

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACSnumbers: 61.10.Nz, 68.43.Mn, 81.05.Tr, 81.05.Uw, 81.07.Wx, 81.20.Ev, 81.20.Wk

Водородоаккумулирующие материалы на основе Mg–C-нанокompозитов. 1. Структурное состояние и кинетика сорбции

А. Д. Рудь, А. М. Лахник, В. Г. Иванченко, В. Н. Уваров,
А. А. Школа, В. А. Дехтяренко, В. П. Мельниченко,
Л. И. Иващук, Н. И. Кускова*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
Октябрьский просп., 43а,
54018 Николаев, Украина*

Проведены исследования фазового состава и структурного состояния продуктов механохимического синтеза магния с углеродными наноматериалами (УНМ) и никелем. Установлено, что добавление нанокремнезема к магнию при проведении механохимического синтеза приводит к изменению кинетики сорбции водорода, состоящему в понижении температуры и давления активации нанокompозита и увеличении скорости сорбции водорода. Обнаружено, что УНМ имеют преимущество по сравнению с кристаллическим графитом.

Виконано дослідження фазового складу та структурного стану продуктів механохімічної синтези магнію з вуглецевими наноматеріалами (ВНМ) та нікльом. Виявлено, що використання нановуглецевих домішок до магнію у наноструктурному стані при виконанні механохімічної синтези призводить до зміни кінетики сорбції водню, що полягає у зниженні температури й тиску активації нанокompозиту і збільшенні швидкості сорбції водню. Виявлено, що ВНМ мають перевагу в порівнянні з кристалічним графітом.

Phase composition and structure state of the as-milled and hydrogenated magnesium-carbon nanomaterials and magnesium-nickel-carbon nanocomposites are investigated. The effect of different kinds of nanocarbon additives on the hydrogen-sorption kinetics in magnesium-carbon nanocomposite is analyzed. To prepare magnesium-based composites, graphite and carbon nanomaterials (CNM) obtained by the electroexplosion tech-

nique are used. The CNM additives to magnesium essentially improve the hydrogen-sorption kinetics and lead to the reduction of activation temperature and pressure of hydrogen sorption into the nanocomposite.

Ключевые слова: водород, сорбция–десорбция, нанопорошки, механохимический синтез.

(Получено 1 февраля 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Вопрос разработки новых водородоаккумулирующих материалов, способных к накоплению значительного количества водорода в условиях относительно невысоких температур и давлений, многократной регенерации, а также соответствующих требованиям экологической безвредности, безопасности эксплуатации и дешевизны, является весьма актуальным для развития водородной энергетики.

Одними из наиболее перспективных материалов, которые отвечают вышеуказанным условиям, на данный период считаются соединения магния. Связано это с тем, что магний является широко распространенным, дешевым, легким материалом, а использование интерметаллидов на его основе не приводит к загрязнению окружающей среды. Концентрация водорода в гидриде магния MgH_2 составляет 7,6% (здесь и далее состав исследуемых объектов указан в процентах по массе), что значительно превышает соответствующие показатели известных гидридов редкоземельных металлов (РЗМ) и титана (до 2%). Однако, к сожалению, активация магния проходит в неприемлемых для практического использования условиях — рабочие температуры являются высокими (более $300^\circ C$), а скорость сорбции–десорбции водорода — медленной. С целью понижения рабочей температуры и улучшения кинетики сорбции–десорбции магний легируют переходными [1, 2] и редкоземельными [3–6] элементами. Это позволяет существенно увеличить скорости сорбции и десорбции водорода, проводя их при более низких температурах и давлениях, но при этом почти в 2 раза уменьшается емкость.

Поиск путей решения данной проблемы показал, что один из них состоит в использовании механоактивационной обработки, состоящей в размоле магния или его смесей с гидридом магния и другими элементами в планетарных мельницах [7–11]. Такая обработка приводит к формированию наноразмерных многокомпонентных материалов, которые не могут быть получены традиционными металлургическими методами. При этом существенно улучшается кинетика сорбции–десорбции водорода, однако возникает проблема агломерации частиц, которая приводит к снижению активности материала, поскольку сорбционные свойства

материалов непосредственно зависят от удельной поверхности рабочих субстанций. В ряде работ в качестве добавок к магнию в процессе механоактивационного синтеза использовали кристаллический графит или углеводородные жидкости [12–15]. Это приводило к синтезу нанокomпозитов с поверхностью зерен, покрытой углеродом, что повышало стабильность полученного материала в процессе эксплуатации.

В данной работе изучены структурное состояние и водородоаккумулирующие свойства Mg–C нанокomпозитов, полученных механохимическим синтезом в планетарной мельнице порошкового Mg и углеродных наноматериалов (УНМ), синтезированных с помощью разработанной авторами [16–19] технологии, основанной на использовании электроразрядных и электровзрывных методов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления нанокomпозитов использовали порошок магния чистотой 98,5%, порошок электролитического никеля ПНЭ-1 чистотой 99,5%, спектрально чистый графит и наноуглерод, полученный путем электроискрового разряда в керосине, содержащий 83,99% C. Основными примесями были кислород (5,89%), железо (8,68%) и молибден (1,44%).

Все образцы перед насыщением водородом получали размолот смеси порошков разного состава в шаровой планетарной мельнице Pulverisette-6 в течение 20 ч в стальном стакане объемом 250 мл. Перед помолот стакан откачивали до давления $\sim 10^{-2}$ – 10^{-3} Па. Процесс помола был разделен на сеансы: 15 мин помол–5 мин пауза для охлаждения размольного стакана. Количество стальных шариков — 15 шт., диаметр шариков 15 мм, количество порошка 16 г. Скорость вращения размольного стакана (n) и отношение массы шариков к массе порошка ($m_k : m_n$) во всех экспериментах были неизменными и составляли, соответственно, $n = 400$ об/мин и $m_k : m_n = 15 : 1$.

После размолот, чтобы уберечь полученные порошки от потерь (сотрясение, вытягивание порошка во время откачивания), их загружали в специальные тигли из четырех составляющих. Тигли помещали в реактор [20], который откачивали до давления $\sim 10^{-2}$ Па и наполняли водородом из внешнего баллона.

Процесс гидрирования осуществляли в аппарате Сивертса (установка ИВГМ-2М [20]). Порошок активировали нагревом в атмосфере водорода (0,5 МПа) от комнатной температуры до температуры активации. Насыщение проводили при температурах, близких к температуре активации. Процесс нагрева останавливали в момент фиксации заметного поглощения водорода. Однако в случае поглощения водорода имел место саморазогрев во внут-

ренной части реактора за счет экзотермической реакции образования гидроксида. Повышение температуры составляло 20–30°C.

Давление измеряли образцовым манометром, температуру — с помощью изолированной от водорода хромель-алюмелевой термопары с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$. Длительность насыщения после установления заданной температуры во всех экспериментах составляла 1 ч. По экспериментальным кривым $p = f(\tau)$ и $t = f(\tau)$ определяли температуру начала поглощения водорода. Количество поглощенного водорода рассчитывали по изменению его давления в реакторе (с точностью 10^{-3} Па) с учетом температурного фактора и изменения внешнего давления. Результаты расчета контролировали прецизионным взвешиванием продуктов гидрирования с точностью $1,5 \cdot 10^{-5}$ г.

Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М в CoK_α -излучении, электронно-микроскопические — на сканирующем микроскопе Camscan-S4.

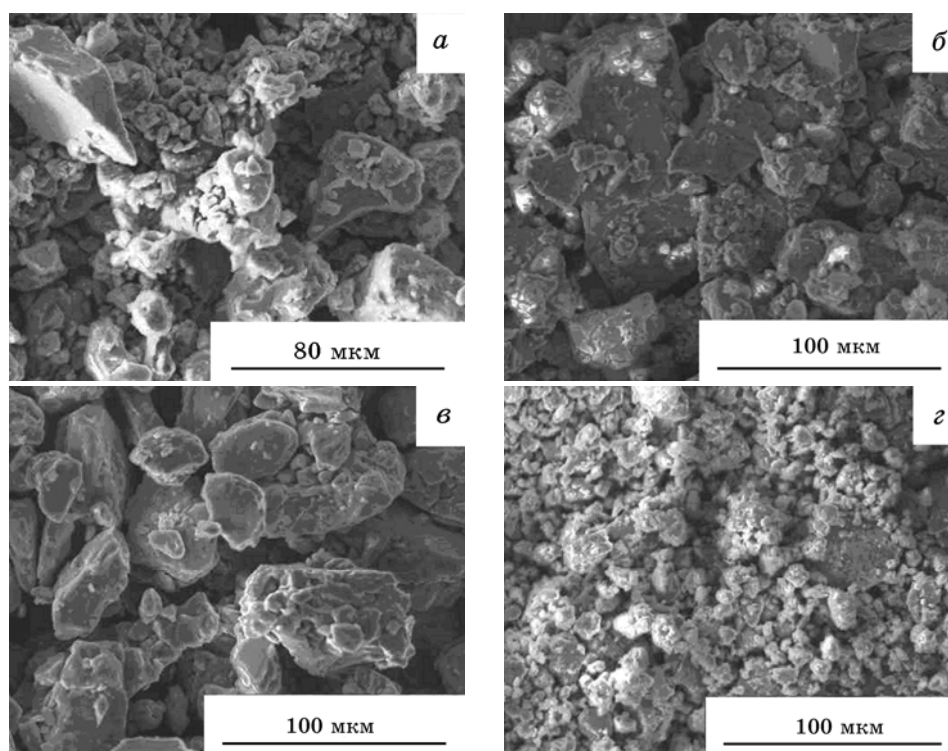


Рис. 1. Микрофотографии образцов, полученных размолот смеси порошков разного состава в планетарной мельнице. Продолжительность помола 20 ч: а — 80% Mg–10% Ni–10% С; б — 70% Mg–20% Ni–10% С; в — 80% Mg–20% С; г — 80% Mg–20% УНМ.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура Mg-C- и Mg-Ni-C-наноконпозитов

На рисунках 1, 2 приведены микрофотографии образцов разного состава после помола в планетарной мельнице в течение 20 ч (рис. 1) и последующего наводороживания (рис. 2). Как видно из рис. 1, *a-e*, средний размер частиц после помола составляет приблизительно 30 мкм. Порошок, полученный размолот смеси 80% Mg и 20% УНМ, состоит из частиц меньшего размера. Процесс насыщения порошков водородом не повлиял на морфологию порошков (рис. 2). Как и в предыдущем случае, средние размеры частиц остались такими же.

Результаты дифрактометрических исследований образцов до и после насыщения водородом приведены на рис. 3-5. На рисунках 3, *a*, 4, *a* и 5, *a* приведены дифрактограммы образцов в исходном состоянии (сразу после помола в мельнице) с различным содержанием никеля и углерода. На дифрактограмме (рис. 3, *a*) образца, полу-

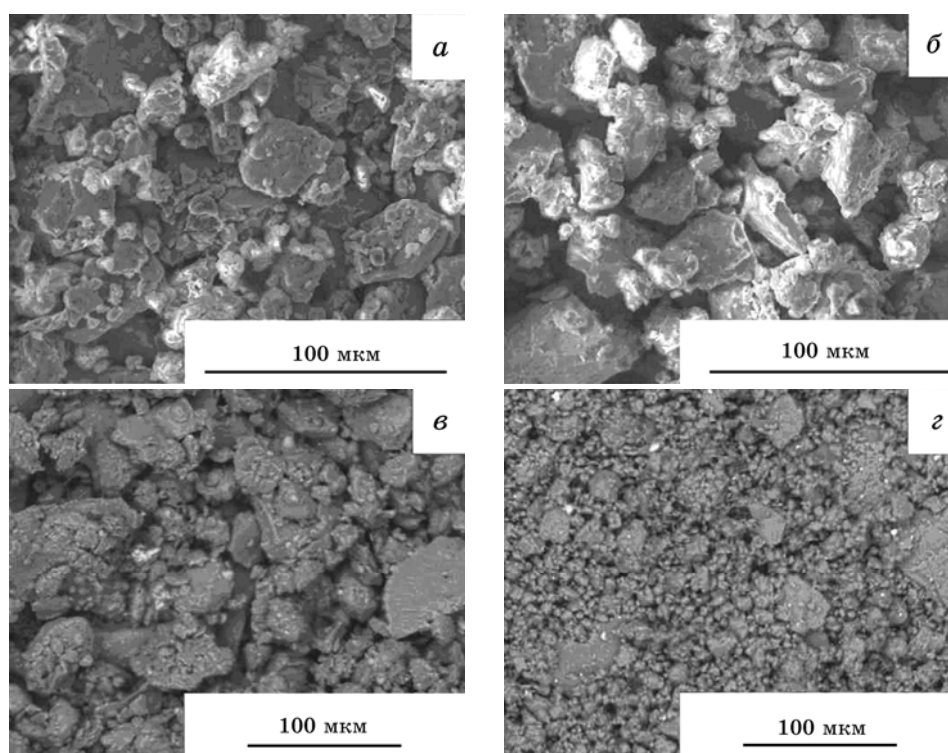


Рис. 2. Микрофотографии образцов после размолот в планетарной мельнице в течение 20 ч и наводороживания: *a* — 80% Mg-10% Ni-10% C; *б* — 70% Mg-20% Ni-10% C; *в* — 80% Mg-20% C; *г* — 80% Mg-20% УНМ.

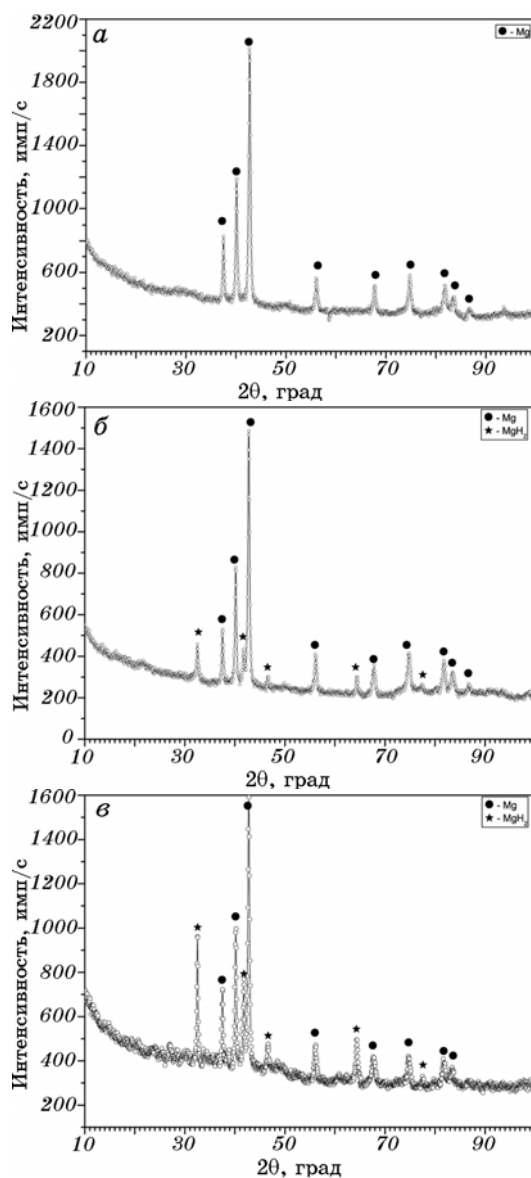


Рис. 3. Дифрактограммы порошка состава 80% Mg–20% С после помола в планетарной мельнице в течение 20 ч (а) и последующего насыщения водородом при 200°C (б) и 225°C (в) в течение 1 ч.

ченного размолот смеси порошков 80% Mg и 20% С зафиксированы исключительно линии, принадлежащие Mg. Не наблюдается образования других фаз, в частности карбидов магния.

Аналогичная картина имеет место на образце, полученном раз-

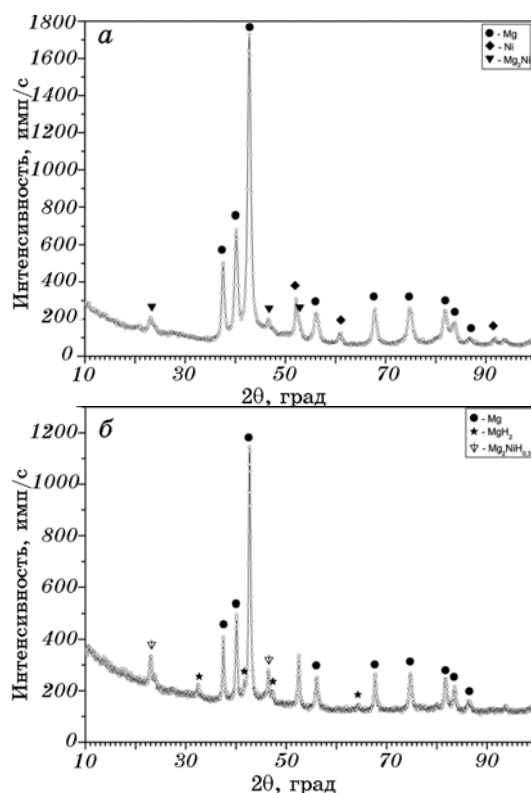


Рис. 4. Дифрактограмма порошка состава 80% Mg–10% Ni–10% C после помола в планетарной мельнице в течение 20 ч (*a*) и последующего насыщения водородом при 200°C в течение 1 ч (*б*).

молом смеси 80% Mg с 20% наночуглерода (рис. 5, *a*). При добавлении к магнию никеля и уменьшении количества углерода (образец состава 80% Mg–10% Ni–10% C) происходит образование небольшого количества Mg_2Ni , о чем свидетельствует дифрактограмма, приведенная на рис. 4, *a*, на которой присутствуют линии двух фаз — Mg и Mg_2Ni .

Дифрактограммы образцов, насыщенных водородом при разных температурах, приведены на рис. 3, *б, в*, 4, *б* и 5, *б*. В образце состава 80% Mg–20% C (рис. 3, *б*) после насыщения водородом наблюдается образование гидроксида MgH_2 . При насыщении водородом образца 80% Mg–10% Ni–10% C при температуре 200°C кроме гидроксида MgH_2 также образуется гидрид $Mg_2NiH_{0,3}$ (рис. 4, *б*).

Повышение температуры насыщения образца состава 80% Mg–20% C от 200 до 225°C приводит к увеличению количества гидроксида MgH_2 в образце (рис. 3, *в*). По методике [21] нами проведен количественный фазовый анализ образцов после насыщения водородом.

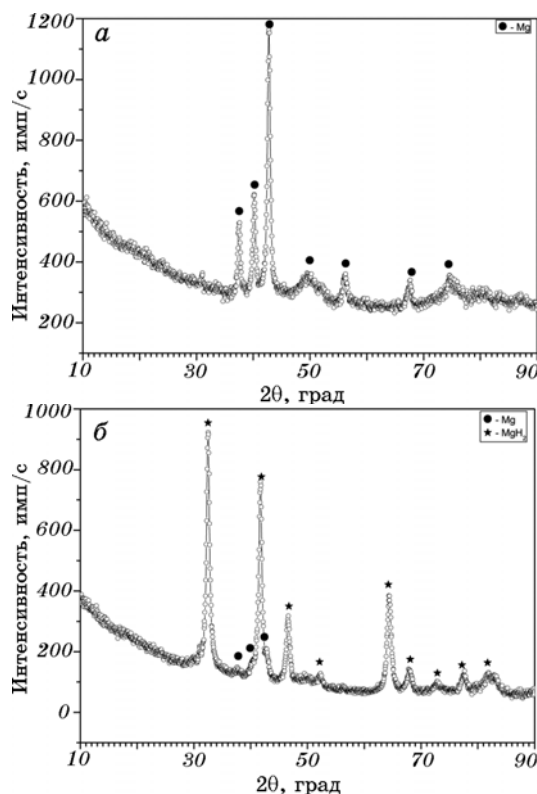


Рис. 5. Дифрактограмма порошка состава 80% Mg–20% УНМ после помола в планетарной мельнице в течение 20 ч (а) и последующего насыщения водородом при 180°C в течение 1 ч (б).

Расчеты показали, что в образце 80% Mg–20% С после насыщения при температуре 200°C количество гидрида MgH_2 составляет ~ 3,9%. Повышение температуры насыщения до 225°C при неизменных остальных условиях приводит к увеличению количества указанного гидрида приблизительно в 2,8 раза (до ~ 10,9%).

Дифрактограмма (рис. 5, б), полученная после насыщения водородом образца 80% Mg–20% УНМ, в котором графит был заменен нанюглеродом, кардинально отличается от всех описанных ранее. На ней присутствуют исключительно линии гидрида MgH_2 .

По методике [21] нами проведена оценка величины областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений в образцах в исходном состоянии (после помола), а также изменения тонкой структуры в процессе насыщения водородом. Результаты представлены в таблице. Из таблицы видно, что размер ОКР в образцах, в состав которых входили магний, никель и кристаллический графит, после насыщения водородом больше, чем в исходном состоянии, а уро-

Влияние условий получения образцов и температуры насыщения водородом на размер ОКР (D) и величину микронапряжений ϵ .

Состав образца, % по массе	Исходное состояние		Температура насыщения, °C			
			200		225	
	D , Å	ϵ , %	D , Å	ϵ , %	D , Å	ϵ , %
80% Mg– 20% C	280–330	0,004	300–320	0,004	320–380	0,0038
80% Mg– 20% УНМ	185–205	0,006	190–210*	0,006– 0,007*	–	–
80% Mg– 10% Ni– 10% C	180–220	0,006– 0,008	260–340	0,004	–	–

* В этом случае температура насыщения была не 200, а 180°C, и параметр ОКР отвечает не магнию, а гидриду магния MgH₂.

вень микроискажений, наоборот, меньше. Такой результат, наиболее вероятно, обусловлен релаксационными процессами, происходящими одновременно с наводороживанием. В образце, содержащем наноуглерод, — картина иная. В этом случае величина ОКР и уровень микроискажений практически не изменились. Если учесть, что в этом случае весь магний превратился в гидрид (см. выше), то такой результат, предположительно, обусловлен тем, что увеличение ОКР при насыщении водородом не успевает произойти, поскольку имеет место очень быстрый процесс образования гидрида, начинающийся при достаточно низкой температуре (см. п. 3.2).

3.2. Сорбционные свойства Mg–C- и Mg–Ni–C-наноконпозитов

На кинетических характеристиках наводороживания сплавов (рис. 6) показано изменение давления водорода от продолжительности насыщения образцов разного состава при разных температурах.

На рисунке 6, б и в приведены кинетические характеристики для образца 80% Mg–20% C. Скорость нагревания в опытах с этим материалом составляла, соответственно, $v_{\text{нг}} = 2,26$ град/мин и 2,34 град/мин. С целью изучения влияния температуры на скорость поглощения в первом опыте (рис. 6, б) насыщение проводили при 200°C, во втором (рис. 6, в) — при 225°C. Продолжительность насыщения в обоих случаях составляла 1 ч. В первом опыте достигнута максимальная концентрация водорода $c_{\text{H}} = 1,036\%$, во втором — $c_{\text{H}} = 1,815\%$. Характерным для обоих опытов является то, что формирование приповерхностного гидридного слоя начинается при одной и той же температуре — 104°C. Материал про-

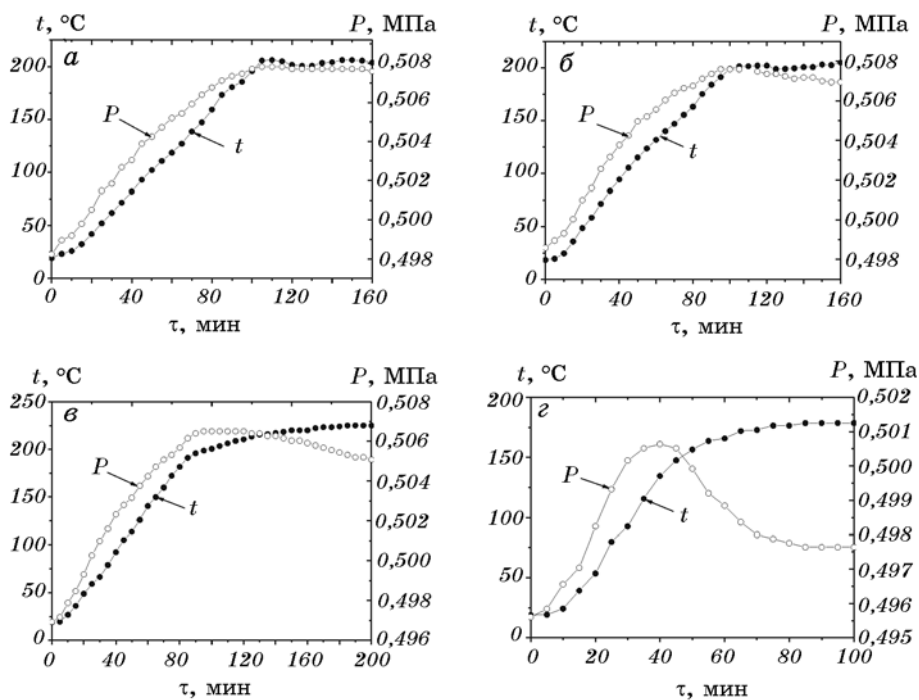


Рис. 6. Кинетические характеристики процесса наводороживания порошков в течение 1 ч после помола в планетарной мельнице в течение 20 ч: *a* — 80% Mg-10% Ni-10% С при 200°C; *б* — 80% Mg-20% С при 200°C; *в* — 80% Mg-20% С при 225°C; *з* — 80% Mg-20% УНМ при 180°C.

демонстрировал критическое влияние температуры на скорость поглощения: незначительное повышение температуры (на 25°C) резко изменило скорость поглощения — кривая $p = f(\tau)$ отклоняется вниз (рис. 6, *в*).

Образец состава 80% Mg-10% Ni-10% С не продемонстрировал резкого увеличения водородной емкости $c_H = 0,498\%$, но в нем, начиная от температуры 92°C, интенсивно формируется приповерхностный слой (кривая $p = f(\tau)$ заметно отклоняется вниз (рис. 6, *a*)). Изотермическая выдержка при температуре 200°C не способствовала усилению сорбции водорода.

Материал 80% Mg-20% УНМ, в котором графит заменен на нанотуглерод, демонстрирует резко отличающуюся от предыдущих картину (рис. 6, *з*). При изотермической выдержке в течение 1 ч при температуре 180°C образец поглотил около 5% водорода, что значительно превосходит содержание водорода во всех других образцах. Температура начала сорбции составляет для данного материала ~92°C. Приведенные количественные данные относительно содержания водорода согласуются с данными рентгено-

руктурного анализа, представленными в п. 3.1.

4. ВЫВОДЫ

1. Предложены новые композиции водородосорбирующих материалов с использованием углеродных наноматериалов, полученных электроразрядными методами. Установлено, что добавление к магнию углерода в наноструктурном состоянии при проведении механохимического синтеза приводит к улучшению кинетики поглощения водорода и снижению температурных режимов процесса сорбции. Обнаружено, что УНМ имеют преимущество по сравнению с добавками из кристаллического графита.
2. Проведены исследования фазового состава и структурного состояния (определено изменение размеров областей когерентного рассеяния и величины микронапряжений в процессе помола) продуктов механохимического синтеза магния с УНМ и никелем в различных средах — вакууме, водороде.
3. Обнаружено, что увеличение содержания никеля приводит к повышению температуры сорбции композитов на основе магния и кристаллического графита.
4. Установлено влияние температуры на процессы насыщения композитов на основе магния и углерода — повышение температуры приводит к увеличению количества сорбированного водорода.
5. Экспериментально показано, что магниевые-наночуглеродные композиты, полученные с помощью механоактивационного синтеза, поглощают 5% водорода, начиная с температуры $\sim 90^\circ\text{C}$.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. G. Liang, *J. Alloys Compd.*, **370**: 123 (2004).
2. G. Barkhordarian, T. Klassen, and R. Bormann, *J. Alloys Compd.*, **364**: 242 (2004).
3. F. Li, L. Jiang, J. Du et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 581 (2006).
4. Z. M. Wang, H.Y. Zhou, Z. F. Gu et al., *J. Alloys Compd.*, **381**: 234 (2004).
5. F. von Zeppelin, H. Reule, and M. Hirscher, *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 723 (2002).
6. Q. Li, Q. Lin, K.-C. Chou et al., *J. Mater. Res.*, **19**: 2871 (2004).
7. S. Dal Toè, S. Lo Russo, A. Maddalena et al., *Mater. Sci. Eng.*, **108**: 24 (2004).
8. J. Huot, J. F. Pelletier, G. Liang et al., *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 727 (2002).
9. M. Khrussanova, E. Grigorova, J.-L. Bobet et al., *J. Alloys Compd.*, **365**: 308 (2004).
10. F. J. Castro and J.-L. Bobet, *J. Alloys Compd.*, **366**: 338 (2004).
11. A. Gasiorowski, W. Iwasieczko, D. Skoryna et al., *J. Alloys Compd.*, **364**: 283 (2004).

12. H. Imamura, S. Tabata, N. Shigetomi et al., *J. Alloys Compd.*, **330–332**: 579 (2002).
13. D. Chen, L. Chen, S. Liu et al., *J. Alloys Compd.*, **372**: 231 (2004).
14. H. Imamura, M. Kusuhara, S. Minami et al., *Acta Mater.*, **51**: 6407 (2003).
15. A. Montone, J. Grbović, A. Bassetti et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 2088 (2006).
16. Л. З. Богуславський, Н. І. Кускова, В. О. Дюпін та ін., *Спосіб одержання фулеренів*. Патент України № 45181, МПКТ 7 С01В 31/02 від 12.06.2001. Бюл. № 7, 2004.
17. А. П. Шпак, А. О. Перекос, О. Д. Рудь та ін., *Спосіб одержання вуглецевих наноструктур*. Патент України № 6747, МКП С01В 31/00 від 12.11.2004. Бюл. № 5, 2005.
18. А. П. Шпак, А. Д. Рудь, А. Е. Перекос и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **27**, № 7: 977 (2005).
19. А. Д. Рудь, А. Е. Перекос, К. В. Чуистов и др., *Матер. 9-й Международ. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных материалов» (Севастополь, Крым, 5–11 сентября, 2005 г.)* (Киев: Изд-во АНЕИ: 2005), с. 390–391.
20. Г. Ф. Кобзенко, А. А. Школа, *Завод. лаб.*, **56**, № 7: 41 (1990).
21. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ: Учеб. пособие для вузов* (3-е изд. доп. и перераб.) (Москва: МИСиС: 1994).