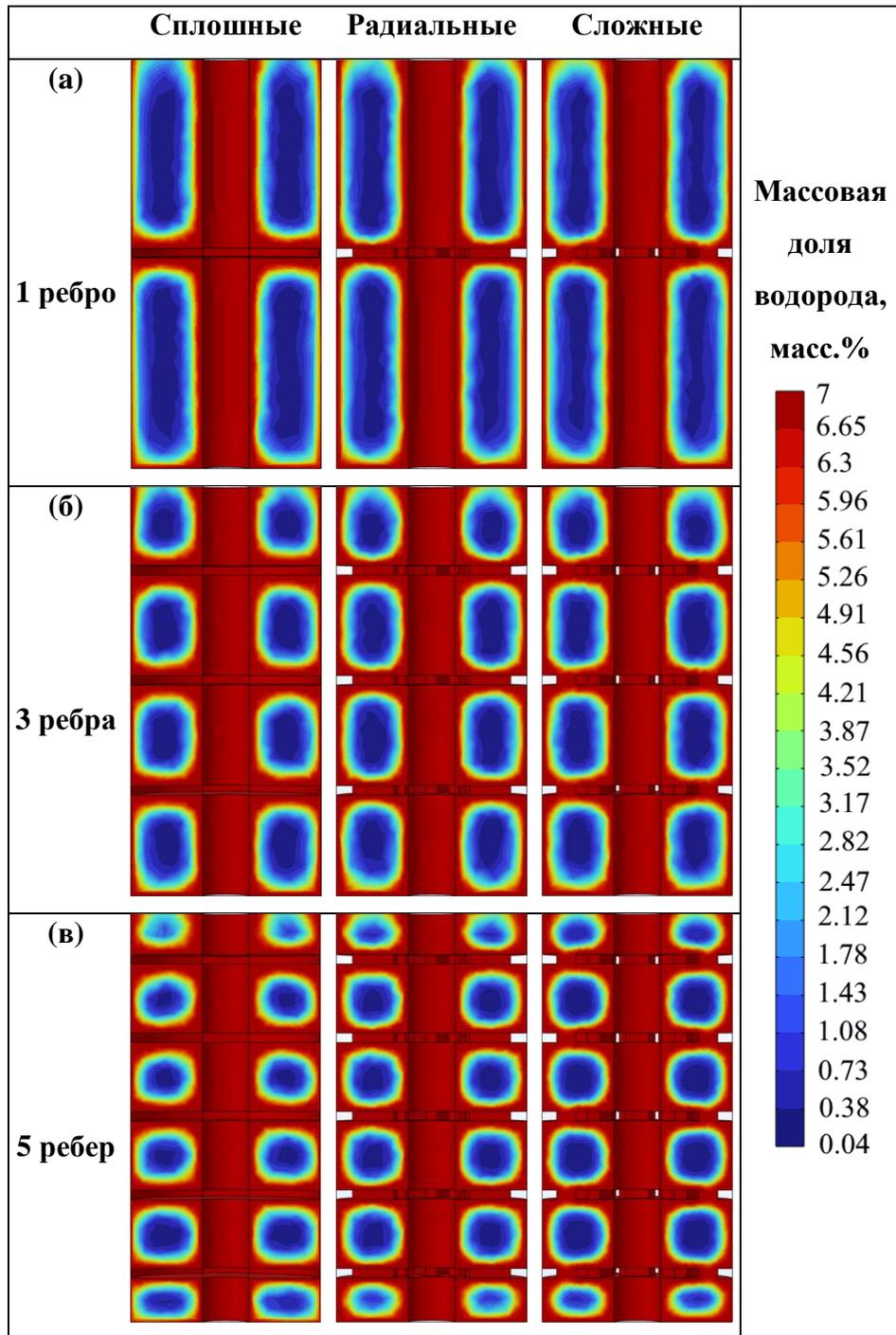


Рисунок 48 – Распределение через 60 минут прореагировавшей массовой доли металлогидридной засыпки для системы с различными конфигурациями теплообменника

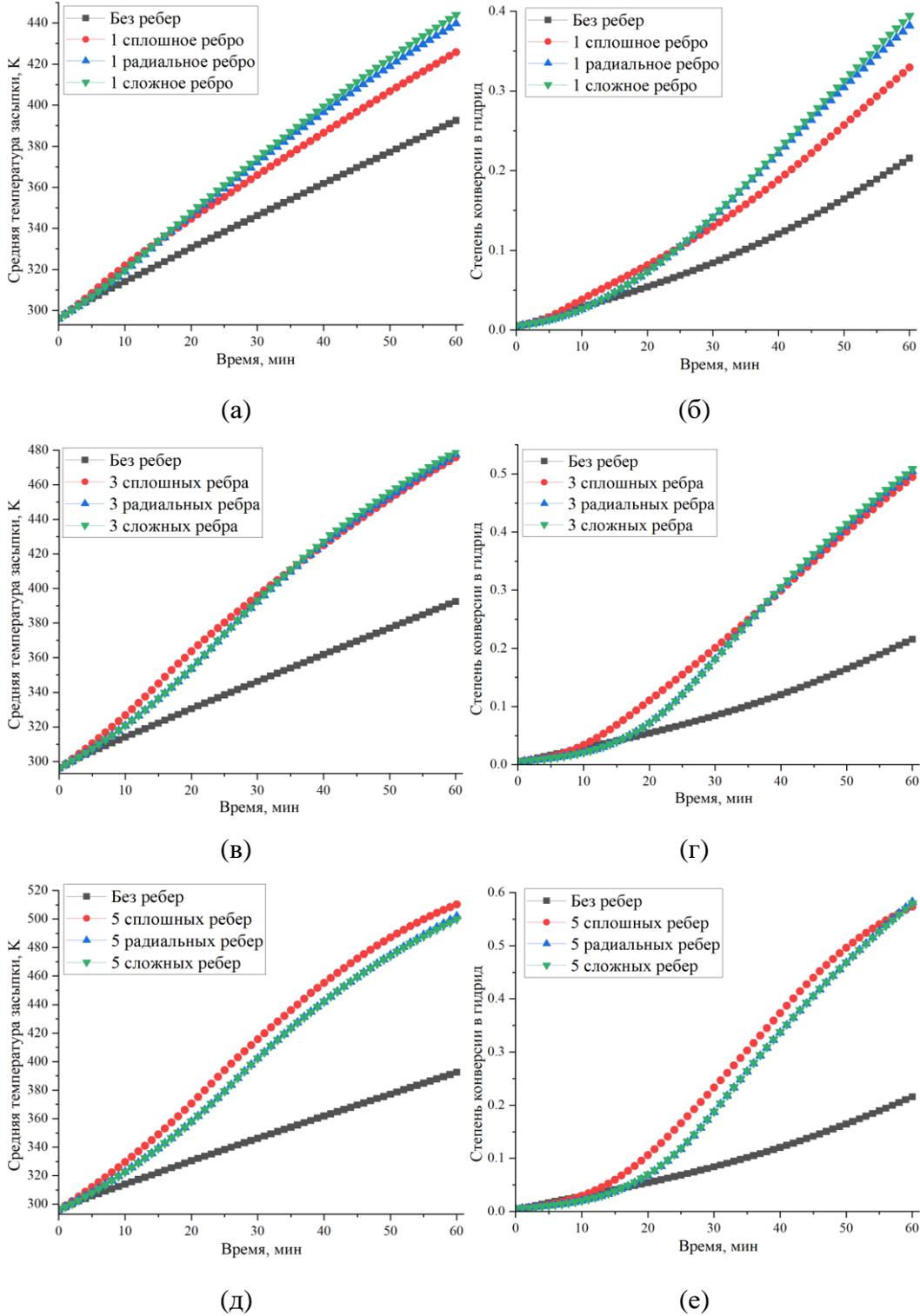
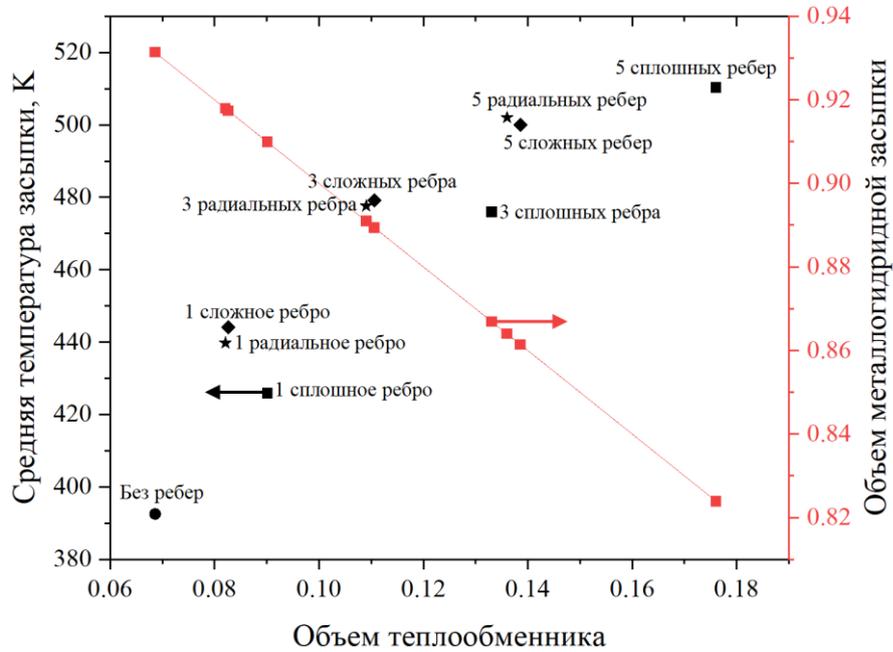


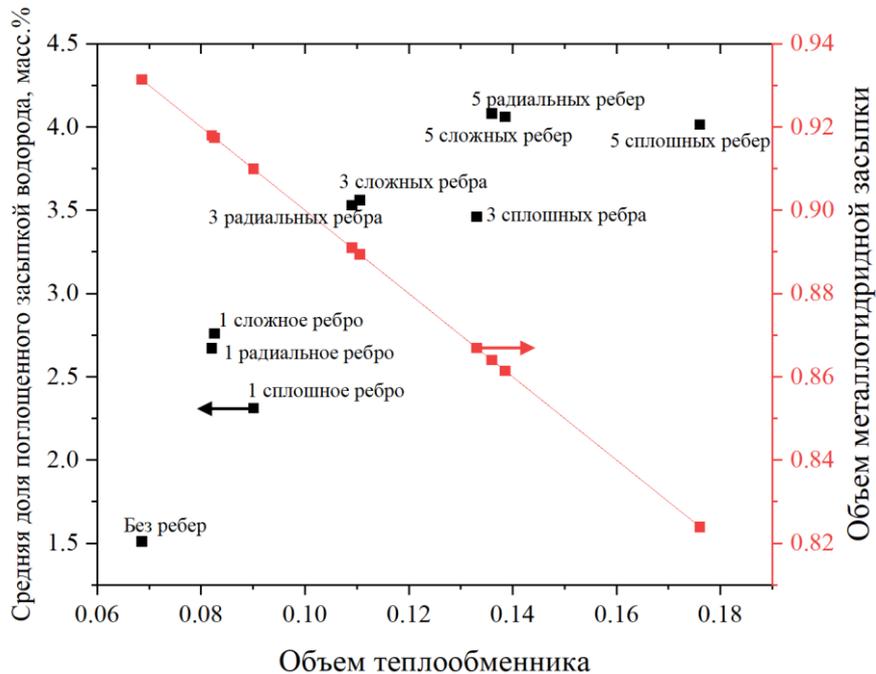
Рисунок 49 – Сравнение средней температуры через 60 минут реакции сорбции водорода металлогидридной засыпки (а, в, д) и скорость превращения Mg в MgH₂ (б, г, е) для различного количества ребер и геометрии

Принимая во внимание представленные данные, можно сделать вывод, что оптимальным выбором являются радиальные и сложные ребра. Данные ребра имеют также преимущество, заключающееся в меньшем занимаемом объеме в металлогидридной системе. На рисунке 50

представлен объединенный график зависимости, демонстрирующий влияние количества и геометрии ребер на объем металлгидридной засыпки, а также объем теплообменника в зависимости от средней температуры и средней массовой доли водорода в прореагировавшем веществе. Наиболее оптимальный вариант находится ближе к линии зависимости объема теплообменника от объема засыпки.



(а)



(б)

Рисунок 50 – Влияние количества и геометрии ребер на объем металлгидридной засыпки и объем теплообменника в зависимости от средней температуры (а), а также от средней массовой доли водорода в прореагировавшем материале-накопителе водорода (б)

Исходя из представленных результатов, наибольший объем засыпки содержится в металлгидридной системе с нагревателем без ребер, а наименьший объем засыпки соответствует системе с пятью сплошными ребрами. Сопоставляя полученные данные и расчетные значения занимаемых объемов рассматриваемых теплообменников, оптимальным выбором для рассматриваемой металлгидридной системы являются радиальные ребра. Наиболее близкими к радиальным являются сложные ребра, показавшие лучшие результаты по средней температуре засыпки и степени конверсии. Однако ребра сложной конфигурации занимают больший объем. Кроме того, конструкция с радиальными ребрами имеет преимущество, заключающееся в простоте изготовления.

4.5 Оценка влияния добавления углеродных нанотрубок на эффективность металлгидридной системы

Для оценки эффекта добавления углеродных нанотрубок была изучена металлгидридная система без ребер, а также система с тремя радиальными ребрами. Время моделирования составило 180 минут для достижения степени превращения Mg в MgH_2 на уровне 90%. На рисунке 51 представлено распределение доли поглощенного водорода после 60, 120 и 180 минут, а на рисунке 52 представлено распределение температуры для металлгидридной системы с различными засыпками и конфигурацией теплообменника.

Показано, что добавление углеродных нанотрубок приводит к ускоренному нагреву металлгидридной засыпки и быстрой скорости сорбции водорода. Кроме того, градиент температуры в данном случае более плавный, что позволяет добиться лучшего поглощения водорода внутренними сегментами металлгидридной засыпки. Также показано, что через 120 минут как металлгидридная система без ребер, так и система с тремя радиальными ребрами были полностью заряжены.

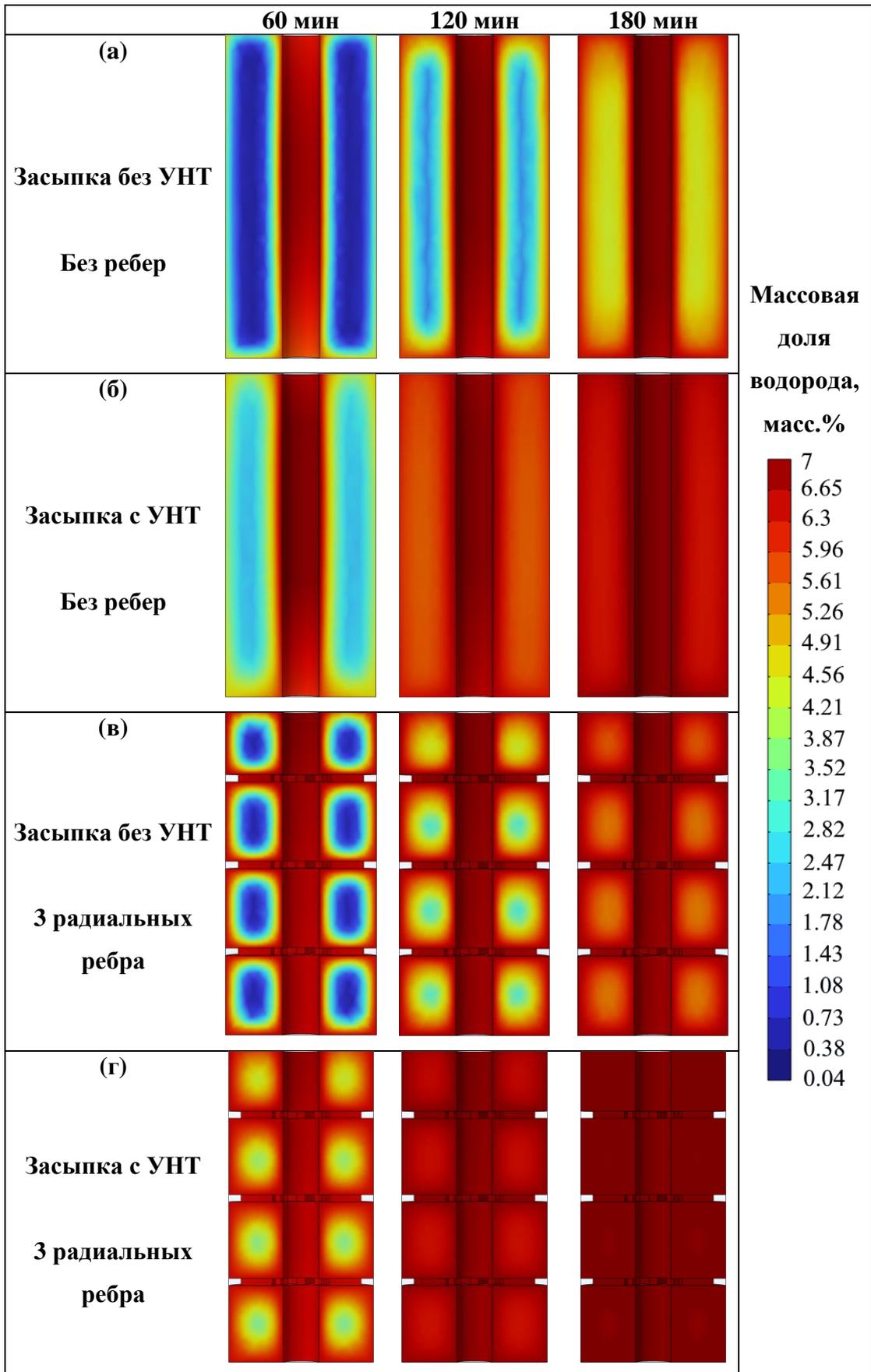


Рисунок 51 – Распределение поглощенной массовой доли водорода для металлгидридной системы с разным материалом металлгидридной засыпки и различной конфигурацией теплообменника в процессе гидрирования

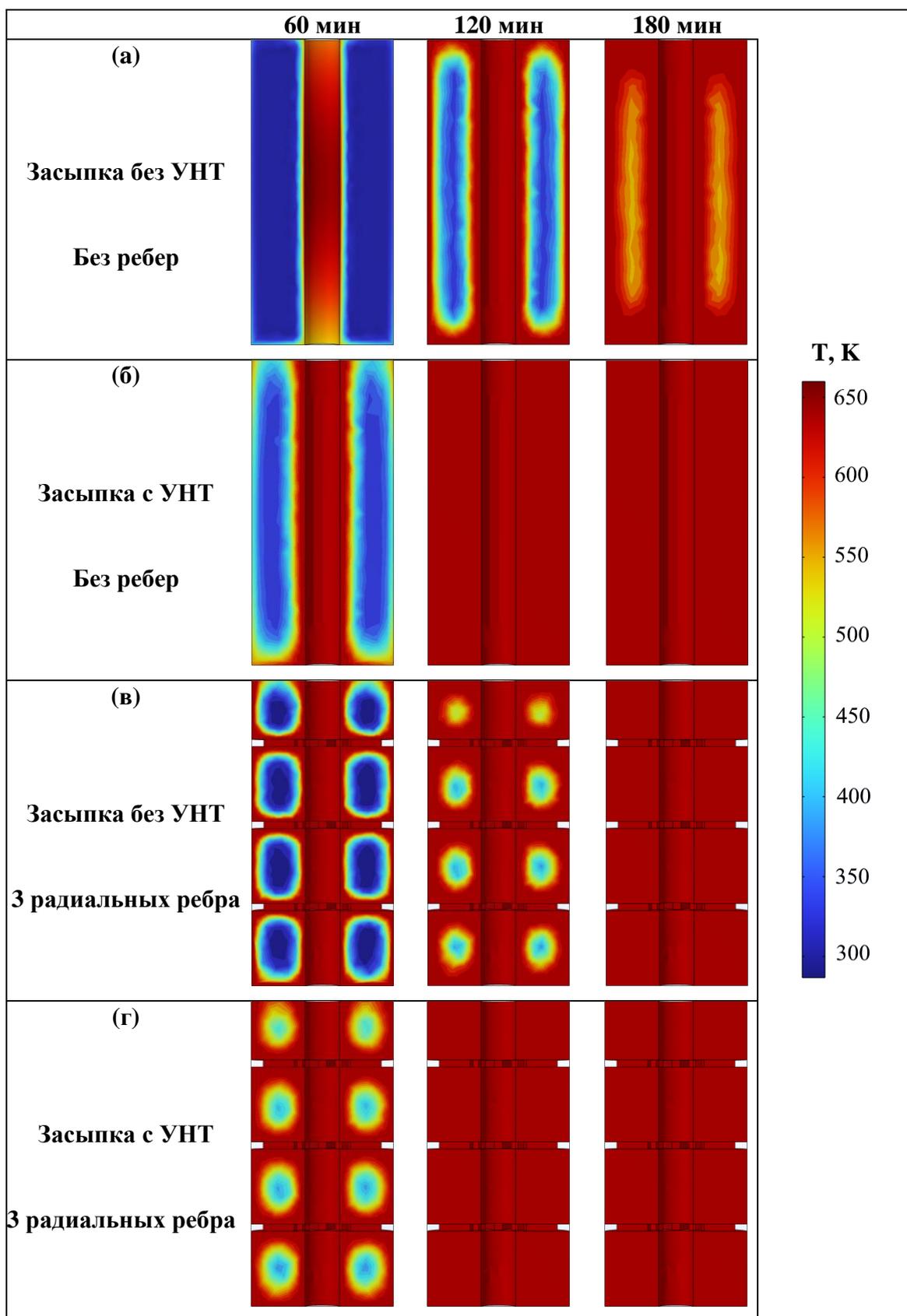


Рисунок 52 – Распределение средней температуры для металлгидридной системы с разным материалом металлгидридной засыпки и различной конфигурацией теплообменника в процессе гидрирования

На рисунке 53 показано влияние добавления углеродных нанотрубок и использования ребер на среднюю температуру металлогидридной засыпки и скорость превращения Mg в MgH₂ в процессе гидрирования. Сплошные линии соответствуют результатам цифрового моделирования, а символами обозначены результаты эксперимента.

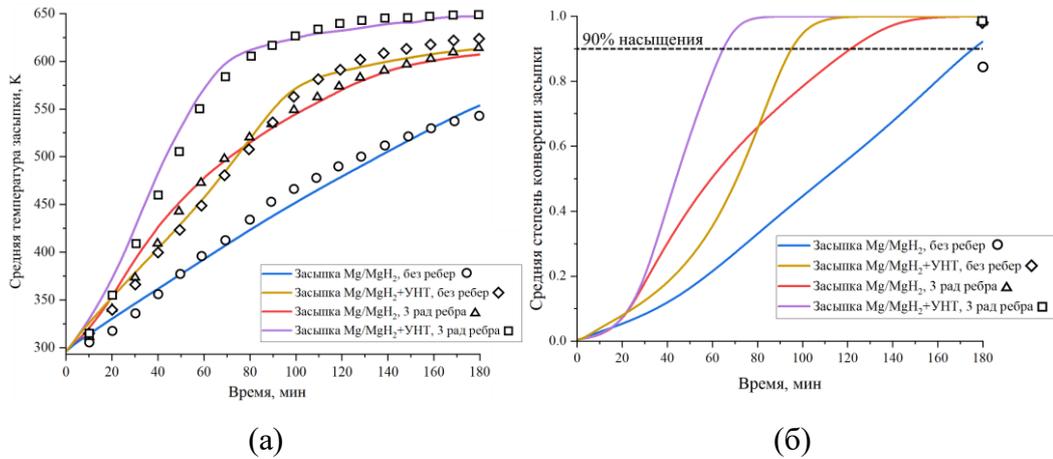


Рисунок 53 – Влияние добавления углеродных нанотрубок и использования ребер на среднюю температуру металлогидридной засыпки (а) и скорость превращения Mg в MgH₂ (б) в процессе гидрирования (сплошные линии – цифровое моделирование, символы – результаты эксперимента)

Показано, что для достижения 90% насыщения металлогидридной засыпки водородом в металлогидридной системе с добавлением углеродных нанотрубок, оснащенной нагревателем и тремя радиальными ребрами, требуется всего 64 минуты. В то же время средняя температура засыпки гидроксида металла составляла 585 К. Достижение 90% средней прореагировавшей фракции для засыпки без УНТ с тремя ребрами было достигнуто за 121 минуту. Металлогидридная система с засыпкой порошка композита, оснащенная нагревателем без ребер, может быть заряжена до 90% за 96 минут, что на 80 минут меньше, чем система той же конфигурации с засыпкой порошка без УНТ. Более того, добавление нанотрубок позволяет системе без ребер заряжаться быстрее, чем системе с засыпкой без нанотрубок и тремя ребрами. Однако добавление трех ребер в металлогидридную систему с засыпкой без нанотрубок позволило улучшить как скорость нагрева, так и скорость зарядки, что привело к преимуществу в начале процесса сорбции в течение первых 80 минут по сравнению с металлогидридной системой без ребер.

Экспериментальные результаты демонстрируют сопоставимые значения средней температуры металлогидридной засыпки и степени насыщения после окончания эксперимента. Таким образом, добавление углеродных нанотрубок способствует значительному увеличению теплопроводности засыпки гидроксида металла, что приводит к высокой скорости сорбции

водорода даже без добавления ребер. Учитывая полученные данные оптимальным вариантом является применение трех радиальных ребер. При этом добавление небольшого количества углеродных нанотрубок в диапазоне (5–10) масс.% позволит снизить температурный градиент и улучшить характеристики металлогидридной системы хранения водорода.

Заключение и основные выводы по работе

Диссертационная работа посвящена выявлению закономерностей влияния параметров синтеза, условий гидрирования/дегидрирования композита MgH_2 –ОУНТ и конструкции теплообменной системы на характеристики взаимодействия композита с водородом. Для синтеза композитов были выбраны оптимальные параметры, приводящие к равномерному распределению УНТ и углеродных наночастиц в композите.

Показано, что частицы полученного композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ покрыты углеродными нанотрубками, часть из которых внедрена в поверхность MgH_2 . Установлено, что температура выхода водорода из композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ составляет 408 °С, что на 39 °С меньше, чем температура выхода водорода из гидрида магния (447 °С). Выявлено, что при ступенчатом нагреве в процессе термостимулированной десорбции наблюдаются низкотемпературные максимумы интенсивности выхода водорода. Энергия активации десорбции водорода из композита на основе гидрида магния и УНТ составляет 162 ± 1 кДж/моль H_2 , что на 15% меньше, чем у гидрида магния MgH_2 (189 ± 1 кДж/ моль H_2). Низкотемпературные максимумы интенсивности выхода водорода не характерны для порошка MgH_2 . Появление низкотемпературных максимумов интенсивности выхода водорода из композита гидрида магния и УНТ связано с образованием особой морфологии включенных в матрицу магния углеродных нанотрубок и может быть объяснено несколькими механизмами: 1) ускорение механоактивации и наноструктурирования частиц гидрида магния, заключающееся во взаимном трении УНТ в осевом направлении и частиц порошка; 2) повышение теплопроводности композита с УНТ по сравнению с гидридом магния; 3) снижение энергии диссоциации гидрида магния в присутствии УНТ и наночастиц металлического катализатора (железа в данном случае); 4) измельчение и внедрение нанотрубок в частицы порошка, приводящее к образованию диффузионных каналов в виде УНТ.

Установлено, что добавление УНТ к порошку Mg и MgH_2 с последующей активацией приводит к смещению импульсного распределения аннигиляции позитронов в низкоэнергетическую область. Дегидрирование композита MgH_2 –5 масс.% ОУНТ сопровождается появлением трех максимумов интенсивности выхода водорода при температурах: 136, 288 и 396 °С. При этом выход водорода при термическом отжиге композита приводит к резким изменениям параметров позитронной аннигиляции, что связано как с фазовым превращением MgH_2 – Mg, так и с образованием структурных дефектов. Дефекты являются необратимыми при температуре 425 °С, а их накопление происходит как в металлической матрице, так и в УНТ. Было доказано, что водород способен десорбироваться из

композита до основной стадии разложения MgH_2 в интервале температур (80–300) °С в атмосфере аргона.

В результате моделирования показано, что добавление большего количества ребер положительно влияет на скорость нагрева засыпки гидрида металла. Тем не менее, большое количество ребер занимают большой объем. Установлено, что для рассматриваемой металлгидридной системы наибольший вклад в среднюю температуру засыпки и прореагировавшую массовую долю, определяемую через 60 мин, вносит добавление трех ребер. Среди рассмотренных геометрий радиальные и сложные ребра показали оптимальную скорость нагрева и преобразования. Однако радиальные ребра предпочтительнее из-за их меньшего объема и простоты изготовления. Металлогидридная засыпка в системе, снабженной нагревателем и тремя радиальными ребрами, смогла поглотить водород и достигнуть 90%-го насыщения за 121 минуту. Добавление углеродных нанотрубок в эту конфигурацию системы сокращает время зарядки на 57 минут. Однако этот результат достижим только при добавлении большой массовой доли углеродных нанотрубок, что приводит к уменьшению количества загружаемого материала-накопителя водорода. В связи с этим для рассматриваемой металлгидридной системы определено оптимальное содержание углеродных нанотрубок и количества ребер – порядка (5–10) масс.% и три радиальных ребра, соответственно.

Таким образом, разработанные подходы к комплексному изучению композитных материалов-накопителей водорода на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, включающие в себя методы исследования микроструктуры, структурно-фазового анализа, сорбционных и десорбционных свойств по водороду, эволюции дефектной структуры и фазовых превращений *in situ* в процессах поглощения и выделения водорода, а также оценки поведения металлгидридных систем аккумуляирования и хранения водорода на основе данных материалов с использованием методов численного моделирования, предоставляют исчерпывающие результаты, демонстрирующие высокий уровень качества исследований. Полученные в диссертационной работе данные будут востребованы организациями, проводящими исследования в области водородного материаловедения, и могут быть ориентированы как на усовершенствование текущих решений в области перспективной энергетики в Российской Федерации, так и послужить заделом на новые. Результаты исследований новых и перспективных накопителей водорода, а также систем хранения водорода на их основе, позволяют разработать технологические подходы формирования, управления и прогнозирования, обеспечивающие свойства и характеристики установок, применяемых в рамках конкретных задач и проектов.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, кандидату технических наук, доценту Кудиярову В.Н., а также коллективу

Отделения экспериментальной физики Инженерной школы ядерных технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета за помощь в организации экспериментов, участие в обсуждении полученных результатов. Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам Отделения за поддержку и неоценимую помощь: Лаптеву Р.С., Пушилиной Н.С.

Обозначения и сокращения

УНТ	Углеродные нанотрубки
ОУНТ	Одностенные углеродные нанотрубки
МУНТ	Многостенные углеродные нанотрубки
ГПУ	Гексагональная плотная-упаковка
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
ПЭМВР	Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ДУАЛ	Доплеровское уширение аннигиляционной линии
МОКС	Металл-органические каркасные структуры
ЭДС	Энергодисперсионная спектрометрия
ТГ	Термогравиметрия
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
LPSO	Long Period Stacking Ordered – упорядоченная длиннопериодическая структура
GRC	Gas reaction controller – управляемый газовый реактор
PCT	Pressure-Composition-Temperature – давление-состав-температура
CB	Carbon Black – аморфный или технический углерод

Список используемых источников и литературы

1. Rangu S.K. et al. Recent trends in power management strategies for optimal operation of distributed energy resources in microgrids: A comprehensive review // *International Journal of Energy Research*. Hindawi Limited, 2020. Vol. 44, № 13. P. 9889–9911.
2. Arutyunov V.S., Lisichkin G.V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels? // *Russian Chemical Reviews*. Autonomous Non-profit Organization Editorial Board of the journal *Uspekhi Khimii*, 2017. Vol. 86, № 8. P. 777–804.
3. Balat M., Balat H., Acici N. Environmental Issues Relating to Greenhouse Carbon Dioxide Emissions in the World // *Energy Exploration & Exploitation*. SAGE Publications, 2003. Vol. 21, № 5. P. 457–473.
4. Yoro, K. O.; Daramola, M.O. CO₂ emission sources, greenhouse gases, and the global warming effect. *Advances in carbon capture*. Woodhead Publishing 2020, P. 3–28.
5. Kovač A., Paranos M., Marciuš D. Hydrogen in energy transition: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 16. P. 10016–10035.
6. Arsad A.Z. et al. Hydrogen energy storage integrated hybrid renewable energy systems: A review analysis for future research directions // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 47, № 39. P. 17285–17312.
7. Ishaq H., Dincer I., Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 47, № 62. P. 26238–26264.
8. Abe J.O. et al. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2019. Vol. 44, № 29. P. 15072–15086.
9. Peschel A. Industrial Perspective on Hydrogen Purification, Compression, Storage, and Distribution // *Fuel Cells*. Wiley, 2020. Vol. 20, № 4. P. 385–393.
10. Panda P.K., Sahoo B., Ramakrishna S. Hydrogen Production, Purification, Storage, Transportation, and Their Applications: A Review // *Energy Technology*. Wiley, 2023. Vol. 11, № 7. Article number 2201434.
11. Bellosta von Colbe J. et al. Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2019. Vol. 44, № 15. P. 7780–7808.
12. Chen X.Y. et al. A Review on the Metal Hydride Based Hydrogen Purification and Separation Technology // *Applied Mechanics and Materials*. Trans Tech Publications, Ltd., 2013. Vol. 448–453. P. 3027–3036.

13. Lototskyy M.V. et al. Metal hydride hydrogen compressors: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2014. Vol. 39, № 11. P. 5818–5851.
14. Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 28. P. 12108–12126.
15. Liang G., Huot J., Schulz R. Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi₅-based materials // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2001. Vol. 320, № 1. P. 133–139.
16. Emami H. et al. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2015. Vol. 88. P. 190–195.
17. Pistidda C. Solid-State Hydrogen Storage for a Decarbonized Society // *Hydrogen*. MDPI AG, 2021. Vol. 2, № 4. P. 428–443.
18. Tarasov B.P., Lototskii M.V., Yartys' V.A. Problem of hydrogen storage and prospective uses of hydrides for hydrogen accumulation // *Russian Journal of General Chemistry*. Pleiades Publishing Ltd, 2007. Vol. 77, № 4. P. 694–711.
19. Tarasov B.P. et al. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 25. P. 13647–13657.
20. Borzenko V.I. et al. Characteristic features of heat and mass transfer in hydrogen energy storage systems // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. Vol. 1128. Article number 012126.
21. Dunikov D.O., Borzenko V.I., Blinov D.V. Heat and mass transfer crisis in a metal hydride reactor // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2020. Vol. 1675, № 1. Article number 012115.
22. 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*. MDPI AG, 2019. Vol. 9, № 7. Article number 768.
23. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 1999. Vol. 288, № 1–2. P. 217–225.
24. Jain I.P., Lal C., Jain A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 10. P. 5133–5144.
25. Zhang X.L. et al. Empowering hydrogen storage performance of MgH₂ by nanoengineering and nanocatalysis // *Materials Today Nano*. Elsevier BV, 2020. Vol. 9. Article number 100064.

26. Yang X. et al. Improvement of Mg-Based Hydrogen Storage Materials by Metal Catalysts: Review and Summary // *ChemistrySelect*. Wiley, 2021. Vol. 6, № 33. P. 8809–8829.
27. Yang X. et al. Hydrogen Storage Performance of Mg/MgH₂ and Its Improvement Measures: Research Progress and Trends // *Materials*. MDPI AG, 2023. Vol. 16, № 4. Article number 1587.
28. Guo Z.X., Shang C., Aguey-Zinsou K.F. Materials challenges for hydrogen storage // *Journal of the European Ceramic Society*. Elsevier BV, 2008. Vol. 28, № 7. P. 1467–1473.
29. Chen D. et al. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2004. Vol. 372, № 1–2. P. 231–237.
30. Lototsky M. et al. Magnesium–carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // *Carbon*. Elsevier BV, 2013. Vol. 57. P. 146–160.
31. Popilevsky L. et al. Tuning the thermal conductivity of hydrogenated porous magnesium hydride composites with the aid of carbonaceous additives // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2017. Vol. 42, № 35. P. 22395–22405.
32. Visaria M. et al. Study of heat transfer and kinetics parameters influencing the design of heat exchangers for hydrogen storage in high-pressure metal hydrides // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Elsevier BV, 2010. Vol. 53, № 9–10. P. 2229–2239.
33. Afzal M., Mane R., Sharma P. Heat transfer techniques in metal hydride hydrogen storage: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2017. Vol. 42, № 52. P. 30661–30682.
34. Nguyen H.Q., Shabani B. Review of metal hydride hydrogen storage thermal management for use in the fuel cell systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 62. P. 31699–31726.
35. Miao G. et al. Review of thermal management technology for metal hydride reaction beds // *Sustainable Energy & Fuels*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2023. Vol. 7, № 9. P. 2025–2041.
36. Kukkapalli V.K., Kim S., Thomas S.A. Thermal Management Techniques in Metal Hydrides for Hydrogen Storage Applications: A Review // *Energies*. MDPI AG, 2023. Vol. 16, № 8. Article number 3444.
37. Shafiee S., McCay M.H. Different reactor and heat exchanger configurations for metal hydride hydrogen storage systems – A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 22. P. 9462–9470.
38. Cui Y. et al. The comprehensive review for development of heat exchanger configuration design in metal hydride bed // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 47, № 4. P. 2461–2490.

39. Thongtan P. et al. MgH₂-based hydrogen storage tank: Kinetics, reversibility, and MWCNTs content // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Elsevier BV, 2022. Vol. 163. Article number 110578.
40. Dong D. et al. Thermal optimisation of metal hydride reactors for thermal energy storage applications // *Sustainable Energy & Fuels*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2017. Vol. 1, № 8. P. 1820–1829.
41. Delhomme B. et al. Large scale magnesium hydride tank coupled with an external heat source // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 11. P. 9103–9111.
42. Rodríguez-Segade M., Hernández S., Díaz J. Multi-bubble scheme and structural analysis of a hypersonic stratospheric flight vehicle // *Aerospace Science and Technology*. Elsevier BV, 2022. Vol. 124. Article number 107514.
43. Barthelemy H., Weber M., Barbier F. Hydrogen storage: Recent improvements and industrial perspectives // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2017. Vol. 42, № 11. P. 7254–7262.
44. Tarhan C., Çil M.A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: Hydrogen storage methods // *Journal of Energy Storage*. Elsevier BV, 2021. Vol. 40. Article number 102676.
45. Valenti G. Hydrogen liquefaction and liquid hydrogen storage // *Compendium of Hydrogen Energy*. Elsevier, 2016. P. 27–51.
46. Biniwale R. et al. Chemical hydrides: A solution to high capacity hydrogen storage and supply // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2008. Vol. 33, № 1. P. 360–365.
47. Mohan M. et al. Hydrogen storage in carbon materials—A review // *Energy Storage*. Wiley, 2019. Vol. 1, № 2. Article number e35.
48. Rowsell J.L.C., Yaghi O.M. Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks // *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley, 2005. Vol. 44, № 30. P. 4670–4679.
49. Dong J. et al. Hydrogen storage in several microporous zeolites // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2007. Vol. 32, № 18. P. 4998–5004.
50. Wiberg E., Goeltzer H., Bauer R. Notizen: Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen // *Zeitschrift für Naturforschung B*. Walter de Gruyter GmbH, 1951. Vol. 6, № 7. P. 394–395.
51. Ellinger F.H. et al. The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride // *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society (ACS), 1955. Vol. 77, № 9. P. 2647–2648.
52. Meng L. Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides. Forschungszentrum Jülich, 2011. Vol. 93. 119 p.

53. Han Z., Chen H., Zhou S. Dissociation and diffusion of hydrogen on defect-free and vacancy defective Mg (0001) surfaces: A density functional theory study // *Applied Surface Science*. Elsevier BV, 2017. Vol. 394. P. 371–377.
54. San-Martin A., Manchester F.D. The H–Mg (Hydrogen-Magnesium) system // *Journal of Phase Equilibria*. Springer Science and Business Media LLC, 1987. Vol. 8, № 5. P. 431–437.
55. Shen C., Aguey-Zinsou K.-F. Can γ -MgH₂ improve the hydrogen storage properties of magnesium? // *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2017. Vol. 5, № 18. P. 8644–8652.
56. Zhang J. et al. Recent advances on the thermal destabilization of Mg-based hydrogen storage materials // *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2019. Vol. 9, № 1. P. 408–428.
57. Vajeeston P. et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH₂ // *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 2006. Vol. 73, № 22. Article number 224102. 8 p.
58. Baran A., Polański M. Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage—A Scope Review // *Materials*. MDPI AG, 2020. Vol. 13, № 18. Article number 3993. 55 p.
59. Zaluska A., Zaluski L., Ström-Olsen J.O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 1999. Vol. 288, № 1–2. P. 217–225.
60. Wang P. et al. Hydrogenation characteristics of Mg–TiO₂ (rutile) composite // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2000. Vol. 313, № 1–2. P. 218–223.
61. Montone A. et al. Microstructural and Kinetic Evolution of Fe Doped MgH₂ during H₂ Cycling // *Catalysts*. MDPI AG, 2012. Vol. 2, № 3. P. 400–411.
62. Friedrichs O. et al. MgH with NbO as additive, for hydrogen storage: Chemical, structural and kinetic behavior with heating // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2006. Vol. 54, № 1. P. 105–110.
63. Paik B. et al. Microstructure of ball milled MgH₂ powders upon hydrogen cycling: An electron microscopy study // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 17. P. 9012–9020.
64. Sun Y. et al. Tailoring magnesium based materials for hydrogen storage through synthesis: Current state of the art // *Energy Storage Materials*. Elsevier BV, 2018. Vol. 10. P. 168–198.
65. Crivello J.-C. et al. Mg-based compounds for hydrogen and energy storage // *Applied Physics A*. Springer Science and Business Media LLC, 2016. Vol. 122, № 2. 17 p.
66. Lueking A. D., Burgess Clifford C. E., Narayanan D. L. Induced defects in carbonaceous materials for hydrogen storage // *ACS Div Fuel Chem Preprints*. 2004. Vol. 49. Article number 843. 3 p.

67. Crivello J.-C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation // *Applied Physics A*. Springer Science and Business Media LLC, 2016. Vol. 122, № 2. P. 1–20.
68. Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R. Kinetic investigation of the effect of milling time on the hydrogen sorption reaction of magnesium catalyzed with different Nb₂O₅ contents // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2006. Vol. 407, № 1–2. P. 249–255.
69. Kumar S., Kojima Y., Dey G.K. Morphological effects of Nb₂O₅ on Mg–MgH₂ system for thermal energy storage application // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2018. Vol. 43, № 2. P. 809–816.
70. Ichikawa T. et al. Composite Materials based on Light Elements for Hydrogen Storage // *MATERIALS TRANSACTIONS*. Japan Institute of Metals, 2005. Vol. 46, № 1. P. 1–14.
71. Grigorova E. и др. Hydrogen sorption properties of a MgH₂-V₂O₅ composite prepared by ball milling // *Bulg. Chem. Commun*. 2013. Vol. 45. P. 280–287.
72. Mustafa N.S., Ismail M. Hydrogen sorption improvement of MgH₂ catalyzed by CeO₂ nanopowder // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2017. Vol. 695. P. 2532–2538.
73. Брилевский А. И. и др. Деформационное поведение магниевых сплавов с LPSO структурой // *Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы*. 2018. 84 с.
74. Cermak J., Kral L., Roupčova 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*. Elsevier BV, 2020. Vol. 150. P. 204–212.
75. Shao H. et al. Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage // *Nano Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 1, № 4. P. 590–601.
76. Shao H. et al. Phase and morphology evolution study of ball milled Mg–Co hydrogen storage alloys // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 38, № 17. P. 7070–7076.
77. Shao H. et al. Fabrication, hydrogen storage properties and mechanistic study of nanostructured Mg₅₀Co₅₀ body-centered cubic alloy // *Scripta Materialia*. Elsevier BV, 2009. Vol. 60, № 9. P. 818–821.
78. Révész Á., Gajdics M., Spassov T. Microstructural evolution of ball-milled Mg–Ni powder during hydrogen sorption // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 38, № 20. P. 8342–8349.
79. House S.D. et al. Effect of ball-milling duration and dehydrogenation on the morphology, microstructure and catalyst dispersion in Ni-catalyzed MgH₂ hydrogen storage materials // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2015. Vol. 86. P. 55–68.

80. Jin S. A. et al. Improvement in hydrogen sorption kinetics of MgH₂ with Nb hydride catalyst // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2007. Vol. 55, № 15. P. 5073–5079.
81. Xie L. et al. Superior hydrogen storage kinetics of MgH₂ nanoparticles doped with TiF₃ // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2007. Vol. 55, № 13. P. 4585–4591.
82. Han X.B. et al. Effect of Preparation Technique on Microstructure and Hydrogen Storage Properties of LaNi_{3.8}Al_{1.0}Mn_{0.2} Alloys // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier BV, 2016. Vol. 32, № 12. P. 1332–1338.
83. Denys R.V. et al. LaMg₁₁ with a giant unit cell synthesized by hydrogen metallurgy: Crystal structure and hydrogenation behavior // *Acta Materialia*. Elsevier BV, 2010. Vol. 58, № 7. P. 2510–2519.
84. Lin H.J. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 19. P. 14329–14335.
85. Pei L. et al. Hydrogen storage properties and phase structures of RMg₂Ni (R=La, Ce, Pr, Nd) alloys // *Materials Science and Engineering: B*. Elsevier BV, 2012. Vol. 177, № 18. P. 1589–1595.
86. Huang L.J., Liang G.Y., Sun Z.B. Hydrogen-storage properties of amorphous Mg–Ni–Nd alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2006. Vol. 421, № 1–2. P. 279–282.
87. Yuan Z. et al. A comparison study of hydrogen storage properties of as-milled Sm 5 Mg 41 alloy catalyzed by CoS₂ and MoS₂ nano-particles // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier BV, 2018. Vol. 34, № 10. P. 1851–1858.
88. Lu H.B. et al. Dehydrogenation characteristics of Ti- and Ni/Ti-catalyzed Mg hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2009. Vol. 481, № 1–2. P. 152–155.
89. Fernández J.F., Sánchez C.R. Simultaneous TDS–DSC measurements in magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2003. Vol. 356–357. P. 348–352.
90. Callini E. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ni nanoparticles // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 38, № 27. P. 12207–12212.
91. Friedlmeier G. et al. Preparation and structural, thermal and hydriding characteristics of melt-spun Mg–Ni alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 1999. Vol. 292, № 1–2. P. 107–117.
92. Luo Q. et al. Kinetics in Mg-based hydrogen storage materials: Enhancement and mechanism // *Journal of Magnesium and Alloys*. Elsevier BV, 2019. Vol. 7, № 1. P. 58–71.
93. Shao H. et al. Nanostructured Ti-catalyzed MgH₂ for hydrogen storage // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2011. Vol. 22, № 23. Article number 235401. 7 p.

94. Chen X. et al. Hydrogen storage properties of a Mg-La-Fe-H nano-composite prepared through reactive ball milling // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2017. Vol. 701. P. 208–214.
95. Huang X. et al. Transition metal (Co, Ni) nanoparticles wrapped with carbon and their superior catalytic activities for the reversible hydrogen storage of magnesium hydride // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2017. Vol. 19, № 5. P. 4019–4029.
96. Zhou H., Wang Y., Yao Q. The 673 and 1123K isothermal sections (partial) of the phase diagram of the Ce–Mg–Ni ternary system // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2006. Vol. 407, № 1–2. P. 129–131.
97. Zhou H. et al. The isothermal sections of the phase diagram of the Nd–Mg–Ni ternary system at 1123 and 673K (Ni-rich part) // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 429, № 1–2. P. 116–118.
98. Yao Q., Zhou H., Wang Z. The isothermal section of the phase diagram of the ternary system Y–Mg–Ni at 673K in the region 50–100at.% Ni // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2006. Vol. 421, № 1–2. P. 117–119.
99. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Phase relationships of the La–Ni–Mg system at 500°C from 66.7 to 100at.% Ni // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 439, № 1–2. P. 109–113.
100. Løken S. et al. Nanostructured Mg–Mm–Ni hydrogen storage alloy: Structure–properties relationship // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 446–447. P. 114–120.
101. De Negri S., Giovannini M., Saccone A. Constitutional properties of the La–Cu–Mg system at 400°C // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 427, № 1–2. P. 134–141.
102. Luo Q. et al. Phase Equilibria, Crystal Structure and Hydriding/Dehydriding Mechanism of Nd₄Mg₈₀Ni₈ Compound // *Scientific Reports*. Springer Science and Business Media LLC, 2015. Vol. 5, № 1.
103. Li Q. et al. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the phase equilibria at the Mg–Ni side in the La–Mg–Ni ternary system // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2011. Vol. 509, № 5. P. 2478–2486.
104. Wu K.B. et al. Phase equilibria of Ce–Mg–Ni ternary system at 673 K and hydrogen storage properties of selected alloy // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 3. P. 1725–1735.

105. Wang Z. et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Mg–Ni–Y system (Y<50 at.%) at 400 and 500 °C // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2015. Vol. 649. P. 1306–1314.
106. Li Q., Luo Q., Gu Q.-F. Insights into the composition exploration of novel hydrogen storage alloys: evaluation of the Mg–Ni–Nd–H phase diagram // *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2017. Vol. 5, № 8. P. 3848–3864.
107. Luo Q. et al. Achieving superior cycling stability by in situ forming NdH₂–Mg–Mg₂Ni nanocomposites // *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2018. Vol. 6, № 46. P. 23308–23317.
108. Mao J. et al. Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed MgH₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 10. P. 4569–4575.
109. Mao J. et al. Hydrogen storage and hydrolysis properties of core-shell structured Mg–MF_x (M=V, Ni, La and Ce) nano-composites prepared by arc plasma method // *Journal of Power Sources*. Elsevier BV, 2017. Vol. 366. P. 131–142.
110. Ismail M. Effect of LaCl₃ addition on the hydrogen storage properties of MgH₂ // *Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 79. P. 177–182.
111. Wei L. et al. Catalytic Effect of Multi-Wall Carbon Nanotubes Supported Nickel on Hydrogen Storage Properties of Mg₉₉Ni Prepared by Hydriding Combustion Synthesis // *Materials Transactions*. Japan Institute of Metals, 2014. Vol. 55, № 8. P. 1149–1155.
112. Zhang Y. et al. Synergistic Effect of LiBH₄ and LiAlH₄ Additives on Improved Hydrogen Storage Properties of Unexpected High Capacity Magnesium Hydride // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society (ACS), 2018. Vol. 122, № 5. P. 2528–2538.
113. Zou J. et al. Preparation and hydrogen sorption properties of a nano-structured Mg based Mg–La–O composite // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 17. P. 13067–13073.
114. Zou J. et al. Study on the hydrogen storage properties of core–shell structured Mg–RE (RE = Nd, Gd, Er) nano-composites synthesized through arc plasma method // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 38, № 5. P. 2337–2346.
115. Cui J. et al. Mg–TM (TM: Ti, Nb, V, Co, Mo or Ni) core–shell like nanostructures: synthesis, hydrogen storage performance and catalytic mechanism // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2014. Vol. 2, № 25. P. 9645–9655.
116. Dillon A.C. et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 1997. Vol. 386, № 6623. P. 377–379.

117. Lyu J., Kudiiarov V., Lider A. An Overview of the Recent Progress in Modifications of Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption // *Nanomaterials*. MDPI AG, 2020. Vol. 10, № 2. Article number 255. 31 p.
118. Khazaei Feizabad M.H., Khayati G., Pouresterabadi S. Design and synthesis of carbon nanotubes for adsorption utilities: A proposed approach for direct preparation by mechanical milling at room temperature // *Scientia Iranica. SciTech Solutions*, 2020. 27 p.
119. Adegbenjo A.O. et al. Interfacial Reaction During High Energy Ball Milling Dispersion of Carbon Nanotubes into Ti6Al4V // *Journal of Materials Engineering and Performance*. Springer Science and Business Media LLC, 2017. Vol. 26, № 12. P. 6047–6056.
120. Liu F. et al. Preparation of short carbon nanotubes by mechanical ball milling and their hydrogen adsorption behavior // *Carbon*. Elsevier BV, 2003. Vol. 41, № 13. P. 2527–2532.
121. Kónya Z. et al. End morphology of ball milled carbon nanotubes // *Carbon*. Elsevier BV, 2004. Vol. 42, № 10. P. 2001–2008.
122. Nikitin A. et al. Hydrogenation of Single-Walled Carbon Nanotubes // *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS), 2005. Vol. 95, № 22. Article number. 225507. 4 p.
123. Rochefort A. et al. Electrical and mechanical properties of distorted carbon nanotubes // *Physical Review B*. American Physical Society (APS), 1999. Vol. 60, № 19. P. 13824–13830.
124. Nam H.R. et al. Ball-Milling of Graphite and Multi-Wall Carbon Nanotubes // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2014. Vol. 14, № 12. P. 9103–9107.
125. Papp I.Z. et al. Effect of planetary ball milling process parameters on the nitrogen adsorption properties of multiwall carbon nanotubes // *Adsorption*. Springer Science and Business Media LLC, 2013. Vol. 19, № 2–4. P. 687–694.
126. Ahn J.-H. et al. Structural modification of carbon nanotubes by various ball milling // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 434–435. P. 428–432.
127. Li Y.B. et al. Transformation of carbon nanotubes to nanoparticles by ball milling process // *Carbon*. Elsevier BV, 1999. Vol. 37, № 3. P. 493–497.
128. Viditha V., Srilatha K., Himabindu V. Hydrogen storage studies on palladium-doped carbon materials (AC, CB, CNMs) @ metal–organic framework-5 // *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Science and Business Media LLC, 2015. Vol. 23, № 10. P. 9355–9363.
129. Amirkhiz B.S., Danaie M., Mitlin D. The influence of SWCNT–metallic nanoparticle mixtures on the desorption properties of milled MgH₂ powders // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2009. Vol. 20, № 20. P. 204016. Article number 204016. 13 p.
130. Pierard N. et al. Ball milling effect on the structure of single-wall carbon nanotubes // *Carbon*. Elsevier BV, 2004. Vol. 42, № 8–9. P. 1691–1697.

131. Karim W. et al. Catalyst support effects on hydrogen spillover // *Nature*. Springer Science and Business Media LLC, 2017. Vol. 541, № 7635. P. 68–71.
132. Shen H. et al. Magic of hydrogen spillover: Understanding and application // *Green Energy & Environment*. Elsevier BV, 2022. Vol. 7, № 6. P. 1161–1198.
133. Rather S. ullah, Hwang S.-W. Comparative hydrogen uptake study on titanium–MWCNTs composite prepared by two different methods // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 40. P. 18114–18120.
134. Rather S. ullah. Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 45, № 7. P. 4653–4672.
135. Rather S., Nahm K.S. Hydrogen uptake of high-energy ball milled nickel-multiwalled carbon nanotube composites // *Materials Research Bulletin*. Elsevier BV, 2014. Vol. 49. P. 525–530.
136. Rather S. ullah et al. Kinetics of hydrogen adsorption on MgH₂/CNT composite // *Materials Research Bulletin*. Elsevier BV, 2016. Vol. 77. P. 23–28.
137. Yao X. et al. Effects of Carbon Nanotubes and Metal Catalysts on Hydrogen Storage in Magnesium Nanocomposites // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. American Scientific Publishers, 2006. Vol. 6, № 2. P. 494–498.
138. Liu Z.Y. et al. Effect of ball-milling time on mechanical properties of carbon nanotubes reinforced aluminum matrix composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Elsevier BV, 2012. Vol. 43, № 12. P. 2161–2168.
139. Cai W. et al. Positive and Negative Effects of Carbon Nanotubes on the Hydrogen Sorption Kinetics of Magnesium // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society (ACS), 2015. Vol. 119, № 45. P. 25282–25290.
140. Campos R.B.V. et al. Hydrogen Uptake Enhancement by the Use of a Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes Mixture // *Materials Research*. FapUNIFESP (SciELO), 2017. Vol. 20, № suppl 1. P. 85–88.
141. Pandey S.K., Singh R.K., Srivastava O.N. Investigations on hydrogenation behaviour of CNT admixed Mg₂Ni // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 23. P. 9379–9384.
142. Ruse E. et al. Tuning Mg hydriding kinetics with nanocarbons // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2017. Vol. 725. P. 616–622.
143. Wu C.Z. et al. Effect of carbon/noncarbon addition on hydrogen storage behaviors of magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2006. Vol. 414, № 1–2. P. 259–264.

144. Huang Z.G. et al. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2007. Vol. 427, № 1–2. P. 94–100.
145. Lillo-Ródenas M.A. et al. Effects of different carbon materials on MgH₂ decomposition // *Carbon*. Elsevier BV, 2008. Vol. 46, № 1. P. 126–137.
146. Wu C. et al. Effects of SWNT and Metallic Catalyst on Hydrogen Absorption/Desorption Performance of MgH₂ // *The Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society (ACS), 2005. Vol. 109, № 47. P. 22217–22221.
147. Tucho W.M. et al. The effects of ball milling intensity on morphology of multiwall carbon nanotubes // *Scripta Materialia*. Elsevier BV, 2010. Vol. 63, № 6. P. 637–640.
148. Popilevsky L. et al. Hydrogen storage and thermal transport properties of pelletized porous Mg-2 wt.% multiwall carbon nanotubes and Mg-2 wt.% graphite composites // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 32. P. 14461–14474.
149. Cai W. et al. Effects of carbon nanotubes on the dehydrogenation behavior of magnesium hydride at relatively low temperatures // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2014. Vol. 2, № 39. P. 16369–16372.
150. de Lima Andreani G.F. et al. Characterization of hydrogen storage properties of Mg-Fe-CNT composites prepared by ball milling, hot-extrusion and severe plastic deformation methods // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 48. P. 23092–23098.
151. Wu C., Cheng H.-M. Effects of carbon on hydrogen storage performances of hydrides // *Journal of Materials Chemistry*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2010. Vol. 20, № 26. P. 5390–5400.
152. Yao X. et al. Metallic and Carbon Nanotube-Catalyzed Coupling of Hydrogenation in Magnesium // *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society (ACS), 2007. Vol. 129, № 50. P. 15650–15654.
153. Li W. et al. Hydrogen storage property of Mg-Ni-TiO₂-CNTs composites // *International Journal of Modern Physics B*. World Scientific Pub Co Pte Lt, 2009. Vol. 23, № 06n07. P. 1358–1364.
154. Ye Y. et al. The storage performance of metal hydride hydrogen storage tanks with reaction heat recovery by phase change materials // *Applied Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 299. Article number 117255.
155. Ron M. et al. Preparation and properties of porous metal hydride compacts // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1980. Vol. 74, № 2. P. 445–448.

156. Bershadsky E., Josephy Y., Ron M. Permeability and thermal conductivity of porous metallic matrix hydride compacts // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1989. Vol. 153, № 1. P. 65–78.
157. Kim K.J. et al. Thermal analysis of the $\text{Ca}_{0.4}\text{Mm}_{0.6}\text{Ni}_5$ metal–hydride reactor // *Applied Thermal Engineering*. Elsevier BV, 1998. Vol. 18, № 12. P. 1325–1336.
158. Kim K.J. et al. Thermal analysis of the $\text{Ca}_{0.4}\text{Mm}_{0.6}\text{Ni}_5$ metal–hydride reactor // *Applied Thermal Engineering*. Elsevier BV, 1998. Vol. 18, № 12. P. 1325–1336.
159. Sánchez, A. R.; Klein, H. P.; Groll, M. Expanded graphite as heat transfer matrix in metal hydride beds // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2003. Vol. 28, № 5. P. 515–527.
160. Klein H. P., Groll M. Heat transfer characteristics of expanded graphite matrices in metal hydride beds // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2004. Vol. 29, № 14. P. 1503–1511.
161. Supper W., Groll M., Mayer U. Reaction kinetics in metal hydride reaction beds with improved heat and mass transfer // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1984. Vol. 104, № 2. P. 279–286.
162. Bjurström H., Komazaki Y., Suda S. The dynamics of hydrogen transfer in a metal hydride heat pump // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1987. Vol. 131, № 1–2. P. 225–234.
163. Laurencelle, F.; Goyette, J. Simulation of heat transfer in a metal hydride reactor with aluminium foam // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2007. Vol. 32, № 14. P. 2957–2964.
164. Suda S., Komazaki Y., Kobayashi N. Effective thermal conductivity of metal hydride beds // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1983. Vol. 89, № 2. P. 317–324.
165. Mellouli S. et al. Hydrogen storage in metal hydride tanks equipped with metal foam heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 23. P. 9393–9401.
166. Tsai M.-L., Yang T.-S. On the selection of metal foam volume fraction for hydriding time minimization of metal hydride reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 20. P. 11052–11063.
167. Wang H., Prasad A.K., Advani S.G. Hydrogen storage systems based on hydride materials with enhanced thermal conductivity // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 1. P. 290–298.

168. Ferekh S. et al. Numerical comparison of heat-fin- and metal-foam-based hydrogen storage beds during hydrogen charging process // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 40, № 42. P. 14540–14550.
169. Nagel M., Komazaki Y., Suda S. Effective thermal conductivity of a metal hydride bed augmented with a copper wire matrix // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1986. Vol. 120, № 1. P. 35–43.
170. Ron, M.; Bershadsky, E.; Josephy, Y. Thermal conductivity of PMH compacts, measurements and evaluation // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 1992. Vol. 17, № 8. P. 623–630.
171. Ishikawa H. et al. Preparation and properties of hydrogen storage alloys microencapsulated by copper // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1986. Vol. 120, № 1. P. 123–133.
172. Lee M. et al. Thermal conductivity measurements of copper-coated metal hydrides (LaNi₅, Ca_{0.6}Mm_{0.4}Ni₅, and LaNi_{4.75}Al_{0.25}) for use in metal hydride hydrogen compression systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 7. P. 3185–3190.
173. Atalmis G. et al. The effect of copper coated metal hydride at different ratios on the reaction kinetics // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2023. Vol. 48, № 60. P. 23067–23076.
174. Kim K.J. et al. Development of LaNi₅/Cu/Sn metal hydride powder composites // *Powder Technology*. Elsevier BV, 1998. Vol. 99, № 1. P. 40–45.
175. Lee M. et al. Thermal conductivity measurements of copper-coated metal hydrides (LaNi₅, Ca_{0.6}Mm_{0.4}Ni₅, and LaNi_{4.75}Al_{0.25}) for use in metal hydride hydrogen compression systems // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 7. P. 3185–3190.
176. Pohlmann C. et al. Heat and gas transport properties in pelletized hydride–graphite-composites for hydrogen storage applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 38, № 3. P. 1685–1691.
177. Dieterich M. et al. Long-term cycle stability of metal hydride-graphite composites // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 40, № 46. P. 16375–16382.
178. Madaria Y., Anil Kumar E. Measurement and augmentation of effective thermal conductivity of La_{0.8}Ce_{0.2}Ni₅ hydride bed // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2017. Vol. 691. P. 442–451.
179. Park C.S. et al. Development of hydrogen storage reactor using composite of metal hydride materials with ENG // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 45, № 51. P. 27434–27442.

180. Bao Z. Performance investigation and optimization of metal hydride reactors for high temperature thermochemical heat storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 40, № 16. P. 5664–5676.
181. Yonezu I. et al. Development of thermal energy storage technology using metal hydrides // *Journal of the Less Common Metals*. Elsevier BV, 1983. Vol. 89, № 2. P. 351–358.
182. Gambini, M. Metal hydride energy systems performance evaluation. Part A: Dynamic analysis model of heat and mass transfer // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 1994. Vol. 19, № 1. P. 67–80.
183. Keith M.D., Kukkapalli V.K., Kim S. Phase Change Cooling of a Metal Hydride Reactor for Rapid Hydrogen Absorption // *Energies*. MDPI AG, 2022. Vol. 15, № 7. Article number 2490.
184. Bai X.S. et al. Hydrogen absorption performance of a novel cylindrical MH reactor with combined loop-type finned tube and cooling jacket heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 45, № 52. P. 28100–28115.
185. Garimella S., Richards D.E., Christensen R.N. Experimental Investigation of Heat Transfer in Coiled Annular Ducts // *Journal of Heat Transfer*. ASME International, 1988. Vol. 110, № 2. P. 329–336.
186. Prabhanjan D.G., Raghavan G.S.V., Rennie T.J. Comparison of heat transfer rates between a straight tube heat exchanger and a helically coiled heat exchanger // *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Elsevier BV, 2002. Vol. 29, № 2. P. 185–191.
187. Fleming W. Effective heat transfer in a metal-hydride-based hydrogen separation process // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2001. Vol. 26, № 7. P. 711–724.
188. Mellouli S. et al. A novel design of a heat exchanger for a metal-hydrogen reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2007. Vol. 32, № 15. P. 3501–3507.
189. Mellouli S. et al. Numerical study of heat exchanger effects on charge/discharge times of metal–hydrogen storage vessel // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 7. P. 3005–3017.
190. Wang H., Prasad A.K., Advani S.G. Hydrogen storage system based on hydride materials incorporating a helical-coil heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 19. P. 14292–14299.
191. Satya Sekhar B. et al. Performance analysis of cylindrical metal hydride beds with various heat exchange options // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2015. Vol. 645. P. S89–S95.

192. Wu Z. et al. Magnesium based metal hydride reactor incorporating helical coil heat exchanger: Simulation study and optimal design // *Applied Energy*. Elsevier BV, 2014. Vol. 130. P. 712–722.
193. Wu Z. et al. Improvement in hydrogen desorption performances of magnesium based metal hydride reactor by incorporating helical coil heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2016. Vol. 41, № 36. P. 16108–16121.
194. Tong L. et al. Complete and reduced models for metal hydride reactor with coiled-tube heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2019. Vol. 44, № 30. P. 15907–15916.
195. Wang D. et al. Design optimization and sensitivity analysis of the radiation mini-channel metal hydride reactor // *Energy*. Elsevier BV, 2019. Vol. 173. P. 443–456.
196. Singh A., Prakash Maiya M., Srinivasa Murthy S. Performance of a solid state hydrogen storage device with finned tube heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2017. Vol. 42, № 43. P. 26855–26871.
197. Mahmoodi F., Rahimi R. Experimental and numerical investigating a new configured thermal coupling between metal hydride tank and PEM fuel cell using heat pipes // *Applied Thermal Engineering*. Elsevier BV, 2020. Vol. 178. Article number 115490.
198. Askri, F. et al. Optimization of hydrogen storage in metal-hydride tanks // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 2. P. 897–905.
199. Kaplan Y. Effect of design parameters on enhancement of hydrogen charging in metal hydride reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 5. P. 2288–2294.
200. Manai M.S. et al. Comparative study of different storage bed designs of a solid-state hydrogen tank // *Journal of Energy Storage*. Elsevier BV, 2019. Vol. 26. Article number 101024.
201. Nyallang Nyamsi S. et al. Dehydrogenation performance of metal hydride container utilising MgH₂-based composite // *Applied Thermal Engineering*. Elsevier BV, 2022. Vol. 209. Article number 118314.
202. Gkanas E.I. et al. Parametric Study on the Heat Management of Metal Hydride Tanks for Sustainable Building Applications // *International Journal of Computational Physics Series. Natural Science Simulations and Engineering Laboratory*, 2018. Vol. 1, № 1. P. 13–29.
203. Afzal M., Sharma P. Design and computational analysis of a metal hydride hydrogen storage system with hexagonal honeycomb based heat transfer enhancements-part A // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 24. P. 13116–13130.

204. Afzal M. et al. Experimental analysis of a metal hydride hydrogen storage system with hexagonal honeycomb-based heat transfer enhancements-part B // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 24. P. 13131–13141.
205. Singh A., Maiya M.P., Murthy S.S. Effects of heat exchanger design on the performance of a solid state hydrogen storage device // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 40, № 31. P. 9733–9746.
206. Garrison S.L. et al. Optimization of internal heat exchangers for hydrogen storage tanks utilizing metal hydrides // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 3. P. 2850–2861.
207. Ma J. et al. Optimization of heat transfer device and analysis of heat & mass transfer on the finned multi-tubular metal hydride tank // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2014. Vol. 39, № 25. P. 13583–13595.
208. Nyamsi S.N., Yang F., Zhang Z. An optimization study on the finned tube heat exchanger used in hydride hydrogen storage system – analytical method and numerical simulation // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 21. P. 16078–16092.
209. Chandra S. et al. Modeling and numerical simulation of a 5 kg LaNi₅-based hydrogen storage reactor with internal conical fins // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 45, № 15. P. 8794–8809.
210. Ayub I. et al. Numerical modeling and performance comparison of high-temperature metal hydride reactor equipped with bakery system for solar thermal energy storage // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 45, № 56. P. 31612–31631.
211. Sunku Prasad J., Muthukumar P. Design and performance analysis of an annular metal hydride reactor for large-scale hydrogen storage applications // *Renewable Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 181. P. 1155–1166.
212. Visaria M., Mudawar I., Pourpoint T. Enhanced heat exchanger design for hydrogen storage using high-pressure metal hydride: Part 1. Design methodology and computational results // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Elsevier BV, 2011. Vol. 54, № 1–3. P. 413–423.
213. Gupta S., Sharma V.K. Design and analysis of metal hydride reactor embedded with internal copper fins and external water cooling // *International Journal of Energy Research*. Hindawi Limited, 2020. Vol. 45, № 2. P. 1836–1856.
214. Bhouri M. et al. Numerical modeling and performance evaluation of multi-tubular sodium alanate hydride finned reactor // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 2. P. 1551–1567.

215. Parida A., Muthukumar P. Reactor design and numerical study on metal hydride based finned reactor configurations for hydrogen compression application // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2023. Vol. 48, № 96. P. 37930–37943.
216. Corgnale C. et al. Hydrogen desorption using honeycomb finned heat exchangers integrated in adsorbent storage systems // *Applied Energy*. Elsevier BV, 2018. Vol. 213. P. 426–434.
217. George M., Mohan G. Constructal design of weight optimized metal hydride storage device embedded with ribbed honeycomb // *Applied Thermal Engineering*. Elsevier BV, 2023. Vol. 219. Article number 119368.
218. Zhang S. et al. A novel multilayer fin structure for heat transfer enhancement in hydride-based hydrogen storage reactor // *International Journal of Energy Research*. Hindawi Limited, 2018. Vol. 42, № 12. P. 3837–3850.
219. Bai X.S. et al. Optimization of tree-shaped fin structures towards enhanced absorption performance of metal hydride hydrogen storage device: A numerical study // *Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 220. Article number 119738.
220. Krishna K.V., Pandey V., Maiya M.P. Bio-inspired leaf-vein type fins for performance enhancement of metal hydride reactors // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 47, № 56. P. 23694–23709.
221. Keshari V., Maiya M.P. Design and investigation of hydriding alloy based hydrogen storage reactor integrated with a pin fin tube heat exchanger // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2018. Vol. 43, № 14. P. 7081–7095.
222. Du A.J. et al. Atomic Hydrogen Diffusion in Novel Magnesium Nanostructures: The Impact of Incorporated Subsurface Carbon Atoms // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2006. Vol. 29. P. 167–172.
223. H S. Synthesis of Carbon Nanotubes for Oil-water Interfacial Tension Reduction // *Oil & Gas Research*. OMICS Publishing Group, 2015. Vol. 1, № 1. Article number 1000104. 5 p.
224. Paul R., Mitra A.K. Photoluminescence from SWCNT/Cu Hybrid Nanostructure Synthesized by a Soft Chemical Route // *ISRN Optics*. Hindawi Limited, 2012. Vol. 2012. P. 1–5.
225. Salamatov I.N., Yatsenko D.A., Khasin A.A. Determination of the Diameter Distribution Function of Single-Wall Carbon Nanotubes by the X-Ray Diffraction Data // *Journal of Structural Chemistry*. Pleiades Publishing Ltd, 2019. Vol. 60, № 12. P. 2001–2008.
226. Chawla K. et al. Hydrogenation properties and kinetic study of MgH₂ - x wt% AC nanocomposites prepared by ball milling // *Environmental Science and Pollution Research*. Springer Science and Business Media LLC, 2020. Vol. 28, № 4. P. 3872–3879.

227. Janot R. et al. Enhanced hydrogen sorption capacities and kinetics of Mg₂Ni alloys by ball-milling with carbon and Pd coating // *Journal of Materials Research*. Springer Science and Business Media LLC, 2003. Vol. 18, № 8. P. 1749–1752.
228. Rougier A. et al. Effect of Carbon Addition on Hydrogen Storage Performances of Magnesium-based Alloys: from Bulk Powders to Thin Films // *MRS Proceedings*. Springer Science and Business Media LLC, 2005. Vol. 884. 11 p.
229. Yao X. et al. Mg-Based Nanocomposites with High Capacity and Fast Kinetics for Hydrogen Storage // *The Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society (ACS), 2006. Vol. 110, № 24. P. 11697–11703.
230. Shim J.H. et al. Effective thermal conductivity of MgH₂ compacts containing expanded natural graphite under a hydrogen atmosphere // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2014. Vol. 39, № 1. P. 349–355.
231. Shen C., Aguey-Zinsou K.-F. Nanosized Magnesium Electrochemically Deposited on a Carbon Nanotubes Suspension: Synthesis and Hydrogen Storage // *Frontiers in Energy Research*. Frontiers Media SA, 2017. Vol. 5.
232. Bordulev I. et al. Source for In Situ Positron Annihilation Spectroscopy of Thermal—And Hydrogen-Induced Defects Based on the Cu-64 Isotope // *Materials*. MDPI AG, 2021. Vol. 14, № 21. Article number 6693.
233. Anastasopol A. et al. Thermal Stability of Mg_yTi_{1-y} Thin Films Investigated by Positron Annihilation Spectroscopy // *Physics Procedia*. Elsevier BV, 2012. Vol. 35. P. 16–21.
234. Rahmaninasab M.A. et al. Properties of activated MgH₂ + mischmetal nanostructured composite produced by ball-milling // *Materials for Renewable and Sustainable Energy*. Springer Science and Business Media LLC, 2018. Vol. 7, № 3. 15 p.
235. Xiao X. et al. Facile preparation of β-/γ-MgH₂ nanocomposites under mild conditions and pathways to rapid dehydrogenation // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2016. Vol. 18, № 15. P. 10492–10498.
236. Liu Y. et al. Enhanced Hydrogen Storage Performance of MgH₂ by the Catalysis of a Novel Intersected Y₂O₃/NiO Hybrid // *Processes*. MDPI AG, 2021. Vol. 9, № 5. Article number 892. 16 p.
237. Nachev S. et al. Mechanical behavior of highly reactive nanostructured MgH₂ // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2015. Vol. 40, № 47. P. 17065–17074.
238. Nachev S. et al. Correlation between microstructural and mechanical behavior of nanostructured MgH₂ upon hydrogen cycling // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2015. Vol. 645. P. S434–S437.

239. Lu X. et al. Achieving superior hydrogen storage properties of MgH₂ by the effect of TiFe and carbon nanotubes // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier BV, 2021. Vol. 422. Article number 130101. 12 p.
240. Ismail M., Juahir N., Mustafa N.S. Improved Hydrogen Storage Properties of MgH₂ Co-Doped with FeCl₃ and Carbon Nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry C*. American Chemical Society (ACS), 2014. Vol. 118, № 33. P. 18878–18883.
241. Kajiwara K. et al. Fast and stable hydrogen storage in the porous composite of MgH₂ with Nb₂O₅ catalyst and carbon nanotube // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2022. Vol. 893. Article number 162206. 6 p.
242. Srinivasan S. et al. Reversible Hydrogen Storage Using Nanocomposites // *Applied Sciences*. MDPI AG, 2020. Vol. 10, № 13. Article number 4618. 21 p.
243. Kadri A. et al. Catalytically Enhanced Hydrogen Sorption in Mg-MgH₂ by Coupling Vanadium-Based Catalyst and Carbon Nanotubes // *Materials*. MDPI AG, 2015. Vol. 8, № 6. P. 3491–3507.
244. Bordulev I. et al. Positron Annihilation Spectroscopy Complex for Structural Defect Analysis in Metal–Hydrogen Systems // *Materials*. MDPI AG, 2022. Vol. 15, № 5. Article number 1823.
245. Selim F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials- a review // *Materials Characterization*. Elsevier BV, 2021. Vol. 174. Article number 110952.
246. Čížek J. Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier BV, 2018. Vol. 34, № 4. P. 577–598.
247. Eijt S.W.H. et al. Positron depth profiling of the structural and electronic structure transformations of hydrogenated Mg-based thin films // *Journal of Applied Physics*. AIP Publishing, 2009. Vol. 105, № 4. Article number 043514.
248. Kuznetsov P.V. et al. Positron spectroscopy of defects in submicrocrystalline nickel after low-temperature annealing // *Physics of the Solid State*. Pleiades Publishing Ltd, 2015. Vol. 57, № 2. P. 219–228.
249. Fukai Y. *The Metal-Hydrogen System* // *Springer Series in Materials Science*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005. P. 55-90.
250. Sun Z. et al. Enhancing Hydrogen Storage Properties of MgH₂ by Transition Metals and Carbon Materials: A Brief Review // *Frontiers in Chemistry*. Frontiers Media SA, 2020. Vol. 8. P. 1-14.

251. Chaise A. et al. Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 20. P. 8589–8596.
252. Pohlmann C. et al. Magnesium alloy-graphite composites with tailored heat conduction properties for hydrogen storage applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 23. P. 12829–12836.
253. Inoue S., Iba Y., Matsumura Y. Drastic enhancement of effective thermal conductivity of a metal hydride packed bed by direct synthesis of single-walled carbon nanotubes // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 2. P. 1836–1841.
254. Chaise A. et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 12. P. 6311–6322.
255. Kudiiarov V. et al. 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*. Elsevier BV, 2023. Vol. 953. Article number 170138.
256. Bao Z. et al. Simulation studies on heat and mass transfer in high-temperature magnesium hydride reactors // *Applied Energy*. Elsevier BV, 2013. Vol. 112. P. 1181–1189.
257. Ye Y. et al. Performance improvement of metal hydride hydrogen storage tanks by using phase change materials // *Applied Energy*. Elsevier BV, 2022. Vol. 320. Article number 119290.
258. Yoshida K. et al. Numerical simulation of heat supply and hydrogen desorption by hydrogen flow to porous MgH₂ sheet // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier BV, 2021. Vol. 421. Article number 129648.