

УДК 539.51

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ГИДРИДА МАГНИЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© 2023 г. В. Н. Кудияров^а, *, Р. Р. Эльман^а, Н. Е. Курдюмов^а, Н. С. Пушилина^а

^аНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, 634050 Россия

*e-mail: kudiyarov@tpu.ru

Поступила в редакцию 27.08.2022 г.

После доработки 18.10.2022 г.

Принята к публикации 18.10.2022 г.

Показано, что частицы композита на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок, сформированные методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице, обладают структурой типа ядро–оболочка. Ядром в данном случае выступают частицы гидрида магния размером 4–8 мкм, а оболочкой — осажденные на поверхность наночастицы углерода и углеродные нанотрубки. Кроме того, продемонстрировано, что в процессе механического синтеза композита некоторая часть нанотрубок внедряется в поверхность частиц гидрида магния, в результате чего формируются центры захвата и каналы для диффузии водорода. Данный факт в совокупности с каталитическим влиянием присутствующих в нанотрубках металлических наночастиц приводит к снижению энергии, необходимой для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перетекания”. В свою очередь снижение энергии приводит к уменьшению температуры начала выхода водорода с 200°C для чистого гидрида магния до 100°C для композита и появлению максимума интенсивности десорбции водорода из композита при 180°C. *In situ* анализ фазовых переходов в композите при дегидрировании показал, что происходящие структурно-фазовые превращения можно разделить на три этапа. Первый этап характеризуется отжигом дефектов и релаксацией структуры без десорбции водорода, на втором этапе происходит десорбция водорода по механизму “спилловера” без диссоциации гидридов, и на третьем этапе происходит диссоциация гидридов с последующей десорбцией оставшегося водорода.

Ключевые слова: композит, гидрид магния, частицы со структурой ядро–оболочка, углеродные нанотрубки, водород, десорбция, синхротронное излучение, фазовые переходы.

DOI: 10.31857/S1028096023060109, EDN: DJZURS

ВВЕДЕНИЕ

Развитие водородной энергетики напрямую связано с разработкой способов очистки, накопления и хранения водорода. Гидриды металлов являются одними из наиболее эффективных и привлекательных для этого материалов, поскольку обладают высокой объемной плотностью, сравнимой с жидким водородом, однако их использование не требует поддержания низкой температуры. Из бинарных гидридов особый интерес представляет гидрид магния [1], отличающийся доступностью на территории Российской Федерации, высокой емкостью (до 7.6 мас. %) и объемной плотностью (до 109 г. Н₂/л). Следует отметить, что гидрид магния обладает высокой температурой сорбции и десорбции, а также низкой скоростью этих процессов из-за наличия оксидного слоя, ограниченной скорости диссоциации молекул водорода на поверхности и низкой подвижности

водорода в гидридной фазе [2, 3]. Кроме того, гидриды металлов в чистом виде характеризуются низкой теплопроводностью, что приводит к снижению эффективности систем очистки, накопления и хранения водорода при их масштабировании.

Улучшение свойств гидридов металлов, в том числе повышение их теплопроводности, возможно при добавлении к ним различных каталитических веществ [4–10], включая углеродные наноматериалы [11, 12]. Так, добавление углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет улучшить кинетические свойства гидрида магния и понизить температуру сорбции и десорбции водорода [13–16]. Для синтеза композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок используют планетарные мельницы, которые обладают такими преимуществами перед другими типами мельниц, как большой диапазон энергий, прилагае-

мых к частицам порошка, универсальность, а также простота эксплуатации и хорошая изученность. Измельчение в планетарной мельнице позволяет удалить оксидную пленку с поверхности магния, уменьшить размеры частиц измельчаемого материала и способствует получению композита Mg/MgH_2 —УНТ [11, 12, 15].

Для сформированных композитов характерны различные структурные особенности и, как следствие, свойства в зависимости от параметров их синтеза. Важную роль при применении композитов на основе гидрида магния и углеродных нанотрубок в системах очистки, накопления и хранения водорода играют фазовые переходы в процессе дегидрирования композитов. Использование рентгеновской дифрактометрии на синхротронном излучении *in situ* позволяет изучить особенности структурно-фазового состояния композитов и установить закономерности фазовых переходов в них в процессе дегидрирования для лучшего понимания механизмов сорбции—десорбции водорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения композитов был использован порошок магния МПФ-4 высокой чистоты 99.2% с частицами размером 50–300 мкм, а также одностенные углеродные нанотрубки (содержание нанотрубок ≥ 75 мас. %) Tuball компании OCSiAl с наружным диаметром 1.6 ± 0.4 нм и содержанием металлических примесей (Fe) менее 12 мас. %. Исходный порошок магния состоял из частиц неправильной геометрической формы (стружка), а углеродные нанотрубки были связаны в большие плотные пучки разной длины и толщины. Средний размер частиц порошка магния МПФ-4 составлял 150 мкм.

Получение гидрида магния и изучение свойств полученного композита осуществлено с использованием специально разработанного в отделении экспериментальной физики Томского политехнического университета автоматизированного комплекса GRAM (Gas Reaction Automated Machine). Разработанный комплекс позволяет изучать процессы сорбции и десорбции водорода различными материалами с определением основных кинетических и термодинамических параметров указанных процессов.

Планетарная шаровая мельница “АГО-2” использована для синтеза композитов при различных параметрах измельчения (частота вращения барабана варьировали в диапазоне от 5 до 15 Гц, продолжительность синтеза — от 60 до 180 мин). Морфология композитов была изучена методом растровой электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA 3 SBU, анализ элементного состава композитов был выполнен методом энер-

годисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием приставки OXFORD X Max 50.

Изучение особенностей структуры композитов и выявление фазовых переходов в них в процессе дегидрирования выполнено *in situ* на станции “Прецизионная дифрактометрия II” Института ядерной физики СО РАН на канале № 6 синхротронного излучения накопителя электронов “ВЭПП-3” [17, 18].

Особенностью станции является применение на порошковом дифрактометре однокоординатного детектора ОД-3М. Детектор состоит из многопроволочной пропорциональной газовой камеры, регистрирующего блока с координатным процессором и компьютера [19]. Однокоординатные детекторы регистрируют рассеянное излучение одновременно в некотором интервале углов ($\sim 30^\circ$) по 3328 каналам с быстродействием до 10 МГц. Исследуемый образец помещали в камеру, которую прокачивали аргоном для удаления воздуха, и осуществляли линейный нагрев образца до температуры 425°C со скоростью $6^\circ\text{C}/\text{мин}$. Длина волны излучения — $1.01 \text{ \AA}$; время экспозиции 1 мин. Регистрацию десорбированных газов в процессе нагрева осуществляли масс-спектрометром. Запись дифрактограмм осуществляли каждую минуту при дегидрировании, всего было получено 70 дифрактограмм. Обработку измеренных дифрактограмм и идентификацию рефлексов проводили с использованием программ PDF-2-search-match [20], FullProf [21], Crystallographica Search-Match [22]. Анализ выхода газов при термостимулированной десорбции выполняли с использованием масс-спектрометра UGA100 фирмы Stanford Research Systems.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны изображения композитов на основе гидрида магния и УНТ, полученных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза.

Формирование композитов при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 60 мин (рис. 1а) приводит к неравномерному распределению углеродных нанотрубок по объему композита: существуют области с большим количеством пучков нанотрубок, тогда как в других областях на частицах магния УНТ не обнаружено. Увеличение частоты вращения барабанов при синтезе композитов до 10 и 15 Гц приводит к разрушению структуры углеродных нанотрубок, что видно из рис. 1б, 1в, на которых отсутствуют УНТ, сохранившие свою структуру.

Для сохранения структуры УНТ в составе композита и получения более равномерного распре-

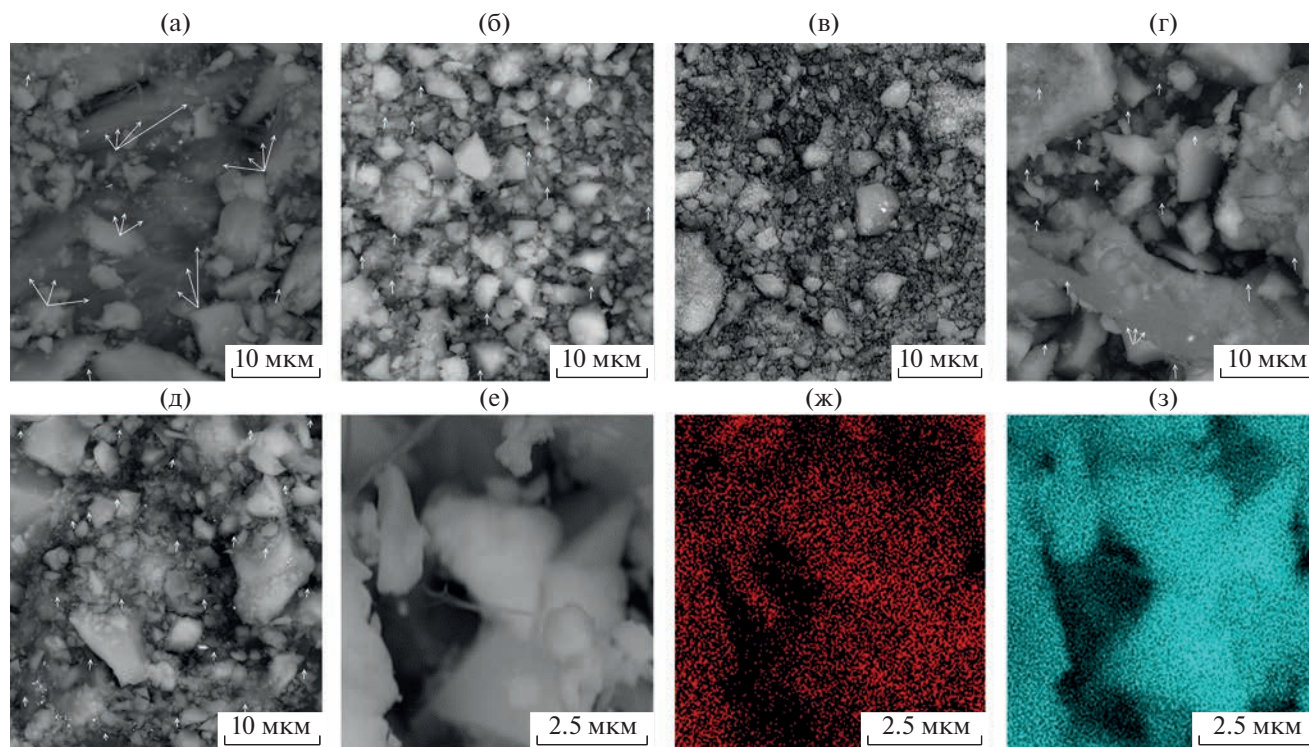


Рис. 1. Изображения композитов на основе гидрида магния и УНТ (показаны стрелками), полученных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза: а – 5 Гц, 60 мин; б – 10 Гц, 60 мин; в – 15 Гц, 60 мин; г – 5 Гц, 120 мин; д – 5 Гц, 180 мин; е – 5 Гц, 180 мин при большем увеличении, демонстрирующие внедрение УНТ в поверхность гидрида магния, и карты распределения углерода (ж) и магния (з) в композите.

деления УНТ по объему композитов их синтез осуществляли при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 120 и 180 мин. Как видно из рис. 1г–1е, увеличение продолжительности синтеза при сохранении частоты вращения барабанов 5 Гц приводит к формированию композитов с равномерно распределенными по объему УНТ. Необходимо отметить, что размеры частиц в полученном при частоте 5 Гц и продолжительности измельчения 60 мин композите варьируются в широких пределах от 1 до 24 мкм. Увеличение продолжительности измельчения до 180 мин приводит к формированию большего количества частиц меньшего размера – средний размер частиц составляет 6 ± 2 мкм.

Анализ морфологии и элементного состава композитов, сформированных при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин, показал, что частицы композита имеют структуру типа ядро–оболочка: частицы гидрида магния размерами 4–8 мкм покрыты наночастицами углерода и УНТ. Нанотрубки оказывают влияние на сорбционные и десорбционные свойства магния/гидрида магния [23–27], что может являться следствием внедрения некоторых УНТ в структуру гидрида магния, что со-

здает центры захвата и каналы для диффузии водорода и тем самым снижает энергию, необходимую для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перетекания” [28–33].

На рис. 2 представлены кривые термостимулированной десорбции водорода, полученные для чистого гидрида магния и для композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин. Формирование специфичной структуры композита приводит к снижению температуры начала десорбции водорода до 100°C по сравнению с чистым гидридом магния (200°C). Отличительной особенностью кривых термостимулированной десорбции композита является наличие максимума интенсивности десорбции водорода при 180°C. Для определения особенностей фазовых переходов в композите в процессе дегидрирования (*in situ*) выполнены рентгеноструктурные исследования образцов композита, сформированного при частоте вращения барабанов 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин, результаты представлены на рис. 3.

Установлено, что фазовые переходы в композите в процессе дегидрирования происходят в три этапа. На первом этапе, при нагреве от 23 до

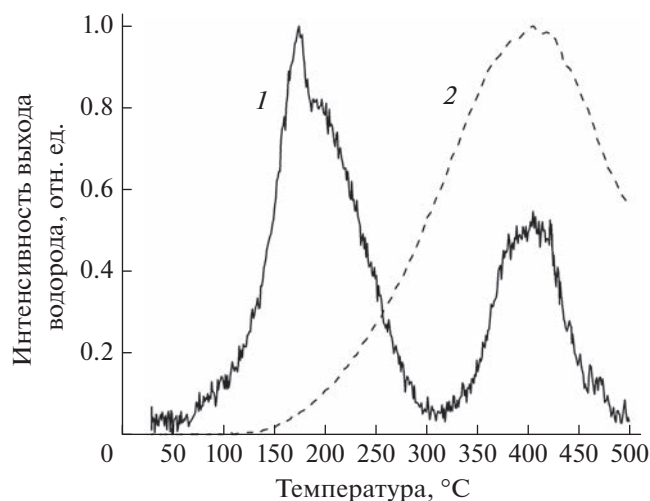


Рис. 2. Кривые термостимулированной десорбции водорода для композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин (1), и чистого гидрида магния (2).

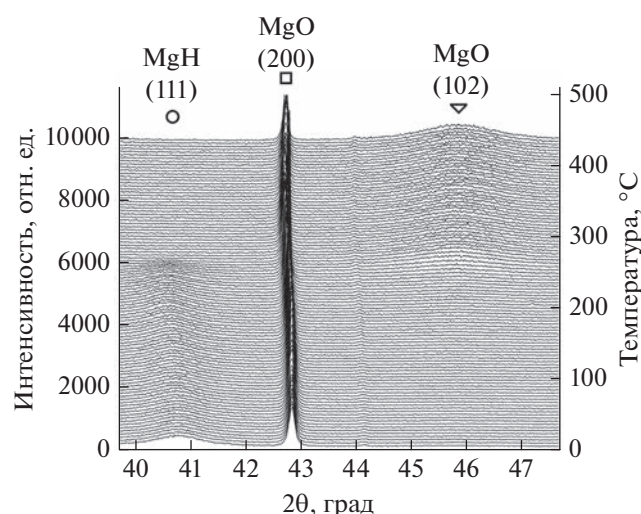


Рис. 3. Дифрактограммы, полученные в процессе дегидрирования композита на основе гидрида магния и УНТ, сформированного при частоте 5 Гц и продолжительности синтеза 180 мин.

100°C, за счет термического отжига дефектов и релаксации кристаллической структуры происходит уменьшение размеров кристаллитов. В результате этих процессов на дифрактограммах, полученных от образца, рефлексы, соответствующие β -MgH₂, смещаются в сторону больших углов θ по сравнению с положением рефлексов, представленных на дифрактограммах исходного гидрида магния. Выход водорода на кривых термостимулированной десорбции не был зафиксирован на данном этапе. Второй этап характеризу-

ется интенсивным выходом водорода, в связи с чем на кривых термостимулированной десорбции наблюдали повышение интенсивности линии водорода (рис. 2). Данный процесс прослеживается по представленным дифрактограммам композита: начиная с температуры ~100°C на дифрактограмме происходит смещение рефлексов, соответствующих гидриду магния, в сторону меньших углов θ относительно положения рефлексов исходного гидрида магния, что связано с процессом десорбции водорода. Стоит отметить, что выход водорода на втором этапе из композита происходит без диссоциации гидрида магния, что подтверждает образование каналов диффузии водорода, представляющих собой внедренные УНТ, а также эффект “перелива”. На третьем этапе, при температуре выше 320°C, начинается процесс диссоциации гидрида магния, который завершается при температуре 355°C. Исходя из дифрактограмм композита, дальнейший нагрев сопровождается только смещением в сторону больших углов θ рефлексов, соответствующих фазе чистого магния, что обусловлено отжигом дефектов и термическим расширением решетки материала. Третий этап сопровождается десорбцией оставшегося в композите водорода, что видно на кривых термостимулированной десорбции, представленных на рис. 2. Максимум интенсивности десорбции приходится на температуру 400°C, что по литературным данным [34–36] соответствует десорбции водорода после диссоциации гидрида магния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучена морфология композитов на основе гидрида магния и УНТ, сформированных методом механического синтеза в высокоэнергетической шаровой мельнице при различных значениях частоты вращения барабана и продолжительности синтеза. Показано, что частицы композита имеют структуру типа ядро–оболочка, где ядрами являются частицы гидрида магния размерами 4–8 мкм, а оболочкой – наночастицы углерода и УНТ. При синтезе композита наблюдали внедрение УНТ в структуру гидрида магния, что создает центры захвата и каналы для диффузии водорода. Это, в совокупности с содержащимися в УНТ металлическими наночастицами, приводит к снижению энергии, необходимой для сорбции и десорбции водорода гидридом магния по механизму “перелива”. В свою очередь снижение энергии приводит к уменьшению температуры начала выхода водорода с 200°C для чистого гидрида магния до 100°C для композита и появлению максимума интенсивности десорбции водорода при 180°C на кривых термостимулированной десорбции водорода из композита. *In situ* анализ фазовых переходов в композите при дегидрирова-

нии показал, что происходящие структурно-фазовые превращения можно разделить на три этапа. Первый этап характеризуется отжигом дефектов и релаксацией структуры без десорбции водорода; на втором этапе происходит десорбция водорода по механизму “спилловера” без диссоциации гидридов; на третьем этапе происходит диссоциация гидридов с последующей десорбцией оставшегося водорода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Шмакову А.Н. и Винокурову З.С. за помощь в проведении исследований на станции “Прецизионная дифрактометрия II”. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01280), а также в рамках программы повышения конкурентоспособности Томского политехнического университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X., Liu Y., Ren Z., Zhang X., Hu J., Huang Z., Lu Y., Gao M., Pan H. // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 14. № 4. P. 2302.
2. Wen J., de Rango P., Allain N., Laversenne L., Grosdidier T. // *J. Power Sources*. 2020. V. 480. P. 13.
3. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.F. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168.
4. Kudiyarov V., Lyu J., Semenov O., Lider A., Chaemchuen S., Verpoort F. // *Appl. Mater. Today*. 2021. V. 25. P. 19.
5. Shao H., Wang Y., Xu H., Li X. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 7. P. 2211.
6. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 15. P. 7188.
7. Lyu J., Kudiyarov V., Lider A. // *Nanomater.* 2020. V. 10. P. 31.
8. Shao H., Wang Y., Xu H., Li X. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. № 7. P. 2211.
9. Wang Y., Lan Z., Huang X., Liu H., Guo J. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. № 54. P. 28863.
10. Kadri A., Yao X. // *Int. J. Recent Technol. Eng.* 2019. V. 8. № 1. P. 3149.
11. Lototsky M., Sibanyoni J.M., Denys R.V., Williams M., Pollet B.G., Yartys V.A. // *Carbon*. 2013. V. 57. P. 146.
12. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 414. № 1–2. P. 259.
13. Chen D., Chen L., Liu S., Ma C.X., Chen D.M., Wang L.B. // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 372. № 1–2. P. 231.
14. Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A., Wexler D., Liu H.K. // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 427. № 1–2. P. 94.
15. Kudiyarov V.N., Elman R.R., Kurdyumov N. // *Metals*. 2021. V. 11. № 9. 14 p.
16. Kudiyarov V.N., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S., Lider A.M. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. V. 42. P. 10604.
17. Шмаков А.Н., Толочко Б.П., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Станция “Прецизионная дифрактометрия II” на канале СИ № 6 накопителя электронов ВЭПП-3 // Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК 2009. М.: ИК РАН–РНЦ КИ. 2009. С. 559.
18. Шмаков А.Н., Иванов М.Г., Толочко Б.П., Шарфутдинов М.Р., Анчаров А.И., Жогин И.Л., Шеромов М.А. Новые возможности для рентгенодифракционных исследований в Сибирском центре СИ // Тезисы XVIII Междунар. конф. по использованию синхротронного излучения. 2010. С. 68.
19. Аульченко В.М. Однокоординатный рентгеновский детектор // Школа молодых специалистов “Синхротронное излучение. Дифракция и рассеяние”. 2009. С. 6.
20. PDF-2 2023. <https://www.icdd.com/pdf-2>. International centre for diffraction data
21. FullProf suite. <https://www.ill.eu/sites/fullprof>. Institut Laue-Langevin
22. Crystallographica Search-Match. <https://www.iucr.org/resources/other-directories/software/crystallographica-search-match>. International Union of Crystallography.
23. Wu C., Cheng H.M. // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20. № 26. P. 5390.
24. Yao X., Wu C., Du A., Lu G.Q., Cheng H., Smith S.C., Zou J., He Y. // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. № 24. P. 11697.
25. Shim J.H., Park M., Lee Y.H., Kim S., Im Y.H., Suh J.Y., Cho Y.W. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. № 1. P. 349.
26. Amirkhiz B.S., Danaie M., Mitlin D. // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. № 20. 14 p.
27. Wu C., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D., Lu G.Q., Cheng H. // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. № 47. P. 22217.
28. Pandey S.K., Singh R.K., Srivastava O.N. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. № 23. P. 9379.
29. Du A.J., Smith S.C., Yao X.D., He Y., Lu G.Q. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2006. V. 29. № 1. P. 7.
30. Ullah Rather S., Hwang S.W. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. V. 41. № 40. P. 18114.
31. Wu C.Z., Wang P., Yao X., Liu C., Chen D.M., Lu G.Q., Cheng H.M. // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 420. № 1–2. P. 278.
32. Campos R.B.V., Camargo S.A.D.S., Brum M.C., Santos D.S.D. // *Mater. Res.* 2017. V. 20. P. 85.
33. Shen C., Aguey-Zinsou K.F. // *Frontiers Energy Res.* 2017. V. 5. P. 6.
34. Sun Y., Shen C., Lai Q., Liu W., Wang D.W., Aguey-Zinsou K.F. // *Energy Storage Mater.* 2018. V. 10. P. 168.
35. Crivello J.C., Dam B., Denys R.V., Dornheim M., Grant D.M., Huot J., Jensen T.R., de Jongh P., Latroche M., Milanese C., Milc'ius D., Walker G.S., Webb C.J., Zlotea C., Yartys V.A. // *Appl. Phys. A*. 2016. V. 122. № 2. P. 20.
36. Liu J., Schaefer H.T., Martin P.F., McGrail B.P., Fjfield L.S. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. V. 2. № 7. P. 5272.

Structural Features and Phase Transitions in the Process of Dehydrogenation of Composite Based on Magnesium Hydride and Carbon Nanotubes

V. N. Kudiyarov^{1, *}, R. R. Elman¹, N. E. Kurdyumov¹, N. S. Pushilina¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: kudiyarov@tpu.ru

Composite based on magnesium hydride and carbon nanotubes, formed by mechanical synthesis in a high-energy ball mill, is a core-shell structure with magnesium hydride particles 4–8 μm in size, coated with nanosized particles of carbon and carbon nanotubes; in addition, the introduction of CNTs into the structure of magnesium hydride takes place. The introduction of carbon nanotubes into magnesium hydride creates trapping centers and channels for hydrogen diffusion, which leads to a decrease in the energy, required for hydrogen sorption and desorption by magnesium hydride by the spillover mechanism. In turn, the decrease in energy leads to a decrease in the temperature of the onset of hydrogen release from 200°C for pure magnesium hydride to 100°C for the composite and the appearance of a low-temperature maximum of hydrogen desorption intensity (180°C) for the composite. An in situ analysis of phase transitions during dehydrogenation showed that phase transitions in the composite are divided into three main stages. The first stage is characterized by defect annealing and structure relaxation without desorption of hydrogen; at the second stage, hydrogen is desorbed by the spillover mechanism without dissociation of hydrides; and at the third stage, hydrides are dissociated followed by desorption of the remaining hydrogen.

Keywords: composite, magnesium hydride, carbon nanotubes, hydrogen, desorption, synchrotron radiation, phase transitions.