ЦІЛЬОВА КОМПЛЕКСНА ПРОГРАМА НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ НАН УКРАЇНИ

Розвиток наукових засад отримання, зберігання та використання водню в системах автономного енергозабезпечення

Розробка фізико-хімічних принципів створення високоємних гідридоутворюючих матеріалів і їх використання в стаціонарних системах зберігання водню та в якості електродів для електрохімічних систем енергетичного спрямування

проект № 11-20

другий етап

Науковий керівник: акад. НАНУ Солонін Ю.М.
Виконавці : пров.н.с., к.т.н. Єршова О.Г., с.н.с., к.ф.-м.н. Добровольський В.Д.
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Грудень 2020

Метою досліджень на другому етапі робіт за проектом було:

встановити **ефект каталітичної добавки Ni у зниженні термічної стійкості та покращенні кінетики десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС (MgH_2 + 10 % ваг. Ni), що отримано реактивним (в середовищі водню) механічним помелом в високоенергетичному планетарному млині суміші порошків MgH_2 і Ni;**

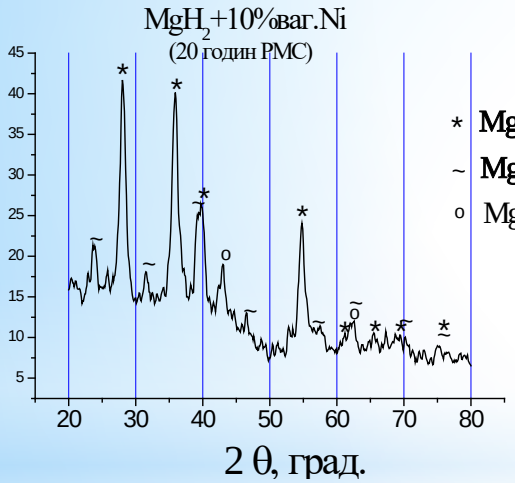
встановлений ефект порівняти **з таким у випадку механічного сплаву МС (Mg + 10 % ваг. Ni) (отриманого на попередньому етапі робіт за проектом) і визначити який із двох застосованих способів отримання МС забезпечує його найкращі воденьсорбційні та кінетичні характеристики.**

Задачі 2-го етапу:

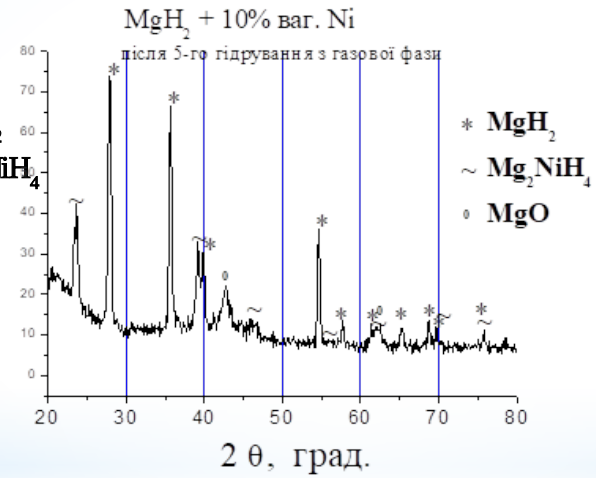
- отримати гідридну фазу MgH_2 механічного сплаву магнію реактивним помелом на протязі 20 годин суміші ***MgH_2 + 10 % ваг. Ni*** (а не суміші Mg + 10 % ваг. Ni);
- провести рентгенофазовий аналіз отриманого ***МС (MgH_2 + 10 % ваг. Ni);***
- дослідити методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії воденьсорбційні властивості, термічну стійкість гідридної фази MgH_2 механічного сплаву магнію з Ni після його синтезу методом РМС та перших циклів гідрування-дегідрування з газової фази;
- дослідити кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 ***МС (MgH_2 + 10 % ваг. Ni);***
- вивчити роль легуючого елементу Ni і способу отримання сплаву-нанокомпозиту ***МС(MgH_2 + 10 % ваг. Ni)*** в зниженні температури та покращенні кінетики розкладу його гідридної фази MgH_2. Провести порівняльний аналіз воденьсорбційних та кінетичних характеристик отриманих на першому і другому етапі робіт за проектом механічних сплавів ***МС (Mg + 10 % ваг. Ni)*** і ***МС (MgH_2 + 10 % ваг. Ni)*** і з двох застосованих способів отримання МС визначити той, що забезпечує кращі характеристики, які необхідні для практичного застосування в стаціонарних умовах розроблених МС: більшу водневу ємність, більш швидку кінетику і низьку температуру розкладу їх гідридної фази MgH_2.

Отримання гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС (MgH_2+10%ваг.Ni) і проведення його рентгенофазового аналізу

Механічний сплав МС1 (MgH_2+10% ваг.Ni) отримували методом реактивного механічного сплавлення (РМС) шляхом помелу суміші з порошку MgH_2 (який отримували прямим гідруванням з газової фази порошку металічного магнію на установці типу Сівертса) і порошку металічного Ni. Помел проводили в кульовому млині фірми "Retch"із сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,2 МПа, швидкість обертання 450 об./хв., час помелу 20 год.). Для порівняння в тих же умовах помелу отримано гідридну фазу MgH_2 без легуючого елементу Ni (механічний сплав МС2).



Дифракційна картина від зразку МС1 після його синтезу методом РМС



Дифракційна картина від зразку МС1 після гідрування з газової фази в 5-му циклі

Розмір кристалітів (d, nm) порошків МС після їх гідрування в 5-му циклі, визначений методом апроксимації.

Механічний сплав	Розмір кристалітів d, nm
МС1 (MgH_2+10ваг.% Ni)	30
МС(Mg + 10 ваг.%Ni)	22

$$D_{hkl} = 0{,}94 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos\theta$$

На дифракційному спектрі МС1 після РМС зареєстровано лінії, які належать гідридній фазі MgH_2 з тетрагональною структурою та гідридним фазам Mg_2NiH_4 і MgO. Визначені повнопрофільним методом Рітвельда параметри кристалічної гратки гідридної фази MgH_2 отриманого сплаву-композиту і об'єм V її елементарної комірки виявились рівними: a = 4,5280 Å; c = 3,0217 Å; V = 61,9530 Å^3.

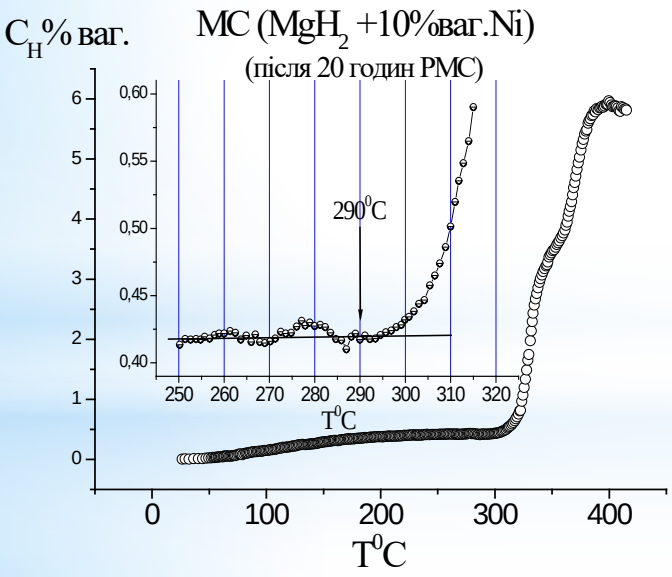
В результаті перших 5-ох циклів дегідрування / гідрування зміни у фазовому складі МС1 не відбулося, а параметри кристалічної гратки гідридної фази MgH_2 сплаву-композиту і об'єм V її елементарної комірки виявились рівними: a = 4,5154 Å; c = 3,0209 Å; V = 61,593 Å^3.

Дослідження методом ТДС воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 після його синтезу та перших циклів дегідрування - гідрування з газової фази.

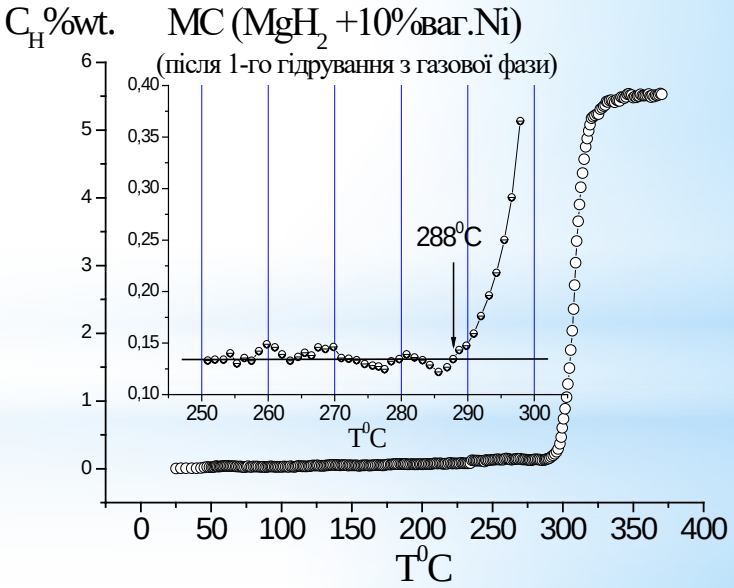
Дослідження проводили на установці оригінальної конструкції, яка дозволяє:

- **отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню при постійних тисках від 0,1 до 1,0 МПа,**
- **вимірювати об'єм десорбованого водню із заданою швидкістю в середовищі водню,**
- **проводити гідрування-дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до 1200 ^{0}C.**

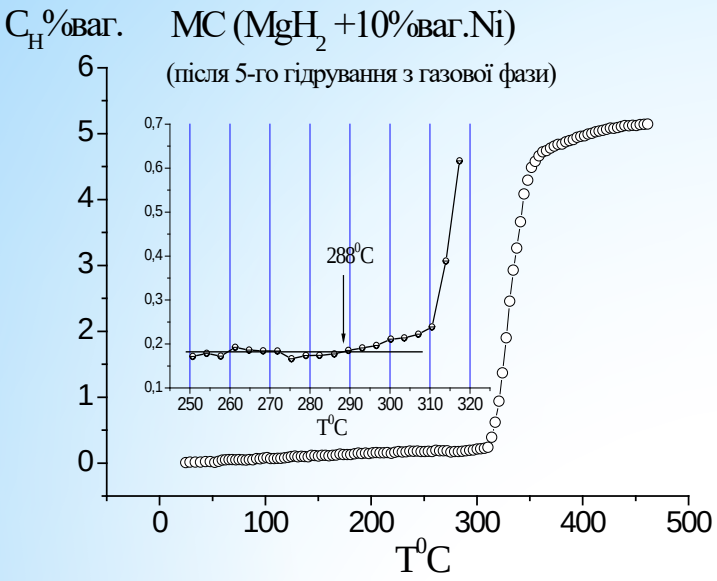
Маса всіх зразків МС складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв. Постійний тиск водню в реакторі складав 0,1 МПа.



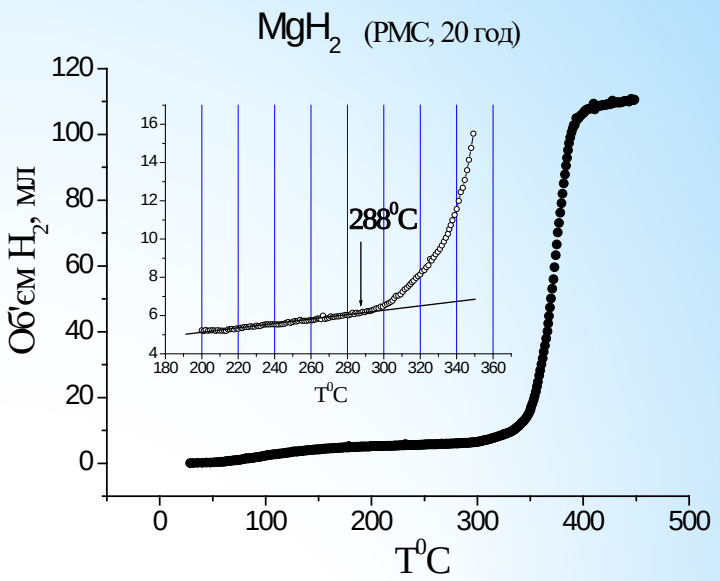
Ізобара десорбції водню із зразку МС1, що отримана після його синтезу методом РМС



Ізобара десорбції водню із зразку МС1, що отримана після його 1-го гідрування з газової фази



Ізобара десорбції водню із зразку МС1, що отримана після його 5-го гідрування з газової фази



Ізобара десорбції водню із зразку МС2 (без добавки Ni)

Температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС1 після її утворення методом РМС виявилась рівною 290 ^{0}C, а після прямого гідрування із газової фази - 288 ^{0}C в 1-му і в 5-му циклі дегідрування / гідрування.

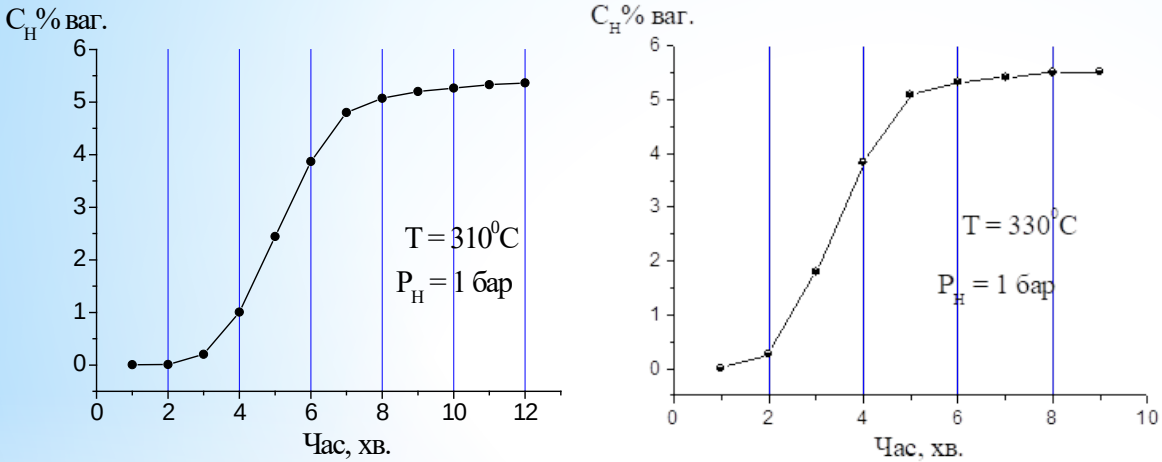
В результаті реактивного помелу суміші порошків MgH_2 + 10 % ваг. Ni на протязі 20 год. досягнуто водневої ємності 5,82 % ваг., а в результаті гідрування із газової фази - 5,5 % ваг. після 1-го та 5,1 % ваг. після 5-го циклу дегідрування / гідрування.

Циклічне гідрування МС1 із газової фази, не дивлячись на інші умови (температура, тиск водню), не привело до суттєвих змін характеру кривої десорбції і її положення в шкалі температур, що може свідчити про зворотність процесу дегідрування - гідрування отриманого механічного сплаву.

Механічний сплав-композит	Після РМС		Після ГГФ, 1 ц. гідр-ня		Після ГГФ, 5 ц. гідр-ня	
	T, ^{0}C	C_{H2}, %ваг	T, ^{0}C	C_{H2}, %ваг	T,^{0}C	C_{H2}, %ваг
МС1 (MgH_2 +10ваг.% Ni)	290	5,82	288	5,5	288	5,1
МС (Mg + 10ваг.% Ni)	295	6,1	295	5,94	288	5,6
МС2 (Mg без добавки Ni)	288	7,4	290	6,3	288	6,6

Дослідження кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1

Кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС1 після його гідрування із газової фази (400 ^{0}С, тиск водню в реакторі 5,0 МПа, охолодження зразку з піччю) досліджували ***в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 310 та 330 ^{0}С.***



Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фаз MgH_2 МС1, що отримані при температурах 310 і 330 ^{0}С і тиску водню в реакторі 0,1 МПа

Встановлено, що додавання до магнію 10 % ваг. Ni призводить до суттєвого покращення кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1, про що свідчить скорочення в 11 разів часу виділення з неї половини і всього водню при його тиску в реакторі 0,1 МПа і температурі 330 ^{0}С в порівнянні з гідридною фазою MgH_2 без легуючих елементів.

Найкращі воденьсорбційні та кінетичні характеристики забезпечує спосіб отримання МС (Mg + 10 ваг.% Ni) шляхом реактивного помелу суміші порошків Mg +10 % ваг. Ni. Час виділення всього водню скорочується в 16 разів в порівнянні з МС2 (Mg без добавки Ni)

Грудень 2020

Зразок	310 ^{0}С		330 ^{0}С	
	$\tau_{1/2}$	τ_f	$\tau_{1/2}$	τ_f
МС1 (MgH_2 +10ваг.% Ni)	3,4	10	2,5	7
МС (Mg+ 10ваг.%Ni)	2,2	7	1,6	5
МС2 (Mg без добавки Ni)	55	130	30	80

В И С Н О В К И

1. Методом реактивного механічного сплавлення синтезовано механічний сплав-нанокомпозит ***МС(MgH_2+10ваг. % Ni)***; з застосуванням термодесорбційної спектроскопії при постійному тиску водню 0,1МПа в реакторі досліджено воденьсорбційні характеристики, термічну стійкість та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого МС як зразу після його синтезу, так і після перших циклів гідрування-дегідрування із газової фази.

2. З аналізу отриманих ізобаричних кривих десорбції водню з гідридної фази MgH_2 синтезованого МС встановлено, що в результаті реактивного помелу суміші порошків ***MgH_2 + 10 % ваг. Ni*** на протязі 20 год. досягнуто водневої ємності 5,82 % ваг., в результаті гідрування із газової фази - 5,5 % ваг. після 1-го та 5,1 % ваг. після 5-го циклу гідрування / дегідрування. Температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС1 після її утворення методом РМС виявилась рівною 290 ^{0}С, а після прямого гідрування із газової фази - 288 ^{0}С в 1-му і в 5-му циклі гідрування / дегідрування. Помітної деградації воденьсорбційних влавстивостей в результаті перших 5 циклів гідрування / дегідрування МС1 не встановлено.

3. Встановлено, що додавання до магнію 10 % ваг. Ni призводить у випадку ***МС (MgH_2 + 10 ваг. % Ni)*** до скорочення в 11 разів часу виділення з його гідридної фази MgH_2 всього водню при його тиску в реакторі 0,1 МПа і температурі 330 ^{0}С в порівнянні з гідридною фазою MgH_2 без легуючих елементів.
У випадку ***МС (Mg+10 ваг.Ni)*** вищевказане скорочення часу виділення всього водню складає 16 разів.

4. Показано, що з двох застосованих способів отримання МС більш швидку кінетику процесу десорбції водню забезпечує спосіб отримання механічного сплаву-нанокомпозиту шляхом реактивного помелу суміші порошків ***Mg +10 % ваг. Ni*** завдяки меншому розміру зерен гідридної фази MgH_2, утвореної в результаті застосування саме цього способу.

5. Досліджено роль легуючого елементу Ni в покращенні кінетики розкладу гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів ***МС(Mg + 10 % ваг. Ni)*** і ***МС (MgH_2 + 10 % ваг. Ni).*** Показано, що найбільше покращення кінетики і збільшення швидкості десорбції водню з гідридної фази MgH_2 у випадку її легування Ni в порівнянні з легуванням Ti і Fe корелює з найбільшою спроможністю у атомів Ni (в порівнянні з атомами Ti і Fe) перешкоджати забрудненню поверхні часток гідридної фази MgH_2 каталітичними ядами, що здатні блокувати активні центри і перешкоджати дисоціативній хемосорбції молекулярного водню при гідруванні і його рекомбінації при дегідруванні сплаву.

ПУБЛІКАЦІЇ **2020 р.**

1. O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin **PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE** V. 21, N 1 (2020) p.167-175

2. О.Г. Ершова, В.Д.Добровольский, Ю.М. Солонин //**XX1 МІЖНАРОДНА НАУКОВО-ПРАКТИЧНА КОНФЕРЕНЦІЯ «ВІДНОВЛЮВАНА ЕНЕРГЕТИКА ТА ЕНЕРГОЕФЕКТИВНІСТЬ У XXI СТОЛІТТІ»** 14 – 15 ТРАВНЯ 2020 року. С. 243-247

3. О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, О. Ю. Коваль. // **Відновлювана енергетика** 2020; 4. – с. 7- 14.

4. O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin // **International Independent Scientific Journal**, 2020. – v.1 – N 20. – p. 35-45.

5. О.Г.Єршова, В.Д.Добровольський, Ю.М.Солонін. Механосинтез гідридоутворюючого сплаву Mg+10% ваг.Ni помелом суміші порошків MgH2 і Ni та дослідження його воденьсорбуючих властивостей, температури і кінетики розкладу // **Водень і паливні комірки в системах автономного енергозабезпечення**. Тез. доповід.- Київ: грудень 2020

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

Дякуємо за увагу

Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, NASU, 3 Krzhyzhanovsky str., 03142 Kyiv, Ukraine

Thank you for attention

Грудень 2020