

ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ГИДРИДА МАГНИЯ ПРИ ОДНООСНОМ ПРЕССОВАНИИ

А. П. ВОЙТ, Д. И. ЕЛЕЦ, Е. А. ДЕНИСОВ, И. Е. ГАБИС

Санкт-Петербургский государственный университет

Изучено выделение водорода из гидрида магния при одноосном прессовании в вакууме при комнатной температуре до давлений 2,4 tons/cm². Установлено, что при приложении нагрузки водород десорбируется. Обнаружено, что его количество практически линейно зависит от прилагаемого давления. Измеренный коэффициент составляет $5 \cdot 10^{-3}$ mass%·cm²/tons.

Ключевые слова: одноосное прессование, гидриды магния, кинетика выделения водорода, водород в металлах, активация разложения гидридов металлов.

Введение. Гидрид магния представляет интерес как материал для стационарного хранения водорода. Он содержит до 7,6 mass% водорода (синтез осуществляется в ходе прямой реакции $Mg + H_2 = MgH_2$), нетоксичен и как накопитель водорода очень дешёвый, поскольку большое его количество содержится в земной коре. Существенный недостаток по сравнению с другими гидридами металлов – довольно высокая температура реакции разложения и медленная кинетика выделения водорода. В последнее десятилетие интенсивно исследовали активацию дегидрирования, т.е. снижение температуры, когда водород начинает выделяться, или увеличивается скорость выделения. Положительные результаты получены при шаровом помоле с различными катализаторами и часто – в атмосфере водорода [1–7].

К примеру [8], после 20 h шарового помола удалось сократить время десорбции водорода из гидрида магния с 3000 s для исходного образца до 700 s при 350°C, а после 1...2 h помола с добавкой оксида титана в атмосфере водорода достичь смещения пика десорбции водорода к температуре 316°C [9], что на 60°C ниже, чем при аналогичном помоле порошка гидрида, но без добавки. Оксид титана, вероятно, при помоле выступает как абразив, способствуя измельчению образца, а следовательно, улучшая кинетику десорбции.

Однако этот метод имеет следующие недостатки: исследовали с использованием лабораторных мельниц, предназначенных для помола малого количества вещества. Получаемый активированный гидрид магния химически очень активен и склонен к самовозгоранию на воздухе. Таким образом, возникают проблемы с производством большого количества активируемого вещества. Процесс высокоэнергетического шарового помола является многофакторным и трудно поддается объяснению.

Существуют и иные механические методы активации, в частности, холодные прокат и ковка. Значительного эффекта добиваются многократным холодным прокатом гидрида магния. Так, после примерно 30...50 циклов проката в атмосфере аргона десорбция водорода из таких образцов начинается через 800 s после нагрева до 330°C и при давлении в камере 0,1 Мра, в то время как для исходного начало разложения около 1 h [10]. С помощью холодной ковки [11], при нагреве со ско-

ростью 10 K/min до 350°C и давлении водорода 1 bar, образец полностью разлагается в течение 30 min, в отличие от исходного, который при тех же условиях разлагается больше 1 h.

Также известны примеры совместного применения различных механических методов. В работе [12] помол в шаровой мельнице применяли после холодного проката. При таком воздействии на гидрид магния пик десорбции водорода смещается до температуры 335°C, в то время как для исходного образца лежит в области 430°C. Нагревали со скоростью 5 K/min в водороде при давлении 0,04 Мпа.

Гидрид магния относится к ионно-ковалентным гидридам и имеет свойства неметалла (изолятора). Поэтому десорбция водорода из стехиометрического MgH_2 начинается при довольно высоких температурах, что нежелательно для практического применения. Выявлено [13], что скорость выделения водорода при разложении этого материала увеличивается (или температура начала реакции снижается), если на поверхности частиц появляются либо зародыши металлического магния, либо вкрапления иных металлов. Установлено [14–16], что одноосное прессование гидрида магния с катализаторами также обуславливает описанные эффекты активации. Однако оказалось, что и прессование без катализатора также снижает температуру разложения, хотя и в меньшей степени.

Объясняем это тем, что прямой синтез гидрида магния не приводит к полному гидрированию металлического магния и в центре каждой частицы остается металлическое ядро. Прессование, разламывая частицы, может выводить металл на поверхность, а также приводит к образованию большого количества дислокаций – центров ускоренного формирования зародышей металлической фазы. При этом возможно выделение некоторого количества водорода вследствие появления зародышей металлического магния, а также одновременное действие этих факторов.

Цель настоящего исследования – выяснить, выделяется ли водород при прессовании. Для этого сконструировали специальный вакуумный модуль (рис. 1), позволяющий прессовать образец с регистрацией возможных продуктов десорбции масс-спектрометром и измерять их количество. Обнаружили выделение водорода и оценили его содержание в зависимости от приложенного усилия.

Подготовка образцов. Гидрид магния получали прямым гидрированием мелкодисперсной стружки марки МПФ-4 (рис. 2a). Содержание магния не менее 99,2%. Характерный размер частиц 50...100 μm . Гидрировали в установке высокого давления при 450°C и давлении водорода 40...50 bar в течение 8 h (рис. 2b). Рентгенофазовым анализом выявили, что помимо MgH_2 , в материале содержится $\approx 3\%$ металлического магния и $\approx 4\%$ его оксида. Состав гидрида по поглотительной барометрии $MgH_{1,8-1,9}$, а по выделительной – $MgH_{1,8}$, что соответствует 7...7,5 mass% водорода.

После синтеза образцы расфасовывали в герметичные пробирки. Период от изготовления гидрида до опытов – от одного дня до месяца. Хранили при комнатной температуре. Прессовали и загружали в автоклав на воздухе, но всегда образец из новой пробирки. Периодически барометрически контролировали состав гидрида и при хранении порядка двух месяцев заметных изменений не выявили.

Использовали (рис. 1) установку, которая позволяет измерять количество выделенного водорода в двух режимах: барометрии и масс-спектрометрии. Здесь применяли режим масс-спектрометрии, непрерывно откачивая выделяющийся водород высоковакуумным насосом через камеру с масс-спектрометром (МС), регистрирующим поток водорода. Этим способом определяли содержание выделенного водорода, начиная от $2 \cdot 10^{-8}$ mol с погрешностью $\pm 10\%$. Прессовали ручным гидравлическим прессом с верхним пределом 10 US-tons. Усилие измеряли встроенным в пресс стрелочным манометром.

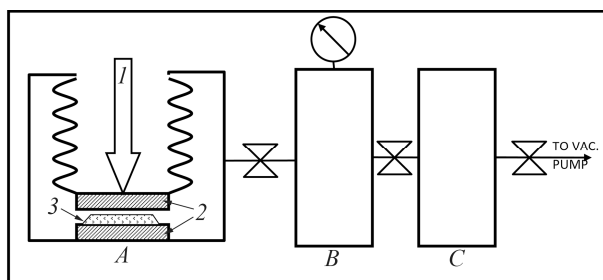


Рис. 1. Вакуумные камеры: А – прессовочная; В – измерительно-калибровочная; С – масс-спектрометрическая; 1 – шток гидравлического пресса; 2 – прессующие стальные пуансоны; 3 – образец.

Fig. 1. Vacuum chambers: A – pressing; B – measuring-calibration; C – mass-spectrometry; 1 – hydraulic press rod; 2 – pressing steel punches; 3 – specimen.

Прессование в вакууме. Прессовали образец между двумя стальными пуансонами $\varnothing 52$ mm без боковых бортиков. Порошок насыпали в виде кругового слоя $\varnothing 20$ mm и высотой 0,5 mm. После прессования он превращался в компактный диск $\varnothing 21 \dots 22$ mm с неровными краями и толщиной $\approx 0,15 \dots 0,20$ mm; неравномерность толщины на противоположных краях не превышала 0,02 mm.



Рис. 2. SEM образцов: а – порошок магния; б – порошок гидрида магния; с – поверхность образца гидрида магния после прессования и d – его поперечный разлом.

Fig. 2. SEM of the specimens: a – magnesium powder; b – magnesium hydride powder; c – surface of the magnesium hydride specimen after pressing and d – its cross-section.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Сравнивали (рис. 3) термическое разложение двух образцов: неактивированного и активированного одноосным прессованием с усилием 2 tons/cm^2 . Построили кривые (рис. 3a) изотермической десорбции при 380°C .

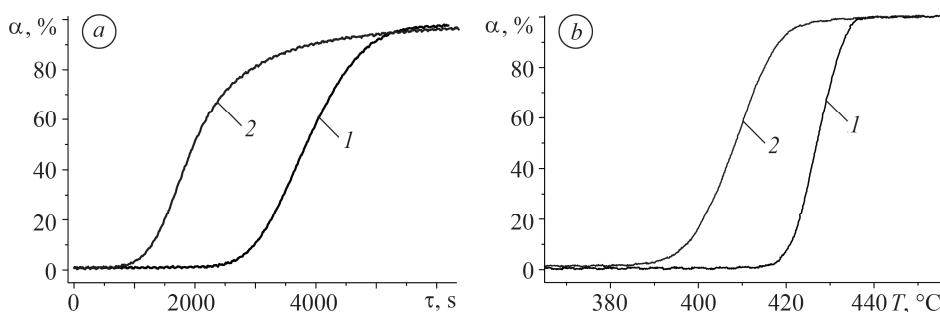


Рис. 3. Сравнение кинетики разложения в условиях изотермического эксперимента при 380°C (a) и с линейным нагревом со скоростью 3°C/min исходного порошка и прессованного давлением 2 tons/cm^2 (b): 1 – исходный; 2 –прессованный.

Fig. 3. Comparison of decomposition kinetics in the conditions of isothermic experiment at 380°C (a) and with liner heating with a velocity of 3°C/min of the initial powder and pressed at a pressure of 2 tons/cm^2 (b): 1 – initial; 2 – pressed.

Установили, что прессованный гидрид магния начинает разлагаться примерно через 1000 s после нагрева до 380°C, в то время как для исходного образца инкубационное время примерно 2500 s. Выявили (рис. 3b), что при линейном нагреве со скоростью 3 K/min прессованный образец начинает разлагаться примерно при 390°C, в то время как исходный – при 420°C.

При прессовании в режиме откачки с помощью МС зафиксировали выделение водорода при каждом очередном увеличении нагрузки. На рис. 4 представлена динамика сигнала МС, пропорционального потоку выделения водорода из образца. Числа на графике соответствуют усилию сжатия при ступенчатом повышении силы (в US-tons). Результирующее усилие сжатия на каждой ступеньке достигали несколькими актами нагнетания, что обусловило появление нескольких близлежащих пиков выделения водорода.

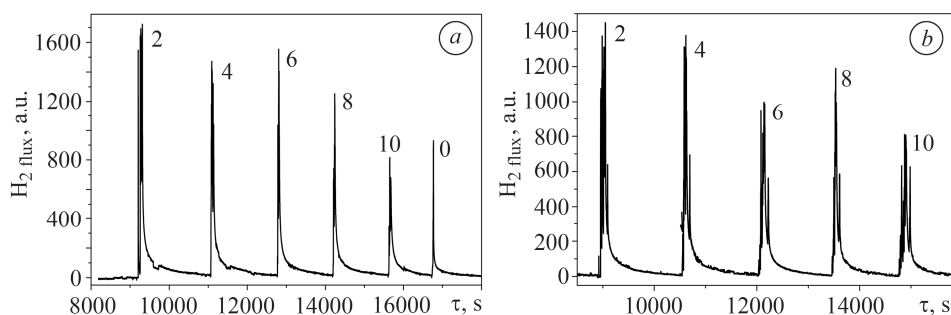


Рис. 4. Динамика выделения водорода при “прессовании ступенями” (a) и “со сбросом давления” (b).

Fig. 4. Dynamics of hydrogen release under pressure in the “stepwise pressure” (a) and “pressing with pressure relief” (b).

Каждая ступенька роста давления сжатия сопровождается выделением водорода из гидрида магния. Отмечено и небольшое, но длительное его выделение в паузе между ступенями. Помимо этого, обнаружен небольшой пик выделения в момент полного снятия давления (на рис. 4a обозначен цифрой 0).

Чтобы выяснить, как влияет способ повышения нагрузки на суммарное количество выделяемого водорода, выполнили еще одну серию экспериментов, в которых после достижения необходимого давления на каждой ступени его полностью сбрасывали (рис. 4b). Выявили, что при удержании либо сбросе давления в промежутках между ступенями количество выделенного водорода существенно не изменяется.

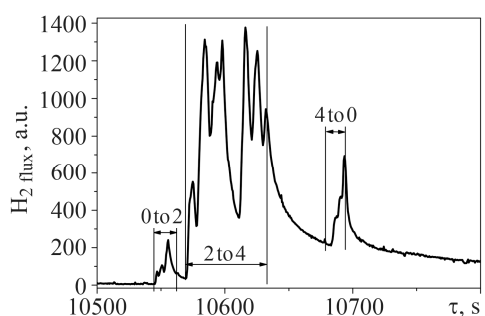


Рис. 5. Пик “4”, приведенный на рис. 4b, в увеличенном масштабе времени. Указаны области, когда усилие сжатия повышали и снижали.

Fig. 5. The peak “4”, presented in Fig. 4b, in the expanded time scale. The marked time areas correspond to the compression force increase and decrease.

На рис. 5 изображен один из пиков выделения водорода (пик “4”, рис. 4b) в увеличенном масштабе. Диапазон “0to2” свидетельствует о незначительном выделении при повышении нагрузки до предыдущей ступени. Затем идет основное выделение при повышении нагрузки на новый уровень, и небольшое – при ее сбросе до нуля.

Суммарное количество выделенного водорода при прессовании до давления $2,4 \text{ tons/cm}^2$ составляло около 10^{-4} mass\% , т.е. порядка 10^{-3} от исходного содержания в образце. Выявили (рис. 6а), что на одинаковое повышение усилия образец гидрида магния реагирует выделением неодинаковых порций водорода, которые уменьшаются с ростом давления. Очень похожий результат получен и при прессовании со сбросом давления в промежутках (рис. 6б). Данный эффект обусловлен увеличением площади образца по мере его сдавливания.

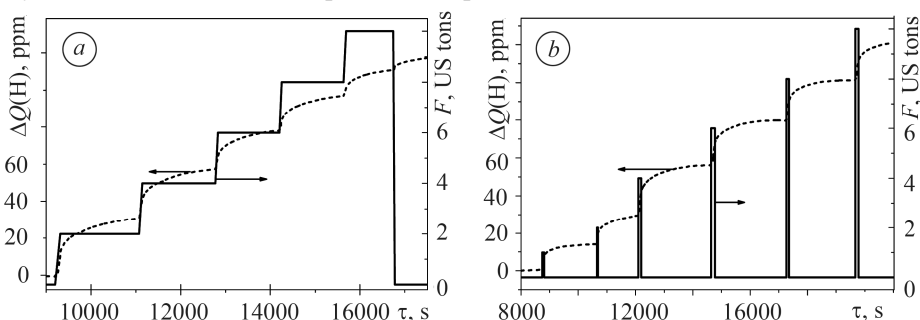


Рис. 6. Количество водорода, выделяющегося при последовательном увеличении усилия пресса в двух режимах: *a* – с удержанием нагрузки; *b* – с промежуточным ее сбросом.

Пунктирная линия – количество выделившегося водорода (левая ось Y);
сплошная – сила сжатия пуансонов (правая ось Y).

Fig. 6. Amount of hydrogen, released under sequential increase of a press load in two regimes: *a* – with holding the load; *b* – with its intermediate relief. The dashed line is the amount of hydrogen released (left Y axis); the solid line is the magnitude of the compression force of the punches (right Y axis).

Построены (рис. 7) зависимости количества выделенного из гидрида магния водорода от приложенного давления для разных образцов и разных процедур нагружения с учетом изменения размеров прессованного диска.

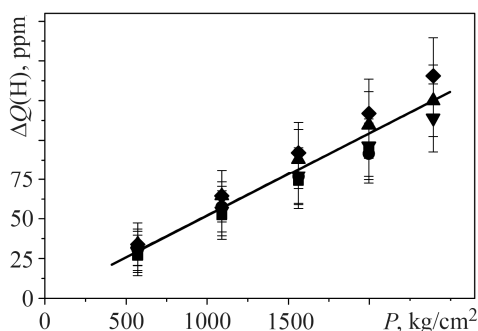


Рис. 7. Зависимость количества выделившегося водорода от усилия прессования при ступенчатом увеличении давления для пяти образцов гидрида магния: ■ – образец 1; ● – 2; ▲ – 3; ▼ – 4; ◆ – 5; — линейная аппроксимация.

Fig. 7. Dependence of the amount of the released hydrogen on pressing force under stepwise increase of pressure for 5 specimens of magnesium hydride: ■ – specimen 1; ● – 2; ▲ – 3; ▼ – 4; ◆ – 5; — linear fit.

Видно, что при сохранении усилия сжатия или его сбросе в промежутках между ступенями суммарное количество выделенного водорода не изменяется, что подтверждает его выделение в момент деформации в образующиеся при этом микропоры. Этому соответствует резкое увеличение сигнала МС на рис. 5. Последующий относительно медленный спад этого сигнала соответствует выходу водорода из пор образца. Определена также кривая прессуемости гидридного порошка (рис. 8). Измеряли на воздухе. В пуансон $\varnothing 15 \text{ mm}$ с боковыми стенками насыпали $0,3 \text{ g}$ порошка, ступенями надавливали, и измеряли высоту образца. Начальная высота образца $2,3 \text{ mm}$, конечная $1,3 \text{ mm}$.

Отметим, что хотя зависимость макроскопической плотности образца от давления существенно нелинейна, однако, при прессовании в исследованном диапазоне давлений зависимость выделения водорода от давления почти линейна.

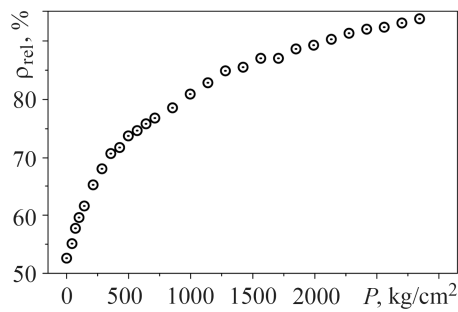


Рис. 8. Прессуемость гидрида магния.

Fig. 8. Magnesium hydride compressibility.

ридом, может оказаться на поверхности; образование большого количества дислокаций, которые при нагревании могут стать центрами ускоренного формирования зародышей металлической фазы.

Однако главным результатом данного исследования является обнаруженное выделение водорода при увеличении прессующей нагрузки. Десорбция водорода неизбежно приводит к появлению или увеличению доли металлического магния на поверхности частиц гидрида. Как показано ранее [13, 17], зародыши металлического магния облегчают выделение водорода, поскольку скорость ассоциативной его десорбции с поверхности металла (Mg) радикально выше, нежели с поверхности MgH_2 , обладающего свойствами диэлектрика. Поэтому десорбция водорода при прессовании может являться одной из причин активации его выделения при последующей дегазации.

Воздействие одноосного прессования существенно более “щадящее”, чем шаровой помол. Поэтому естественно предположить, что частично водород выделяется и при обработке в шаровых мельницах. Вероятно, при компактировании промышленных образцов [18, 19] надо также учитывать эффект активации.

Количество выделившегося водорода в наших экспериментах невелико – $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ mass% при сжатии до давлений $2,4 \text{ tons/cm}^2$. Для активации разложения достаточно самого факта появления зародышей металла. Естественно, чем больше зародышей, тем выше эффективность активации и суммарная скорость разложения [13, 17, 20, 21]. Однако констатируем, что при прессовании гидрида магния водород выделяется, и этого достаточно для активации последующего термического разложения.

ВЫВОДЫ

Обнаружено, что при одноосном прессовании гидрида магния выделяется водород вследствие чего, образуются зародыши металла и активируется разложение гидрида. Выявлено, что водород заполняет возникающие поры непосредственно при приложении прессующего усилия. Затем вытекает из образца в вакуум. Это продолжается некоторое время после стабилизации или снятия давления. Количество выделяемого водорода составляет $(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ mass% при сжатии до давлений $2,4 \text{ tons/cm}^2$. Обнаружено, что его содержание при прессовании практически линейно зависит от прилагаемого давления. Измеренный коэффициент составляет $5 \cdot 10^{-3} \text{ mass} \cdot \text{cm}^2 / \text{tons}$.

РЕЗЮМЕ. Проаналізовано виділення водню з гідриду магнію під час одноосового пресування у вакуумі за кімнатної температури до тиску $2,4 \text{ tons/cm}^2$. Встановлено, що за прикладеного навантаження водень десорбується. Його кількість практично лінійно залежить від доданого тиску. Вимірний коефіцієнт становить $5 \cdot 10^{-3} \text{ mass} \cdot \text{cm}^2 / \text{tons}$.

Обсуждение результатов. Установили (см. рис. 3), что после приложения значительного усилия при одноосном прессовании разложение гидрида магния заметно активируется и начинается десорбция водорода. Ранее [14–16] выдвинули три возможных гипотезы этого эффекта, по одной из которых водород выделяется непосредственно при прессовании. Не исключаем одновременного действия и двух других причин активации: раскалывание частиц гидрида, когда металлическое ядро магния, исходно окруженное гид-

SUMMARY. The hydrogen release from magnesium hydride during uniaxial pressing up to 2.4 tons/cm² in vacuum at room temperature was studied. It was found that when applying the load, hydrogen desorption was observed. The amount of hydrogen linearly depended on the applied pressure. The measured coefficient was $5 \cdot 10^{-3}$ mass%·cm²/tons.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-08-01244.

Авторы выражают благодарности МРЦ СПбГУ “Нанотехнологии”, РЦ “Рентгенодифракционные методы исследования” за проведение профильных исследований.

1. Fast hydrogen sorption kinetics of nanocrystalline Mg using Nb₂O₅ as catalyst / G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann // Scripta Materialia. – 2003. – **49**, № 3. – P. 213–217.
2. Effect of nanosized oxides on MgH₂ (de) hydriding kinetics / K. F. Aguey-Zinsou, T. Nicolaisen, J. A. Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann // J. of Alloys Compd. – 2007. – **434**. – P. 738–742.
3. Using MgO to improve the (de) hydriding properties of magnesium / K. F. Aguey-Zinsou, J. A. Fernandez, T. Klassen, and R. Bormann // Mater. Res. Bull. – 2006. – **41**. – P. 1118–1126.
4. Cakmak G. and Ozturk T. ECAP processing and mechanical milling of Mg and Mg–Ti powders: a comparative study // J. Mater. Sci. – 2011. – **46**. – P. 5559–5567.
5. Influence of impurities on the milling process of MgH₂ / J. R. Ares, K. F. Aguey-Zinsou, T. Klassen, and R. Bormann // J. Alloys Compd. – 2007. – **434**. – P. 729–733.
6. Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂–V nanocomposite / G. Liang, J. Huot, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz // J. Alloys Compd. – 1999. – **291**. – P. 295–299.
7. Oelerich W., Klassen T., and Bormann R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // J. Alloys Compd. – 2001. – **315**. – P. 237–242.
8. Structural study and hydrogen sorption kinetics of ball-milled magnesium hydride / J. Huot, G. Liang, S. Boily, A. Van Neste, and R. Schulz // J. Alloys Compd. – 1999. – **293–295**. – P. 495–500.
9. Magnesium-based hydrogen storage nanomaterials prepared by high energy reactive ball milling in hydrogen at the presence of mixed titanium-iron oxide / M. Lototsky, M. Davids, J. Sibanyoni, J. Goh, and B. Pollet // J. Alloys Compd. – 2015. – **645**. – P. S454–S459.
10. Processing of MgH₂ by extensive cold rolling under protective atmosphere / J. J. Marquez, J. Soyama, R. de Araujo Silva, D. R. Leiva, R. Floriano, T. T. Ishikawa, C. S. Kiminami, and W. J. Botta // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – **42**. – P. 2201–2208.
11. Hydrogen storage properties of MgH₂ processed by cold forging / A. Asselli, D. Leiva, G. Cozenzino, R. Floriano, J. Huot, T. Ishikawa, W. Botta // J. Alloys Compd. – 2014. – **615**. – P. S719–S724.
12. MgH₂-based nanocomposites prepared by short-time high energy ball milling followed by cold rolling: A new processing route / R. Floriano, D. R. Leiva, S. Deledda, B. C. Hauback, and W. J. Botta // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – **39**. – P. 4404–4413.
13. Evard E., Gabis I., and Yartys V. Kinetics of hydrogen evolution from MgH₂: experimental studies, mechanism and modeling // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – **35**. – P. 9060–9069.
14. 7th World Hydrogen Technology Convention together with Czech Hydrogen Days 2017: Programme and Abstract Book // CZECH-IN, 5. května, 65, 140 21 Prague 4. – Czech Republic. – July 2017. – ISBN 978-80-906655-4-5. – P. 175.
15. Activation of magnesium hydride by pressing with catalytic additives / I. Shikin, D. Elets, A. Voyt, and I. Gabis // Tech. Phys. Lett. – 2017. – **43**. – P. 190–193.
16. Influence of uniaxial pressing and nickel catalytic additive on activation of magnesium hydride thermal decomposition / D. Elets, I. Chernov, A. Voyt, I. Shikin, M. Dobrotvorskii, and I. Gabis // Int. J. Hydrogen Energy. – 2017. – **42**, № 39. – P. 24877–24884.
17. A mechanism of ultraviolet activation of the α -alane decomposition / I. Gabis, A. Baraban, V. Kuznetsov, D. Elets, M. Dobrotvorskii, and A. Voyt // Int. J. Hydrogen Energy. – 2014. – **39**. – P. 15844–15850.
18. Experimental and numerical study of a magnesium hydride tank / A. Chaise, P. de Rango, P. Marty, and D. Fruchart // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – **35**. – P. 6311–6322.
19. Nanostructured magnesium hydride for pilot tank development / P. de Rango, A. Chaise, J. Charbonnier, D. Fruchart, M. Jehan, Ph. S. Miraglia, S. Rivoirard, and N. Skryabina // J. Alloys Compd. – 2007. – **446–447**. – P. 52–57.
20. Ultraviolet activation of thermal decomposition of α -alane / I. E. Gabis, A. P. Voyt, I. A. Chernov, V. G. Kuznetsov, A. P. Baraban, D. I. Elets, and M. A. Dobrotvorskii // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – **37**. – P. 14405–14412.
21. Gabis I. and Chernov I. The Kinetics of Binary Metal Hydride Decomposition // Nova Sci. Publ., ISBN 978-1-53611-987-9. – 2017. – 120 p.

Получено 11.01.2018