

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

На правах рукописи

**КУРДЮМОВ НИКИТА**

Закономерности формирования, структура и свойства материала-накопителя водорода на  
основе магний/гидрид магния и оксида хрома

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 в области разработки материалов накопителей водорода на основе магния.....	12
1.1 Хранение водорода в гидриде магния.....	12
1.2 Способы улучшения свойств материалов-накопителей водорода на основе гидрида магния.....	15
1.3 Добавление металл-органических каркасных структур к гидриду магния.....	18
1.4 Особенности механохимического синтеза материалов накопителей на основе гидрида магния с металлоорганическими каркасными структурами.....	30
Глава 2. Материалы и методы исследования .....	37
2.1 Механохимическая активация порошка магния и механохимический синтез композитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2.....	38
2.2 Наводораживание магния, определение температуры выхода водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller .....	40
2.3 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия гидрида магния и композитов.....	41
2.4 Изучение структурно-фазового состояния композитов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S.....	42
2.5 Изучение морфологии и распределения элементов в композитах с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU .....	43
2.6 Изучение структуры и морфологии при помощи просвечивающего электронного микроскопа .....	44
2.7 <i>In situ</i> исследования фазовых переходов при нагреве в системе магний-водород методами дифрактометрии на синхротронном излучении.....	45
2.8 <i>In situ</i> исследование эволюции дефектов при термическом воздействии с использованием методов позитронной спектроскопии .....	45
2.9 Первопринципные расчеты системы Mg-Cr-O-H .....	49
Глава 3. Закономерности формирования и структура композита на основе гидрида магния и оксида хрома.....	50
3.1 Процесс механохимического синтеза композита.....	50
3.2 Характеристика водородных свойств $MgH_2$ и композита $MgH_2-Cr_2O_3$ .....	70
Глава 4 Характеристики взаимодействия с водородом и эволюция дефектной структуры композита $MgH_2-CrO$ при гидрировании/дегидрировании.....	76

4.1 Теоретические расчеты из первых принципов структурной устойчивости систем $\text{MgH}_2$ , $\text{MgH}_2\text{-O}$ , $\text{MgH}_2\text{-Cr}$ , $\text{MgH}_2\text{-CrO}$ .....	76
4.2 Проведение <i>in situ</i> позитронной спектроскопии экспериментальных образцов новых и перспективных функциональных материалов при водородном воздействии.....	82
Заключение и основные выводы по работе .....	99
Перечень сокращений и обозначений .....	101
Список литературы .....	102

## **Введение**

### **Актуальность темы исследования.**

Все большее истощение запасов ископаемых энергоносителей и увеличение ежегодных глобальных выбросов углерода с 6,1 до 9,8 миллиарда тонн к 2025 году являются важными факторами, влияющими на устойчивое развитие человеческого общества [1-3]. Фундаментальным решением этой проблемы является снижение зависимости от традиционных ископаемых источников энергии и разработка новых альтернативных источников энергии, поэтому развитию и использованию возобновляемых источников энергии уделяется большое внимание и оказывается поддержка во всем мире, в частности в США, Китае, России и др. [4,5].

Использование возобновляемых источников энергии (геотермальной энергии, энергии биомассы, гидроэлектроэнергии, энергии ветра и солнечной энергии) является важнейшим способом решения дилеммы ископаемых источников энергии. Тем не менее, их зависимость от окружающей среды приводит к прерывистости, нестабильности мощности и непредсказуемости, поэтому необходимы вторичные источники энергии и устройства для работы с ними [6].

Водородная энергетика является многообещающим претендентом на замену традиционных ископаемых видов топлива, т.к. водород характеризуется высокой чистотой, высокой удельной энергией, по сравнению с природным газом 50 МДж/кг, пропаном 46 МДж/кг, бензином 46 МДж/кг и дизельным топливом 45,00 МДж/кг, считается идеальным вторичным энергоносителем и поэтому он будет занимать важное место в качестве эффективного источника чистой энергии [7]. Кроме того, при сжигании водорода образуется только вода, что, безусловно, не наносит вреда окружающей среде [8, 9]. Среди различных областей применения водорода технология хранения и транспортировки играет важную роль из-за проблем, связанных с низкой плотностью водорода [10-12]. Для использования водорода необходим эффективный, безопасный, технически и экономически целесообразный способ его хранения, который бы обратимо поглощал и выделял водород с достаточно высокой скоростью и в то же время обладал достаточно высокой водородной емкостью.

Способы хранения водорода можно разделить на три большие категории, а именно: в газообразном состоянии под высоким давлением, в криогенном жидком состоянии и в твердотельных накопителях [13, 14]. По сравнению с газообразным и жидким способами хранения водорода, использование твердотельных накопителей является эффективным методом хранения водорода [13]. Следовательно, разработка и поиск материалов, обладающих высокой объемной плотностью энергии, являются основополагающими для успешного применения водородной энергетике.

В целом, хранение водорода в твердотельных материалах можно разделить на две большие категории, а именно: физическая адсорбция и химическая абсорбция [15]. В материалах

с большой площадью поверхности и пористых материалах молекулы водорода могут адсорбироваться на поверхности и в порах посредством физической адсорбции за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [16, 17]. С точки зрения применения наиболее выгодными среди различных материалов являются материалы для хранения водорода на основе металлических сплавов [18]. В гидридах металлов атомы водорода химически связаны с металлическими элементами, такими как интерметаллические гидриды, комплексные гидриды и элементарные гидриды [19, 20]. Около 36 металлических элементов могут взаимодействовать с атомами водорода [21].

Среди этих элементов магний (Mg) можно считать наиболее перспективным материалом для хранения водорода благодаря его всеобщей распространенности (2,35 % массы земной коры), малой плотности, низкой токсичности и высокой гравиметрической и объемной водородной емкости [22]. Этот элемент относится к щелочноземельным металлам второй группы с гексагональной замкнутой кристаллической структурой и является потенциальным кандидатом для хранения водорода в интерметаллических, комплексных и элементарных гидридных соединениях. Однако применение сплавов для хранения водорода на основе магния ограничено рядом проблем, таких как короткий срок службы, медленная скорость процессов сорбции/десорбции водорода и температуры процессов сорбции/десорбции водорода превышают 380 °С. Кроме того, высокая термодинамическая стабильность связи Mg-H приводит к тому, что образование  $MgH_2$  имеет высокую энтальпию десорбции более 75 кДж/моль [23, 24].

Соответственно, вопрос о том, как повысить циклическую стабильность, ускорить скорость процесса сорбции/десорбции водорода и снизить температуру образования гидрида магния  $MgH_2$ , сохранив при этом высокую обратимую емкость для хранения  $H_2$  в материалах для хранения водорода на основе Mg, находится в центре внимания ученых. В связи с этим, исследования в основном направлены на снижение этих показателей путем проведения дополнительной активационной обработки, в частности, включающей механохимическое измельчение в шаровой мельнице, а также добавления легирующих элементов, получение многофазных композиты [25], добавление катализаторов [26, 27] и др.

Несмотря на положительное влияние измельчения в шаровой мельнице, кинетика процесса сорбции/десорбции чистого магния Mg без поверхностного оксидного слоя недостаточна из-за ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности магния и низкой скорости диффузии водорода в магнии и его гидриде [28]. Для того чтобы снизить негативные характеристики данного материала осуществляется его модификация путем добавления различных элементов, направленных на снижение энергии связи водорода с магнием. Среди них добавление катализаторов: переходных металлов [29, 30], соединений или оксидов переходных металлов [31, 32], материалов на основе углерода [33] и металлоорганических

каркасных структур [34, 35] продемонстрировали уникальные преимущества в улучшении кинетических/термодинамических свойств сплавов на основе Mg.

Добавление переходных металлов (V, Co, Cr, Fe, Mn, Ti, Nb, Zr, Ni и др.) считается одним из наиболее успешных методов улучшения кинетических свойств гидрида магния при взаимодействии с водородом. Согласно последним исследованиям, переходные металлы, легированные в  $MgH_2$ , позволяют снижать такие энергии как: диссоциации гидрида магния, процесса сорбции водорода с  $100 \pm 5$  кДж/моль до  $66 \pm 3$  кДж/моль [126], процесса десорбции водорода с  $181 \pm 9$  кДж/моль до  $153 \pm 5$  кДж/моль [126] и снижение энтальпии гидрирования/дегидрирования. Причем каталитический эффект наблюдается только в случае, если частицы переходных металлов распределяются на поверхности частиц магния/гидрида магния [71, 72].

Среди всех переходных металлов хром считается перспективным для гидрида магния, т.к. он позволяет улучшать свойства по накоплению водорода. Важным фактором является размер добавляемых частиц хрома. Их размер должен быть гораздо меньше размера частиц гидрида магния. При этом важно сохранить структуру наноразмерного хрома, особенно при его обработке в атмосфере воздуха. Одним из способов доставки хрома на поверхность частиц гидрида магния является совместная механическая обработка в планетарной мельнице металлоорганической каркасной структуры (МОКС) на основе хрома и гидрида магния. МОКС имеют настраиваемую морфологию и легко функционализируются атомами металлов, что позволяет эффективно использовать их непосредственно в качестве катализаторов или носителей для катализаторов [36]. С одной стороны, МОКС обеспечивают возможность создания материалов с уникальными функциями и структурами. С другой стороны, огромная удельная поверхность, очень высокая пористость, регулируемый размер пор, настраиваемость структуры и состава не только способствуют диффузии водорода и переносу атомов водорода в процессах сорбции/десорбции, но и могут быть использованы в качестве каркаса для формирования композитов на основе  $MgH_2$  [37, 38].

Добавление хрома в композиты на основе магния и/или гидрида магния, оказывает значительный каталитический эффект для реакций сорбции/десорбции водорода. Добавление хрома может снижать как температуру сорбции, так и температуру десорбции композитов, что в свою очередь уменьшает энергию активации процессов сорбции и десорбции. Частицы хрома в результате механохимического синтеза могут распределяться на поверхности более крупных частиц Mg/MgH<sub>2</sub>, обеспечивая каталитический эффект. Тем не менее, многие авторы подчеркивают, что влияние параметров измельчения и особенности эволюции дефектной структуры композитов при протекании процессов сорбции и десорбции водорода до конца не исследовано, и сходятся во мнении, что изменение таких параметров, как скорость вращения

барабанов и время измельчения, может значительно повлиять на получаемые результаты. Исследование накопления водорода в указанных композитах представляет не только самостоятельный научный интерес в области физики конденсированного состояния, но также имеет важное практическое значение.

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

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

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Выбор оптимальных параметров механохимической обработки в планетарной мельнице гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) для получения композита со структурой типа «ядро-оболочка» на основе гидрида магния и оксида хрома.

2. Изучение морфологии поверхности, элементного состава, особенностей фазовых переходов и эволюции дефектной структуры синтезированного композита в процессах сорбции и десорбции водорода.

3. Экспериментальное определение характеристик взаимодействия водорода с композитом на основе гидрида магния и оксида хрома.

4. Теоретические расчеты из первых принципов структурной устойчивости систем  $MgH_2$ ,  $MgH_2-O$ ,  $MgH_2-Cr$ ,  $MgH_2-CrO$  с целью выявления особенностей взаимодействия водорода с хромом на поверхности гидрида магния.

5. Установление механизмов влияния оксида хрома на водородсорбционные и десорбционные свойства магния и гидрида магния.

**Научная новизна работы.**

1. Показано, что совместная механохимическая обработка в планетарной мельнице гидрида магния и металл-органической каркасной структуры MIL-101(Cr) приводит к формированию композита со структурой типа «ядро-оболочка», в котором оксид хрома равномерно распределен по поверхности частиц гидрида магния.

2. Впервые показано, что для композита на основе гидрида магния и оксида хрома наблюдается десорбция водорода при температурах, ниже температуры диссоциации гидрида магния на  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

3. Добавление оксида хрома к гидриду магния приводит к снижению энтальпии процессов гидрирования/дегидрирования и к уменьшению энергии активации реакции процессов сорбции и десорбции водорода.

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

#### **Положения, выносимые на защиту.**

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

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

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

#### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость подтверждается выполнением следующих научно-исследовательских работ:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Личный вклад автора.** Постановка целей и задач исследования. Сбор и анализ современного состояния науки по исследованиям материалов накопителей водорода на основе гидрида магния для хранения водорода и улучшению их свойств. Получение гидрида магния и механохимический синтез композита на его основе с добавлением металлоорганических каркасных структур. Проведение экспериментов по изучению сорбционно-десорбционных свойств гидрида магния и композита на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур. Участие в проведении позитронно-аннигиляционных экспериментов на управляемом газовом реакторе. Участие в теоретических расчетах из первых принципов структурной устойчивости системы  $MgH_2$ ,  $MgH_2-O$ ,  $MgH_2-Cr$ ,  $MgH_2-CrO$

**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; 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 12 научных статьях, в том числе в 1 статье в издании,

рекомендованном ВАК, и в 11 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных «Сеть науки» (Web of Science) и «Скопус» (Scopus).

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников и литературы. Общий объем диссертации составляет 113 страниц, включая 58 рисунков, 10 таблиц, 160 библиографических источников.

## **Глава 1. Анализ современного состояния науки в области разработки материалов накопителей водорода на основе магния**

### **1.1 Хранение водорода в гидриде магния**

В настоящее время существует несколько способов хранения водорода:

(1) Хранение сжатого водорода – наиболее распространенный в настоящее время способ хранения водорода. В качестве емкости для хранения используется газовый баллон, в котором газ хранится под высоким давлением при комнатной температуре. При давлении 70 МПа объемная плотность водорода может достигать значений порядка  $36 \text{ кг/м}^3$ , что примерно в два раза меньше плотности жидкого водорода, а гравиметрическая емкость равна 10 масс%. Такой способ требует высокие требования пожаро- и взрывоопасности [39, 40].

(2) Хранение жидкого водорода заключается в охлаждении водорода до низкой температуры и хранении его в жидком состоянии. Температура кипения водорода составляет 20,3 К. Поэтому для хранения жидкого водорода требуется очень низкая температура хранения. По сравнению с хранением сжатого водорода, хранение жидкого водорода под низким давлением позволяет значительно улучшить объемную плотность водорода до  $70 \text{ кг/м}^3$ , но гравиметрическая плотность водорода составляет 1,6 масс.%, что в 5 раз меньше чем при хранении сжатого водорода. Однако из-за низкой температуры охлаждения в процессе сжижения неизбежны потери энергии. Для хранения жидкого водорода требуются емкости, которые зачастую имеют сложную и дорогостоящую теплоизоляцию [41].

(3) Твердотельное хранение водорода – это метод хранения водорода в твердых материалах. Материалы могут обратимо адсорбировать атомарный или молекулярный водород и сжимать его до высокой объемной плотности  $150 \text{ кг/м}^3$  и при этом значение гравиметрической емкости варьируется в широком диапазоне для различных материалов. По сравнению с методом хранения газообразного водорода под высоким давлением и низкотемпературным хранением жидкого водорода, метод твердофазного хранения водорода считается наиболее перспективным методом хранения водорода, т.к. он имеет высокую плотность энергии и отличную безопасность по сравнению с традиционными способами [42, 43].

Твердотельные материалы для хранения водорода накапливают водород физическим или химическим путем, соединяя водород  $\text{H}_2$  с материалом матрицы. В соответствии с различиями в механизме адсорбции водорода их подразделяют на физические и химические [44, 45]. Физическая адсорбция – это связывание поверхности пористого материала с  $\text{H}_2$  силами Ван-дер-Ваальса с целью хранения водорода, а химическая адсорбция – это связывание подложки с атомами Н или ионами Н с целью хранения водорода. Независимо от того, основана ли технология на методах физической или химической адсорбции, каждая из них имеет свои

уникальные характеристики, массу и объемную плотность хранения водорода, во многом определяемые самим материалом [46, 47].

Магний является одним из наиболее эффективных металлов для хранения водорода в различных формах гидридов металлов, таких как интерметаллические гидриды ( $Mg_2NiH_x$ ), комплексные гидриды ( $Mg(AlH_4)_2$ ,  $Mg(BH_4)_2$ ) и элементарный гидрид ( $MgH_2$ ). Среди различных видов интерметаллических гидридов  $Mg_2NiH_x$  обладает одной из самых высоких гравиметрических водородных емкостей, в которой массовая доля водорода составляет  $\sim 3,59$  при температуре  $282\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении водорода 1 бар [48]. К сожалению, гравиметрическая водородная емкость  $Mg_2NiH_x$  недостаточна для достижения технических целей Министерства энергетики США, в которой значение массовой доли водорода требуется больше 5% [49, 50].

Комплексные гидриды на основе Mg обладают более высокой гравиметрической водородной емкостью, чем интерметаллические гидриды на основе Mg [51]. Известно, что в комплексной системе положительные ионы металла связаны с молекулярными анионами гидрида ионной связью [52]. Однако после процесса десорбции водорода из комплексной системы обратная реакция ограничена [53].

Элементарный гидрид  $MgH_2$  обладает более высокими объемной и гравиметрической (7,6 масс.%) водородными емкостями, чем интерметаллические гидриды, и более высокой обратимостью, чем комплексные гидриды [22, 54]. Однако у элементарных гидридов есть два основных недостатка, таких как высокая температура сорбции/десорбции более  $380\text{ }^\circ\text{C}$  и медленная кинетика сорбции/десорбции водорода [22]. Таким образом, повышение гравиметрической и объемной водородной емкости элементарного  $MgH_2$  увеличит его потенциал для будущего использования в возобновляемых источниках энергии.

Термодинамические характеристики поглощения/десорбции водорода в гидридах обычно описываются кривыми давление-состав-температура [55]. На рисунке 1.1 показано изменение давления водорода и содержания водорода в материале в изотермических условиях, что дает представление о взаимосвязи между энергией и концентрацией водорода. Реакция между металлами и водородом – это обратимый процесс, который зависит от температуры системы, давления газообразного водорода и состава сплава. Она включает в себя тепловые эффекты поглощения и десорбции водорода. Давление газообразного водорода, состав и температура являются ключевыми факторами, определяющими фазовые равновесия [56, 57].

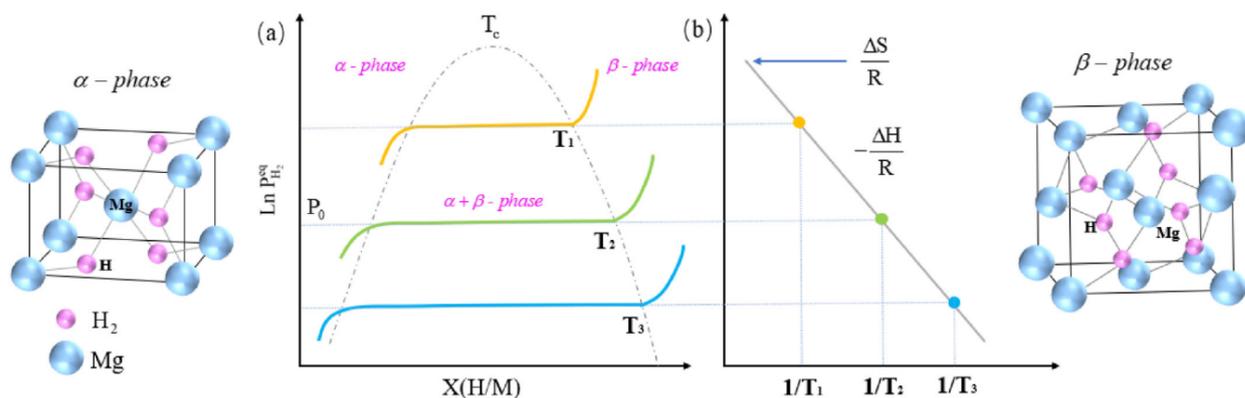


Рисунок 1.1 – Схематическая диаграмма изотермы РСТ для магния [54]

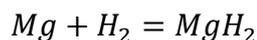
Как показано на рисунке 1.1 в процессе изотермического наводороживания первоначально образуется фаза твердого раствора. Реакция между металлом и водородом протекает по мере увеличения концентрации водорода, в итоге достигая равновесного состояния, известного как точка насыщения гидроксида металла. Впоследствии избыток водорода вступает в реакцию с  $\alpha$ -фазой, что приводит к превращению в  $\beta$ -фазу. Это приводит к значительному увеличению концентрации водорода в металле, в то время как давление водорода остается постоянным.

Реакция считается завершенной, когда вся  $\alpha$ -фаза превращается в  $\beta$ -фазу. Кривая давление-состав-температура (РСТ), как показано на рисунке 1.1, может быть получена путем измерения давления-состава-температуры во время процесса сорбции/десорбции водорода. Таким образом, мы можем наблюдать, что область плато кривой РСТ соответствует равновесному давлению водорода, охватывающему в первую очередь газообразный водород,  $\alpha$ -фаза твердого раствора и  $\beta$ -фазу гидроксида магния. Связь между равновесным давлением ( $P_{eq}$ ) и температурой ( $T$ ) в области плато давления кривой РСТ может быть описана уравнением Ван'т-Хоффа.

$$\ln \left( \frac{P_{eq}}{P_0} \right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

В этой формуле  $P_0$  - стандартное атмосферное давление;  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – энтальпия и энтропия реакции гидрирования, соответственно;  $R$  – газовая постоянная (8,314 Дж/(моль×К));  $T$  – абсолютная температура. Примечательно, что  $\ln(P_{eq})$  демонстрирует линейную зависимость от обратной величины температуры,  $1/T$ . Наклон кривой представляет собой энтальпию реакции ( $\Delta H$ ). В частности, энтальпия реакции ( $\Delta H$ ) гидридов металлов является важнейшим показателем для оценки десорбции водорода. Более высокое абсолютное значение ( $\Delta H$  означает большую стабильность гидроксида).

$MgH_2$  демонстрирует отличную обратимость, и его реакция поглощения/десорбции водорода может быть представлена следующим образом:



Чтобы магний (Mg) вступил в реакцию с газообразным водородом и образовал  $MgH_2$ , необходима высокая температура и высокое давление водорода. С другой стороны,  $MgH_2$  очень стабилен при комнатной температуре и начинает выделять газообразный водород только при нагревании до температуры 350°C и выше [58]. Процесс сорбции/десорбции водорода из  $MgH_2$  включает поверхностную адсорбцию, диссоциацию, поглощение, диффузию, сочетание и фазовый переход  $\alpha$ -в  $\beta$ -фазу гидрида магния, которые тесно связаны с термодинамикой и кинетикой [59, 60].

В настоящее время исследователи прилагают значительные усилия для улучшения термодинамических и кинетических свойств материалов для хранения водорода на основе Mg. Некоторые из этих методов включают добавления различных элементов, направленных на снижение энергии связи водорода в гидриде. Среди них добавление катализаторов в виде переходных металлов, соединений или оксидов переходных металлов, материалов на основе углерода и металлоорганических каркасных структур (МОКС).

## **1.2 Способы улучшения свойств материалов-накопителей водорода на основе гидрида магния**

Для улучшения характеристик материалов накопителей водорода на основе магния исследователи используют различные методы, чтобы снизить температуру, увеличить скорость, повысить стабильность циклических процессов сорбции и десорбции.

Материалы для хранения водорода на основе интерметаллических соединений магния представляют собой другие металлические элементы или сплавы, образующие с магнием интерметаллические соединения, такие как  $Mg_2Ni$ ,  $Mg_2Fe$ ,  $Mg_2Cu$  и др. Преимуществами этого типа материалов являются высокая емкость для хранения водорода и хорошая циклическая стабильность, а недостатками – высокая температура поглощения и выделения водорода, и плохие кинетические характеристики. Чтобы улучшить характеристики таких материалов, исследователи используют механохимическое легирование и другие методы для получения наноструктурированных интерметаллических материалов для хранения водорода на основе Mg, или добавляют катализаторы, такие как Pd, Ti, Co и т.д., для улучшения каталитического эффекта.

Для достижения необходимой скорости десорбции водорода, температура должна превышать 350 °C. В настоящее время металлическими катализаторами, которые добавляются в сплавы на основе магния являются в основном переходные металлы: V, Nb, Fe, Pd, Ni, Ti, Mn, Cr и т.д. [61, 62]. Добавление ванадия (V) позволяет значительно снизить энергию активации десорбции водорода и повысить циклическую стабильность сорбции/десорбции водорода. Используя метод шарового измельчения, изготавливают порошки  $MgH_2$ -5% $T_m$  (молярное число), где  $T_m = Ti, V, Mn, Fe, Ni$  [63, 64]. Добавление данных переходных металлов ускоряют процессы

сорбции/десорбции водорода в  $MgH_2$ . Кроме того, полученные материалы по многим свойствам превосходят чистый  $MgH_2$ , также измельченный в шаровой мельнице. В температурном диапазоне 30–200 °С добавление Ti обеспечивает наилучшую скорость сорбции водорода. При этом, наивысшая скорость десорбции водорода, была получена добавлением V, а затем Ti, Fe, Ni и Mn. В диапазоне температур 250–300 °С лучшую кинетику десорбции показывает композит  $MgH_2$ -Ti. Однако при температурах ниже 250 °С  $MgH_2$ -V обладает лучшей кинетикой десорбции водорода, и может десорбировать водород при 200 °С и давлении 0,015 МПа. Дальнейшие исследования Лянга и др. [65] показали, что высокие показатели десорбции водорода в  $MgH_2$ -5%V обусловлены каталитическим эффектом порошка ванадия с малым размером частиц.

Во время механохимического синтеза и процессов сорбции/десорбции водорода в сплавах на основе Mg, добавленные переходные металлы иногда образуют новые гидриды металлов, которые могут формировать каналы диффузии водорода, тем самым улучшая кинетику сорбции/десорбции водорода. Де Кастро и др. [66] показали, что в композите  $MgH_2$ -5%Nb, синтезированным с помощью шаровой мельницы в атмосфере водорода, появляется новая фаза  $NbH_2$ , тогда как при тех же условиях синтеза чистого Nb фаза  $NbH_2$  не формируется.

Жано и др. [67] исследовали композит  $MgNi$ -5%Pd полученные с помощью планетарной мельницы. Было обнаружено, что после добавления Pd сплавы  $MgNi$  десорбирует водород при температуре 150 °С, а емкость по водороду увеличивается до 1,5 масс.%. Это связано с каталитическим эффектом Pd, который ускоряет диффузию водорода через границы зерен, эффективно перенося водород из объема сплава к поверхности.

Размер добавляемых частиц металлических катализаторов также оказывает важное влияние на каталитические эффекты. Ли и др. [68] обнаружили, что размер добавляемых частиц Co оказывают различное каталитическое действие на  $MgH_2$ . Сравнение каталитического эффекта частиц Co размерами 0,5~1,5 мкм, 3~7 мкм и 44 мкм показали, что при размере 0,5~1,5 мкм каталитический эффект максимальный.

В таблице 1.1 представлены сравнительные данные об основных свойствах композитов на основе магния и металлических каталитических добавок.

Таблица 1.1 – Характеристики сплавов на основе магния [68–72]

Порошок	Скорость вращения, об/мин	Время, ч	Атмосфера	Показатели
Mg–10 масс.% Ti – 10,9 масс.% Al – 0,7 масс.% Zr – 0,1 масс.% C	400	12	Ar	Сорбция: 4,17 масс.%, 10 мин, 1,5 МПа, 300 °С Десорбция: 4,7 масс.%, 20 мин, 500 Па, 300 °С
Mg–5 масс.% Ni –2,5 масс.% Fe –2,5 масс.% Ti	250	4	H <sub>2</sub>	Сорбция: 4,0 масс.%, 10 мин, 12 атм, 300 °С Десорбция: 4,2 масс.%, 60 мин, 1 атм, 300 °С
Mg– 5 масс.% Ni –2,5 масс.% Fe –2,5 масс.% Ti	250	8	H <sub>2</sub>	Сорбция: 4,7 масс.%, 10 мин, 12 атм, 300 °С Десорбция: 1,5 масс.%, 60 мин, 1,0 атм, 300 °С
Mg–10 масс.%Co (0,5- 1,5 мкм)	200	2	H <sub>2</sub>	Сорбция: 1,3 масс.%, 60 мин, 11,2 бар, 325 °С
Mg–10 масс.%Co (3- 7 мкм)	200	2	H <sub>2</sub>	Сорбция: 0,3 масс.%, 60 мин, 11,2 бар, 325 °С
Mg–10 масс.%Co (44 мкм)	200	2	H <sub>2</sub>	Сорбция: 0,7 масс.%, 60 мин, 11,2 бар, 325 °С

В целом, хранение водорода в порошках металлических гидридов характеризуется низкой объемной плотностью хранения водорода и медленным процессом сорбции/десорбции водорода [73]. Сорбенты (например, активированный уголь, цеолиты, металлоорганические каркасные структуры (МОКС) и т. д.) обычно являются криосорбционными материалами, которые требуют поддержания низких температур, что требует проектирования дополнительных систем охлаждения [74]. Теплота сорбции водорода из углеродных материалов при температуре окружающей среды находится в диапазоне 4,0–12,0 кДж/моль [75].

Аморфные материалы для хранения водорода на основе магния представляют собой аморфные сплавы с магнием в качестве основного компонента, такие как Mg-Ni, Mg-Cu, Mg-Fe и так далее. Преимуществами этих материалов являются низкая температура поглощения и выделения водорода и хорошие кинетические характеристики, а недостатками – низкая емкость хранения водорода и плохая циклическая стабильность. Для улучшения характеристик этих материалов исследователи используют механохимическое легирование, быстрое затвердевание, электроосаждение и другие методы для получения аморфных материалов для хранения водорода

на основе магния с нано- или субмикронной структурой, или добавляют стабилизаторы, такие как Zr, Ti, Nb и т.д., для улучшения структурной стабильности.

Композитные материалы для хранения водорода на основе магния относятся к композитам магния или магниевых сплавов с другими материалами для хранения водорода, такими как гидриды металлов, углеродные материалы, оксиды металлов и т.д., для формирования многофазных или равномерно распределенных материалов для хранения водорода, таких как  $MgH_2-TiH_2$ ,  $MgH_2-C$  и  $MgH_2-TiO_2$ . Преимущество такого типа материалов заключается в том, что они сочетают в себе преимущества различных материалов для хранения водорода и позволяют добиться синергетической оптимизации емкости для хранения водорода, температур поглощения и выделения водорода, кинетических свойств, стабильности при циклировании и т.д.

Для получения таких материалов исследователи использовали механохимическое легирование, механохимическую активацию для изменения структуры и состава композитных материалов для хранения водорода на основе магния.

### **1.3 Добавление металл-органических каркасных структур к гидриду магния**

Хранение водорода в порошках металлических гидридов характеризуется низкой объемной плотностью хранения водорода и медленным процессом сорбции/десорбции водорода [76]. Сорбенты (например, активированный уголь, цеолиты, металлоорганические каркасы) обычно являются криосорбционными материалами, которые требуют во время работы поддержания низких температур, для этого необходимо проектировать системы для охлаждения, что является явным недостатком [77, 78]. Теплота сорбции водорода из углеродных материалов при температуре окружающей среды находится в диапазоне 4,0-12,0 кДж/моль [79].

Широкие перспективы развития в качестве катализаторов имеют МОКС. Они имеют настраиваемую морфологию и легко функционализируются другими атомами металлов, что позволяет эффективно использовать их непосредственно в качестве катализаторов или носителей для катализаторов. С одной стороны, МОКС обеспечивают возможность создания материалов с уникальными функциями и структурами. С другой стороны, огромная удельная поверхность более 1000 м<sup>2</sup>/г, очень высокая пористость 0,5–1 см<sup>3</sup>/г, регулируемый размер пор, возможность варьировать геометрию структуры и состава, не только способствуют диффузии водорода и переносу электронов при сорбции/десорбции, но и могут быть использованы в качестве добавки к  $MgH_2$  для формирования композитных материалов [80, 81].

Использование гибридных материалов, состоящих из МОКС и гидридообразующих металлических порошков, является перспективным методом для решения вышеуказанных проблем. [82]. Процесс получения МОКС с различными топологическими структурами и разными размерами пор можно контролировать, подбирая и корректируя размеры и форму органических лигандов [83-85]. Некоторые МОКС с большой площадью поверхности

соответствуют критериям хранения водорода, но только при криогенных температурах или высоком давлении. Однако в идеальной ситуации сорбция будет происходить при температуре окружающей среды, такая система значительно снизит затраты, так как может быть использовано приспособленное, легкое хранилище, и не потребуется система охлаждения [86].

Известно, что физические и химические свойства материалов тесно связаны с их морфологией и размером [87]. Наноразмерные материалы обычно проявляют измененные физические свойства по сравнению с соответствующим им объемными материалами, уменьшение размера зерна материала менее 20 нм позволяет значительно снизить энергию активации и температуру десорбции, а также улучшить кинетику сорбции/десорбции водорода. Отчасти это можно объяснить тем, что уменьшение частиц до наноразмерных увеличивает площадь поверхности частицы [88].

Учитывая вышеупомянутый механизм, МОКС, как ожидается, будут более привлекательными в качестве катализаторов для композитов на основе гидридообразующих металлов, в частности на основе гидрида магния благодаря своим превосходным структурным характеристикам:

1. высокая пористость, что приводит к более высокой адсорбционной способности водорода под высоким давлением по сравнению с другими пористыми материалами [87]
2. разнообразие формы пор [89], что приводит к различным распределениям поверхностной энергии
3. большая удельная площадь поверхности (УПП)
4. структурное разнообразие
5. наличие открытых металлических связей [87]

Большинство МОКС имеет приемлемые характеристики сорбции/десорбции только при криогенных температурах или высоком давлении. Однако идеальной ситуацией была бы адсорбция в условиях температуры окружающей среды при относительно низком давлении, поскольку ожидается, что такая система значительно снизит затраты, так как потенциально может быть использован удобный, легкий сосуд для хранения, и не потребуется система охлаждения [90].

При 77 К на избыточное поглощение водорода  $H_2$  в основном влияет энергия сорбции МОКС при низком давлении, тогда как с увеличением давления (до 30 бар) основным влияющим фактором становится удельная площадь поверхности МОКС (УПП). Когда давление достигает 120 бар, избыточное поглощение  $H_2$  больше зависит от свободного объема [91].

Порой называется пространство, остающееся в пористом материале после удаления гостевой молекулы. Сила взаимодействия водорода с каркасом, определяющая энергию сорбции водорода, сильно зависит от диаметра пор МОКС. Более того, экспериментально установлено,

что форма или размер пор влияет на температуру десорбции водорода [92]. Пористые материалы классифицируются по размерам пор. Макропористые материалы имеют размер пор более 500 Å, мезопористые – 20-500 Å, а микропористые – менее 20 Å. Микропористые материалы можно разделить на два класса: ультрамикропористые (менее 7 Å) и супермикропористые (8-20 Å). Слишком большой размер пор ослабляет силу между стенкой поры и молекулами водорода, что негативно сказывается на поглощении водорода при высоких температурах и низком давлении [88, 93]. Эксперимент Ростами [94], который показал, что значения энергии сорбции составляют 3,68 и 12,45 кДж/моль H<sub>2</sub> для мезо- и макропористых соответственно. Основываясь на объяснении Син и др. [95], можно также объяснить более высокую энергию сорбции в макропористых областях тем, что на поверхности макропористых областей больше ненасыщенных металлических участков, чем на поверхности межкристаллических мезопор. В целом, идеальный размер пор должен быть близок к ван-дер-ваальсовому радиусу адсорбированной молекулы водорода (2,89 Å [96]), что делает возможным перекрывание энергетических потенциалов противоположных стенок, что приводит к увеличению эффективного объема пор и повышению энергии взаимодействия между молекулами H<sub>2</sub> и каркасом [97]. Поэтому для получения высокой емкости хранения водорода необходимы МОКС с малым размером пор и высокой пористостью [98]. Удельная площадь поверхности (УПП) – еще один важный показатель для оценки сорбционной способности пористых материалов. В случае хранения водорода методом физисорбции большие УПП (более 200 м<sup>2</sup>/г) необходимы для улучшения избыточного поглощения H<sub>2</sub> [91]. На поверхности каркаса происходит слабая сорбция с типичной энергией взаимодействия 6 кДж/моль [99, 100]. На адсорбцию водорода также влияет то, как водород взаимодействует с поверхностями, что связано с такими факторами, как природа металлических участков и природа линкеров [101]. Металлические атомы составляют основу МОКС, а молекулярные сетевые структуры могут быть получены ионами металлов с различными координационными конфигурациями [102]. Кроме того, стабильность МОКС и свойства хранения водорода в первую очередь зависят от природы металлического центра [103]. В последние годы в синтезе МОКС для взаимодействия с водородом наиболее часто используются металлы: Cr, Cu, Zn и Zr, щелочные металлы, Al и другие переходные металлы [104]. Металлические центры, которые взаимодействуют с молекулами водорода через кулоновские силы, являются сильными адсорбционными центрами [105]. Поэтому металлические центры являются основой для взаимодействия с водородом при низком давлении и низких температурах [106]. По сравнению с другими видами атомов металлов, присутствие атомов переходных металлов в пористых МОКС, как сообщается, действительно значительно улучшает кинетику реакции с H<sub>2</sub>. Взаимодействие между атомом переходного металла и молекулой водорода H<sub>2</sub> можно понять, рассмотрев диаграмму молекулярных орбиталей, в

которой комбинация d-орбиталей металла и несвязывающих  $\sigma$ -орбиталей  $H_2$  приводит к энергетической стабилизации связи Me- $H_2$ . Значения энергии связи Me- $H_2$  варьируются между 100 и 200 кДж/моль, являясь сильными, чтобы достичь требуемой энергии сорбции/десорбции  $H_2$  при комнатной температуре [107]. МОКС представляют большой интерес в качестве материала-накопителя водорода, так как обладают довольно высокой емкостью для хранения водорода, хорошей стабильностью и, что еще более важно, низкой температурой поглощения водорода. Рассмотрим некоторые работы, в которых исследовались известные в настоящее время МОКС. Характеристики некоторых изученных МОКС перечислены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристики некоторых МОКС [107-110]

Материал	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)	Объем пор (см <sup>3</sup> /г)	Емкость водорода (масс. %)		$\Delta H$ (кДж/моль)
			77 К	298 К	
$Cu^2(*L^2)(H_2O)_2$	2257	1,08	6,1	-	-
HKUST-1	2175	0,75	3,6	0,35	6,8
IRMOF-1	3362	1,19	1,32	1,0	-
IRMOF-6	2630	0,93	-	1,0	-
IRMOF-8	1466	0,52	1,5	2,0	-
IRMOF-11	1911	0,68	1,62	-	-
IRMOF-18	1501	0,53	0,89	-	-
IRMOF-20	4580	-	6,7	-	-
MIL-53 (Al)	1590	-	3,8	-	-
MIL-53 (Cr)	1500	-	3,1	-	-
MIL-100	2800	1,0	3,28	0,15	6,3
MOF-5	4170	-	5,2	0,45	4,8
MOF-74	1132	0,39	2,3	-	8,3
MOF-177	5640	-	7,5	-	-
MOF-505	1646	0,63	2,48	-	-
ZIF-8	1810	0,66	3,1	-	-
$Mn(HCO_2)_2$	297	-	0,9	-	-

В работе [110] изучались такие МОКС, как MOF-74/174/184-M, где M –  $Mg^{2+}$  или  $Ni^{2+}$  с более длинными лигандами. Результаты исследования представлены на рисунке 1.2. Благодаря увеличению длины лигандов, произошло значительное увеличение площади поверхности, а также размера пор. Максимальная емкость также увеличилась – при давлении 20 бар и

температуре 77 К, MOF-74-M имеет емкость для хранения водорода около 1,66 (Mg<sup>2+</sup>) и 2,49 масс. % (Ni<sup>2+</sup>). После расширения размера пор за счет увеличения длины лигандов, избыточная абсорбция водорода для MOF - 174/184-Mg и MOF-174/184-Ni достигает 4,33, 4,01, 2,83 и 3,58 масс. % соответственно.

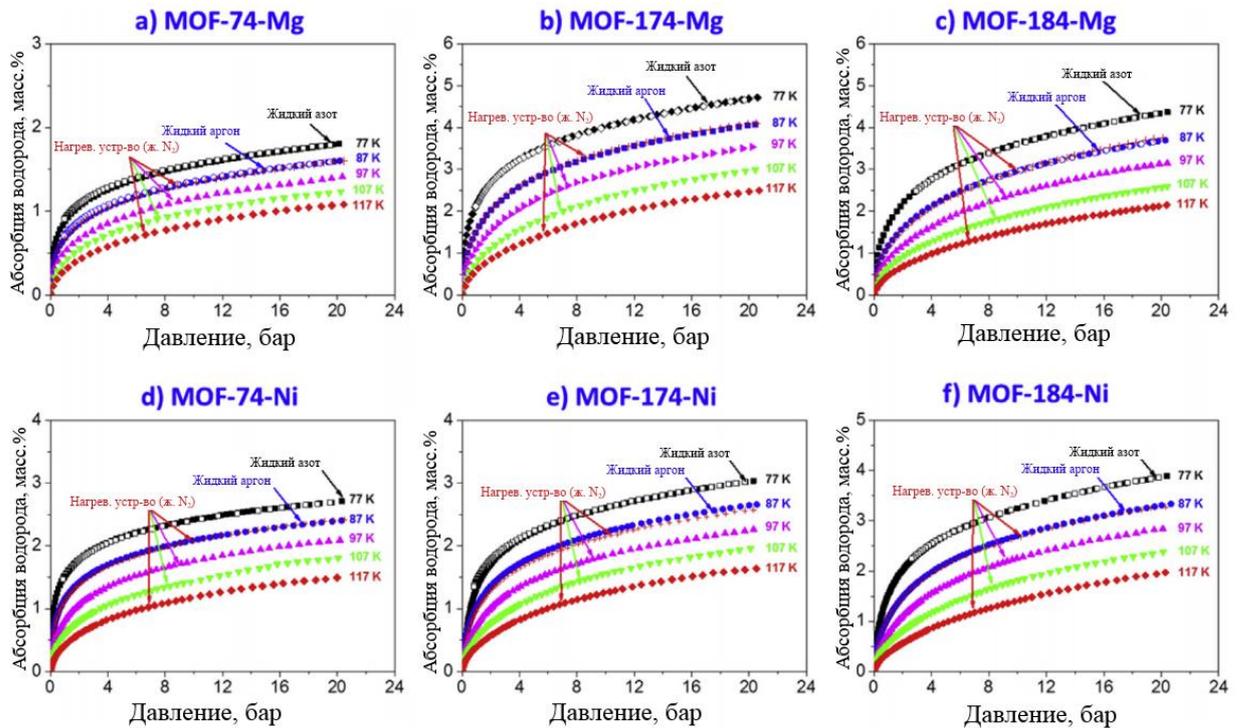


Рисунок 1.2 – Кривые абсорбции водорода для а) MOF-74-Mg, б) MOF-174-Mg, в) MOF-184-Mg, д) MOF-74-Ni, е) MOF-174-Ni и ф) MOF-184-Ni при различных температурах – при 77, 87, 97, 107 и 117 К [110]

Росси Н. и др. [111] привели в своей работе исследование перспективного МОКС– MOF-5. Авторы сообщают, что при комнатной температуре и давлении 20 бар максимальная емкость составила 1,0 масс. % водорода, а при 78 К – 4,5 масс. % при том же давлении. Согласно Розуэлл Д.Л. и др. [112], при температуре 77 К и давлении 1 бар, максимальная емкость поглощенного водорода составила 1,32 масс. %. Сообщается, что при комнатной температуре сорбционная способность MOF-5 крайне низкая, даже при высоких давлениях от 10 бар и выше [113].

В работе [114] был изучен MOF-177, состоящий из кластеров  $Zn_4O(CO_2)_6$ , показал хорошую максимальную емкость для хранения водорода – около 7,5 масс. %. Данное значение является, пожалуй, одним из самых больших среди пористых материалов-накопителей водорода [115].

В работе [116] авторами было произведено моделирование методом Монте-Карло для большого канонического ансамбля для давлений ниже 100 бар. Моделирование показало, что MIL-88D демонстрирует самые высокие абсолютные и избыточные гравиметрические емкости

водорода – 5,15 масс. % и 4,03 масс. % водорода при 77 К, и 0,69 масс. % и 0,23 масс. % при 298 К соответственно. MIL-88A имеет самый высокий абсолютный и избыточный объем поглощения водорода: 50,69 г/л и 44,32 г/л при 77 К, и 6,97 г/л и 2,49 г/л при 298 К. Эти результаты сопоставимы с одними из самых лучших показателей для МОКС на сегодняшний день. В этой работе было также показано, что поглощение водорода, помимо зависимости от вида лиганда, зависит и от площади поверхности и объема пор MIL-88.

В работе [117] приводятся экспериментальные изотермы абсорбции/десорбции водорода для нескольких МОКС (IRMOF-1, IRMOF-3, IRMOF-9, ZIF-7, ZIF-8, ZIF-9, ZIF-11, ZIF-12, ZIF-CoNiM, MIL-101 (Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Al), UiO-66, UiO-67 и HKUST-1), синтезированных в собственной лаборатории. Все представленные МОКС были изучены на емкостные свойства при 77 К и давлениях до 18 МПа. Площадь поверхности, объемы пор и размеры пор материалов были связаны с их максимальным избыточным количеством водорода и общей емкостью. Результаты показали, что ZIF-7 и ZIF-9 имеют необычные формы изотермы абсорбции/десорбции водорода при относительно низких давлениях, что может быть связано с определенным фазовым переходом, при котором пространство пор увеличивается из-за адсорбции.

МОКС лучше всего поглощают водород при низких температурах (77 К), что также может быть очень полезно при добавлении к этим структурам гидридообразующих металлов или других материалов, способных поглощать водород при высоких температурах. Харди Б. и др. [118] предложили метод оценки общих характеристик для подобной оптимальной системы. Они пришли к выводу, что для создания наиболее эффективной системы хранения водорода на основе MOF потребуется материал, который хранит в 4,5 раза больше водорода, чем MOF-5. Предполагается, что добавление наночастиц благородных металлов, таких как платина и палладий, в MOF позволит увеличить емкость хранения водорода. С. Проч и др. [119] достигли емкости хранения 2,5 масс. %, добавив частицы платины, но после нескольких циклов произошло резкое падение до 0,5 масс. %.

Авторы работы [120] синтезировали MOF, модифицированный палладием, со структурой ядро-оболочка. Результаты показали, что синтезированные наночастицы Pd были успешно введены в поры и каналы MOF-808, а структура материалов серии Pd@MOF-808 может оставаться стабильной при 350 °С. Исследование данного материала на емкостные свойства показали, что максимальная концентрация водорода при 4 МПа в 10 масс. %Pd@MOF-808-b может достигать 2,61 масс. %, 5,04 масс. % и 8,20 масс. % при 300 К, 195 К и 77 К соответственно. Кроме того, термодинамический анализ показывает, что максимальная энтальпия адсорбции водорода для Pd@MOF-808-b доходит до – 1.378 кДж/моль. Это указывает на отличный потенциал данного материала для хранения водорода.

В работе [121] авторы смешивали палладий/активированный углерод, аморфный углерод и углеродные нано-материалы в растворе диметилформамида, содержащем предрасстворенный MOF-5. Водородосорбционные свойства материала были изучены при давлении 25, 50, 75 и 100 бар и при температуре 297 К. Емкость водорода составляет 1,0, 1,9, 2,2 и 3,4 масс. % соответственно. Максимальная концентрация водорода в материале лучше, чем при использовании чистого MOF-5. Улучшение сорбционных свойств водорода MOF-5 может быть связано со сродством палладия к молекуле водорода [122]. Сабо М. и др. рассмотрели влияние палладия в MOF-5 на адсорбцию водорода [123]. Ожидалось, что после включения Pd в MOF-5 площадь поверхности уменьшится. Однако было обнаружено, что водородная емкость составляет 1,86 масс. % при температуре 77 К и давлении 1 бар, тогда как адсорбция водорода на поверхности до добавления Pd составляет всего 1,15 масс. % при тех же температуре и давлении.

Ванг И. и др. [124] получали композиты Mg/MOF (MOF = ZIF-8, ZIF-67 и MOF-74) путем смешивания и измельчения порошка магния и МОКС в шаровой мельнице (рисунок 1.3). Было выяснено, что данный композитный материал показывает неплохие результаты в качестве материала-накопителя водорода. Так, из таких материалов, как Mg, Mg/MOF-74, Mg/ZIF-8, Mg/ZIF-67 было выделено 0,6 масс. %, 1,2 масс. %, 2,7 масс. % и 3,7 масс. % водорода соответственно в течение 80 минут. Данные значения емкости значительно превышают таковые у чистого магния или MOF-5. Циклическая стабильность гидрида Mg более значительно улучшается при добавлении ZIF-67. Максимальная емкость водорода в нанокompозите Mg/ZIF-67 не изменилась даже после 100 циклов сорбции/десорбции водорода. Эта превосходная циклическая стабильность могла быть следствием структуры ядро-оболочка нанокompозита Mg/ZIF-67. Композиты приготовлены методом осаждения-восстановления с использованием ZIF-67, MgCl<sub>2</sub> и TMCl<sub>x</sub>.

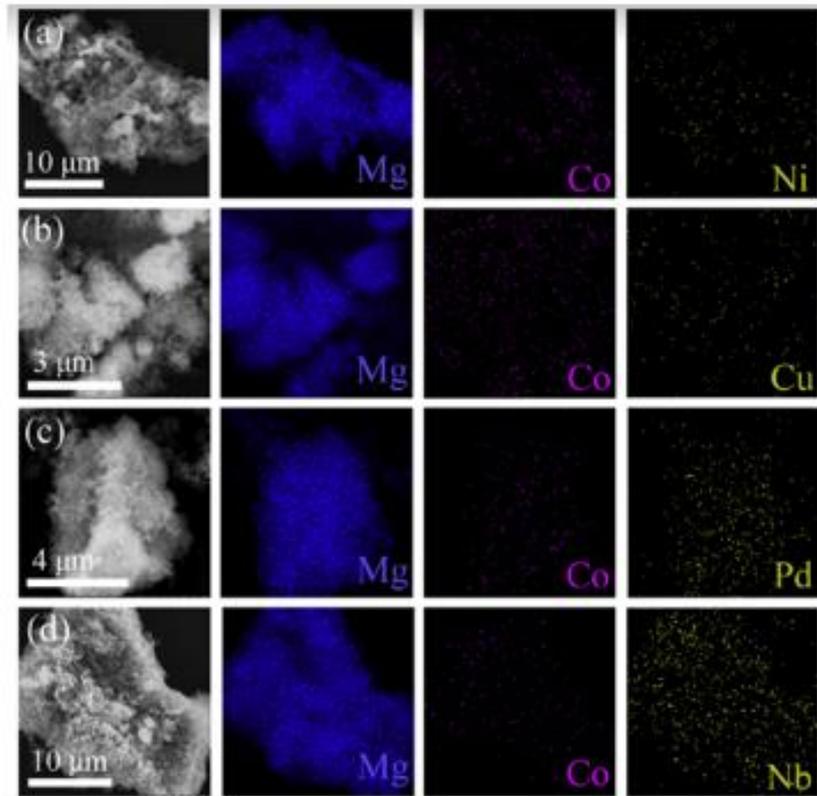


Рисунок 1.3 – СЭМ изображение и карта элементов для композитов а) MgNi/ZIF-67, (b) MgCu/ZIF-67, (c) MgPd/ZIF-67, and (d) MgNb/ZIF-67 [124].

Энергии активации десорбции водорода из композитов MgTM/ZIF-67 (TM = Ni, Cu, Pd, Nb) при температуре 325 °C составили 115,4 кДж/моль H<sub>2</sub>, 115,7 кДж/моль H<sub>2</sub>, 113,6 кДж/моль H<sub>2</sub> и 75,8 кДж/моль H<sub>2</sub> соответственно; таким образом, наноккомпозит MgNb/ZIF-67 продемонстрировал наилучшие комплексные характеристики хранения водорода. Водородная емкость наноккомпозита MgNb/ZIF-67 практически не уменьшилась после 100-го цикла поглощения-десорбции водорода (рисунок 1.4).

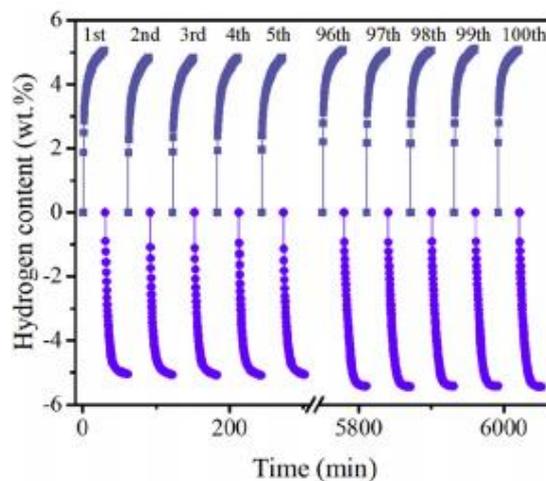


Рисунок 1.4 – Кривые цикличность сорбции/десорбции для MgNb/ZIF-67 при 325 °C [124]

В другой работе авторы [125] пытались улучшить водородонакопительные свойства в системе  $MgH_2$ , приготовленной с помощью измельчения в шаровой мельнице, где в качестве катализатора был введен биметалл в МОКС Ni-Co-MOF-74 (рисунок 1.5). Лучший каталитический эффект был зафиксирован, когда предварительно восстановленная система Ni-Co-MOF-74 используется в качестве катализатора как для сорбции, так и для десорбции водорода. Определенное количество восстановленных частиц металла в системе  $MgH_2$ , содержащей биметалл в металлоорганическом каркасе, способствует образованию более активных центров, что в конечном итоге улучшает сорбционные свойства и смещает термодинамическую стабильность композита. При  $280\text{ }^\circ\text{C}$  десорбция водорода составляла 4,7 масс. % в течение 30 минут, тогда как при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  емкость десорбированного водорода составила 6,3 масс. % в течение 2 минут.

В работах [126, 127] были синтезированы два вида металлоорганических каркасов (МОКС) на основе ионов металлов Co и Fe. Они были использованы для приготовления композитов  $MgH_2$ -(Co/Fe) МОКС в планетарной шаровой мельнице.

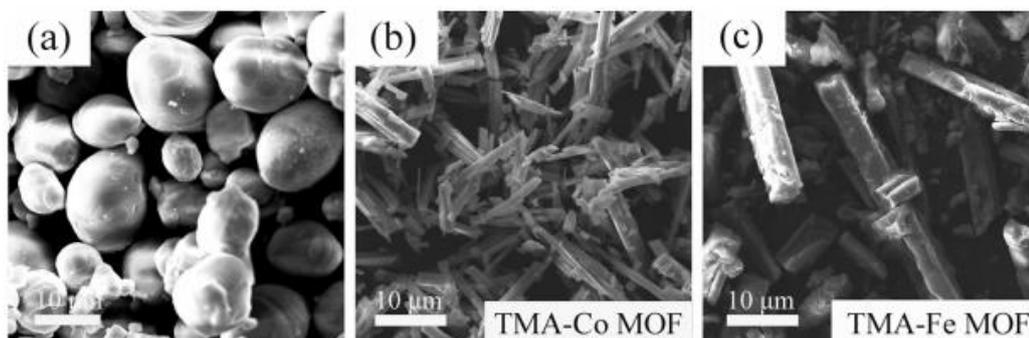


Рисунок 1.5 – СЭМ изображения а)  $MgH_2$ , б) TMA-Co МОКС и в) TMA- Fe МОКС [126]

Механохимический синтез МОКС и  $MgH_2$  приводит к однородному распределению наночастиц  $Mg_2Co$  и Fe на поверхности крупных частиц  $MgH_2$  в композитах  $MgH_2$ -(Co/Fe) МОКС (рисунок 1.6). Частицы  $Mg_2Co$  и Fe улучшают кинетику сорбции/десорбции водорода  $MgH_2$ . Композит  $MgH_2$ -Fe МОКС показывает более быструю кинетику сорбции водорода, чем чистый  $MgH_2$  и  $MgH_2$ -Co МОКС. Энергия активации десорбции водорода из композитов  $MgH_2$ -Co МОКС и  $MgH_2$ -Fe МОКС составляет  $151,3 \pm 9,4$  кДж/моль и  $142,3 \pm 6,5$  кДж/моль, что ниже, чем у чистого  $MgH_2$  ( $181,4 \pm 9,2$  кДж/моль). Улучшение кинетики сорбции порошков  $MgH_2$ -(Co/Fe) МОКС связано с каталитическим действием наноразмерных  $Mg_2Co$  и Fe, сформированных на поверхности частиц  $Mg/MgH_2$ .

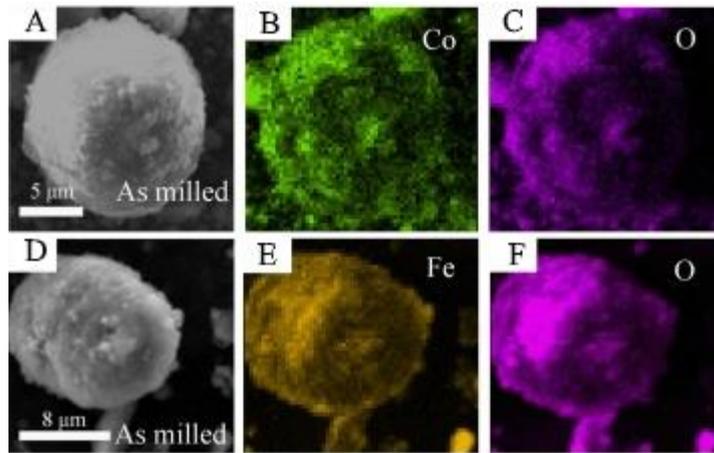


Рисунок 1.6 – Карта распределение элементов Co (в), Fe (е) и O (с,ф) [126]

Методом рентгеновской дифракции (рисунок 1.7), показано образование фаз  $Mg_2Co$  и Fe в композитах  $MgH_2$ -(Co/Fe) МОКС после разложения, также анализ показывает образование фаз  $Mg_2Co$  и -Fe после процессов сорбции/десорбции  $MgH_2$ -Co MOF и  $MgH_2$ -Fe МОКС композитах, соответственно.

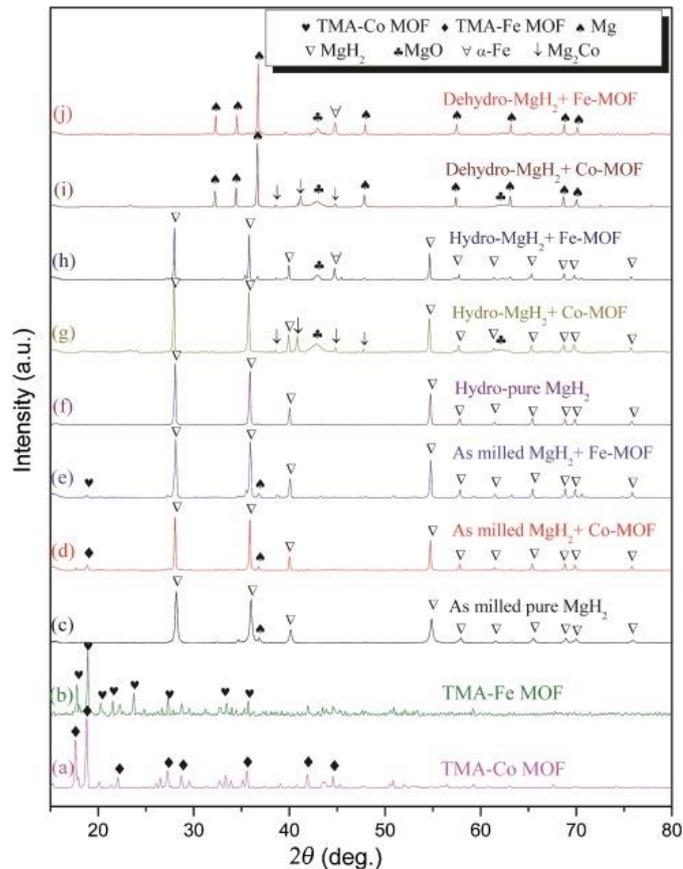


Рисунок 1.7 – Дифрактограммы а) ТМА-Со МОКС, (б) ТМА-Fe МОКС, наводороженный в течении 2 часов при 623 К с) чистый  $MgH_2$  д)  $MgH_2$ -Co МОКС е)  $MgH_2$ -Fe МОКС , после десорбции при 673 К в течении 2 часов и)  $MgH_2$ -Co МОКС h)  $MgH_2$ -Fe МОКС [127]

Авторы [128] получили композит  $\text{MgH}_2\text{-(Fe/Ni)}$  МОКС в планетарной шаровой мельнице (рисунок 1.8). Результаты показывают, что наноразмерные частицы  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4/\text{Mg}_2\text{Ni}$ , оказывают положительное влияние на процесс сорбции/десорбции  $\text{MgH}_2$ . Во время процесса десорбции водорода  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4/\text{Mg}_2\text{Ni}$  облегчает его диффузию.

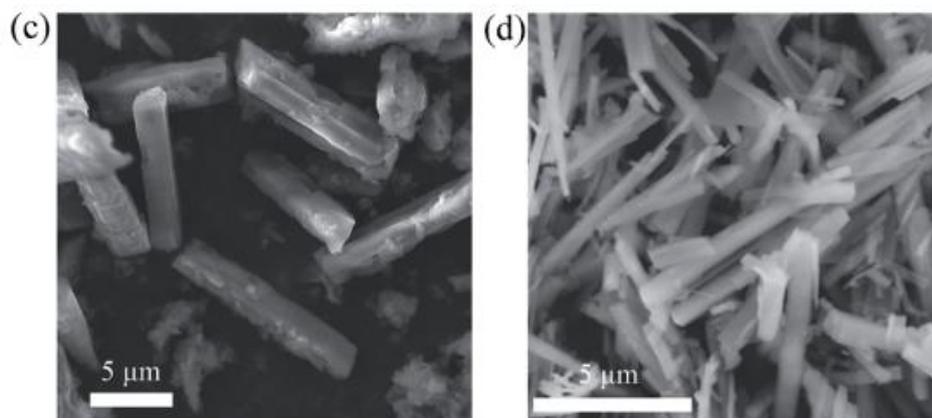


Рисунок 1.8 – СЭМ изображение МОКС на основе Fe и Ni [94]

Энергия активации гидрирования  $\text{MgH}_2\text{-(Fe/Ni)}$  МОКС снижается до 45,3 кДж/моль. Пик температуры десорбции  $\text{MgH}_2\text{-(Fe/Ni)}$  МОКС составляет 530,9 К, что намного ниже по сравнению с композитом  $\text{MgH}_2\text{-Fe}$  МОКС (541,7 К) и измельченным  $\text{MgH}_2$  (685,2 К). Схематичная иллюстрация каталитического механизма в композите на основе  $\text{MgH}_2$  и МОКС (Fe, Ni) представлена на рисунке 1.9.

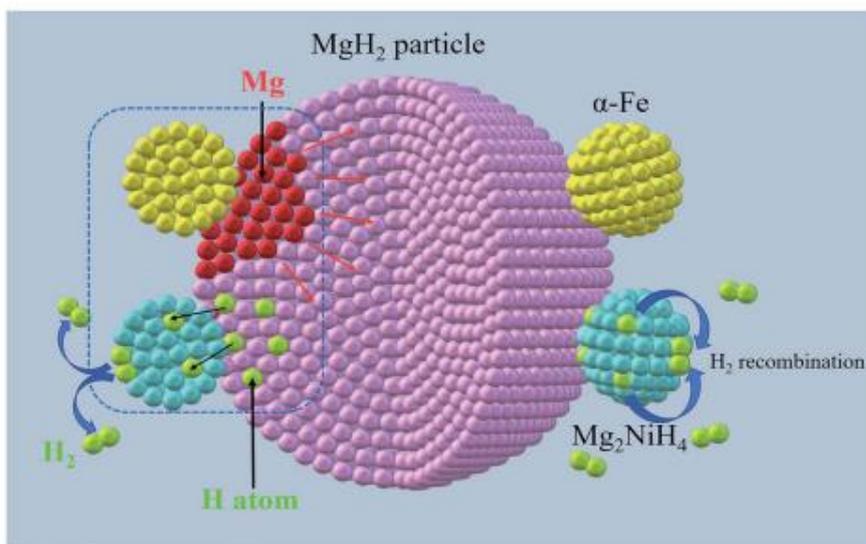


Рисунок 1.9 – Схематичная иллюстрация каталитического механизма в композите на основе  $\text{MgH}_2$  и МОКС (Fe, Ni) [128]

Карта элементов демонстрируют однородное распределение Fe и  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  на частицах  $\text{MgH}_2$  (рисунок 1.10) после механохимического синтеза.

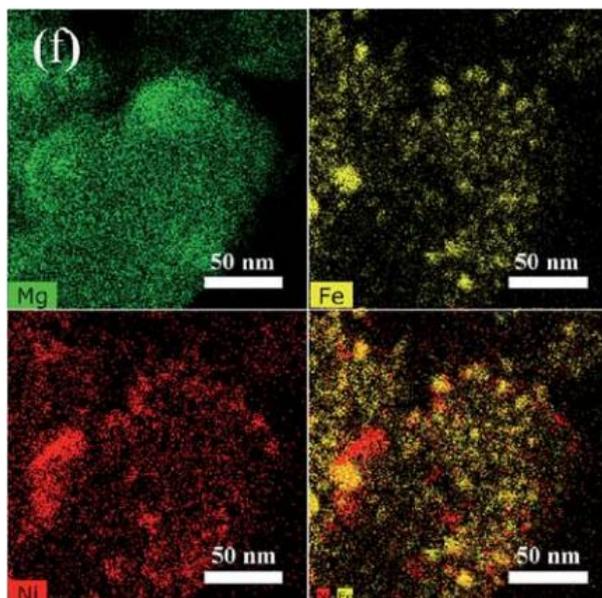


Рисунок 1.10 – Элементная карта композита на основе  $\text{MgH}_2$  и МОКС [128]

Таким образом, наноразмерные частицы  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  и  $\alpha\text{-Fe}$ , полученные из (Fe/Ni) МОКС, могут значительно улучшить свойства хранения водорода в системе  $\text{MgH}_2/\text{Mg}$  благодаря их каталитическому эффекту на процесс сорбции/десорбции водорода.

В работе [129] в планетарной шаровой мельнице был синтезирован композит на основе  $\text{MgH}_2$  с добавлением ТМК-Ni-МОКС (ТМК- тримезиновая кислота)Ю структура показана на рисунке 1.11.

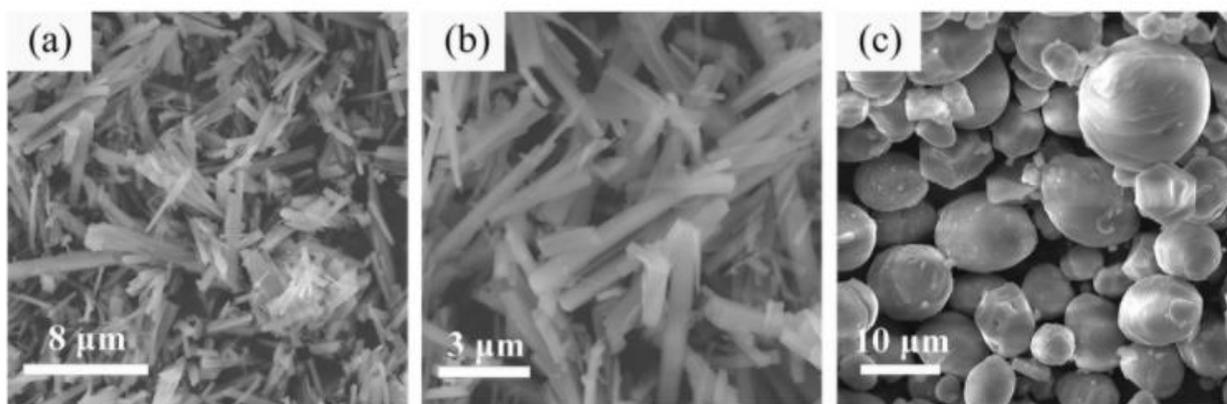


Рисунок 1.11 – СЭМ изображения композита МОКС (Ni) [129]

Было обнаружено, что наноразмерные частицы МОКС (Ni) распределяются на поверхности более крупных частицах Mg после механохимического синтеза (рисунок 1.12).

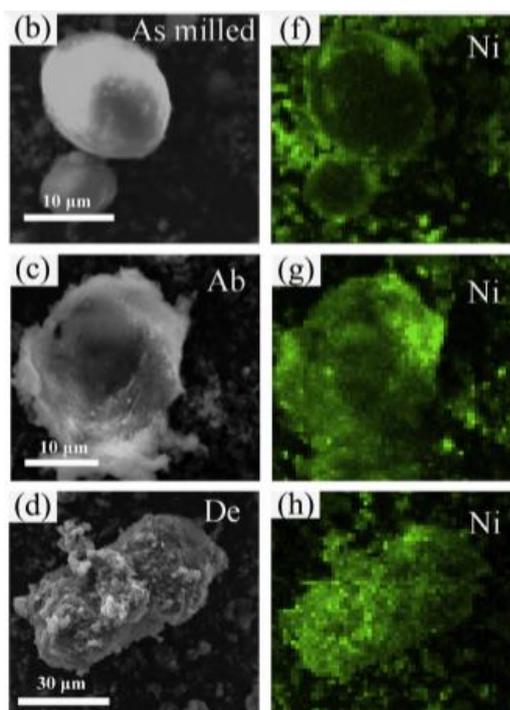


Рисунок 1.12 – СЭМ изображения и элементная карта для b,f) измельченного, c,g) после сорбции и d,h) после десорбции  $H_2$  композита  $MgH_2$  –МОКС (Ni) [129]

Энергия сорбции и десорбции  $H_2$  из композита  $MgH_2$ - ТМК- Ni- МОКС равны 74,3 и 78,7 кДж/моль  $H_2$  соответственно. Температура начала десорбции композита на 167,8 К ниже, чем у чистого  $MgH_2$  при скорости нагрева 10 К/мин. Такой значительное улучшение кинетических свойств сорбции композита объясняется каталитическим эффектом наноразмерных  $Mg_2Ni/Mg_2NiH_4$ , полученных из ТМК- Ni- МОКС, обеспечивая пути для диффузии водорода во время процессов сорбции/десорбции.

Во время синтеза гидрида магния и МОКС не должно происходить механохимического сплавления, это можно объяснить отсутствием вязкого компонента. Во время измельчения гидрида магния и МОКС было замечено, что частицы МОКС фрагментируются и встраиваются или распределяются на поверхности гидрида. Возможные механизмы, которые могут способствовать переносу материала во время синтеза хрупких компонентов могут включать пластическую деформацию, которая становится возможной благодаря локальному повышению температуры, микродеформациям в бездефектных объемах или поверхностным деформациям.

#### **1.4 Особенности механохимического синтеза материалов накопителей на основе гидрида магния с металлоорганическими каркасными структурами**

Механохимический синтез – это процесс смешивания порошков в нужных пропорциях, который включает повторное прессование и дробление частиц порошка в высокоэнергетических мельницах. Для этого в барабан мельницы загружают порошки из разных материалов и мелющие

шары, с помощью которых в течение определенного времени происходит процесс легирования до получения необходимого результата. Результатом механохимического синтеза является порошок, в котором состав каждой частицы подобен пропорциям порошков, загруженных в мельницу [130].

Перед процессом механохимического синтеза необходимо определить основные параметры механохимического синтеза:

1. Соотношение массы мелющих шаров к массе порошка
2. Скорость вращения барабана
3. Количество и продолжительность циклов измельчения
4. Атмосфера в барабане

Для механохимического синтеза размер используемого порошка должен быть меньше мелющих шаров, так как в процессе измельчения размер его частиц становится меньше. В основном используют порошок размером частиц не более 150-300 мкм.

Существует два вида измельчения металлических порошков: сухое и мокрое измельчение. Отличие этих двух видов заключается в том, что при мокром измельчении используется жидкость, тем самым измельчение происходит в мокрой среде. Измельчения в жидкой среде более пригодно для получения более мелких размеров частиц порошка. Так же при использовании такого метода частицы получаются менее агломерированные. Скорость аморфизации при мокром измельчении выше, чем при сухом [130]. Недостатком мокрого измельчения является повышенное загрязнение порошка. Таким образом, большинство операций механохимического легирования выполняется без использования жидкости [131].

Механохимический синтез как метод высокоэнергетического механохимического воздействия на твёрдое тело с целью получения нанопорошков можно разделить на две основные категории: механохимическое измельчение и механохимическое сплавление. Механохимическое сплавление обеспечивает измельчение, перемешивание, массоперенос и химическое взаимодействие порошков нескольких чистых элементов, соединений или сплавов (рисунок 1.13). В процессе высокоэнергетического измельчения частицы порошка многократно сплющиваются, подвергаются холодной сварке, разрушению и повторной сварке. При столкновении двух мелющих шаров между ними задерживается некоторое количество порошка.

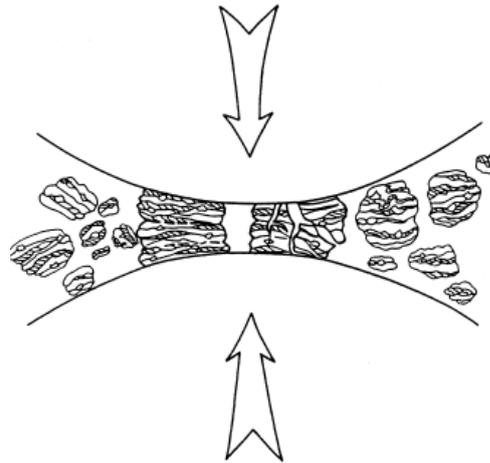


Рисунок 1.13 – Попадание порошка между мелющими шарами [132]

Ударная сила деформирует частицы порошка, что приводит к его разрушению. Образование новых поверхностей позволяют частицам соединяться друг с другом, что приводит к увеличению размера частиц. При измельчении пластичных материалов на ранних стадиях возрастает их склонность к соединению вместе и образованию более крупных частиц. Образуется широкий диапазон размеров частиц, причем некоторые из них могут быть в три раза больше, чем исходные частицы. Композитные частицы на этой стадии имеют характерную слоистую структуру, состоящую из различных комбинаций исходных компонентов. При продолжении измельчения частицы упрочняются и разрушаются по механизму усталостного разрушения. Частицы, образовавшиеся в результате этого механизма, могут продолжать уменьшаться в размерах при отсутствии сильных агломерирующих сил. Вследствие продолжающегося воздействия мелющих шаров структура частиц неуклонно перестраивается, но размер частиц остается неизменным.

В процессе измельчения в течение определенного времени достигается устойчивое равновесие, когда достигается баланс между скоростью агломерации частиц (увеличение среднего размера частиц) и скоростью разрушения (уменьшение среднего размера частиц) [133]. На этой стадии каждая частица содержит практически все исходные компоненты, загруженные в барабан. Прямое механическое измельчение твердого тела, как правило, не позволяет получить наночастицы, так как механохимическая активация приводит к ускорению процессов массопереноса за счет образования метастабильных дефектов. Кроме того, часть запасенной упругой энергии переходит в тепло и температура в зоне удара может заметно повышаться. Все это благоприятствует протеканию процессов рекристаллизации вещества и залечивания дефектов, препятствующих дальнейшему измельчению.

Из вышесказанного ясно, что в процессе механического измельчения в частицы порошка вносится сильная деформация. Это проявляется в наличии разнообразных кристаллических

дефектов, таких как дислокации, вакансии и увеличенное количество границ зерен. Наличие такой дефектной структуры повышает диффузию растворенных элементов в матрицу. Кроме того, небольшое повышение температуры во время измельчения способствует возбуждению химических реакций в твердой фазе и, следовательно, происходит легирование среди компонентов [134, 135].

Для оптимизации условий механохимической активации необходимо учитывать целый ряд факторов, так как реакция включает множество стадий (начальная деформация кристаллических структур реагентов, накопление и взаимодействие точечных и линейных дефектов, диспергирование вещества на блоки, образование промежуточных метастабильных состояний, химическая гомогенизация продукта и последующая релаксация до термодинамически равновесного состояния).

При синтезе нескольких компонентов на первой стадии активации вещество, обладающее большей твердостью (и поверхностной энергией), действует в качестве измельчителя, что интенсифицирует процесс измельчения более мягкого компонента. На более глубоких стадиях может произойти более глубокое диспергирование, причиной которого может стать межфазное поверхностное взаимодействие между компонентами: мягкий компонент будет играть роль поверхностно активного вещества и способствовать измельчению более жесткого компонента за счет эффекта Ребиндера [136].

Поэтому наиболее эффективным методом получения нанокompозитов являются механохимические реакции в гетерогенных смесях. В этом случае наночастицы новой фазы образуются на контакте реагирующих фаз или в результате распада метастабильных состояний, полученных при механохимической активации смеси.

Методы изготовления и подготовки материалов для хранения водорода оказывают значительное влияние на свойства материалов накопителей водорода. Широко используются такие методы, как синтез сжиганием гидридов, метод плавления, процесс спекания, шаровые мельницы и т.д. По сравнению с использованием шаровых мельниц, другие методы имеют определенные ограничения, которые необходимо принимать во внимание [137].

Механохимический синтез в шаровых планетарных мельницах имеет уникальные преимущества при приготовлении сплавов, состоящих из материалов с большой разницей в температуре плавления. Механохимическое легирование не требует нагрева и полностью основано на механохимическом воздействии на частицы порошка. Оно позволяет не только легко контролировать состав сплава, но и непосредственно получать материалы с нанокристаллической или аморфной структурой, перенасыщенным твердым раствором. С точки зрения методов подготовки материалов, измельчение в планетарных мельницах является одним из основных методов подготовки материалов-накопителей на основе гидридов металлов (магний,

титан, цирконий и др), МОКС и других материалов. Для получения механохимически легированных порошков используются различные виды мельниц. Они различаются по своей мощности, эффективности измельчения и дополнительным устройствам для охлаждения, нагрева и т. д.

Одной из наиболее используемых мельниц для механохимического синтеза является планетарная мельница. С помощью такой мельницы можно измельчить больше порошка, чем в шейкерной мельнице, загрузка составляет 200–400 г. Принцип работы планетарной мельницы описан во второй главе под названием материалы и методы.

Перед процессом механохимического легирования для получения удовлетворительных результатов необходимо учитывать важные особенности обработки порошка в высокоэнергетических мельницах, особенно планетарных.

В процессе синтеза барабан подвергается разрушающему воздействию изнутри. Поэтому выбор материала, из которого изготовлен барабан, является одним из важнейших параметров. В результате разрушения стенок барабана его фрагменты будут раздроблены и станут частью состава композита, что может изменить его состав и дальнейшие физико-химические свойства [138]. Одними из наиболее используемых материалов барабанов являются закаленная и нержавеющей сталь, вольфрам. [139].

Отношение массы шаров к массе порошка, иногда называемое коэффициентом загрузки, является важной переменной в процессе измельчения. Различные исследователи варьировали это соотношения от 1:1 [140] до 220:1 [141]. Вообще говоря, соотношения 10:1 или 20:1 чаще всего используются при измельчении порошка в планетарных мельницах. Отношение масс шаров к порошку оказывает значительное влияние на время, необходимое для достижения определенной фазы в измельчаемом порошке. При высоком отношении, из-за увеличения весовой доли шаров, количество столкновений в единицу времени увеличивается и, следовательно, больше энергии передается частицам порошка, поэтому легирование происходит быстрее. Возможно, что из-за более высокой энергии выделяется больше тепла, что также может изменить структуру порошка. Образовавшаяся аморфная фаза может даже кристаллизоваться при значительном повышении температуры. Увеличение количества мелющих шаров в барабане с порошком приводит к уменьшению свободного места в барабане. Уменьшение свободного места приводит к уменьшению места для движения шаров, тем самым снижая производительность процесса. Загрузка половины от всего объема барабана является оптимальной.

На рисунке 1.14 показана зависимость размера частиц от времени измельчения в планетарной мельнице.

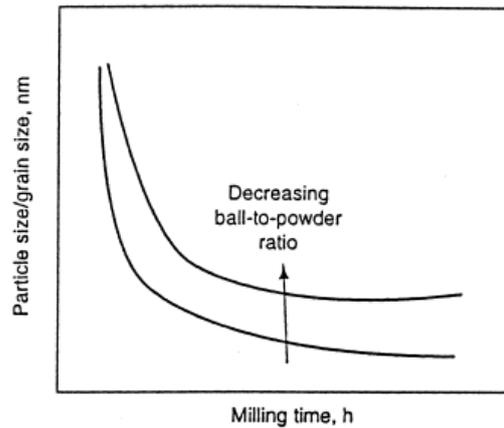


Рисунок 1.14 – Зависимость размера частиц от времени измельчения в планетарной мельнице [142]

Время выбирается таким образом, чтобы достичь определенной цели измельчения, например, формирование композита с равномерным распределением наноразмерных частиц одного материала на поверхности крупных частиц другого или получение аморфного порошка. Необходимое время зависит от типа используемой мельницы, массового соотношения шаров и порошка, частоты вращения барабанов с порошком и др. [143]. Поэтому желательно, чтобы порошок измельчался только в течение требуемой продолжительности, а не дольше.

Так как каждая мельница имеет свою максимальную скорость вращения, необходимо учитывать этот параметр при эксплуатации. Для каждого типа мельниц существует своя критическая скорость, например, для планетарной мельницы увеличение скорости вращения диска и барабана приведет к тому, что шары в барабане под действием центробежной силы "прилипнут" к ее стенкам и не будут измельчать порошок [144]. Увеличение скорости вращения может привести, к увеличению дозы энергии получаемой порошком от мелющих шаров.

Атмосфера в барабане оказывает значительное влияние на загрязнение порошка. Поэтому порошки измельчаются в вакуумированных барабанах, либо в барабанах, которые заполнены инертным газом, таким как аргон, гелий и др. Аргон высокой чистоты является наиболее распространенной средой для предотвращения окисления и/или загрязнения порошка. Загрузка и выгрузка порошков в измельчительные барабаны осуществляется в перчаточных боксах с регулируемой атмосферой [145, 146]. В перчаточных боксах в качестве инертной среды используют аргон. Измельчение в среде водорода используют для формирования гидридов [147].

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что перед процессом механохимического синтеза необходимо понимание основных параметров процесса: атмосфера в барабане, отношение массы шаров к порошку, время, скорость вращения барабана.

Таким образом, МОКС в процессе механохимического синтеза разрушаются и частицы, являющиеся его основой, равномерно распределяются на поверхности гидроксида магния.

Образовавшийся композит со структурой «ядро-оболочка», где ядром является гидрид магния, а оболочкой металлические частицы МОКС, показывает значительный каталитический эффект. Наиболее используемое массовое соотношение МОКС к Mg/MgH<sub>2</sub> составляет от 3 до 5 масс.%. Тем не менее, многие авторы подчеркивают, что влияние параметров измельчения до конца не исследовано, и сходятся во мнении, что изменение таких параметров, как скорость вращения барабанов и время измельчения, может значительно повлиять на получаемые результаты.

## Глава 2. Материалы и методы исследования

В данной главе описан принцип работы основных установок, используемых в представленной диссертации. Для устранения возможности загрязнения и появления оксидов на поверхности используемых материалов, процессы распаковки упаковок, загрузки в барабаны планетарной шаровой мельницы АГО-2 и камеры автоматизированного комплекса типа Сивертса проводились в герметичном перчаточном боксе СПЕКС ГБ 02М с линией подачи аргона в рабочую камеру и шлюз. Содержание очищенного аргона 99,999%, водяного пара и кислорода менее 1 ppm. Получение порошка гидрида магния методом газофазного наводораживания и получение спектров термостимулированной десорбции композитов проводилось на автоматизированном комплексе типа Сивертса со встроенным масс-спектрометром RGA100. Термогравиметрический анализ/дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на установке STA 449 F3 Jupiter.

Морфология полученных композитов изучалась на с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU. Структурно-фазовый анализ проводился на дифрактометре XRD-7000S. 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 на станции прецизионной дифрактометрии II ИЯФ СО РАН, на канале 6 синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3.

Для получения композита был использован порошок магния МПФ-4 высокой чистоты 99,2 % с размером частиц 50–300 мкм, а также МОКС MIL-101(Cr). Способ получения МОКС MIL-101 (Cr):  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,400 г, 1 ммоль),  $\text{H}_2\text{BDC}$  (0,166 г, 1 ммоль) и HF (0,2 мл, 1 ммоль) в воде (4,8 мл, 265 ммоль) нагревается при 220 °С в течение 8 ч, в результате образуется кристаллический порошок ярко зеленого цвета. Твердый продукт содержит примеси непрореагировавшей или перекристаллизованной  $\text{H}_2\text{BDC}$  (2-гидрокситерефталевой кислоты) как снаружи, так и внутри пор MIL-101(Cr). После окончания реакции автоклав охлаждают до комнатной температуры, продукты фильтруются и последовательно промываются горячей водой и горячим диметилформамидом при 65 °С в течение 4 ч для удаления не прореагировавших мономеров и других примесей, после чего производится двукратная обработка в центрифуге с диметилформамидом (10 мл), с последующей двукратной обработкой метанолом (10 мл). Конечный порошок МОКС MIL-101(Cr) получается в сушильной печи при 130 °С в течение 24 часов [148].

## 2.1 Механохимическая активация порошка магния и механохимический синтез композитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2

Механохимическая активация материала и его синтез с другими, производился в планетарной шаровой мельнице АГО-2. Данная мельница может использоваться для измельчения, синтеза и активация широкого спектра материалов. Мельница АГО-2 имеет простую конструкцию, что делает ее относительно недорогой в отличие от других видов мельниц. С помощью пульта управления, задаются скорость вращения измельчительных барабанов, время вращения и паузы, число циклов. Для устранения шумов во время работы, корпус мельницы обшит вибро- и звукоизоляционными материалами. Для охлаждения измельчающих барабанов, предусмотрено водяное охлаждение, с помощью помпы, которая циркулирует воду по замкнутой системе.

Принцип работы такой мельницы основан на центробежной силе, барабаны с порошком и измельчительными шарами двигаются подобно планетам вокруг солнца (рисунок 2.1). Барабаны находятся на вращающемся вокруг своей оси диске, при этом они тоже вращаются вокруг своей оси. Центробежная сила, создаваемая барабанами, и сила, создаваемая вращающимся опорным диском, воздействуют на порошок измельчающие шарики, находящиеся в барабанах. Так как барабаны и опорный диск вращаются в противоположных направлениях, центробежные силы действуют попеременно в прямом и противоположном направлениях.

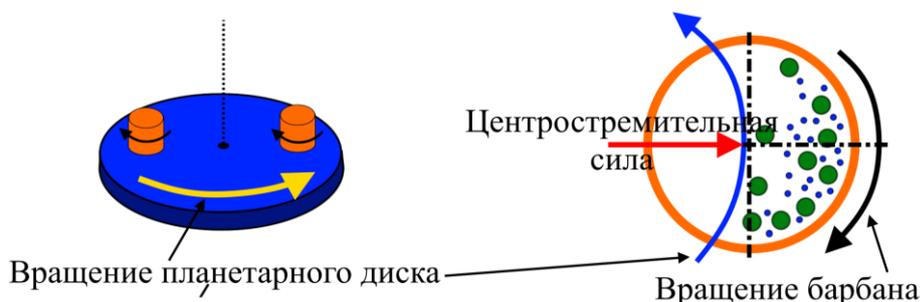


Рисунок – 2.1 Принцип работы планетарной мельницы

Внутри барабана на одной стороне стенки за счет центробежной силы образуется система из измельчающих шариков и порошка, в такой системе измельчительные перетирают порошок о часть стенки, после этого центробежная сила отталкивает шары в противоположную стороны и шарики ударяют о стенку, на которой находится порошок, создавая тем самым ударный эффект. В итоге материал непрерывно подвергается фрикционному и ударному воздействиям, что вызывает процессы измельчения, гомогенизации и активации исходных компонентов. Принцип работы планетарной шаровой мельницы АГО-2 показан на рисунке 2.1, общий вид планетарной шаровой мельницы АГО-2 показан на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Фотография планетарной шаровой мельницы АГО-2

Измельчение в данной мельнице производят для механохимической активации какого-либо порошка, удалению оксидной пленки с частиц порошка, измельчению твердых веществ, также планетарную шаровую мельницу можно применять для механохимического синтеза нескольких компонентов. На рисунке 2.3 показана схема строения планетарной шаровой мельницы.

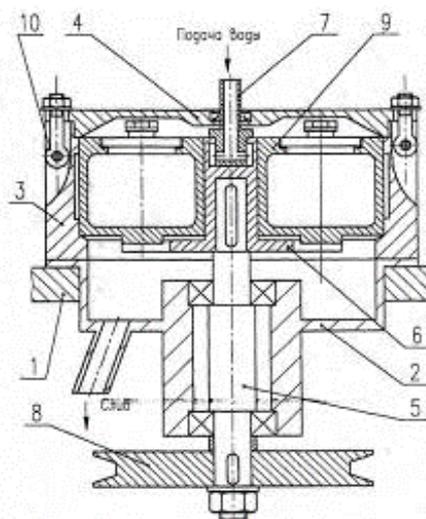


Рисунок 2.3 – Схема планетарной мельницы АГО-2: 1 - каркас, 2 - стойка, 3 - корпус, 4 - крышка, 5 - вал, 6 - водило, 7 - штуцер, 8 - шкив, 9 - барабаны, 10 - болты

Оптимальные параметры механохимического синтеза для достижения наилучшего каталитического эффекта МОКС MIL-101(Cr) были подобраны экспериментально. Так, была выбрана скорость вращения размольного барабана 925 об/мин и время измельчения 60 мин. Соотношение массы шаров и порошка составляло 20:1.

## 2.2 Наводораживание магния, определение температуры выхода водорода методом термодесорбционной спектроскопии на автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller

Наводораживание порошка магния Mg проводилось в специальном автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (GRC), принцип работы которого подробно описан в работе [97]. Специализированный комплекс GRC LP, внутренне устройство которого показано на рисунке 2.4, состоит из специального компьютера (1) с необходимым программным обеспечением на базе LabVIEW, высокотемпературной печи, работающей в диапазоне температур (30÷1000 °С) или криостата (2), к особых реакционных камер (3): для работы с низким (4) и высоким (5) давлениями и контролера (6). Контролер состоит из системы управления комплексом (7) и вакуумной части. Вакуумная часть включает в себя объем (8), объем для напуска газов с низким давлением (9), объем для напуска газов с высоким давлением (10), набор пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, натекателей, фильтров. Между объемами для низкого и высокого давления и реакционными камерами установлены системы удаления водорода (11), через которые происходит удаление водорода при превышении его максимально допустимого давления. Специальный вакуумный пост (форвакуумный мембранный насос и турбомолекулярный насос) (12) применяется в установке для откачки и создания вакуума ( $10^{-4}$  Па) в системе. Водород в систему подается из баллона (13) или генератора (14). Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения (15).

Линейный нагрев камеры с образцом при заданной скорости нагрева и при постоянной откачке используется для нагрева до высоких температур. Постоянная откачка требуется так как в процессе нагрева происходит десорбция газов со стенок камеры и из образца и необходимо их удалять. Возможность осуществлять линейный нагрев с определенной скоростью и поддержание постоянной откачки в камере необходимы для проведения вакуумного отжига образцов.

Для решения многих задач, используются автоматические режимы работы GRC:

1. SOAK. Напуск и выдержка водорода в камере с образцом.
2. RELEASE. Анализ зависимости количества десорбированного водорода из образца от времени.
3. PCI. Получение гистерезиса сорбции и десорбции водорода.
4. Monitor. Мониторинг основных параметров во время работы.

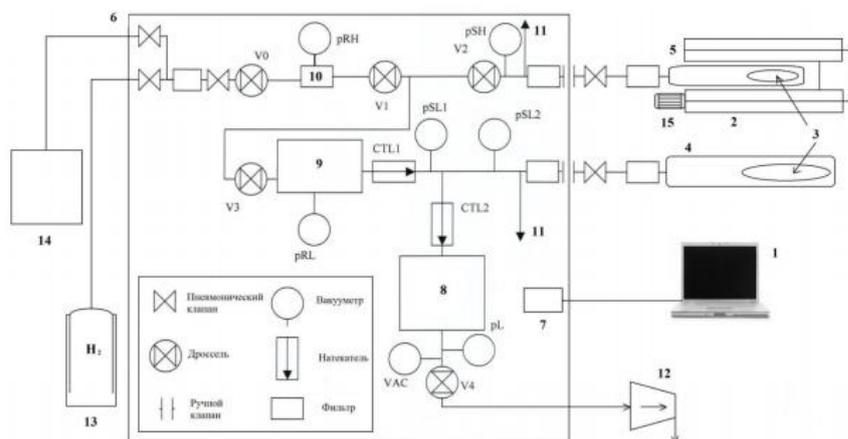


Рисунок 2.4 – Устройство специализированного комплекса Gas Reaction Controller:

1 – специальный компьютер с необходимым программным обеспечением; 2 – печь, работающая в диапазоне температур (30÷1000°C)/криостат; 3 – образец; 4 – реакционная камера низкого давления; 5 – реакционная камера высокого давления; 6 – контроллер; 7 – система управления комплексом; 8 – объем; 9 – объем для напуска газов с низким давлением; 10 – объем для напуска газов с высоким давлением; 11 – система удаления водорода; 12 – вакуумный пост; 13 – баллон с водородом; 14 – генератор водорода; 15 – система охлаждения

Процесс наводороживания проводился в реакционной камере в газовой атмосфере при температуре 673 К и давлении водорода 3,5 МПа. Время выдержки в атмосфере водорода составляло 300 мин.

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 воздуха осуществляется линейный нагрев до температуры, при которой будет происходить выход водорода из композита. В процессе линейного нагрева водород в образце десорбируется и отслеживаются масс-спектрометром. После завершения эксперимента образец охлаждается и затем может быть извлечен из камеры или насыщен водородом повторно.

### 2.3 Термогравиметрический анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия гидрида магния и композитов

Термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на приборе STA 449 F3 Jupiter. Данный прибор предназначен для работы в

широком температурном диапазоне от минус 150 до 2400 °С при различной атмосфере, а также в вакууме. Он позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла.



Рисунок 2.5 – Внешний вид прибора синхронного термического анализа STA 449 F3  
Jupiter

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии основан на измерении теплового потока, требуемого для поддержания одинаковыми температур образца и эталона в данных условиях. В этом методе исследуемый образец помещается в тигель, который устанавливают в калориметр на термопару. Также параллельно тигель без образца помещают на другую термопару. В электрическую цепь нагревателя введены контуры средней и дифференциальной температур. Первый обеспечивает изменение температуры образца и эталона с заданной программным устройством постоянной скоростью, а второй – при возникновении в образце эндо- или экзо-эффектов устраняет путем автоматической регулировки силы тока нагревателя различие в температурах образца и эталона, поддерживая температуру камеры образца всегда равной температуре камеры эталона.

Термогравиметрический анализ – метод исследования и анализа, основанный на регистрации изменения массы образца в зависимости от его температуры в условиях программированного изменения температуры среды. В результате получают кривые зависимости изменения массы образца (термогравиметрическая кривая) либо скорости изменения массы (дифференциальная термогравиметрическая кривая) от времени или от температуры.

#### **2.4 Изучение структурно-фазового состояния композитов с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000S**

Рентгеноструктурный анализ гидроксида магния и композита  $MgH_2+MOKC$  MIL-101(Cr) проводился путем анализа дифрактограмм, полученных на дифрактометре Shimadzu XRD-7000S с высокоскоростным широкоугольным детектором OneSight. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Внешний вид дифрактометра Shimadzu XRD-7000S

Данный дифрактометр анализирует кристаллические состояния при нормальных условиях. Принцип работы устройства заключается в дифрагировании образцом сфокусированного на нём рентгеновского пучка. Изменения в дифрагированных рентгеновских лучах измеряются и наносятся на график в зависимости от углов поворота образца. Компьютерный анализ положений пиков и интенсивностей позволяет проводить качественный анализ, а также дает возможность определить постоянную кристаллической решетки. Качественный анализ проводится на основе высоты пика или площади пика.

Дифракционные картины для полученных композитов  $\text{MgH}_2$ -5 масс.%MIL-101(Cr) регистрировались с использованием  $\text{Cu K}\alpha_1/\alpha_2$  излучения. В ходе проведения исследования использовался диапазон углов  $5$ – $90^\circ$ , 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.

## **2.5 Изучение морфологии и распределения элементов в композитах с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU**

Для получения изображений полученного композита и энергодисперсионного анализа был использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) TESCAN VEGA 3 SBU с энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) OXFORD X Max 50. Внешний вид установок приведен на рисунке 2.7.

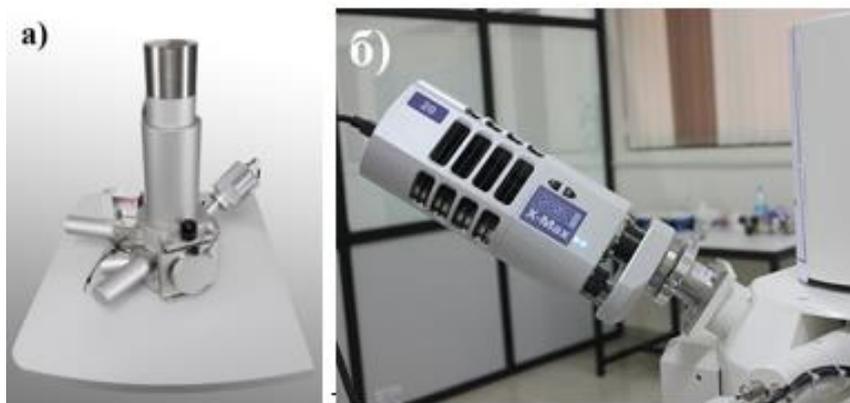


Рисунок 2.7 – (а) СЭМ TESCAN VEGA 3 SBU и (б) ЭДС OXFORD X Max 50

СЭМ TESCAN VEGA 3 SBU сканирующий растровый электронный микроскоп, полностью управляемый от персонального компьютера, оснащенный электронной пушкой с вольфрамовым термоэмиссионным катодом. Он включает в себя: источник электронов, систему их фокусировки в тонкий пучок, оборудование для развертки пучка в растр, набор соответствующих устройств для регистрации электронов, излучаемых образцом, монитор для вывода изображения на экран.

Принцип действия сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU заключается в регистрации детектором обратно рассеянных электронов, которые возникают после облучения зондом поверхности образцов. Получение изображения в отраженных электронах вызвано тем, что эмиссия этих электронов зависит от порядкового номера химического элемента. Поэтому, 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.

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 составе образца.

## **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, 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**

Исследование фазовых переходов в гидриде магния и композите при дегидрировании проводилось *in situ* на станции "Прецизионная дифрактометрия II" Института ядерной физики СО РАН на 6-м канале синхротронного излучения накопительного кольца электронов ВЭПП-3. Особенностью станции является использование однокоординатного детектора ОД-3 М на порошковом дифрактометре. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, блока регистрации с координатным процессором и компьютера. Однокоординатные детекторы одновременно регистрируют рассеянное излучение в заданном угловом диапазоне ( $\sim 30^\circ$ ) по 3328 каналам с частотой до 10 МГц. Образец помещался в камеру, прокачиваемую аргоном для удаления воздуха, и образец линейно нагревался до температуры 718 К со скоростью 6 К/мин. Анализ газовой выделенной при температурно-программируемой десорбции проводился с помощью масс-спектрометра UGA100 (Stanford Research Systems, США). Измеренные дифракционные картины были обработаны, отражения идентифицированы с помощью базы данных PDF-2, FullProf и программы Crystallographica search-match.

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

*In situ* анализ экспериментальных образцов порошков магния и композитов на его основе проводился методом Доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) на специализированной установке разработанной и реализованной в рамках данного проекта [150]. Структурная схема и внешний вид цифрового комплекса позитронной аннигиляционной спектроскопии представлены на рисунке 2.8.

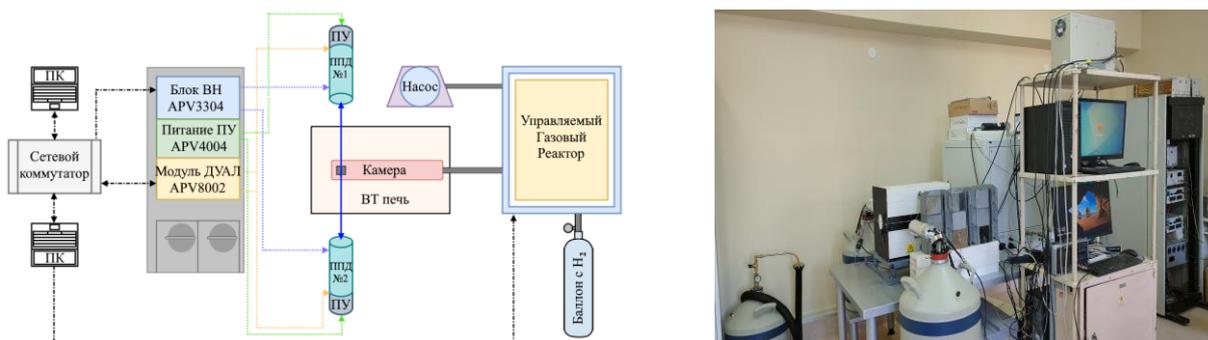


Рисунок 2.8 – Схема комплекса (а) и общий вид установки (б) для *in situ* анализа материалов при термическом и водородном воздействии методом доплеровского уширения аннигиляционной линии

Метод измерения доплеровского уширения аннигиляционной линии (ДУАЛ) позволяет получить информацию об изменении дефектной структуры материалов, а также отслеживать фазовые превращения и изменения химического окружения в месте аннигиляции [151, 152]. Метод ДУАЛ основан на измерении энергетического распределения аннигиляционных фотонов в веществе путем измерения энергетического сдвига относительно номинального значения 0,511 МэВ. Регистрация  $\gamma$  – квантов осуществляется двумя полупроводниковыми детекторами (ППД) на основе особо чистого германия (ОЧГ). Блок детектирования представляет собой конструкцию, объединяющую в себе полупроводниковый детектор Модель GC3018, низкофоновый Г-образный погружной криостат 7600 SL и интеллектуальный предусилитель для ОЧГ детекторов Модели iPA-SL фирмы Canberra Industries, Inc. Эффективность такого блока регистрации составляет 30 %, а разрешение по пикам 122 кэВ и 1332 кэВ составляют 0,875 и 1,80 кэВ, соответственно. Питание детекторов также осуществляется четырехканальным высоковольтным источником питания фирмы TechnoAP модель APV3304. Сигналы с ППД направляются на высокоскоростную многоканальную систему преобразования данных, которая представляет собой 14-битный 2-х каналный дигитайзер VME стандарта Модель APV8002 фирмы TechnoAP, частота дискретизации до 100 Мвыб./с, полоса пропускания 100 МГц. Управление спектрометрическим модулем и модулем высоковольтного питания, сбор и обработка сигналов осуществляется по Ethernet каналу через сетевой коммутатор на ПК с помощью специализированного программного обеспечения TechnoAP. Сбор и регистрация спектров ДУАЛ осуществлялся раз в пять минут. Минимальное количество отсчетов в каждом спектре составляло не менее 150 000. Все записанные спектры были предварительно обработаны с помощью специализированного программного обеспечения (ПО) Spectrum Normalization WIZARD (SNW) и Center spectrum finder in a graph (CSF), разработанных на прошлом этапе. Данные программные продукты необходимы для автоматической обработки и нормировки экспериментальных данных *in situ* ДУАЛ. Далее все спектры обрабатывались с помощью

специального программного обеспечения SP-SE и рассчитывались  $S$  и  $W$  параметры. Отношение числа событий позитронов в центре аннигиляционного пика к общему числу событий под пиком, известно, как  $S$  параметр и характеризует вероятность аннигиляции позитронов со свободными электронами. Параметр  $W$  определяется как отношение числа событий в крыльях аннигиляционного пика к общей площади пика и характеризует вероятность аннигиляции позитронов с полуостовными и остовными электронами. Таким образом, параметр  $S$  более чувствителен к изменениям свободного объема, в то время как параметр  $W$  более чувствителен к химическому окружению. Значения для определения  $S$  и  $W$ : ширина канала для  $S$  - 6; ширина канала для  $W$  - 8; параметр  $A$  - 40; уровень фона - 500.

Для каждого *in situ* эксперимента был подготовлен новый позитронный источник на основе изотопа меди  $^{64}\text{Cu}$ . Источники были получены путем облучения чистой (99,99 %), тонкой (10 мкм) медной фольги в потоке тепловых нейтронов ( $10^{13}$  нейтрон/(см $^2$ ·с)) исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т Томского политехнического университета. Облучение и последующая выдержка вне нейтронного поля проводились таким образом, чтобы короткоживущий изотоп  $^{66}\text{Cu}$  полностью распался, а активность изотопа  $^{64}\text{Cu}$  достигла значения около 60 МБк. Для этого медную фольгу массой  $\sim 5$  мг, после травления 50-процентным водным раствором азотной кислоты и вакуумного отжига в течение 2 часов при температуре 820 °С, облучали в течение (25±5) мин с последующей выдержкой вне нейтронного поля  $\sim 20$  ч. Во всех экспериментах регистрация спектров ДУАЛ и запись термодинамических характеристик процессов сорбции/десорбции начиналась при одинаковой активности источника, которая контролировалась по загрузке полупроводниковых детекторов. Источник располагался внутри капсулы между слоями анализируемого порошка в специализированной вакуумной камере управляемого газового реактора как показано на рисунке 2.9.

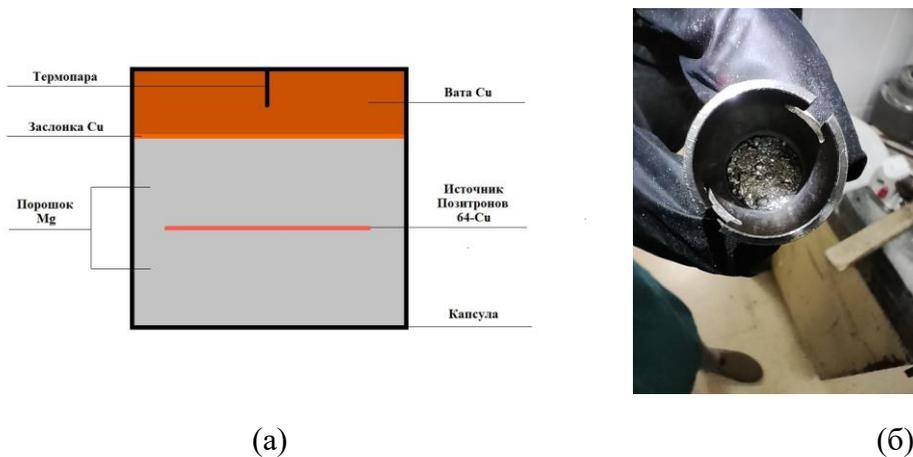


Рисунок 2.9 – Схема расположения источника позитронов для *in situ* анализа порошковых материалов при термическом и водородном воздействии методом доплеровского уширения (а) - аннигиляционная линия; (б) внешний вид капсулы

В работе применялась специализированная камера для проведения *in situ* позитронной спектроскопии, которая помимо обеспечения необходимых термодинамических параметров позволяет быстрее осуществлять загрузку в камеру экспериментальных образцов с источником позитронов, что значительно снижает дозовую нагрузку на персонал. На рисунке 2.10 представлены схема и внешний вид вакуумной камеры.

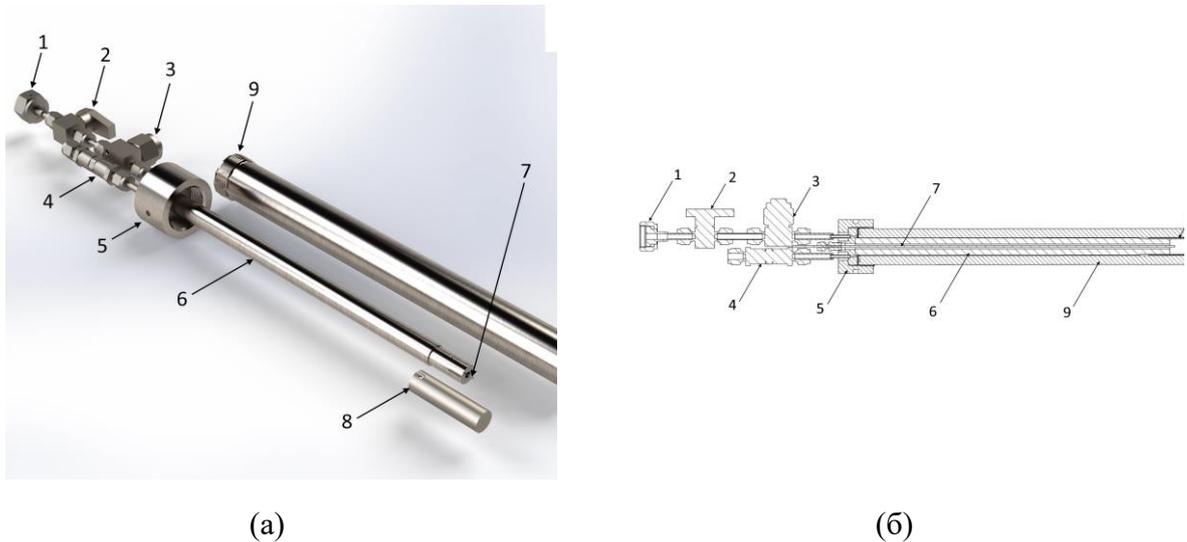


Рисунок 2.10 – Внешний вид (а) и схема (б) и разработанной вакуумной камеры:

1 - соединительный штуцер; 2 - ручной клапан; 3 - фильтр; 4 - клапан сброса избыточного давления; 5 - соединительный резьбовой фланец; 6 - вытеснитель; 7 - термопара; 8 - капсула; 9 - внешняя оболочка

Вакуумная камера, изготовленная из сплава Inconel 600, состоит из штуцера (1) для соединения с газовым трактом управляемого газового реактора; ручного клапана (2) для открытия и закрытия камеры; фильтра (3) для недопущения попадания мельчайших частиц из камеры в газовый тракт; клапана сброса избыточного давления (4) для удаления газа в случае превышения максимально допустимого давления; соединительного резьбового фланца (5) для герметизации камеры; вытеснителя (6) для уменьшения объема камеры в целях увеличения точности определения молярного объема газа; термопары (7) для измерения температуры в процессе эксперимента; тигля (8) для размещения внутри него исследуемых образцов и внешней оболочки (9) для изоляции рабочего пространства камеры.

Управляемый газовый реактор предназначен для высокоточного определения сорбционных и десорбционных характеристик по водороду в различных материалах. Система проведения измерений и анализа результатов обеспечивает проведение исследований с точностью не хуже 10 % для процессов сорбции и десорбции газов, в режимах откачка, напуск, РСІ-сорбция, РСІ-десорбция.

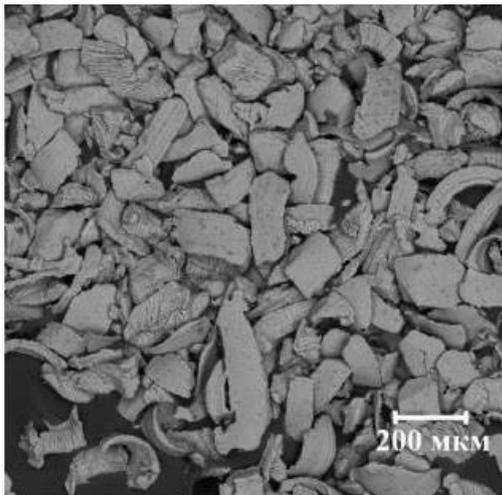
## 2.9 Первопринципные расчеты системы Mg-Cr-O-H

Структурная устойчивость систем  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{MgH}_2\text{-O}$ ,  $\text{MgH}_2\text{-Cr}$ ,  $\text{MgH}_2\text{-CrO}$  была исследована теоретически из первых принципов с целью выявления особенностей взаимодействия водорода с хромом на поверхности гидрида магния. *Ab initio* расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционно-дополненной волны (PAW) [157], реализованного в коде ABINIT [158, 159]. Для описания обменных и корреляционных эффектов использовалось обобщенное градиентное приближение в форме Пердью, Берка и Эрнзерхофа [160].

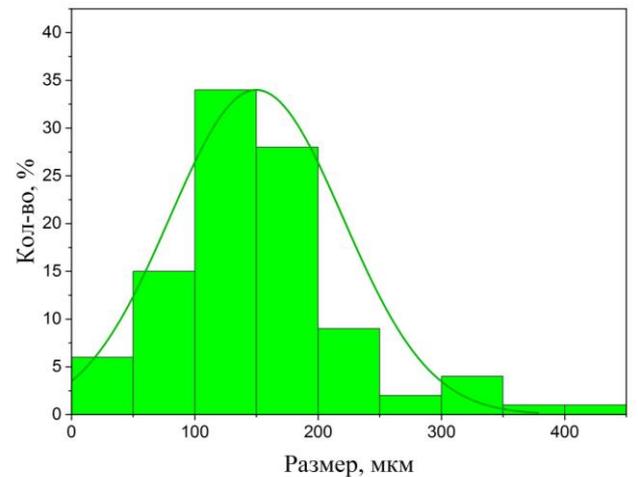
### Глава 3. Закономерности формирования и структура композита на основе гидрида магния и оксида хрома

#### 3.1 Процесс механохимического синтеза композита

Чистый порошок магния характеризуется неспособностью поглотить достаточное количество водорода, в процессе его наводороживания в комплексе GRC, из-за наличия оксидной пленки на его поверхности, а также из-за крупного размера частиц порошка порядка 150–300 мкм. На рисунке 3.1 показаны СЭМ изображения исходного порошка Mg и диаграмма распределения частиц порошка по размерам.



а)



б)

Рисунок 3.1 – а) СЭМ изображение исходного порошка Mg и б) диаграмма распределения частиц порошка Mg по размерам

Наводороживание порошка Mg проводится на автоматизированном комплексе GRC. На рисунке 3.2 показаны дифрактограммы для исходного порошка магния и наводороженного не активированного магния. При наводороживании не активированного магния процесс поглощения водорода магнием происходил очень медленно и постепенно со временем прекращался. Поэтому на дифрактограмме (рисунок 3.2б) наблюдались как рефлексы гидрида магния, так и просто магния. Это связано с тем, что поверхность частиц магния была покрыта тонкой оксидной пленкой, препятствующей процессу сорбции водорода магнием. Поэтому перед процессом получения гидрида магния его необходимо активировать в планетарной шаровой мельнице.

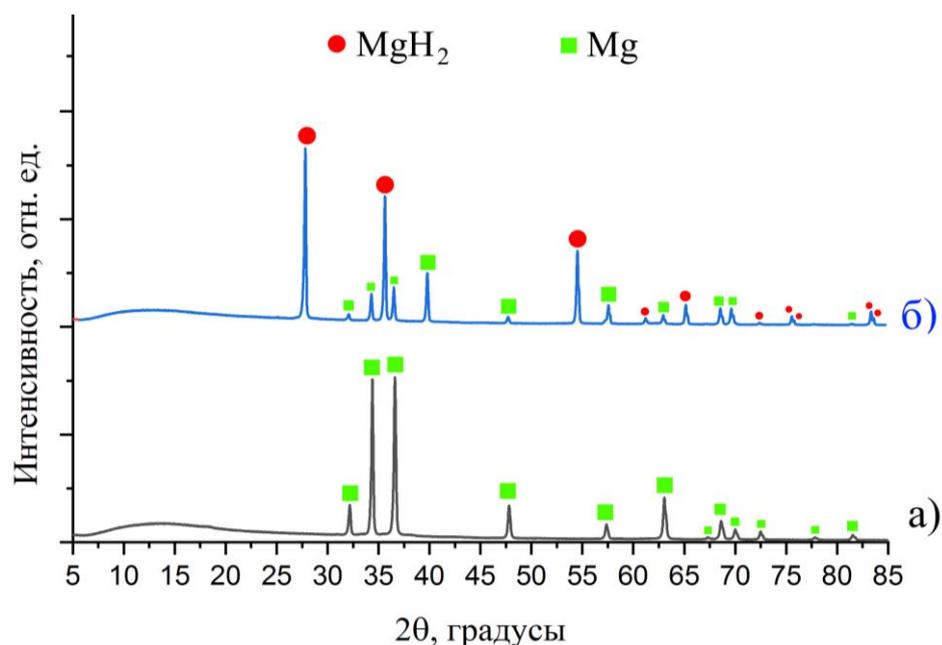


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы: а) исходный порошок Mg, б) наводороженный при 30 бар неактивированный порошок Mg

Для механической активации были подобраны параметры режима работы планетарной шаровой мельницы, показанные в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры механохимической активации

Параметр	Значение
Количество циклов	25
Время измельчения, сек.	150
Пауза после измельчения, сек.	30
Загружаемая масса порошка, г.	10
Отношение шаров к порошку	20:1
Диаметр мелющих шаров, мм.	7
Атмосфера в камере	Аргон
Скорость вращения барабана, об./мин	600

Общее время активации при частоте вращения барабанов 600 об./мин составляет 60 минут, пауза после каждого цикла измельчения необходима для того, чтобы не допустить перегрева стенок барабанов и порошка магния. Соотношение шаров к порошку 20:1 является наиболее часто используемым для механической активации магния. На рисунке 3.3 показаны СЭМ изображения порошка Mg и диаграмма распределения частиц порошка Mg по размерам после механической активации в планетарной шаровой мельнице.

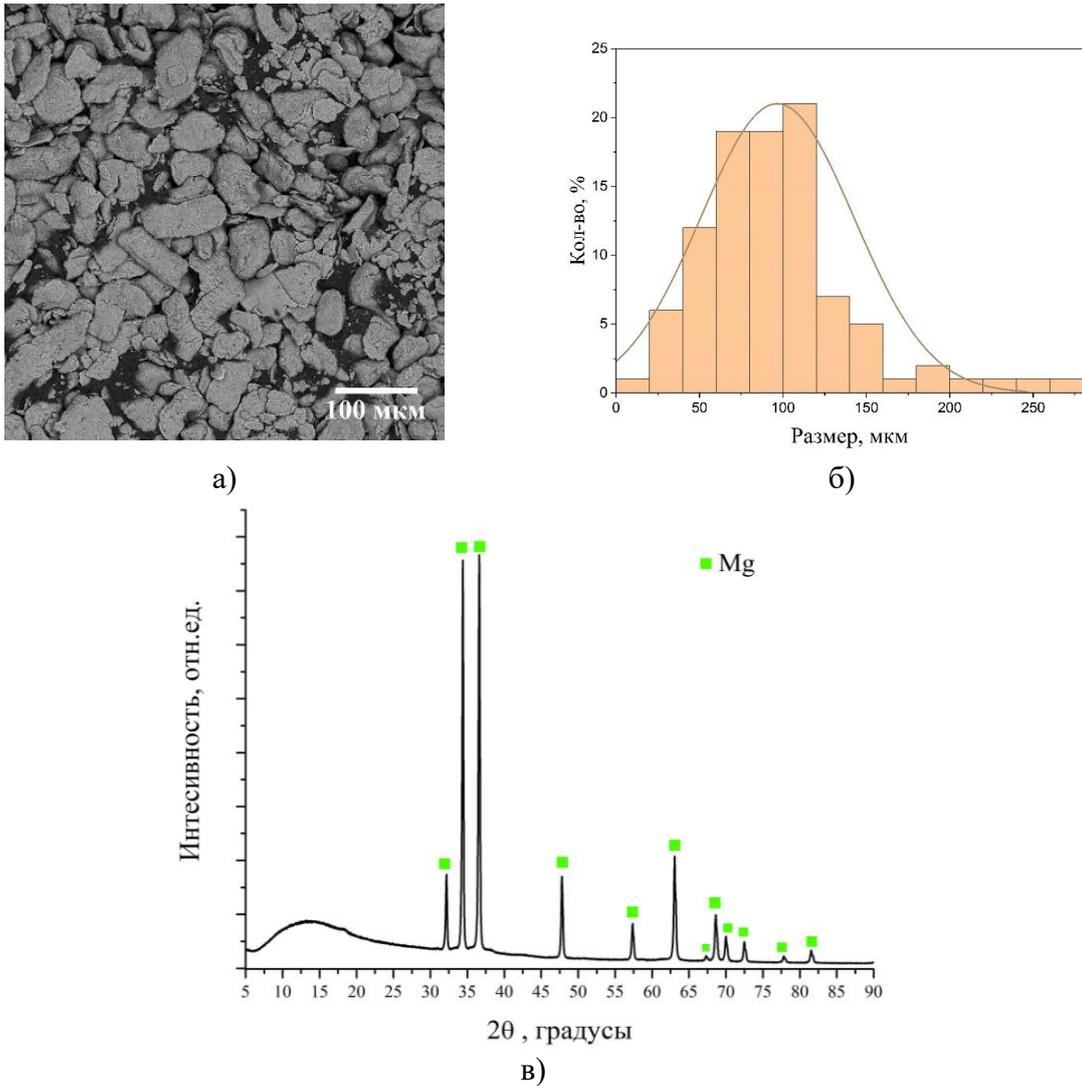


Рисунок 3.3 – СЭМ изображения: а) активированный Mg б) диаграмма распределения частиц порошка активированного Mg по размерам; в) дифрактограмма порошка магния после механообработки в планетарной мельнице

Из рисунка 3.3 (в) видно, что механически активированный порошок Mg имеет одинаковые рефлексы, как и исходный порошок Mg, это свидетельствует о том, что механическая активация не нарушает фазовый состав. Дальнейший процесс получения гидрида магния проводился с механически активированным порошком Mg.

На рисунке 3.4 приведены дифрактограммы порошка Mg в процессе его конверсии в  $MgH_2$ . После наводороживания порошка Mg при давлении водорода в камере равным 2 бар, особых изменений по сравнению с активированным Mg на дифрактограмме (рисунок 3.4 а) не наблюдается. Увеличение давления водорода в реакционной камере GRC до 15 бар приводит к появлению рефлексов гидрида магния (рисунок 3.4 б), причем их можно отнести к тетрагональному  $\beta$ - $MgH_2$ , но количество таких рефлексов мало, что говорит о низкой степени конверсии Mg в  $MgH_2$ .

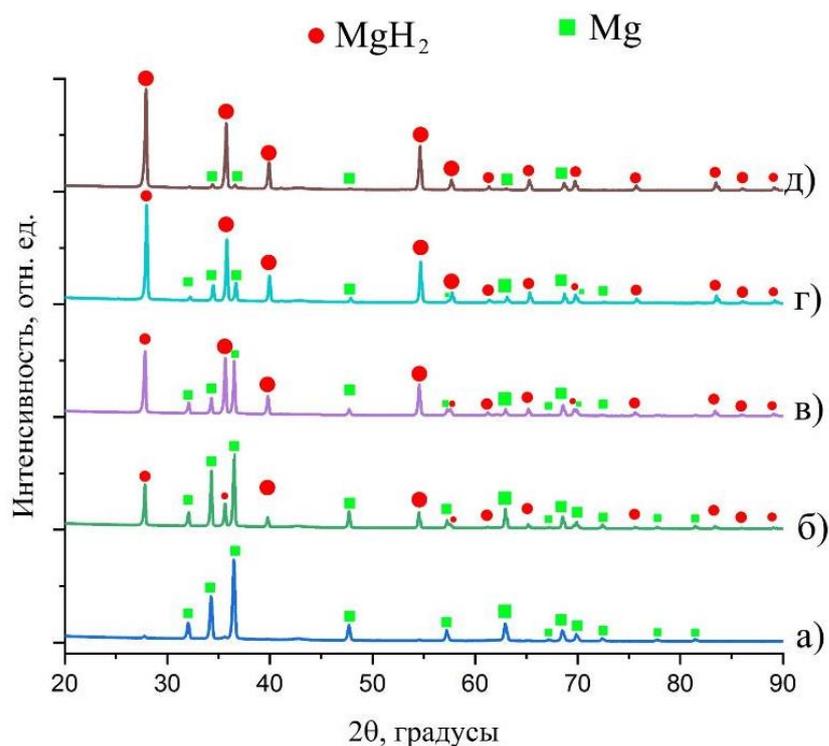
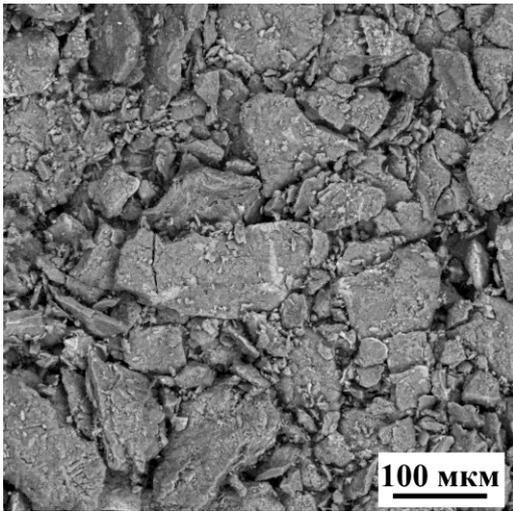


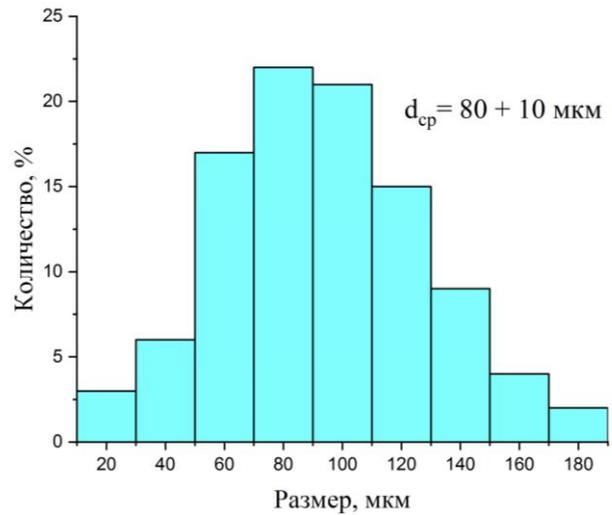
Рисунок 3.4 – Дифрактограммы: а) наводороженного при 2 бар, б) при 15 бар, в) при 30 бар 30 минут, г) при 30 бар 60 минут, д) при 30 бар 120 минут

При дальнейшем увеличении давления водорода в камере до 30 бар доля рефлексов гидрида магния  $\beta$ - $\text{MgH}_2$ , становится заметно больше, но при этом также присутствуют отдельные рефлексy  $\text{Mg}$ , из этого можно сделать вывод о том, что активированный порошок магния при давлении в камере 30 бар начинает активно сорбировать водород и после выдержки в течении 30 минут степень конверсии  $\text{Mg}$  в  $\text{MgH}_2$  составляет 60% (рисунок 3.4 в). С увеличением времени выдержки до 60 минут под давлением 30 бар порошка  $\text{Mg}$ , увеличивается доля рефлексов  $\beta$ - $\text{MgH}_2$  а соответственно это увеличивает конверсию до 90% (рисунок 3.4 г). Наилучший результат конверсии магния в его гидрид составил 97% (рисунок 3.4 д) и был достигнут при давлении водорода в камере 30 бар и 120 минут выдержки.

Таким образом процесс получения гидрида магния заключается в следующем: механически активированный порошок магния помещают в реакционную камеру комплекса GRC, вакуумируют камеру до остаточного давления  $10^{-7}$  бар и нагревают до 400 °С. После нагрева в реакционную камеру напускают водород под давлением 30 бар и выдерживают при постоянном давлении в течении 120 минут. После этого камеру остужают до комнатной температуры в атмосфере водорода. Такой способ позволяет получить порошок гидрида магния с содержанием водорода 7,6 масс.%, что больше чем у жидкого водорода. На рисунке 3.5 показаны СЭМ изображения порошка  $\text{MgH}_2$  и диаграмма распределения частиц порошка  $\text{MgH}_2$  по размерам.



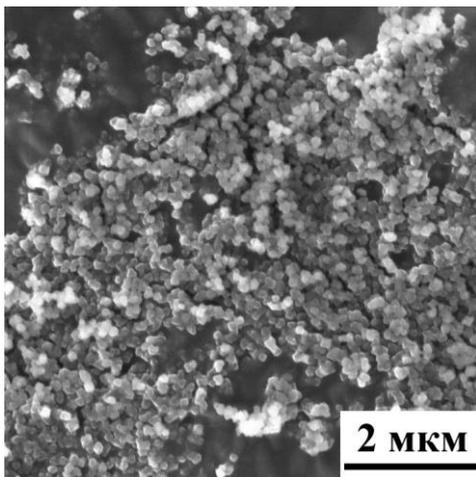
а)



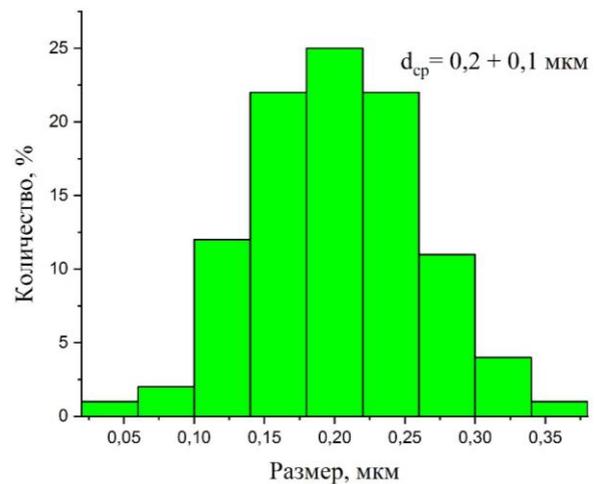
б)

Рисунок 3.5 – а) СЭМ изображения порошка  $MgH_2$  и б) диаграмма распределения частиц порошка  $MgH_2$  по размерам

После получения порошка гидрида магния  $MgH_2$  осуществляется механохимический синтез композитов в планетарной шаровой мельнице АГО-2. В качестве основных факторов оптимизации при синтезе композита на основе  $MgH_2$  и МОКС MIL-101 были выбраны параметры, оказывающие наибольшее влияние свойства получаемого композита, а именно скорость вращения барабанов, которая варьировалась в диапазоне от 600 до 925 об./мин, а также время механохимического синтеза, от 30 до 90 минут. На рисунке 3.6 показаны СЭМ изображения МОКС MIL-101 и диаграмма распределения частиц МОКС MIL-101.



а)



б)

Рисунок 3.6 – СЭМ изображения: а) МОКС MIL-101 б) диаграмма распределения частиц МОКС MIL-101 по размерам

Металлическим центром МОКС MIL-101 является хром Cr. Количество добавляемого МОКС MIL-101(Cr) составляет 5 масс.%, что согласно литературным данным является оптимальным для снижения температуры сорбции и десорбции водорода у магния. В таблице 3.2 приведены параметры механохимического синтеза.

Таблица 3.2 – Параметры механохимического синтеза композита

Параметр	Значение
Количество циклов измельчения, шт.	30, 60, 90
Время измельчения, сек.	120
Пауза после измельчения, сек.	60
Загружаемая масса порошка, г.	2,5
Количество добавляемых ОУНТ, масс. %	5
Отношение шаров к порошку, г	20:1
Атмосфера	аргон
Скорость вращения барабанов, об/мин.	600, 750, 900, 1100

На рисунке 3.7 показаны СЭМ изображения, полученного методом механохимического синтеза композита  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), при разной скорости вращения барабанов. На микрофотографиях присутствия целой структуры МОКС MIL-101(Cr) не наблюдается, что говорит об их разрушении. В полученных композитах присутствуют большое количество частиц менее 5 мкм и несколько крупных частиц до 20 мкм. Карты распределения элементов показали, что в процессе механохимического синтеза структура MIL-101(Cr) распадается на частицы оксида хрома и неорганические остатки, которые однородно распределены на более крупных частицах  $MgH_2$  (рисунок 3.7 ж, з, и).

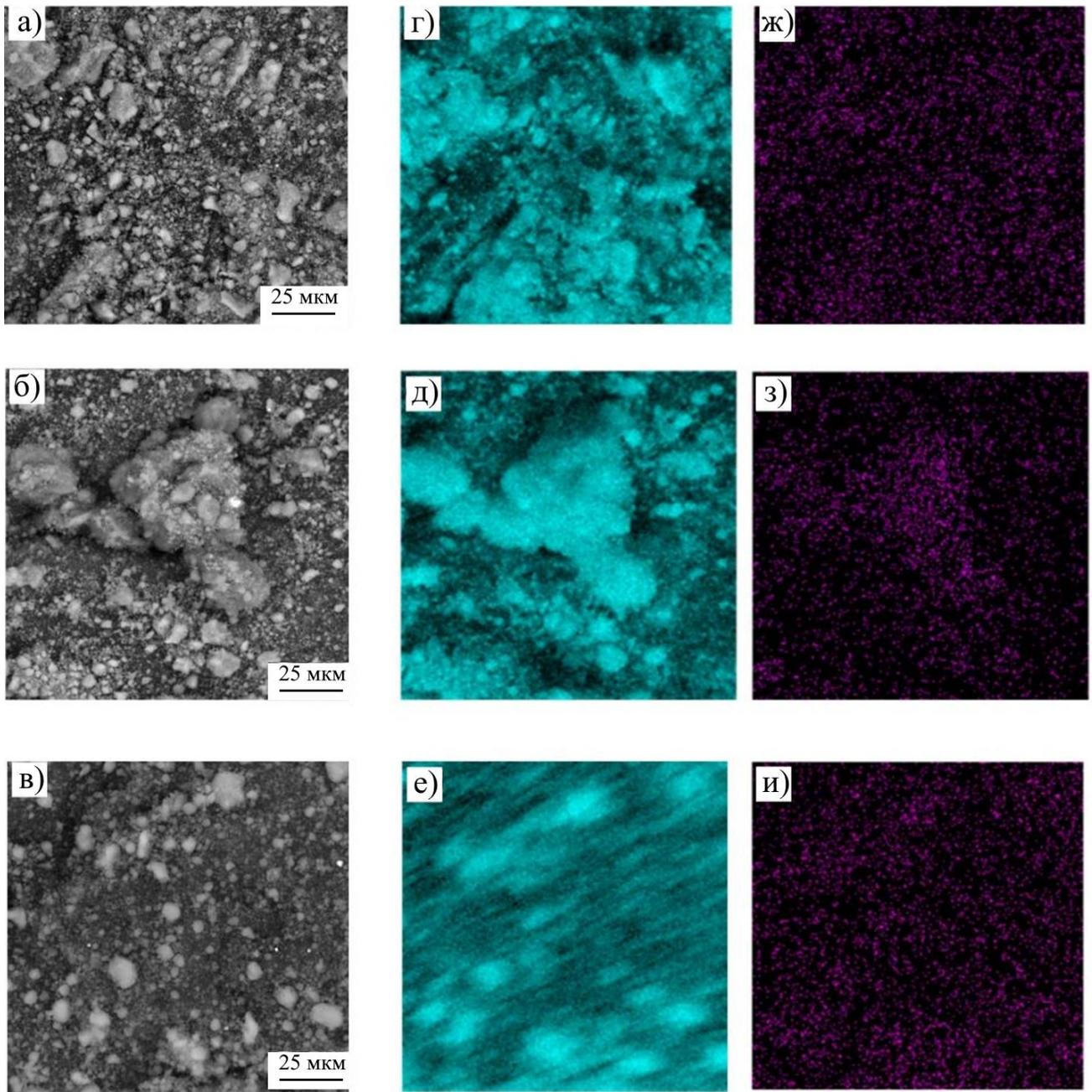


Рисунок 3.7 – СЭМ изображения композита при скорости вращения а) 600 об./мин, б) 900 об./мин, в) 110 об./мин и карты распределения, г, д, е) Mg и ж, з, и) Cr

Распределенные частицы от МОКС MIL-101(Cr) по поверхности гидрида магния формирует особую морфологию называемой «ядро-оболочка», которая препятствует агломерации гидрида магния и оказывает положительное влияние на сорбционные и десорбционные характеристики водорода из полученного композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), путем уменьшения температуры сорбции и десорбции, повышения стабильности водородной емкости при циклических испытаниях.

Влияние скорости вращения барабанов на структуру композитов  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), исследовалось методом рентгеновской дифракции (рисунок 3.8).

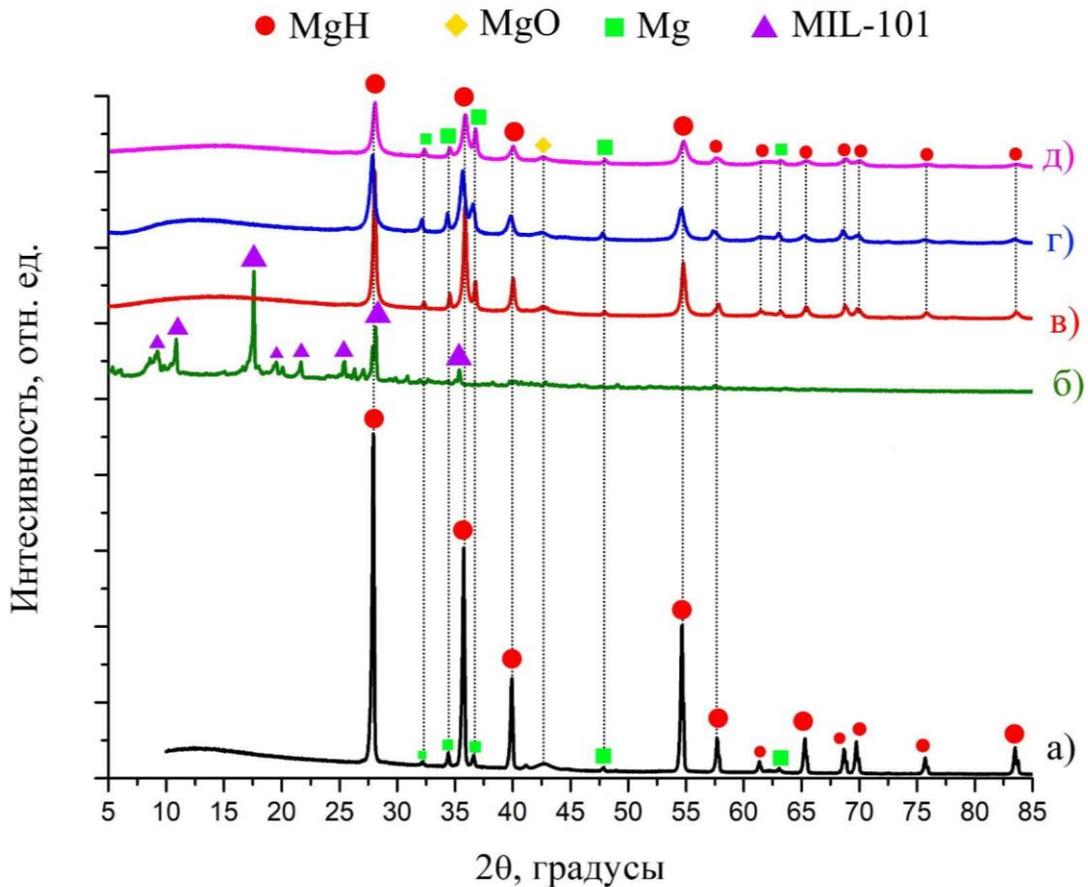


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы а) MgH<sub>2</sub>, б) MIL-101(Cr), композитов MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), полученных при скорости в) 600 об./мин; г) 900 об./мин; д) 1100 об./мин

По дифрактограммам композитов MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr) полученных при скорости 600 об./мин, 900 об./мин, 1100 об./мин (рисунок 3.8 в, г, д) видно, что фазовый состав композитов мало меняется с увеличением скорости, можно выделить две составляющие фазы: фаза β-MgH<sub>2</sub> с тетрагональной кристаллической структурой типа рутила и фаза Mg с гексагональной плотноупакованной структурой. Характерные рефлексы для MIL-101(Cr) наблюдаются в области относительно низких углов: 5,3, 9,41, 10,74, 17,67 и 28,1° (рисунок 3.8 б). Отметим, что, например, для композитов MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr) независимо от частоты вращения барабанов в основном наблюдаются рефлексы β-MgH<sub>2</sub> фазы, при небольшом включении фазы исходного магния. Однако с увеличением частоты вращения барабанов происходит уширение рефлексов. Для всех композитов MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), в диапазоне углов 5–20° (2θ) наблюдается аморфное гало, связанное с разрушением структуры МОКС MIL-101(Cr) и его аморфизацией.

Объемное содержание фаз, параметры кристаллических решеток, размер областей когерентного рассеяния и микронапряжения материалов на основе магния после активации и наводораживания представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Структурные параметры исследуемых материалов

Материал	Фазы	Содержание фаз, об. %	Напряжения, $10^{-3}$
MgH <sub>2</sub>	Mg	2	0,306
	MgH <sub>2</sub>	96	2,319
MgH <sub>2</sub> –5 масс.% MIL-101(Cr)	Mg	2	1,654
	MgO	2	4,983
	MgH <sub>2</sub>	96	4,493

Совместная механохимическая обработка гидроксида магния и МОКС MIL-101(Cr) приводит к уменьшению размера кристаллитов и увеличению микронапряжений во всех обнаруженных фазах, поскольку МОКС MIL-101(Cr) разрушаются и частицы оксида хрома не только осаждаются на поверхности частиц MgH<sub>2</sub>, но и внедряются в ее поверхность индуцируя интенсивное дефектообразование, что также увеличивает эффективность измельчения.

На рисунке 3.9 показаны результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии для композита MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), полученного при одной скорости вращения 900 об./мин, но с разной продолжительностью 30 и 90 минут.

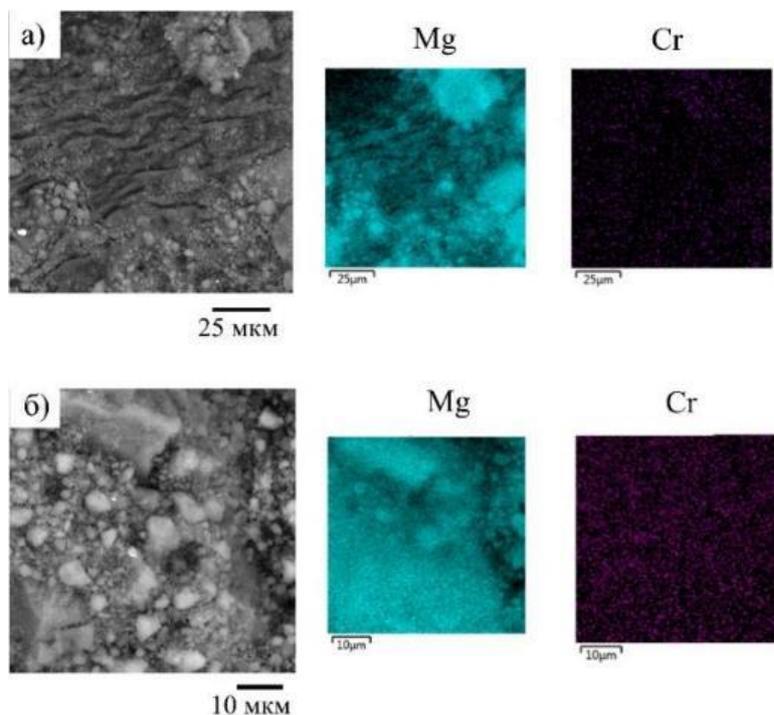


Рисунок 3.9 – Карта распределения элементов композита MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), при скорости вращения барабана 900 об./мин и времени а) 30 и б) 90 минут

Из рисунка 3.9 видно, что при синтезе продолжительностью 30 минут распределены не равномерно, в отличие от 90 минут. На рисунке 3.10 представлены дифрактограммы композитов, синтезированных при скорости вращения 900 об./мин и разном времени 30 мин, 60 мин, 90 мин. За время механохимического синтеза 90 минут полученная энергия частицами порошка композита была большая, поэтому началось получение аморфного состояния (наблюдается уширение рефлексов).

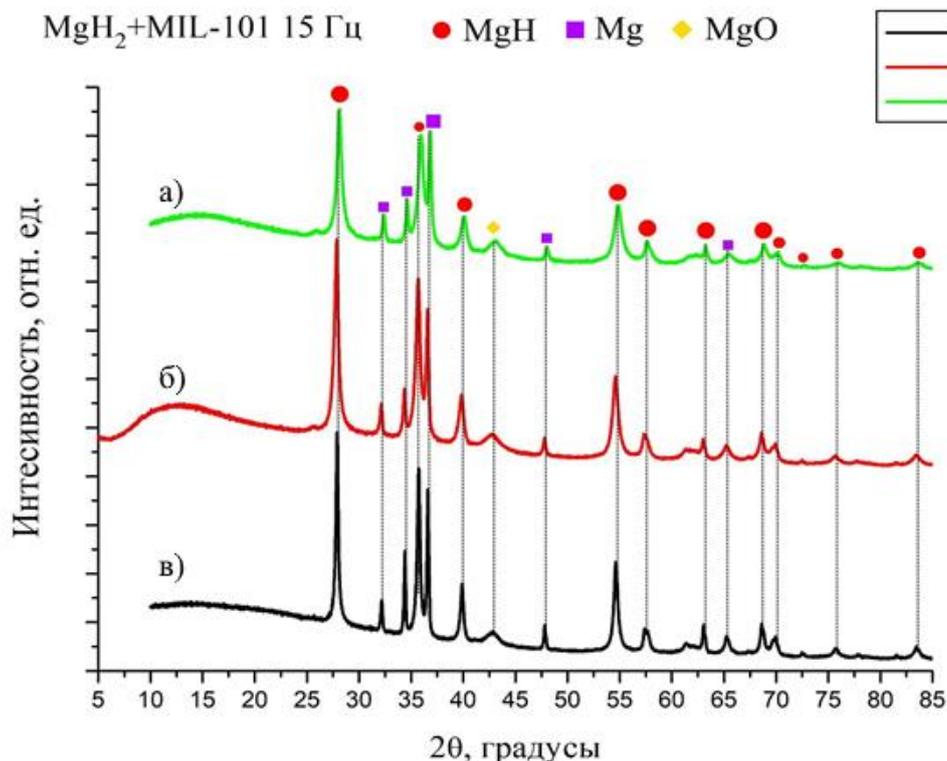


Рисунок 3.10 – Дифрактограммы MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), полученных при скорости вращения 900 об./мин и разном времени, а) 30 мин, б) 60 мин, в) 90 мин

На рисунке 3.11 показано СЭМ изображение отдельной частицы композита MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), полученного при скорости вращения барабана 900 об./мин и времени продолжительности синтеза 60 минут. Для композита MgH<sub>2</sub>–5 масс.% MIL-101(Cr), полученного при скорости вращения 900 об./мин и продолжительности синтеза 60 минут также получены карты распределения элементов Mg и Cr на отдельной частице композита (рисунок 3.11). Частица композита имеет сферическую вытянутую форму размером 12 мкм. По картам распределения элементов видно частицы Cr являющиеся металлическим центром МОКС MIL-101(Cr) равномерно покрывают частицу гидрида магния MgH<sub>2</sub>. Это подтверждает, что в процессе механохимического синтеза происходит разрушение структуры МОКС MIL-101(Cr), частицы металлоорганического каркаса распределяются на поверхности частиц гидрида магния MgH<sub>2</sub>.

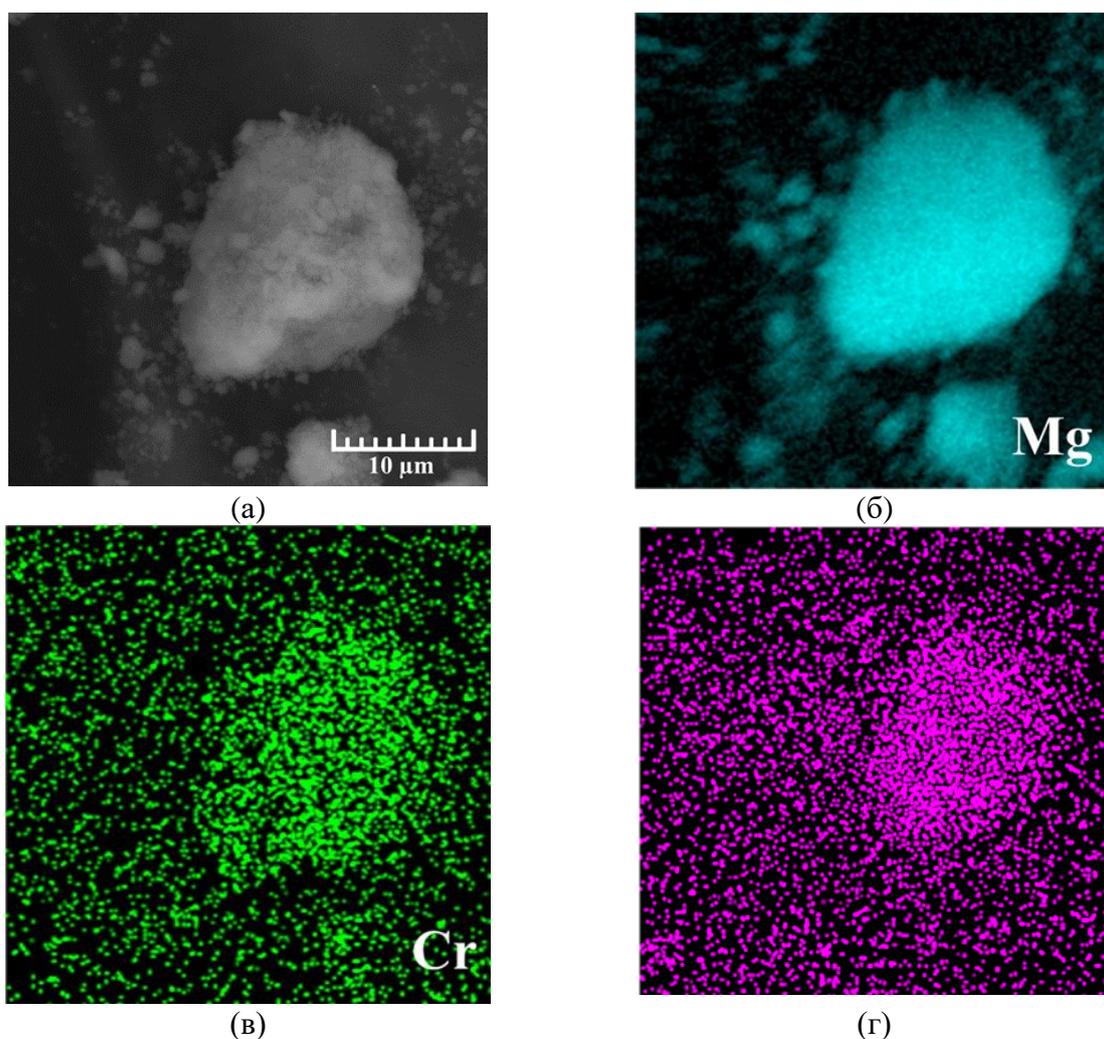


Рисунок 3.11 – а) Частица композита  $\text{MgH}_2$ –5 масс.% MIL-101(Cr) полученная при скорости вращения 900 об./мин и продолжительности синтеза 60 минут, карты распределение элементов б) Mg, в) Cr, г) O.

Композит  $\text{MgH}_2$ –5 масс.% MIL-101(Cr), синтезированный в планетарной шаровой мельнице при скорости вращения 900 об./мин и времени измельчения 60 минут, был охарактеризован с помощью ПЭМ микрофотографий, а также картин дифракции электронов в выбранной области (SAED), представленных на рисунке 3.12. На основании представленных ПЭМ-изображений можно сделать вывод, что измельченный порошок  $\text{MgH}_2$  содержит частицы размером до нанометра (рисунок 3.12 а). Большинство частиц представляют собой чистый гидрид магния с небольшими участками фазы Mg. Как показано на соответствующем SAED-шаблоне (рисунок 3.12 б), наблюдается прерывистая кольцевая структура, что указывает на кристаллическую природу образца. Дифракционные кольца и пики относятся к Mg и  $\text{MgH}_2$ . На ТЕМ-микрофотографиях композитных частиц  $\text{MgH}_2$ –5 масс.% MIL-101(Cr), видно, что распавшиеся структуры состоят из оксида хрома и неорганических остатков MIL-101(Cr), окружающих частицу  $\text{MgH}_2$  (рисунок 3.12 в).

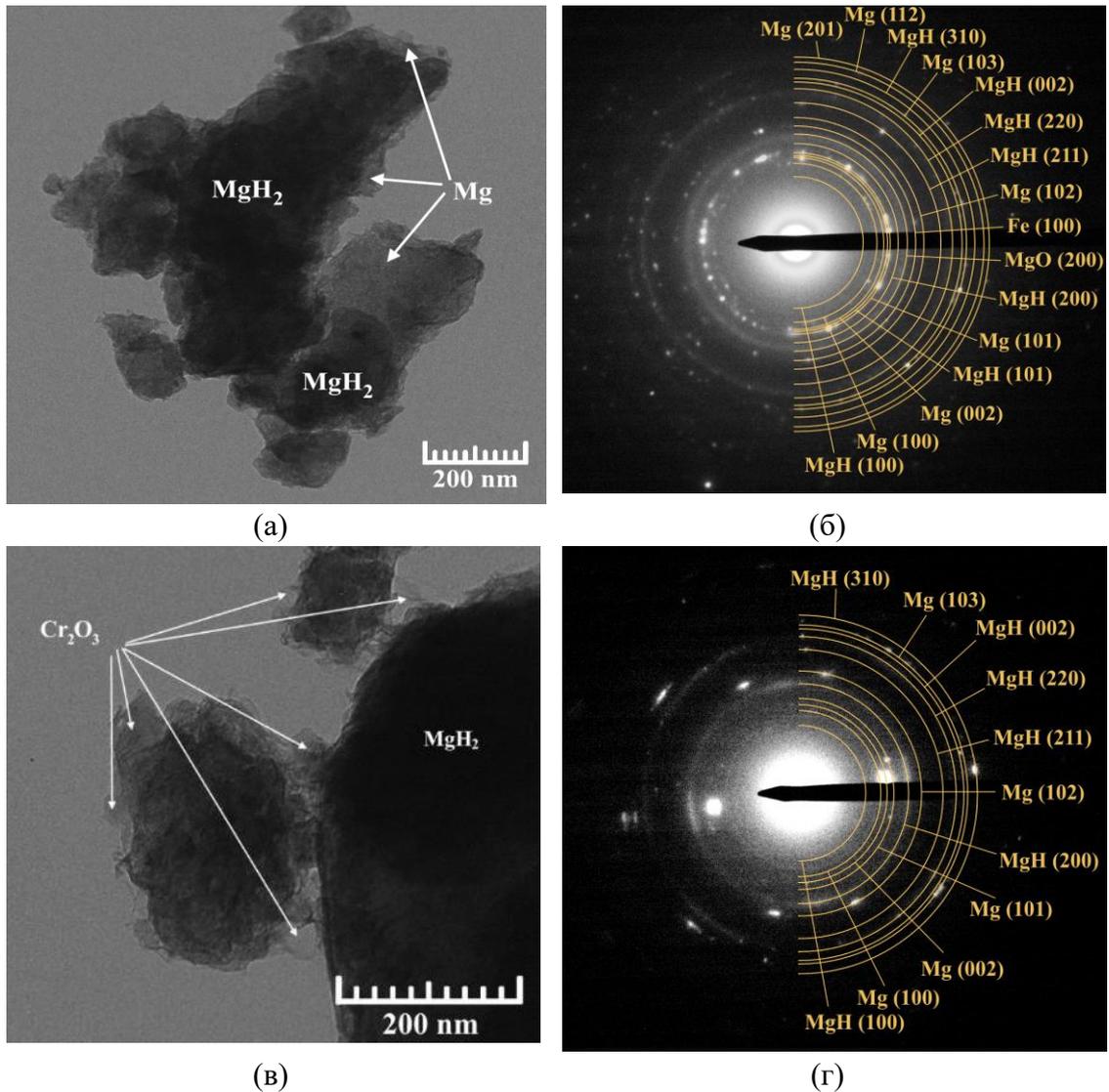


Рисунок 3.12 – ПЭМ изображение а) измельченного  $MgH_2$  и в) композита  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), с соответствующими SAED (в и г)

Можно утверждать, что оставшиеся структуры содержат оксид хрома и углеродные соединения, но точный состав этих органических остатков не был определен с помощью рассмотренных методов. Однако наличие наночастиц оксида хрома не было обнаружено методом ПЭМ. ПЭМ-изображения показывают наличие  $MgH_2$ , а также фазы  $Mg$ . На SAED-шаблоне композита  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), (рисунок 3.12 г) видны дифракционные кольца и рефлексы, соответствующие фазе  $MgH_2$  и более выраженной фазе  $Mg$ .

На рисунке 3.13 показаны карты распределения элементов в композите  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), полученного при скорости вращения 900 об./мин и продолжительности синтеза 60 минут. Карты распределения элементов показали, что хром и кислород содержатся на поверхности магния (рисунок 3.13 в, г).

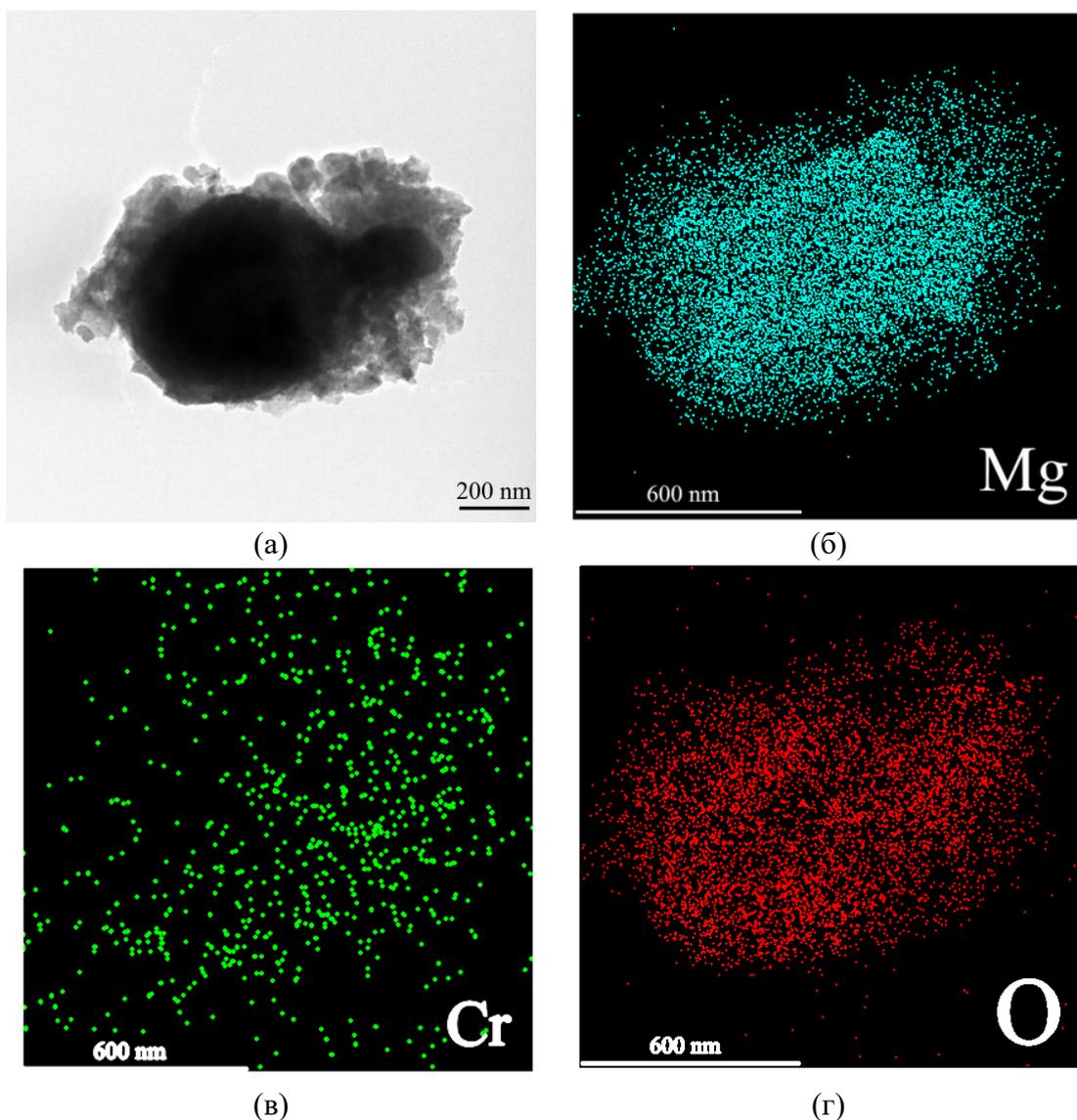


Рисунок 3.13 – а) ПЭМ изображение композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), карты распределения элементов б) Mg, в) Cr, г)O.

Анализ удельной площади поверхности и пористости MIL-101(Cr), чистого  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr) проводился по изотермам адсорбции-десорбции азота при  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  для MIL-101(Cr) и  $150\text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{MgH}_2$  и  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr) (рисунок 3.14).

Из рисунка 3.14 видно, что изотермы адсорбции  $\text{N}_2$  композитами  $\text{MgH}_2$  и  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr) являются обратимыми и не характеризуются наличием петли гистерезиса из-за процесса десорбции. Для чистого порошка  $\text{MgH}_2$  основная адсорбция  $\text{N}_2$  происходит при довольно высоком относительном давлении ( $P/P_0 \approx 1$ ) и практически не наблюдается при низких давлениях, что указывает на мезопористую структуру и малую удельную поверхность частиц  $\text{MgH}_2$ . С другой стороны, для композита  $\text{MgH}_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), основная адсорбция  $\text{N}_2$  на изотермах адсорбции происходит при низком относительном давлении ( $P/P_0 \approx 0,05$ ).

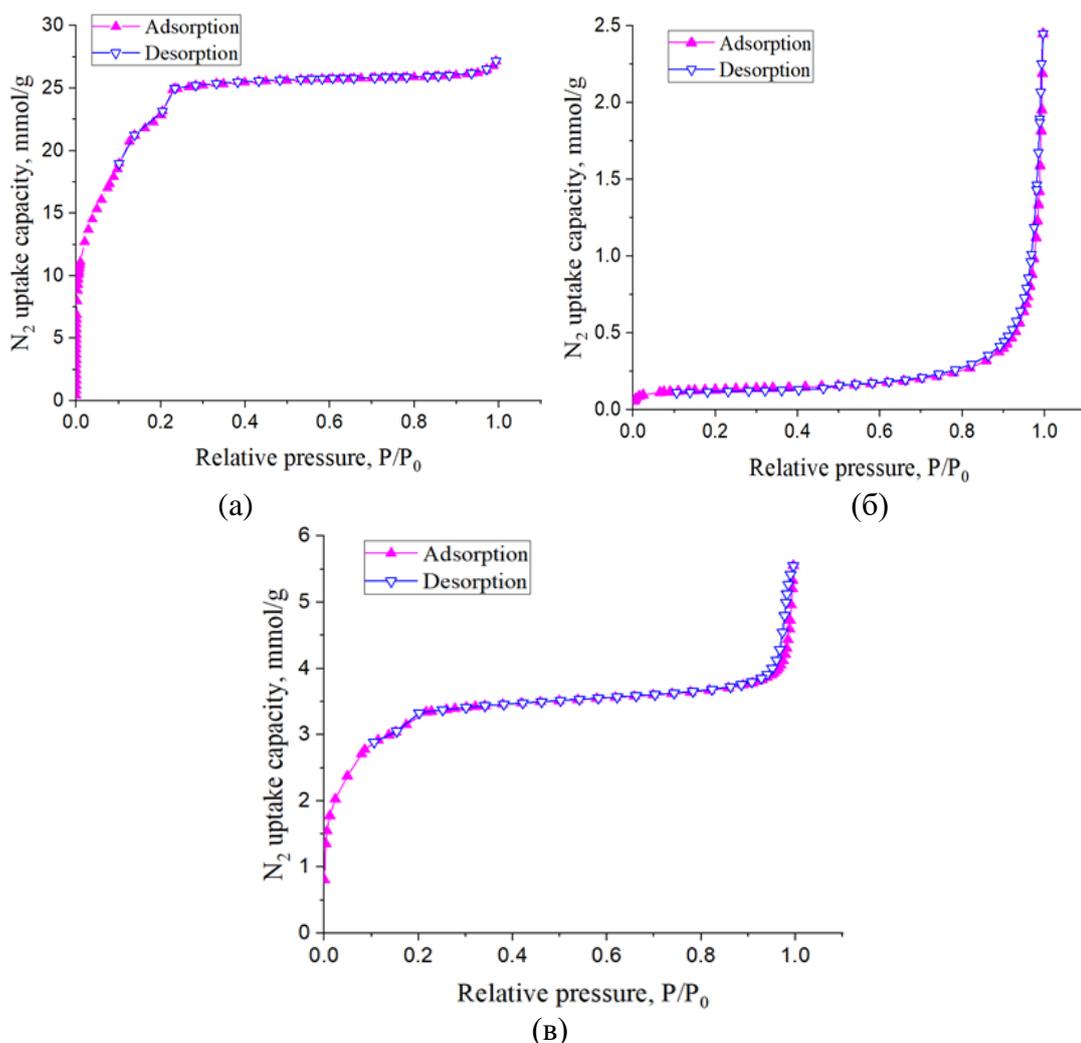


Рисунок 3.14 – Изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  а) MIL-101(Cr), б)  $MgH_2$  и в)  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr) при 200 °C

Удельная площадь поверхности и объем пор чистого порошка  $MgH_2$ , MIL-101(Cr) и композита  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), были рассчитаны по изотермам адсорбции-десорбции  $N_2$  и приведены в таблице 3.4. Кроме того, изотермы адсорбции-десорбции  $N_2$  на композите  $MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr), демонстрируют вторичную ступень адсорбции при 423 К, аналогичную той, что была получена для металлоорганических каркасов MIL-101(Cr), образованных двумя типами микропористых окон [82].

Таблица 3.4 – Результаты анализа удельной площади и пористости

Образец	Температура	УПП $S_{rel}$ (БЕТ), $m^2/g$	Общий объем пор, $cm^3/g$	Средний размер пор, нм
MIL-101(Cr)	6ч, 200 °C	1738,8	0,80	2,2
$MgH_2$	6ч, 200 °C	9	0,08	35,7
$MgH_2$ -5 масс.% MIL-101(Cr)	6ч, 200 °C	247	0,14	4,4

Удельная площадь поверхности и общий объем пор увеличились с 9 до 247 м<sup>2</sup>/г, и с 0,08 до 0,14 см<sup>3</sup>/г, соответственно, при совместном измельчении MIL-101(Cr) с MgH<sub>2</sub>. Таким образом, для композита увеличивается удельная площадь поверхности, а также пористость, что окажет положительное влияние на сорбционные характеристики. Для изучения химического состава поверхности и валентных состояний MgH<sub>2</sub>, MIL-101(Cr) и композита MgH<sub>2</sub>-5 масс.% MIL-101(Cr) была проведена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) (рисунок 3.15).

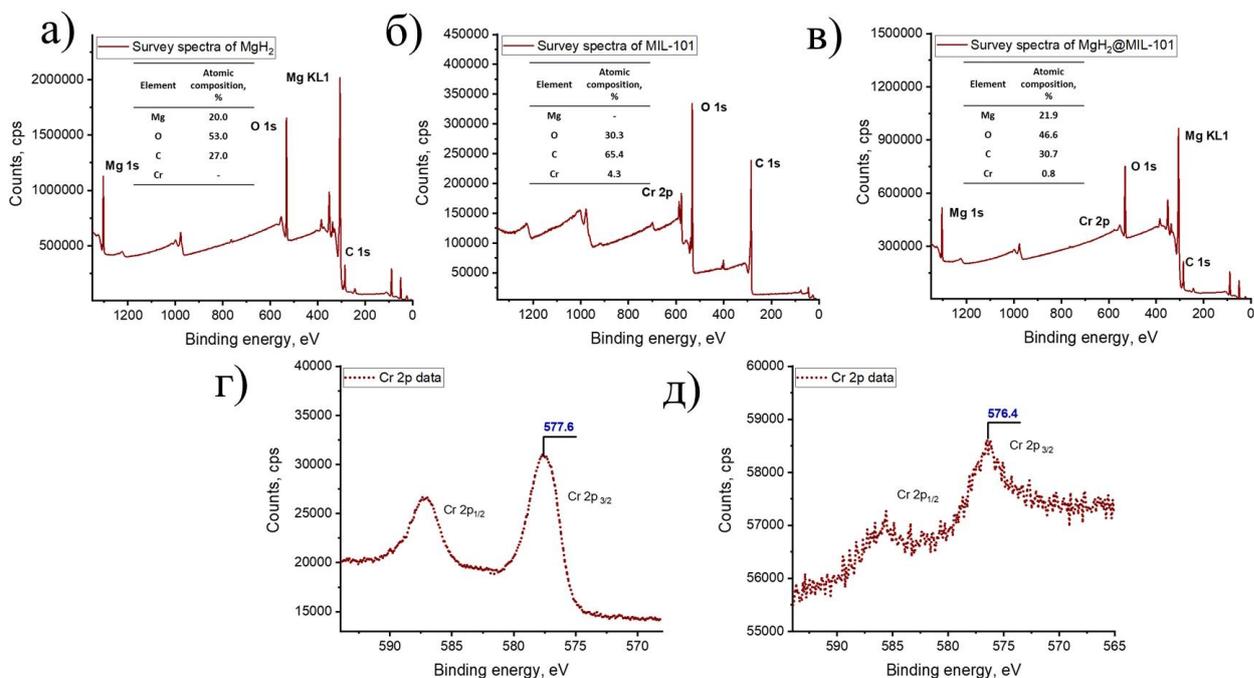


Рисунок 3.15 – РФЭС-анализ а) MgH<sub>2</sub> б), MIL-101(Cr); в) композит MgH<sub>2</sub>-5 wt%MIL-101; рефлексы Cr-2p для г) MIL-101(Cr) и д) MgH<sub>2</sub>-5 wt%MIL-101(Cr)

Спектры MgH<sub>2</sub> и MIL-101(Cr) имеют отчетливые пики Mg ~20% и Cr ~4,3%, соответственно (рисунок 3.15 а, б). Положение пика Cr 2p<sub>3/2</sub> на спектре высокого разрешения MIL-101(Cr) составляет 577,6 эВ, отнесенное к Cr 3+, что хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами для MIL-101 (рисунок 3.15 г). После механохимического синтеза, Cr также был обнаружен на поверхности MgH<sub>2</sub>-5 масс.% MIL-101(Cr), ~0,8% (рисунок 3.15 в). Соответствующий пик высокого разрешения демонстрирует сдвиг ~1,2 эВ в сторону менее окислительного состояния Cr, что можно объяснить разложением структуры МОКС MIL-101(Cr) и частичным снижением степени окисления Cr. Эта корреляция согласуется с отсутствием сигналов MIL-101 в результатах рентгеновской дифракции. Для исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния (рисунок 3.16) были проведены механохимический синтез MgH<sub>2</sub>-20 масс.%MIL-101(Cr) при скорости вращения барабана 900 об./мин и продолжительности 60 минут, а также просто перемешивание в ступке MgH<sub>2</sub>-20 масс.%MIL-101(Cr).

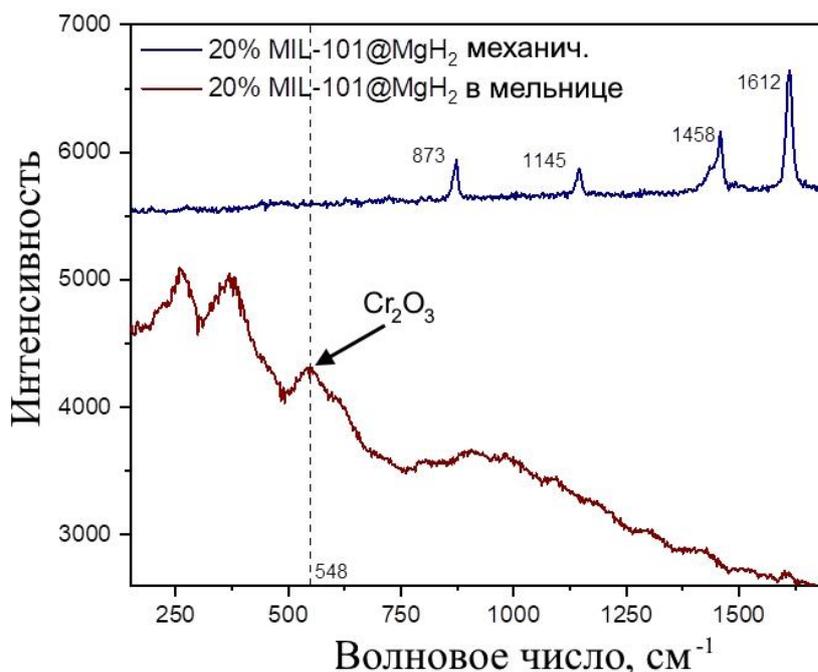


Рисунок 3.16 – Спектры комбинационного рассеяния композита и механической смеси

Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния показывают характерные сигналы MIL-101(Cr) на  $\text{MgH}_2$ –20 масс.% MIL-101(Cr). Для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при механохимическом перемешивании характерных сигналов не наблюдается, что свидетельствует о том, что MIL-101 не разрушается. После механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице появляется сигнал при  $548 \text{ см}^{-1}$ , характерный для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Из этого можно сделать вывод о том, что в процессе механохимического синтеза композита на основе  $\text{MgH}_2$  и MIL-101(Cr), МОКС MIL-101(Cr) разрушаются, образуют оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и осаждаются на поверхности более крупных частиц  $\text{MgH}_2$ . Т.е. в результате механохимического синтеза МОКС MIL-101 (Cr) и  $\text{MgH}_2$  получается композит  $\text{MgH}_2$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, с использованием планетарной шаровой мельницы был механически активирован порошок магния, после чего был получен порошок гидроксида магния  $\text{MgH}_2$ . Были определены параметры механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице для получения композита, такие как скорость вращения барабанов 900 об./мин и продолжительность 60 минут. Комплексный анализ показывает, что в результате совместной механохимической обработки  $\text{MgH}_2$  и МОКС MIL-101(Cr) происходит разрушение МОКС MIL-101(Cr), частицы Cr являющиеся металлическими центрами образуют оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и осаждаются на поверхности более крупных частиц  $\text{MgH}_2$ . Формируется градиентная структура, имеющая оболочку из обломков металлоорганического каркаса и частиц  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  окружающее ядро магния. Полученный композит можно называть  $\text{MgH}_2$ – $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

На основании предположения что получившаяся структура «ядро-оболочка» может повлиять на снижение температуры десорбции, что в свою очередь положительно влияет на

энергию активации диссоциации  $\text{MgH}_2$ , была проведена термостимулированная десорбция водорода из гидрида магния  $\text{MgH}_2$ , измельченного  $\text{MgH}_2$  и синтезированных композитов  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в результате механохимического синтеза в планетарной шаровой мельнице при разных скоростях вращения и одинаковой продолжительности 60 минут (рисунок 3.17а).

Для оценки температуры выхода водорода из гидрида магния и полученных композитов  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при разной частоте вращения барабанов, на рисунке 3.17а показаны полученные кривые термостимулированной десорбции для образцов при нагреве со скоростью  $6^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Для правильности сравнения полученных композитов с гидридом магния, полученный порошок  $\text{MgH}_2$  был измельчен до сопоставимых размеров частиц композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

По результатам термостимулированной десорбции, можно сделать вывод что осажденные частицы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности  $\text{MgH}_2$  приводят к снижению пиковой температуры выхода водорода. Температура выхода для неизмельчённого и измельченного гидрида магния  $\text{MgH}_2$  составляет  $447^\circ\text{C}$  и  $445^\circ\text{C}$  и в обоих случаях гораздо выше, чем у любого из полученных композитов. Композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  полученный при скорости вращения барабанов 900 об./мин имеет самую низкую пиковую температуру десорбции водорода  $305^\circ\text{C}$ . Увеличение скорости вращения барабанов до 1100 об./мин. приводит к незначительному повышению пиковой температуры до  $308^\circ\text{C}$ . Композиты  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  синтезированные при частотах 600 и 750 об./мин имеют пиковую температуру выхода водорода 330 и  $318^\circ\text{C}$ , соответственно. С точки зрения повышения десорбционных характеристик скорость вращения 900 об./мин является оптимальной, дальнейшее увеличение скорости не оказывает заметного влияния на температуру выхода водорода.

С уменьшением времени синтеза до 30 минут при 900 об./мин, температура выхода водорода возрастает, вероятно не успевают разрушиться частицы металлоорганического каркаса MIL-101(Cr) и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  равномерно не распределяется на поверхности частиц гидрида магния  $\text{MgH}_2$ .

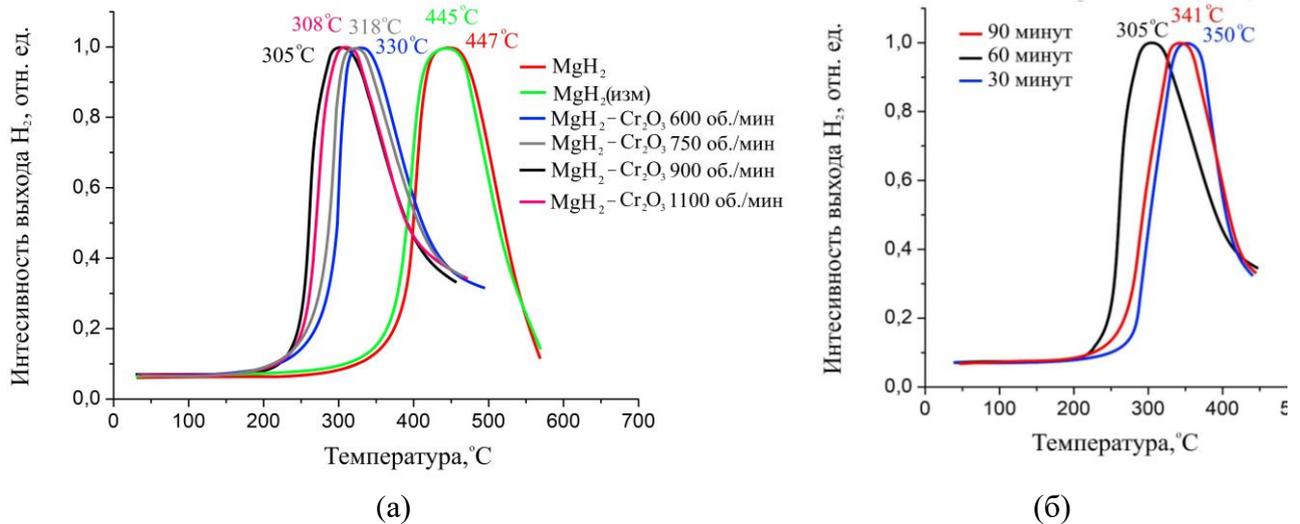


Рисунок 3.17 – а) зависимость выхода водорода от температуры для  $\text{MgH}_2$  и композитов  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  полученные при разной частоте вращения и б) зависимость выхода водорода от температуры для композитов  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ , полученных путем измельчения при 900 об./мин при продолжительности 30, 60 и 90 минут

Таким образом, только лишь уменьшение размера частиц в результате механохимического воздействия не оказывает значительного влияния на десорбционные свойства композита, а основной вклад в сдвиг пика выхода водорода в низкотемпературную область вносит именно распределение частиц  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на поверхности более крупных частиц гидрида магния  $\text{MgH}_2$ .

Для определения энергии диссоциации гидрида магния из полученного композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  спектры термостимулированной десорбции при разных скоростях нагрева были проанализированы методом Киссинджера [60]. Энергия активации диссоциации материала  $E_d$  рассчитывается по формуле 3.1:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = A - \frac{E_d}{RT_p} \quad (3.1)$$

где  $A$  – угловой коэффициент,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\beta$  – скорость нагрева,  $T_p$  – температура пика выхода водорода.

Для расчета данных зависимостей были экспериментально получены кривые термостимулированной десорбции для гидрида магния  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  полученного при 900 об./мин и продолжительности 60 минут. Выбранные скорости нагрева 4, 6 и 8 °C/мин, являются наиболее используемые при данном способе анализа. На рисунке 3.18 показаны кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева для гидрида магния  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ .

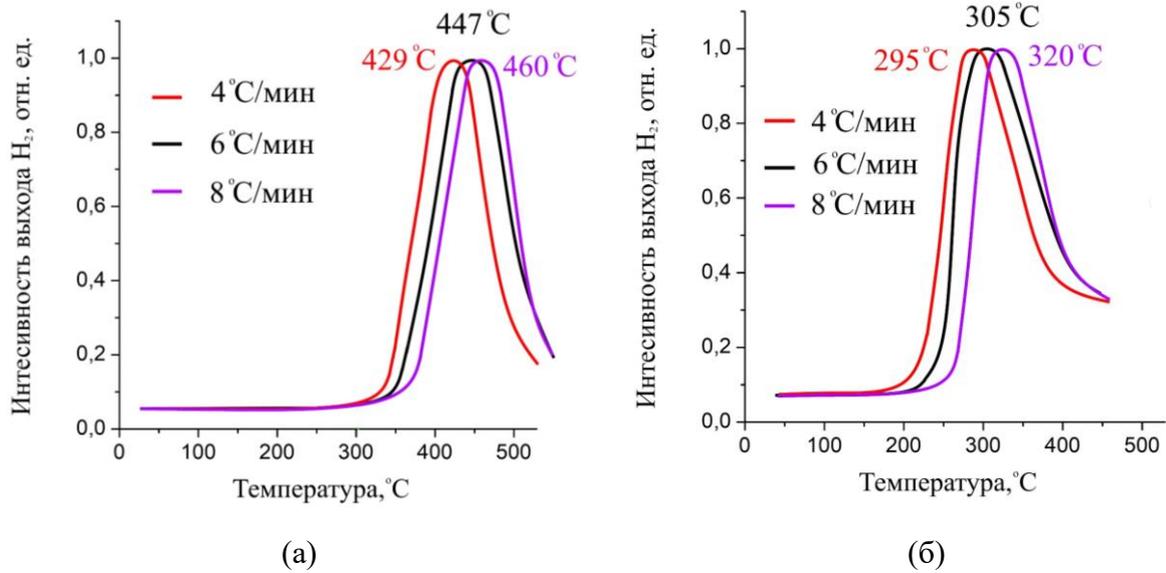


Рисунок 3.18 – Кривые термостимулированной десорбции при разной скорости нагрева  
а)  $\text{MgH}_2$  и б) композит  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$

В таблице 3.5, представлены результаты расчета параметров определения энергии диссоциации для измельченного гидрида магния  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  по формуле (2).

Таблица 3.5 – Расчёт углового коэффициента прямой

№	Образец	$\beta$ , К/мин	$T_p$ , °C	$T_p$ , К	$\ln \frac{\beta}{T_p^2}$	$\frac{1000}{T_p}$ , 1/К	A, угловой коэффициент
1	$\text{MgH}_2$	4	429	702	-12,11	1,424	-20,216
2		6	445	718	-11,37	1,393	
3		8	460	733	-10,93	1,365	
4	$\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$	4	296	569	-11,14	1,751	-14,199
5		6	305	578	-10,93	1,732	
6		8	320	593	-10,31	1,686	

На рисунке 3.19 показаны графики зависимости  $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$  от  $\frac{1}{T_p}$  и значения энергии диссоциации для чистого  $\text{MgH}_2$  и композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ .

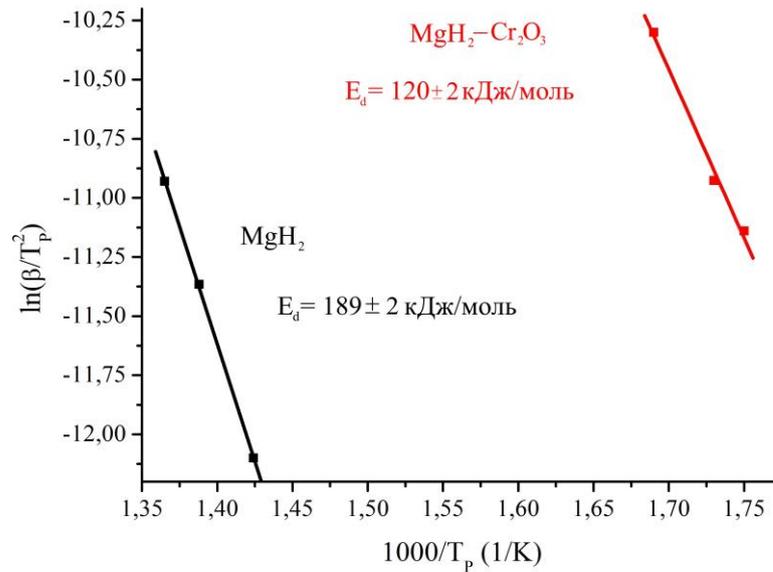


Рисунок 3.19 – График зависимостей  $\ln \frac{\beta}{T_p^2}$  от  $\frac{1}{T_p}$  для гидрида магния  $MgH_2$  и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$

В таблице 3.6 представлены данные и результаты расчета энергии активации диссоциации по формуле (2) в  $MgH_2$  и в композите  $MgH_2-Cr_2O_3$ .

Таблица 3.6 – Расчет энергии активации диссоциации

№	Образец	$T_p$ , °C	$T_p$ , К	$E_d$ , кДж/моль	$E_d$ средняя, кДж/моль
1	$MgH_2$	429	702	188,5	189
2		445	718	188,9	
3		460	733	189,7	
4	$MgH_2-Cr_2O_3$	296	569	119,6	120
5		305	578	120,6	
6		320	593	12,1	

По результатам из таблицы 3.6 видно, что средняя энергия активации диссоциации для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  составляет  $120 \pm 2$  кДж/моль, что на 36% меньше чем у гидрида магния  $MgH_2$   $189 \pm 2$  кДж/моль. Таким образом, добавление оксид хрома к гидриду магния  $MgH_2$  существенно снижает его энергию активации диссоциации, вероятно за счет формирования особой морфологии «ядро-оболочка» в которой частицы  $Cr_2O_3$  распределены на поверхности частиц гидрида магния  $MgH_2$ .

Гидрид магния  $MgH_2$  и композит  $MgH_2-Cr_2O_3$  были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рисунке 3.20 представлены сравнительные результаты для гидрида магния  $MgH_2$  и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ .

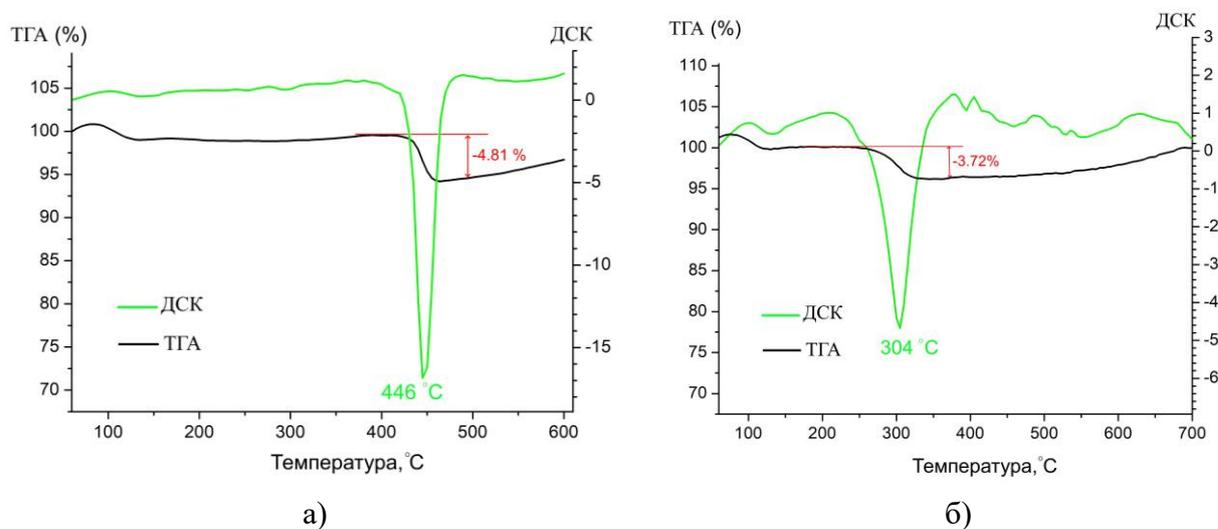


Рисунок 3.20 – Результаты ТГ и ДСК анализа для гидрида магния  $MgH_2$  (а) и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  (б)

При дифференциальной сканирующей калориметрии для гидрида магния  $MgH_2$  наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода. Пиковая температура десорбции из гидрида магния  $MgH_2$  составляет 446 °C при скорости нагрева 10 °C/мин. Для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при дифференциальной сканирующей калориметрии также наблюдается один широкий эндотермический пик, который соответствует выделению водорода. Пиковая температура десорбции водорода из композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при скорости нагрева 10 °C/мин составляет 304 °C. Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии хорошо согласуются с результатами термостимулированной десорбции.

Исходя из результатов дифференциальной сканирующей калориметрии можно сделать вывод о том, совместная механохимическая обработка 5 масс.% МОКС MIL-101 (Cr) и гидрида магния  $MgH_2$  приводит к снижению температуры выхода водорода и, как следствие снижению энергии активации диссоциации гидрида  $MgH_2$  в результате осаждения  $Cr_2O_3$  на его поверхности.

### 3.2 Характеристика водородных свойств $MgH_2$ и композита $MgH_2-Cr_2O_3$

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. Дифрактограммы регистрировались в течение минуты с интервалом 6 °C. Анализ изменения фазового состава композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при термостимулированной десорбции водорода в атмосфере аргона осуществлялся в режиме *in situ* методом рентгеновской дифракции (рисунок 3.21 а). При

линейном нагреве со скоростью 6 °С/мин в диапазоне углов 38,5-50 (2 $\theta$ ) наблюдаются рефлексы  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> с тетрагональной решеткой типа рутила, ГПУ Mg и слабое отражение MgO с ГЦК решеткой. Снижение интенсивности (111)  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> начинается при температуре ~ 277 °С, а при 307-327 °С рефлекс полностью исчезает, что указывает на полное разложение MgH<sub>2</sub>. С ростом температуры наблюдается небольшое смещение рефлексов  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> в сторону меньших углов 2 $\theta$ . Объемная доля фазы MgO не изменяется.

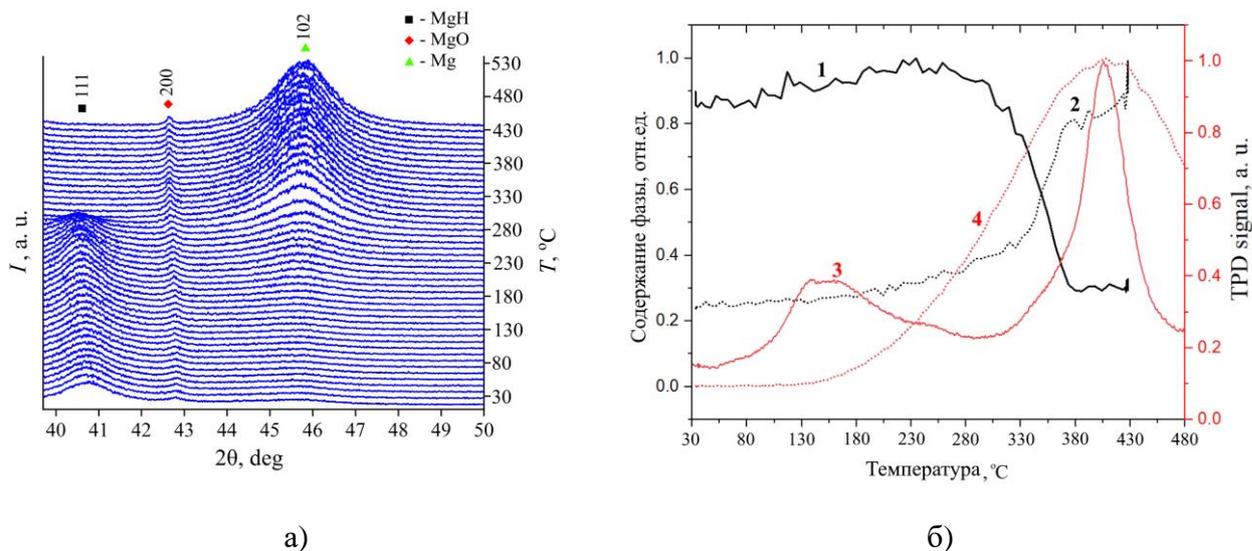


Рисунок 3.21 – Дифракционные картины *in situ* PCA а) композит MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б) график фазового перехода с нормированными спектрами температурно-программированной десорбции; 1 - фаза MgH<sub>2</sub>; 2 - фаза Mg; 3 - спектры температурно-программированной десорбции H<sub>2</sub> для композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4 - спектры температурно-программированной десорбции H<sub>2</sub> для MgH<sub>2</sub>

Из рисунка 3.21 (б) видно, что доля гидридной фазы уменьшается на 75% в температурном диапазоне от 277 до 377 °С. Увеличение объемной доли Mg (рисунок 3.21 б-2) хорошо коррелирует с относительным выходом водорода из MgH<sub>2</sub> при температурно-программированной десорбции (рисунок 3.21 б-4). Для композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются два максимума выделения водорода: первый - низкой интенсивности в диапазоне температур 77-207 °С, второй - высокой интенсивности в диапазоне температур 277-457 °С, совпадающий с максимумом десорбции водорода из MgH<sub>2</sub> (рисунок 3.21 б-3 и б-4). При этом форма первого и второго пиков термодесорбции существенно отличается, что свидетельствует о разной кинетике. Первый максимум выделения водорода для композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> находится в области, в которой разложения гидридов магния еще не происходит. Это вероятно происходит за счет формирования в результате механохимического синтеза особой морфологии «ядро-оболочка» в которой частицы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> распределены на поверхности частиц гидрида магния MgH<sub>2</sub>.

сохранением структуры МОКС в композите, за счет чего он обладает большей площадью поверхности и способен адсорбировать молекулы водорода.

На рисунке 3.22 (а) и (б) представлены кривые процесса десорбции для  $\text{MgH}_2$  и  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , полученные при температурах 255, 320, 350, 380 °С. Результаты показывают, что композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  имеет более высокую скорость десорбции. Композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  может десорбировать 5,7 весовых %  $\text{H}_2$  за 30 минут при 380 °С и 4,5 масс.%  $\text{H}_2$  за 100 минут при 255 °С. В то же время чистый  $\text{MgH}_2$  десорбирует 0,4 масс.%  $\text{H}_2$  при 255 °С. Для дальнейшей оценки улучшенной кинетики сорбции и десорбции композитов  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , была рассчитана энергия активации сорбции ( $E_a$ ) и десорбции ( $E_d$ ) на основе модели Джонсона-Меля-Аврами-Колмогорова (ЖМАК) описывающей процесс фазового перехода при постоянной температуре в процессах сорбции и десорбции водорода. Уравнение ЖМАК, основанное на механизме «зародышеобразования и роста», позволяет хорошо описать кинетику процессов сорбции/десорбции  $\text{MgH}_2$ .

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = n \ln k + n \ln t \quad (3.2)$$

Где  $k$  - константа скорости реакции,  $n$  - экспонента Аврами порядка реакции,  $\alpha$  - доля, преобразованная в момент времени  $t$ .

Для композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  энергия активации десорбции составила 98 кДж/моль, что на 30% ниже значения, полученного для  $\text{MgH}_2$  (140 кДж/моль), что так же говорит о положительном эффекте совместной механохимической обработке MIL-101(Cr) и  $\text{MgH}_2$ .

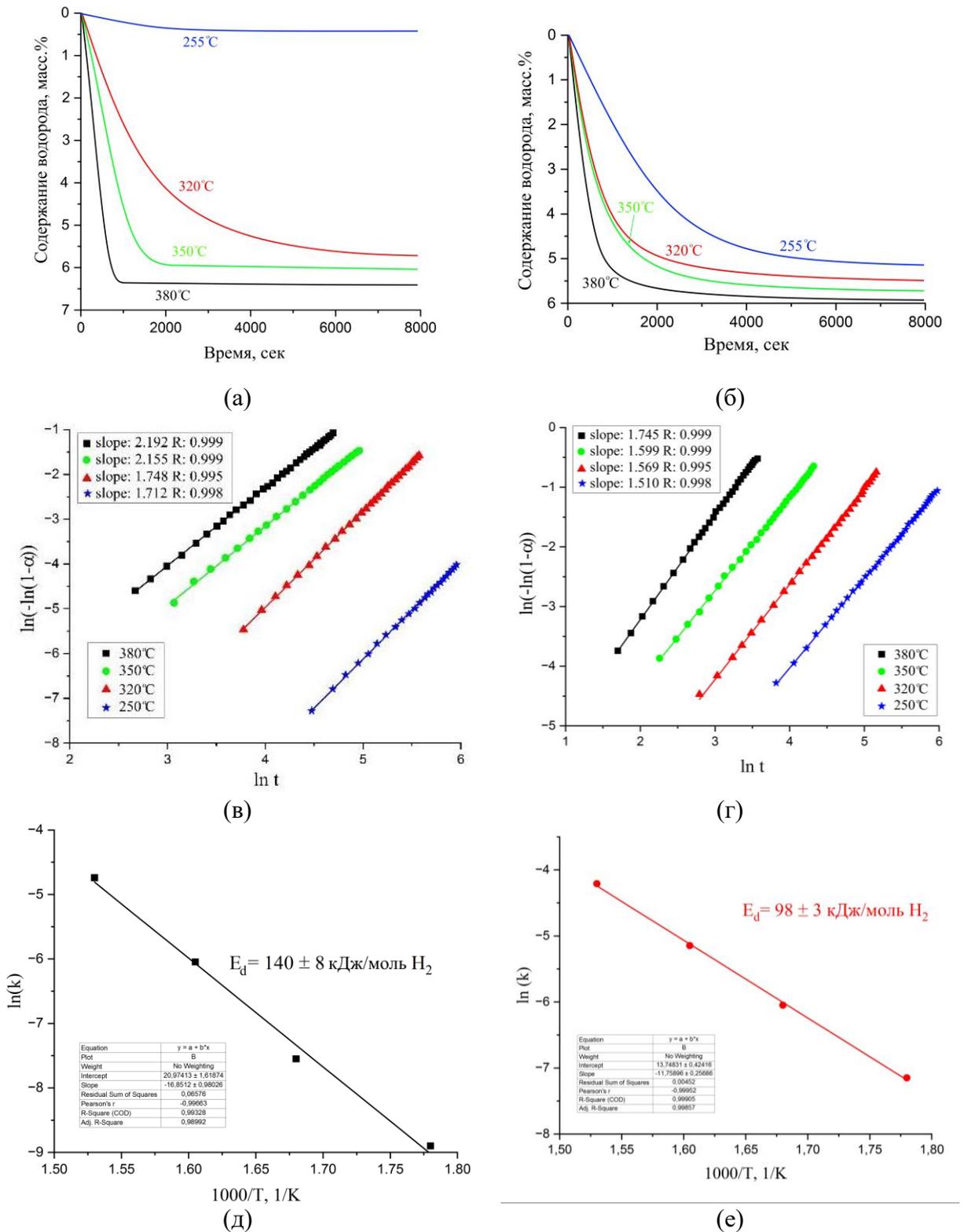
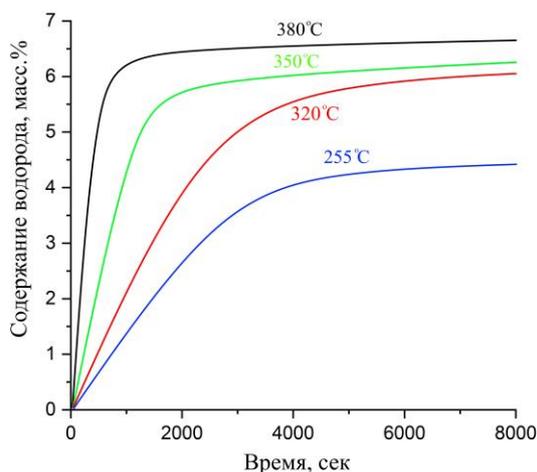
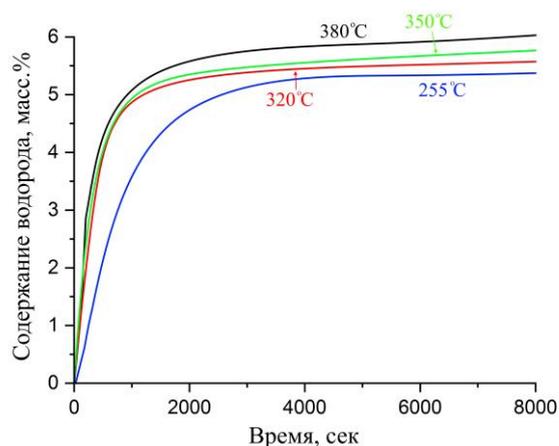


Рисунок 3.22 – Кривые десорбции водорода магнием (а) и композитом (б); соответствующие им зависимости по модели ЖМАК для магния(в) и для композита (г); и графики отношения  $\ln(k)$  к  $1000/T$  для магния (д) и композита (е).

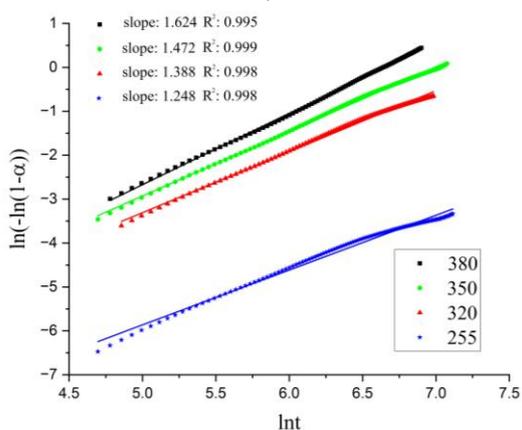
На рисунке 3.23 (а) и (б) представлены профили сорбции дегидрированного  $\text{MgH}_2$  и дегидрированного композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , испытанных при 255, 320, 350, 380°C под давлением  $\text{H}_2$  30 бар.



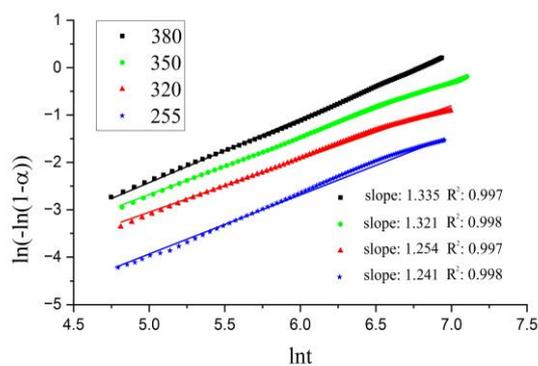
а)



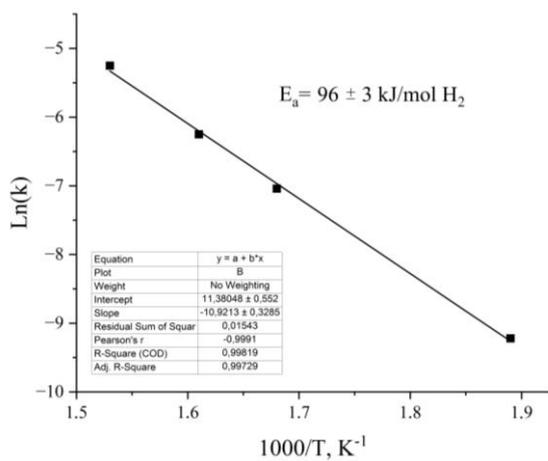
б)



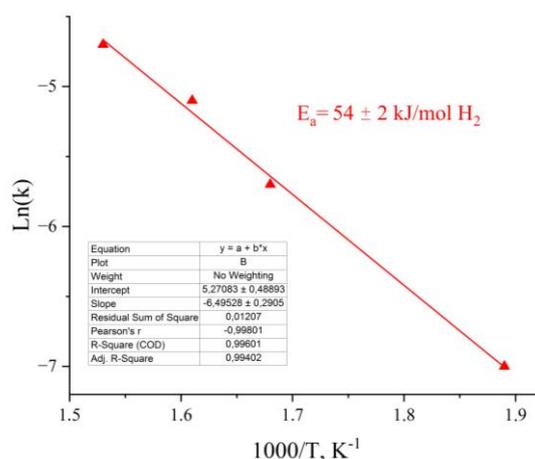
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.23 – Кривые сорбции водорода дегидрированного  $\text{MgH}_2$  (а) и дегидрированного композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (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)

Результаты показывают, что композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  имеет высокую скорость сорбции. Дегидрированный чистый порошок  $\text{MgH}_2$  сорбирует 6,6 масс.%  $\text{H}_2$  за 20 минут при температуре 380 °С, и при снижении температуры в реакционной камере его способность к поглощению

водорода снижается. Дегидрированный композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  может сорбировать 5,8 масс.%  $\text{H}_2$  за 30 минут при 380 °С и 5 масс.%  $\text{H}_2$  за 60 минут при 255 °С. В то же время скорость сорбции водорода дегидрированного  $\text{MgH}_2$  уменьшается с понижением температуры и при 255°С количество сорбированного водорода составляет менее 1 масс.%. В отличие от этого, скорость гидрирования дегидрированного композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , не уменьшается с понижением температуры, демонстрируя улучшенную кинетику сорбции по сравнению с дегидрированным  $\text{MgH}_2$ . На рисунке 3.23 (в) и (г) представлены графики JMAK для процесса сорбции дегидрированных  $\text{MgH}_2$  и  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при 380, 350, 320, 255 °С. Реакционная доля, использованная в данном исследовании, составляла  $0,02 < \alpha < 0,8$ .

В общем случае на порядок реакции  $n$  могут влиять лимитирующий процесс, размерность роста и поведение гидридных зародышей. Значения  $n$  для гидрирования находятся в диапазоне от 1 до 1,5, что указывает на то, что реакция гидрирования образца протекает по диффузионно-контролируемому механизму [44, 45]. Джеон [46] наблюдал, что атомы водорода быстро зарождаются и накапливаются вдоль дефектов, образуя слой гидроксида металла в одном измерении, за которым следует последующий рост и утолщение от металлического ядра. При наводороживании структурные дефекты действуют как центры зародышеобразования. Значения энергии активации сорбции ( $E_a$ ) для дегидрированного композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  составляют 54 кДж/моль, что значительно ниже, чем 96 кДж/моль для дегидрированного  $\text{MgH}_2$ . Значительное снижение энергии активации указывает на более низкие энергетические барьеры поглощения водорода для композитов, что объясняет превосходную кинетику гидрирования образцов  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при относительно низких температурах.

Таким образом для механохимического синтеза композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  в планетарной шаровой мельнице были подобраны параметры: массовое соотношение шаров к порошку 20:1, продолжительность 60 минут, скорость вращения 900 об./мин. Показано, что структура композита представляет собой «ядро-оболочку», в котором наноразмерные частицы хрома и обломков металлоорганического каркаса равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц гидроксида магния. Установлено, что энергия активации диссоциации для композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  на 36 % меньше, чем для чистого гидроксида магния и составляет  $(120 \pm 2)$  кДж/моль. Определены энергии сорбции и десорбции композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  которые составляют  $(54 \pm 3)$  кДж/моль и  $(98 \pm 3)$  кДж/моль, соответственно.

## Глава 4 Характеристики взаимодействия с водородом и эволюция дефектной структуры композита MgH<sub>2</sub>-CrO при гидрировании/дегидрировании

### 4.1 Теоретические расчеты из первых принципов структурной устойчивости систем MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>-O, MgH<sub>2</sub>-Cr, MgH<sub>2</sub>-CrO

В работе была рассмотрена суперячейка гидроксида магния и систем MgH<sub>2</sub>-O, MgH<sub>2</sub>-Cr, MgH<sub>2</sub>-CrO размером 2×2×4. Поверхность моделировалась пленкой, состоящей из 32 атомов Mg и 64 атомов H. Параметры решетки Mg<sub>32</sub>H<sub>64</sub> равны  $a = 4,497 \text{ \AA}$  и  $c = 3,003 \text{ \AA}$ , что соответствует экспериментальным данным. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными. Толщина вакуумного слоя была установлена равной  $\sim 13,5 \text{ \AA}$ . Атомы хрома и кислорода были размещены только на одной поверхности этой пленки. Для осаждения атомов кислорода и хрома на поверхность (001) гидроксида магния были выбраны 3 возможных симметричных неэквивалентных положения: положение bridge между атомами H (bridge(H)), положение bridge между атомами Mg (bridge(Mg)) и верхнее положение top (рисунок 4.1). В рассмотренном случае расстояние между атомами Cr или O в соседних суперячейках составляет  $\sim 9 \text{ \AA}$ , и взаимодействие между ними пренебрежимо мало. Это позволяет рассматривать взаимодействие одного атома Cr и O с ближайшими атомами водорода и магния на рассматриваемой поверхности. Атомы хрома и кислорода сначала были помещены на поверхность по отдельности, а затем было исследовано их совместное действие. Релаксация рассматриваемой поверхности проводилась вплоть до четвертого атомного слоя и считалась завершённой, когда силы, действующие на атомы, становились меньше 2,5 МэВ/Å. Для удобства обсуждения атомы водорода, которые были удалены с поверхности после адсорбции атомов Cr и O, пронумерованы на рисунке 4.1. На каждой итерации самосогласования собственные значения гамильтониана рассчитывались по сетке k-точек 8×8×3, а максимальная энергия обрезания плоских волн была установлена равной 700 эВ.

Для анализа структурной стабильности систем MgH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub>-O, MgH<sub>2</sub>-Cr, MgH<sub>2</sub>-CrO были рассчитаны энергии связи водорода ( $E_H$ ), хрома и кислорода ( $E_b$ ):

$$E_H = E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z} - Cr_xO_y) + \frac{z}{2} \cdot E_{tot}(H_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64} - Cr_xO_y)$$

$$E_b = E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z}) + \frac{x}{2} \cdot E_{tot}(Cr_2) + \frac{y}{2} \cdot E_{tot}(O_2) - E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z} - Cr_xO_y).$$

Здесь  $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z}-Cr_xO_y)$ ,  $E_{tot}(Mg_{32}H_{64}-Cr_xO_y)$  и  $E_{tot}(Mg_{32}H_{64-z})$  – полные энергии пленок Mg<sub>32</sub>H<sub>64-z</sub> and Mg<sub>32</sub>H<sub>64</sub> с  $x$  атомами Cr и  $y$  атомами O, адсорбированными на их поверхности ( $x$  или  $y$  равно 1 или 0), и пленки чистого Mg<sub>32</sub>H<sub>64-z</sub>,  $z$  – количество удаленных атомов водорода в суперячейках Mg<sub>32</sub>H<sub>64-z}-Cr<sub>x</sub>O<sub>y</sub> и Mg<sub>32</sub>H<sub>64-z</sub> ( $z$  равно 2, 1 или 0),  $E_{tot}(Cr_2)$  – полная энергия чистого</sub>

хрома (полная энергия 2 атомов Cr в элементарной ячейке ОЦК);  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2)$  и  $E_{\text{tot}}(\text{O}_2)$  – это полные энергии молекул водорода и кислорода соответственно.

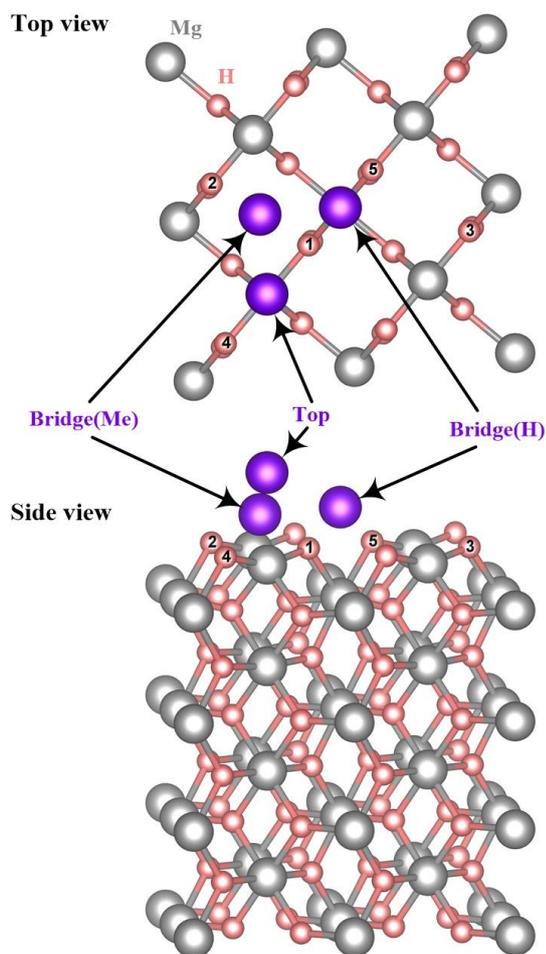


Рисунок 4.1 – Вид сверху и сбоку пленки  $\text{MgH}_2$  с атомом Cr или O, адсорбированным на поверхности. Положения адсорбции атома Cr или O отмечены фиолетовым цветом. Серым и розовым цветом отмечены атомы магния и водорода соответственно

Атомы кислорода и хрома были адсорбированы во всех неэквивалентных положениях (отмеченных фиолетовым цветом на рисунке 4.1) на поверхности пленки  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64}$ . Рассчитанные энергии связи хрома и кислорода ( $E_b$ ) представлены в таблице 4.1. Энергия связи атома O положительна, а энергия связи атома Cr отрицательна в каждом рассмотренном положении. Отрицательное значение энергии связи указывает на то, что отдельным атомам хрома энергетически невыгодно находиться на поверхности гидрида магния. Однако при совместном расположении атомов O и Cr кислород стабилизирует хром, о чем свидетельствуют положительные значения энергии связи комплекса хром-кислород с поверхностью гидрида магния. Обнаружено, что положение top нестабильно для кислорода: атом перемещается в ближайшее положение атома H в результате релаксации поверхности (далее по тексту отмечено как положение sub(H)), замещая атом H и выталкивая его, помещая над собой.

Таблица 4.1 – Результат расчетов энергии связи в системе  $Mg_{32}H_{64}-Cr_xO_y$ 

Система	Позиция	$E_b$ , эВ
$Mg_{32}H_{64}-O$	bridge(H)	1,874
	bridge(Mg)	1,965
	top* (sub(H))	4,777
$Mg_{32}H_{64}-Cr$	bridge(H)	-5,650
	bridge(Mg)	-5,292
	top	-7,404
$Mg_{32}H_{64}-CrO$	O in sub(H) and Cr in bridge(Mg)	1,272
	O above Cr in bridge(Mg)	1,885

На основании результатов расчетов энергии связи для изучения энергий связи водорода на поверхности системы  $Mg_{32}H_{64}-Cr_xO$  были выбраны sub(H) и bridge(Mg) положения для кислорода и хрома соответственно. Кроме того, было обнаружено, что, когда атом хрома находится в положении bridge(Mg), а атом кислорода не находится в положении sub(H), энергетически наиболее выгодно для атома кислорода адсорбироваться в положении над атомом хрома. Результаты расчета энергии связи водорода представлены в таблице 4.2. На чистой поверхности  $MgH_2$  длина связи между атомами магния и водорода составляет  $\sim 1,94 \text{ \AA}$ . Удаление атома водорода 1 с поверхности  $MgH_2$  приводит к образованию области с низкой электронной плотностью (ниже  $0,01 \text{ электрон/\AA}^3$ ) на месте отсутствия атома водорода, но не приводит к значительной релаксации системы. При удалении второго атома водорода максимальная длина связи между атомами магния и водорода составила  $2,05 \text{ \AA}$  за счет того, что атомы магния стремятся друг к другу, тем самым компенсируя влияние пустот, образовавшихся за счет десорбции атомов водорода.

В ходе релаксации было обнаружено, что атом кислорода покидает положение top и занимает положение ближайшего к нему атома водорода, замещая его (положение sub(H)), перемещая водород над собой. Такая конфигурация оказывается энергетически наиболее выгодной. При этом, длина связи между атомами кислорода и водорода составляет  $0,98 \text{ \AA}$ , формирование этой связи приводит к ослаблению связей между атомами магния и водорода вблизи кислорода (длина связи между ними составляет  $2,02 \text{ \AA}$ ). Несмотря на то, что вытолкнутый атом водорода 1 кажется слабосвязанным, результаты расчетов энергии связи показали, что это

не так. Из рисунка 4.2 видно, что атомы кислорода и водорода окружены общей зеленой изоповерхностью с высокой электронной плотностью. Это позволяет предположить, что образуется прочная связь между атомами кислорода и водорода. Атом водорода 1 обладает самой высокой энергией связи, а атом водорода 2 - самой низкой (см. таблицу 4.2). Как только атом водорода 2 удален, атом водорода 1 становится слабо связанным и может покинуть поверхность с низкими затратами энергии, образуя молекулы  $H_2$ .

Таблица 4.2 – Результаты расчетов энергии связи водорода с поверхностью (001) пленки  $Mg_{32}H_{64}$

$Mg_{32}H_{64}$ film	Номер удаленного атома водорода согласно рисунку 4.1	$E_H$ , эВ
clean	1	1,293
	1 и 2	1,501
O in sub(H)	1	2,979
	2	1,248
	4	1,345
	4 и 1	1,036
	2 и 1	0,472
Cr in bridge(Mg)	1	-1,695
	1 и 2	2,173
O in sub(H) and Cr in bridge(Mg)	1	0,657
	1 и 2	1,639
	1 и 3	1,564
	1 и 4	0,543
	1 и 5	0,844
O above Cr in bridge(Mg)	1	0,127
	1 и 2	1,615

Из таблицы 4.2 видно, что энергия адсорбции атомов хрома отрицательна. Тем не менее, энергетически наиболее выгодным положением для атома хрома является положение bridge(Mg). В результате релаксации присутствие хрома, находящийся в этом положении, стягивает на себя два ближайших к нему атома водорода. В результате на рисунке 4.2 наблюдается изоповерхность с высокой электронной плотностью, охватывающая один атом хрома и два ближайших атома водорода. Как следствие, это приводит к сильному ослаблению связей между атомами магния и

водорода. Таким образом, длина связи между хромом и водородом составляет 1,68 Å, а между магнием и водородом - 2,20 Å. Согласно результатам расчетов энергии связи, атом водорода 1 вблизи хрома имеет отрицательную энергию связи. Таким образом, этот атом водорода может легко покинуть поверхность. После удаления атома 1 наблюдается значительная поверхностная релаксация, в результате чего четыре атома водорода притягиваются к адсорбированному атому хрома (рисунок 4.2). Энергия связи атомов водорода 1 и 2 составляет 2,17 эВ, что выше значения энергии связи этих атомов на чистой поверхности. Таким образом, адсорбция хрома в положении bridge(Mg) на поверхности гидрида значительно ослабляет связь ближайших атомов водорода с магнием. Однако после десорбции одного из атомов водорода вблизи хрома связь другого атома водорода заметно укрепляется.

Адсорбция хрома в положении bridge(Mg) вблизи атома кислорода в положении sub(H) приводит к тому, что атом водорода 1, выталкиваемый кислородом, перемещается в положение над атомом Cr. Кроме того, хром притягивает к себе два других атома водорода, уменьшая их взаимодействие с атомами магния (длина связи Mg-H в данном случае составляет 2,02 Å). Этот результат подтверждается распределением электронной плотности вблизи атомов Cr и O (рисунок 4.2): атомы Cr, O и три атома H охвачены зеленой изоповерхностью, которая ограничивает область высокой электронной плотности. Энергия связи атома водорода 1 самая низкая вблизи комплекса хром-кислород (энергия связи этого атома в два раза ниже, чем у атома водорода на чистой поверхности). Удаление этого атома приводит к сильному ослаблению связи атомов водорода 4 и 5 с поверхностью.

Конфигурация, в которой атом кислорода над атомом хрома слабо взаимодействует с поверхностью, характеризуется самой высокой энергией связи атомов Cr и O. В результате релаксации атом хрома притягивает четыре ближайших атома водорода и отталкивает ближайшие атомы магния. Это приводит к образованию общей области высокой электронной плотности для атомов Cr, O и H. Энергия связи атома водорода 1 вблизи хрома в десять раз меньше, чем на поверхности чистого гидрида. Когда атом водорода 1 удаляется, атом кислорода стремится занять эту вакансию. В результате энергия связи атома водорода 2 выше, чем на чистой поверхности.

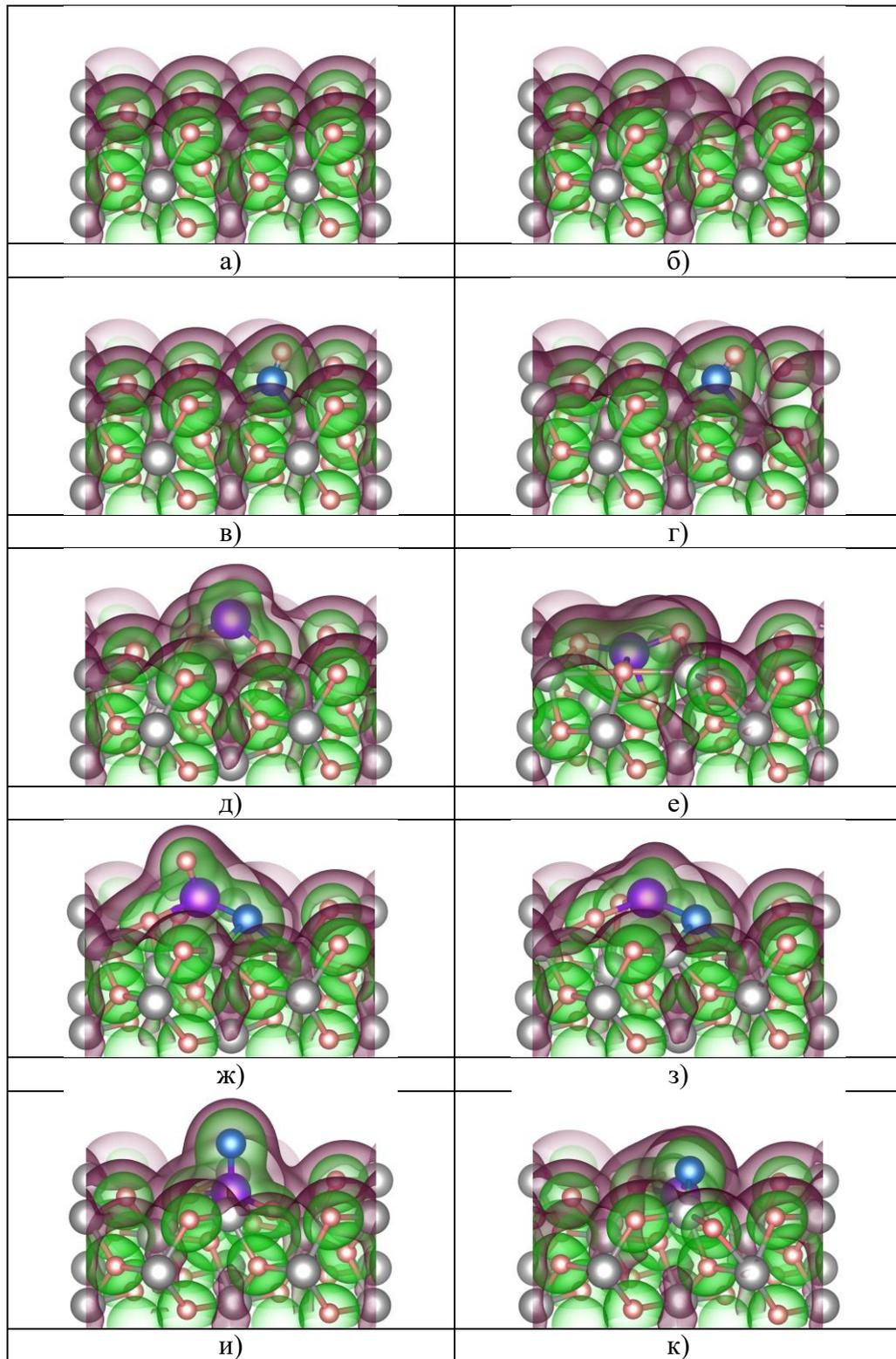


Рисунок 4.2 – Распределение валентной электронной плотности на поверхности чистых  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}$  (а, б) и  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-O}^{\text{sub(H)}}$  (в, г),  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{bridge(Mg)}}$  (д, е),  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{bridge(Mg)O}^{\text{sub(H)}}$  (ж, з) и  $\text{Mg}_{32}\text{H}_{64-z}\text{-Cr}^{\text{bridge(Mg)O}^{\text{над Cr}}$  поверх пленок Cr (и, к).  $z$  принимает значения 0 (а, в, д, ж, и) или 1 (б, г, е, з, к). Красная и зеленая изоповерхности соответствуют плотности заряда 0,005 и 0,02 электрона/ $\text{\AA}^3$  соответственно. Атомы магния показаны серым цветом, атомы водорода – красным, атом хрома – фиолетовым, атом кислорода – синим

Таким образом, добавление оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводит к снижению энергии активации диссоциации, энергии активации процессов сорбции и десорбции, что связано с двумя факторами. Во-первых, наблюдается уменьшение энергии связи водорода с поверхностью  $\text{MgH}_2$  из-за присутствия на ней атомов Cr и O. Во-вторых, присутствие кислорода предотвращает формированию крупных кластеров хрома на поверхности гидрида и способствует более равномерному распределению хрома по поверхности  $\text{MgH}_2$ .

#### **4.2 Проведение *in situ* позитронной спектроскопии экспериментальных образцов новых и перспективных функциональных материалов при водородном воздействии**

Кривые сорбции/десорбции водорода для дегидрированного Mg и композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  при различных температурах, а также соответствующие графики Вант-Гоффа для данных материалов представлены на рисунке 4.3. Показано, что слегка наклонное плато, связанное с сорбцией/десорбцией водорода, наблюдается при различных заданных температурах. Видно, что плато для измельченного чистого  $\text{MgH}_2$  широкое и имеет больший наклон по сравнению с композитом. Сорбция водорода для композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  начинается при высоких температурах и начинается при немного более высоких давлениях. Однако при температурах 310 °C и 280 °C композит  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  начинает поглощать водород при более низком давлении, при этом гистерезис более узкий, чем у чистого  $\text{MgH}_2$ . Во всем выбранном диапазоне температур десорбция водорода из чистого  $\text{MgH}_2$  наблюдается при более низком давлении. Таким образом, кинетика сорбции/десорбции водорода магнием может быть эффективно улучшена добавлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Увеличение обратимой сорбционной емкости для водорода незначительно возрастает с повышением температуры. Согласно полученным данным, максимальное количество поглощенного водорода при температурах 280, 310 и 340 °C для композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  составляет 5,60, 5,61 и 5,62 масс. % соответственно, что ниже, чем для чистого  $\text{MgH}_2$  (6,01, 6,00 и 6,06 масс. % соответственно). При этом количество поглощенного водорода ниже теоретического максимума емкости хранения водорода как для чистого  $\text{MgH}_2$ , так и для композита  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$ , что вероятно связано с образованием фазы MgO. Кроме того, из рисунка 4.3 (д) следует отметить, что дегидрированный  $\text{MgH}_2$  не способен поглощать водород при температуре 255 °C. Однако композит  $\text{MgH}_2\text{--Cr}_2\text{O}_3$  поглощает около 5,3 масс.%  $\text{H}_2$  при данной температуре, что указывает на значительное улучшение сорбционных свойств  $\text{MgH}_2$  после добавления оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

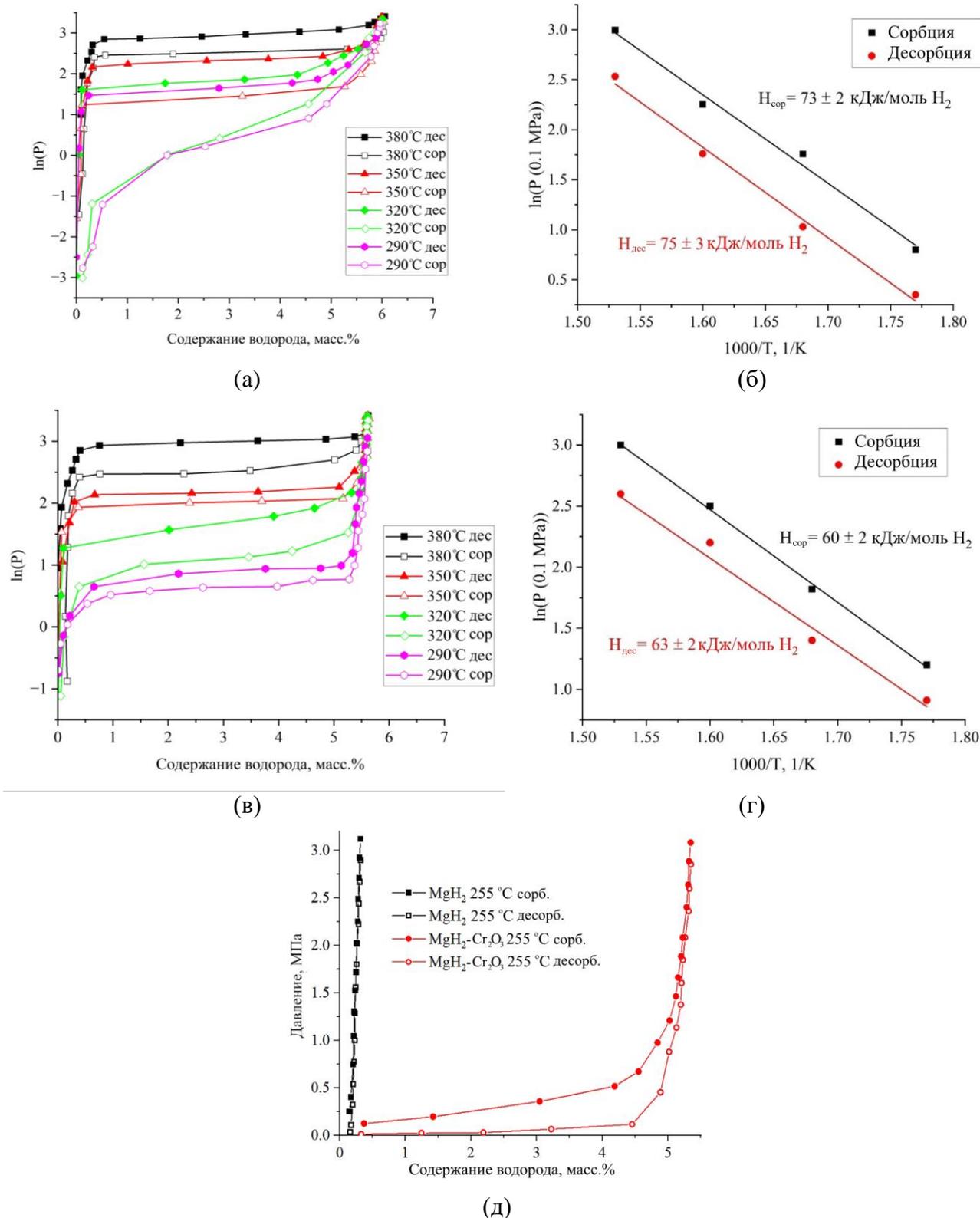
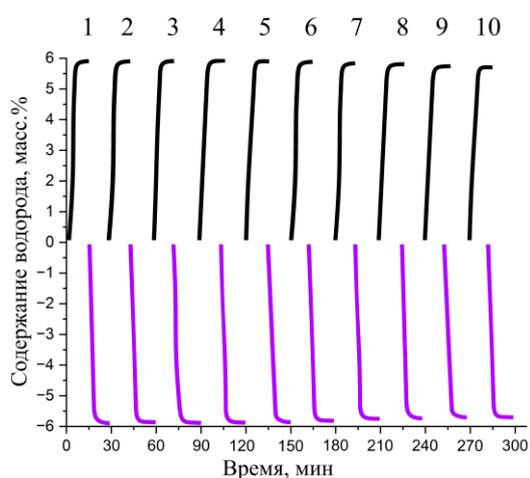


Рисунок 4.3 – PCT-кривые сорбции/десорбции водорода

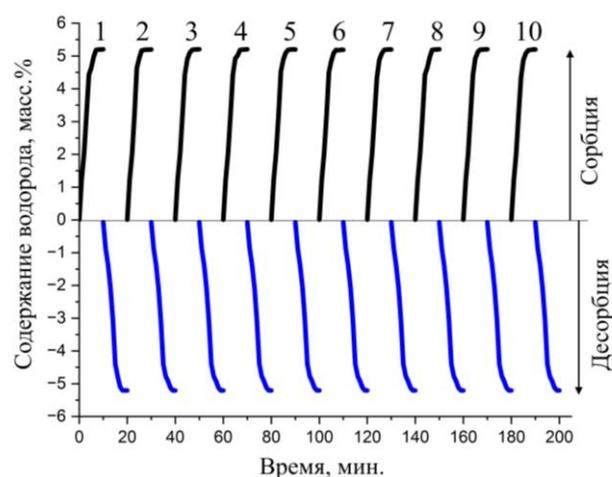
- а) дегидрированный Mg; б) график Вант-Гоффа для дегидрированного Mg;  
 в) композит  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ; г) график Вант-Гоффа для композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ; д) сравнение PCT-  
 кривых дегидрированного Mg и композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при температуре 255 °C

Графики Вант-Хоффа, представленные на рисунке 4.3 (б) и (г), позволяют рассчитать энтальпию сорбции и десорбции водорода для чистого  $MgH_2$  и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ . Установлено, что энтальпия гидрирования композита предварительно дегидрированного композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  составляет  $(60 \pm 2)$  кДж/моль, а энтальпия дегидрирования –  $(63 \pm 2)$  кДж/моль. Рассчитанные энтальпии для композита ниже, чем энтальпии  $MgH_2$ , которые составляют  $(73 \pm 3)$  кДж/моль для сорбции и  $(75 \pm 3)$  кДж/моль для десорбции. В то же время, значения энтальпии для чистого  $MgH_2$  хорошо согласуются с ранее определенными значением  $(\pm 74,7)$  кДж/моль  $H_2$  [63].

Согласно полученным результатам было подтверждено что процесс сорбции водорода чистым порошком магния  $Mg$  протекает при более высоких температурах (свыше  $350^\circ C$ ) чем у дегидрированного композита  $Mg-Cr_2O_3$ . Максимальное количество поглощенного водорода при температурах 280, 310 и  $340^\circ C$  для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  составляет 5,60, 5,61 и 5,62 масс. % соответственно, что ниже, чем для чистого  $Mg$  (6,01, 6,00 и 6,06 масс. % соответственно). Однако при снижении температуры в реакционной камере способность к поглощению водорода у  $Mg$  снижается (0,6 масс.%  $H_2$  при  $255^\circ C$ ) в отличии от композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ , который может поглощать 5 масс.%  $H_2$  при температуре  $255^\circ C$ . Рассчитанные энтальпия реакции сорбции предварительно дегидрированного композита  $Mg-Cr_2O_3$  составляет  $(60 \pm 2)$  кДж/моль, а энтальпия десорбции –  $(63 \pm 2)$  кДж/моль. Рассчитанные энтальпии для композита ниже, чем энтальпии  $Mg/MgH_2$ , которые составляют  $(73 \pm 3)$  кДж/моль для сорбции и  $(75 \pm 3)$  кДж/моль для десорбции. Исследования циклической стабильности образца порошка гидрида магния и полученного композита при температуре  $350^\circ C$  и давлении 30 бар представлено на рисунке 4.4.



а)



б)

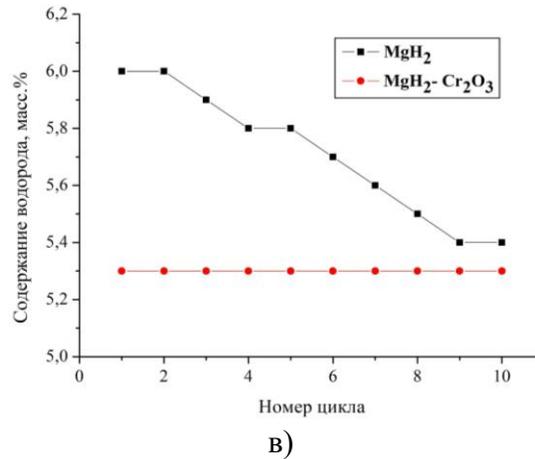


Рисунок 4.4 – Циклические испытания а) гидрида магния MgH<sub>2</sub>, б) композита MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в) график падения емкости по водороду в течении 10 циклов

Из представленных данных на рисунке 4.4(в) видно, что снижение максимальной емкости для композита не наблюдается. Композит MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сохраняет свою емкость после 10 циклов сорбции/десорбции водорода. В то же время емкость для MgH<sub>2</sub> начинает снижаться уже на 3 цикле сорбции/десорбции водорода, и на 10 цикле падение емкости достигает 5%. Образованная особая морфология «ядро-оболочка» в результате механохимического синтеза композита MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает положительное влияние на кинетику взаимодействия MgH<sub>2</sub> с водородом H<sub>2</sub>. Частицы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> распределённые на поверхности частиц гидрида магния MgH<sub>2</sub> и внедренные в нее, могут служить каналами диффузии водорода, что облегчает процесс сорбции и десорбции, также Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> препятствует агломерации частиц композита MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе циклических испытаниях. Помимо традиционных методик, применяемых для исследования структурно-фазовых превращений и эволюции дефектной структуры материалов таких, как просвечивающая электронная микроскопия и методы рентгеноструктурного анализа, в настоящей работе применены методы позитронной спектроскопии. Методы позитронной спектроскопии (ПС) зарекомендовали себя как эффективные лабораторные методики для исследования дефектов и электронной структуры веществ в физике твердого тела и материаловедении. Важными вопросами, которые можно решать с помощью метода ПС являются исследования механизмов и динамики возникновения, превращения и исчезновения дефектов. В связи с этим, становится актуальным применение метода ПС для исследования собственной дефектной структуры материала, а также эволюции дефектов композитов в процессах сорбции и десорбции водорода. Применение позитронов для исследования конденсированного состояния вещества основано на том факте, что в твёрдом теле позитрон может существовать в двух состояниях: делокализованном в кристаллической решётке и локализованном в окрестности дефектов кристаллического строения, с различными аннигиляционными характеристиками в этих состояниях. Аннигиляционные фотоны, возникшие в результате аннигиляции позитрона с

электроном, несут информацию об электронном окружении позитрона, то есть либо об электронном строении внешних электронных оболочек атомов твёрдого тела, определяющих его основные свойства, либо о типе дефектов и концентрации их в кристалле [151]. В настоящее время ПС широко применяется для изучения дефектов низкой размерности. В качестве позитрончувствительных дефектов могут быть одиночные вакансии и их комплексы, дислокации и поверхности раздела. По локальной чувствительности к точечным дефектам метод ПС является уникальным и позволяет идентифицировать моновакансии, а также кластеры из нескольких вакансий, которые не обнаруживаются даже просвечивающая микроскопия. Стоит отметить, что ранее для исследования взаимодействия водорода с композитами на основе гидрида магния и металлоорганических каркасных структур методы позитронной диагностики не использовались.

*In situ* позитронная спектроскопия осуществлялась при водородном воздействии для серий образцов магния, МОКС MIL-101(Cr), а также  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , параметры синтеза и свойства которых представлены в предыдущем разделе. Для установления влияния собственно гидрида был дополнительно синтезирован композит  $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$  на основе чистого магния в условиях идентичных синтезу  $\text{Mg-Cr}_2\text{O}_3$ . Все материалы были подвергнуты ступенчатому нагреву в среде водорода до заданных температур 250, 350, 400 и 450 °С. Выдержка на каждой температуре осуществлялась в течение 3-х часов, нагрев между ними осуществлялся со скоростью 6 °С/мин. Далее исследуемые образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Для установления влияния активности источника, а также установления вклада температуры в наблюдаемые изменения дополнительно были проведены *in situ* измерения исследуемых материалов при выдержке в вакууме при комнатной температуре, а также при ступенчатом нагреве в вакууме. Спектры *in situ* ДУАЛ для Mg и композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при выдержке в вакууме при комнатной температуре представлены на рисунке 4.5.

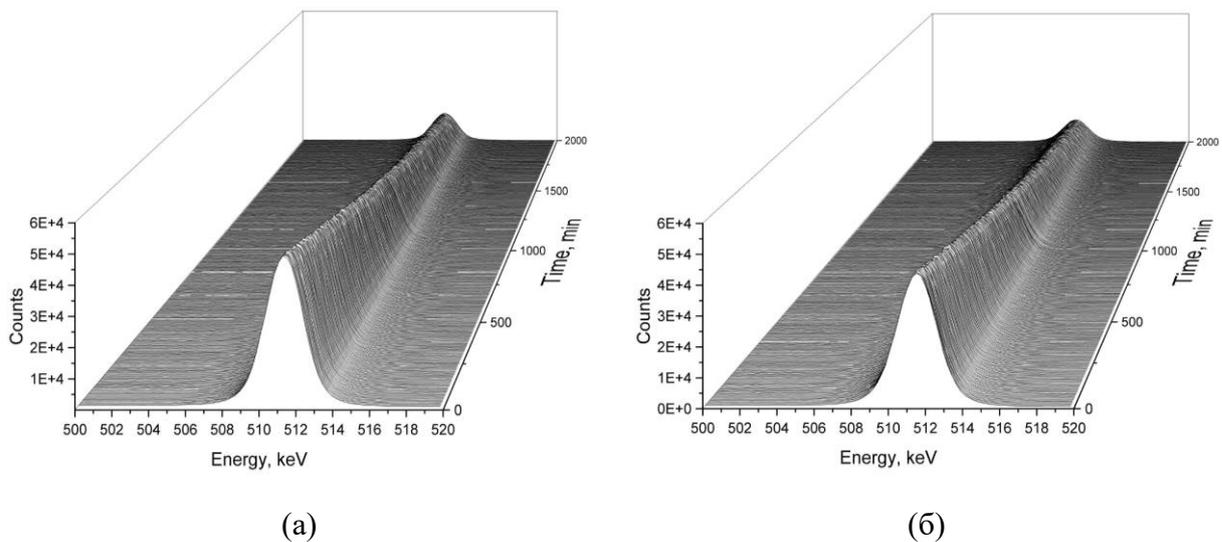


Рисунок 4.5 – Спектры *in situ* ДУАЛ при выдержке в вакууме при комнатной температуре а) Mg; б) композита  $\text{MgH}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Видно, что изменение аннигиляционных линий при выдержке в вакууме при комнатной температуре Mg и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  отличаются, хотя и имеют некоторые общие закономерности. Для обоих экспериментов наблюдается уменьшение количества отсчетов в спектре со временем. Уменьшение числа отсчетов в спектрах ДУАЛ со временем связано с особенностями применения источника позитронов на основе изотопа  $^{64}Cu$  и подробно обсуждалось в предыдущих работах [149, 151]. Активность изотопа  $^{64}Cu$  заметно снижается в течение всего эксперимента из-за его периода полураспада, составляющего 12,7 часов. В результате эффективность регистрации аннигиляционного излучения меняется в ходе эксперимента из-за стабилизации загрузки детектора. Аннигиляционная линия становится более узкой за счет уменьшения полуширины на полувысоте, а также уменьшается фон.

Спектры *in situ* ДУАЛ для серии образцов магния, МОКС MIL-101(Cr), композита Mg– $Cr_2O_3$ , а также композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при нагреве в вакууме представлены на рисунке 4.6.

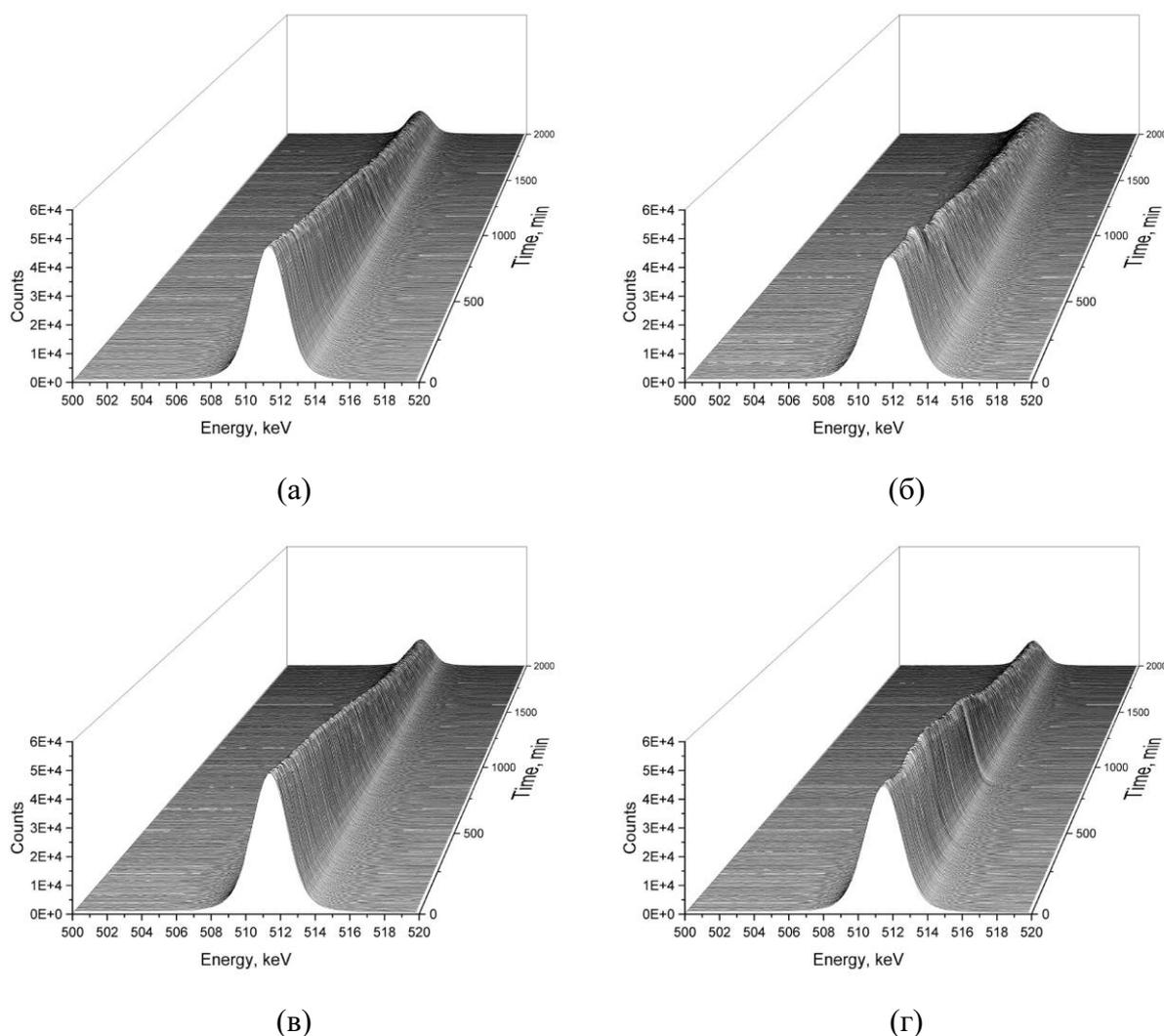


Рисунок 4.6 – Спектры *in situ* ДУАЛ при нагреве в вакууме а) Mg; б) MIL-101(Cr); в) композит Mg– $Cr_2O_3$ ; г) композит  $MgH_2-Cr_2O_3$

В этом случае паттерны изменения формы аннигиляционной линии во времени имеют более сложный характер. Нагрев порошка магния в вакууме сопровождается уширением линий ДУАЛ при нагреве и незначительным уменьшением полуширины на полувысоте в процессе охлаждения. Указанные изменения вероятно связаны с генерацией термических вакансий и отжигом дефектов на фоне изменения активности источника. При этом паттерн изменения формы аннигиляционной линии во времени при нагреве МОКС MIL-101(Cr) имеет характерные области локальных изменений, вероятно связанные с термо-индуцированными физико-химическими процессам. Паттерн изменения формы аннигиляционной линии для композита Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> схож с нагревом чистого Mg, однако имеет несколько дополнительных стадий. При этом изменения аннигиляционной линии композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагреве в вакууме наиболее ярко выражены, что вероятно связано с распадом гидридов MgH<sub>2</sub> и термо-индуцированными физико-химическими процессам в MIL-101(Cr). Спектры *in situ* ДУАЛ для серии образцов магния, МОКС MIL-101(Cr), композита Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при нагреве в среде водорода представлены на рисунке 4.7.

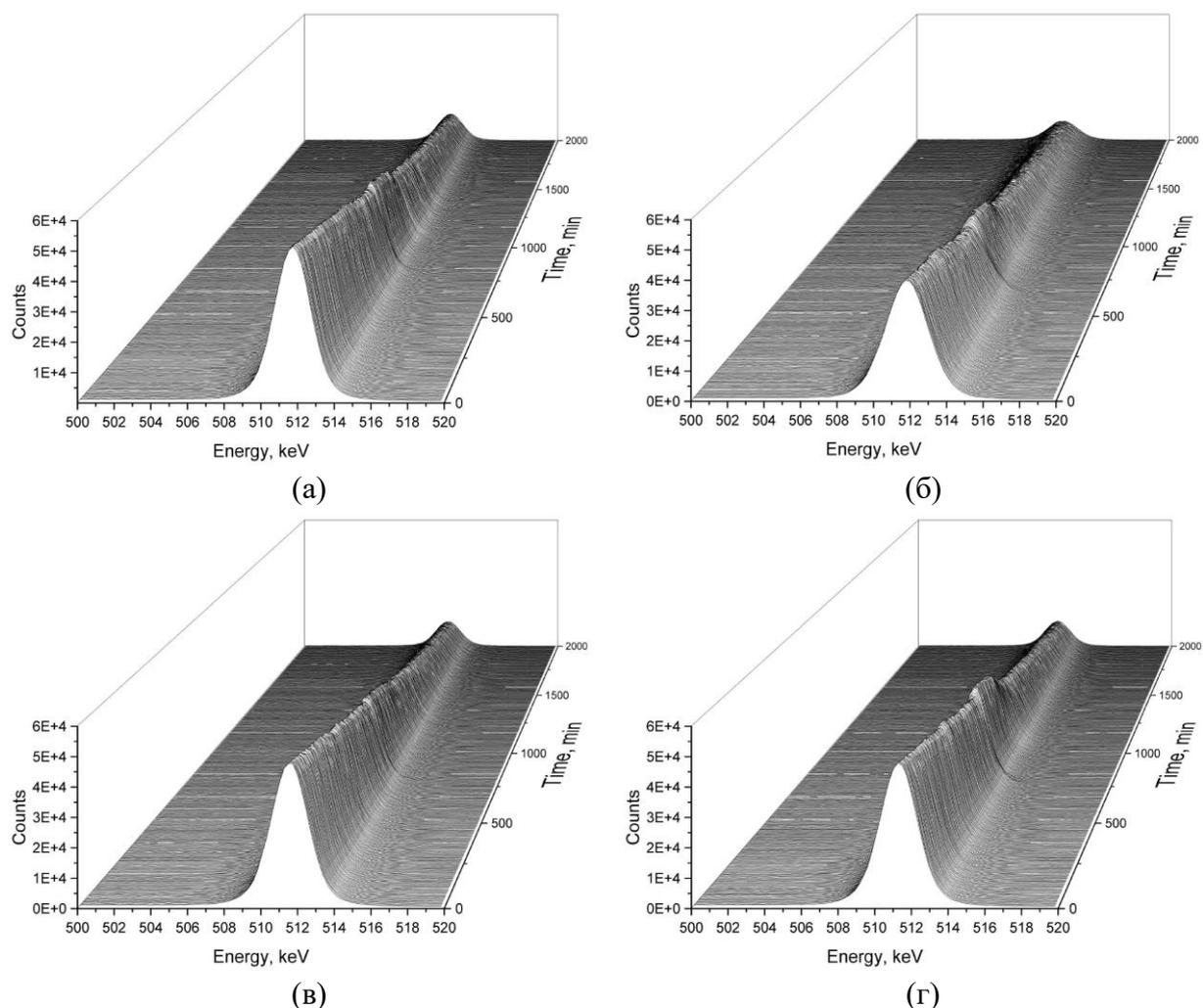


Рисунок 4.7 – Спектры *in situ* ДУАЛ а) Mg; б) MIL-101(Cr); в) композита Mg–5 масс. % MIL - 101(Cr); г) композит MgH<sub>2</sub>–5 масс. % MIL - 101(Cr) при нагреве в среде водорода

Видно, что паттерны изменения формы аннигиляционной линии во времени для всех материалов при нагреве в среде водорода существенно отличаются от паттернов при нагреве в вакууме. Характер изменения аннигиляционной линии во времени для нагрева порошка магния, композита  $Mg-Cr_2O_3$  и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  также весьма схожи и характеризуются локальным максимумом во временном интервале 800-1000 минут, что вероятно полностью либо частично обусловлено фазовым превращением  $Mg \rightarrow MgH_2$ . Дальнейший сравнительный анализ проводился для всех *in situ* экспериментов путем оценки параметров S и W для каждого спектра ДУАЛ, а также изменения давления и температуры во времени. Данное графическое представление является оптимальным, поскольку представляет полную информацию об импульсном распределении аннигиляции позитронов в исследуемом материале в каждый момент времени при известном давлении и температуре, которые в достаточной мере характеризуют кинетику процессов сорбции и десорбции водорода. Поскольку ДУАЛ параметры S и W зависят от типа и количества центров захвата позитронов в материале, для определения причины их изменений использована зависимость  $S=f(W)$  [150]. Преобладающий центр захвата позитронов является аналогичным, если экспериментальные значения параметров S и W для набора данных находятся на прямой линии. На графике  $S=f(W)$  изменение наклона прямой линии указывает на изменение преобладающего центра захвата позитронов. Временные зависимости давления, температуры и параметров ДУАЛ для порошков Mg и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при выдержке в вакууме при комнатной температуре представлены на рисунке 4.8.

Из рисунка 4.8 видно, что выдержка в вакууме при комнатной температуре для порошков Mg и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  приводит к плавному росту S параметра и понижению W, причем схожим образом. Обычно подобные зависимости ( $S \uparrow W \downarrow$ ) связаны с увеличением свободного объема (например, образованием дефектов вакансионного типа), поскольку вероятность аннигиляции позитронов со свободными электронами увеличивается [151, 152]. Однако, как упоминалось выше, в случае *in situ* экспериментов с использованием изотопа  $^{64}Cu$  следует также учитывать изменение формы аннигиляционной линии при уменьшении активности источника. Когда нагрузка детектора стабилизируется, аннигиляционная линия сужается, что отражается в увеличении параметра S и уменьшении параметра W [149, 153]. При этом уменьшение активности источника также приводит к снижению количества зарегистрированных событий в единичном спектре ДУАЛ, что сказывается на указанных изменениях. На графике  $S=f(W)$  значения находятся на одной прямой, но уменьшение активности источника во время эксперимента приводит к увеличению разброса экспериментальных значений при увеличении времени.

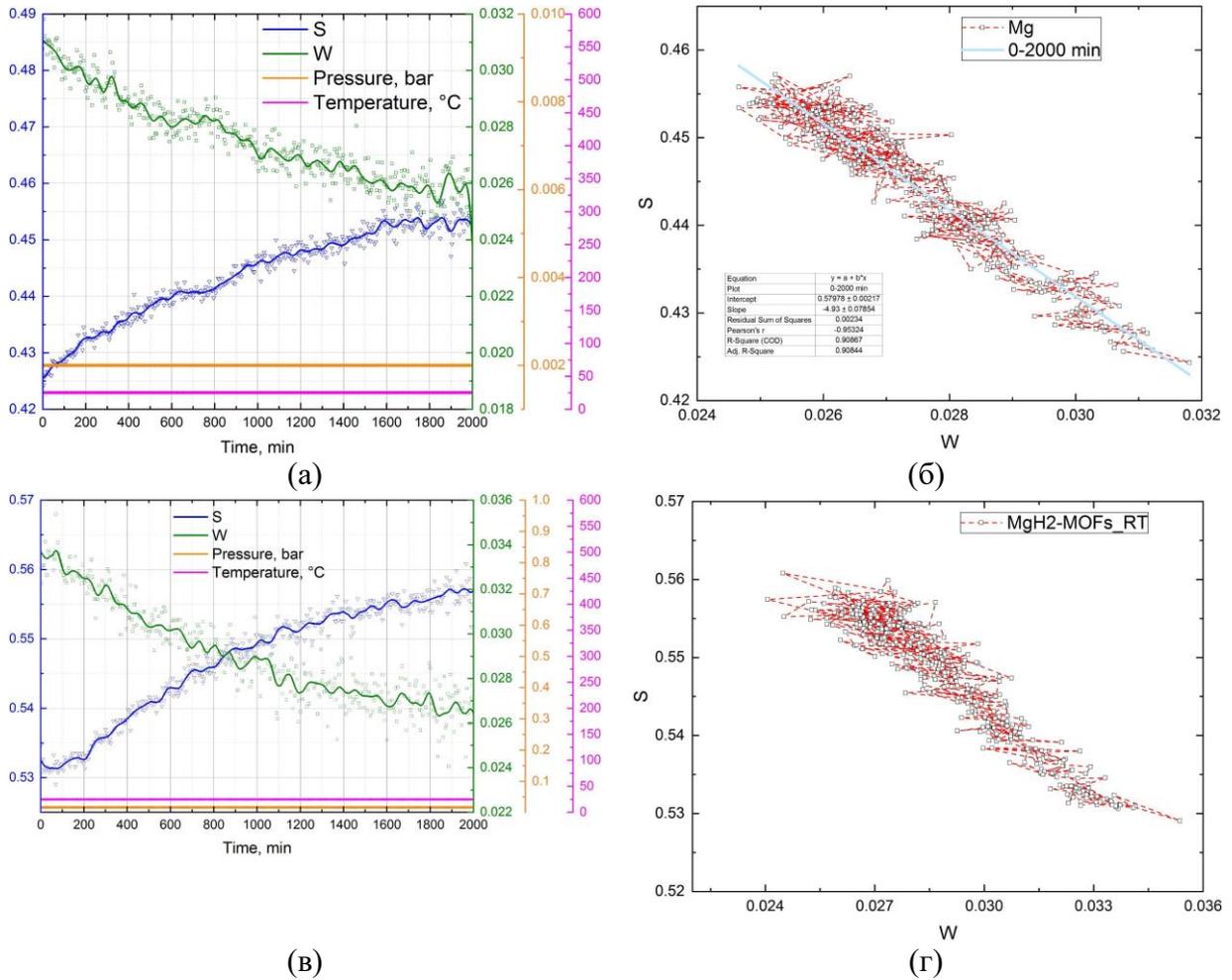


Рисунок 4.8 – Зависимости  $S(t)$ ,  $W(t)$ ,  $P(t)$ ,  $T(t)$ , а также  $S=f(W)$  при выдержке в вакууме при комнатной температуре: а, б) Mg; в, г) композит MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Зависимости аннигиляционных и термодинамических характеристик исследуемых материалов от времени представлены на рисунке 4.9. Из рисунка видно, что нагрев в вакууме порошка магния характеризуется наличием нескольких стадий: (0-400), (400-920) и (920-2000) минут. При этом на первых двух стадиях наблюдается рост значений  $S$  параметра со временем ( $W \downarrow$ ), а на третьей стадии данный параметр снижается. Вероятно, изменения параметров ДУАЛ на первой стадии (0-400) минут в основном обусловлены изменением активности источника позитронов, тогда как вторая стадия (400-920) минут формированием термических вакансий. Переход от одной стадии к другой приводит к изменению угла наклона аппроксимирующих прямых на графике  $S=f(W)$ . На третьей стадии (920-2000) минут происходит охлаждение материала до комнатной температуры в вакууме. Ступенчатый нагрев порошка магния в вакууме в диапазоне от 180 до 320 °C сопровождается появлением 3 низкотемпературных пиков на кривой изменения давления. Данные низкотемпературные пики, вероятно связаны с высвобождением остаточной атмосферы, контакту с которой порошок магния подвергался в течение короткого времени во время загрузки в экспериментальную камеру.

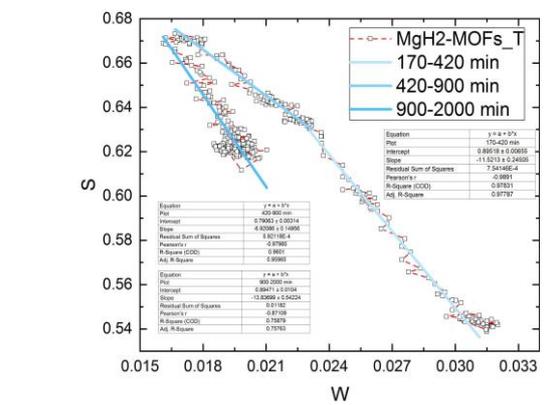
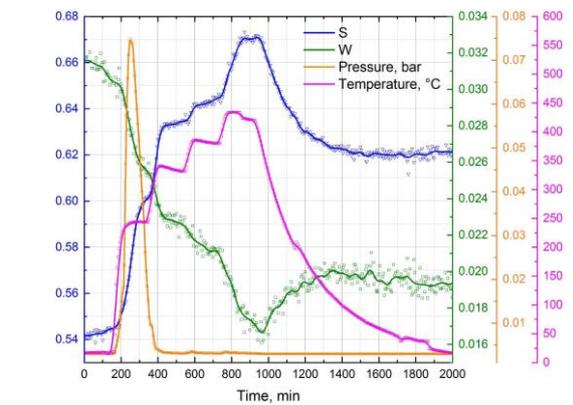
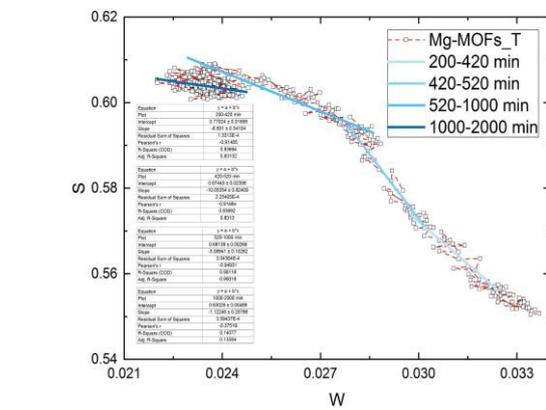
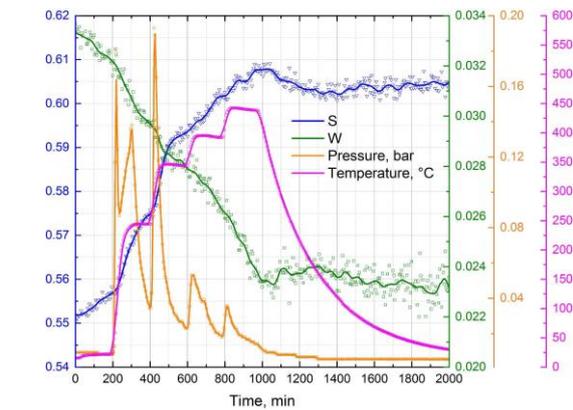
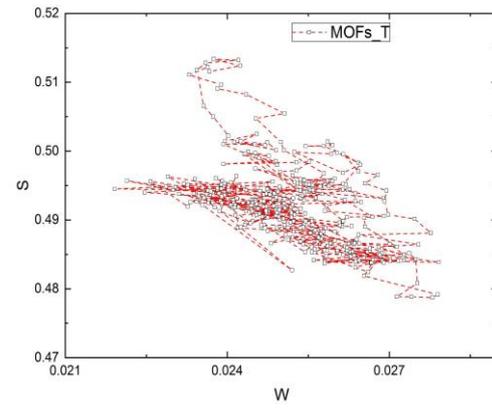
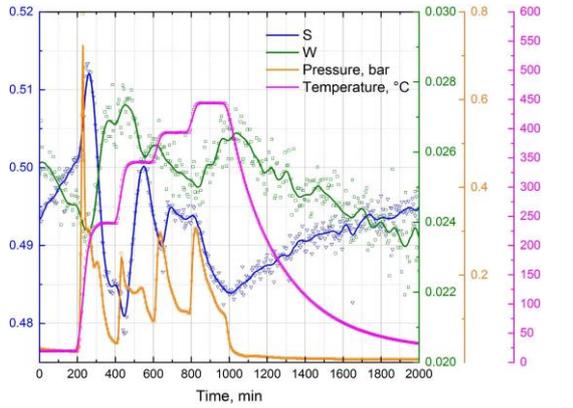
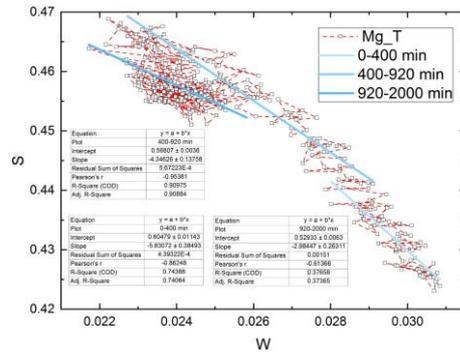
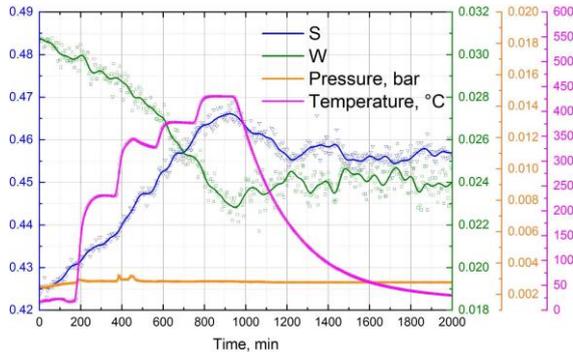


Рисунок 4.9 – Зависимости S(t), W(t), P(t), T(t), а также S=f(W) при нагреве в вакууме а, б) Mg; в, г) MIL-101(Cr); д, е) композит Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ж, з) композит MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Нагрев в вакууме МОКС MIL-101(Cr) сопровождается резкими колебаниями параметров ДУАЛ. Изменения в первые 200 минут также в основном связаны с изменением активности источника позитронов. Далее наблюдается резкий рост  $S$  параметра от 200 до 260 минут, что соответствует изменению температуры от комнатной до 190 °С, вероятно связанный с потерей МОКС части адсорбированной из атмосферы воды. От 260 до 450 минут происходит резкое падение значений параметра  $S$  и рост  $W$  параметра. Значительное изменение  $W$  параметра в данном случае, вероятнее всего связано с изменением структуры материала, а именно потерей  $2\text{H}_2\text{O}$  молекул внутренней структуры каркаса. Увеличение  $S$  параметра в диапазоне от 450 до 550 минут происходит при удалении оставшейся адсорбированной воды. Далее снова происходит рост  $W$  и падение  $S$  параметров от 550 до 650 минут (340-390 °С), обусловленные дальнейшим разрушением металл-органического каркаса, так как молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  обеспечивали связь органических цепочек и металлического ионного остова. Поскольку происходит деструкция МОКС, изменения в диапазоне от 550 до 700 минут, вероятно, происходят за счет удаления газообразных продуктов. Дальнейшие изменения ( $S \downarrow W \uparrow$ ) при нагреве до 440 °С (700-1000 минут) вероятно происходят за счет разрушения функциональных групп ОН/Ф и приводят к полному разложению МОКС MIL-101(Cr) до трехвалентного оксида хрома. Охлаждение сопровождается плавным ростом  $S$  параметра и снижением  $W$  преимущественно за счет снижения активности источника позитронов. Так как нагрев в вакууме МОКС MIL-101(Cr) сопровождается не только удалением адсорбированных газов, но и разрушением внутренней структуры МОКС, то превалирующий центр захвата позитронов непрерывно меняется, что приводит к хаотическому распределению экспериментальных значений на графике  $S=f(W)$ .

Из рисунка 4.9 (д,е) видно, что изменения параметров  $S$  и  $W$  при нагреве в вакууме композита  $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  сходны с результатами для чистого порошка магнезия. При этом график давления схож с графиком нагрева чистого МОКС MIL-101(Cr). Таким образом, области резкого снижения  $S$  и роста  $W$  параметров не наблюдаются, что возможно свидетельствует об отсутствии в структуре композита термо-индуцированных физико-химических процессов, характерных для чистого MIL - 101(Cr) при нагреве, но десорбция газов при этом происходит практически аналогичным образом. Изменения в первые 200 минут (выдержка при комнатной температуре) связаны с уменьшением активности источника позитронов, также, как и в диапазоне от 1400 до 2000 (охлаждение со 120 °С до комнатной температуры). Нагрев от комнатной температуры до 300 °С (200-420 минут) и от 240 до 340 °С (420-520 минут) сопровождается ступенчатым ростом  $S$  параметра и снижением  $W$ . Данные диапазоны, хорошо согласуются с диапазонами выхода адсорбированных газов и воды для МОКС MIL-101(Cr). Вероятно, ступенчатый нагрев в вакууме композита  $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  до температуры 340 °С сопровождается лишь удалением адсорбированных газов и воды без существенного изменения структурно-фазового состояния самого материала.

При этом установленные диапазоны (200-420 и 420-520 минут) характеризуются различным углом наклона аппроксимирующих прямых зависимости  $S=f(W)$ , что указывает на изменение превалирующего центра захвата позитронов. Дальнейшие изменения параметров ДУАЛ вероятно обусловлены увеличением концентрации термических вакансий в решетке магния в процессе нагрева (340-440 °С) и последующим охлаждением (1000-1400 минут). Что резко контрастирует с изменением давления. Во временном интервале 520-1000 минут наблюдается несколько высокотемпературных пиков, соответствующих разложению функциональных групп МОКС MIL-101 (Cr). Таким образом, при синтезе композита Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в планетарной мельнице металлоорганическая структура разрушается и встраивается в поверхность частиц порошка магния лишь частично, вероятно лишь незначительно изменяя сорбционные и десорбционные свойства магния преимущественно за счет более развитой поверхности и ингибирования агломерации частиц порошка в данных процессах.

На рисунке 4.9 (ж, з) показаны зависимости давления, температуры и параметров ДУАЛ при нагреве в вакууме композита MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Зависимости носят сложный, стадийный характер в целом, соответствующий профилю нагрева. Выдержка в вакууме при комнатной температуре не вызывает значимых изменений, параметры ДУАЛ изменяются с уменьшением активности источника позитронов. Нагрев приводит к появлению интенсивного пика на кривой давления в интервале 170-420 минут, что сопровождается ростом S параметра и снижением W. Данный временной интервал соответствует повышению температуры от 100 до 335 °С, в котором возможен как выход адсорбированных газов с поверхности MIL-101(Cr), так и выход водорода в результате разложения MgH<sub>2</sub>. По сравнению с композитом Mg–5 масс.% MIL-101(Cr) относительное изменение S параметра в данном диапазоне существенно выше, что вероятно подтверждает разложение гидридов. Так как резкий рост S-параметра при термостимулированном разложении гидридов магния связан с переходом электронной структуры от изолятора к металлу, электронное состояние валентных электронов меняется при различном характере атомных связей в фазах MgH<sub>2</sub> и Mg [154]. Дальнейший нагрев до 440 °С приводит к изменению угла наклона аппроксимирующей прямой зависимости  $S=f(W)$ , при этом изменения параметров ДУАЛ имеют стадийный характер в соответствии с профилем нагрева. На кривой давления появляются высокотемпературные пики при 380 и 420 °С, связанные с разрушением МОКС, а также наблюдаются соответствующие изменения ДУАЛ. Данные изменения преимущественно связаны с ростом концентрации термических вакансий в решетке магния, но уже модифицированной в результате внедрения металлических наночастиц или других металлоорганических структур. Таким образом, при синтезе композита на основе гидроксида магния происходит более интенсивное встраивание металлоорганического каркаса в структуру магния по сравнению с композитом на основе чистого магния. Кроме того, возможно из-за

различных физико-механохимических свойств магния и его гидрида, в процесс механосинтеза формируется различная дефектная структура, которая также изменяется при термическом воздействии. Нагрев композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  приводит к разложению гидридов и выходу адсорбированных газов, при этом значительных изменений, характерных для нагрева металлоорганического каркаса не происходит. Это может быть обусловлено либо высокой стабильностью структуры МОКС за счет связи с Mg, либо более интенсивным разрушением собственного металлоорганического каркаса на этапе механохимического синтеза. При этом, на этапе охлаждения происходит интенсивный рост  $W$  параметра ( $S \downarrow$ ), что свидетельствует о дальнейших структурно-фазовых изменениях.

Зависимости аннигиляционных и термодинамических характеристик исследуемых материалов от времени представлены на рисунке 4.10. Как видно из рисунка 4.10 нагрев порошка магния в среде водорода сопровождается значительными коррелированными изменениями термодинамических характеристик и параметров ДУАЛ. Напуск 25 бар водорода в камеру при комнатной температуре не оказывает влияние на параметры ДУАЛ, характер зависимостей которых в основном обусловлен уменьшением активности источника позитронов. Нагрев до температуры  $340\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к повышению давления в камере до 27 бар, однако интенсивного поглощения водорода порошком магния не происходит, наблюдается рост  $S$  параметра и снижение  $W$ , хотя угол наклона аппроксимирующей прямой зависимости  $S=f(W)$  не меняется. Таким образом, позитроны преимущественно аннигилируют в дефектах вакансионного типа в порошке магния. Нагрев выше  $350\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается началом процесса сорбции водорода, при этом во временных диапазонах 450-520 и 520-630 минут скорость сорбции отличается. Причем при постоянно уменьшающемся  $W$  параметре, в первом временном интервале  $S$  параметр растет, а во втором снижается. Вероятно, что во временном диапазоне от 450 до 520 минут происходит накопление водород-индуцированных дефектов, а далее уже образование гидридов. При постоянной температуре  $\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  давление стабилизируется, и дальнейшая сорбция не происходит. Однако  $S$  параметр при этом возрастает, что вероятно обусловлено интенсивной диффузией водорода в объем материала и накоплением водород-индуцированных дефектов. Нагрев до  $450\text{ }^\circ\text{C}$  сопровождается значительным повышением давления в камере, а  $S$  параметр скачкообразно увеличивается на 4 %. На зависимости  $S=f(W)$  также наблюдается резкое изменение положения и угла наклона аппроксимирующей прямой, что свидетельствует об изменении центра захвата позитронов. Выдержка при данной температуре практически не оказывает влияние на остальные параметры, однако угол наклона зависимости  $S=f(W)$  снова значительно увеличивается, а значит, позитроны аннигилируют из другого захваченного состояния. Давление водорода в камере падает до 6,5 атм. при охлаждении, происходит основной этап фазового превращения  $Mg \rightarrow MgH_2$ .

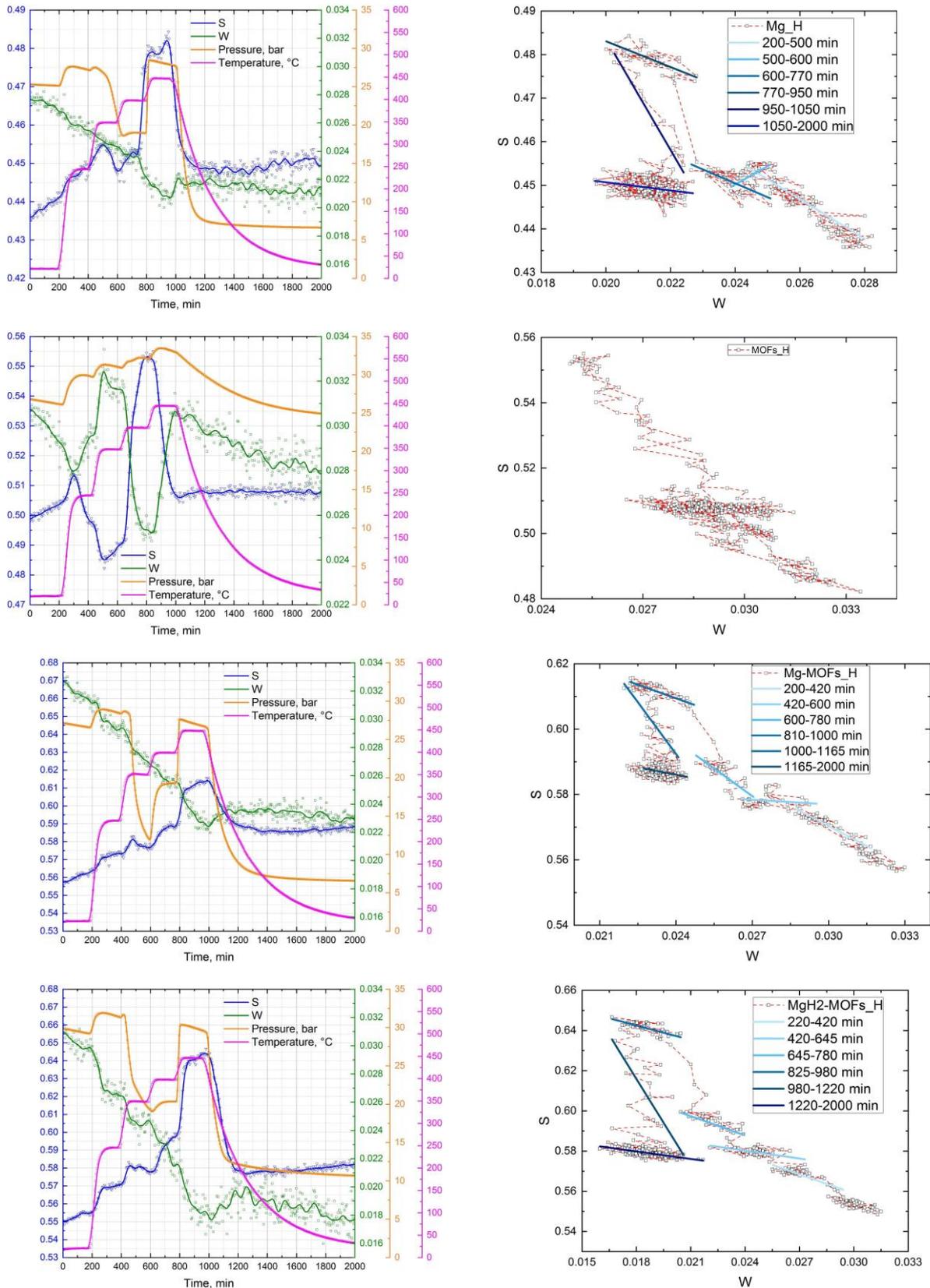


Рисунок 4.10 – Зависимости  $S(t)$ ,  $W(t)$ ,  $P(t)$ ,  $T(t)$ , а также  $S=f(W)$  после отжига в вакууме и при нагреве в среде водорода а, б) Mg; в, г) MIL-101(Cr); д, е) композита Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ж, з) композит MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Выдержка МОКС MIL-101 (Cr) в среде водорода при комнатной температуре в первые 200 минут приводит к сорбции и снижению давления в камере, однако изменение параметров ДУАЛ менее выражены на фоне изменения активности источника, S параметр возрастает, а W убывает. Дальнейшие изменения в последующие 300 минут практически аналогичны *in situ* эксперименту с нагревом в вакууме, давление и S параметр сначала возрастают (200-300 минут) и затем убывают (300-500 минут). Внешняя среда не оказывает значительное влияние на данные процессы. Происходит десорбция адсорбированных газов и воды с поверхности МОКС с последующим разрушением внутренней структуры МОКС за счет потери  $2\text{H}_2\text{O}$  молекул. Дальнейший нагрев сопровождается разрушением структуры МОКС, однако в отличие от нагрева в вакууме наблюдается более резкий рост и снижение параметров ДУАЛ. Уменьшение количества стадий вероятно связано с более интенсивным нагревом порошка МОКС за счет лучшей теплопроводности среды, поэтому разрушение структуры МОКС происходит активнее. На этапе охлаждения наблюдается интенсивная сорбция, при этом S параметр практически не изменяется, а W параметр непрерывно снижается. Вероятно МОКС MIL-101 (Cr) полностью разлагается до оксида хрома, причем данный материал сохраняет высокую площадь поверхности и начинает поглощать водород [155–156].

Временные профили  $S(t)$ ,  $W(t)$ ,  $P(t)$ ,  $T(t)$  при нагреве в среде водорода композита  $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеют заметные различия с профилями, характерными для нагрева порошка магния в среде водорода. В первую очередь, первичная сорбция происходит в один этап от 420 до 600 минут, при этом давление падает с 25,6 до 11,9 атм. В то время как чистый порошок магния поглощает водород в два этапа с разной скоростью в диапазоне от 450 до 630 минут, и давление в камере изменяется всего на 8,7 атм. Таким образом, кинетика сорбции водорода композитом  $\text{Mg}-\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 350 °C существенно лучше, чем у чистого порошка магния. Параметры ДУАЛ при этом изменяются сходным образом, сначала наблюдается рост S параметра (420-480 минут), а затем его снижение (480-600 минут). Первый этап связан с формированием водород-индуцированных дефектов, а второй с формированием гидридов. Однако снижение S параметра на втором менее выражено, чем при нагреве порошка магния в среде водорода. Вероятной причиной данных различий может являться более высокая диффузионная подвижность водорода в композите. В структуре ядро-оболочка водород не только активнее диссоциирует и стекает на поверхность частиц магния, но быстрее проникает в объем. Заметное изменение наблюдается на кривой давления в диапазоне от 600 до 800 минут при нагреве до 400 °C и выдержке. В данном диапазоне происходит резкий рост давления, вероятно обусловленный термическим разложением обломков металлоорганического каркаса с последующим выходом газов. Характер дальнейших изменений временных профилей для магния и композита  $\text{Mg}-5$  масс. % MIL-101(Cr) практически совпадает, однако, профили  $S(t)$  и  $P(t)$  более диффузионные.

Композит  $MgH_2-Cr_2O_3$  уже содержит в себе большое количество водорода, хотя оно несколько снижается в процессе синтеза. Поэтому перед *in situ* исследованием в водородной среде данный материал был подвергнут высокотемпературному отжигу в вакууме без регистрации ДУАЛ, так как имеющейся активности разработанного источника не достаточно для проведения двух испытаний подряд в выбранном режиме. После отжига материал извлекался и заново располагался в капсуле экспериментальной камеры с источником позитронов, далее осуществлялся нагрев в водородной среде. Временные профили  $S(t)$ ,  $W(t)$ ,  $P(t)$ ,  $T(t)$  подобны профилям нагрева порошка магния и композита  $Mg-Cr_2O_3$  в среде водорода, что свидетельствует о схожих структурно-фазовых превращениях. Однако композит на основе гидрида магния обладает более выраженной стадийностью, особенно зависимость  $S(t)$ . Так на первом этапе сорбции при  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , когда давление в камере падает с 31,5 до 18,9 атм. происходит резкий рост  $S$  параметра в диапазоне 420-450 минут и плавное снижение в дальнейшие 150 минут. По сравнению с композитом  $Mg-Cr_2O_3$  происходит более активное накопление водород-индуцированных дефектов, но менее интенсивное формирование гидридов, что также вероятно связано с высокой скоростью диффузии водорода в объем. Нагрев и выдержка при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$  не сопровождаются повышением давления, характерным для  $Mg-Cr_2O_3$ , поскольку разрушение обломков металлоорганического каркаса с последующей дегазацией произошло на этапе предварительного отжига. Однако рост  $S$  параметра в данном интервале более значителен, вероятно, высокая концентрация водорода, поглощенного на первом этапе, приводит к более интенсивному дефектообразованию. Что также проявляется при дальнейшем нагреве и выдержке до  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , увеличивая амплитуду изменений параметров ДУАЛ. На этапе охлаждения с  $440$  до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (980-1200 минут) происходит интенсивное поглощение водорода, давление в камере уменьшается с 29,3 до 12 атм.  $S$  параметр при этом резко уменьшается, а  $W$  незначительно возрастает, что свидетельствует о фазовом превращении  $Mg \rightarrow MgH_2$ . Стадийный характер изменений параметров ДУАЛ при нагреве композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  приводит к тому, что экспериментальные значения зависимости  $S=f(W)$  имеют определенную локализацию. Локальные области, соответствующие стадиям характеризуются различным наклоном аппроксимирующих прямых, что свидетельствует о различных превалирующих центрах захвата позитронов.

Таким образом, на основе представленных экспериментальных данных на рисунке 4.11 представлена схема десорбции водорода из гидрида магния и композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ . Механизм сорбции водорода магнием заключается в следующем. Когда водород приближается к поверхности металла, он должен преодолеть активационный барьер, чтобы диссоциировать и образовать водородно-металлическую связь. Затем атом водорода хемосорбируется и делится своим электроном с атомами металла на поверхности. Эти атомы водорода обладают высокой

поверхностной подвижностью и взаимодействуют друг с другом, образуя поверхностные фазы. На следующем этапе хемосорбированный атом водорода может мигрировать в приповерхностный слой и, наконец, диффундировать в междоузлия металлической решетки, внедряя свои электроны в полосовую структуру материала.

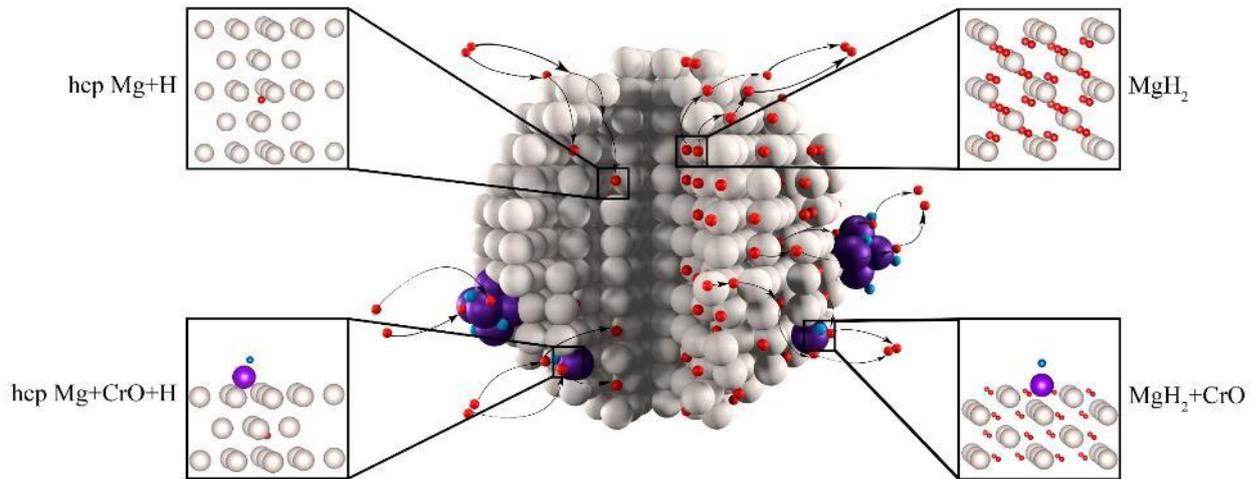


Рисунок 4.11 – Механизм захвата и сорбции/десорбции водорода композитами Mg/MgH<sub>2</sub> и Mg/MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Добавление переходных металлов к магнию улучшает сорбционные свойства за счет снижения энергии активации дегидрирования, а также за счет эффекта "водородного насоса", перетекания водорода и других механизмов. Композит MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладает лучшими сорбционными свойствами по сравнению с чистым магнием/гидридом магния за счет образования структуры ядро-оболочка, в результате которой частицы MgH<sub>2</sub> покрыты наночастицами оксида хрома Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если молекулы/атомы адсорбируются на поверхности с низкой вероятностью (например, из-за низкой вероятности их диссоциации или большого потенциального барьера), то адсорбция на поверхности может быть использована в качестве промежуточного звена для облегчения этого процесса на поверхности другого материала. В случае синтеза композита MgH<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> металл-органические каркасы выступают в качестве прекурсоров для осаждения частиц оксида хрома на поверхность частиц магния. Эти атомы и наноструктурированные частицы действуют как центры захвата водорода, позволяя облегчить диффузию водорода в основную массу частиц Mg/MgH<sub>2</sub> и обеспечивая более низкую температуру сорбции и десорбции водорода. Сформированная структура «ядро-оболочка» обладает превосходными характеристиками сорбции и десорбции водорода.

### Заключение и основные выводы по работе

Диссертационная работа посвящена разработке и определению свойств нового материала накопителя водорода на основе гидрида магния и оксида хрома. Разработана методика получения гидрида магния со степенью конверсии 97 %, которая заключается в первичной механической активации в планетарной мельнице и последующим гидрированием при давлении 30 бар. Для механохимического синтеза композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  в планетарной шаровой мельнице были подобраны параметры: массовое соотношение шаров к порошку 20:1, продолжительность 60 минут, скорость вращения 900 об./мин. Микроструктура полученных композитов  $MgH_2-Cr_2O_3$  анализировалась методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Показано, что структура композита представляет собой «ядро-оболочку», в котором наноразмерные частицы оксида хрома равномерно распределяются на поверхности более крупных частиц гидрида магния, тем самым увеличивая удельную площадь поверхности. Особенности сформированной структуры обеспечивают повышение сорбционных и десорбционных характеристик композита. Установлено, что температура выхода водорода из композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  составляет 305 °С, что на 142 °С меньше, чем у гидрида магния (447 °С). При этом, энергия активации диссоциации для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  составляет  $120 \pm 2$  кДж/моль, что на 36 % меньше, чем у гидрида магния. Было выявлено, что для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  наблюдается низкотемпературный максимум выделения водорода, который находится в области, в которой разложения гидридов магния еще не происходит.

Композит  $MgH_2-Cr_2O_3$  имеет более низкую температуру наводораживания и способен сорбировать водород уже при 255 °С. При этом по сравнению с порошком чистого магния количество поглощенного водорода в среднем ниже на 9,5%. На основе модели Джонсона-Меля-Аврами-Колмогорова рассчитаны энергии сорбции  $54 \pm 2$  кДж/моль и десорбции  $98 \pm 3$  кДж/моль для композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ , что меньше чем у чистого  $MgH_2$   $96 \pm 3$  кДж/моль и  $140 \pm 8$  кДж/моль соответственно. Определены энтальпия сорбции и десорбции композита  $MgH_2-Cr_2O_3$ , которые составляют  $60 \pm 2$  кДж/моль и  $63 \pm 3$  кДж/моль соответственно. Достигнутые показатели ниже на 15% значений энтальпий сорбции и десорбции, характерных для гидрирования и дегидрирования порошка чистого магния,  $73 \pm 2$  кДж/моль и  $75 \pm 3$  кДж/моль соответственно.

*In situ* позитронная спектроскопия композита  $MgH_2-Cr_2O_3$  при водородном и термическом воздействии, также подтверждает наличие каталитического эффекта при добавлении оксида хрома. Комплексный анализ временных корреляций параметров доплеровского уширения аннигиляционной линии, давления и температуры в процессах термического и водородного воздействия на композит  $MgH_2-Cr_2O_3$  и его составляющие позволяет получить наиболее полные данные о сорбционных и десорбционных свойствах и внутренней структуре. Показано, что частицы оксида хрома не только располагаются на поверхности частиц порошка магния при

синтезе, но и внедряются в нее, повышая сорбционные и десорбционные свойства магния за счет более развитой поверхности, ингибирования агломерации частиц, при этом формируется развитая дефектная структура и происходит измельчение порошка. Металлоорганический каркас MIL-101(Cr) частично сохраняется после механохимического синтеза и остается относительно стабильным при нагреве до 340 °С. Сформированная в результате синтеза дефектная структура способствует быстрой диффузии водорода в объем. При этом, указанные особенности оказывают заметное влияние на поглощение водородом композитами при температурах до 400 °С и практически не сказываются при 450 °С.

Другим фактором, положительно влияющим на сорбционно-десорбционные характеристики  $MgH_2$  при добавлении MIL-101(Cr), является влияние атомов водорода на стабильность связи Mg-Cr. Расчёты из первых принципов *Ab initio* показывают, что атомы хрома в присутствии кислорода равномерно распределены по поверхности гидрида магния, не способны образовывать большие кластеры. Атомы хрома и кислорода, адсорбированные на поверхности гидрида магния, притягивают ближайшие атомы водорода и ослабляют связи Mg-H, что способствует выделению водорода при более низких температурах по сравнению с чистым  $MgH_2$ .

В диссертационной работе был проведён комплексный анализ  $MgH_2$  и композитов  $MgH_2-Cr_2O_3$  который включает в себя методы исследования микроструктуры и морфологии, структурно-фазового анализа, сорбционных и десорбционных свойств, эволюции дефектной структуры и фазовых превращений *in situ* в процессах сорбции и десорбции водорода, расчёты из первых принципов. Полученные данные характеризуют структуру перспективных композитов для хранения и транспортировки водорода на основе магния и оксида хрома, что позволяет выработать рекомендации по их применению или модифицированию.

В заключении автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, кандидату технических наук, доценту Кудиярову В.Н. Отдельная благодарность за синтез металл-органических каркасных структур и помощь с аттестацией структур и свойств Семенову О. В. и коллективу ИШХБМТ. Спасибо 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., Святкину Л.С., Терентьевой Д.В.

**Перечень сокращений и обозначений**

В диссертации применяются следующие сокращения и обозначения:

CSF – Center spectrum finder in a graph

GRC – Gas Reaction Automated Machine

MOFs – Metal Organic Frameworks

SAED – Selected area electron diffraction

SNW – Spectrum Normalization WIZARD

ДСК – Дифференциальная сканирующая калориметрия

ДУАЛ – Доплеровское уширение аннигиляционной линии

ИРТ-Т – Исследовательский реактор тепловой-Томский

МОКС – Металл-органические каркасные структуры

ОЧГ – Особо чистый германий

ПО – Программное обеспечение

ППД – Полупроводниковый детектор

СЭМ – Сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ – Просвечивающая электронная микроскопия

УПП – Удельная площадь поверхности

### Список литературы

1. Huang W., Dai J., Xiong L. Towards a sustainable energy future: Factors affecting solar-hydrogen energy production in China // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. Elsevier BV, 2022. Vol. 52. Article number 102059.
2. Ren L. et al. Nanostructuring of Mg-Based Hydrogen Storage Materials: Recent Advances for Promoting Key Applications [Electronic resource] // *Nano-Micro Letters*. 2023. Vol. 15, № 1.
3. Ouyang L. et al. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A review // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2020. Vol. 832. Article number 154865.
4. Zhang D. et al. Present situation and future prospect of renewable energy in China // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier BV, 2017. Vol. 76. P. 865–871.
5. Azarpour A. et al. Current status and future prospects of renewable and sustainable energy in North America: Progress and challenges // *Energy Conversion and Management*. Elsevier BV, 2022. Vol. 269. Article number 115945.
6. Huang L.J. et al. Amorphous alloys for hydrogen storage // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2023. Vol. 941. Article number 168945.
7. Dunn S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2002. Vol. 27, № 3. P. 235–264.
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. 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.
10. Principi G. et al. The problem of solid state hydrogen storage // *Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 12. P. 2087–2091.
11. Kaur M., Pal K. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint // *Journal of Energy Storage*. Elsevier BV, 2019. Vol. 23. P. 234–249.
12. Yang Z.-X. et al. 2022 roadmap on hydrogen energy from production to utilizations // *Rare Metals*. Springer Science and Business Media LLC, 2022. Vol. 41, № 10. P. 3251–3267.
13. Sakintuna B., Lamaridarkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review☆ // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2007. Vol. 32, № 9. P. 1121–1140.
14. Jain I.P. Hydrogen the fuel for 21st century // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2009. Vol. 34, № 17. P. 7368–7378.

15. Dalebrook A.F. et al. Hydrogen storage: beyond conventional methods // *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2013. Vol. 49, № 78. P. 8735.
16. He Z. et al. Hydrogen storage in hierarchical nanoporous silicon-carbon nanotube architectures // *International Journal of Energy Research*. Hindawi Limited, 2012. Vol. 37, № 7. P. 754–760.
17. Xia Y., Yang Z., Zhu Y. Porous carbon-based materials for hydrogen storage: advancement and challenges // *Journal of Materials Chemistry A*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2013. Vol. 1, № 33. P. Article number 9365.
18. Li Q. et al. Kinetics of the hydrogen absorption and desorption processes of hydrogen storage alloys: A review // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. Springer Science and Business Media LLC, 2022. Vol. 29, № 1. P. 32–48.
19. Pukazhselvan D. et al. Studies on metal oxide nanoparticles catalyzed sodium aluminum hydride // *Energy*. Elsevier BV, 2010. Vol. 35, № 12. P. 5037–5042.
20. Cho Y.W., Shim J.-H., Lee B.-J. Thermal destabilization of binary and complex metal hydrides by chemical reaction: A thermodynamic analysis // *Calphad*. Elsevier BV, 2006. Vol. 30, № 1. P. 65–69.
21. Kim K.C. A review on design strategies for metal hydrides with enhanced reaction thermodynamics for hydrogen storage applications // *International Journal of Energy Research*. Hindawi Limited, 2017. Vol. 42, № 4. P. 1455–1468.
22. 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.
23. Zheng C. et al. Effect of Y content on the hydrogen storage properties of ball-milled Mg<sub>2.4</sub>-Y Ni (x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) alloys // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Elsevier BV, 2023. Vol. 178. Article number 111320.
24. Xie X. et al. First-principles studies in Mg-based hydrogen storage Materials: A review // *Energy*. Elsevier BV, 2020. Vol. 211. Article number 118959.
25. Ali N.A., Sazelee N.A., Ismail M. An overview of reactive hydride composite (RHC) for solid-state hydrogen storage materials // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2021. Vol. 46, № 62. P. 31674–31698.
26. Yang Y. et al. Recent advances in catalyst-modified Mg-based hydrogen storage materials // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier BV, 2023. Vol. 163. P. 182–211.
27. Liu B. et al. Remarkable enhancement and electronic mechanism for hydrogen storage kinetics of Mg nano-composite by a multi-valence Co-based catalyst // *Materials Today Nano*. Elsevier BV, 2022. Vol. 17. Article number 100168.

28. Xinglin Y. et al. Progress in improving hydrogen storage properties of Mg-based materials // *Materials Today Advances*. Elsevier BV, 2023. Vol. 19. Article number 100387.
29. Yang H. et al. Superior hydrogen storage kinetics of MgH<sub>2</sub> by in-situ generated  $\alpha$ -Fe from the Fe-zeolitic imidazolate framework // *Scripta Materialia*. Elsevier BV, 2024. Vol. 239. Article number 115782.
30. Zhang L. et al. Two-dimensional ZrCo nanosheets as highly effective catalyst for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2019. Vol. 805. P. 295–302.
31. Chen Y. et al. Catalytic effect of double transition metal sulfide NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> on hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> // *Applied Surface Science*. Elsevier BV, 2024. Vol. 645. P. 158801.
32. Ma C. et al. Superior synergistic effect derived from MnTiO<sub>3</sub> nanodiscs for the reversible hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2023. Vol. 968. Article number 171774.
33. Chuang Y.-S., Hwang S.-J. Synthesis and hydrogen absorption/desorption properties of Mg–Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SWCNT/MWCNT nanocomposite prepared by reactive milling // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2016. Vol. 656. P. 835–842.
34. Guo S. et al. Preparation of Mg-Mg<sub>2</sub>Ni/C composite and its excellent hydrogen storage properties // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2024. Vol. 976. Article number 173035.
35. Fu Y. et al. Catalytic effect of MOF-derived transition metal catalyst FeCoS@C on hydrogen storage of magnesium // *Journal of Materials Science & Technology*. Elsevier BV, 2023. Vol. 138. P. 59–69.
36. Shen K. et al. Development of MOF-Derived Carbon-Based Nanomaterials for Efficient Catalysis // *ACS Catalysis*. American Chemical Society (ACS), 2016. Vol. 6, № 9. P. 5887–5903.
37. Wang H. et al. Metal-Organic Frameworks for Energy Applications // *Chem*. Elsevier BV, 2017. Vol. 2, № 1. P. 52–80.
38. Song L. et al. Mesoporous metal–organic frameworks: design and applications // *Energy & Environmental Science*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2012. Vol. 5, № 6. Article number 7508.
39. Kaur M., Pal K. Review on hydrogen storage materials and methods from an electrochemical viewpoint // *Journal of Energy Storage*. 2019. Vol. 3, Article number 18756
40. Bai M. et al. An overview of hydrogen underground storage technology and prospects in China // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 2014. 2014. – T. 124. – P. 132-136.
41. Midilli A. et al. On hydrogen and hydrogen energy strategies // *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2005. Vol. 255–271, № 3. Article number 167
42. Matsunaga T. et al. TiCrVMo alloys with high dissociation pressure for high-pressure MH tank // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 1458–1462, № 3, Article number 1456

43. Liu H. et al. Development of a gaseous and solid-state hybrid system for stationary hydrogen energy storage // *Green Energy & Environment*. 2021. Vol. 528–537, № 4, Article number 458
44. Chen Z. et al. Porous materials for hydrogen storage // *Chem. Elsevier BV*, 2022. Vol. 8, № 3. P. 693–716.
45. Kumar A. et al. Absorption based solid state hydrogen storage system: A review // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. Elsevier BV, 2022. Vol. 52. Article number 102204.
46. Usman M.R. Hydrogen storage methods: Review and current status // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier BV, 2022. Vol. 167. Article number 112743.
47. Sadhasivam T. et al. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier BV, 2017. Vol. 72. P. 523–534.
48. Chandra P., Arora D.S. Antioxidant Potential of *Penicillium citrinum* and its Optimization through Different Statistical Approaches // *Free Radicals and Antioxidants*. EManuscript Technologies, 2011. Vol. 1, № 4. P. 48–55.
49. O'Malley K. et al. Applied hydrogen storage research and development: A perspective from the U.S. Department of Energy // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2015. Vol. 645. P. 419–422.
50. Ahluwalia R.K., Hua T.Q., Peng J.K. On-board and Off-board performance of hydrogen storage options for light-duty vehicles // *International Journal of Hydrogen Energy*. Elsevier BV, 2012. Vol. 37, № 3. P. 2891–2910.
51. Chen P., Zhu M. Recent progress in hydrogen storage // *Materials Today*. Elsevier BV, 2008. Vol. 11, № 12. P. 36–43.
52. Züttel A. Materials for hydrogen storage // *Materials Today*. Elsevier BV, 2003. Vol. 6, № 9. P. 24–33.
53. Jena P. Materials for Hydrogen Storage: Past, Present, and Future // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. American Chemical Society (ACS), 2011. Vol. 2, № 3. P. 206–211.
54. Saita I. et al. Hydriding combustion synthesis of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> // *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier BV, 2003. Vol. 356–357. P. 490–493.
55. NAGAYAMA K., HANZAWA T., SATO A. Superficial groove structure in the size of focal adhesion can clarify cell-type-specific differences in force-dependent substrate mechanosensing // *Journal of Biomechanical Science and Engineering*. Japan Society of Mechanical Engineers, 2023. Vol. 18, № 3. P. 22–34.

56. Bardhan R. et al. Magnesium nanocrystal-polymer composites: A new platform for designer hydrogen storage materials // *Energy & Environmental Science*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2011. Vol. 4, № 12. Article number 4882.
57. Vajeeston P. et al. Pressure-Induced Structural Transitions in MgH<sub>2</sub> // *Physical Review Letters*. American Physical Society (APS), 2002. Vol. 89, № 17, P. 32-43.
58. Shao H. et al. Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage // *Nano Energy*. – 2012. – T. 1. – №. 4. – P. 590-601.
59. Zhang X. et al. Realizing 6.7 wt% reversible storage of hydrogen at ambient temperature with non-confined ultrafine magnesium hydrides // *Energy & Environmental Science*. – 2021. – T. 14. – №. 4. – P. 2302-2313.
60. Fernandez J. F., Sanchez C. R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2002. – T. 340. – №. 1-2. – P. 189-198.
61. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH<sub>2</sub>-Tm (Tm= Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – Vol. 292, №. 1-2. – 247-252 p.
62. Suryanarayana C. Does a disordered  $\gamma$ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders? // *Intermetallics*. – 1995. – Vol. 3, № 2. – P. 153–160.
63. Polanski M., Nawra D., Zasada D. Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> synthesized from plain steel and magnesium hydride // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 776. – P. 1029-1040.
64. Korablov D., Besenbacher F., Jensen T.R. Kinetics and thermodynamics of hydrogenation-dehydrogenation for Mg-25%TM (TM = Ti, Nb or V) composites synthesized by reactive ball milling in hydrogen // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2018. – Vol. 43, № 34. – P. 16804–16814.
65. Liang G. et al. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH<sub>2</sub>-V nanocomposite // *J. Alloys Compd.* – 1999. – Vol. 291, № 1–2. – P. 295–299.
66. de Castro J.F.R. et al. Structural characterization and dehydrogenation behavior of Mg-5 at.%Nb nano-composite processed by reactive milling // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 376, № 1–2. – P. 251–256.
67. Janot R. et al. Enhancement of hydrogen storage in MgNi by Pd-coating // *J. Alloys Compd.* – 2003. – Vol. 356–357. – P. 438–441.
68. Lee D. et al. Effects on the H<sub>2</sub>-sorption properties of Mg of Co (with various sizes) and CoO addition by reactive grinding // *J. Alloys Compd.* - 2004. Vol. 366, № 1–2, P. 279–288.
69. Crivello J.-C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation // *Appl. Phys. A*. – 2016. – Vol. 122, – № 2, P. 97-105.

70. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using Ball Milling for Modification of the Hydrogenation/Dehydrogenation Process in Magnesium-Based Hydrogen Storage Materials: An Overview // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, № 7. – P. 768-777.
71. Kral L., Cermak J. Improvement of hydrogen storage properties of Mg by catalytic effect of Al-containing phases in Mg-Al-Ti-Zr-C powders // *Int. J. Hydrog. Energy*. – 2019. – Vol. 44, № 26. – P. 13561–13568.
72. Park H.R., Kwon S.N., Song M.Y. Effects of Milling Time on the Hydrogen Storage Properties of Mg-based Transition Metals-added Alloys // *Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 24, № 2. – P. 166–171.
73. Bhatnagar A. et al. TiH<sub>2</sub> as a Dynamic Additive for Improving the De/Rehydrogenation Properties of MgH<sub>2</sub>: A Combined Experimental and Theoretical Mechanistic Investigation // *J. Phys. Chem. C*. – 2018. – Vol. 122, № 37. – P. 21248–21261.
74. Gygi D. et al. Hydrogen Storage in the Expanded Pore Metal–Organic Frameworks M<sub>2</sub>(dobpdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28, № 4. – P. 1128–1138.
75. Langmi H.W. et al. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 128. P. 368–392.
76. Stavila V. et al. Reversible hydrogen storage by NaAlH<sub>4</sub> confined within a titanium-functionalized MOF-74 (Mg) nanoreactor // *ACS nano*. – 2012. – T. 6. – №. 11. – C. 9807-9817.
77. Gygi D. et al. Hydrogen storage in the expanded pore metal–organic frameworks M<sub>2</sub>(dobpdc)(M= Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) // *Chemistry of Materials*. – 2016. – T. 28. – №. 4. – C. 1128-1138.
78. Jia C. Y. X. M. Z. Metal-organic frameworks (MOFs) as hydrogen storage materials // *Progress in Chemistry*. – 2009. – Vol. 21, №. 09. – 1954 p.
79. Langmi H. W. et al. Hydrogen storage in metal-organic frameworks: a review // *Electrochimica Acta*. – 2014. – T. 128. – C. 368-392.
80. Wang, H., Zhu, Q. L., Zou, R., & Xu, Q. (2017, January). Metal-Organic Frameworks for Energy Applications. *Chem*, 2(1), P. 52–80.
81. Song, L., Zhang, J., Sun, L., Xu, F., Li, F., Zhang, H., Si, X., Jiao, C., Li, Z., Liu, S., Liu, Y., Zhou, H., Sun, D., Du, Y., Cao, Z., & Gabelica, Z. (2012). Mesoporous metal–organic frameworks: design and applications. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7508.
82. Prabhakaran P. K., Catoire L., Deschamps J. Aluminium doping composite metal-organic framework by alane nanoconfinement: Impact on the room temperature hydrogen uptake // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 243. – P. 214-220.

83. Liu T. F. et al. Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal–organic frameworks with high surface area //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – T. 137. – №. 1. – P. 413-419.
84. Liu D. et al. A reversible crystallinity-preserving phase transition in metal–organic frameworks: discovery, mechanistic studies, and potential applications //Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, №. 24. –P. 7740-7746.
85. Yuan S. et al. A single crystalline porphyrinic titanium metal–organic framework //Chemical science. – 2015. – Vol. 6, №. 7. – P. 3926-3930.
86. Kapelewski M. T. et al. Record high hydrogen storage capacity in the metal–organic framework Ni<sub>2</sub>(m-dobdc) at near-ambient temperatures //Chemistry of Materials. – 2018. – T. 30. – №. 22. – P. 8179-8189.
87. Tian M., Shang C. Mg-based composites for enhanced hydrogen storage performance //International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – T. 44. – №. 1. – P. 338-344.
88. Lee J. Y., Wu H., Li J. An investigation of structural and hydrogen adsorption properties of microporous metal organic framework (MMOF) materials //International journal of hydrogen energy. – 2012. – T. 37. – №. 13. – P. 10473-10478.
89. Streppel B., Hirscher M. BET specific surface area and pore structure of MOFs determined by hydrogen adsorption at 20 K //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – T. 13. – №. 8. – P. 3220-3222.
90. Yuan S. et al. A single crystalline porphyrinic titanium metal–organic framework //Chemical science. – 2015. – T. 6. – №. 7. – P. 3926-3930.
91. Wu H. et al. Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks //Chemical Reviews. – 2012. – Vol. 112, №. 2. – P. 836-868.
92. Mota J. P. B. et al. Structural Transitions in the MIL-53 (Al) Metal–Organic Framework upon Cryogenic Hydrogen Adsorption //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121. – №. 43. – P. 24252-24263.
93. Sculley J., Yuan D., Zhou H. C. The current status of hydrogen storage in metal–organic frameworks—updated //Energy & Environmental Science. – 2011. – T. 4. – №. 8. – P. 2721-2735.
94. Rostami S. et al. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture //International Journal of Hydrogen Energy. – 2018. – T. 43. – №. 14. – P. 7072-7080.
95. Xin Z. et al. Synthesis and Enhanced H<sub>2</sub> Adsorption Properties of a Mesoporous Nanocrystal of MOF-5: Controlling Nano-/Mesostructures of MOFs To Improve Their H<sub>2</sub> Heat of Adsorption //Chemistry—A European Journal. – 2010. – T. 16. – №. 44. – P. 13049-13052.

96. Tranchemontagne D. J. et al. Hydrogen storage in new metal–organic frameworks //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – T. 116. – №. 24. – P. 13143-13151.
97. MA Y., TANG C., ZHANG L. Property of Trivalent Metal-Organic Framework Materials //Journal of Beijing University of Technology. – 2013. – P. 10.
98. Rui Z. et al. Progress in metal-organic frameworks //Chinese Journal of Chromatography. – 2014. – T. 32. – №. 2. –P. 107-115.
99. Wahiduzzaman M., Walther C. F. J., Heine T. Hydrogen adsorption in metal-organic frameworks: The role of nuclear quantum effects //The Journal of chemical physics. – 2014. – T. 141. – №. 6. – Article number 064708.
100. Suh M. P. et al. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // Chemical reviews. – 2012. – T. 112. – №. 2. – P. 782-835.
101. Iriowen E., Orefuwa S., Goudy A. The role of sticking efficiencies in hydrogen gas adsorption on metal organic frameworks //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – T. 645. – P. 242-246.
102. Huo H. et al. Anion-immobilized polymer electrolyte achieved by cationic metal-organic framework filler for dendrite-free solid-state batteries //Energy Storage Materials. – 2019. – T. 18. – P. 59-67.
103. Saha R. et al. A (T–P) phase diagram for the adsorption/desorption of carbon dioxide and hydrogen in a Cu (II)-MOF //Polyhedron. – 2018. – T. 153. – P. 254-260.
104. Lyu J., Lider A., Kudiiarov V. Using ball milling for modification of the hydrogenation/dehydrogenation process in magnesium-based hydrogen storage materials: an overview //Metals. – 2019. – Vol. 9, №. 7. – P. 768-781.
105. Jia C. Y. X. M. Z. Metal-organic frameworks (MOFs) as hydrogen storage materials //Progress in Chemistry. – 2009. – T. 21. – №. 09. – Article number 1954.
106. Witman M. et al. Rational design of a low-cost, high-performance metal–organic framework for hydrogen storage and carbon capture //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – T. 121. – №. 2. – P. 1171-1181.
107. Botas J. A. et al. Effect of Zn/Co ratio in MOF-74 type materials containing exposed metal sites on their hydrogen adsorption behaviour and on their band gap energy //International journal of hydrogen energy. – 2011. – T. 36. – №. 17. – P. 10834-10844.
108. Rowsell J.L.C., Yaghi O. M. Strategies for hydrogen storage in metal–organic frameworks // Angewandte Chemie International Edition. – 2005. – Vol. 44, N 30. – P. 4670–4679.
109. Abhanga R. M. et al. Perspectives and Challenges of Hydrogen Storage by Metal-Organic Frameworks // International journal of science. – 2013. – Vol. 2, N 1. – P. 18–24

110. Oh H. et al. Efficient synthesis for large-scale production and characterization for hydrogen storage of ligand exchanged MOF-74/174/184-M (M= Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42, N 2. – P. 1027–1035.
111. Rosi N.L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks // *Science*. – 2003. – Vol. 300, N 5622. – P. 1127–1129.
112. Rowsell J.L.C. et al. Hydrogen sorption in functionalized metal-organic frameworks // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, N 18. – P. 5666–5667.
113. Panella B., Hirscher M. Hydrogen physisorption in metal–organic porous crystals // *Advanced Materials*. – 2005. – Vol. 17, N 5. – P. 538–541.
114. Chae H.K. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals // *Nature*. – 2004. – Vol. 427, N 6974. – P. 523–527.
115. Prabhukhot Prachi R., Wagh Mahesh M., Gangal Aneesh C. A review on solid state hydrogen storage material // *Adv Energy Power*. – 2016. – Vol. 4, N 2. – P. 11–22.
116. Huynh N.T.X. et al. Hydrogen storage in MIL-88 series // *Journal of materials science*. – 2019. – Vol. 54, N 5. – P. 3994–4010.
117. Noguera-Díaz A. et al. Structure–property relationships in metal-organic frameworks for hydrogen storage // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2016. – Vol. 496. – P. 77–85.
118. Hardy B., Tamburello D., Corgnale C. Hydrogen storage adsorbent systems acceptability envelope // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43, N 42. – P. 19528–19539.
119. Proch S. et al. Pt@ MOF-177: Synthesis, Room-Temperature Hydrogen Storage and Oxidation Catalysis // *Chemistry–A European Journal*. – 2008. – Vol. 14, N 27. – P. 8204–8212.
120. Xu J. et al. Synthesis, structure and properties of Pd@ MOF-808 // *Journal of Materials Science*. – 2019. – Vol. 54, N 19. – P. 12911–12924.
121. 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*. – 2016. – Vol. 23, N 10. – P. 9355–9363
122. Adams B. D., Chen A. The role of palladium in a hydrogen economy // *Materials today*. – 2011. – Vol. 14, N 6. – P. 282–289.
123. Sabo M. et al. Solution infiltration of palladium into MOF-5: synthesis, physisorption and catalytic properties // *Journal of Materials Chemistry*. – 2007. – Vol. 17, N 36. – P. 3827–3832.
124. Wang Y. et al. Study on catalytic effect and mechanism of MOF (MOF= ZIF-8, ZIF-67, MOF-74) on hydrogen storage properties of magnesium // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44, N 54. – P. 28863–28873.

125. Kadri A., Yao X. Enhanced sorption performance of MgH<sub>2</sub> doped with reduced metal-organic framework of Ni-Co-MOF-74 // *International Journal of Recent Technology and Engineering*. – 2019. – Vol. 8, N 1. – P. 3149–3155.
126. Ma Z. et al. Preparation and hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>-trimesic acid-TM MOF (TM= Co, Fe) composites // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2019. – T. 35. – №. 10. – P. 2132-2143.
127. Ma Z. et al. Improving hydrogen sorption performances of MgH<sub>2</sub> through nanoconfinement in a mesoporous CoS nano-boxes scaffold // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – T. 406. – Article number 126790.
128. Ma Z. et al. Nano Fe and Mg<sub>2</sub>Ni derived from TMA-TM (TM= Fe, Ni) MOFs as synergetic catalysts for hydrogen storage in MgH<sub>2</sub> // *Sustainable Energy & Fuels*. – 2020. – T. 4. – №. 5. –P. 2192-2200.
129. Ma Z. et al. Effects of trimesic acid-Ni based metal organic framework on the hydrogen sorption performances of MgH<sub>2</sub> // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – T. 44. – №. 55. – P. 29235-29248.
130. Suzuki N. et al. Hydrogen formation during wet grinding of alumina and silicon carbide // *Chemistry letters*. – 1994. – T. 23. – №. 2. – P. 327-330.
131. Wang M. et al. Microstructural observation and tensile properties of ODS-304 austenitic steel // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – T. 559. – P. 287-292.
132. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // *Progress in materials science*. – 2001. – Vol. 46, №. 1-2. – P. 1-184.
133. Кочегаров И. И., Трусов В. А., Юрков Н. К. Обзор методик получения нанопорошков // *Труды Международного симпозиума «Надежность и качество»*. – 2010. – Т. 2.
134. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. – 2006. – Т. 75. – №. 3. – С. 203-216.
135. Кульков С. Н., Буякова С. П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т. 2. – №. 1-2. – С. 119-132.
136. Westwood A. R. C., Goldheim D. L., Lye R. G. Rebinder effects in MgO // *Philosophical Magazine*. – 1967. – Т. 16. – №. 141. – P. 505-519.
137. Campbell S. J., Kaczmarek W. A. Mössbauer effect studies of materials prepared by mechanochemical methods // *Mössbauer spectroscopy applied to magnetism and materials science*. – Springer, Boston, MA, 1996. –P. 273-330.

138. Erturun V., Sahin O. Investigation of microstructural evolution in ball-milling of SiC reinforced aluminum matrix composites //Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2019. – T. 57. – №. 11. – P. 687-696.
139. Chu B. L., Chen C. C., Perng T. P. Amorphization of Ti–Mn //Metallurgical Transactions A. – 1992. – T. 23. – №. 8. – P. 2105-2110.
140. Vaezi M. R., Ghassemi S. H. M. S., Shokuhfar A. Effect of different sizes of balls on crystalline size, strain, and atomic diffusion on Cu-Fe nanocrystals produced by mechanical alloying //Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2012. – T. 6. – №. 1. – P. 1-7.
141. Shen T. D., Schwarz R. B., Thompson J. D. Soft magnetism in mechanically alloyed nanocrystalline materials //Physical Review B. – 2005. – T. 72. – №. 1. – Article number 014431.
142. Suryanarayana C. Does a disordered  $\gamma$ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders//Intermetallics. – 1995. – T. 3. – №. 2. – P. 153-160.
143. Pabi S. K., Murty B. S. Synthesis of nanocrystalline alloys and intermetallics by mechanical alloying //Bulletin of Materials Science. – 1996. – T. 19, №. 6. – P. 939-956.
144. Dahar M. S. et al. Effects of test orientation on fracture and fatigue crack growth behavior of third generation as-cast Ti–48Al–2Nb–2Cr //Intermetallics. – 2015. – Vol. 57. – P. 73-82.
145. Berdovsky Y. N. Intermetallics research progress. – Nova Publishers, 2008.
146. Kaupp G. Reactive milling with metals for environmentally benign sustainable production //CrystEngComm. – 2011. – T. 13. – №. 9. – P. 3108-3121.
147. Andrievskii R. A. The synthesis and properties of nanocrystalline refractory compounds //Russian Chemical Reviews. – 1994. – T. 63. – №. 5. – P. 411-420.
148. Bhattacharjee S., Chen C., Ahn W. S. Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis //RSC advances. – 2014. – T. 4. – №. 94. – P. 52500-52525.
149. Bordulev I. et al. Positron Annihilation Spectroscopy Complex for Structural Defect Analysis in Metal–Hydrogen Systems // Materials. – 2022. – Vol. 15, № 5. – Article number 1823.
150. Kuznetsov P.V. et al. Positron spectroscopy of defects in submicrocrystalline nickel after low-temperature annealing // Phys. Solid State. – 2015. – Vol. 57, № 2. – P. 219–228.
151. Selim F.A. Positron annihilation spectroscopy of defects in nuclear and irradiated materials- a review // Mater. Charact. – 2021. – Vol. 174. – Article number 110952.
152. Čížek J. Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review // J. Mater. Sci. Technol. – 2018. – Vol. 34, № 4. – P. 577–598.
153. Bordulev I. et al. Source for In Situ Positron Annihilation Spectroscopy of Thermal And Hydrogen-Induced Defects Based on the Cu-64 Isotope // Materials. – 2021. – Vol. 14, № 21. – P. 6693-6701.

154. Fan J. et al. Hydrogen adsorption on high surface area Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials: Hydrogen adsorption on high surface area Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials // *Phys. Status Solidi A*. – 2013. – Vol. 210, № 9. – P. 1920–1924.
155. Dehouche Z. et al. Cycling and thermal stability of nanostructured MgH<sub>2</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for hydrogen storage // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 347, № 1–2. – P. 319–323.
156. Vijay R. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: The role of catalyst distribution and grain size // *J. Alloys Compd.* – 2006. – Vol. 424, № 1–2. – P. 289–293.
157. P. E. Blöchl, Projector augmented-wave method // *Physical review B*. – 1994. – T. 50. – №. 24. – P. 17953-17967.
158. X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet. The ABINIT project: Impact, environment and recent developments // *Computer Physics Communications*. – 2020. – T. 248. – Article number. 107042
159. A.H. Romero, D.C. Allan, B. Amadon, G. Antonius, T. Applencourt, ABINIT: Overview and focus on selected capabilities, // *The Journal of chemical physics*. – 2020. – T. 152. – №. 12..
160. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, // *Physical review letters*. – 1996. – T. 77. – №. 18. – P. 3865-3875.