САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Елец Денис Игоревич

МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ И КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ГИДРИДА МАГНИЯ

Научная специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,

профессор Габис И.Е.

Санкт-Петербург

2024

Оглавление

Введение 4

Актуальность темы исследования 4

Цель и задачи работы 6

Научная новизна 7

Практическая ценность 8

Апробация работы 8

Объём и структура работы 9

Финансовая и организационная поддержка работы 11

Основные научные результаты 11

Положения, выносимые на защиту 14

Глава 1 Литературный обзор 15

1.1 Общие данные о металлогидридах 15

1.2 Свойства металлогидридов 16

1.3 Структура гидрида магния 17

1.4 Получение и свойства MgH_2 19

1.5 Разложение гидридов 22

1.6 Время инкубации 26

1.7 Методы активации 29

1.8 Гидрид интерметаллида Mg_2NiH_4 30

Глава 2 Методы исследования и синтез гидрида магния 33

2.1 Термодесорбционная спектроскопия 33

2.2 Вспомогательные методики 36

2.3 Синтез образцов MgH_2 38

2.4 Описание синтезированных образцов MgH_2 40

Глава 3 Химическая и механическая активация 42

3.1 Смешивание MgH_2 с каталитическими добавками 42

3.2 Одноосное прессование на воздухе 44
3.3 Одноосное прессование в вакууме 49
3.4 Прессование гидрида магния с каталитическими добавками 56
3.5 Одноосное прессование гидрида магния на воздухе с никелем 60
3.6 Математическое моделирование выделения водорода из образцов с различным содержанием никеля 63
3.7 Сравнение одноосного прессования с другими механическими методами активации 70
Глава 4 Гидриды интерметаллидов на основе Mg и Ni 74
4.1 Синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 74
4.2 Кинетика формирования плёнки гидрида Mg_2NiH_4 80
4.3 Механизм образования плёнки гидрида Mg_2NiH_4 на подложке Ni 83
Заключение 89
Благодарности 91
Список литературы 93

Введение

Актуальность темы исследования

Поиски решения проблем хранения и транспортировки водорода являются важной частью исследований на пути к его использованию в качестве энергоносителя. К сожалению, не существует гидрида идеально подходящего по всем свойствам для практических применений. К этим свойствам относятся:

1) Высокие массовые и объемные концентрации водорода;
2) Низкая стоимость исходных металлов;
3) Технологическая простота синтеза и хранения гидридов;
4) Невысокая температура сорбции-десорбции водорода;
5) Достаточно высокая скорость выделения водорода из гидридов;
6) Низкие токсичность и взрывоопасность;
7) Возможность крупномасштабного применения.

Одним из перспективных материалов хранения водорода в твердотельной форме является гидрид магния. Это ионно-ковалентный гидрид, который может содержать до 7,6 масс. % водорода [1]. MgH_2 удовлетворяет первым трем требованиям. Его недостатками являются высокая температура разложения (400–450 ºС), которая сильно зависит от способа подготовки MgH_2 и низкая скорость выделения водорода [2].

Для преодоления этих недостатков применяются различные методы активации десорбции водорода из MgH_2 при его термическом разложении:

1) Термический – заключается в предварительном прогреве в инертной среде, который приводит к снижению температуры разложения (использовался в [3] для гидрида алюминия).

2) Химический – заключается в добавлении к гидриду металла вещества-катализатора термического выделения водорода [4–6].

3) Механический – заключается в приложении к гидриду магния или магнию механической нагрузки, приводящей к активации (помол в шаровой мельнице, холодная прокатка и ковка) [7–10].

4) Механохимический – одновременное применение двух предыдущих методов [11].

Важным представляется, кроме достижения практического результата, понять физические механизмы процессов, которые приводят к активации десорбции водорода из гидридов металлов. Это может открыть путь к осмысленному поиску наилучших результатов.

В данной работе были исследованы механизмы и изменение кинетики выделения водорода при применении следующих методов активации:

- Химическая активация путем смешивания с различными катализаторами.
- Механическая активация в виде одноосного прессования на воздухе и в вакууме.
- Механохимическая активация в виде одноосного прессования с добавлением никелевого катализатора.

Шаровой помол в данной работе не рассматривался, так как это очень сложный процесс, контролировать детали которого довольно сложно. Помимо этого, продукты реакции, полученные шаровым помолом часто склонны к самовозгоранию на воздухе [12].

В процессе исследования механохимической активации мы обнаружили, что в температурном диапазоне 400–475 °C и при давлениях водорода, превосходящих давление разложения MgH_2, происходит синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4. Ранее подобный синтез наблюдался, но

при более сложных условиях. Так в работе [13] синтез проводился с помощью гидростатического пресса при давлении 2 ГПа и температуре 750 °C, что существенно превосходит наши условия как по температуре, так и по давлению.

Mg_2NiH_4 представляет собой самостоятельный интерес для потенциального применения для твердотельного хранения водорода [14]. Содержание водорода в нём достигает 3,6 масс. % [15]. По сравнению с MgH_2, Mg_2NiH_4 обладает большей скоростью сорбции/десорбции водорода и более низкой температурой (223 °C) при равновесии гидрида с водородом при атмосферном давлении.

Это побудило нас детально исследовать механизмы и кинетику синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4. Анализ синтеза проводился в плоской конфигурации, когда в атмосфере водорода на пластине из никеля, погружённой в гидрид магния, растёт слой Mg_2NiH_4. Здесь в одном технологическом цикле синтезируется плёнка Mg_2NiH_4 на никелевом фидере. Данная конфигурация может представлять интерес и с практической точки зрения для вероятного использования этого гидрида как электрода в литий-ионных аккумуляторах. О перспективах применения металлогидридов в качестве электрода говорят недавние исследования [16–21].

Цель и задачи работы

Целью данной работы являлось установление физических механизмов и построение моделей:

- разложения гидрида магния при различных методах его активации.
- синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Выявить механизмы разложения гидрида магния при одноосном прессовании и влияния каталитических добавок.
- Построить модель активации десорбции водорода из MgH_2 при одноосном прессовании, в том числе с никелевым катализатором.
- Построить модель формирования пленки Mg_2NiH_4 на никелевой подложке в условиях умеренных температур и давлений.
- Определить кинетику синтеза пленки Mg_2NiH_4.

Научная новизна

В работе впервые:

1. Разработан механический метод активации термического разложения гидрида магния – одноосное прессование. Этот метод легко применим для масштабирования при производстве твердотельных аккумуляторов водорода. Экспериментально показано, что большее усилие прессования приводит к снижению температуры разложения гидрида магния.
2. Экспериментами по прессованию гидрида магния в вакууме продемонстрировано, что при приложении нагрузки происходит десорбция водорода.
3. Проанализированы и обоснованы следующие причины активации термического разложения гидрида магния при прессовании:
   - образование металлического магния, служащего каналом быстрого дегидрирования за счет десорбции водорода;
   - то же за счет растрескивания частиц гидрида и открытия поверхности негидрировавшихся металлических ядер;
   - возникновение структурных дефектов, потенциально облегчающих образование металлических зародышей.
4. Предложена модель, которая описывает процессы, происходящие при

одноосном прессовании гидрида магния с никелем и без него. Продемонстрировано согласие кинетических параметров, полученных для прессованного и непрессованного гидрида магния.

5. Проведён синтез плёнки гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 на подложке никеля в атмосфере водорода. Разработана модель, учитывающая тонкий подслой интерметаллида $MgNi_2$ при формировании пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$-Mg_2NiH_4 с постоянной скоростью роста.

Практическая ценность

Установленные физические механизмы активации термического разложения гидрида магния за счёт добавления порошков катализатора с прессованием и без него могут представлять интерес при крупномасштабном синтезе материалов для хранения водорода.

Полученные в данной работе оценки кинетических параметров термического разложения гидрида магния могут найти применение при конструировании промышленных устройств для хранения водорода.

Процедура синтеза гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 и возможность получения тонкоплёночного материала на его основе может представлять интерес как при конструировании устройств для хранения водорода, так и для производства отрицательного электрода, состоящего из никелевого фидера с нанесенным Mg_2NiH_4 в качестве активного вещества, для создания литий-ионных аккумуляторов.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих российских и международных конференциях:

• Десятая Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM´15 JUNIOR).

• Одиннадцатая Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM´16 JUNIOR).

• The 7th Hydrogen Technology Convention together with Czech Hydrogen Days 2017 9-12 July 2017 Prague Czech Republic.

• Тринадцатая Международная Школа молодых ученых и специалистов им. А. А. Курдюмова: Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами (IHISM´19 JUNIOR).

• Всероссийская конференция по естественным и гуманитарным наукам с международным участием «Наука СПбГУ – 2022», 21 ноября 2022 года.

Объём и структура работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка цитируемой литературы из 101 наименования. Содержание работы изложено на 103 страницах, включая 40 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объекта исследования, основные научные результаты, выносимые на защиту. Рассмотрена структура и содержание глав диссертации. Приведен список авторских публикаций по материалам диссертации.

Первая глава является обзорной и посвящена рассмотрению общих вопросов, связанных с сорбционно-десорбционными процессами для металлогидридов, а также актуальным экспериментальным данным о свойствах гидрида магния. Проведено сравнение с другими гидридами ионно-ковалентной группы. Кратко описаны способы получения гидрида магния, его

основные структурные и термодинамические свойства. Проведён анализ исследований, посвященных кинетике разложения гидрида магния и методам активации термической десорбции. Рассмотрены методы синтеза и основные свойства гидридов интерметаллидов Mg-Ni.

Во второй главе описываются образцы гидрида магния, а также установка и условия синтеза MgH_2, используемого в данной работе. Описаны техника и методика изотермического эксперимента и эксперимента с линейным нагревом. Приведены результаты исследований на сканирующем электронном микроскопе синтезируемого гидрида магния. Описаны дополнительные методики, применяемые для характеризации образцов гидрида магния.

Третья глава посвящена результатам исследований по химической активации гидрида магния. Представлены результаты термодесорбции смесей гидрида магния с: магнием, алюминием, никелем и активированным углём. Описаны результаты исследования методов активации: механического и механохимического, в том числе нового механического метода активации термического разложения гидрида магния – одноосное прессование на воздухе. Подробно рассмотрены механизмы активации, связанные с одноосным прессованием, а именно:

1) Растрескивание частиц и открытие металлического ядра.
2) Увеличение дефектности кристаллической решётки (водородные вакансии).
3) Выделение части водорода и как следствие появление металлических зародышей.

Описываются результаты экспериментов по одноосному прессованию в вакууме. Показано, что количество выделяемого при прессовании водорода практически линейно зависит от прилагаемого давления. Сравнивается одноосное прессование на воздухе в присутствии никеля с другими механическими и механохимическими методами активации. Приведены

зависимости разложения гидрида магния, подвергшегося активации путём одноосного прессования с никелем, от концентрации никеля. Построена модель термодесорбции водорода из прессованной смеси гидрида магния и никеля. Показано, что с ростом концентрации никеля в смеси снижается температура разложения гидрида магния.

Четвёртая глава посвящена синтезу гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 и описанию механизмов образования такой плёнки на никелевой подложке. Проведена характеризация полученных плёнок различными методами: сканирующая электронная микроскопия с элементным анализом, рентгеновская дифракция и термодесорбционная спектроскопия. Построена модель, учитывающая тонкий подслой интерметаллида $MgNi_2$ и описывающая механизм формирования пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$-Mg_2NiH_4 с постоянной скоростью роста.

В заключении кратко приведены основные результаты диссертационной работы и сделанные автором выводы.

Финансовая и организационная поддержка работы

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-08-01244, а также грантом РНФ № 22-12-00360. Исследования поддержаны ресурсными центрами СПбГУ: МРЦ «Нанотехнологии», РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» и РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Основные научные результаты

Основные научные результаты опубликованы в 10 печатных работах, из них 5 статей в рецензируемых журналах и 5 тезисов докладов.

В работе: *Elets D., Chernov I., Voyt A, Shikin I., Dobrotvorskii M., Gabis I. Influence of uniaxial pressing and nickel catalytic additive on activation of magnesium hydride thermal decomposition // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 42, № 39. P. 24877–24884, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.076,* представлены следующие результаты:

1. Активация термического разложения гидрида магния за счёт добавления порошков катализатора с прессованием и без него. Десорбция водорода начинается через металлический канал частиц постороннего металла с последующем расширением канала десорбции.
2. Предложен вероятный механизм термодесорбции водорода из гидрида магния, прессованного с никелевым порошком, который подтверждается валидной математической моделью. Полученные результаты аппроксимации хорошо согласуются с экспериментальными данными.
3. В процессе одноосного прессования гидрида магния происходят следующие процессы, которые приводят к активации термодесорбции:
    1) Раскалывание частиц гидрида магния открывает металлическое ядро, оставшееся при прямом синтезе;
    2) Образование большого количества дефектов кристаллической структуры, которые могут быть центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы;
    3) В момент приложения и сброса усилия происходит выделение некоторого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния. При усилии 2400 кг/см^2 количество выделившегося водорода составляет 1,4·10-3 масс.%. Этому подпункту посвящена отдельная статья: *Voyt A. P., Elets D. I., Denisov E. A., Gabis I. E. Hydrogen Release from Magnesium Hydride Subjected to Uniaxial Pressing // Mater. Sci. 2019. Vol. 54, № 6. P. 810–818., doi: 10.1007/s11003-019-00268-1.*
4. Разработан и апробирован эффективный механический метод одноосного прессования для активации десорбции из гидрида

магния. Метод является достаточно простым в применении и сравнимым по эффективности по сравнению с другими известными механическими методами (помол в шаровой мельнице, холодная ковка и прокатка), температура разложения снижается до 280 °C. Метод и результаты его апробации представлены в работе: *Shikin I. V., Elets D. I., Voyt A. P., Gabis I. E. Activation of magnesium hydride by pressing with catalytic additives // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43, № 2. P. 190–193, doi: 10.1134/S1063785017020262.*

5. Разработана методика синтеза пленки Mg_2NiH_4 на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния в атмосфере водорода при давлении, превышающем давление разложения Mg_2NiH_4, которая представлена в статье: *Baraban A. P., Chernov I. A., Dmitriev V. A., Elets D. I., Gabis I. E., Kuznetsov V. G., Voyt A. P. The Mg_2NiH_4 film on nickel substrate: synthesis, properties and kinetics of formation // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2022. Vol. 762, № October. P. 139556., doi: 10.1016/j.tsf.2022.139556.* Описанная методика синтеза позволила создавать кристаллические пленки толщиной от 0,2 до 4 мкм за счет увеличения времени синтеза от 2 до 32 ч. Определена скорость роста толщины пленки 0,13 мкм/ч.
6. Описан механизм формирования пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$-Mg_2NiH_4. Лимитирующим фактором является диффузия никеля через тонкий подслой интерметаллида $MgNi_2$. Этот механизм подробно обсуждается в работе: *Baraban A.P., Voyt A. P., Gabis I. E., Elets D. I., Levin A. A., Zaytsev D. A. Synthesis of a Thin Metal Hydride Mg_2NiH_4 Film on a Nickel Substrate // Crystallography Reports, 2024, Vol. 69, No. 1, pp. 93–101., doi: 10.1134/S1063774523601259.*

Во всех пяти научных публикациях, ссылки на которые приведены при описании основных научных результатов, персональный вклад соискателя включает подготовку и проведение экспериментов, обработку и обсуждение полученных результатов, написание частей текстов, а также подготовку рисунков и таблиц.

Положения, выносимые на защиту

1. Физический механизм активации термического разложения гидрида магния за счёт добавления порошков катализатора и/или прессования состоит в появлении частиц чужеродного металла или магния, находящихся в контакте с гидридом, и вследствие этого формировании быстрого канала для начинающейся десорбции водорода.
2. Механизм активации термического разложения гидрида магния одноосным прессованием без катализатора определяется:
    1) экспериментально доказанным выделением водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния;
    2) раскалыванием частиц гидрида магния и вероятным открытием металлических ядер, оставшихся при прямом синтезе;
    3) образованием большого количества дефектов кристаллической структуры, которые потенциально могут быть центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы.
3. Постоянная скорость формирования пленки Mg_2NiH_4 на подложке Ni обусловлена потоком атомов никеля через подслой $MgNi_2$, имеющий постоянную толщину, к границе $MgNi_2$-Mg_2NiH_4.

Плотность потока атомов никеля через слой $MgNi_2$ в реакции Ni и MgH_2 в присутствии атмосферы водорода при 450 °C составляет $5 \cdot 10^{13}$ $1/(с \cdot см^2)$ и определяет скорость синтеза Mg_2NiH_4 0,13 мкм/ч.

Глава 1

Литературный обзор

1.1 Общие данные о металлогидридах

Металлогидриды – это класс химических соединений, имеющих кристаллическую структуру, состоящую из атомов металла и водорода. Эти вещества не встречаются в природе, и их исследование началось с обнаружения эффекта поглощения водорода палладием с образованием гидрида [22]. Позднее такое же поведение было найдено у других металлов и сплавов, которые получили название гидридообразующих. В общем же случае, практически любой металл способен образовывать гидрид при высоких температурах и давлениях водорода в несколько тысяч атмосфер [23].

При образовании стехиометрического гидрида водород адсорбируется на поверхности и далее проникает внутрь кристаллической решетки, где он интенсивно растворяется – и его атомы накапливаются в междоузлиях и дефектах кристаллической решетки металла. Когда растворённый водород достигает предельной концентрации, в системе происходит фазовый переход, который сопровождается локальным изменением типа кристаллической решетки и встраиванием в нее атомов водорода. В результате образуются малые области нового химического соединения – металлогидрида. Дальнейшее поглощение водорода из газовой фазы приводит к увеличению размеров этих областей до тех пор, пока гидрид не займёт весь объем исходного образца. Как правило, процесс сопровождается увеличением объема материала и, как следствие, растрескиванием его частиц, ввиду значительной разницы плотности металла и образованного на его основе гидрида. Детально процессы формирования и разложения гидридов, а также различные модели и экспериментальные методы определения термодинамических и кинетических

параметров гидридов с привлечением данных моделей обсуждаются в работе [24].

1.2 Свойства металлогидридов

Многие металлы и сплавы способны обратимо поглощать водород за счет прямой реакции металла с газообразным водородом или электрохимической регенерации. Условия, при которых металл может накапливать водород, определяются PCT диаграммой, представленной на рисунке 1.1(a). При определенном давлении водорода металл первоначально растворяет некоторое количество водорода в виде твердого раствора (α-фаза), а по мере увеличения концентрации водорода и повышения давления зарождается и растет фаза гидрида металла (β-фаза). При сосуществовании двух фаз наблюдается плато, диапазон концентраций которого определяет обратимую емкость металла по водороду.

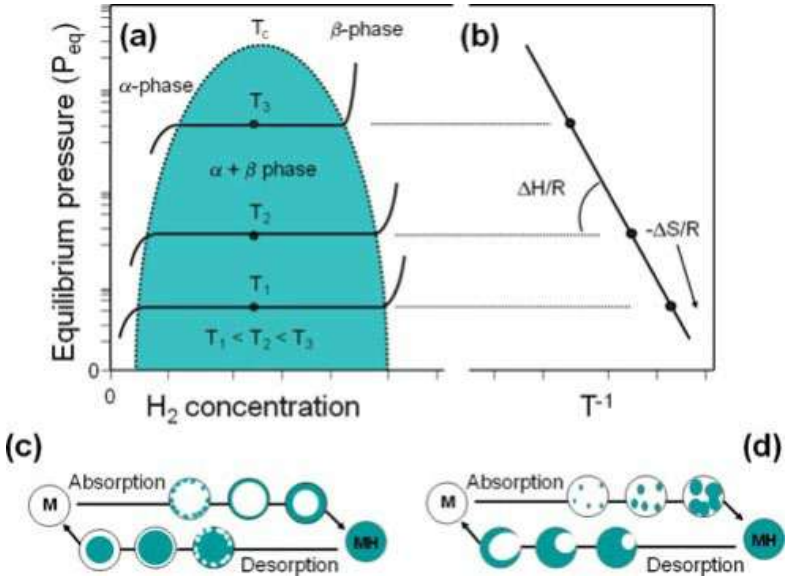


Рисунок 1.1 – (a) PCT диаграмма системы металл-водород; (b) график Вант-Гоффа; (c) схематический процесс абсорбции/десорбции водорода в магнии при высоких температурах и давлениях и (d) при низких; здесь M – металл, MH – металлогидрид [25]

Равновесное давление описывается уравнением Вант-Гоффа (1.1) [26]:

$$ln\frac{P_{\text{равн}}}{P_0} = \frac{1}{R}\left(\frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0\right) \quad (1.1).$$

При высоких температурах и давлениях водород быстро абсорбируется всей поверхностью, образуя гидридный приповерхностный слой, который препятствует диффузии водорода в объём металла (M→MH на рис. 1.1(c)). Коэффициент диффузии водорода в неметаллах сильно уступает ему же в металлах. Например, в кремнии коэффициент диффузии водорода меньше на 3–6 порядков величины по сравнению с металлами [27]. Это же справедливо и для металлических и неметаллических металлогидридов.

Аналогичная ситуация наблюдается и для скорости ассоциативной десорбции водорода из металлов и неметаллов. На рисунке 1.1(d) (MH→M) видно, что десорбция идёт только с поверхности металла, занимающего малую часть площади поверхности. Такая природа процессов адсорбции/десорбции и диффузии водорода для неметаллов и металлов объясняется наличием свободных электронов в последних [28,29].

График Вант-Гоффа показан на рисунке 1.1(b), здесь наклон графика связан с энтальпией реакции, а точка пересечения с ординатой соответствует энтропии реакции [25]. Поскольку энтропия, соответствующая переходу молекул газообразного водорода в хемосорбированный водород в металле, схожа по величине для большинства систем металл-водород (130 кДж/(моль·K))[25], термодинамические свойства систем металл-водород обычно характеризуются прочностью связи металл-водород и, следовательно, энтальпией реакции гидрирования (дегидрирования). Для практического использования материалов для хранения водорода в транспортных средствах прочность связи металл-водород должна соответствовать энтальпии около 30 кДж/моль [30].

1.3 Структура гидрида магния

Кристаллическая структура гидрида магния (показана на рисунке 1.2) была определена и достаточно полно изучена с помощью применения методов рентгенографического и нейтронографического анализов [31]. Магний образует

стехиометрический MgH_2, который кристаллизуется в двух полиморфных формах. Стабильной формой в условиях окружающей среды является α-MgH_2, который имеет тетрагональную структуру типа рутила TiO_2 со следующими параметрами элементарной ячейки: a = 0,45168 нм, c = 0,30205 нм, что соответствует рентгеновской плотности ρ = 1,419 г/см^3 [32].

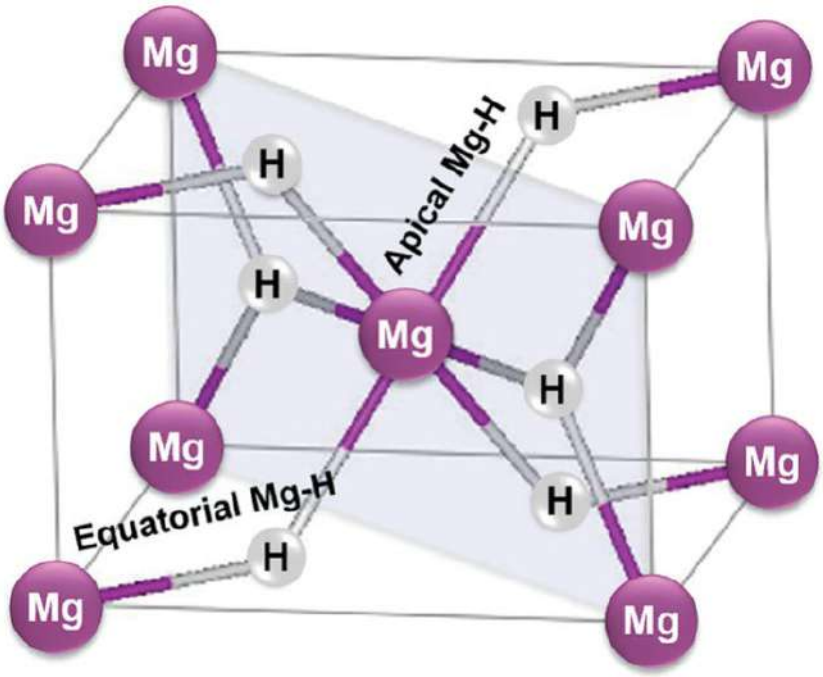


Рисунок 1.2 – Кристаллическая структура гидрида магния, тип рутила [33]

Два атома магния и четыре атома водорода в элементарной ячейке находятся в положениях (0, 0, 0), (1/2, 1/2, 1/2) и ±(x, x, 0), ±(x+1/2, 1/2-x, 1/2) соответственно (x = 0,306) [34]. В такой структуре каждый атом магния окружен шестью атомами водорода, в свою очередь, атомы водорода содержат в своей координационной сфере три атома магния. Межатомные расстояния равны соответственно Mg-H – 0,195 нм, H-H – 0,249 нм и 0,276 нм, Mg-Mg – 0,353 нм. Увеличение расстояния Mg-Mg в гидриде по сравнению с магнием, где оно равно 0,32 нм, характеризует значительное расширение решетки металла при внедрении водорода, а, следовательно, относительное уменьшение плотности гидрида (ρ_{Mg} = 1,738 г/см^3).

1.4 Получение и свойства MgH_2

Впервые гидрид магния был обнаружен в 1912 г. как продукт пиролиза этилмагнийиодида [35]. До 1951 г. все исследования этого соединения относились к продуктам разложения магнийорганических соединений. Лишь в работе [36] впервые появилось сообщение о прямом синтезе гидрида магния из элементов:

$$Mg + H_2 \rightarrow MgH_2 \qquad (1.2)$$

Даже благодаря использованию катализаторов (MgI_2), высокого давления и температуры (20 МПа, 567 ºС) авторам удалось добиться только 69%-го выхода продукта. Дальнейшие исследования в этой области были направлены на поиск оптимальных катализаторов, обеспечивающих полноту протекания реакции (1.2) [37, 38].

В следующих работах [39, 40] были достигнуты значительные успехи при безкаталитическом синтезе MgH_2. Для абсорбции и десорбции водорода необходима температура не ниже 350–400 °С, но даже в этом случае требуется несколько часов для полного завершения процесса. Равновесное давление водорода для гидрида магния достаточно низкое, порядка 0,1 МПа при 280 °С. Образование гидрида магния должно происходить при комнатной температуре, но процесс кинетически лимитирован [41].

Как показано ранее в статьях [42, 43], появление зародышей металлического магния облегчает выделение водорода за счет того, что скорость ассоциативной десорбции водорода с поверхности металла (Mg) радикально превосходит ее же, но с поверхности MgH_2, обладающего свойствами диэлектрика.

Прямое гидрирование металлов – это гетерофазная реакция, в которой водород соединяется с металлом и образуется гидрид [44]. Реакция прямого гидрирования магния не является исключением и состоит из нескольких стадий: транспорт молекулы водорода (H_2) к поверхности магния, хемосорбция

молекул водорода, диссоциация молекулы H_2 на атомы (H), миграция поверхность–объем, диффузия растворенного водорода в твердой фазе, образование и рост гидридной фазы [45].

Существует несколько факторов, которые существенно снижают скорость гидрирования. Один из них – это формирования оксида и гидроксида на поверхности магния, которые легко образуются при контакте магния с воздухом. Образующаяся на воздухе пленка MgO в ходе гидрирования препятствует проникновению водорода внутрь материала [41]. Для начала процесса абсорбции нужно каким-то образом преодолеть оксидный слой на поверхности частиц магния. Для разрушения этого слоя необходимо провести активацию поверхности. Например, отжиг вызывает разрушение оксидной пленки, и чистая металлическая поверхность становится доступной для водорода. Другая причина низкой скорости гидрирования является замедленная диссоциация молекул водорода на поверхности магния. Активационный барьер поверхности может быть уменьшен при добавлении катализаторов, таких как палладий или никель [46].

Согласно работе [47], скорость образования зародышей гидрида магния прямо пропорционально зависит от давления. Эта зависимость сохраняется до 3 МПа (400 ºС), а при дальнейшем росте давления скорость абсорбции уменьшается. Этот эффект наблюдается, когда первоначальное гидрирование происходит сравнительно быстро. Впоследствии процесс образования гидрида на поверхности блокирует дальнейшее поглощение водорода. Дальнейшие исследования показали, что рост гидридной фазы контролируется медленной скоростью движения границы раздела между гидридом и магнием, и особенно водородной диффузией через гидридный слой на границу гидрид-металл. В любом случае гидрирование магния почти невозможно провести полностью даже при очень высоком давлении и температуре, так как наблюдается уменьшение скорости поглощения водорода при объединении гидридных зародышей на поверхности магния в непрерывный гидридный слой.

Согласно работе [41] (рисунок 1.3), гидрирование порошка магния не начинается сразу, и кривая гидрирования должна иметь инкубационный период. Причем, абсорбция водорода абсолютно не происходит при низких температурах (300 ºС), а при более сильном нагреве (до 350 ºС) начало гидрирования наблюдается только по прошествии 0,5 часа. Скорость в начальный момент не максимальна, а некоторое время возрастает, после чего происходит постепенное торможение. При температуре 400 ºС за 1 час гидрирования процесс синтеза гидрида магния (MgH_2) проходит на 25–30 %. Таким образом, можно сделать вывод о том, что скорость гидрирования во многом зависит от размера частиц магния, так как авторам этой работы удалось получить порошок гидрида магния с частицами разных размеров.

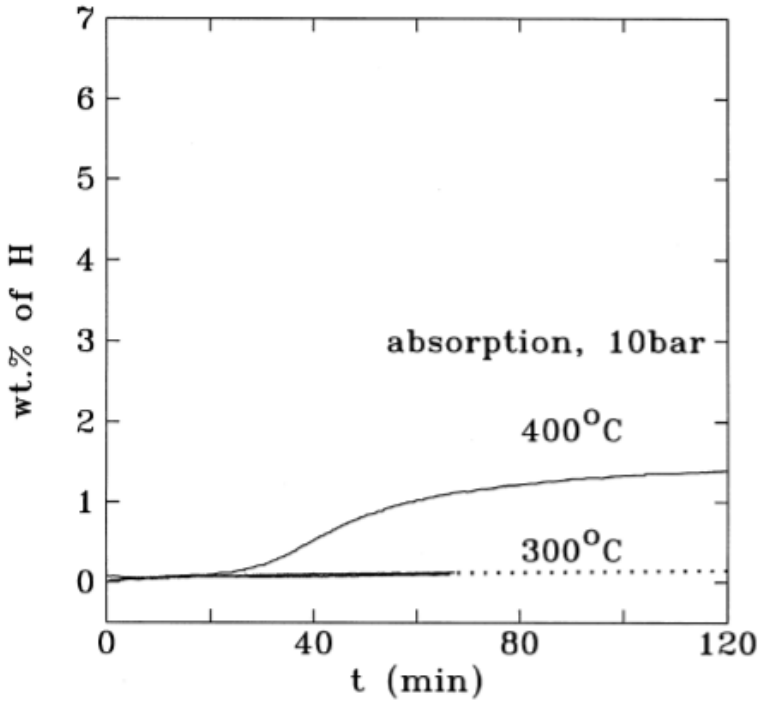


Рисунок 1.3 – Абсорбция водорода порошком магния [41]

На рисунке 1.4 показана скорость абсорбции порошков магния различной дисперсности после нагревания в вакууме до температуры 300 °С.

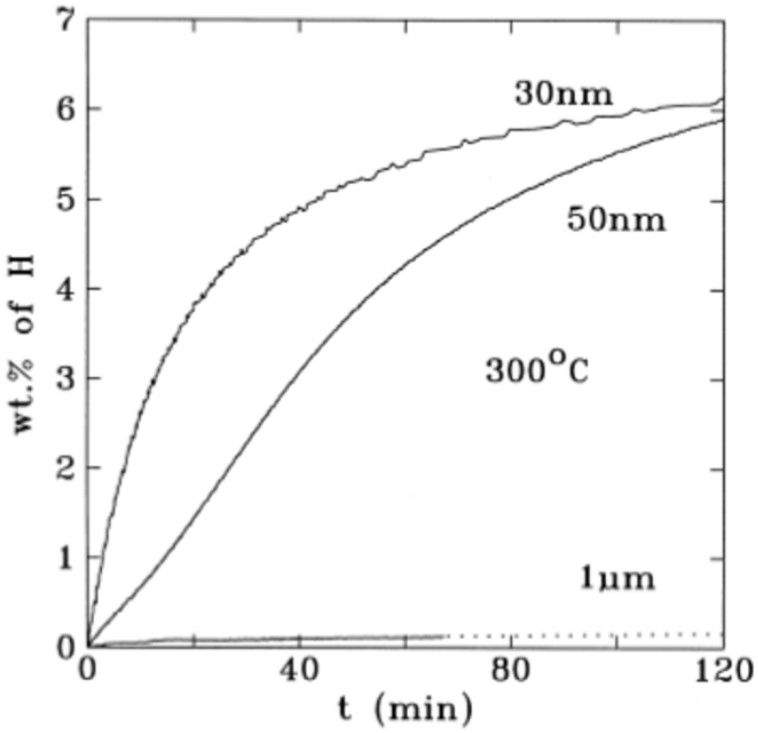


Рисунок 1.4 – Влияние размера частиц на абсорбцию водорода магниевым порошком, подвергнутым механохимической обработке различной длительности [41]

Из рисунка 1.4 видно, что магниевый порошок, размер частиц которого около 1 мкм практически не абсорбирует водород при 300 °C. Образцы с дисперсностью около 30 нм продемонстрировали самую большую скорость гидрирования. Аналогичное поведение наблюдалось при десорбции. Увеличение скорости гидрирования, вызванное измельчением, является следствием возникновения высокой концентрации дефектов в получаемой нанокристаллической микроструктуре.

1.5 Разложение гидридов

Под разложением металлогидрида обычно понимают превращение богатой водородом фазы в более бедную [48]. Разложение гидрида может быть описано различными моделями.

Согласно работе [49], если скорость разложения гидрида высокая, то концентрация водорода в металле на границе раздела фаз гидрид/металл является равновесной. Тогда в точках на границе раздела фаз справедливо

условие первого рода $c_m = \overline{c}_m(T)$, где равновесная концентрация $\overline{c}_m$ зависит только от температуры.

Если скорость разложения ограничена, концентрация вблизи границы раздела фаз может быть ниже равновесной, поскольку диффузионный отток не компенсируется разложением. При этом ясно, что скорость распада гидрида зависит от концентрации водорода вблизи межфазной границы, в частности, при равновесной концентрации гидрид не распадается. Из закона сохранения вещества следует, что плотности потоков водорода при распаде гидрида и при диффузии возле границы совпадают. Физически разумно предположение о линейной зависимости между плотностью потока и концентрацией с учетом того, что поток при $c_m = \overline{c}_m$ отсутствует; получаем линейное граничное условие третьего рода на границе раздела фаз:

$$D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} = -k_m \cdot (1 - \frac{c_m}{\overline{c}_m}) \qquad (1.3)$$

При этом константа k_m имеет смысл предельной плотности потока распада гидрида: он достигается при нулевой концентрации. Отметим, что при $k_m \to \infty$ (быстрый распад) и при ограниченных потоках приходим к условию I рода. Закон сохранения количества вещества на подвижной (свободной) границе раздела приводит к условию на скорость движения этой границы. От площадки δS за время dt диффузионно отводятся атомы водорода, которые выделяются из гидрида в процессе его распада. Отсюда получим:

$$D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} \delta S dt = (c_h - c_m)\delta V \qquad (1.4)$$

Здесь c_h – концентрация водорода в фазе гидрида, c_m – концентрация водорода в фазе металла, δV – объем распавшегося гидрида. Для малых объемов приблизительно выполняется равенство $\delta V = \delta S \delta n$, где n – нормальное смещение межфазной границы. Окончательно получаем условие типа Стефана:

$$(c_h - c_m)\frac{dn}{dt} = D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} \qquad (1.5)$$

Из обобщения формул (1.4) и (1.5) следует, что при $c_m = 0$: $\frac{dn}{dt} \to -\frac{k_m}{c_h}$.

Это показывает связь k_m с предельной скоростью движения границы раздела фаз. Это та скорость, которая имеет место при лимитировании реакции разложения гидрида, т.е. при быстром отводе выделяющегося водорода от границы раздела фаз.

Предположения симметрии позволяет существенно упростить модель. Предположим, что частица имеет форму шара радиуса L, а гидридная фаза занимает концентрическую сферу меньшего радиуса ρ, тогда фаза металла занимает слой толщиной L-ρ. В этом случае направление нормали совпадает с радиусом, в связи с чем формула (1.5) примет вид:

$$(c_h - c_m)\frac{d\rho}{dt} = D_m \frac{\partial c_m}{\partial r} \qquad (1.6)$$

Таким образом, рассмотренные реакции переноса водорода представляют собой основу для построения математических моделей выделения водорода из металлогидридов при их разложении.

Сравнивая одни и те же реакции применительно к металлам и неметаллическим твердым телам становится очевидным, что адсорбционно-десорбционные процессы и диффузия в металлах идут с гораздо более высокой скоростью, чем в ионно-ковалентных материалах. Для ионно-ковалентных гидридов зародыши металлической фазы могут появиться только после десорбции первых порций водорода. Но с неметаллов десорбция идет с низкими скоростями, поэтому для них характерно появление малого числа зародышей. Зародыши металлической фазы являются каналом более быстрой десорбции, поэтому в процессе разложения происходит рост их объема. Затем возможно объединение зародышей и их слияние в сплошную корку металлической фазы. На рисунке 1.5 представлены оптические фотографии гидрида магния после частичного выделения водорода (белые области – металлический магний). Исходный порошок магния, представляющий собой почти сферические частицы, был специально приготовлен с помощью дугового плавления [50]. Однако образование корки металлической фазы при разложении ионно-ковалентных гидридов происходит не всегда.

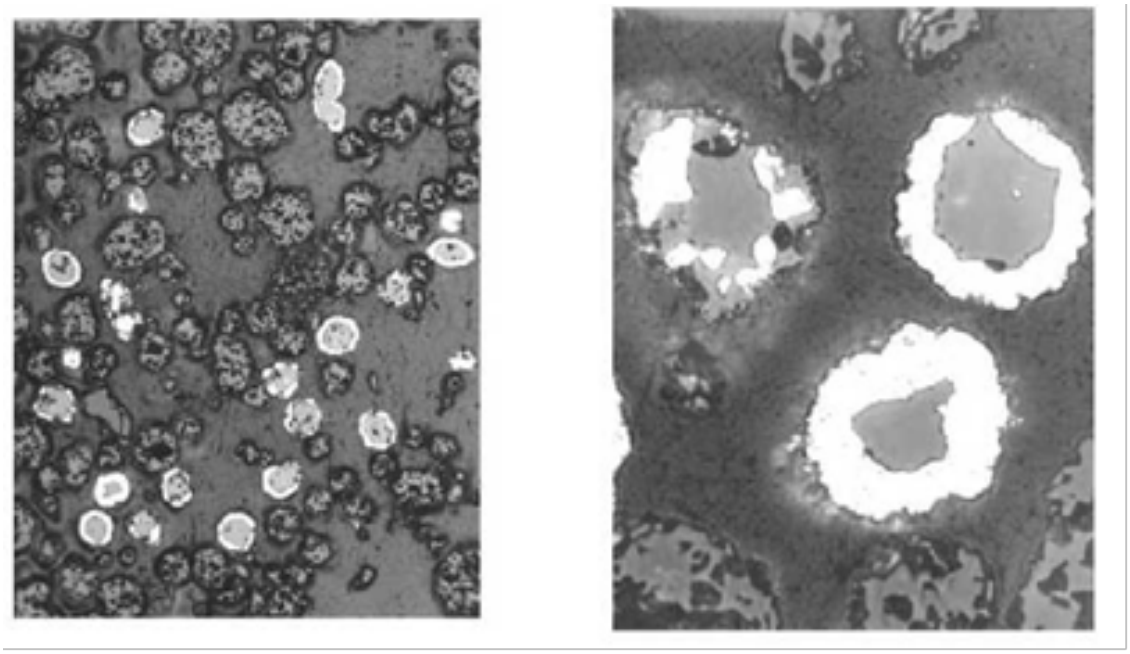


Рисунок 1.5 – Оптические фотографии гидрида магния, полученного по технологии дугового плавления, после частичного выделения водорода [50]

На рисунке 1.6 приведена оптическая фотография гидрида магния, полученного прямым гидрированием магниевой стружки после частичного разложения [43]. Видно развитие нескольких металлических зародышей, которые не смогут объединиться в сплошную корку.

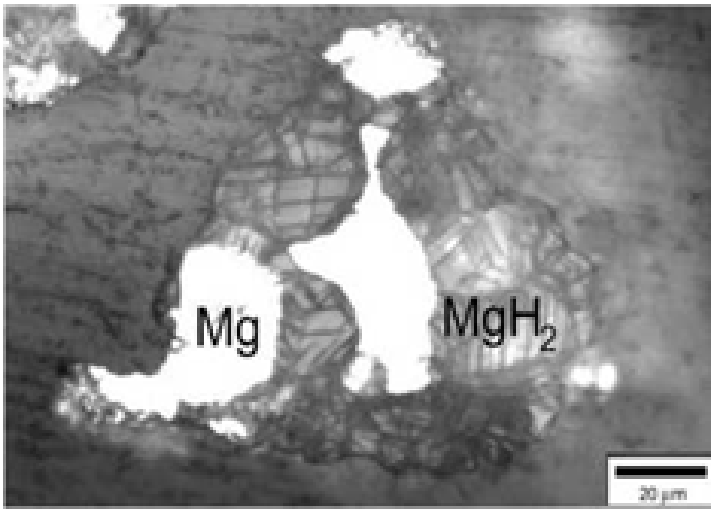


Рисунок 1.6 – Металлография гидрида магния после частичного выделения водорода [43]

Десорбция водорода с металлических гидридов идет с высокой скоростью со всей поверхности каждой частицы. Это способствует формированию корки новой фазы, при этом старая фаза образует так называемое «сжимающееся ядро» [51]. Таким образом, различия в морфологии развития новой фазы при

разложении металлогидридов приводят к различным математическим моделям: модель «сжимающегося ядра» и модель «образования зародышей», в дальнейшем, возможно, формирующих сплошную корку новой фазы. Эти модели довольно полно описаны в работе [49]. Модель «образования зародышей» описывает разложение ионно-ковалентных предельных гидридов, к которым как раз и относится MgH_2.

В общем случае на кинетику разложения (дегидрирования) могут оказывать влияние следующие факторы:

1) вероятность образования зародышей металлической фазы;
2) диффузия;
3) десорбция;
4) скорость движения межфазной границы;
5) дисперсность частиц.

1.6 Время инкубации

В зависимости от температуры и параметров окружающей среды образуются зародыши новой фазы. Для многих гидридов появлению зародышей предшествует некоторое «время инкубации», в течение которого выделения водорода практически не происходит. На рисунке 1.7 представлены кривые выделения водорода при постоянной температуре из ионно-ковалентных гидридов магния и алюминия [43].

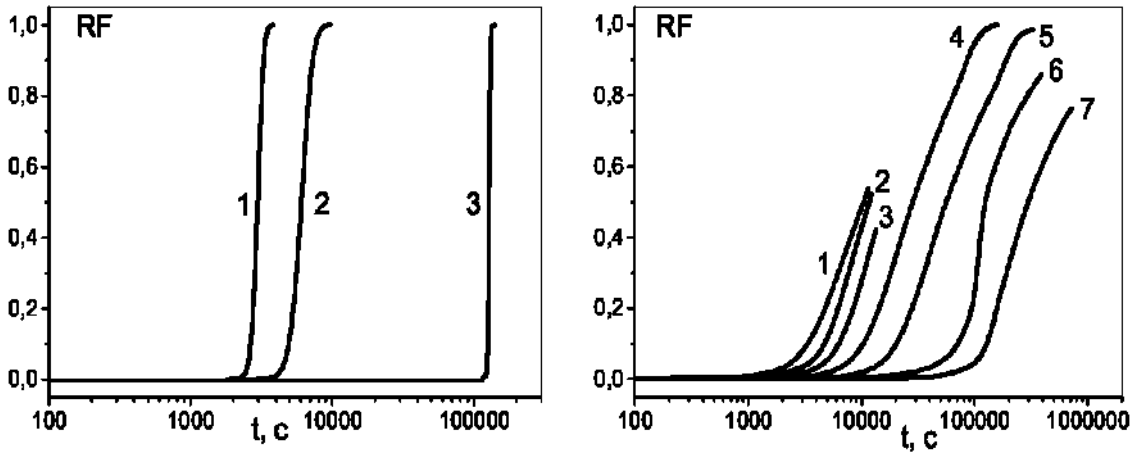


Рисунок 1.7 – Дегидрирование при постоянной температуре. MgH_2 (слева, температура: 1 – 400, 2 – 375, 3 – 350 °C), и AlH_3 (справа, температура: 1 – 125, 2 – 120, 3 – 115, 4 – 110, 5 – 100, 6 – 90, 7 – 80° C) [43]

Видно, что перед началом интенсивного выделения водорода проходит время от десятков минут до часов и суток. Довольно распространенным мнением является следующее: поверхность гидридного материала исходно покрыта пассивирующей пленкой (например, оксидной), которая препятствует десорбции водорода. Под воздействием повышенной температуры пленка постепенно разрушается, и начинается десорбция. Время, необходимое для разрушения пленки, и является временем инкубации. Такой взгляд вполне оправдан, если речь идет об активных гидридах, обладающих металлическим типом связи. Если же связь ионно-ковалентная, как в случае гидридов магния и алюминия, сам материал должен быть чрезвычайно пассивен по отношению к десорбции водорода. Наличие пленки, например, оксидной, исключить нельзя, однако солеподобные кристаллы, к которым относятся гидриды магния и алюминия, существенно менее склонны к окислению, чем металлы. Помимо этого, в них сам водород играет роль окислителя, стягивая на себя от алюминия или магния часть заряда [52].

Накапливающиеся в этом процессе свойства в конце концов приводят к началу активной фазы выделения водорода [49]. Поскольку инкубационные процессы с заметными скоростями идут при повышенных (относительно комнатной) температурах, можно говорить о термической активации выделения

водорода. Длительность инкубации, естественно, зависит от температуры гидридного материала. Это свидетельствует о течении некоторых скрытых реакций, приводящих в результате к появлению металлических зародышей.

На рисунке 1.7 видна задержка перед началом активного выделения водорода из гидридов MgH_2 и AlH_3. Можно заметить связь между шириной запрещенной зоны материала и температурой, до которой его нужно нагреть, чтобы десорбция водорода началась в течение разумного времени. Ширина запрещенной зоны AlH_3 и MgH_2 равна, соответственно, 3.54 и 5.32 эВ [53].

Авторы статьи [53] утверждают, что плотность электронных состояний вблизи вершины валентной зоны представлена в основном водородными состояниями. То есть в рассматриваемых гидридах водород играет роль окислителя, стягивая на себя часть заряда. Следовательно, заброс электронов из валентной зоны в зону проводимости возможен в основном именно из водородных состояний.

В работе [54] рассмотрение вероятных процессов, протекающих во время инкубации, проводилось на примере AlH_3 и было показано, что по крайней мере одним из таких процессов является появление водородных вакансий, являющихся местом потенциального появления зародышей. С помощью воздействия ультрафиолетовым светом авторам удалось сократить время инкубации. Предполагается, что все процессы, протекающие при изотермическом разложении гидрида магния, имеют схожую природу и закономерности с процессами дегидрирования гидрида алюминия.

Исследование кинетики разложения, процесса инкубации и методов активации разложения MgH_2 имеет важное значение для науки и техники. Понимание процессов, влияющих на время инкубации, позволит найти решение для применения гидридов металлов при создании возобновляемого источника энергии на основе твердотельных систем хранения водорода.

1.7 Методы активации

Для сокращения времени инкубации и увеличения кинетики выделения водорода при разложении гидридов металлов применяются различные методы активации десорбции. Существующие способы перечислены в разделе «Актуальность темы исследования». При проведении экспериментов с гидридом магния в данной работе применялись следующие методы: химический, механический и механохимический. В литературе эти методы очень тесно переплетаются и очень часто комбинируются. Для демонстрации широкой номенклатуры материалов, применяемых для активации десорбции водорода из MgH_2, приводится обзор нескольких следующих работ.

Известно, что переходные металлы способствуют десорбции водорода. В тех случаях, когда лимитирующими являются реакции на поверхности, скорость десорбции H_2 можно улучшить путем добавления небольших количеств (обычно 1–5 мол. %) таких материалов. В работе [55] для исследования кинетики производили помол в течение 20 ч в смеси с MgH_2: Ti, V, Mn, Fe и Ni (5 мол.%). Было обнаружено, что время десорбции заметно сокращается при использовании наиболее эффективной добавки V, но энтальпия и энтропия остаются неизменными. В этой статье также были исследованы непереходные металлы Ca и Al, а также неметаллы (в том числе C), которые, как было установлено, не оказывают влияния на кинетику, несмотря на уменьшение размера зерен в процессе измельчения.

В статье [56] использовали в качестве катализаторов целый ряд металлов, включая Pd, Fe, V, Zr, Ti и Mn, а также комбинации этих металлов. Нанокристаллический магний с различным размером зерен получали путем помола Mg в шаровой мельнице в режиме Ar с различными концентрациями добавок в течение времени от 15 мин до 20 ч. Наиболее эффективными комбинациями были V и Zr, а также смесь Mn и Zr.

Магний с 10 масс.% Co, Ni или Fe подвергали шаровому измельчению в течение различного времени от 0 до 10 ч в среде водорода (и в среде Ar для

смесей Co) в работе [57]. Было обнаружено, что размер зёрен уменьшается с увеличением времени помола, и что при помоле в среде Ar размеры зёрен уменьшаются, по сравнению с помолом тех же материалов в среде водорода.

Много работ посвящено добавлению различных оксидов. Например в [58] исследовали оксиды металлов в качестве добавок для системы MgH_2, используя 5 мол.% добавок Sc_2O_3, TiO_2, V_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_3O_4, CuO, Al_2O_3 и SiO_2. Помол MgH_2 проводился в течение 20 ч до подмешивания добавок, а затем течение 100 ч с добавками. Авторы работы [58] обнаружили, что все оксиды улучшают кинетику, но наиболее эффективны для десорбции были V_2O_5 и Fe_3O_4, причем весь водород десорбировался из образцов за 5 мин при 300 °C. Высокая эффективность оксидов объясняется тем, что такие добавки выступают в качестве абразивных частиц, способствуя измельчению MgH_2 во время помола.

Оксиды как правило не являются химически активными, в отличии от металлов, например, Ni, который может не только выступать в качестве катализатора, но и вступать в химическую реакцию с Mg и MgH_2, в результате которой формируются интерметаллиды и гидриды интерметаллидов.

1.8 Гидрид интерметаллида Mg_2NiH_4

На рисунке 1.8 представлена кристаллическая структура Mg_2NiH_4. Параметры элементарной ячейки: a = 1,4389 нм, b = 0,6415 нм, c = 0,6527 нм [59]. Рентгеновская плотность составляет $\rho = 2{,}78$ г/см^3 [60]. При температуре ниже 510 К Mg_2NiH_4 имеет моноклинную низкотемпературную модификацию (НТ), которая представлена на рисунке 1.8. В кубической высокотемпературной фазе (ВТ) ионы магния образуют куб вокруг невалентных NiH_4-комплексов в антифлуоритном расположении.

Mg_2NiH_4 в НТ моноклинной фазе является непрямозонным полупроводником. Многие теоретические расчеты дают различные значения ширины запрещённой зоны в диапазоне от 1,36 до 1,65 эВ [58–61]. В работе

[61] показана аналогия между электронными свойствами кремния и Mg_2NiH_4. Этот факт может открыть перспективу использования их в качестве солнечных элементов для выработки электроэнергии.

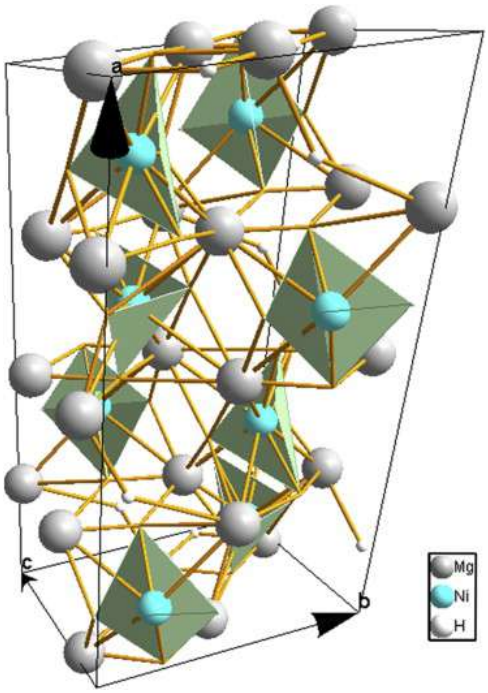


Рисунок 1.8 – Кристаллическая структура гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 [13]

В ВТ-фазе атомы водорода совершают быструю переориентацию вокруг центрального атома никеля [60]. В НТ-фазе это движение "заморожено", и с помощью нейтронографии наблюдается упорядоченное расположение слегка искаженных тетраэдрических NiH_4-комплексов [61]. В дополнение к этому в кристаллическую решетку вводится часто встречающийся дефект упаковки или микродвойникование на уровне элементарной ячейки [61, 62]. Если микродвойникование подавлено, стабильность гидрида снижается, что делает его более практичным для хранения водорода [62].

Создать сплав магния с никелем достаточно трудно, так как согласно фазовой диаграмме Mg-Ni, Mg и Ni взаимно нерастворимы [63], в то же время существуют два интерметаллических соединения: Mg_2Ni и $MgNi_2$, однако только Mg_2Ni (массовая емкость 3,62 масс.%) реагирует с водородом при

относительно мягких условиях по температуре и давлению по сравнению с $MgNi_2$ [64]. В работе [65] удалось гидрировать $MgNi_2$ в процессе выдержки предварительно прессованного 590 МПа порошка Mg_2Ni в водороде, подвергшемся атомизации в высокочастотном плазменном разряде. Также авторы [65] получали $MgNi_2H_3$ при 300 °C и давлениях водорода (дейтерия) в диапазоне 2,8 – 7,4 ГПа.

При добавлении Ni в качестве катализатора MgH_2 было обнаружено значительное снижение температуры десорбции водорода [66]. При варьировании параметров высокоэнергетического шарового помола и состава порошковой смеси Mg и Ni происходит аморфизация в твёрдом состоянии [67] или механохимическая реакция твердофазного превращения $Mg + Ni \rightarrow Mg_2Ni$ [68, 69].

Глава 2

Методы исследования и синтез гидрида магния

2.1 Термодесорбционная спектроскопия

Основным методом исследования в данной работе была термодесорбционная спектроскопия (ТДС) в барометрическом режиме. В таком режиме анализ продуктов десорбции не является важным, так как основным продуктом термического разложения гидридов металлов является водород. Содержание различных примесей (кислород, углерод, вода и т.д.) настолько незначительны, что их количеством можно пренебречь. С помощью ТДС можно получить следующие зависимости:

1) Изменение давления водорода от температуры ΔP(T) при непрерывном линейном нагреве образца с заданной скоростью в интересующем температурном диапазоне – *линейный нагрев*;
2) Изменение давления водорода от времени ΔP(t) при выдержке образца на заданной температуре до полного разложения образца – *десорбция при постоянной температуре*.

Зависимость ΔP(T) позволяет определить температуру начала десорбции водорода из образца гидрида, а зависимость ΔP(t) – время инкубации при заданной температуре выдержки.

Для измерения количества водорода, выделяющегося из образцов, использовалась экспериментальная вакуумная установка типа Сивертса. Похожая установка применялась при исследовании термодесорбции водорода из гидрида титана в работе [70]. Схема установки приведена на рисунке 2.1. Установка представляет собой цельнометаллическую высоковакуумную систему, включающую в себя систему откачки, систему напуска водорода и рабочую камеру, в которой находится исследуемый образец.

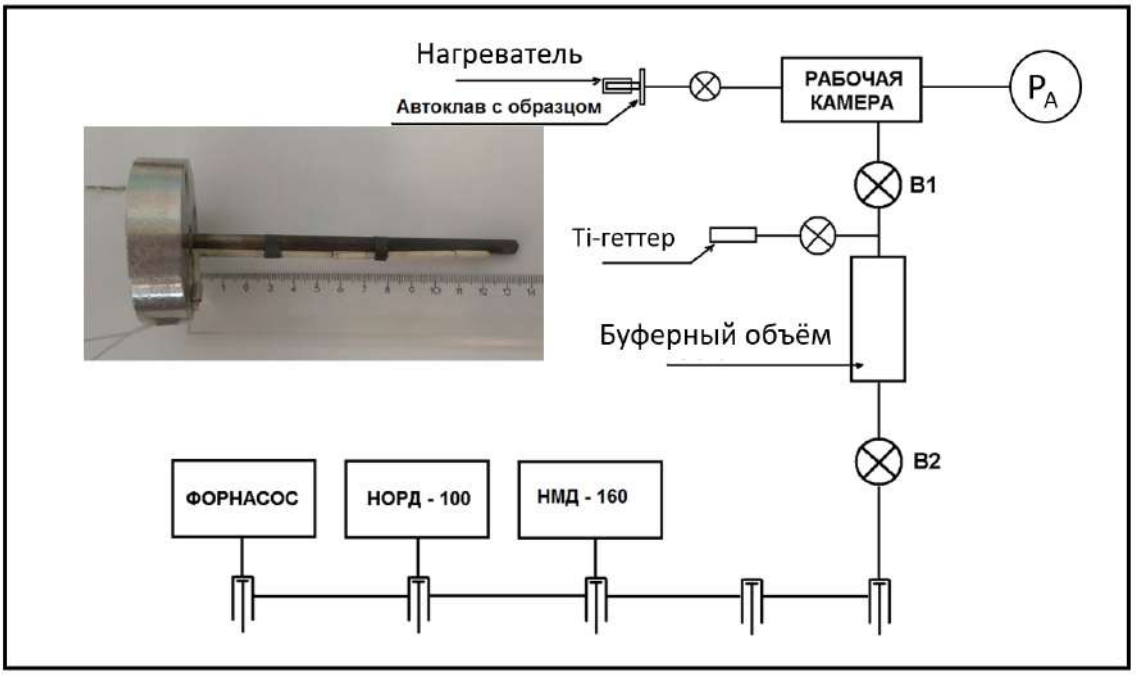


Рисунок 2.1 – Схема установки для ТДС

Система откачки состоит из трех насосов:

1. Форвакуумный насос – позволяет откачивать любую камеру установки до давления 10 мТорр.

2. Охлаждаемый магниторазрядный диодный насос НОРД-100 обеспечивает вакуум, необходимый для эффективной работы насоса высокого вакуума, т.е. насоса «чистовой» откачки.

3. Насос НМД-160 производит «чистовую» откачку всей высоковакуумной части установки.

Вся система откачки обеспечивает в рабочей части установки получение вакуума порядка 10^{-8} Торр. Давление водорода, выделявшегося при разложении гидрида, контролировалось двумя мембранными датчиками давления фирмы Varian Inc. Vacuum Technologies (Agilent Technologies) (диапазоны до 10 и 1000 Торр, точность 0,5%), измерительная камера объемом 1351 $см^3$ находилась при комнатной температуре, которая контролируется с точностью 0,1 ^oC. Объем автоклава с образцом составлял порядка 10 $см^3$.

Образец гидрида магния (типичная навеска 15 мг) помещается в автоклав и вакуумируется до давления 10^{-5} Торр. Перед нагревом, для улучшения теплообмена между образцом и нагретыми стенками, в автоклав закачивается водород до давления $P_0 \sim 50$ Торр. Эксперименты ТДС при постоянной температуре осуществлялись путем нагрева со скоростью 0,2 °C/c до заданной температуры, которая затем поддерживалась постоянной до окончания выделения водорода из образца. После чего образец нагревался до 450 °C, чтобы убедиться в том, что действительно весь водород выделился из исследуемого образца. После полного разложения гидрида изменение давления в объёме не превышало 10 Торр, следовательно, конечное давление в камере было меньше 60 Торр. Полученное изменение давление от времени позволяет оценить долю прореагировавшего вещества (RF – reacted fraction), которая рассчитывается по формуле 2.1:

$$RF(t) = \frac{P(t)-P_0}{\Delta P} \quad \text{или} \quad RF(T) = \frac{P(T)-P_0}{\Delta P}, \quad (2.1)$$

здесь P – текущее давление водорода в измерительном объёме; ΔP – разница между конечным и начальным давлением водорода, t – время от момента достижения заданной температуры; T – температура образца. $RF = 0$ соответствует гидриду магния, а $RF = 1$ – металлический магний. Таким образом, получается зависимость от времени $RF(t)$ или зависимость от температуры $RF(T)$. Типовой результат эксперимента с изотермическим нагревом приведён на рисунке 2.2 (а).

В экспериментах с линейным нагревом образец нагревался до 450 °C с разными скоростями в диапазоне 0,05–1 °C/c. За время нагрева весь водород выделяется из образца. Типовой результат такого эксперимента приведён на рисунке 2.2 (б).

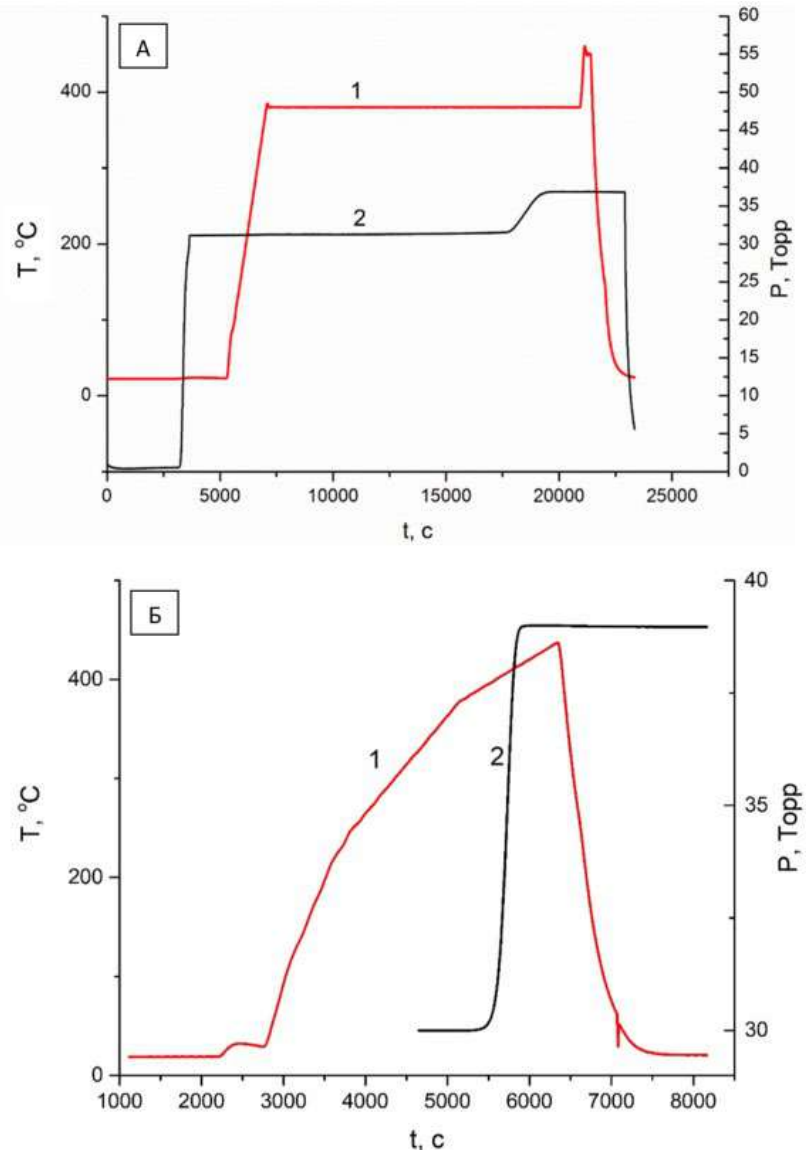


Рисунок 2.2 – Типовой результат эксперимента по десорбции водорода из MgH_2 при постоянной температуре (А) и линейным нагревом (Б): 1 – температура; 2 – давление

2.2 Вспомогательные методики

Кроме ТДС, как основного метода, для характеризации образцов применялись вспомогательные диагностики. Образцы были исследованы с помощью рентгеноструктурного анализа (РСА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Все привлекаемые ресурсные центры (РЦ) расположены на площадках Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Фазовый состав анализировался в РЦ «Рентгеноструктурные методы исследования» с помощью порошкового дифрактометра Bruker «D2 Phaser». В качестве материала анода использовалась стандартная рентгеновская трубка с излучением CuKα. Полнопрофильный анализ дифрактограмм и расчет количественного соотношения различных фаз в смеси проводился по методу Ритвельда [71, 72] при помощи специализированного ПО Bruker Topas 4.2. Положения пиков сопоставлялись с положением эталонных рефлексов из базы данных по порошковой дифракции [73].

Для СЭМ использовались электронные микроскопы Zeiss AURIGA Laser и Zeiss Supra 40VP МРЦ «Нанотехнологии». В ходе исследований использовались ускоряющие напряжения от 5 до 30 кВ. Регистрация снимков могла быть проведена при помощи различных детекторов. Использовались детекторы вторичных электронов (SE) – внутрилинзовый (In-lens SE) и ЭверхартаТорнли (SE2). По микрофотографиям образцов гидрида магния определялся размер частиц порошка, а также характеризовалась морфология поверхности частиц до и после воздействий, применённых для исследования механизмов десорбции водорода из гидрида магния.

ДСК измеряли с помощью оборудования для синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter в РЦ «Термогравиметрические и калориметрические исследования». Полученные результаты ДСК представляли собой кривые теплового потока в зависимости от температуры. Метод позволяет определять параметры фазовых переходов. Например, энтальпия реакции рассчитывается путём интегрирования пика, соответствующего данному переходу [74]. Были исследованы образцы типичной массой 2–3 мг; проводился контролируемый нагрев в диапазоне 25–350 °C со скоростью 20 °C /мин, затем со скоростью 5 °C /мин до 550°C. Методика была применена при исследовании влияния величины усилия гидравлического пресса на активацию десорбции водорода из MgH_2.

2.3 Синтез образцов MgH_2

В данной работе для экспериментов использовались образцы гидрида магния которые были получены путём прямого гидрирования порошка магния марки МПФ-40 с дисперсностью 50–100 мкм и чистотой 99,92%. Для синтеза использовался стенд высокого давления, схема которого представлена на рисунке 2.3. Максимальная доля водорода в синтезированных образцах составляет приблизительно 7,5 масс.%.

Порошок чистого магния загружается в автоклав V_A. Автоклав с порошком откачивается форнасосом и «промывается» водородом: газ закачивается до давления от 0.5 до 1 МПа и затем откачивается для удаления оставшегося воздуха и адсорбированной воды. Напуск водорода производится из баллона до давления 10–12 МПа. Схожие условия были в работе [75]

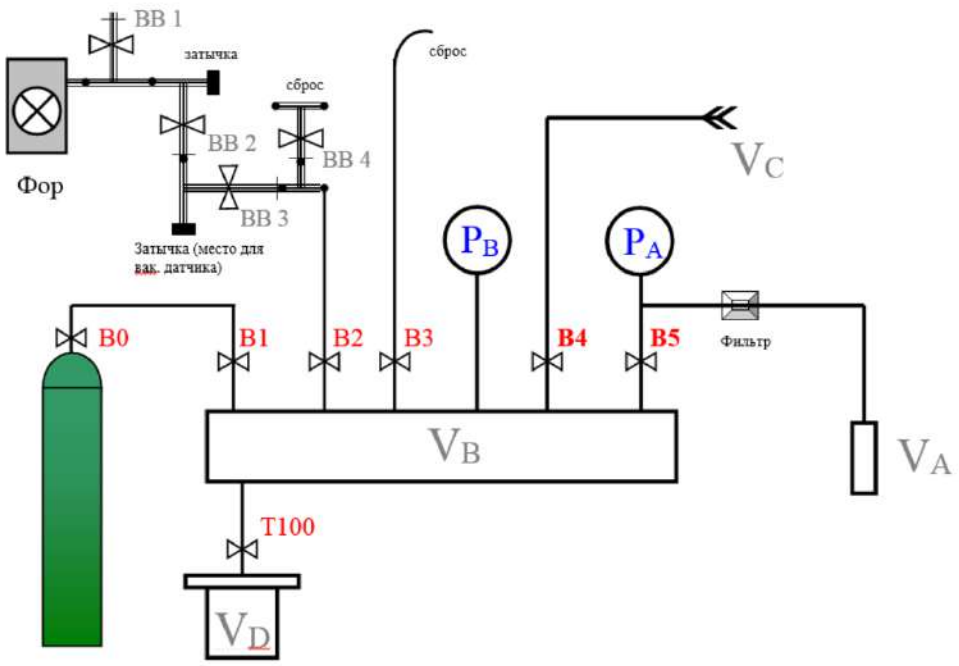


Рисунок 2.3 – Схема стенда высокого давления, предназначенного для прямого гидрирования магниевого порошка

Затем автоклав нагревается до 450 °C, термостабилизация составляет 0,5 °C. Равномерность прогрева автоклава достигается за счет малого объема V_A = 1,5 см^3. На рисунке 2.4 представлена типовая зависимость давления в объёме V_A

от времени в процессе синтеза гидрида магния. За один синтез на данной установке получается около 250 мг гидрида магния.

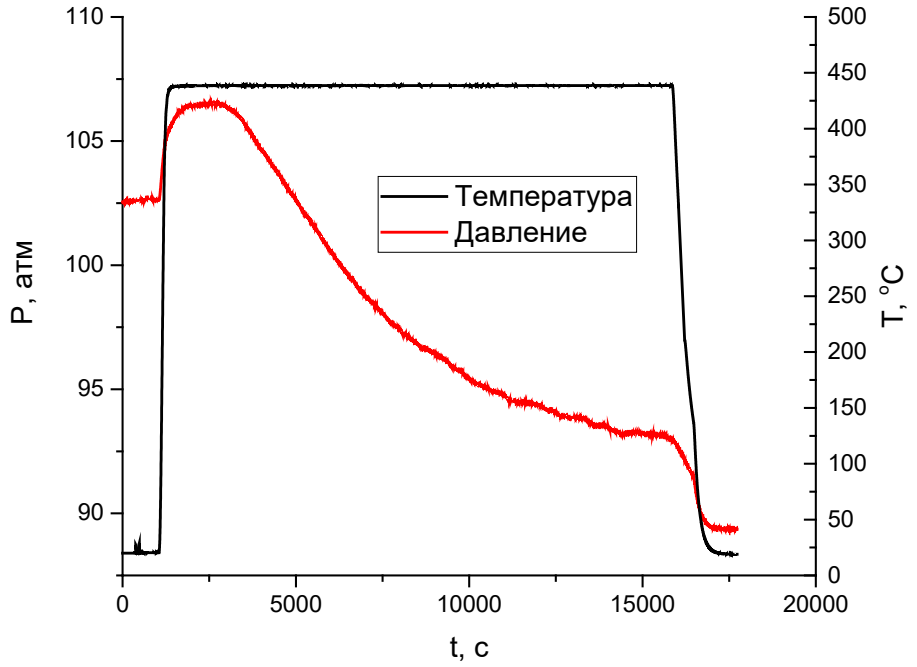


Рисунок 2.4 – Зависимость давления от времени в процессе гидрирования магниевого порошка

Во время процесса гидрирования давление, измеряемое датчиком P_A, спадает. В таком состоянии порошок выдерживается около суток. Процедура синтеза заканчивается после выхода давления на стационарный уровень. Аттестация полученных образцов MgH_2 проводилась по результатам ТДС на установке, описанной в разделе 2.1 (рисунок 2.1) и рентгенофазового анализа (пример на рисунке 2.6).

Для образцов MgH_x получаемых на данной установке $x \approx 1{,}80–1{,}96$, что приблизительно соответствует 7,5 масс.% содержания водорода в гидриде. Для полного гидрирования важным параметром является дисперсность порошка магния. Крупные частицы не гидрируются полностью, из-за прекращения диффузии по мере роста корки гидрида вокруг металлического ядра.

После синтеза колба с гидридом магния вскрывается в перчаточном боксе, в среде инертного газа, обычно азота, и там же фасуется малыми порциями (10–20 мг) в герметичные контейнеры. Затем контейнеры

помещаются в эксикатор и хранятся в нём при комнатной температуре. Малые дозы фасовки полученного порошка позволяют в каждом эксперименте использовать один контейнер, т.е. все эксперименты проводятся с порошком, который хранится в идентичных условиях.

2.4 Описание синтезированных образцов MgH_2

Образцы гидрида магния представляют собой светло-серый матовый порошок. При механическом воздействии MgH_2 более хрупкий в сравнении с металлическим магнием. На рисунке 2.5 представлена типичная микрофотография синтезированного порошка гидрида магния. Дисперсность частиц лежит в диапазоне от 5 до 100 мкм.

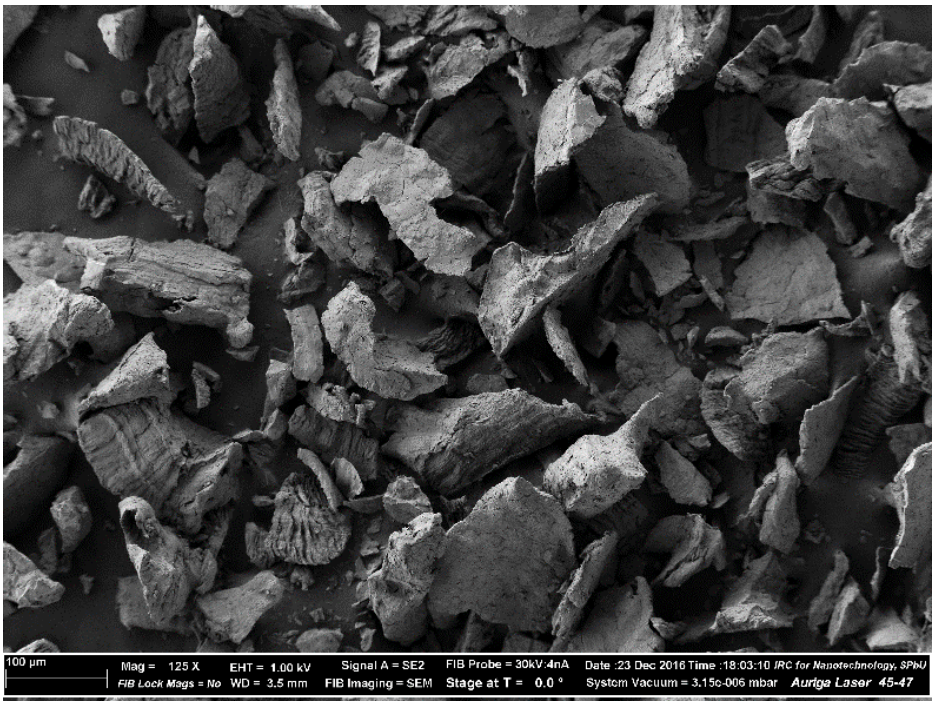


Рисунок 2.5 – Микрофотография синтезированного порошка MgH_2

Количественный рентгенофазовый анализ (рисунок 2.6) показывает содержание в порошке основной фазы α-MgH_2 ~90% и фазы металлического Mg ~5 %, что соответствует результатам процедуры гидрирования металлического магния, описанному в разделе 2.3. Кроме того, в составе присутствуют ~3,5% – $Mg(OH)_2$ и ~1,5% – MgO, что также допустимо из-за

влияния кислорода и воды из атмосферы при перемещении образцов для исследования на дифрактометре.

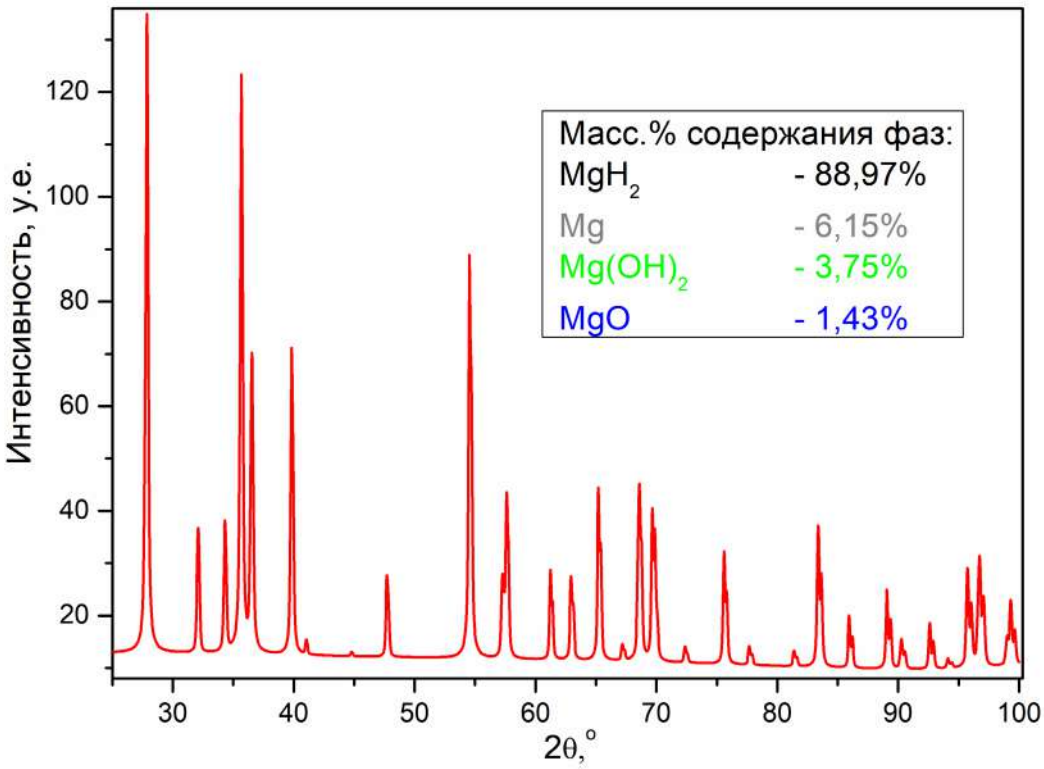


Рисунок 2.6 – Дифрактограмма (XRD) синтезированного порошка MgH_2

Глава 3

Химическая и механическая активация

3.1 Смешивание MgH_2 с каталитическими добавками

Каталитическая добавка – это вещество, которое увеличивает скорость протекания реакции и при этом в реакции не расходуется. Под реакцией здесь подразумевается терморазложение MgH_2, которое в изотермическом эксперименте начинается быстрее в присутствии каталитической добавки.

В качестве каталитических добавок были выбраны следующие материалы:

- никель, как самый перспективный катализатор [76], использовался порошок марки ПНК-УТ3;
- магний, порошок марки МПФ-4, как материал, из которого синтезирован исследуемый гидрид;
- алюминий, часто используется как каталитическая добавка [76], использовалась алюминиевая пудра марки А5;
- активированный уголь, марки ОУ-А, потому как встречается применение углерода в качестве каталитической добавки: графен и графитовые нанотрубки [77], а также графит при шаровом помоле [78].

Все каталитические добавки смешивались с исходным гидридом магния в пропорции 1:1 в молярном отношении. Была проведена серия экспериментов по изотермическому дегидрированию непрессованной смеси различных веществ с гидридом магния. Образцы нагревались до 380 °C со скоростью 0,2 °C/c. На рисунке 3.1 представлены результаты термодесорбции смесей и исходного MgH_2. В смесях с магнием и алюминием активная десорбция водорода начинается раньше, а именно на 3000–3500 с против исходного гидрида магния, активная десорбция из которого начинается в районе 5000 с. Активированный уголь, с точки зрения уменьшения времени инкубации, не приводит к активации

десорбции, правда влияет на скорость этого процесса. В начале активной фазы разложения скорость немного выше в сравнении с разложением исходного гидрида магния, но затем скорость сильно снижается и за время наблюдения ~11000 с не удаётся достичь полного выхода водорода. Возможно, это связано с образованием углеводородов.

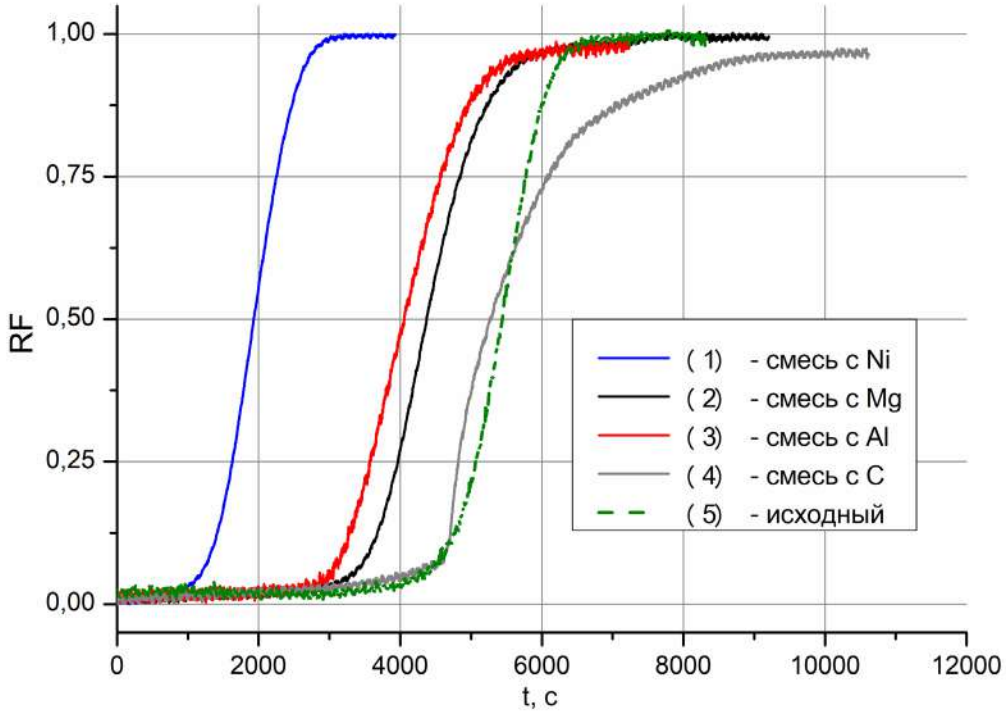


Рисунок 3.1 – Доля прореагировавшего вещества от времени при изотермическом (380 °C) разложении MgH_2 в различных смесях

Из рисунка 3.1 следует, что лучшей добавкой для активации является никель. Время инкубации в такой смеси чуть более 1000 с и скорость немного выше по сравнению с десорбцией из других смесей. Сравнение скоростей десорбции проводится исключительно по наклону кривых относительно вертикали. Высокое качество никеля как катализатора хорошо известно [79] Никель является d-металлом с незаполненной d оболочкой, поэтому скорость десорбции (адсорбция) водорода с никеля сильно превосходит скорость десорбции с металлического магния, который является s-металлом [80]. Стоит отметить, что при определённых условиях [81], никель и магний могут образовывать интерметаллическое соединение Mg_2Ni, которое способно

реагировать с водородом и образовывать гидрид Mg_2NiH_4, а значит никель может в данной реакции выступать не только как катализатор, но и как реагент.

Показано что, смешивание с каталитическими добавками приводит к увеличению скорости десорбции водорода.

3.2 Одноосное прессование на воздухе

Одноосное прессование – это механический метод активации термического разложения металлогидридов, который заключается в прикладывании механической нагрузки на образец порошка гидрида с помощью пресса. В нашем случае использовался гидравлический пресс. Порошок гидрида в свободной насыпке с типичной навеской 5–20 мг прессовался с усилием от 2 до 9,5 тонн по манометру пресса. После прессования получался сплошной диск диаметром 10–25 мм и толщиной от 0,1 до 0,5 мм, который затем разламывался на фрагменты для загрузки в автоклав. Метод является простым и служит отличной альтернативой другим механическим и механохимическим методам активации десорбции водорода из металлогидридов.

Были проведены исследования влияния величины прикладываемого давления на время инкубации. На рисунке 3.2 представлены результаты ТДС для образцов MgH_2 подвергавшихся различным давлениям. Здесь и далее исходный образец – это порошок гидрида магния, не подвергавшийся никакому воздействию.

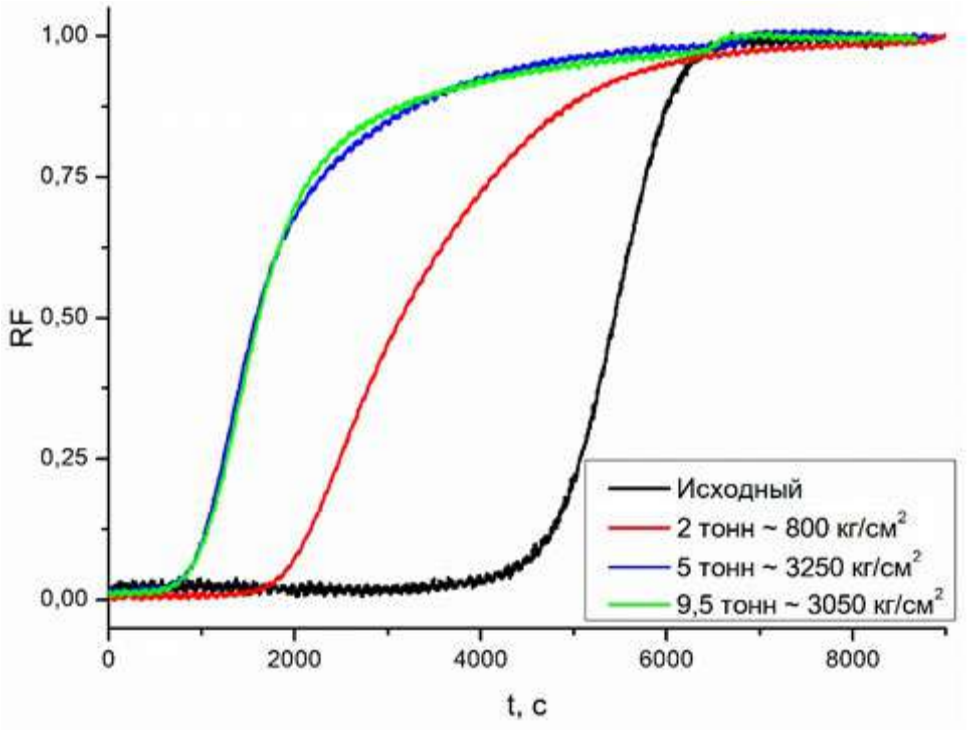


Рисунок 3.2 – Доля прореагировавшего вещества от времени при изотермическом (380 °C) разложении MgH_2 при различных усилиях гидравлического пресса

Из рисунка 3.2 видно, что при сжатии с усилием 5 тонн по манометру пресса и более, времена инкубации практически совпадают и составляют порядка 800 с. Это связано с тем, что при нормировании на площадь получаемого при прессовании диска удельные усилия при 5 и 9,5 тоннах близки по значениям. Полученный результат показывает хорошую воспроизводимость при прессовании с одинаковым давлением.

Более детально проследить зависимость активации десорбции водорода от величины прикладываемого давления удалось с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 3.3). Нахождение пиков ДСК в отрицательной области свидетельствует об эндотермическом фазовом переходе, а смещение пиков влево по мере увеличения приложенного к образцу усилия говорит о снижении температуры десорбции водорода. Также, как и в случае ТДС исследований (рисунок 3.2), с ростом величины усилия пресса сокращается время инкубации. Причины такой зависимости будут обсуждаться далее.

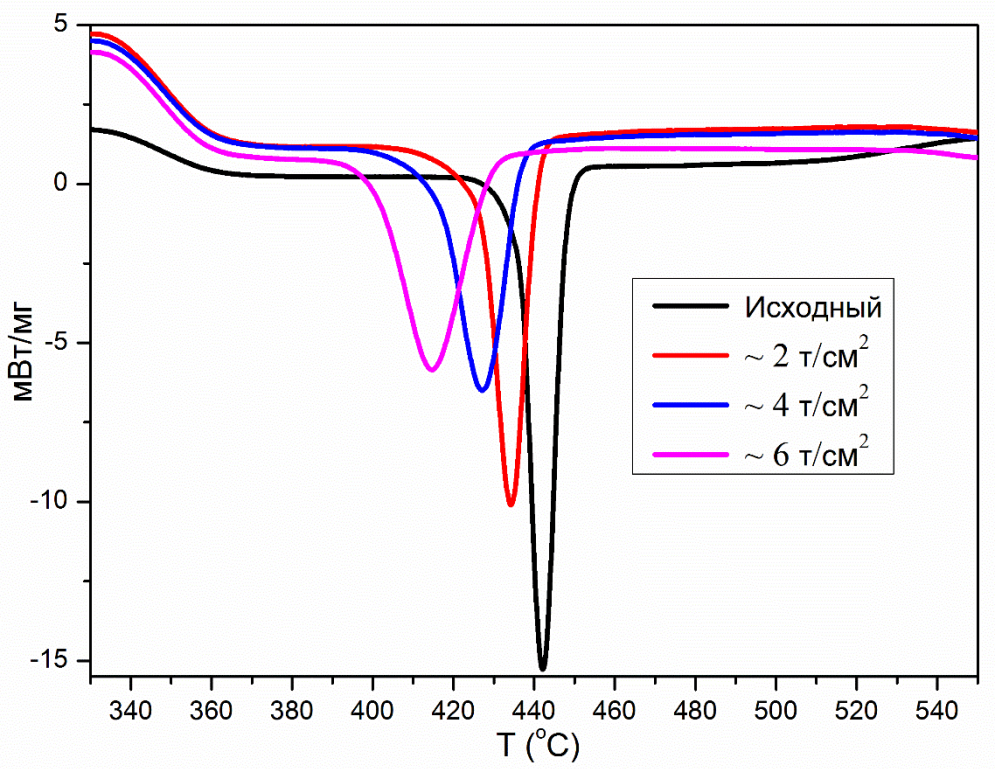


Рисунок 3.3 – Дифференциальная сканирующая калориметрия при скорости нагрева 5 °С/мин для образцов гидрида магния прессованных с разными усилиями

На основе полученных результатов для проведения дальнейших экспериментов было выбрано усилие в 5 тонн.

Из экспериментов по смешиванию гидрида магния с металлами следует, что такие каталитические добавки снижают температуру начала десорбции водорода, поэтому необходимо исключить влияние материала пуансонов на активацию разложения при подготовке прессованного гидрида магния. В качестве материалов были рассмотрены стальные (ст.20) и стеклянные пластины (SiO_2). Стекло, очевидно, является абсолютно пассивным материалом и послужило репером пассивности пуансонов. Результаты тестирования выбранных материалов пуансона показали отсутствие влияния на активацию десорбции водорода из MgH_2. При этом очевидно, что стекло является не практичным, так как раскалывается под давлением пресса. Поэтому для всех дальнейших экспериментов по одноосному прессованию использовались закаленные пластины высокой твердости из стали марки ст.20.

На рисунке 3.4 представлены СЭМ микрофотографии прессованного порошка гидрида магния. Это изображения поверхности и поперечного сечение, полученное на разломе диска после прессования. Видно, что он состоит из фрагментов разных размеров, причем крупные фрагменты имеют трещины.

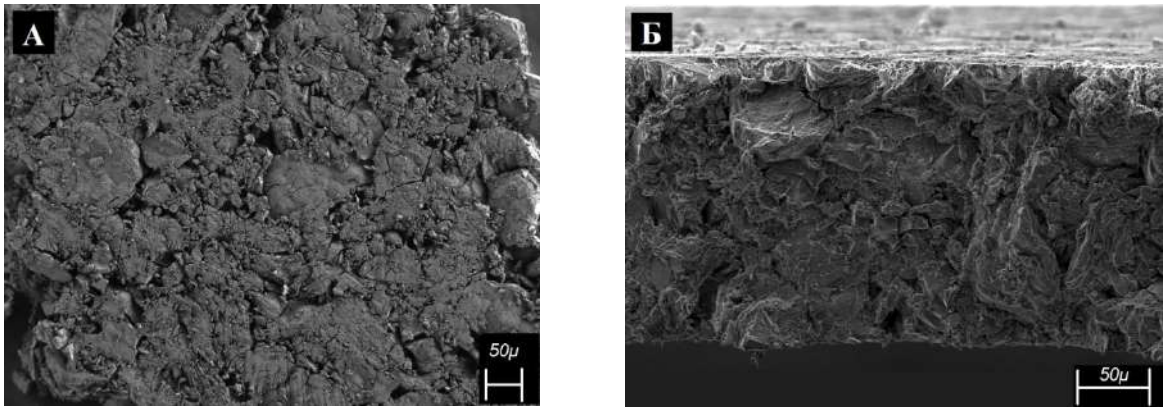


Рисунок 3.4 – Микрофотография прессованного MgH_2: А – вид сверху; Б – поперечный разрез

Эксперименты по прессованию позволяют сократить время инкубации с 4500 до 1000 с в изотермическом эксперименте при 380 ºС. Рассмотрим три вероятных механизма приводящие к активации термодесорбции при прессовании MgH_2:

1) Прямой синтез гидрида магния идет не до конца, оставляя в центре каждой частицы металлическое ядро магния. Прессование может приводить к раскалыванию частицы и открывать канал лёгкой десорбции водорода с исходного металла.

2) Прессование приводит к образованию большого количества дефектов кристаллической структуры, которые могут быть центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы [82, 83].

3) При прессовании возможно выделение некоторого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния.

Возможно и одновременное действие данных факторов. Для проверки выдвинутых предположений был проведен рентгенофазовый анализ исходных и прессованных образцов.

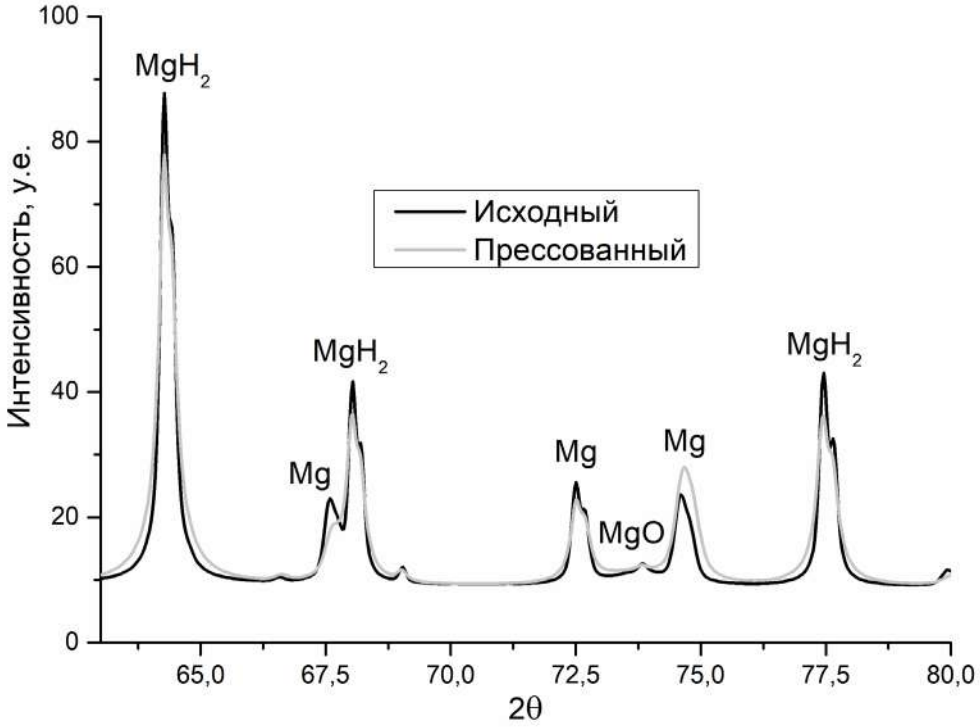


Рисунок 3.5 – Фрагмент дифрактограммы для гидрида магния (результат аппроксимации экспериментальных данных программой TOPAS): исходный (чёрный); прессованный (серый)

На рисунке 3.5 представлен фрагмент дифрактограммы для исходного и прессованного образцов порошка MgH_2. Кроме MgH_2 в материале, согласно проведённому анализу, содержится 5,34% металлического магния и 2,02% оксида магния. РСА прессованного образца демонстрирует незначительное уменьшение количества фазы гидрида. Количественный анализ содержания фаз показал небольшое уменьшение фазы гидрида магния ~1% массы, что косвенно говорит о выделении части водорода в процессе прессования.

Кроме того, на том же фрагменте приведённой дифрактограммы видно, что пики для прессованного гидрида магния немного шире, чем у исходного образца. Уширение пиков свидетельствует об относительном увеличении числа дефектов микроструктуры и уменьшении размера зерен. Кроме того, для прессованного образца параметр, косвенно демонстрирующий величину

микронапряжений в кристаллической решётке (в программе TOPAS параметр «e0») существенно возрастает (исходный – 0.000128(13); прессованный – 0.0005(10)). Это может быть результатом появления при прессовании новых дефектов кристаллической структуры таких как вакансии, дислокации и т.д. В пользу данного предположения можно привести работу [54], в которой исследовалось ускоряющее воздействие водородных вакансий на скорость выделения водорода из AlH_3. Возможно, дефекты структуры, появляющиеся после прессования MgH_2, также ускоряют десорбцию водорода.

Представленные на рисунке 3.5 результаты получены на разных образцах, и изменения малы, однако возможно, что при прессовании выделяется часть водорода, оставляя на поверхности фрагменты металлического магния, которые становятся каналами быстрой десорбции при нагревании образцов.

3.3 Одноосное прессование в вакууме

Для выяснения вопроса, выделяется ли водород при прессовании гидрида магния в вакууме был сконструирован дополнительный модуль к установке, описанной в разделе 2.1. Схема вакуумного модуля представлена на рисунке 3.6. Он позволяет проводить прессование с регистрацией возможных продуктов десорбции масс-спектрометром (МС) и измерять их количество.

Прессование образца проводилось между двумя стальными пуансонами, Ø52 мм. Образец насыпался в виде кругового слоя свободной насыпки Ø20 мм и высотой 0,5 мм. После прессования получался сплошной диск Ø21–22 мм с неровными краями и толщиной ≈ 0.15–0,20 мм; неравномерность толщины диска на противоположных краях не превышала 0,02 мм. Первичное сжатие образца возникало уже в процессе вакуумирования: за счет атмосферного давления обкладки пуансона сжимались с силой примерно от 10 до 30 кгс [84].

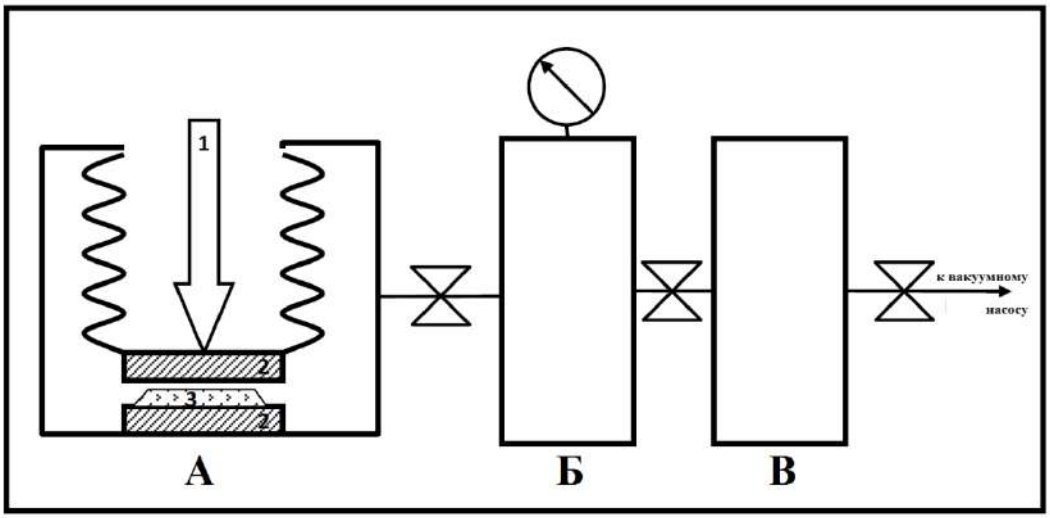


Рисунок 3.6 – Вакуумный модуль, состоящий из камер: А) для прессования; Б) измерительно-калибровочная; В) масс-спектрометрическая. 1 – шток гидравлического пресса; 2 – стальные пуансоны; 3 – образец

На рисунке 3.7 показано сравнение термического разложения двух образцов: исходного и активированного путём одноосного прессования с усилием 2 т/см^2. Слева на рисунке 3.7 представлены кривые изотермической десорбции при температуре 380 ^{o}C. Видно, что для прессованного гидрида магния разложение начинается примерно через 1000 с после нагрева до 380 ^{o}C, в то время как для исходного образца время инкубации составляет примерно 2500 с. Справа на рисунке 3.7 представлены кривые десорбции водорода из гидрида которые показывают, что при линейном нагреве со скоростью 0,05 ^{o}C/с разложение прессованного образца гидрида магния начинается примерно при температуре 390 ^{o}C, в то время как исходного – при 420 ^{o}C. Времена начала десорбции водорода из прессованных в вакууме образцов во время изотермического эксперимента и температура начала десорбции при линейном нагреве аналогичны экспериментам на воздухе.

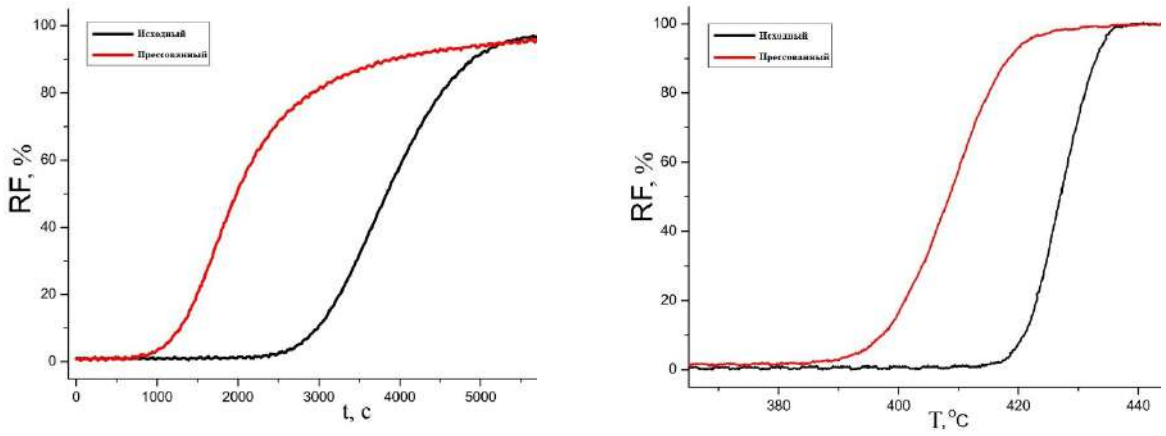


Рисунок 3.7 – Сравнение кинетики десорбции водорода из исходного порошка MgH_2 и прессованного давлением 2 т/см^2 в условиях: изотермического эксперимента при температуре 380 °С (слева) и при линейном нагреве со скоростью 3 °С/мин (справа)

Рисунок 3.7 демонстрирует, что приложение усилия при одноосном прессовании приводит к заметной активации десорбции водорода из гидрида магния. Эксперименты по прессованию в режиме откачки при измерении продуктов выделения с помощью МС показали, что водород выделяется при каждом очередном увеличении нагрузки. На рисунке 3.8 представлена динамика сигнала МС, пропорционального потоку выделения водорода из образца. Числа на графике соответствуют величине сжатия при ступенчатом повышении силы. Результирующая величина сжатия на каждой ступени достигалась за счет нескольких актов нагнетания пресса, что приводит к появлению нескольких пиков выделения водорода.

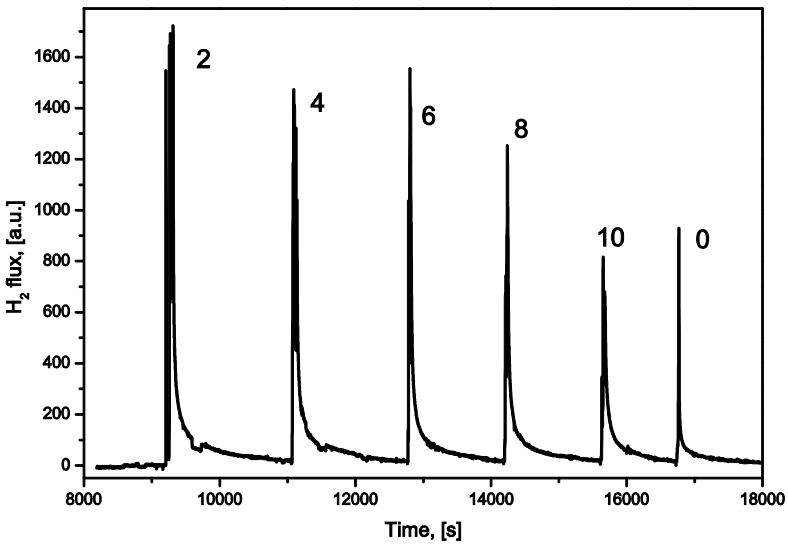


Рисунок 3.8 – Динамика выделения водорода при прессовании в режиме «прессовка ступенями»

Видно, что каждый рост давления сжатия приводит к выделению части водорода из гидрида магния. Это – основная часть, но есть и небольшое, но длительное выделение в паузе между ступеньками повышения давления. Также был обнаружен небольшой пик выделения в момент полного снятия давления (на рисунке обозначен цифрой 0).

Для оценки влияния процедуры повышения нагрузки на суммарное количество выделяемого водорода, была проведена другая серия экспериментов, в которой после достижения необходимого давления на каждой ступени проводился его полный сброс. Из рисунка 3.9 видно, что удержание или сброс давления в промежутках между ступенями не имеет существенного влияния на количество и характер выделения водорода. Стоит отметить, что выделение водорода наблюдается при снятии давления также, как и в конце предыдущей серии (пик 0 на рисунке 3.8), хотя и в меньших количествах.

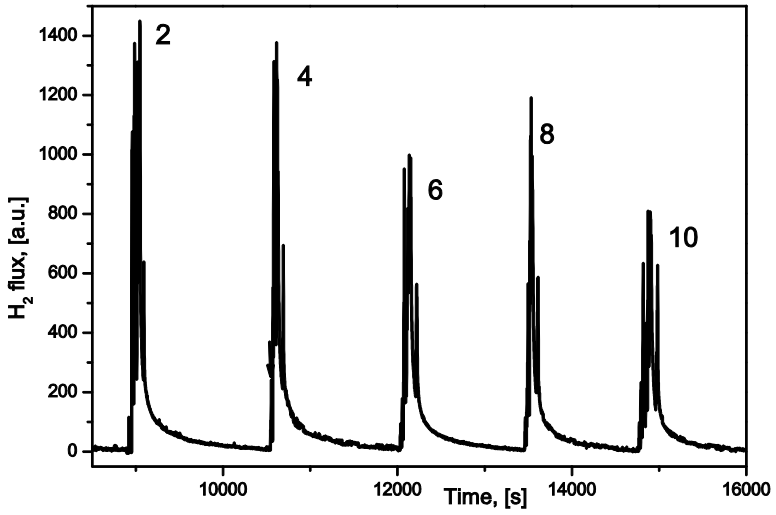


Рисунок 3.9 – Динамика выделения водорода при прессовании в режиме «прессовка со сбросом нагрузки»

На рисунке 3.10 показан один из пиков выделения (пик 4 на рисунке 3.9) в увеличенном масштабе. Видно небольшое выделение при повышении нагрузки до предыдущей ступени, основное выделение при повышении нагрузки на новый уровень и небольшое выделение при сбросе нагрузки до нуля. Немонотонность зависимости выделяющегося водорода при приложении усилия связана с постепенным нагнетанием усилия путём 4-х кратного нажатия на рычаг гидравлического пресса.

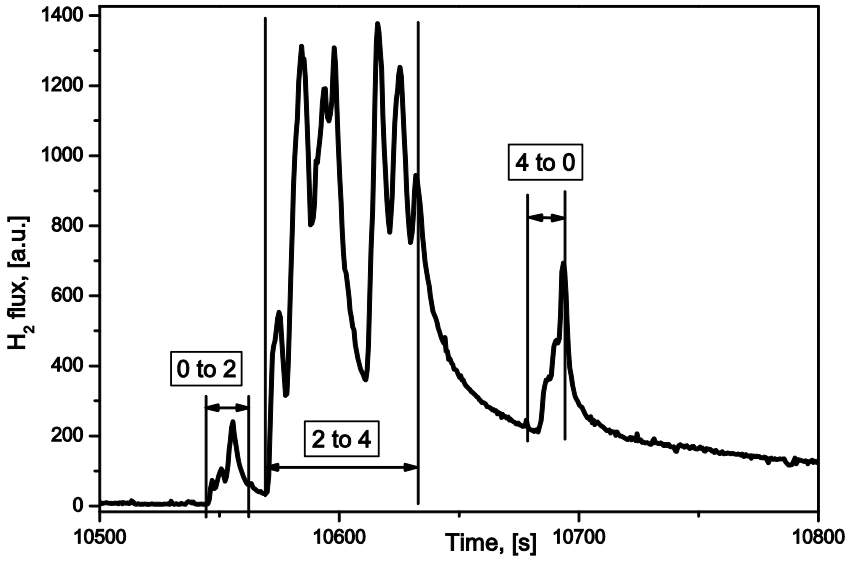


Рисунок 3.10 – Пик 4, приведенный на рисунке 3.10, в увеличенном масштабе времени. Обозначено время повышения и снижения усилия сжатия

Суммарное выделение водорода при прессовании до давления 2.4 т/см^2 составляло около 10^{-4} массовых долей, что в свою очередь составляет порядка 10^{-3} от исходного содержания водорода в образце.

Кроме того, было замечено, что на одинаковые ступени повышения усилия образец гидрида магния выделяет не одинаковые порции водорода, а также, что порции уменьшаются по мере роста давления. Рисунок 3.11 наглядно иллюстрирует этот эффект.

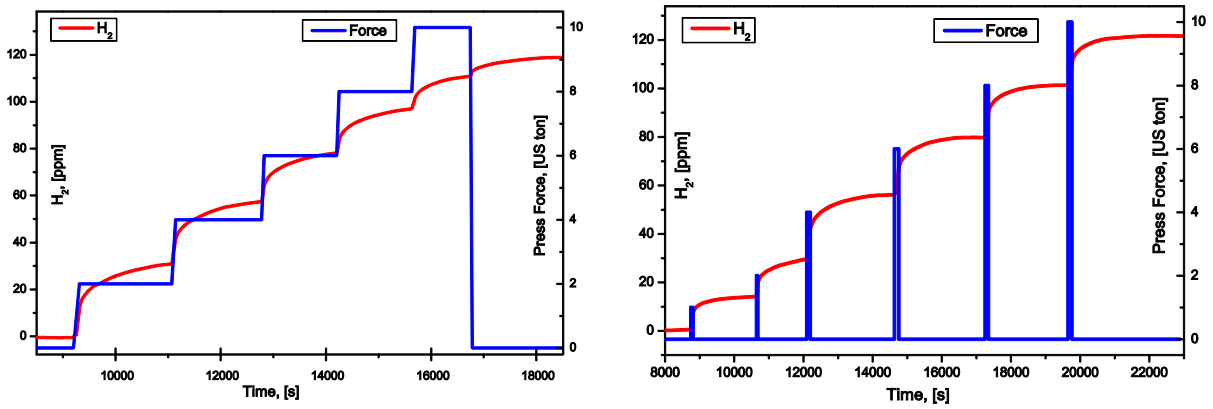


Рисунок 3.11 – Количество водорода выделяющегося при последовательном увеличении усилия пресса в двух режимах: с удержанием нагрузки (слева); с промежуточным сбросом нагрузки (справа)

Данные полученные для нескольких образцов гидрида магния показывают, что количество выделившегося водорода прямо пропорционально приложенному давлению. Эта зависимость показана на рисунке 3.12, коэффициент наклона прямой равен $5 \cdot 10^{-3}\ \frac{\text{масс\%}\cdot\text{см}^2}{\text{т}}$. Графики построены с учетом изменения размеров прессованного диска для разных образцов и разных процедур создания усилия. Из рисунка 3.11 видно, что сохранение усилия сжатия при ступенчатом увеличении давления или его сброс в промежутках между ступенями не влияет на суммарное количество выделения водорода. Полученный результат объясняется выделением водорода в момент деформации в образующиеся при этом микропоры, что соответствует резкому увеличению сигнала масс-спектрометра на рисунке 3.11. Последующий относительно медленный спад этого сигнала соответствует выходу водорода из пор образца.

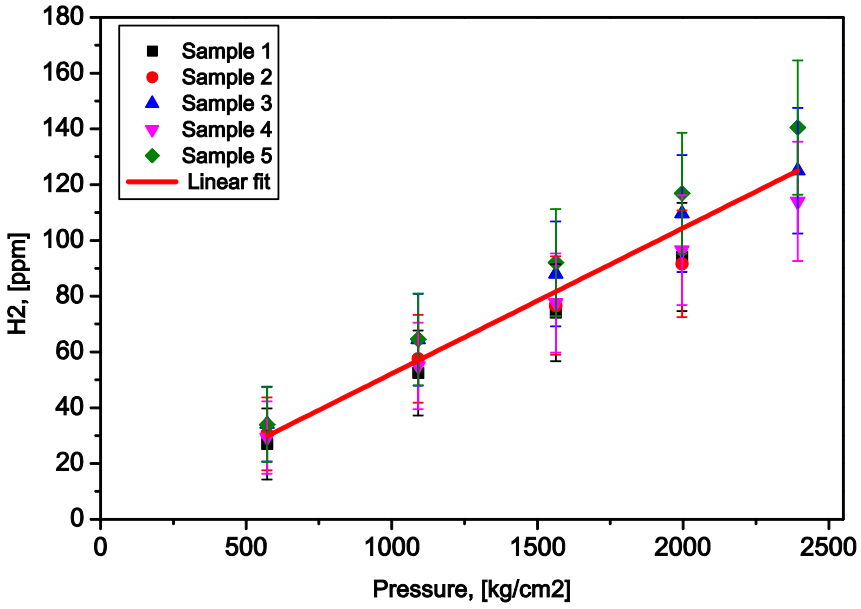


Рисунок 3.12 – Зависимость количества выделившегося водорода от величины усилия прессования при ступенчатом увеличении давления

Главным результатом проведённых экспериментов является обнаруженное выделение водорода при увеличении прессующей нагрузки. Десорбция водорода неизбежно приводит к появлению или увеличению доли металлического магния на поверхности частиц гидрида. Таким образом, частичная десорбция водорода в процессе прессования влияет на активацию выделения водорода при последующей дегазации.

Воздействие одноосного прессования, применявшегося в данном исследовании, представляется существенно более “щадящим”, по сравнению с воздействием на материал в процессе шарового помола. Тогда можно предположить, что частичное выделение водорода, т.е. эффект активации, происходит и при обработке в шаровых мельницах и при создании промышленных образцов [84, 85].

Количество выделившегося водорода в этих экспериментах невелико – $(1{,}2\pm0{,}2)\cdot10^{-4}$ масс.% при сжатии до давлений 2,4 тонны/см^2. Но для активации разложения достаточно самого факта появления зародышей металла, и чем больше зародышей, тем выше будет эффективность активации и скорость десорбции водорода – это показано в статьях [42, 43, 54]. Частичной десорбции водорода при прессовании достаточно для активации последующего

термического разложения, но далее в разделе 3.3 будет показано, что эффект активации можно усилить путём подмешивания катализатора к порошку гидрида магния.

3.4 Прессование гидрида магния с каталитическими добавками

В качестве каталитических добавок были выбраны те же материалы, что применялись при смешивании в разделе 3.1. Результаты изотермической термодесорбции прессованных смесей в сравнении с исходным образцом приведены на рисунке 3.13.

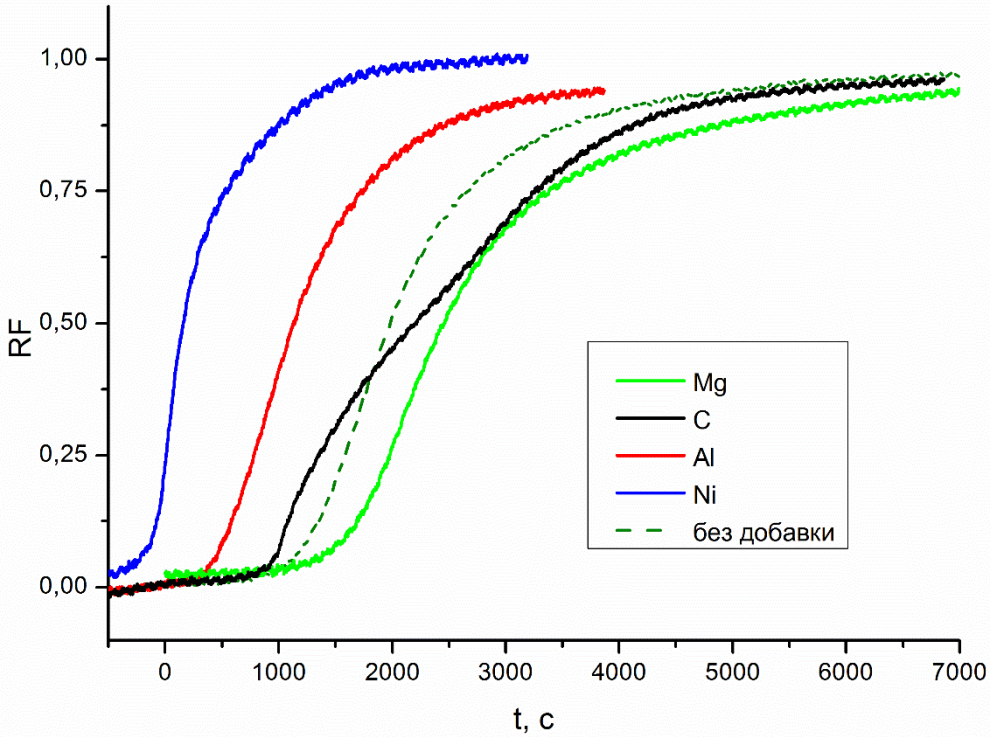


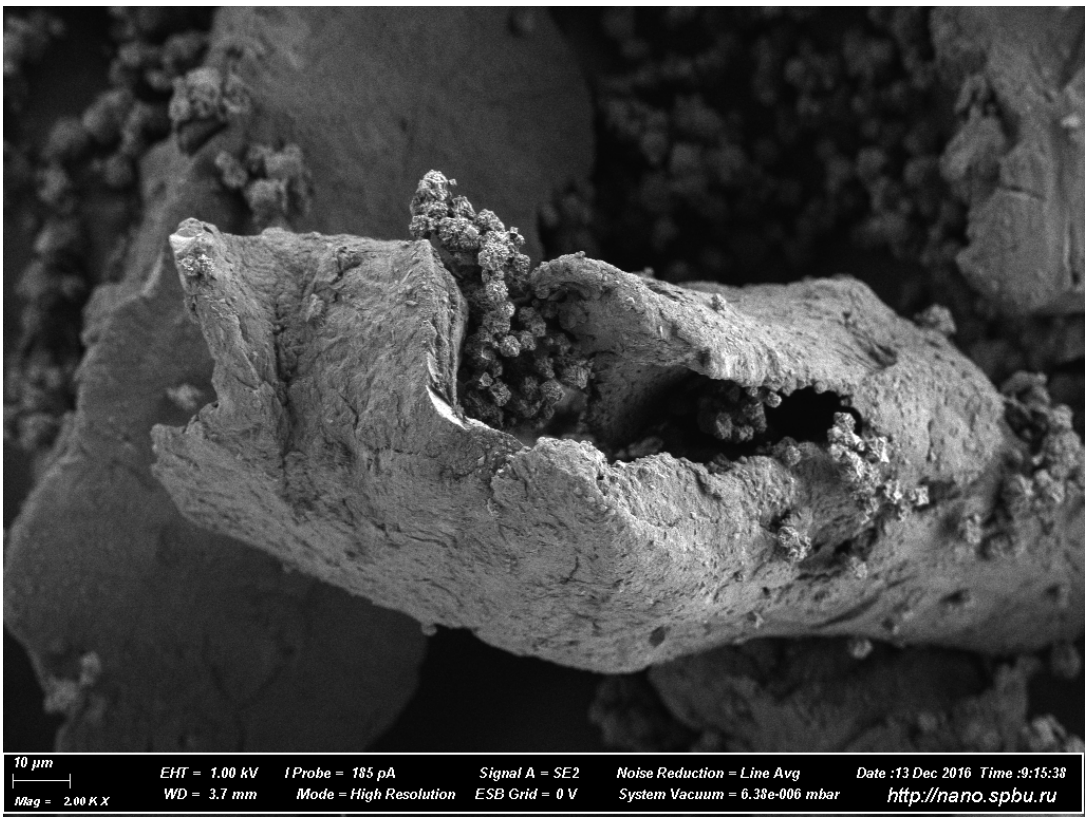
Рисунок 3.13 – Доля прореагировавшего вещества от времени при изотермическом (380 °C) разложении прессованных смесей гидрида магния с: магнием, алюминием, никелем, углеродом и гидрида магния без добавки

На представленном графике видно, что добавление различных катализаторов к гидриду магния при прессовании приводит к более раннему началу десорбции водорода из образцов. Исключением стала только смесь с магнием, активная десорбция из которой началось позже чем у просто прессованного гидрида, но и этому есть объяснение. Частицы металлического магния в подготовленной смеси оказываются по размерам больше или

сравнимы с частицами порошка гидрида, при этом металлические частицы пластичны в отличии от хрупких гидридных, а значит при приложении усилия принимают большую часть нагрузки на себя, уменьшая тем самым деформацию гидрида магния.

Также необычно ведёт себя прессованная смесь с углеродом. В сравнении с непрессованной, десорбцию водорода из прессованной смеси можно разделить две стадии: короткую с высокой скоростью и длинную с низкой скоростью. При этом выделение водорода начинается раньше, хотя и протекает медленнее. Прессованная с алюминием смесь демонстрирует активное разложение уже через 500 с после нагрева. И судя по наклону кривой скорость разложения схожа с прессованным без добавок образцом гидрида магния. Но самый лучший результат с точки зрения активации показала прессованная смесь с никелем, десорбция водорода из которой началась ещё до достижения изотермической отметки в 380 ºС.

На рисунке 3.14 представлены микрофотографии СЭМ непрессованной и прессованной смеси гидрида магния и никеля в молярном отношении 1:1. Из рисунка 3.14 видно, что более мелкие частицы порошка никеля, порядка 3–5 мкм, окружают со всех сторон крупные частицы гидрида. А на фото с прессованной смесью также нужно обратить внимание на растрескивание частиц гидрида магния. Выделение водорода из прессованной смеси гидрида магния с никелем начинается раньше других и имеет более крутой фронт по сравнению с непрессованной смесью гидрида магния с никелем. В результате делаем вывод: добавление различных катализаторов, а в особенности никеля, приводит к активации гидрида магния, а прессование с никелем приводит к существенному ускорению выхода водорода из гидрида магния.



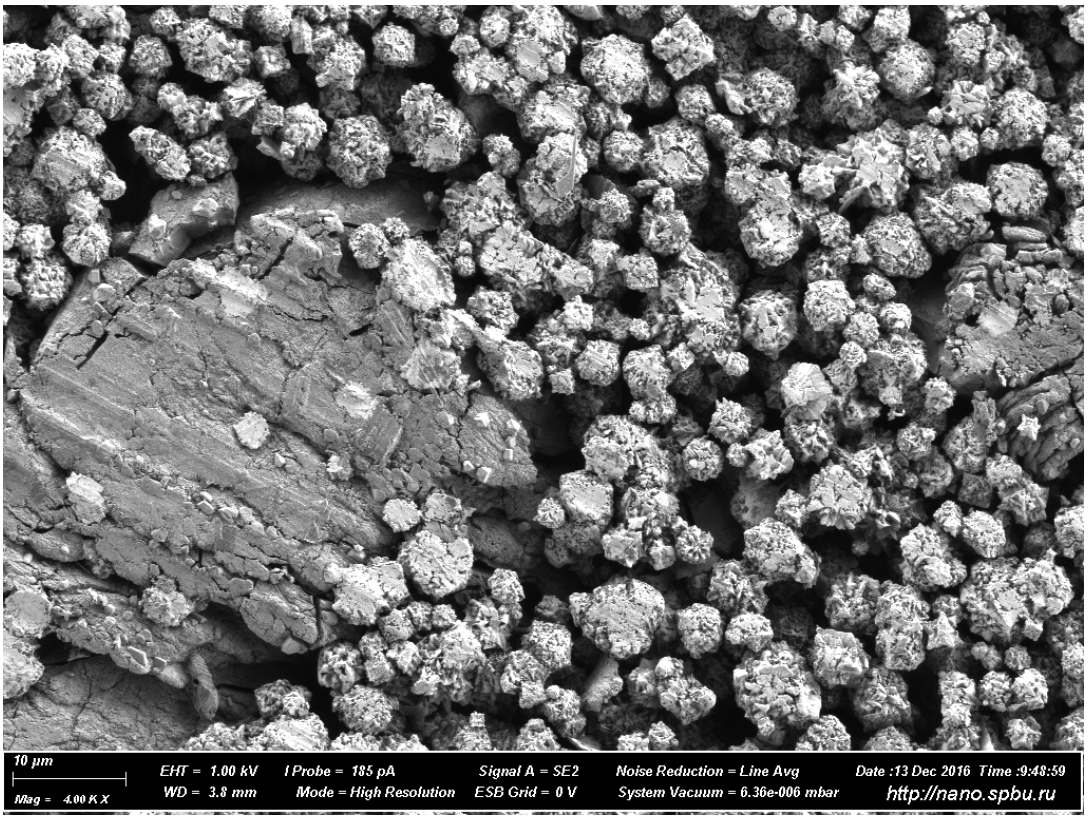


Рисунок 3.14 – Микрофотографии СЭМ непрессованной и прессованной смеси гидрида магния и никеля в молярном отношении 1:1

Результаты экспериментов по дегидрированию образцов MgH_2, прессованного гидрида магния, смеси гидрида магния с никелем и прессованного гидрида магния с никелем в эксперименте с линейным нагревов представлены на рисунке 3.15. Нагрев проводился от 20 до 280 °C со скоростью 0,5 °C/c для оптимизации времени проведения эксперимента, а в диапазоне от 280 до 470 °C со скоростью 0,05 °C/c. Такое разделение было сделано из-за раннего начала выделения водорода из образцов прессованного гидрида магния с никелем [87].

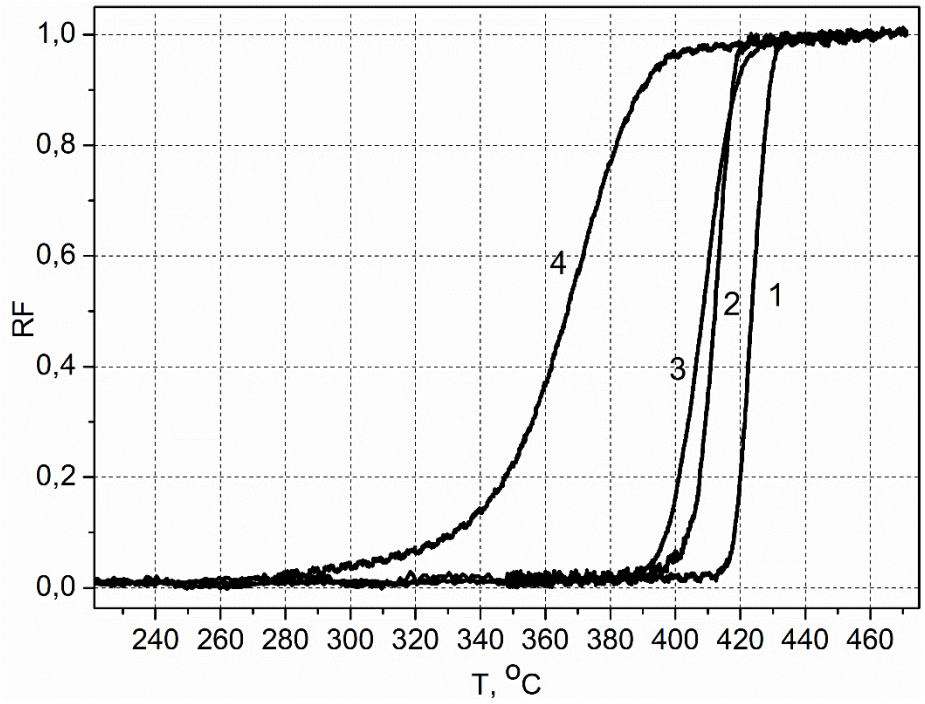


Рисунок 3.15 – Доля прореагировавшего вещества при выделении водорода из непрессованного и прессованного гидрида магния с Ni при линейном нагреве до 470 °C
1 – исходный MgH_2; 2 – смесь MgH_2 с Ni;
3 – прессованный MgH_2; 4 – прессованный MgH_2 с Ni [87]

Полученные результаты показывают, что механическая активация (с использованием гидравлического пресса) и добавление катализатора (никеля), приводит к снижению температурного порога начала десорбции водорода из гидрида магния.

Таким образом, показано, что прессование с катализаторами является эффективным способом механической активации гидрида магния, который не

требует больших энергетических и временных затрат. Никель приводит к активации десорбции водорода из гидрида магния. Прессование гидрида магния приводит к образованию металлических зародышей, способствующих снижению температурного порога начала выделения водорода, а добавка никеля при прессовании усиливает эффект активации, необходимый для практического применения.

Прессование гидрида магния с никелем и без него выступает отличной альтернативой уже известным механическим и механохимическим методам активации металлогидридов. Далее рассмотрим более детально влияние никеля на активацию десорбции водорода из образцов гидрида магния при прессовании.

3.5 Одноосное прессование гидрида магния на воздухе с никелем

В ходе проводимых исследований одноосное прессование показало себя как надёжный, простой и дешёвый метод для активации десорбции водорода из гидрида магния. Для одноосного прессования на воздухе использовался порошок Ni чистотой 99,92% (ПНК-УТ3) и размером частиц 1–5 мкм. Нагрев проводился от 20 до 280 ^{o}C со скоростью 0,5 ºС/с. На рисунке 3.16 показаны результаты экспериментов по термодесорбции прессованных смесей гидрида магния с никелем при различных концентрациях. Из рисунка видно, что с ростом количества никеля в смеси растёт скорость десорбции водорода. Кривая 6 описывает результат выделения водорода из прессованного гидрида магния без катализатора. При это стоит отметить, что для кривых 1–5 водород начинает выделяться до достижения заданной температуры 280 °С. Выбранная температура позволяет сравнивать на одном рисунке кинетику десорбции водорода для прессованного MgH_2 без катализатора с образцами, прессованными с различным количеством никелевого катализатора.

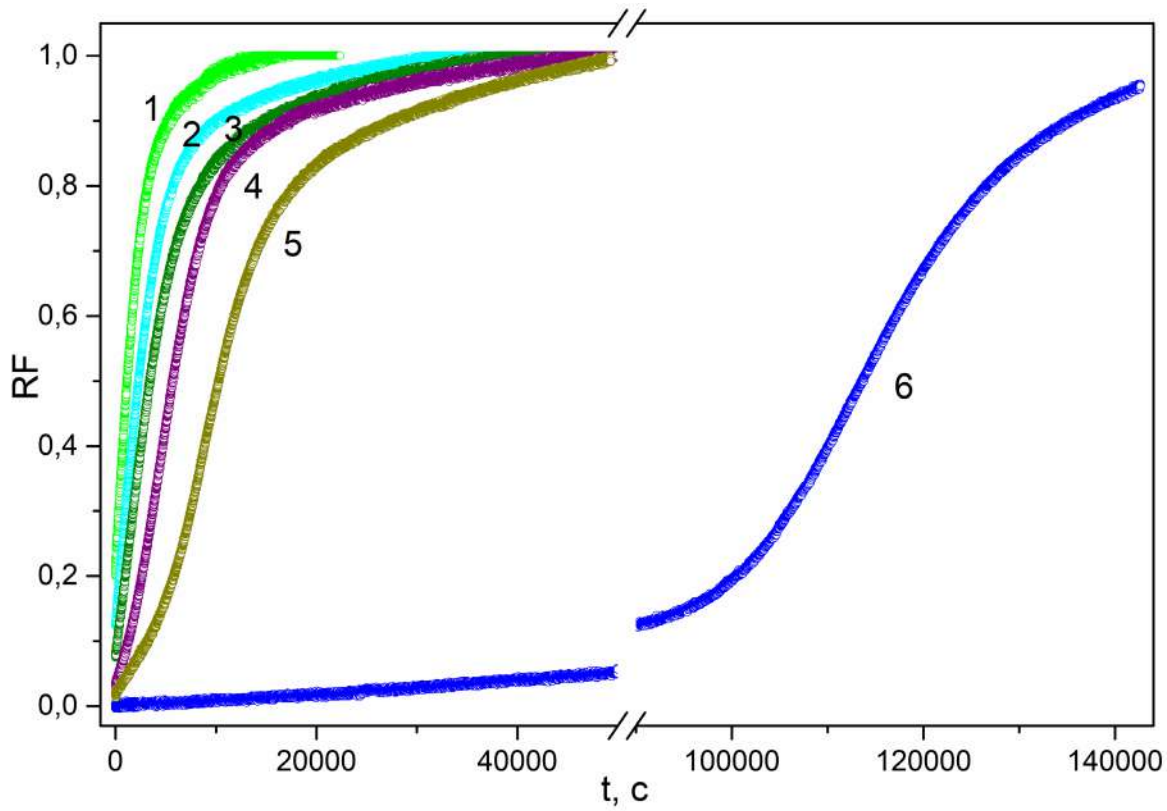


Рисунок 3.16 – Десорбция водорода при 280 °C для различного количества никелевого катализатора;
Молярное отношение MgH_2:Ni: 1) 1:1, 2) 2:1, 3) 5:1, 4) 10:1, 5) 20:1, 6) 1:0

При прессовании частицы никеля прикрепляются к поверхности частиц MgH_2, что позволяет атомам водорода легче переходить из связанного состояния в MgH_2 в твердый раствор в решетке никеля. Диффузионные пути к поверхности никеля малы (около 1 мкм), поэтому водород способен достаточно быстро достигать ее и десорбироваться даже при низкой температуре, так как каталитически активный металл способствует быстрой рекомбинации атомов водорода. Дальнейшее выделение водорода превращает MgH_2 в металлический магний. Таким образом, за счет десорбции H_2 по никелевому каналу, первоначально образованному при прессовании на поверхности частицы гидрида, в месте крепления частицы никеля появляется зародыш металлического магния. Плотность десорбционного потока из магния значительно ниже, чем из никеля, но площадь металлического магния растет, что приводит к образованию металлической корки из Mg, площадь никеля при этом остаётся постоянной. Таким образом, большее количество никеля в смеси

означает больше участков металла и более раннее образование металлической корки на поверхности.

После образования металлической корки начинается стадия движения металлической границы вглубь образца с возможным слиянием никелевых и магниевых каналов десорбции. Это модель сжимающегося ядра, представляющаяся сферой, где в центре гидрид магния, а на поверхности металлический магний. Тем не менее, десорбция с облегчённых каналов (никеля) всё ещё может быть намного быстрее, чем с образовавших областей металлического магния.

В случае отсутствия никеля при прессовании, большое время инкубации аналогично результатам исследований гидрида магния в работе [43], где каналом быстрой десорбции водорода служат зародыши металлического магния.

Математическое описание процесса десорбции водорода при разложении гидрида должно основываться на законах сохранения и учитывать наиболее значимые элементарные реакции (не обязательно одну предельную). Основываясь на подходе, использованном в работах [43, 54, 86] для описания кинетики десорбции водорода, был описан вероятный механизм разложения прессованного MgH_2.

Описание механизма десорбции водорода из гидрида магния при прессовании с никелем основывается на двух важных фактах:

- Десорбция водорода из ионно-ковалентных гидридов металлов (одним из них является MgH_2) происходит значительно медленнее по сравнению с металлами.
- Никель, представляющий собой d-металл с незаполненной d-оболочкой, лучше активирует адсорбцию и десорбцию водорода по сравнению с магнием, который является s-металлом.

3.6 Математическое моделирование выделения водорода из образцов с различным содержанием никеля

Модель термического разложения порошков гидридов металлов в одночастичном приближении подробно описана, применительно к гидриду алюминия, например, в [54]. Представленная здесь модель очень похожа на нее: отличается только форма частиц порошка. Такие модели могут быть применены и для других гидридов металлов с ионно-ковалентной связью для описания механизма десорбции водорода из них.

В модели используются следующие упрощающие предположения следующие упрощающие предположения:

– Все частицы порошка имеют одинаковый размер и сферическую форму радиуса L, которая не изменяется после выделения водорода;

– Зародыши металла, растущие в тангенциальных направлениях, образуют металлическую оболочку, представляющую собой сферический слой (ρ, L) толщиной $h = L - \rho$;

– В дальнейшем эта оболочка утолщается по сценарию сжимающегося ядра по мере уменьшения $\rho(t)$ (фазовая морфология аналогична описанной в [89]);

– Образующаяся оболочка сферически симметрична и полностью описывается своей толщиной h и внешней площадью поверхности частицы $S(t)$;

– Водород десорбируется с поверхности катализатора, частицы которого меньше частиц гидрида, но обеспечивают суммарный поток, который не уступает потоку с поверхности магния или даже выше из-за высокой плотности потока десорбции с никеля J_{Ni};

– Водород также десорбируется с поверхности магния, создавая плотность потока I, но эта десорбция ограничивается скоростью разложения гидрида;

– Плотность потока I включает в себя, как водород, выделившийся из сжимающегося ядра $1-v$, так и выделившийся из расширяющегося слоя v; тогда

предположим, что плотность потока за счет расширения оболочки равна $v \cdot I$, а остальная часть $(1- v) \cdot I$ обусловлена сжимающимся ядром.

– Концентрация водорода, растворенного в металле, мала по сравнению с постоянной концентрацией водорода c_h в гидриде.

На рисунке 3.17 представлены стадии модели термического разложения гидрида магния после прессования с никелем. Частицы порошка никеля плотно прилегают к поверхности гидрида магния и площадь таких соприкосновений растёт с концентрацией Ni в смеси. При нагревании образца частицы Ni на поверхности гидрида выступают каналами лёгкой десорбции водорода и первые зародыши металлического Mg появляются на поверхности MgH_2 в местах соприкосновения с никелем (стадия А). Основной вклад в десорбцию здесь даёт поток водорода с никеля. Затем зародыши металла разрастаются в приповерхностной области и потоки десорбции с Ni и Mg практически сравнивается (стадия В). На последней стадии С: зародыши Mg сливаются в сплошную корку. Теперь, из-за возросшей площади металлического магния на поверхности, основной вклад в десорбцию даёт поток водорода с Mg. Процесс продолжается до полного разложения MgH_2 и на заключительной стадии носит характер «сжимающегося ядра».

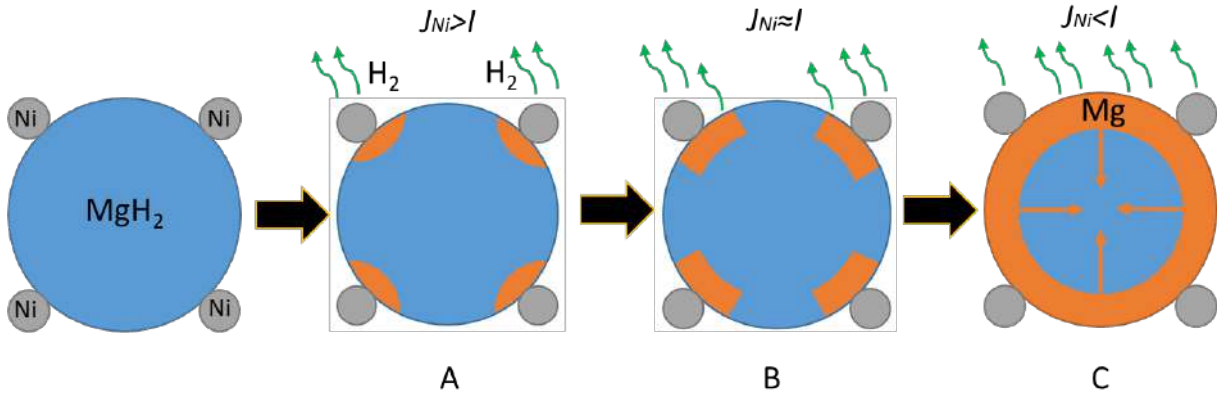


Рисунок 3.17 – Этапы модели разложения MgH_2 прессованного с Ni: А – появление зародышей Mg; В – рост зародышей Mg в приповерхностной области; С – срастание зародышей в сплошную корку и «сжимающееся ядро»

Обозначения, используемые в модели, приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Параметры модели

L	радиус частиц	ρ	радиус гидридного ядра
h	толщина сферического слоя металла $(L- \rho)$	I	плотность потока водорода с поверхности магния
RF	доля прореагировавшего вещества (пропорциональна объёму образовавшей фазы металла)	v	параметр сжимающегося ядра (доля водорода, поступающего из-за сжимающегося ядра гидрида)
W	геометрический фактор для сферических частиц $(L^3- \rho^3)/3$	c_h	концентрация водорода в гидриде
S	удельная площадь зародышей магния на поверхности	S_0, ρ_0, RF_0	начальные значения величин S, ρ, RF
J_{Ni}	плотность потока водорода из катализатора	t_λ	длительность инкубационного периода
Δt	сдвиг по времени (не учитываем начальную часть кривой)	V_λ	доля прореагировавшего вещества в инкубации

Локальный баланс вблизи фазовой границы описывается уравнением (3.1):

$$c_h\dot{\rho} = -(1 - \nu(S))I \qquad (3.1)$$

Это уравнение справедливо при $S < 1$; и, очевидно, что $v = 0$, когда сформировался слой, т.е. $S = 1$.

По закону сохранения массы:

$$-c_h\rho^2\dot{\rho}S + c_hW\dot{S} = I\rho^2S + J_{Ni}L^2(1-S) \qquad (3.2)$$

Здесь $W = (L^3 - \rho^3)/3$. Подставляя (3.1) в (3.2) получим:

$$c_hW\dot{S} = \nu I\rho^2S + J_{Ni}L^2(1-S) \qquad (3.3)$$

Измеряемая величина RF(t) – доля прореагировавшего вещества от времени. Она безразмерна и равна относительному объему новой фазы по отношению к объему всей частицы:

$$RF(t) = (1 - \frac{\rho^3}{L^3})S \qquad (3.4)$$

Начальными условиями для уравнений (3.1) и (3.3) являются $S(0) = S_0$ и $\rho(0) = \rho_0$, величины ρ_0 и S_0 являются параметрами. Экспериментальные кривые сдвинуты вправо на время Δt, чтобы исключить из рассмотрения стадию инкубации.

Эта модель хорошо описывает экспериментальные результаты, что иллюстрирует рисунок 3.18, где тонкой чёрной линией показан результат аппроксимации спектров термодесорбции данной математической моделью.

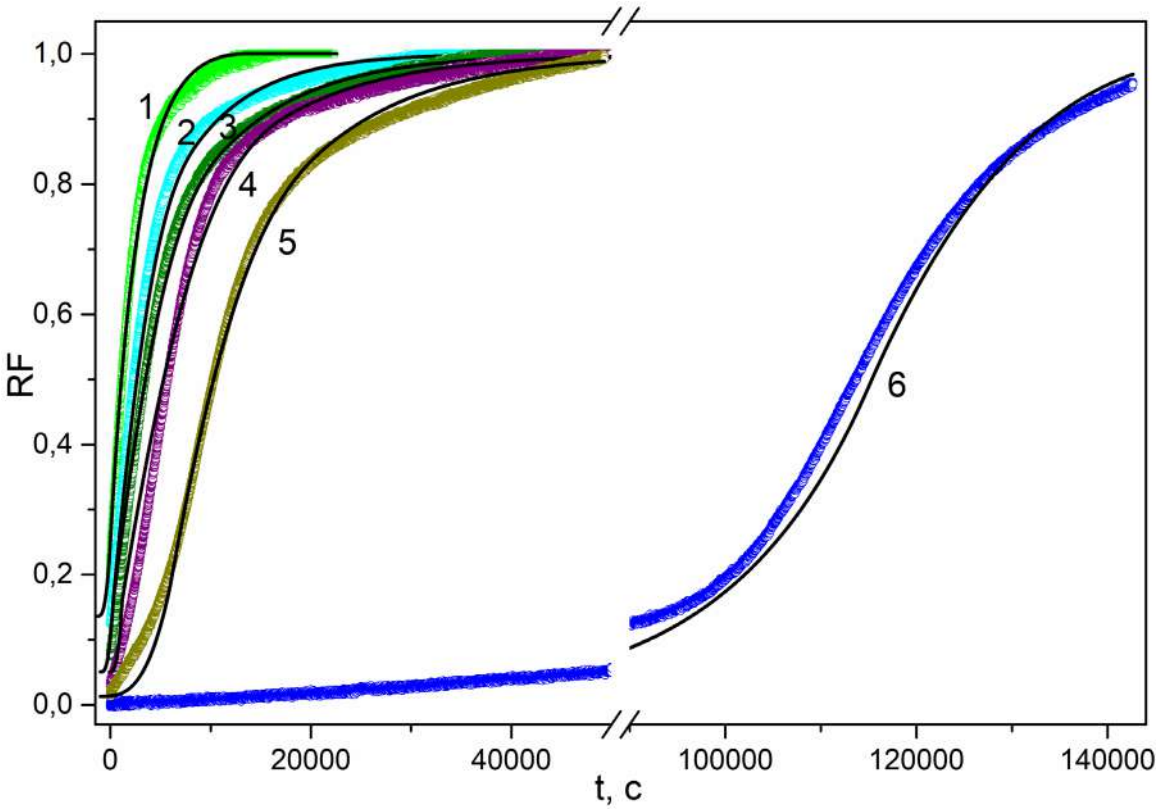


Рисунок 3.18 – Десорбция водорода при 280°C для различного количества никелевого катализатора;
чёрная линия соответствует аппроксимации экспериментальных кривых выбранной моделью;
Молярное отношение MgH_2:Ni: 1) 1:1, 2) 2:1, 3) 5:1, 4) 10:1, 5) 20:1, 6) 1:0

В таблице 3.2 представлены параметры аппроксимации, использовавшиеся для подгонки экспериментальных данных согласно описанной модели. Строки таблицы соответствуют экспериментальным кривым с соответствующим номером на рисунке 3.18. Кривые с большим номером соответствуют меньшему содержанию никеля. Второй столбец таблицы – плотность десорбции водорода J_{Ni} из частиц никеля на поверхности гидрида магния. Она ниже при меньшем количестве катализатора, что представляется разумным. В следующем столбце указана скорость разложения гидрида *I*. Она одинакова для всех частиц с катализатором и более чем в 4 раза ниже для кривой 6, которая соответствует прессованному гидриду магния без добавления никеля. Это также является адекватным, так как основная задача катализатора есть увеличение скорости протекания реакции.

Таблица 3.2 – Параметры аппроксимации

Кривая десорбции	J_{Ni}, 10^{-9} 1/см^2·с	I, 10^{-9} 1/см^2·с	v	ρ_0	S_0	RF_0, %	Δt, с	t_λ, с
1	6,125	3,75	0,1	0,45	0,15	13,6	1300	1300
2	2,50	3,75	0,1	0,77	0,20	10,9	1000	1300
3	1,81	3,75	0,1	0,79	0,10	5,1	1000	1300
4	1,69	3,75	0,2	0,79	0,10	5,1	0	1000
5	1,50	3,75	0,1	0,70	0,02	1,3	1000	7000
6	0,0	0,875	1,0	0,80	0,09	4,4	$-8\cdot10^4$	0

Параметр v, описывающий сжимающееся ядро, достаточно стабилен. Слой металла на поверхности частицы утолщается за счет интенсивного роста ядер при наличии катализатора. Без катализатора ядра частиц не сжимаются до образования сплошной оболочки. Это объясняется образованием зародышей на поверхности. Начальная площадь металлической фазы S_0 тем больше, чем больше катализатора и затем она растёт за счёт зародышей металла, появившихся под частицами никеля. Исходная доля металлической фазы RF_0 увеличивается с ростом количества никеля, за исключением образца без катализатора. Появление металлической фазы обусловлено длительным временем инкубации. Важно отметить, что чувствительность кривой 6 (без катализатора) к вариациям параметров значительно выше, чем у всех остальных кривых.

Модель применена для описания десорбции водорода из прессованного гидрида магния в присутствии катализатора, например, никеля. Кривая 6 на рисунке 3.18 относится к образцу без катализатора и также хорошо аппроксимируется моделью. Для этой кривой (см. таблицу 3.2) $J_{Ni} = 0$. Безразмерная плотность скорости разложения гидрида была значительно ниже

по сравнению с кривыми 1–5: $I = 0{,}0875 \cdot 10^{-8}$. Для прессованных смесей гидрида магния с никелем скорость десорбции водорода высока. Лимитирующим десорбцию водорода процессом является движение межфазной границы в присутствии катализатора. В случае разложения прессованного гидрида без добавления никеля, ограничивающим фактором является скорость десорбции водорода, так как она здесь намного ниже.

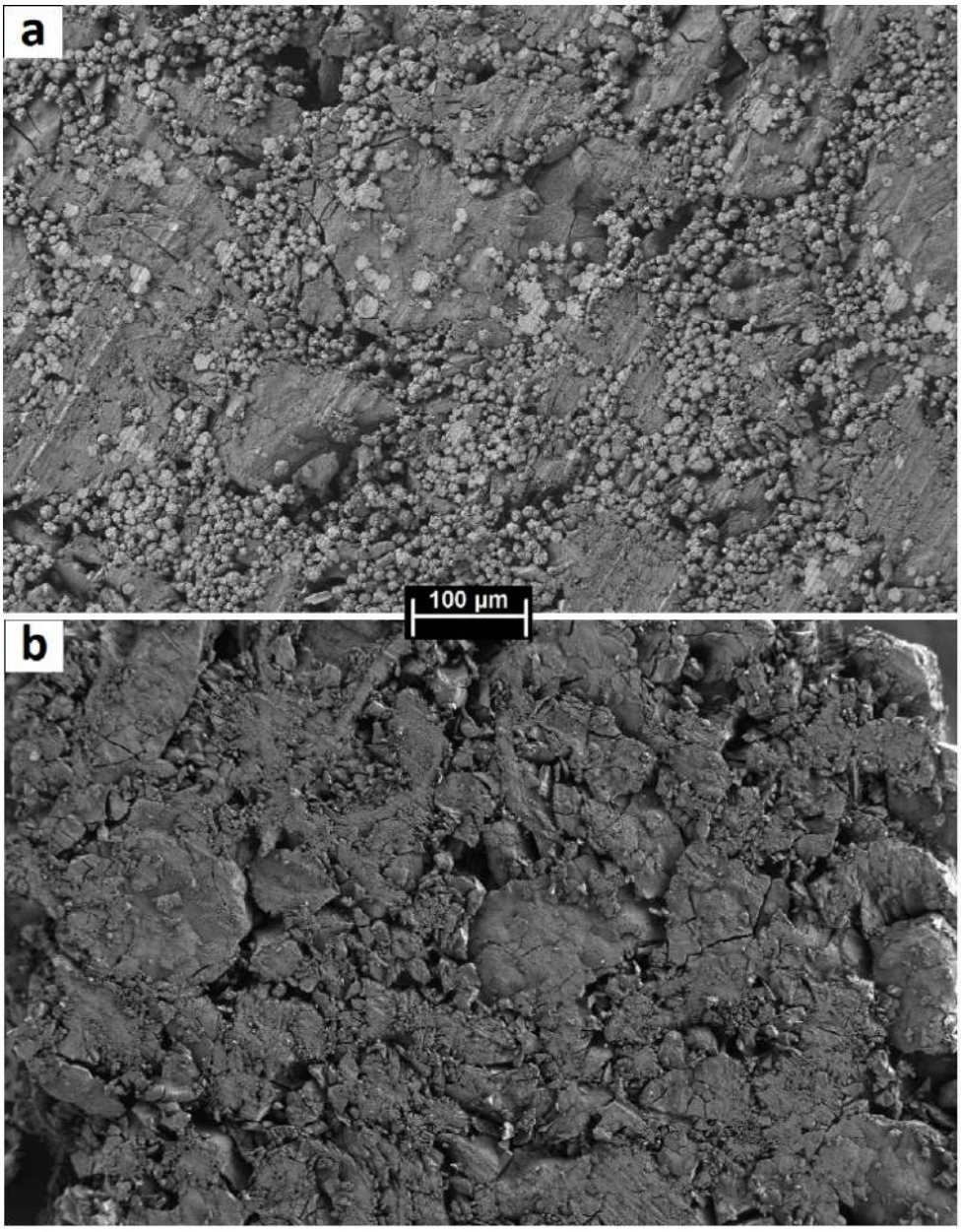


Рисунок 3.19 – Микрофотография СЭМ для образца гидрида магния прессованного в присутствии никеля (a) и без него (b)

На рисунке 3.19 представлена микрофотография СЭМ для образца гидрида магния прессованного в присутствии никеля (a) и без него (b) На активной стадии разложения гидрида магния площадь границы гидрид-металл сравнима с внешней поверхностью частицы порошка. Приблизительная оценка среднего размера частиц порошка (рисунок 3.19b) после прессования без никеля порядка 1 мкм (т.е. $L = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ см). Для оценки плотности потока десорбции водорода для кривой 6 рисунке 3.18 после подгонки кривых умножаем безразмерную величину I на концентрацию водорода в гидриде магния, которая составляет $0{,}33 \cdot 10^{23}$ см$^{-3}$ и получаем $2{,}8875 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$.

Эту оценку плотности потока десорбции водорода можно сравнить с оценкой в работе [43]. В нашем случае прессовался гидрид магния, а в цитируемой работе – нет; однако параметры разложения гидрида должны быть достаточно близкими. Используя параметры кинетики десорбции, полученные в работе [43], и экстраполируя результаты на 280 ^{o}C, можно оценить плотность потока десорбции водорода как $0{,}81 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ с$^{-1}$. Полученный результат находится в хорошем согласии с литературными данными, расхождение составляет меньше порядка. Таким образом, параметры, описывающие движение границы раздела фаз MgH_2-Mg, полученные в данной работе, не противоречат ранее полученным результатам.

Полученный результат доказывает, что десорбция водорода из гидрида магния происходит по одному сценарию в случае с катализатором и без, а именно ассоциативная десорбция водорода происходит с поверхности зародышей металлической фазы вне зависимости от природы её появления.

3.7 Сравнение одноосного прессования с другими механическими методами активации

Полученные результаты показывают, что прессование с никелевым катализатором позволяет снизить температуру десорбции водорода и улучшить кинетику дегидрирования. По сравнению с температурой разложения

исходного гидрида, температура при активации снижается более чем на 100 °C. Эффективность этого метода можно оценить, если сравнить его с другими механическими методами активации, прежде всего с таким методом как помол в шаровой мельнице.

В статье [90] приведены результаты ДСК гидрида магния, нагретого со скоростью 10 °C/мин после 20-часового помола в шаровой мельнице. Пик десорбции находится при температуре около 370 °C. Результаты на рис. 3.3 показывают пик при 420 °C для образца, прессованного с усилием 6 т/см^2 и нагретого со скоростью °C/мин. В статье [91] также приведены результаты ДСК гидрида магния после разных времён помола в шаровой мельницы и впоследствии нагретого со скоростью 6 °C/мин. Образцы, подвергшиеся помолу в течение 35–50 ч, имели пик десорбции при 430 °C, а образцы, обрабатываемые в течение 60–100 ч, показали наилучший результат при 480 °C. Это показывает, что активационный эффект шарового помола в течение 35–50 ч и прессования 6 т/см^2 является схожим.

Таким образом, можно заключить, что активация прессованием аналогична по своему эффекту или незначительно менее эффективна, чем помол гидрида в шаровой мельнице, однако этот метод намного проще, требует меньше времени обработки и не требует дорогостоящего оборудования. Кроме того, материал, полученный прессованием, не самовоспламеняется на воздухе в отличии от образцов, подготовленных помолом в шаровой мельнице.

В статье [8] приведены результаты ДСК гидрида магния, нагретого со скоростью 10 °C/мин после холодной прокатки. Пик десорбции находится около 430 °C, что сравнимо с нашим результатом при 420 °C при скорости нагрева 5 °C/мин. Это совпадение ожидаемо, так как фактически прокатка представляет собой прессование материала между вальцами.

Добавление никелевого катализатора и прессование резко увеличивают скорость десорбции водорода из гидрида магния. Это подтверждают описанный

механизм разложения гидрида и математическая модель этого процесса. Экспериментальные кривые достаточно хорошо аппроксимируются данной математической моделью.

Выводы:

- *Смешивание гидрида магния с металлами приводит к сокращению времени инкубации и увеличивает скорость десорбции водорода. Наилучший эффект достигается с добавкой никеля, при этом время инкубации уменьшается до величины порядка 1000 с.*
- *Разработан механический метод активации гидрида магния – одноосное прессование, который является эффективной альтернативой другим механическим методам.*
- *Механическое воздействие на порошок гидрида магния приводит к растрескиванию частиц и образованию большого количества дефектов кристаллической структуры, которые являются центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы и, следовательно, каналами быстрой десорбции водорода, что приводит к активному разложению гидрида магния.*
- *При одноосном прессовании происходит выделение небольшого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния. При усилии 2400 кг/см^2 количество выделившегося водорода составляет 1,4·10^{-3} масс%.*
- *Прессование даже без катализатора ускоряет десорбцию водорода, но с применением такого катализатора как никель можно добиться более значительного эффекта, сравнимого с другими механическими и механохимическими методами активации разложения гидрида магния.*
- *Использованная математическая модель хорошо описывает экспериментальные результаты и подтверждает предлагаемый механизм десорбции H_2 из MgH_2, который заключается в следующем: никель, прикрепленный к поверхности частицы гидрида, позволяет*

водороду десорбироваться даже при достаточно низких температурах. Десорбция водорода через никелевый канал высока, поэтому скорость разложения гидрида является лимитирующей. На поверхности частицы появляется металлический магний, площадь которого увеличивается до образования металлической оболочки: после этого ядро гидрида начинает сжиматься.

- *Кинетические параметры десорбции, полученные с помощью математического моделирования, удовлетворительно согласуются с кинетическими параметрами непрессованного гидрида магния.*
- *Зародыши металлической фазы на поверхности MgH_2, вне зависимости от природы появления: свой собственный металл (Mg) или чужеродный метал катализатор десорбции (Ni), – являются каналами быстрой десорбции водорода.*

Описанные выше свойства, возникающие у образцов гидрида магния при смешивании и одноосном прессовании с никелем, несомненно положительно влияют на кинетику десорбции водорода, но в процессе экспериментальной работы обнаружен и изучен ещё один немаловажный факт, это образование в таких смесях интерметаллидов $MgNi_2$ и Mg_2Ni. Из литературного обзора известно, что первый из них не является гидридообразующим при наших условиях, в то время как второй вступает в реакцию с водородом и образует гидрид Mg_2NiH_4. Он имеет подходящую для прикладного использования кинетику поглощения/выделения водорода в мягких условиях, и поэтому считается, что лучше подходят для создания систем хранения водорода [90, 91]. Реализация в прикладной области подразумевает решение ряда задач, таких как увеличение скорости процессов сорбции–десорбции водорода и повышение устойчивости при циклировании материала адсорбента, поэтому необходимо углубленные исследования физико-химических процессов формирования и разложения гидридов интерметаллидов.

Глава 4

Гидриды интерметаллидов на основе Mg и Ni

4.1 Синтез гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4

Для исследования свойств гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 были синтезированы образцы плёнок на никелевой подложке. Синтез проводился на стенде высокого давления, схема которого показана на рисунке 2.3 (Глава 2), путём взаимодействия никелевой пластины с порошком гидрида магния при температуре 450 °C и давлениях, превышающих равновесные при образовании гидридов: как MgH_2 (≈4,6 МПа), так и Mg_2NiH_4 (≈5,4–5,5 МПа) [94]. Эти значения были получены в экспериментах по синтезу гидридов, и они соответствуют середине ветви поглощения P-C диаграммы. Температура синтеза 450 °C оказалась наиболее подходящей в этих условиях, поскольку при более низких значениях скорость синтеза резко снижается, а более высокие температуры требуют более высокого давления, превышающего возможности стенда.

В качестве подложки использовался технический прокат из никеля толщиной 150 мкм и чистотой 99,93%. Пластина разрезалась на полоски размером 5x80 мм, эти полоски промывались спиртом, а затем подвергались отжигу в вакууме при температуре 600 °C в течение 30 мин. Свойства использовавшегося порошка гидрида магния описаны в Главе 2. Стоит отметить, что для синтеза гидрида интерметаллида порошок MgH_2 дополнительно измельчали вручную в лабораторной ступке для обеспечения большей площади контакта частиц порошка с никелевой пластиной. После измельчения размер частиц составлял от 1 до 50 мкм. Для изготовления пленок полоски никеля помещали в автоклав и засыпали порошком гидрида магния так, чтобы они не касались стенок автоклава. Таким образом, никелевые

полоски все время были окружены порошком гидрида магния в процессе синтеза пленки Mg_2NiH_4.

Автоклав вакуумировали и 3 раза «промывали» водородом: газ закачивали до давления 0,5–1 МПа, а затем откачивали для удаления остатков воздуха и адсорбированной воды. После этого водород напускался до рабочего давления и образец нагревался до рабочей температуры 450 °C. Давление водорода при синтезе было выше 6 МПа, поэтому гидриды (MgH_2 и Mg_2NiH_4) не могли разложиться. Время отсчитывается от момента достижения 450 °C. Такой метод позволяет воспроизводимым образом получать гидридные пленки различной толщины. Вероятные механизмы синтеза обсуждаются в разделе 3.2.

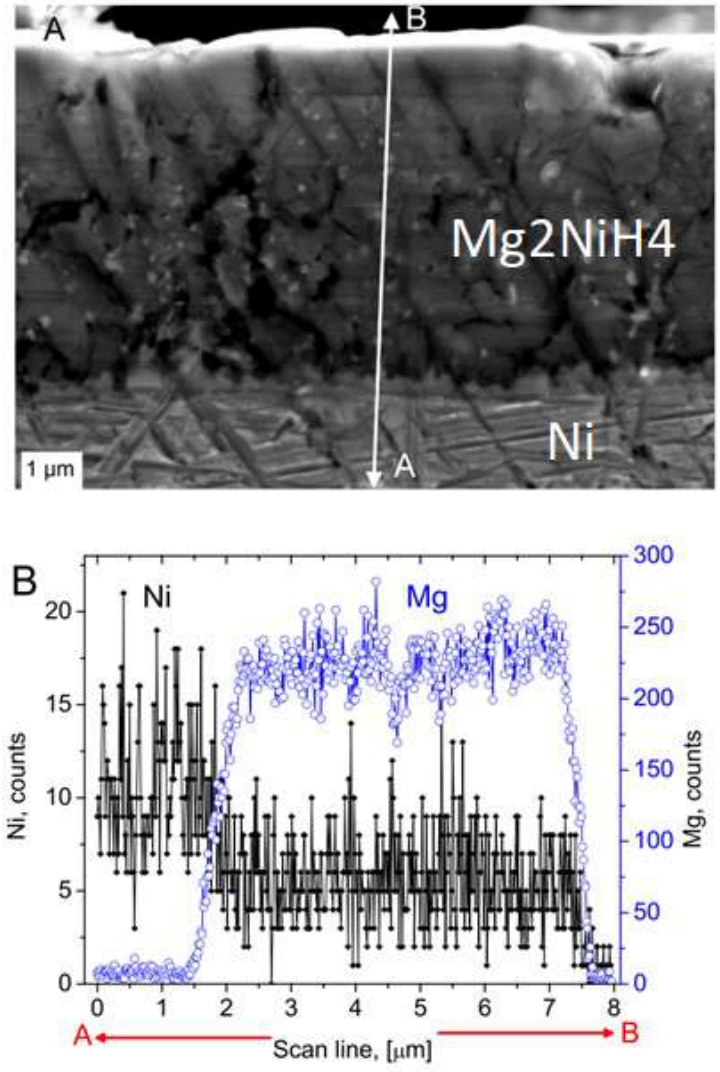


Рисунок 4.1 – (A) СЭМ поперечного сечения покрытия на никелевой подложке. (B) Результаты ЭДС-сканирования вдоль линии «A-B» на рис. A

Для изучения состава и кристаллической структуры полученных слоев было использовано несколько методов. На рисунке 4.1 показан СЭМ (А) и элементный анализ (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия – ЭДС)) (В) поперечного сечения пленки с никелевой подложкой. Образец ориентирован таким образом, что никелевая подложка расположена внизу, сверху – гидрид. Белая линия «А-В» показывает, где было выполнено ЭДС-сканирование. Время синтеза составляет четыре часа. Из рисунка 4.1 видно, что концентрация никеля уменьшается при переходе от подложки к пленке, а концентрация магния на этой границе увеличивается и остается практически постоянной с увеличением толщины пленки. Протяженность переходной области сигнала Mg составляет примерно 1 мкм, что сопоставимо с разрешением метода ЭДС.

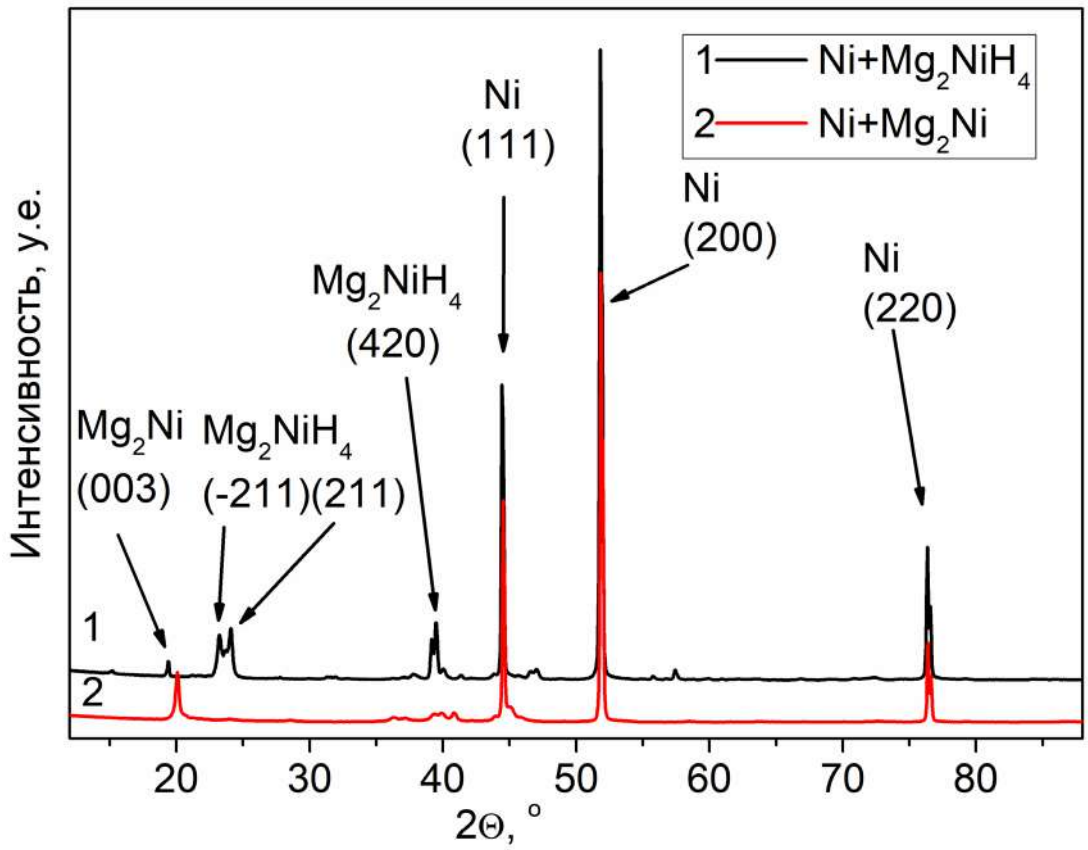


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы поликристаллической пленки Mg_2NiH_4 на никелевой подложке до и после десорбции водорода

На рисунке 4.2 представлены рентгенограммы образца с толщиной пленки порядка 5 мкм, кривая 1 соответствует исходному образцу и содержит,

помимо наиболее интенсивных пиков никелевой подложки, также пики, характерные для гидрида интерметаллида Mg_2NiH_4 при углах 2θ: 23°, 24° и 39,5°. Кривая 2 получена на том же образце после его нагрева в вакууме до 220 °С. При нагревании выделялся водород, и, как видно из рисунка, исчезают пики Mg_2NiH_4 и появляется пик Mg_2Ni при 20° (2θ), т.е. произошло разложение гидрида и получился интерметаллид Mg_2Ni. На рисунке 4.3 приведены части рентгенограмм, наглядно иллюстрирующие наличие гидридного рефлекса Mg_2NiH_4 после синтеза, но в дальнейшем, после десорбции водорода, он сменился рефлексом Mg_2Ni.

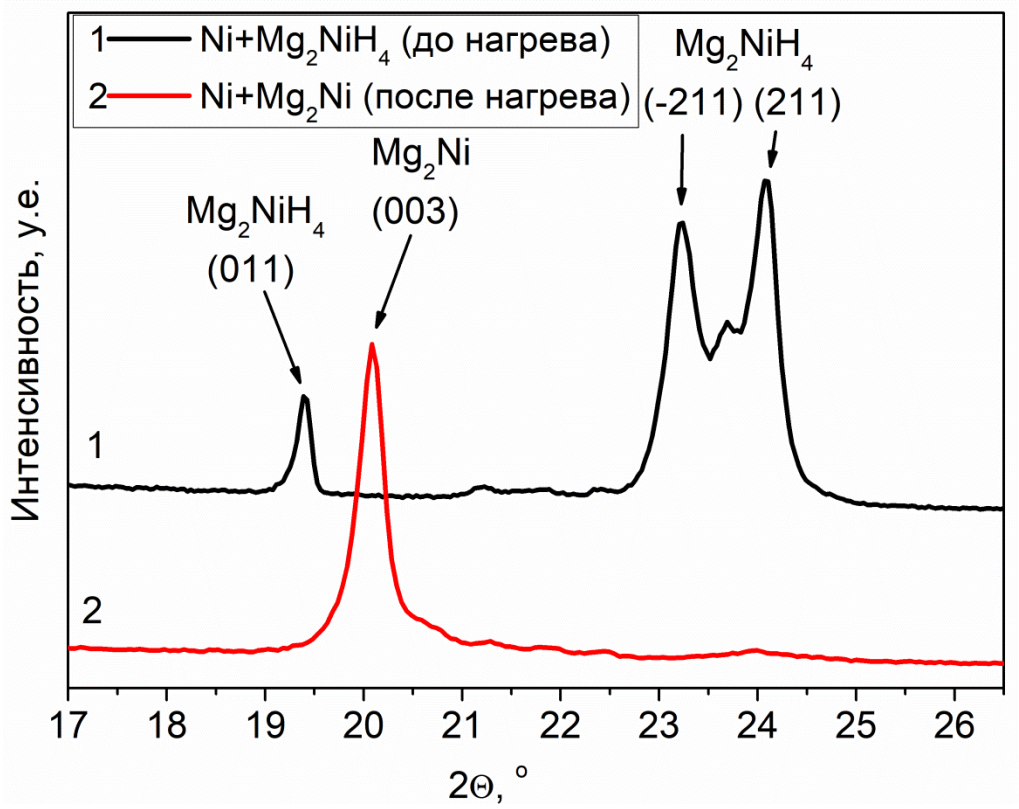


Рисунок 4.3 – Увеличенный фрагмент рентгенограммы на рисунке 4.2

Полученные пленки достаточно тонкие, поэтому сигнал никелевой подложки значительно сильнее точный количественный РСА таких результатов вряд ли возможен. Кроме того, на плёнках присутствует заметная текстура. Это естественно, поскольку основой является поликристаллическая никелевая фольга. Кроме того, многие пики, соответствующие материалу пленки, маскируются интенсивными пиками никелевой подложки. Это относится, в

частности, к двум основным пикам $MgNi_2$ (43,9° и 44,8°), которые не обозначены на рисунке 4.3, поскольку расположены близко к пику Ni (111) (44,5°).

Таблица 4.1 – Содержание фаз в масс.% для образцов до и после десорбции водорода

масс.%	Mg_2NiH_4	Mg_2Ni	$MgNi_2$	Ni	Mg
до	36,6	-	5,9	57,6	-
после	-	23,3	16,6	59,2	0,94

В таблице 4.1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа продуктов реакции (масс.%) для образцов до и после десорбции водорода. Данные были получены с помощью полнопрофильного анализа Ритвельда [95]. Эти данные также подтверждают наличие Mg_2NiH_4 после синтеза и его превращение в Mg_2Ni после выхода водорода. Стоит отметить, что также присутствует интерметаллическое соединение $MgNi_2$. Эта фаза всегда появляется в процессе синтеза Mg_2NiH_4, но гидрида при этом она не образует.

С помощью метода ТДС была проведена оценка содержания водорода в синтезированных пленках. Для этого никелевые пластины с покрытием были разрезаны на кусочки площадью от 0,2 до 2 $см^2$ (меньшая площадь соответствует большему времени синтеза). На рисунке 4.4 показано семейство кривых десорбции водорода для пленок с различным временем синтеза (в часах) при скорости нагрева 0,05 °C/c. В легенде указаны толщины, соответствующие этому семейству кривых.

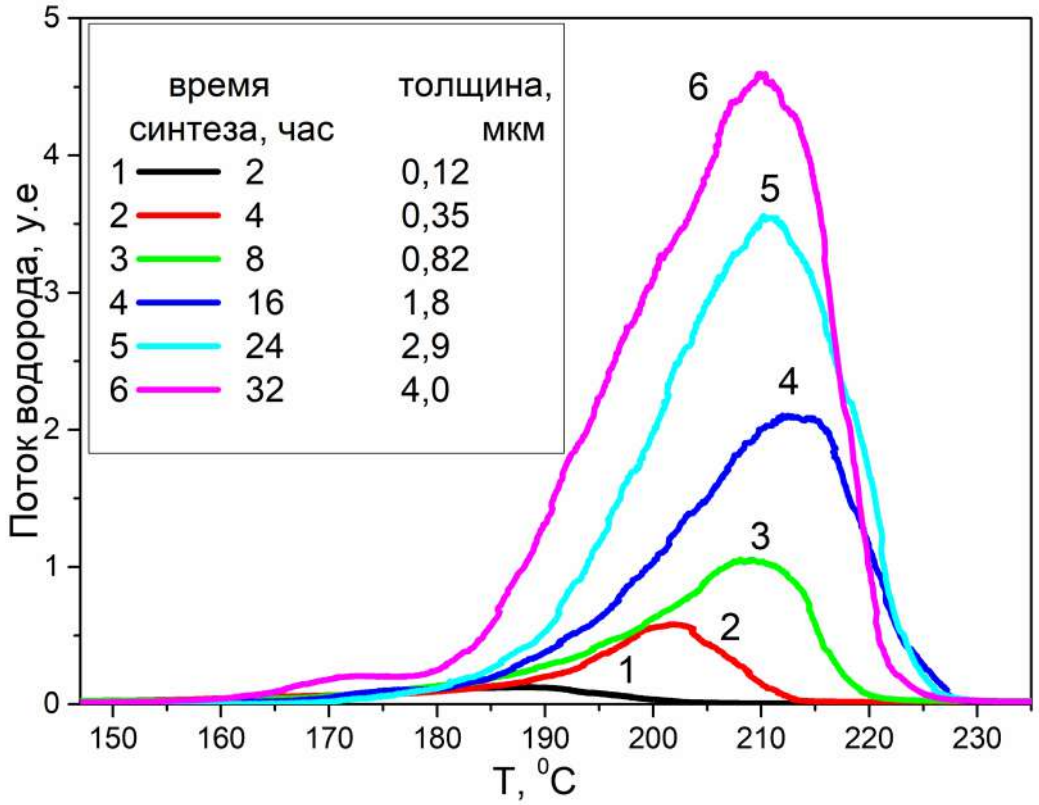


Рисунок 4.4 – Семейство кривых десорбции водорода из пленок Mg_2NiH_4 различной толщины

Толщину пленки рассчитывали, исходя из количества десорбированного водорода и площади образца, в предположении, что пленка плотная и однородная, а ее плотность равна 2,57 г/см^3 [64]. Толщина пленки, оцененная таким образом, аналогична толщине, полученной с помощью поперечного сечения СЭМ. Например, поперечное сечение самой толстой полученной пленки (показанной на рисунке 4.1) дает оценку толщины 4,8 мкм, тогда как оценка, основанная на десорбции водорода, дает 4,1 мкм. Расхождение этих значений можно объяснить погрешностью ТДС в постоянном режиме откачки, а также неоднородностью толщины пленки.

Диапазон температур десорбции водорода 180–220 °C для пленки Mg_2NiH_4 при скорости нагрева 3 °C/мин очень близок к результатам для порошковых образцов при аналогичных скоростях нагрева: 220–350 °C при 2–8 ◦ C/мин в [96], 230–260 °C при 3 °C/мин в [97], 220–260 °C при 5 °C/мин в [98], 220–280 °C при 5 °C/мин в [99]. Отличие объясняется тем, что результаты были

получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии, т.е. в потоке газа, а при использовании ТДС происходила постоянная откачка.

Таким образом, все полученные результаты по характеризации плёнок позволяют заключить, что описанный синтез приводит к образованию поликристаллических слоев Mg_2NiH_4 на никелевой подложке.

4.2 Кинетика формирования плёнки гидрида Mg_2NiH_4

Рассмотрим область протекания реакции. Источником атомов никеля является подложка и атомы водорода при давлении в 6 МПа могут достаточно легко сюда попадать. Атомы магния в зону реакции из MgH_2 могут попадать только через газовую фазу, так как разложение гидрида магния не происходит. Эксперимент по синтезу показывает, что пленки Mg_2NiH_4 образуются, тогда можно предположить, что при температуре синтеза 450 °C гидрид магния содержит много водородных вакансий. Следовательно, на частицах гидрида могут возникать кластеры металлического магния, и он может переноситься атом за атомом от частиц MgH_2 через газ к растущей пленке Mg_2NiH_4.

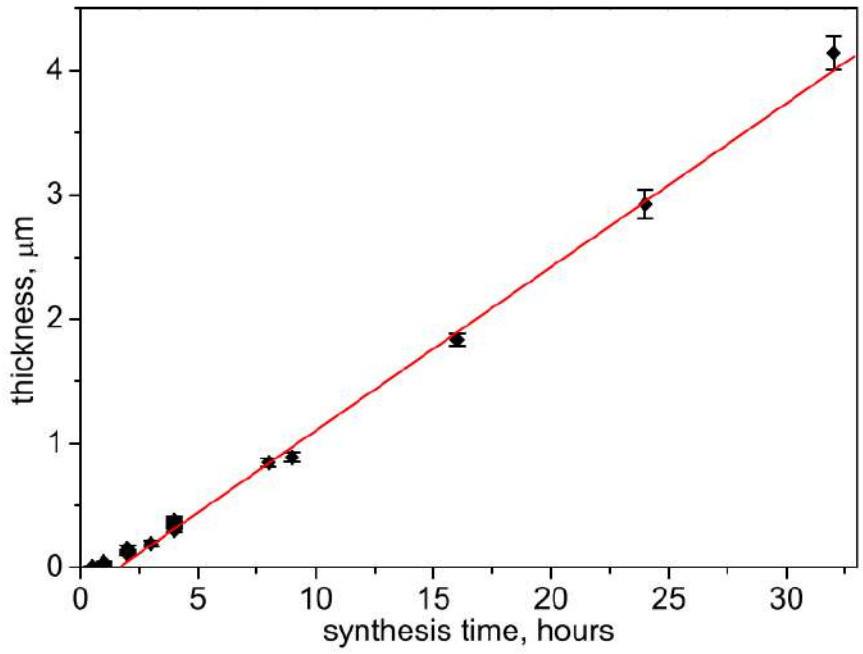


Рисунок 4.5 – Зависимость толщины плёнки от времени синтеза

Для оценки кинетики образования плёнки проведена серия экспериментов с разной продолжительностью синтеза. На рисунке 4.5 представлена зависимость толщины пленки от времени синтеза. Толщина пленки, как и в предыдущем параграфе, оценивалась по количеству десорбированного водорода. Из рисунка 4.5 видно, что, начиная приблизительно с 2 ч после начала синтеза, толщина слоя Mg_2NiH_4 растет практически линейно, что показано на рисунке красной линией и что линейная аппроксимация точек не пересекает начало координат. Это означает, что пленка Mg_2NiH_4 начинает расти с задержкой не менее часа.

На рисунке 4.6 представлены рентгенограммы, полученные для образцов плёнок после синтеза в течение 1, 3 и 9 ч. На рисунке 4.6В показаны пики, соответствующие Mg_2NiH_4 и $MgNi_2$. Они демонстрируют, что гидрида Mg_2NiH_4 в течение первого часа еще нет, а интерметаллид $MgNi_2$ уже есть в заметном количестве. Через три и девять часов мы видим почти такое же количество интерметаллида, при этом слой гидрида значительно увеличивается. Все данные, полученные с помощью анализа рентгенограмм, результатов ТДС и плотности $MgNi_2$ равной 6,03 г/см^3, дают оценку толщины равную 0,09 ± 0,02 мкм.

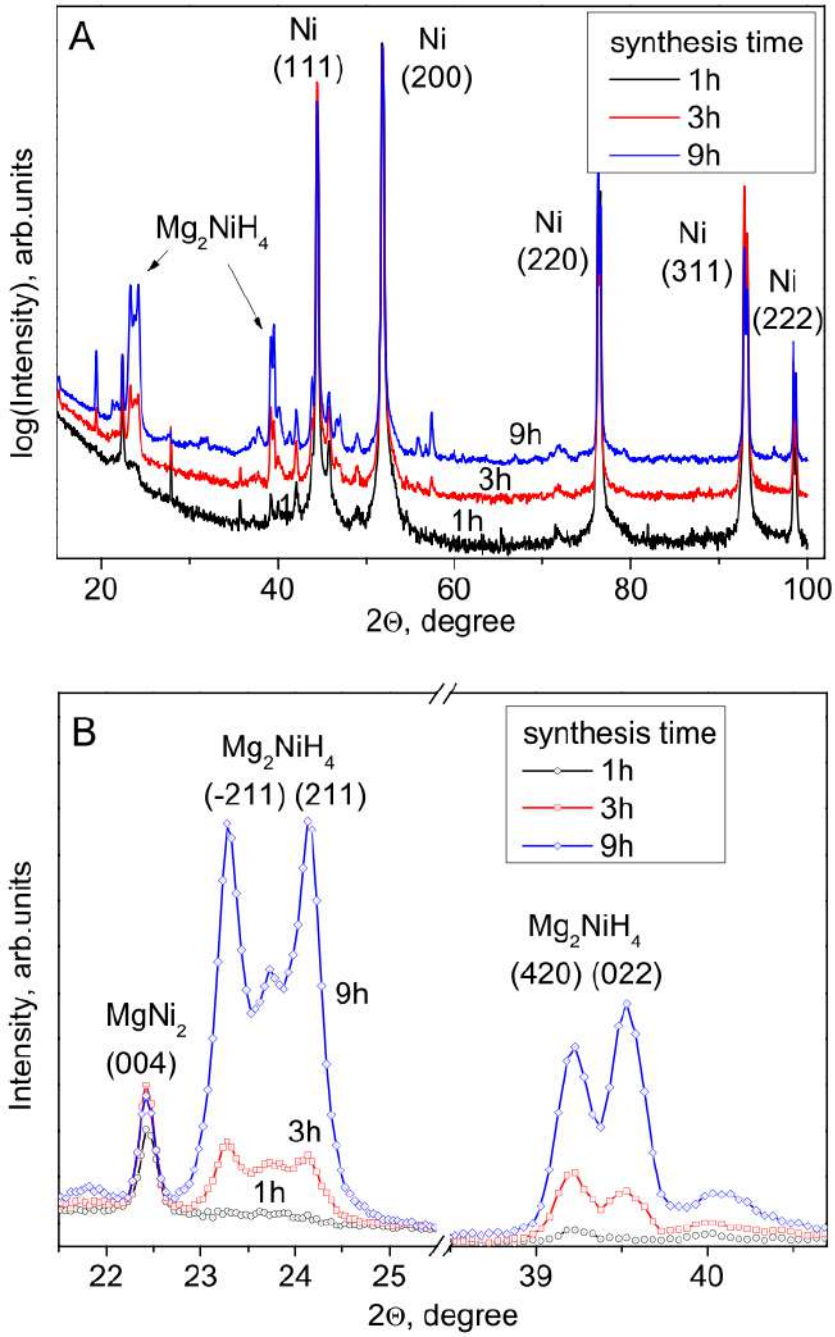


Рисунок 4.6 – (A) Рентгенограммы образцов, полученные после синтеза в течение 1, 3 и 9 ч, (B) увеличенные части рентгенограмм

Таким образом, можно заключить, что сначала растет слой $MgNi_2$ на никелевой подложке, затем поверх него начинает расти гидрид Mg_2NiH_4. Для осуществления такого роста плёнки необходим поток атомов никеля в область протекания реакции. Тогда синтез $MgNi_2$ идет на его внешней поверхности, обращенной к газовой фазе, там, где исходно присутствует гидрид MgH_2. При этом атомы никеля переносятся через этот слой из никелевой подложки путем диффузии. Слой $MgNi_2$ растет до тех пор, пока поток атомов никеля не станет

слишком низким из-за увеличения длины диффузии. После образование гидридообразующей фазы Mg_2Ni становится более эффективным.

Таким образом, на ранней стадии реакции, когда слой $MgNi_2$ тонкий, поток никеля в зону реакции велик и образуется слой с большим содержанием никеля. Затем, когда слой $MgNi_2$ становится достаточно толстым, начинается рост слоя Mg_2Ni с меньшим содержанием никеля. Этот интерметаллид, так как является гидридообразующим, реагирует с водородом и формируется гидрид Mg_2NiH_4. Всё это становится возможным при повышенной температуре и давлении.

Наклон красной линии на рисунке 4.5 характеризует скорость роста Mg_2NiH_4, которая составляет 0,13 мкм/ч. Мы можем оценить, сколько атомов никеля и магния реагируют на площади 1 $см^2$ в секунду: 10^{14} и $5 \cdot 10^{13}$ атомов/с соответственно. Эти значения достаточно высоки, если принять во внимание, что один из реагентов должен доставляться диффузионным путем в зону реакции, вероятнее всего по вакансионному механизму.

4.3 Механизм образования плёнки гидрида Mg_2NiH_4 на подложке Ni

Для описания механизма формирования плёнки гидрида и переходных слоёв принят ряд упрощений. Механизм основан на следующих физических предположениях:

- Плёнки формируются планарно, т.е. все переменные модели зависят от одной пространственной координаты.
- Плотность потока магния из газовой фазы на границу пленка-газ постоянна.
- На никелевой пластине сначала формируется слой $MgNi_2$. Через некоторое время, примерно через 2 ч в наших условиях (согласно рис. 4.5), поверх него образуется интерметаллид Mg_2Ni. Это соединение реагирует с водородом и образует гидрид Mg_2NiH_4. При этом толщина слоя $MgNi_2$ остаётся неизменной.

- Рост слоя Mg_2NiH_4 зависит от времени линейно в течение 32 ч.
- В зоне формирования плёнки всегда достаточно водорода, из-за высокого давления водорода в период протекания реакции и высокой скорости его диффузии. Диссоциации молекул водорода способствуют кластеры (или, возможно, даже пленка) металлического магния на слое Mg_2NiH_4. Mg присутствует в зоне реакции за счет притока из газовой фазы.

Таким образом, рассматриваем формирование пленки Mg_2NiH_4 на никелевой пластине с промежуточным слоем $MgNi_2$. Атомы магния поступают из газовой фазы при постоянной температуре и достаточно высоком давлении водорода, благодаря чему гидрид Mg_2NiH_4 не разлагается.

Теперь необходимо рассмотреть предполагаемые граничные области реакции синтеза плёнки гидрида:

1) Граница $MgNi_2$-Mg_2NiH_4.
2) Граница Mg_2NiH_4-газ.

Будем считать, что транспорт атомов магния и никеля в пленках возможен за счет вакансионного механизма. Обозначим концентрации атомов никеля и вакансий через C_{Ni} и $C_{V(Ni)}$ соответственно, тогда их сумма равна стехиометрической концентрации никеля:

$$C_{Ni} + C_{V(Ni)} = C_{st(Ni)} = \text{const}(x, t).$$

То же самое верно и для магния. Будем использовать аналогичные обозначения:

$$C_{Mg} + C_{V(Mg)} = C_{st(Mg)} = \text{const}(x, t).$$

На рисунке 4.7 показаны пространственные концентрации магния и никеля. Красная линия обозначает границу реакции. В обоих случаях пленка $MgNi_2$ уже сформировалась (она занимает область от 0 до l_1), а новая пленка Mg_2NiH_4 находится в процессе формирования (от 0 до $l_2(t)$).

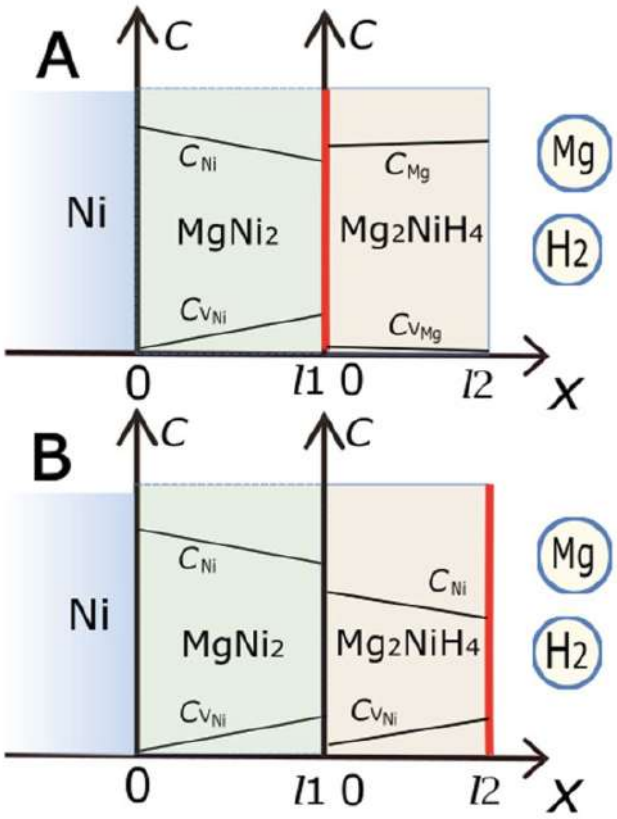


Рисунок 4.7 – Схема пространственного распределения концентраций Mg и Ni. Синтез осуществляется на границе:

(A) граница $MgNi_2$-Mg_2NiH_4,

(B) граница Mg_2NiH_4-газ.

Очевидно, что скорость роста пленки может быть постоянной только в случае выполнения одного из следующих условий:

• Вариант 1. Плотности потоков реагентов постоянны и имеют необходимое соотношение, чтобы поступающие в зону реакции компоненты были полностью использованы.

• Вариант 2. Один из реагентов поступает с постоянной скоростью, а другого в избытке, и его высокая концентрация постоянна.

Рассмотрим два сценария синтеза плёнки гидрида. Предположим, что на границе $MgNi_2$ – Mg_2NiH_4 образуется пленка Mg_2NiH_4. Переходные процессы здесь не рассматриваются. На рисунке 4.7A показано схематическое

распределение концентраций. Учитывая постоянство толщины пленки $MgNi_2$, имеем следующую постоянную плотность потока J_{Ni} никеля в зону реакции:

$$J_{Ni}(l_1) = -D_{Ni}\frac{C_{Ni}(0) - C_{Ni}(l_1)}{l_1}$$

здесь D_{Ni} – коэффициент диффузии никеля в $MgNi_2$. На первый взгляд, это говорит в пользу возможности варианта 1, однако постоянство плотности потока атомов магния невозможно, если их диффузионный транспорт в растущем слое Mg_2NiH_4 ограничен. Аналогичная формула для магния:

$$J_{Mg}(0) = -D_{Mg}\frac{C_{Mg}(l_2) - C_{Mg}(0)}{l_2}$$

здесь D_{Mg} — коэффициент диффузии магния в $MgNi_2$, показывает, что с ростом толщины l_2 плотность потока уменьшается.

Вариант 2 требует квазиравновесия концентрации магния из газовой фазы. Концентрация уменьшается из-за того, что реакция протекает медленно по сравнению с обменом из газовой фазы. При этом высокая скорость диффузии обеспечивает концентрацию Mg пространственно постоянной по всей толщине пленки Mg_2NiH_4.

Таким образом, можно предположить, что концентрация магния в слое Mg_2NiH_4 постоянна вдоль всей границы: $C_{Mg}(x)=const$, $x\in(0;l_2)$, а толщина образованной плёнки обеспечивает постоянство скорости реакции в течение рассматриваемых времен. Конечно, дальнейший рост толщины и, следовательно, коэффициента диффузии атомов магния в какой-то момент сделает квазиравновесие невозможным, и скорость роста пленки уменьшится. Однако в проводимых экспериментах наблюдался линейный рост плёнки.

Другой сценарий образования пленки предполагает, что реакция происходит на границе Mg_2NiH_4-газ. На рисунке 5.7В показано схематическое распределение концентраций. Атомы магния быстро обмениваются с этой

поверхностью и газовой фазой. Следовательно, атомов магния всегда достаточно, поэтому следует рассматривать только вариант 2.

Плотность диффузионного потока атомов никеля в зону реакции равна:

$$J_{Ni}(l_2) = -D^*_{Ni}\frac{C_{Ni}(0) - C_{Ni}(l_2)}{l_2(t)}$$

аналогичная формула, но с другим коэффициентом диффузии D_{Ni}* (атомов Ni в Mg_2NiH_4). Из-за роста толщины пленки плотность потока не может быть постоянной, и вторая возможность представляется маловероятной. Трудно также предположить квазиравновесную концентрацию никеля, как мы это делали для магния при рассмотрении первого сценария, из-за медленного транспорта никеля через пленку $MgNi_2$. Невозможность этого сценария подтверждается структурой гидрида Mg_2NiH_4, которая представляет собой тетраэдры NiH_4 в решетке атомов Mg. Анализ соответствующей полной плотности состояний показывает, что связи Ni-H имеют сильный ковалентный характер [100]. Аналогичный вывод следует из анализа популяций перекрытия, полученных в результате расчетов теории функционала плотности в [101]. Это означает, что для совершения каждого скачка атому никеля необходимо одновременно разорвать связи с четырьмя атомами водорода. Вероятность такого разрыва кажется низкой, поэтому этот транспорт должен быть медленным.

Ввиду всего вышесказанного, наиболее вероятным представляется первый сценарий: образование пленки Mg_2NiH_4 на границе $MgNi_2$-Mg_2NiH_4. Атомы никеля поступают через слой интерметаллида $MgNi_2$, и плотность этого потока определяет скорость роста пленки.

Выводы:

– *Предложена методика синтеза пленки Mg_2NiH_4 на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния в атмосфере водорода. Температура синтеза составляла 450 °C, давление водорода*

было достаточно высоким, не менее 6 МПа, чтобы не допустить разложения гидридов Mg_2NiH_4 и MgH_2.

- *Исследование полученных пленок показало, что на тонком подслое интерметаллида $MgNi_2$, толщиной порядка 0,09 мкм, появляется плотная поликристаллическая пленка гидрида Mg_2NiH_4.*
- *Изменение продолжительности синтеза с 2 до 32 ч позволило создавать пленки толщиной от 0,2 до 4 мкм.*
- *Анализ кинетики роста кристаллической структуры материала позволил адекватно описать реакцию синтеза на границе слоев $MgNi_2$ и Mg_2NiH_4. Описан механизм формирования пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$-Mg_2NiH_4 с постоянной скоростью роста.*
- *Для представленных выше условий синтеза скорость роста плёнки была постоянной и составляла 0,13 мкм/ч. Это значение соответствует плотностям потока 10^{14} и $5 \cdot 10^{13}$ атомов/(с·см^2) для магния и никеля соответственно.*

Заключение

- Активация термического разложения гидрида магния за счёт добавления порошков катализатора с прессованием и без него соответствует установленным ранее механизмам: быстрая десорбция водорода через металлический канал частиц постороннего металла и последующее расширение этого канала.
- Разработан и апробирован эффективный механический метод одноосного прессования для активации десорбции из гидрида магния. Метод является достаточно простым в применении и сравнимым по эффективности по сравнению с другими известными механическими методами (помол в шаровой мельнице, холодная ковка и прокатка), температура разложения снижается до 280 °C.
- В процессе одноосного прессования гидрида магния происходят следующие процессы, которые приводят к активации термодесорбции:

1) Раскалывание частиц гидрида магния открывает металлическое ядро, оставшееся при прямом синтезе;
2) Образование большого количества дефектов кристаллической структуры, которые могут быть центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы;
3) В момент приложения и сброса усилия происходит выделение некоторого количества водорода, результатом которого является появление зародышей металлического магния. При усилии 2400 кг/см^2 количество выделившегося водорода составляет $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ масс.%.

- Предложен вероятный механизм термодесорбции водорода из гидрида магния, прессованного с никелевым порошком, который подтверждается валидной математической моделью. Полученные результаты аппроксимации хорошо согласуются с экспериментальными данными.
- Разработана методика синтеза пленки Mg_2NiH_4 на поверхности никелевой пластины, окруженной гидридом магния в атмосфере водорода при

давлении, превышающем давление разложения Mg_2NiH_4, которая позволила создавать плотные кристаллические пленки толщиной от 0,2 до 4 мкм за счет увеличения времени синтеза от 2 до 32 ч.

- Описан механизм формирования пленки на границе раздела фаз $MgNi_2$-Mg_2NiH_4. Лимитирующим фактором является диффузия никеля через тонкий подслой интерметаллида $MgNi_2$. Определена скорость роста толщины пленки 0,13 мкм/ч.

Благодарности

Я выражаю искреннюю благодарность за постановку задачи исследования, помощь в планировании экспериментов и интерпретации полученных результатов, неоценимый вклад в написание работы научному руководителю д.ф.-м.н., профессору Габису Игорю Евгеньевичу. Благодаря Игорю Евгеньевичу я обрёл ценные знания и научный опыт.

Выражаю благодарность к.ф.-м.н., доценту Денисову Евгению Александровичу, который был моим научным руководителем в магистратуре. С ним я познакомился с новым для себя направлением науки: «Взаимодействие водорода с твёрдым телом» и освоил особенности работы в научной среде.

Отдельную благодарность хочу выразить к.ф.-м.н. Войту Алексею Петровичу за помощь в освоении методики термодесорбционной спектроскопии, подготовке экспериментов, а также интерпретации и обсуждении результатов.

Глубокую признательность выражаю соавторам научных публикаций: д.ф.-м.н., профессору Барабану Александру Петровичу; д.ф.-м.н. Чернову Илье Александровичу; к.ф.-м.н. Дмитриеву Валентину Александровичу; к.ф.-м.н. Добротворскому Мстиславу Александровичу; Шикину Илье Викторовичу, Кузнецову Владимиру Георгиевичу.

Искренне благодарю своих коллег из коллектива лаборатории лазерной диагностики плазмы и взаимодействия плазмы с поверхностью ФТИ им. А.Ф. Иоффе за время, потраченное на прочтение моей диссертации и критические замечания, которые помогли улучшить текст работы: к.ф.-м.н. Мухина Евгения Евгеньевича, Раздобарина Алексея Геннадиевича, к.ф.-м.н. Медведева Олега Сергеевича, к.ф.-м.н. Дмитриева Артёма Михайловича; и отдельно благодарю к.ф.-м.н. Залавутдинова Ринада Харисовича из ИФХЭ РАН за помощь с корректурой текста диссертации.

За подготовку и проведение дополнительных исследований благодарю весь коллектив МРЦ «Нанотехнологии» СПбГУ, особую признательность

выражаю к.ф.-м.н. Лошаченко Антону Сергеевичу и к.ф.-м.н. Данилову Денису Васильевичу.

Моим близким и друзьям приношу благодарность за безграничную поддержку, терпение и веру в меня. Не могу представить мой научный путь без моих родителей – Елец Татьяны Васильевны и Ельца Игоря Геннадиевича. Отдельная благодарность за поддержку брату Ельцу Михаилу Игоревичу. Я безмерно признателен моей супруге Елец Алисе Сергеевне и моему сыну Ельцу Максиму Денисовичу за всестороннюю заботу и любовь, которую вы дарите мне ежедневно.

Список литературы

1. Chen D. et al. Alloying effects of transition metals on chemical bonding in magnesium hydride MgH 2. 2004. Vol. 52. P. 521–528.

2. Ali N.A., Ismail M. Advanced hydrogen storage of the Mg – Na – Al system : A review // J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V., 2021. Vol. 9, № 4. P. 1111–1122.

3. Gabis I.E. et al. Thermal and Photoactivation of Aluminum Hydride Decomposition // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. Vol. 86, № 11. P. 1736–1741.

4. Johnson S.R. et al. Chemical activation of MgH2: a new route to superior hydrogen storage materials // Chem. Commun. 2005. Vol. 22. P. 2823–2825.

5. Webb C.J. Journal of Physics and Chemistry of Solids A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // J. Phys. Chem. Solids. Elsevier, 2015. Vol. 84. P. 96–106.

6. Varin, R. A., Zbroniec, L., Polanski, M., & Bystrzycki J. A Review of Recent Advances on the Effects of Microstructural Refinement and Nano-Catalytic Additives on the Hydrogen Storage Properties of Metal and Complex Hydrides // Energies. 2011. Vol. 4, № 1. P. 1–25.

7. Zhou C., Peng Y., Zhang Q. Journal of Materials Science & Technology Growth kinetics of MgH 2 nanocrystallites prepared by ball milling // J. Mater. Sci. Technol. The editorial office of Journal of Materials Science & Technology, 2020. Vol. 50. P. 178–183.

8. Leiva D.R. et al. Nanostructured MgH 2 prepared by cold rolling and cold forging // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2011. Vol. 509. P. S444–S448.

9. Skryabina N. et al. Impact of Severe Plastic Deformation on the stability of MgH 2 // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2015. Vol. 645. P. S14–S17.

10. Botta W.J. et al. Metallurgical processing of Mg alloys and MgH2 for hydrogen storage // J. Alloys Compd. Elsevier, 2022. Vol. 897. P. 162798.

11. Yu H., Bennici S., Auroux A. Hydrogen storage and release : Kinetic and thermodynamic studies of MgH 2 activated by transition metal nanoparticles // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 39, № 22. P. 11633–11641.

12. Gialanella S. et al. CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Microstructural refinement using ball-milling and spark-plasma sintering of MgH 2 based materials for hydrogen storage // CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams\ Thermochem. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 33, № 1. P. 82–88.

13. R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, B. Torres, M.J. Martínez-Lope, M.T. Fernández-Díaz J.A.A. High-pressure synthesis , crystal structure and cyclability of the Mg 2 NiH 4 hydride // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 8, № 14. P. 5738–5745.

14. Yartys V.A. et al. ScienceDirect Magnesium based materials for hydrogen based energy storage : Past , present and future // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 44, № 15. P. 7809–7859.

15. Yong H. et al. Hydrogen storage behavior of Mg-based alloy catalyzed by carbon-cobalt composites // J. Magnes. Alloy. Elsevier B.V., 2021. Vol. 9, № 6. P. 1977–1988.

16. Oumellal Y. et al. Metal hydrides for lithium-ion batteries. 2008. Vol. 7, № November.

17. Chem J.M. Magnesium hydride as a high capacity negative electrode for lithium ion. 2012. P. 14531–14537.

18. Sougrati M.T., Jumas J., Aymard L. Reactivity of complex hydrides Mg 2

FeH 6 , Mg 2 CoH 5 and Mg 2 NiH 4 with lithium ion : Far from equilibrium electrochemically driven conversion reactions. 2013. Vol. 8. P. 0–10.

19. Aymard L., Oumellal Y., Bonnet J.P. Metal hydrides: An innovative and challenging conversion reaction anode for lithium-ion batteries // Beilstein J. Nanotechnol. 2015. Vol. 6, № 1. P. 1821–1839.

20. Zeng L., Kawahito K., Ichikawa T. Metal Hydride-Based Materials as Negative Electrode for All- Solid-State Lithium-Ion Batteries // Alkali-ion Batter. 2016.

21. Qian Z. et al. Atomistic Modeling of Various Doped Mg2NiH4 as Conversion Electrode Materials for Lithium Storage // Crystals. 2019. Vol. 9, № 5. P. 254.

22. S T.G.F.R. Magazine and Journal of Science LXIX . On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. 2009. Vol. 5982, № May.

23. Гебхардт Е., Фромм Е. Газы и углерод в металлах. 1980. 710 p.

24. Габис И.Е., Чернов И.А. Кинетика разложения гидридов металлов. 2014. 138 p.

25. Aguey-Zinsou K.F., Ares-Fernández J.R. Hydrogen in magnesium: New perspectives toward functional stores // Energy Environ. Sci. 2010. Vol. 3, № 5. P. 526–543.

26. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 295. P. 877–888.

27. Beyer W. Diffusion and evolution of hydrogen in hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon. 2003. Vol. 78. P. 235–267.

28. Nordlander P. Hydrogen adsorption on metal surfaces p. nordlander. 1984. Vol. 136. P. 59–81.

29. Science E.S., Physics A.M., Technology A. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. 1995. Vol. 343. P. 211–220.

30. Schlapbach L., Schlapbach L., Züttel A. L. Schlapbach and A. Züttel, Nature, 2001, 414, 353. // Nature. 2001. Vol. 414, № May 2016. P. 353–358.

31. Zachariasen W.H., Holley C.E., Stamper J.F. Neutron diffraction study of magnesium deuteride // Acta Crystallogr. International Union of Crystallography, 1963. Vol. 16, № 5. P. 352–353.

32. Bortz M. et al. Structure of the high pressure phase λ-MgH2 by neutron powder diffraction // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 287, № 1–2. P. 4–6.

33. Shantilal Gangrade A. et al. The dehydrogenation mechanism during the incubation period in nanocrystalline MgH2 // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19, № 9. P. 6677–6687.

34. Vajeeston P. et al. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH2 // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2006. Vol. 73, № 22. P. 1–8.

35. Jolibois M.P. Hydrolysis of magnesium hydride in the presence of ammonium salts // Compt. Rend. Acad. Sci. 1912. Vol. 155, № 5. P. 353–355.

36. Wiberg E., Goelttzer H. B.R. Notizen: Synthese von Magnesiumhydrid aus den Elementen // Z. Naturforsch. 1951. Vol. 6b, № 7. P. 394–395.

37. Дымова Т. Н., Стерлядкина З. К. Е.Н.Г. О некоторых свойствах гидрида магния // Журнал неорганической химии. 1961. Vol. 6, № 4. P. 768–773.

38. Bogdanovic B., Liac S., Schwickardi M., Sikorsky P. S.B. Katalitiche Synthese von Magnesiumhydrid unter milden Bedingungen // Angew. Chem. 1980. Vol. 92, № 10. P. 1980.

39. Vigeholm B., Kjøller J., Larsen B. Magnesium for hydrogen storage // J. Less

Common Met. 1980. Vol. 74, № 2. P. 341–350.

40. F. H. Ellinger, C. E. Holley Jr., B. B. McInteer, D. Pavone, R. M. Potter, E. Staritzky W.H.Z. The Preparation and Some Properties of Magnesium Hydride // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, № 9. P. 2648–2648.

41. A. Zaluska, L. Zaluski J.O.S. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 288, № 1–2. P. 217–225.

42. Gabis I.E. et al. A mechanism of ultraviolet activation of the α-AlH3 decomposition // Int. J. Hydrogen Energy. 2014. Vol. 39, № 28. P. 15844–15850.

43. Evard E., Gabis I., Yartys V.A. Kinetics of hydrogen evolution from MgH 2 : Experimental studies , mechanism and modelling // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 35, № 17. P. 9060–9069.

44. Sanchez C.R., Fernandez J.F. R ate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium * , // J. Alloy. Compd. Alloy. Compd. 2002. Vol. 340. P. 189–198.

45. Vigeholm B. et al. Elements of hydride formation mechanisms in nearly spherical magnesium powder particles // B. Vigeholm, K. Jensen, B. Larsen, A.Schrøder. 1987. Vol. 131, № 1–2. P. 133–141.

46. Cheng H. et al. ScienceDirect performances of MgH 2 with Pd-Ni bimetallic nanoparticles supported by mesoporous carbon // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 44, № 21. P. 10777–10787.

47. Hjort P., Krozer A., Kasemo B. Hydrogen sorption kinetics in partly oxidized Mg films // J. Alloy. Compd. Alloy. Compd. 1996. Vol. 237. P. 74–80.

48. J. F. Stampfer Jr., C. E. Holley Jr. J.F.S. The Magnesium-Hydrogen System // J. Am. Chem. Soc. 1960. Vol. 82, № 14. P. 3504–3508.

49. Габис И.Е., Чернов И.А. Кинетика разложения бинарных гидридов

металлов. Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2023. 140 p.

50. Pedersen A., Andreasen A. Preparation and characterization of new metals and alloys for hydrogen storage // Presentation at NORSTORE conference/workshop, Stavern, Norway. 2004.

51. Bloch J., Mintz M.H. Kinetics and mechanisms of metal hydrides formation—a review // J. Alloys Compd. 1997. Vol. 253–254. P. 529–541.

52. Ke X., Kuwabara A., Tanaka I. Cubic and orthorhombic structures of aluminum hydride AlH 3 predicted by a first-principles study // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, № 18. P. 184107.

53. Van Setten M.J. et al. Electronic structure and optical properties of lightweight metal hydrides // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2007. Vol. 75, № 3. P. 1–13.

54. Gabis I.E. et al. Ultraviolet activation of thermal decomposition of α-alane // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier, 2012. Vol. 37, № 19. P. 14405–14412.

55. Liang G. et al. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH 2 –Tm (Tm 5 Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 292. P. 247–252.

56. Zaluska A., Zaluski L. New catalytic complexes for metal hydride systems // J. Alloys Compd. 2005. Vol. 406. P. 706–711.

57. Bobet J., Akiba E., Darriet B. Study of Mg-M (M = Co , Ni and Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying : hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26. P. 493–501.

58. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials. 2001. Vol. 315. P. 237–242.

59. Blomqvist H. et al. Competing stabilisation mechanisms in Mg 2NiH 4 // J.

Alloys Compd. 2002. Vol. 330–332. P. 268–270.

60. Zolliker P., Yvon K., Baerlocher C.J. Structural Studies of the Hydrogen Storage Material Mg2NiH4. Part 2. Monoclinic Low-Temperature Structure // Inorg. Chem. 1986. Vol. 25, № 20. P. 3590–3593.

61. Zolliker P., Yvon K., Baerlocher C.J. Low-temperature structure of Mg2NiH4: Evidence for microtwinning // J. Less Common Met. 1986. Vol. 115, № 1. P. 65–78.

62. Noréus D., Kihlborg L. Twinning at the unit cell level in the low temperature phase of Mg2NiH4 studied by electron microscopy // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 123, № 1–2. P. 233–239.

63. Massalski T. B. et al. Binary alloy diagrams // Am. Soc. Met. Met. Park OH. 1986. Vol. 44073, № 1. P. 2.

64. Reilly J.J., Wiswall R.H. The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg2NiH4 // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7, № 11. P. 2254–2256.

65. Hatano Y., Watanabe K. Hydrogenation of MgNi2 by atomic hydrogen at elevated temperatures // Mater. Trans. 2002. Vol. 43, № 5. P. 1105–1109.

66. Simchi H., Kaflou A., Simchi A. Synergetic effect of Ni and Nb2O5 on dehydrogenation properties of nanostructured MgH2 synthesized by high-energy mechanical alloying // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2009. Vol. 34, № 18. P. 7724–7730.

67. Gajdics M. et al. Characterization of a nanocrystalline Mg–Ni alloy processed by high-pressure torsion during hydrogenation and dehydrogenation // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41, № 23. P. 9803–9809.

68. Révész Á., Gajdics M., Spassov T. Microstructural evolution of ball-milled

Mg-Ni powder during hydrogen sorption // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, № 20. P. 8342–8349.

69. Shao H. et al. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg-Ni BCC alloys // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 477, № 1–2. P. 301–306.

70. Sheppard D.A. et al. Methods for accurate high-temperature Sieverts-type hydrogen measurements of metal hydrides // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2019. Vol. 787. P. 1225–1237.

71. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures // J. Appl. Crystallogr. International Union of Crystallography, 1969. Vol. 2, № 2. P. 65–71.

72. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi P. Rietveld refinement guidelines // J. Appl. Crystallogr. 1999. Vol. 32, № 1. P. 36–50.

73. The International Centre for Diffraction Data. База данных по порошковой дифракции ICDD-2011-PDF-2 [Electronic resource] // icdd.com. 2024. URL: url: http://www.icdd.com.

74. Haines P.J., Reading M., Wilburn F.W. Differential Thermal Analysis and Differential Scanning Calorimetry // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Elsevier Masson SAS, 1998. Vol. 1. 279–361 p.

75. Zhang S. et al. The synthesis and hydrogen storage properties of a MgH 2 incorporated carbon aerogel scaffold // Nanotechnology. 2009. Vol. 20, № 20. P. 204027.

76. Crivello J.C. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimisation // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. 2016. Vol. 122, № 2. P. 1–20.

77. Chin S. Recent progress in the development and properties of novel metal

matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets // Mater. Sci. Eng. R. Elsevier B.V., 2013. Vol. 74, № 10. P. 281–350.

78. Lototskyy M. Magnesium – carbon hydrogen storage hybrid materials produced by reactive ball milling in hydrogen // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 57. P. 146–160.

79. Jensen T.R. et al. Dehydrogenation kinetics of pure and nickel-doped magnesium hydride investigated by in situ time-resolved powder X-ray diffraction // Int. J. Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31. P. 2052–2062.

80. Elets D. et al. Influence of uniaxial pressing and nickel catalytic additive on activation of magnesium hydride thermal decomposition // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 42, № 39. P. 24877–24884.

81. Baraban A.P. et al. Synthesis of a Thin Metal Hydride Mg 2 NiH 4 Film on a Nickel Substrate // Crystallogr. Reports. 2024. Vol. 69, № 1. P. 93–101.

82. Zhang J. et al. The effects of crystalline defects on hydrogen absorption kinetics of catalyzed MgH2 at ambient conditions // J. Alloys Compd. Elsevier, 2022. Vol. 927. P. 167090.

83. Duan C. et al. Journal of Materials Science & Technology The impact of vacancy defective MgH 2 (001)/(110) surface on the dehydrogenation of MgH 2 @ Ni-CNTs : A mechanistic investigation // J. Mater. Sci. Technol. 2024. Vol. 189. P. 77–85.

84. Voyt A.P. et al. Hydrogen Release from Magnesium Hydride Subjected to Uniaxial Pressing // Mater. Sci. 2019. Vol. 54, № 6. P. 810–818.

85. de Rango P. et al. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development // J. Alloys Compd. 2007. Vol. 446–447. P. 52–57.

86. Chaise A. et al. Experimental and numerical study of a magnesium hydride

tank // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2010. Vol. 35, № 12. P. 6311–6322.

87. Shikin I. V. et al. Activation of magnesium hydride by pressing with catalytic additives // Tech. Phys. Lett. 2017. Vol. 43, № 2. P. 190–193.

88. Gabis I.E., Chernov I.A., Voyt A.P. Decomposition kinetics of metal hydrides : Experiments and modeling // J. Alloys Compd. Elsevier B.V., 2013. Vol. 580. P. S243–S246.

89. Chernov I.A., Bloch J., Gabis I.E. Mathematical modelling of UH 3 formation // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2008. Vol. 33, № 20. P. 5589–5595.

90. Huot J. et al. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride // J. Alloys Compd. 1999. Vol. 295. P. 495–500.

91. Gennari F.C., Castro F.J., Urretavizcaya G. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying // J. Alloys Compd. 2001. Vol. 321. P. 46–53.

92. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний - лантан // Доклады Ан СССР. 1981. Vol. 258. P. 362.

93. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Гидриды интерметаллических соединений-синтез, свойства и применение для аккумулирования водорода // Альтернативная энергетика и экология. Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 10. P. 41–61.

94. Baraban A.P. et al. The Mg2NiH4 film on nickel substrate: synthesis, properties and kinetics of formation // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2022. Vol. 762, № October. P. 139556.

95. Vaitkus A., Merkys A., Graz S. cif applications Validation of the

Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework cif applications // J. Appl. Crystallogr. 2021. Vol. 54, № 2. P. 661–672.

96. Gajdics M. et al. Dehydrogenation-hydrogenation characteristics of nanocrystalline Mg 2 Ni powders compacted by high-pressure torsion a v e // ournal Alloy. Compd. 2017. Vol. 702. P. 84–91.

97. Atias-adrian I.C. et al. Development of nanostructured Mg 2 Ni alloys for hydrogen storage applications // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 36, № 13. P. 7897–7901.

98. Chen J. et al. High pressure experiments on the Mg2Ni and Mg2NiH4-H systems // J. Alloys Compd. 2002. Vol. 330–332. P. 162–165.

99. M. Polanski, T.K. Nielsen, I. Kunce, M. Norek, T. Płociński, L.R. Jaroszewicz, C. Gundlach, T.R. Jensen J.B. et al. Mg 2 NiH 4 synthesis and decomposition reactions // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. Vol. 8. P. 2–9.

100. Ao B. et al. Semiconducting ground-state of three polymorphs of Mg 2 NiH 4 from first-principles calculations // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 38, № 36. P. 16471–16476.

101. Haussermann U., Blomqvist H., Noréus D. Bonding and stability of the hydrogen storage material Mg2NiH4 // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41, № 14. P. 3684–3692.