

## МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Ni-Ce

*М. А. Бурлакова, В. Г. Баранов, И. И. Чернов, Б. А. Тарасов, Д. П. Шорников,  
В. И. Скритный*

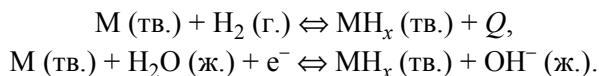
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва  
mephistka@mail.ru

Работа была посвящена исследованию влияния механического помолла на кинетику поглощения водорода и показатели водородоемкости сплава системы Mg-Ni-Ce. Для проверки влияния среды и ее чистоты во время механохимической активации размоленные стаканы заполняли газами Ar, H<sub>2</sub>, Ar + H<sub>2</sub>. На основе исследований кинетики гидрирования–дегидрирования образцов, полученных при разных режимах помолла, установлено, что сплав Mg<sub>0,970</sub>Ni<sub>0,018</sub>Ce<sub>0,012</sub> после помолла в атмосфере аргона обладает максимальной водородоемкостью при средней кинетике гидрирования–дегидрирования по сравнению с образцами после размола в атмосферах H<sub>2</sub> и смеси Ar с H<sub>2</sub>.

### Введение

К настоящему времени освоена широкомасштабная промышленная реализация физических методов хранения водорода: газобаллонного и криогенного. Использование сжатого или сжиженного газа имеет существенные недостатки, особенно при применении в транспортных системах: хранение, транспортировка и распределение как жидкого, так и сжатого водорода через трубопроводы связаны с существенными техническими трудностями и небезопасны [1]. В связи с этим хранение водорода в обратимых металлгидридах считается наиболее перспективным направлением развития аккумуляторов водорода применительно к транспортным средствам [2].

Обратимая реакция образования металлгидрида может быть осуществлена прямым взаимодействием гидридообразующего металла (интерметаллида) с газообразным водородом или электрохимически [3]:



В большинстве приложений металлгидридов, включая хранение и транспортировку водорода, реализуется первый – газофазный – процесс. Вторым процессом используется в электрохимических приложениях, главным образом – химических источниках тока с металлгидридными электродами.

Многих недостатков газобаллонного либо криогенного хранения водорода лишены твердотельные сплавы-накопители водорода (СНВ), например,

в виде водородоемких гидридов, предназначенные для более легкого и безопасного решения проблем хранения, транспортировки и использования водорода. Кроме того, для зарядки СНВ требуются более низкие давления водорода, чем для зарядки газового баллона. Однако и СНВ имеют ряд недостатков, наиболее существенные из которых состоят в следующем [4, 5].

1. Высокая плотность СНВ, а масса водорода в гидридах на их основе составляет лишь небольшую долю общей массы.

2. Наноразмерный порошок СНВ имеет малую теплопроводность по сравнению с компактными сплавами (в 10–100 раз меньше).

3. Есть опасность самовозгорания тонкого порошка на воздухе.

4. Активные центры взаимодействия на поверхности СНВ могут загрязняться примесями в молекулярном водороде при зарядке.

5. Большое увеличение объема (до 10–20 %) при гидрировании СНВ может вызвать высокие напряжения в стенках контейнера.

6. Достаточно высокая стоимость ряда СНВ.

То есть, для перехода к водородной энергетике на основе СНВ необходимо решить серьезные научные, технологические и технические задачи. Среди ряда проблем (получение достаточно дешевого водорода в массовом количестве, хранение и доставку водорода, эффективное его использование) можно выделить создание эффективных материалов – твердотельных аккумуляторов водорода, их всестороннее изучение для оптимизации эксплуатационных параметров.

Сплавы-накопители водорода должны обладать [6, 7]:

- высокой водородной емкостью ( $C_{H_2} \geq 5$  мас. %);

- быстрой кинетикой гидрирования – дегидрирования;

- небольшой энергией активации;

- низкой себестоимостью;

- минимальным снижением характеристик при циклировании гидрирования – дегидрирования.

Магний является многообещающим аккумулятором водорода для хранения водорода на борту автомобиля. Он обладает высокой водородоемкостью (7,6 мас. %) и объемной плотностью в два раза выше, чем у жидкого водорода [7]. Металлический магний – достаточно распространенный и недорогой металл. Кроме того, гидриды на основе Mg имеют высокие функциональные качества, такие как сопротивление высокой температуре, поглощение вибрации, обратимость и высокое количество циклов. К недостаткам магния следует отнести: высокую температуру выделения и поглощения водорода; склонность к спеканию; высокую чувствительность к примесям кислорода и влаги, а также неудовлетворительную кинетику абсорбции и десорбции водорода.

Указанные недостатки могут быть частично устранены введением катализаторов, получением сплава с переходными металлами или их оксидами, механохимической активацией [8].

В работах [9–11] было показано, что сплавы Mg–Ni–Mm (Mm – мишметалл, состоящий из смеси редкоземельных элементов: Ce–50, La–25, Nd–16, Pr–5, других РЗЭ – 4 мас. %) являются перспективными для накопления, хра-

нения и использования водорода, причем водородоемкость некоторых из них достигает до 6 мас. %. Дальнейшие исследования в направлении увеличения емкости по водороду и улучшения кинетики абсорбции–десорбции водорода показали целесообразность и перспективность поиска более эффективного накопителя водорода в системе Mg–Ni–Ce.

### Методика эксперимента

Для изготовления образцов сплава на основе магния с легирующими добавками использовалась лабораторная электрическая печь. Приготовление сплавов производилось в графитовых тиглях, литье образцов – в стальную изложницу.

- При литье сплава были использованы следующие шихтовые материалы:
- магний первичный МГ-95 (чистота 99,95 %);
  - церий металлический, кусковой (чистота 99,79 %);
  - никель металлический в виде листов (чистота 99,99 %).

Состав полученного сплава соответствует формуле  $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$ . После предварительных исследований, результаты которых частично опубликованы в работах [9–11], для достижения максимальных показателей водородоемкости и улучшенной кинетики абсорбции и десорбции водорода был получен сплав с содержанием магния до 90 мас. % (97 ат. %) с помощью шарового помола. Для этого в качестве исходных материалов использовались магний марки МГ-95 и полученный литьем сплав  $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$  (85 мас. % Mg + 15 мас. % сплава  $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$ ). Помол образцов производился в размольных стаканах из закаленной хромистой стали (объем 80 мл) при использовании 20 шаров из хромоникелевой стали диаметром 10 мм. Механическая обработка осуществлялась в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» при использовании различных газовых сред (аргон, водород, смесь аргона и водорода) в течение 3 ч при скорости помола 400 об/мин. Условная формула полученного порошка ( $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ ).

Гидрирование–дегидрирование (Г–Д) полученных образцов на основе магния проводили на специализированной установке. Для исследования процессов Г–Д водорода сплавами и снятия диаграмм «давление–состав–температура» ( $P$ – $C$ – $T$  диаграмма) на кафедре «Физические проблемы материаловедения» в отраслевой научно–исследовательской лаборатории № 709 НИЯУ МИФИ разработаны соответственно методика насыщения образцов водородом и установка гидрирования–дегидрирования [9–12]. Исследования проводили в интервале давлений водорода от 0,1 до 1,5 МПа в температурном интервале от 300 до 430 °С. Масса образцов не превышала 500 мг.

Подготовка и хранение синтезируемых порошков осуществлялось в перчаточном аргоновом боксе, однако загрузка в установку для Г–Д, рентгеновский фазовый анализ (РФА), транспортировку для исследования микроструктуры с помощью сканирующего электронного микроскопа EVO-50 (Carl Zeiss) осуществлялись на воздухе, что, возможно привело к формированию тонкого оксидного слоя MgO на поверхности порошка.

Для определения фазового состава образцов использован метод дифракции рентгеновского излучения. Съемка дифракционных спектров проводилась на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3.0, предназначенном для порошковых (поликристаллических) материалов. Использовано характеристическое излучение меди. Для устранения  $K_{\beta}$  линий и увеличения отношения сигнал/фон после образца был установлен монохроматор из пиролитического графита.

Для проведения термодесорбционных исследований поведения водорода в образцах использовалась установка *STA 409 CD* фирмы «*Netzsch*».

## Результаты и обсуждение

Морфология и гранулометрический состав исходного ( $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$ ) и синтезированного порошков ( $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ ) были изучены с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 1). Структурно сплав состоит из эвтектики состава  $Mg_{0,80}Ni_{0,13}Ce_{0,07}$  и выделений второй фазы  $Mg_{0,88}Ni_{0,03}Ce_{0,09}$  (рис. 1,а). Анализ показал, что размер частиц порошка после помола в течение 3 ч варьируется от 2 до 50 мкм (рис. 1,б).

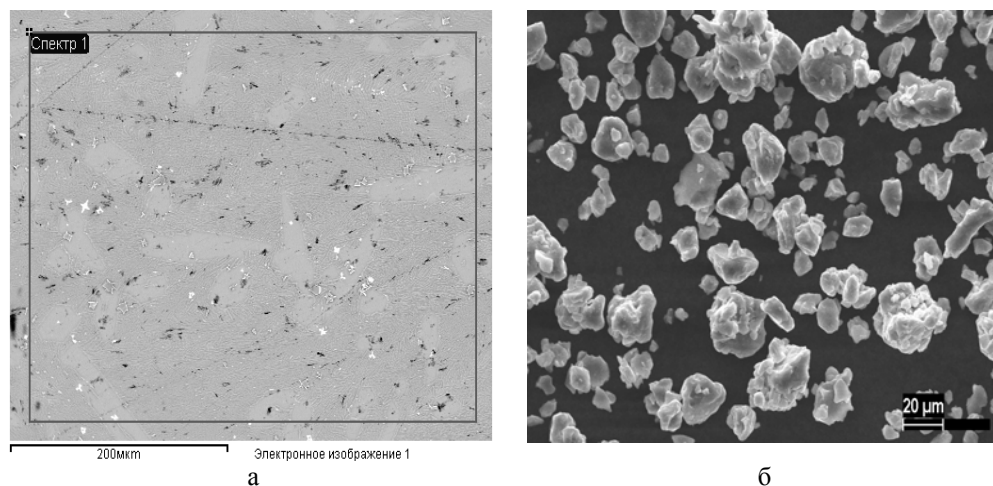


Рис. 1. Микроструктура сплава: а – исходный сплав  $Mg_{0,63}Ni_{0,22}Ce_{0,15}$ ; б – сплав  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после обработки в течение 3 ч в планетарной мельнице

Также был выполнен рентгенофазовый анализ сплава  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  до помола в различных средах и после помола с последующим гидрированием. Полученные данные представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2,а,в, после помола в атмосфере аргона и смеси аргона и водорода образуются только фазы Mg и  $Mg_2Ni$ . Формирование гидридной фазы  $MgH_2$  (рис. 2,б) является доказательством того, что процесс гидрогениза имеет место во время механоактивации образца в среде водорода. Кроме

того, в спектрах (рис. 2, г–е) появились оксидные фазы MgO и NiO вследствие окисления поверхности при загрузке образцов в автоклавы установки Г–Д.

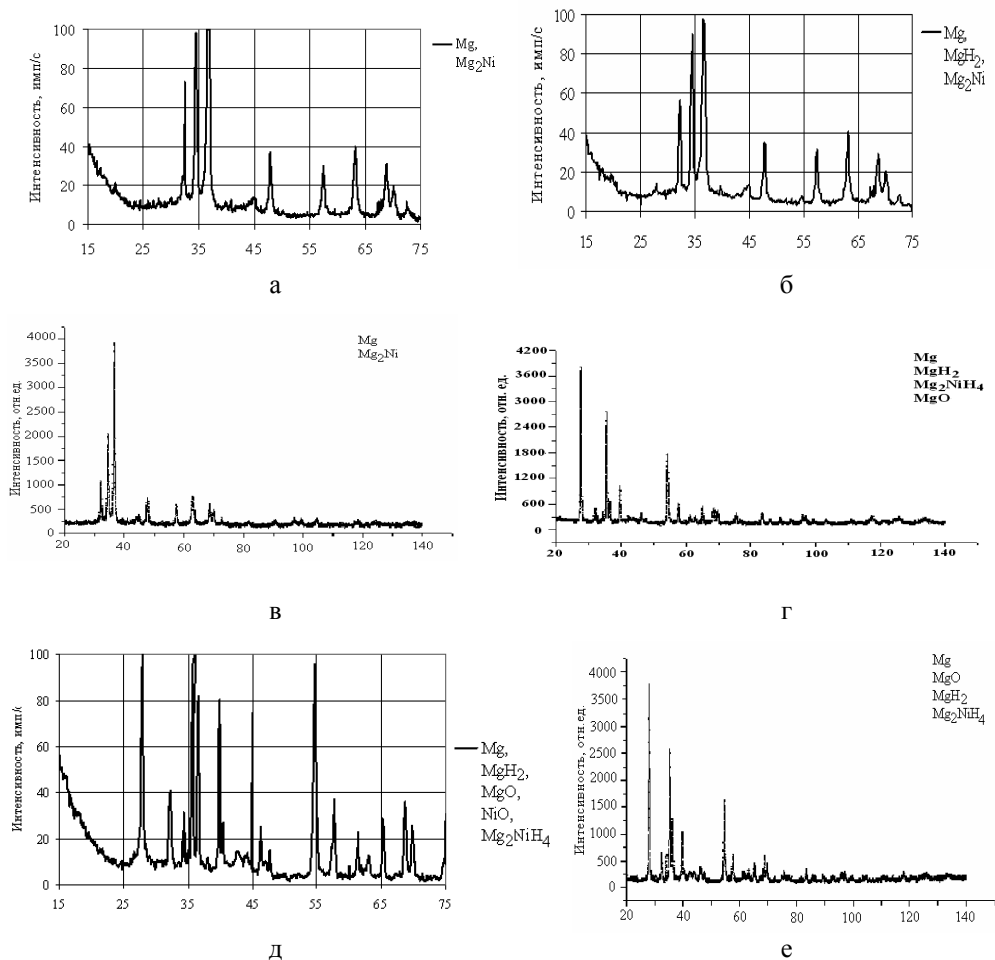


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ образца  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после помола в течение 3 ч: а – в атмосфере аргона; б – в атмосфере водорода; в – в смеси аргона и водорода; г – в атмосфере аргона и последующего гидрирования–дегидрирования; д – в атмосфере водорода с последующим гидрированием–дегидрированием; е – в смеси аргона и водорода с последующим гидрированием–дегидрированием

Результаты гидрирования–дегидрирования сплава  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после помола в течение 3 ч в среде Ar, H<sub>2</sub> и смеси Ar + H<sub>2</sub> представлены на рис. 3–5. Из рис. 3–5 следует, что максимальное значение водородоемкости образцов после помола в среде аргона, водорода, смеси аргона и водорода составляет приблизительно 5,5; 5,0; 4,9 % (по массе) соответственно.

Немного лучшей кинетикой гидрирования–дегидрирования (времена выхода на насыщение и полной отдачи водорода составляют около 25 и 20 мин соответственно) обладает образец, молотый в атмосфере), что, возможно, свя-

зано с тем, что диффузия водорода в порошок происходит легче из-за того, что предварительный процесс гидрогенолиза уже был проведен при помоле, что следует из данных РФА.

Отличие кинетики гидрирования–дегидрирования и показателей водородоемкости первого цикла от остальных можно объяснить тем, что в первом цикле происходит активация образца. Указанный процесс достигается в ходе измельчения порошка и обусловлен созданием микронапряжений в кристаллической решетке (для магния, например, параметры решетки  $a = 0,32029$  нм,  $c = 0,52000$  нм, а для гидрида магния  $a = 0,4515$  нм,  $c = 0,3019$  нм). При последующих циклах абсорбция происходит в уже подготовленном материале, и максимальное значение водородоемкости достигается при полном насыщении материала водородом [5–7].

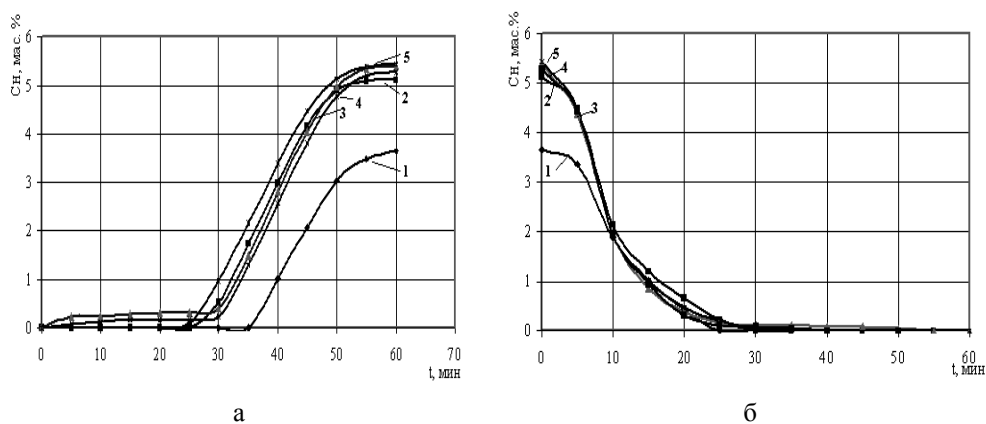


Рис. 3. Кинетика гидрирования и дегидрирования сплава  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после помола в атмосфере Ag в течение 3 ч: а –  $T = 310$  °С,  $P = 1$  МПа; б –  $T = 380$  °С,  $P = 1$  МПа (у кривых показано число циклов Г–Д)

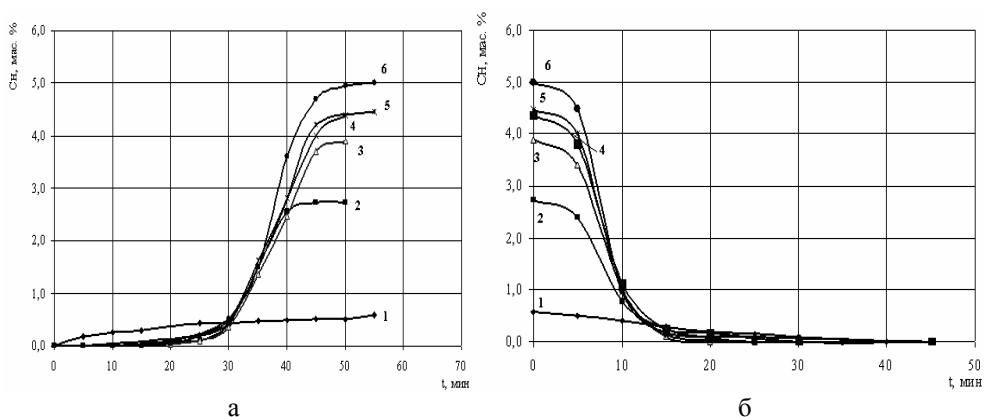


Рис. 4. Кинетика гидрирования и дегидрирования образца  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после помола в атмосфере  $H_2$  в течение 3 ч: а –  $T = 330$  °С,  $P = 1$  МПа; б –  $T = 390$  °С,  $P = 1$  МПа

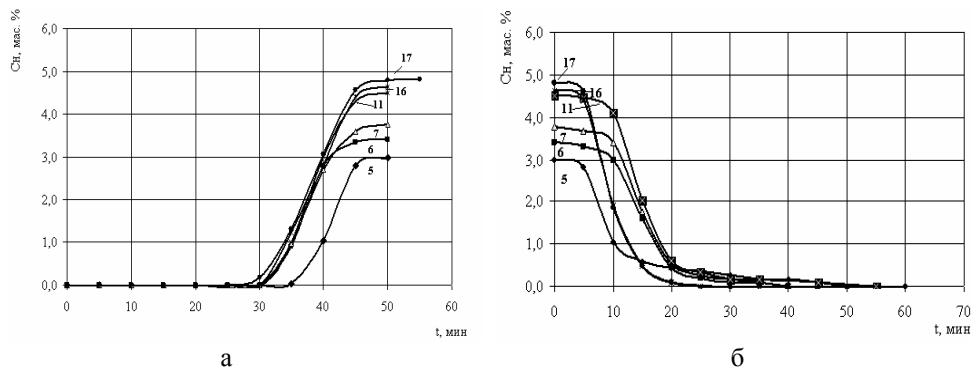


Рис. 5. Кинетика гидрирования и дегидрирования образца  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  после помола в атмосфере смеси  $Ar + H_2$  в течение 3 ч: а –  $T = 340\text{ }^{\circ}C$ ,  $P = 1\text{ МПа}$ ; б –  $T = 370\text{ }^{\circ}C$ ,  $P = 1\text{ МПа}$

Как видно из рис. 5, образец после помола в течение 3 ч в смеси аргона и водорода обладает плохой кинетикой гидрирования-дегидрирования и наименьшим показателем водородоемкости, а максимальную водородоемкость имеет образец, молотый в аргоне. Как известно из литературы, снижение в показателях водородоемкости и кинетики гидрирования-дегидрирования образцов  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ , молотых в атмосфере водорода (объемная доля водорода  $> 99,99\%$ ) и смеси аргона и водорода (объемная доля аргона  $> 91,2\%$ , водорода  $< 8,7\%$ ), может быть связано с отрицательным влиянием примесей, находящихся в водороде (объемная доля кислорода с азотом  $< 0,01\%$ , водяных паров  $< 0,02\%$ ) и смеси аргон-водород (объемная доля кислорода  $< 0,01\%$ ). В случае механического помола в атмосферах водорода и смеси аргона с водородом фиксированное значение кислорода, находящегося в газовой среде, приводит к образованию оксидов на поверхности материалов, которые снижают водородоемкость и ухудшают в некоторых случаях кинетику гидрирования-дегидрирования.

Данные по водородоемкости и кинетике гидрирования-дегидрирования находятся в хорошем согласии с результатами термогравиметрии образцов на установке *STA 409 CD*, представленных на рис. 6 и 7 (для того, чтобы не загромождать рисунок, графики потери массы образца разделены на температурную и временную зависимости).

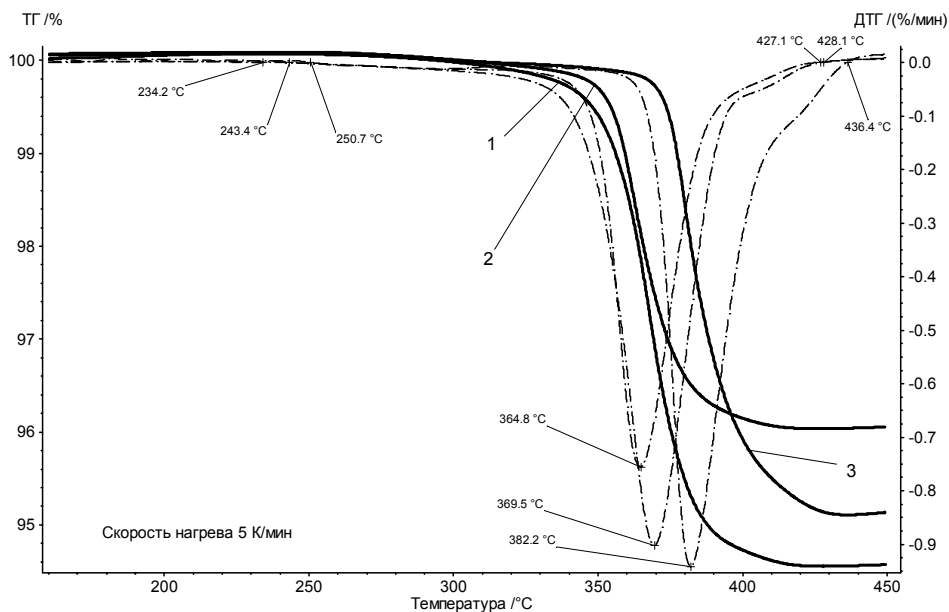


Рис. 6. Термогравиметрия образца  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$  молотого в течение 3 ч в атмосфере: 1 – аргона; 2 – смеси аргона и водорода; 3 – водорода

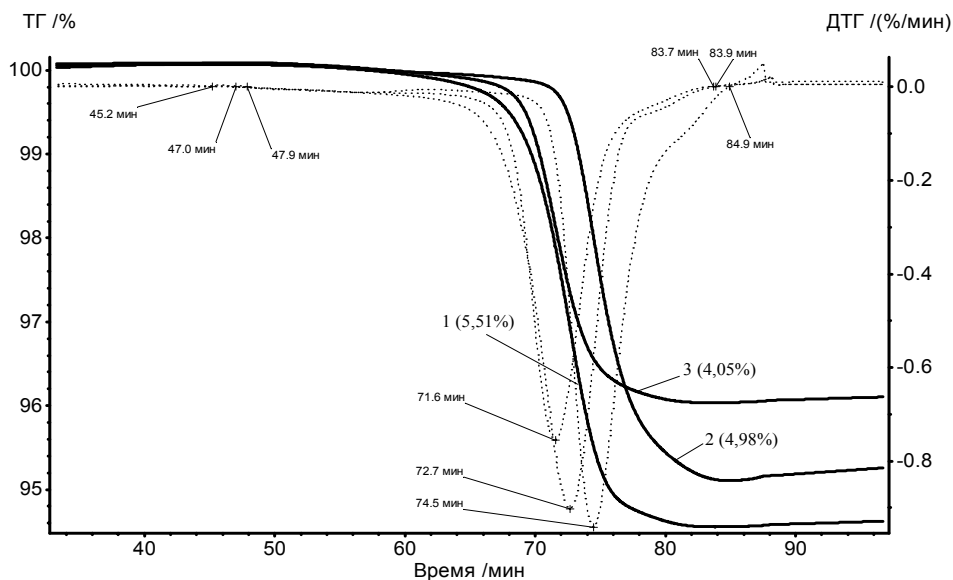


Рис. 7. Зависимость от времени потери массы образца  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ , молотого в течение 3 ч в атмосфере: 1 – аргона; 2 – водорода; 3 – смеси аргона и водорода



## Выводы

Образцы композита  $Mg_{0,970}Ni_{0,018}Ce_{0,012}$ , синтезированные с помощью высокоэнергетического помола в различных газовых средах, показали, что помол в атмосферах аргона и водорода дает более высокую водородоемкость и улучшенную кинетику гидрирования–дегидрирования. Образцы, молотые в смеси аргона и водорода оказались более устойчивыми к диффузионному насыщению водородом и, как следствие, показали более медленную кинетику гидрирования–дегидрирования, меньшую водородоемкость и большее количество циклов, необходимых для активации образца.

Можно сделать предварительный вывод, что превышение определенного содержания кислорода ( $> 0,0002\%$ ) в атмосфере водорода и смеси аргона и водорода при механическом помоле оказывает негативное влияние на материал, которое приводит к уменьшению водородоемкости и снижению кинетических характеристик сорбции/десорбции.

## Список литературы

1. Гамбург Д. Ю., Семенов В. П., Дубовкин Н. Ф., Смирнова Л. Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение: Справочник / Под ред. Д. Ю. Гамбурга и Н. Ф. Дубовкина. М.: Химия. 1989, 672 с.
2. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 2007, № 9, p. 1121.
3. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys and Compounds*. 1999, p. 877.
4. Колачев Б. А., Шалин Р. Е., Ильин А. А. Сплавы-накопители водорода. Справочник. М.: Металлургия. 1995, 384 с.
5. Чуприн К. Водородная бездна будущего. Страна Росатом. 2011, № 39, с. 9.
6. Клямкин С. Н., Лукашев Р. В., Тарасов Б. П. и др. Водородосорбирующие композиты на основе магния. *Материаловедение*. 2005, № 9, с. 53.
7. Тарасов Б. П., Бурлакова В. В., Лотоцкий М. В., Яртысь В. А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. 2005, № 12 (32), с. 14.
8. Mulas G., Schiffrini L., Tanda G. Hydriding kinetics and process parameters in reactive milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, p. 343.
9. Бурлакова М. А., Баранов В. Г., Чернов И. И. и др. Обратимое хранение водорода аморфными и кристаллическими сплавами. *Перспективные материалы*. 2011, № 1, с. 23.
10. Баранов В. Г., Бурлакова М. А., Чернов И. И. и др. Обратимое хранение водорода сплавами  $Mg-Ni-Mn$ . *Физика и химия обработки материалов*. 2011, № 6, с. 71.
11. Бурлакова М. А., Баранов В. Г., Чернов И. И. и др. Влияние газовой среды на кинетику накопления водорода сплавами  $Mg-Ni-Ce$ . *Ядерная физика и инжиниринг*. 2011, том 2, № 6, с. 516.