

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
ПРОБЛЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ФИЦ ПХФ И МХ РАН)

На правах рукописи

Можжухин Сергей Александрович

**ВОДОРОД-АККУМУЛИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ МАГНИЯ
С Ni-ГРАФЕНОПОДОБНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Тарасов Б.П.

Черноголовка – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	13
1.1 Получение и свойства гидрида магния.....	13
1.1.1 Методы синтеза гидрида магния.....	13
1.1.2 Кристаллическая структура MgH_2	14
1.1.3 Механизм обратимой реакции взаимодействия Mg с водородом ...	16
1.1.4 Способы интенсификации взаимодействия в системе $Mg-H_2$	20
1.2 Механохимический синтез MgH_2 и его композитов	21
1.2.1 Механосинтез: активация магния помолом в среде водорода	21
1.2.2 Влияние углеродных добавок на гидрирование Mg	26
1.2.3 Влияние металлов и интерметаллидов на гидрирование Mg.....	31
1.2.4 Влияние металл-углеродных добавок на гидрирование Mg	35
1.2.5 Кинетика взаимодействия в системе $Mg-H_2$	39
1.3 Водород-генерирующие свойства Mg, MgH_2 и их композитов	41
1.4 Заключение	43
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Исходные материалы.....	46
2.2 Синтез ГПМ и Ni/ГПМ.....	46
2.3 Механосинтез MgH_2 и композитов	47
2.4 Установка для гидрирования магния и его композитов	49
2.5 Установка для проведения реакций MgH_2 с водой и растворами кислот	52
2.6 Методы характеристики композитов.....	54
ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	56
3.1 Синтез Ni/ГПМ.....	56
3.2 Влияние ГПМ и Ni/ГПМ на скорость механосинтеза MgH_2	60
3.3 Влияние ГПМ на гидрирование Mg и дегидрирование MgH_2	66
3.4 Синергетический эффект влияния Ni/ГПМ на гидрирование Mg ...	69
3.5 Водород-аккумулирующие композиты Mg с Ni/ГПМ.....	72
3.6 Энергии активации процесса дегидрирования композита $MgH_2+Ni/ГПМ$	79
3.7 Водород-генерирующие свойства композитов $MgH_2+ГПМ$ и $MgH_2+Ni/ГПМ$	81
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	86
ВЫВОДЫ	88
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	89

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Увеличение концентрации углекислого газа, приводящее к потеплению климата, обуславливает необходимость уменьшения сжигания углеводородов и перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике. В связи с этим все бóльшую актуальность приобретает водородная энергетика, где в качестве энергоносителя выступает водород. Одной из важнейших задач, от решения которой зависит масштабное развитие водородных технологий, является организация эффективного и безопасного способа хранения водорода. В этом отношении особое внимание уделяется металлогидриднему способу хранения связанного водорода. Для этого метода характерна не только высокая безопасность эксплуатации за счет снижения рабочего давления, но и значительно большее количество запасенного водорода на единицу объема системы хранения.

Одним из наиболее перспективных материалов-сорбентов водорода является магний, благодаря его низкой стоимости, высоким массовому (7.6 мас.%) и объемному ($0.11 \text{ г H}_2/1 \text{ см}^3$) содержаниям водорода в гидриде. Однако низкая скорость гидрирования магния и высокая температура дегидрирования MgH_2 (более 300°C) препятствуют его эксплуатации как водород-аккумулирующего материала.

Для активации реакции образования MgH_2 активно применяется метод механического воздействия на порошок магния в мельницах различной конструкции. Благодаря такой обработке получают частицы субмикронного размера с высокодефектной структурой, гораздо проще вступающие в реакцию гидридообразования в стационарных условиях (например, в автоклаве). Если проводить механообработку магния в атмосфере водорода, то удастся осуществить реакцию гидрирования при комнатной температуре (механосинтез). В отличие от пластичного магния, получаемый в процессе механосинтеза хрупкий MgH_2 измельчается до субмикронного размера

частиц, что увеличивает скорости реакций гидрирования и дегидрирования. Кроме того, механообработка – быстрый и качественный способ смешения различных твердых компонентов для получения композитных материалов.

Механообработка магния в атмосфере водорода с различными добавками (d-металлы, оксиды, соли, аллотропные формы углерода) ведет к значительному росту его реакционной способности. Наибольший положительный эффект достигается при введении углеродных добавок (графит, углеродные нанотрубки и нановолокна, графеноподобные материалы, металлоорганические каркасные структуры и т.д.) с наночастицами металлов (М/С). Помимо каталитического эффекта металл-углеродные добавки предотвращают спекание наночастиц Mg при температуре дегидрирования MgH_2 , улучшая циклическую стабильность композита $Mg/MgH_2 + M/C$. Дополнительным преимуществом от такого получения MgH_2 является возможность его использования как водород-генерирующего материала, способного при взаимодействии с водой (или растворами кислот) выдавать требуемое количество водорода. Из-за высокой теплоты образования (около -75 кДж/моль) гидрид магния является устойчивым соединением, поэтому его возможно хранить достаточно долго в герметичной упаковке и по необходимости отбирать для использования в специально разработанных устройствах по получению водорода. Использование MgH_2 в качестве водород-генерирующего материала может найти применение, например в отдаленных, труднодоступных местах для резервного источника питания на топливных элементах.

Среди углеродных добавок особого внимания заслуживает графеноподобный материал (ГПМ), представляющий собой стопки из нескольких искаженных графеновых листов. Протяженная 2D структура ГПМ способствует его равномерному распределению по поверхности мелких частиц, образующихся при помоле, тем самым предотвращая их агломерацию. Важным преимуществом ГПМ является способность его прекурсора – оксида

графита (ОГ) – образовывать водные суспензии. Это позволяет проводить нанесение солей металлов на углеродную поверхность с последующим их восстановлением до активных нанодисперсных частиц металлов.

Исходя из анализа имеющихся данных по модификации MgH_2 как водород-аккумулирующего материала можно заключить, что наиболее перспективным путем решения актуальной проблемы улучшения кинетики реакций образования и разложения MgH_2 является использование катализаторов на основе наночастиц переходного металла и наноструктурированного углерода.

Степень разработанности

Традиционным способом получения гидридов является проведение реакции гидрирования металлов и интерметаллидов в стационарных условиях, т.е. в автоклавах при высоких температурах и давлении водорода. Однако с конца XX – начала XXI века механохимический синтез стал одним из наиболее часто используемых методов получения гидридных материалов.

Развитие механохимического подхода, в частности к гидрированию магния в присутствии металлов-катализаторов и углеродных наноматериалов, связано с работами под руководством Е. Акиба (Япония) [1], J. Huot [2], В. Яртыся (Норвегия) и М. Лотоцкого (ЮАР) [3, 4]. В России работы такого направления ведутся группами под руководством С.Н. Клямкина (МГУ, Москва) [5], В.В. Болдырева и Е.Ю. Иванова (ИХТТМ СО РАН) [6, 7], А.М. Лидера и В.Н. Кудиярова (ТПУ, Томск) [8].

Таким образом, разработка метода, использующего катализаторы, нанесенные на углеродный материал, а также механохимического способа синтеза композита гидроксида магния с этими катализаторами являются актуальной задачей. Результаты, полученные в ходе такого исследования, позволят определить перспективность выбранного подхода для обратимого хранения водорода в связанном состоянии в виде гидроксида магния.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью работы являлась разработка водород-аккумулирующих композитов магния с никель-графеновыми материалами с высоким содержанием обратимо хранимого водорода.

Для достижения цели поставлены и решены **следующие задачи:**

1. Синтез композита никеля с ГПМ с регулируемой дисперсностью и с различным содержанием кластеров Ni, установление оптимальных методик.

2. Формирование композитов MgH_2 +ГПМ и MgH_2 +Ni/ГПМ, установление оптимальных методик, определение водород-аккумулирующих характеристик.

3. Определение кинетических характеристик абсорбции и десорбции водорода полученными композитами, выбор композитов с высокими скоростями обратимого гидрирования.

4. Выявление стабильности водород-аккумулирующих характеристик композитов MgH_2 +Ni/ГПМ при многократном повторении циклов гидрирования/дегидрирования, выбор наиболее перспективных составов композитов для обратимого хранения водорода.

5. Установление водород-генерирующих характеристик композитов при их взаимодействии с водой и растворами кислот.

Научная новизна полученных результатов:

1. Предложен оригинальный способ получения композитов Ni/ГПМ одновременным восстановлением Ni^{2+} и оксида графита; в композитах частицы Ni размером 5 нм равномерно распределены на поверхности ГПМ.

2. Получены новые водород-аккумулирующие композиты MgH_2 +Ni/ГПМ механохимической обработкой Mg и Ni/ГПМ в водородной среде; композиты Mg с Ni/ГПМ в 3–4 раза быстрее гидрируются с образованием MgH_2 +Ni/ГПМ; водород-аккумулирующие характеристики не ухудшаются при многократном повторении циклов сорбции/десорбции.

3. Установлено и объяснено синергетическое влияние Ni/ГПМ на процесс гидрирования магния в композите: частицы Ni катализируют процесс диссоциации молекул H_2 , ГПМ предотвращает спекание мелкодисперсных частиц и повышает теплообмен между частицами.

4. Разработаны и запатентованы составы $Mg/MgH_2+Ni/ГПМ$, способные обратимо хранить более 6.5 мас.% водорода; установлены оптимальные условия гидрирования (давление 1–10 атм, температура 250–300 °С) и дегидрирования (давление 1 атм, температура 300–350 °С).

5. Показана перспективность полученных композитов как высокоэффективных водород-генерирующих материалов.

Теоретическая и практическая значимость

Предложена модель каталитического действия Ni/ГПМ на процесс гидрирования магния. Показана эффективность ГПМ как носителя наноразмерных металлических катализаторов гидрирования магния. Разработан и обоснован метод формирования водород-аккумулирующих композитов магния с добавкой Ni/ГПМ. Доказано, что такие композитные материалы могут применяться для создания аккумуляторов водорода многократного действия либо использоваться в качестве водород-генерирующих материалов при их взаимодействии с растворами кислот.

Методология и методы исследования

Работа относится к области хранения водорода в виде гидрида магния. Синтез MgH_2 осуществлялся методом механохимической обработки порошка магния либо его смеси с углеродсодержащей добавкой в планетарно-шаровой мельнице под давлением водорода. Ключевой особенностью предложенного подхода являлись одновременный помол и гидрирование промышленного порошка магния, а также использование катализаторов – наноразмерных частиц металлов, нанесенных на углеродные наноструктуры. Эффективность

применяемой методики оценивалась по кинетическим данным, получаемым при измерении падения давления водорода в размольном термостатированном стакане в ходе механосинтеза гидрида магния. В качестве объекта сравнения использовался магний без добавок. Этот же подход был использован при проведении нескольких циклов гидрирования/дегидрирования в стационарных условиях в автоклаве при повышенных температурах (300–350 °С).

В работе применялись следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ); инфракрасная спектроскопия (ИКС); дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ (ДСК/ТГА); элементный анализ CHNS/O; рентгенофазовый анализ (РФА); определение удельной площади поверхности по методу БЭТ.

Для проведения механосинтеза композитов использовалась планетарно-шаровая мельница Pulverisette 6 (материал размольного стакана и шаров – сталь 12x18н9т). Устойчивость полученных композитов в нескольких циклах дегидрирования/гидрирования проверялась в волюмометрической установке. Все операции по разгрузке размольного стакана и автоклава проводились в атмосфере аргонового бокса (MBraun) с концентрацией O₂ и паров воды не более 10 ppm.

Паспорт научной специальности

Область исследования соответствует Специальности 1.4.4. Физическая химия: п.12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов; п.9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции; п.8. Динамика элементарного акта химических реакций. Механизмы реакции с участием активных частиц.

Положения, выносимые на защиту

1. Оригинальный метод нанесения наноразмерных частиц никеля на поверхности ГПМ путем одновременного восстановления оксида графита и соли никеля в токе водорода.
2. Установленный синергетический эффект добавок металл-графенового композита на процесс обратимого гидрирования магния: катализ диссоциации H_2 , предотвращение спекания частиц, интенсификация теплообменных процессов.
3. Запатентованный метод получения водород-аккумулирующего композита магния с Ni/ГПМ механохимической обработкой смеси в водородной среде.
4. Выявленная стабильность водород-аккумулирующих характеристик композитов $Mg+Ni/ГПМ$ при многократном проведении циклов гидрирования/дегидрирования и закономерности улучшения кинетики обратимого гидрирования с увеличением числа таких циклов.
5. Новые водород-генерирующие композиты $MgH_2+Ni/ГПМ$, позволяющие получить водород в больших количествах при реакции с водой или раствором лимонной кислоты.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов обеспечивается применением совокупности современных физико-химических методов исследования и сертифицированного оборудования. Новизна научных результатов подтверждается публикациями в высокорейтинговых рецензируемых журналах из списка ВАК. Новые изобретения и установки защищены патентами.

Апробации результатов

Основные положения диссертации, выводы и сделанные заключения прошли апробацию на российских и международных научных конференциях:

10 Международная конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Черноголовка, 2014); V Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2014); I, II и III российские конференции «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, 2015, 2017 и 2019); X Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Иваново, 2015); V и VI конференции с элементами научной школы для молодежи «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2015 и 2017); Научные конференции фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых (Иваново, 2015 и 2016); IX Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, 2016); XXVIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2016); II Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы адсорбции и катализа» (Плётс, 2017); Тринадцатая, шестнадцатая и семнадцатая российские конференции «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики» (Санкт-Петербург, 2017, 2021 и 2022); III Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Кострома, 2018); II Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Водород. Технологии. Будущее» (Томск, 2021); Научная конференция с международным участием и III Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные энерготехнологии с использованием металлгидридов» (Черноголовка, 2024); IV Всероссийская школа-семинар молодых ученых «Водородные и металлгидридные энерготехнологии» (Иваново, 2025).

Работа выполнена в рамках Государственного задания (№ 124013000692-4, № АААА-А19-119061890019-5), а также Мегагранта (Соглашение № 075-15-2022-1126) и госконтрактов (№ 14.740.11.1103, № 075-15-2024-654).

Публикации. По результатам работы опубликовано 11 статей в журналах из списка ВАК (из них 5 – в журналах Q1 и Q2), 1 глава в коллективной монографии, 2 статьи в сборнике, 20 тезисов докладов на международных и российских научных конференциях, получено 4 патента на изобретения.

Личный вклад автора. Автором были проанализированы и систематизированы литературные данные по тематике работы. Им лично экспериментально получены результаты по механосинтезу гидрида магния, по формированию и исследованию водород-аккумулирующих характеристик композитов Mg с Ni/ГПМ, по анализу кинетических и термодинамических данных процессов обратимого гидрирования, по определению химического и фазового состава продуктов гидрирования, по определению стабильности характеристик при многократном повторении циклов гидрирования/дегидрирования, по созданию композитных материалов для хранения водорода. Автором лично разработано устройство размольного стакана для проведения механосинтеза и сконструирована волюмометрическая установка для проведения обратимой реакции гидрирования. Анализ и обработка экспериментальных данных, а также установление механизма синергетического эффекта добавок Ni/ГПМ на процесс гидрирования магния проведены совместно с д.х.н. Тарасовым Б.П. и к.х.н. Лотоцким М.В. Совместно с к.х.н. Арбузовым А.А. проведен синтез ГПМ и композитов Ni/ГПМ с различным содержанием никеля. Данные ДСК получены инж. Блиновой Л.Н., дифрактограммы – к.х.н. Колесниковой А.М. и к.ф.-м.н. Шиловым Г.В., микрофотографии СЭМ – к.ф.-м.н. Дремовой Н.Н., элементный анализ выполнен инженерами Коршуновой Л.А. и Гусевой Г.В.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация

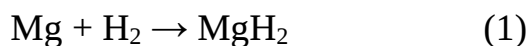
содержит 109 страниц, 8 таблиц, 33 рисунка, 172 наименования литературных источников.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Получение и свойства гидрида магния

1.1.1 Методы синтеза гидрида магния

В обычных условиях получение гидрида магния весьма трудоемко и сильно зависит от температуры и размера частиц исходного металла, а саму реакцию (1) не получается провести до конца. Соединение MgH_2 – соединение строго стехиометрическое. Для магния характерна узкая область образования твердого раствора водорода в металле: по данным [9] от 0.1 до 1 мас.% в диапазоне 440–560 °С.



Впервые гидрид магния был получен в 1912 году [10] разложением этилмагниййодида при 175 °С в вакууме. Позже, в работе [11], было рассмотрено более подробное применение магнийорганических соединений как прекурсора для получения магния или его гидрида. Этими же авторами был осуществлен первый синтез гидрида из элементов при давлении 200 атм, температуре 570 °С и с использованием MgJ_2 в качестве катализатора. Однако выход продукта не превышал 60 %.

Спустя 10 лет [12] была показана возможность проведения реакции гидрирования с выходом около 77 % в более мягких условиях: 15 атм и 370 °С. Следует отметить, что время проведения реакций, как и предыстория порошка магния не были указаны в этой статье. Применяя метод непрерывного механического измельчения в сочетании с добавкой йода (0.5–1 %) при 380–450 °С и давлении водорода до 100–200 атм, авторам [13] за 6 ч удалось получить MgH_2 чистотой 98 %. Такой подход позволял удалять образующийся плотный слой гидрида, препятствующего диффузии водорода в глубь частицы магния, тем самым обновляя поверхность непрореагировавшего металла. Необходимо отметить, что с развитием размольных систем отпала

необходимость применения столь жестких условий гидрирования, как в вышеуказанных работах.

Был также предложен [14] комбинированный подход, заключающийся в выдержке магния под давлением H_2 60 атм при 350 °С в течение 6 ч с дальнейшим помолом в атмосфере аргона и повторением выдержки при 380 °С и 45 атм водорода. При таких условиях авторам удалось получить гидрид, который по данным РФА не содержал рефлексов магния.

Гидрид магния, полученный из элементов, является относительно устойчивым по отношению к действию воздуха (не воспламеняется при контакте), что позволяет проводить быстрые операции с ним без использования герметичных боксов с инертной газовой атмосферой, но при этом легко образует оксидную пленку.

В работе [9] было проведено тщательное исследование превращения в системе $Mg-MgH_2$ и построена (рис. 1) диаграмма давление-состав-температура (Р-С-Т).

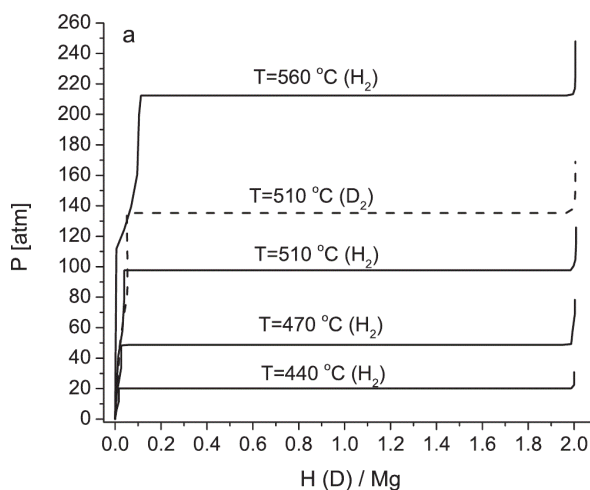


Рисунок 1 – Диаграмма Р-С-Т для системы $Mg-H_2$ [9]

1.1.2 Кристаллическая структура MgH_2

При давлениях, достижимых в лабораторных условиях (до нескольких тысяч атм), гидрид магния может существовать в двух полиморфных модификациях. α - MgH_2 , стабильный в условиях окружающей среды, имеет

тетрагональную структуру типа рутила TiO_2 и пространственную группу $P4_2/mnm$ (№ 136), параметры элементарной ячейки: $a = 0.45168$ нм, $c = 0.30205$ нм [15]. Этот гидрид при давлении более $4 \cdot 10^4$ атм начинает переходить в метастабильную, также устойчивую при нормальных условиях модификацию $\gamma\text{-MgH}_2$, которая кристаллизуется в орторомбической структуре типа $\alpha\text{-PbO}_2$ и имеет пространственную группу $Pbcn$ (№ 60) [16] с параметрами элементарной ячейки: $a = 4.5213$ нм, $b = 5.4382$ нм, $c = 4.9337$ нм (рис. 2).

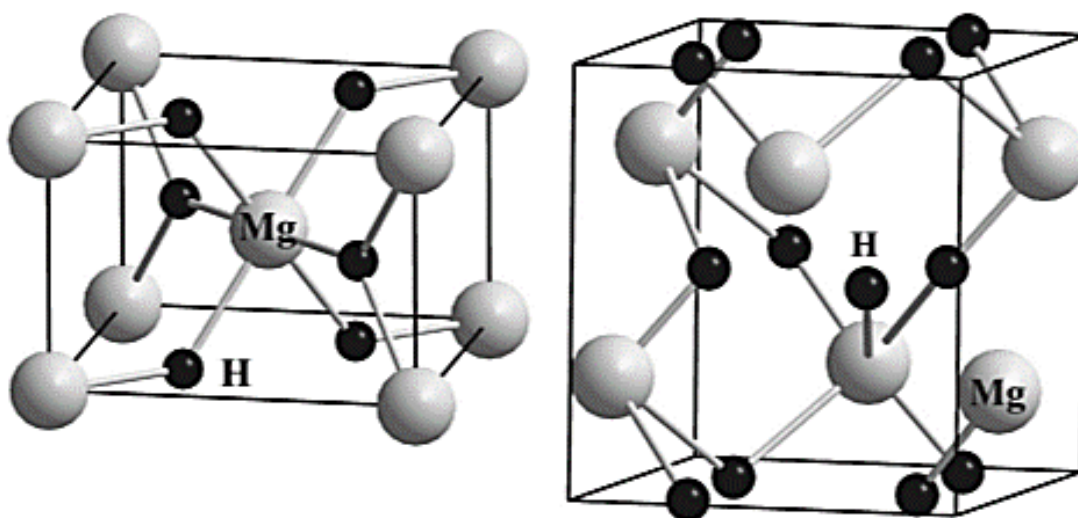


Рисунок 2 – Модели кристаллической структуры $\alpha\text{-MgH}_2$ (слева) и $\gamma\text{-MgH}_2$ (справа) [17]

Элементарная ячейка $\alpha\text{-MgH}_2$ включает 2 атома магния и 4 атома водорода, при этом атомы магния находятся в октаэдрическом окружении 6 атомов водорода. В диапазоне давлений до $10 \cdot 10^4$ атм происходит искажение октаэдрического окружения Mg с образованием $\gamma\text{-MgH}_2$.

Первое упоминание о γ -фазе появилось в работе [18] при обработке $\alpha\text{-MgH}_2$ высокой температурой 200°C и давлением $7 \cdot 10^4$ атм, однако осуществить полное превращение $\alpha\text{-MgH}_2 \rightarrow \gamma\text{-MgH}_2$ не удалось. Максимальный выход, который был достигнут авторами, составил 60–70 мас.%; обратная реакция полностью протекает при атмосферном давлении и 350°C . Было обнаружено, что при комнатной температуре фаза $\gamma\text{-MgH}_2$ устойчива на воздухе и не взаимодействует с водой.

1.1.3 Механизм реакции взаимодействия Mg с водородом

Гидрирование магния представляет собой гетерофазный процесс, включающий несколько последовательных этапов: (1) доставку молекулы водорода к поверхности магния, (2) физическую и химическую адсорбцию H_2 на поверхности с последующей диссоциацией молекул H_2 , (3) диффузию растворенного водорода в твердом теле, а также (4) формирование и рост гидридной фазы. На стадии (2) диссоциация H_2 может зависеть от морфологии, структуры поверхности и чистоты Mg. На стадию (3) влияние оказывает изменение в микроструктуре металла (размер зерен и их граница раздела), а такие дефекты, как дислокации и вакансии могут сказаться на стадии (4) [19]. Общая скорость реакции будет определяться скоростью самой медленной стадии [20].

Учитывая высокую скорость молекулы водорода в газовой фазе (несколько км/с), а также условия проведения обратимой реакции (1) в лабораторной практике, можно пренебречь рассмотрением первой стадии – транспорт H_2 к поверхности металла.

Авторы одной из ранних работ [21], используя гравиметрический метод измерения, установили двухстадийный механизм образования гидроксида. На первой стадии идет относительно быстрое образование MgH_2 на поверхности металла (т.е. процесс контролируется хемосорбцией), а на второй – после образования непрерывного плотного слоя гидроксида – реакция становится диффузионно-контролируемой и для частиц размером десятки микрон, достигнув $\alpha \geq 0.75$, останавливается.

Растворимость водорода в магнии не превышает 0.1 ат.% при типичных условиях насыщения: температуре порядка 300–350 °C и давлении около 10 атм [22]. Коэффициент диффузии водорода в магнии при 327 °C составляет около $5 \cdot 10^{-9}$ м²/с [23], что достаточно, чтобы за секунды насытить растворенным H частицу металла размером в десятки микрометров. Такая высокая подвижность водорода в сочетании с его низкой растворимостью

объясняет, почему абсорбированный водород быстро реагирует с магнием, образуя гидрид MgH_2 .

Подвижность водорода в гидриде значительно ниже, чем в металлической матрице, разница может достигать десяти порядков, как следует из теоретически рассчитанной модели [24]. В результате кинетика химической реакции, в основном, определяется диффузией водорода через сплошной слой гидрида, который формируется на поверхности магния.

Принятой моделью реакции гидрирования магния является образование на поверхности металла зародышей MgH_2 и их трехмерный рост. Начальный этап в абсорбции водорода зависит от эффективности хемосорбции молекулярного водорода на поверхности магния и характеризуется крайне высокой энергией (более 100 кДж/моль [25, 26]), необходимой для диссоциации H_2 . По мере развития реакции наступает лимитирующая стадия – диффузия водорода через слой гидрида. Авторы [23], используя метод ЯМР, определили коэффициент диффузии водорода через слой MgH_2 порядка $10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, что значительно меньше коэффициента диффузии через слой металла $10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ [27]. После того, как произойдет полное покрытие частицы магния гидридным слоем, начинается его рост в глубь частицы [28, 29].

В работе [30] была предложена модель, которая позволяет количественно связать время насыщения водородом сферической частицы с ее диаметром. Так, если для частиц размером около 100 нанометров время насыщения составляет несколько минут, то для частиц микронных размеров – до нескольких часов. Поэтому для сокращения времени реакции (иными словами – пути диффузии водорода) магний измельчают до мелкодисперсных порошков.

Механизм обратного процесса – дегидрирования MgH_2 – был подробно рассмотрен в работе [31]. Показано, что дегидрирование идет по механизму ядрообразования и роста зародышей, который условно можно разбить на три стадии (рис. 3). На первой стадии происходит быстрое ядрообразование

кристаллитов Mg с их одномерным ростом вглубь материала; на второй стадии – двумерный рост Mg и относительно быстрое выделение водорода из образца. После перекрытия растущих кристаллитов (третья стадия) фаза металла снова растет одномерно вплоть до конца реакции.

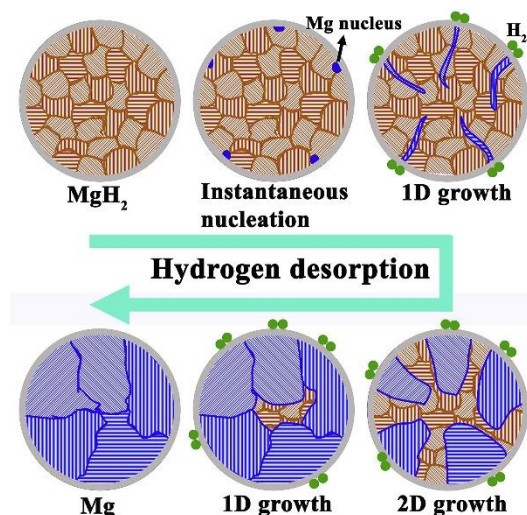


Рисунок 3 – Схема роста фазы Mg при дегидрировании MgH_2 [31]

В [32] отмечено, что отсутствие фазы Mg на поверхности частицы гидрида приводит к более высокой температуре начала его разложения из-за необходимости дополнительной энергии для образования фазы Mg. Как только на поверхности гидрида образуются зародыши Mg (по данным СЭМ), десорбция водорода резко возрастает.

Сложность в интерпретации кинетических зависимостей может возникнуть из-за размерного эффекта используемого материала. Применяя метод ПЭМ при нагреве *in situ* до 455 °C MgH_2 (диаметр частиц ~2 мкм), содержащего непрореагировавший Mg, авторы [33] показали, что дегидрирование начинается на гранях Mg. Наличие последнего, несмотря на продолжительный синтез гидрида (340 °C, 10 атм, 20 ч), авторы объясняют быстрым затуханием реакции из-за ничтожно малой диффузии водорода через слой гидрида. При изучении же тонких образцов (десятки нм) в этой работе предложена модель сжимающегося ядра, при котором на поверхности гидрида образуется сплошная фаза магния и растет в глубь образца.

При работе с магнием необходимо учитывать наличие оксидной пленки, моментально образующейся на поверхности при контакте с кислородом и способной повлиять на первый цикл гидрирования/дегидрирования. Сродство магния к кислороду настолько велико, что даже в атмосфере аргона идет образование оксидной аморфной пленки толщиной до несколько нанометров (т.е. рентгенопрозрачной), которую возможно достоверно обнаружить только методом РФЭС [34]. Эта пленка препятствует зародышеобразованию гидридной фазы, подавляет диффузию водорода в глубь металла.

Стандартный способ активации магния перед гидрированием – это высокотемпературная (не менее 400 °С) обработка в вакууме или атмосфере водорода, сопровождающаяся, по мнению авторов [35], образованием трещин в оксидном слое, через который происходит диффузия водорода к свежей поверхности металла. Но даже после такой интенсивной пробоподготовки для проведения гидрирования требуются температура 400 °С и давление 30–40 атм [36].

При исследовании системы магний–водород стоит учитывать еще ее характерную особенность – возможность спекания магния, которое происходит при многократной циклической сорбции и десорбции водорода при высоких температурах. Этот процесс сопровождается агломерацией частиц рабочего материала, что, в свою очередь, значительно снижает скорость реакции и может быть причиной неполного протекания реакции гидрирования [37].

Таким образом (несмотря на разнообразные экспериментальные условия и различные типы изучаемых материалов и их морфологии), можно считать, что лимитирующими стадиями являются процессы зародышеобразования и их роста, контролируемые диффузией водорода через слой MgH_2 для гидрирования, а для дегидрирования – также и реакции на поверхности материала. В работе [38] предложили следующие значения энергии активации E_a : 90 и 160 кДж/моль для гидрирования и дегидрирования соответственно.

1.1.4 Способы интенсификации взаимодействия в системе Mg–H₂

Можно выделить два основных способа увеличения скоростей гидрирования и дегидрирования в системе Mg–H₂: а) обработка исходного магния с получением новой структуры и б) уменьшение размеров частиц, образование дефектов в структуре металла [39].

Первый способ включает выплавку с легирующими элементами с получением новых соединений на основе магния, например, интерметаллида Mg₂Ni, обладающего приемлемой скоростью взаимодействия с водородом, а также более низкой температурой разложения гидрида (1 атм H₂ при 255 °С) [40]. Но подобный подход значительно снижает массовую емкость материала из-за добавок элементов, не поглощающих водород.

Второй способ предполагает значительное уменьшение размеров частиц магния, изменение морфологии поверхности и структуры материала для увеличения его реакционных свойств. К примеру, равноканальное угловое прессование (рис. 4а) сплавов Mg, заключающееся в продавливании заготовки через каналы равного сечения [41, 42], или метод кручения под высоким давлением (рис. 4б), цель которого – получить микроструктуру материала, подвергая его интенсивной пластической деформации и деформации кручения [43, 44].

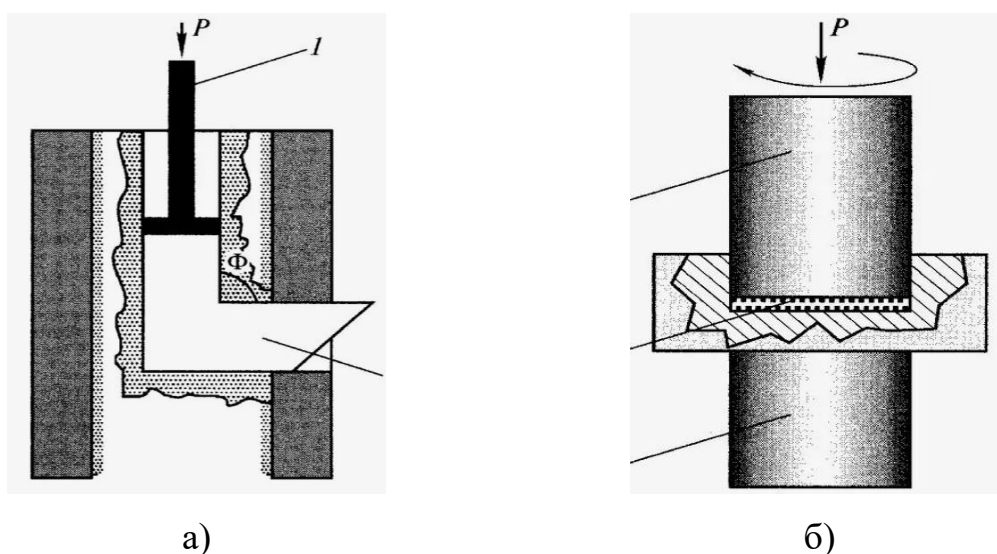


Рисунок 4 – Схематичное изображение методов а) равноканального углового прессования; б) кручения под высоким давлением [44]

Но основной недостаток указанных подходов – это проблема масштабирования. Поэтому для сохранения высокой емкости по водороду и возможности переноса методики от лабораторного синтеза к промышленному производству более предпочтительным выглядит механохимическая обработка материала.

1.2 Механохимический синтез MgH_2 и его композитов

1.2.1 Механосинтез: активация магния помолем в среде водорода

Термин «механохимия» впервые был употреблен Оствальдом при рассмотрении способов стимулирования химических реакций. Хотя данный термин относится к химическим реакциям с реагентами во всех агрегатных состояниях, однако чаще всего его используют при исследовании твердофазных процессов, а также реакций, инициируемых механическим воздействием, или процессов с участием реагентов, подвергнутых предварительной механохимической обработке [45]. По Ребиндеру «цель механохимии состоит в использовании или предотвращении тех химических реакций, которые вызываются или ускоряются механической активацией» [46]. Механическая активация (или механохимическая обработка, механообработка) твердых тел заключается в создании долгоживущих и короткоживущих нарушений атомной структуры с целью изменения реакционной способности [47]. Первый тип нарушений приводит к тому, что механическая энергия может быть усвоена твердым телом в виде новой поверхности, линейных и точечных дефектов. Второй тип характеризуется появлением колебательных и электронных возбуждений, ионизированных состояний и т.п. Такая обработка материала позволяет провести изменение структуры твердого тела, ускорение процессов диффузии при пластической деформации, образование активных центров на свежей поверхности, возникновение импульсов высоких локальных температур и давлений [48, 49].

Для эффективной механической активации твердых тел необходимо прикладывать энергии с большой плотностью в рабочем пространстве. Такое требование является одним из ключевых, предъявляемых к измельчительным аппаратам. Механохимическая обработка материалов осуществляется в высокоэнергетических мельницах различной конструкции: планетарно-шаровые, вибрационные, истирающие и пр.

Планетарно-шаровые мельницы (рис. 5а) являются наиболее часто используемыми лабораторными мельницами и применяются для истирания, измельчения, холодного сплавления.

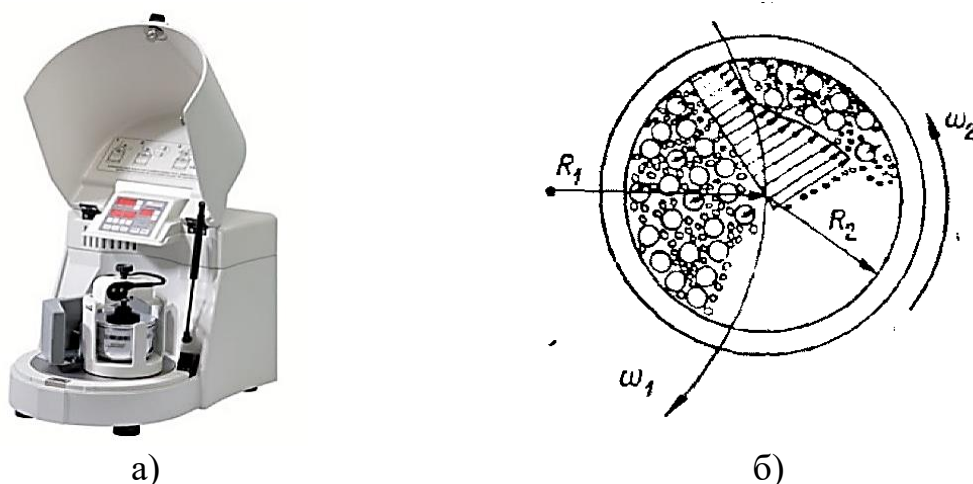


Рисунок 5 – а) общий вид планетарно-шаровой мельницы; б) схематическое изображение помола в планетарно-шаровой мельнице [49]

В этом типе мельниц измельчающие тела обладают значительно высокой энергией, а возникающее центробежное ускорение (рис. 5б) достигает 200–600 м/с² [50]. Силы, вызванные вращением опорного диска и независимым от него вращением размольного стакана, действуют на измельчаемую загрузку (порошок) через ускоряемые шарики. При этом данная технология является коммерциализируемой, и для таких планетарно-шаровых мельниц, характеризующихся скоростью вращения диска до 600–1100 об/мин, доступны емкости с различной вместимостью (12–5000 мл) и шариками разного диаметра (5–40 мм), изготовленными из различных материалов.

Одним из результатов механической обработки является пластическая деформация материала в условиях, фиксирующих его метастабильное

состояние. Полученные таким образом метастабильные фазы могут обладать необычными физико-химическими свойствами и повышенной реакционной способностью, в том числе и по отношению к водороду [51]. В этом заключается отличие механообработки от измельчения. Цель последнего – это получение лишь максимальной поверхности порошка при минимальных затратах энергии.

Механическая активация металлического магния представляет собой сложную задачу, обусловленную его высокой пластичностью и склонностью к агломерации дисперсного порошка. В условиях кратковременного помола (менее 1 ч) наблюдается лишь частичное разрушение поверхностной оксидной пленки, что проявляется в значительном индукционном периоде при последующем гидрировании в автоклаве. Значительное повышение эффективности обработки достигается только при увеличении продолжительности помола до нескольких часов, что позволяет более эффективно разрушить оксидную пленку и создать необходимую активную поверхность для последующих химических реакций [52].

Представляет интерес возможность синтеза MgH_2 из элементов (механосинтез, реактивный помол) при комнатной температуре за небольшой промежуток времени, тогда как в стационарных условиях необходимы жесткие условия: многочасовой нагрев более $350\text{ }^{\circ}C$ и давление не менее 10 атм [53]. Полученный механосинтезом гидрид имеет наноразмерные кристаллиты, что способствует быстрому выделению и последующему поглощению водорода.

Механосинтез по сравнению с обычным помолом обеспечивает ряд преимуществ. Во-первых, в ходе самого процесса идет не только измельчение материала, но и формирование центров зародышеобразования гидридной фазы. Во-вторых, из-за механического истирания не образуется сплошной слой MgH_2 , тем самым устраняется лимитирующая стадия гидрирования – диффузия водорода через слой продукта, что и было продемонстрировано в

[13]. В-третьих, получаемый в ходе механосинтеза гидрид магния – вещество более хрупкое, что повышает эффективность измельчения.

Преимущества механосинтеза гидрида магния продемонстрировали в работе [54], где MgH_2 был получен за 24 ч при давлении водорода 2.4 атм в вертикальной мельнице.

В работе [55] из Mg (≈ 44 мкм) был синтезирован гидрид магния за 8 ч при давлении водорода 90 атм. Благодаря встроенной термопаре авторы измерили повышение температуры с комнатной до 40 °C только за счет рассеяния кинетической энергии шаров. Отмечено совершенно незначительное влияние добавки Ni (≈ 152 мкм) на скорость синтеза MgH_2 в тех же условиях, а снижение давления водорода (90, 40, 10 атм) ведет к снижению скорости гидрирования магния. Интересен результат, согласно которому синтез MgH_2 при 40 атм и 1 ат.% Ni идет медленнее, чем синтез MgH_2 без добавок, но при 90 атм. В начале механохимического синтеза присутствует инкубационный период, объясняемый необходимостью накопления дефектов и стачиванием оксидной пленки.

Анализ ПЭМ [56] MgH_2 , полученного многочасовым механосинтезом (250 ч), показал равномерное распределение намотой стали Fe+Cr (2.3 мас.%) по всей матрице гидрида магния с некоторым увеличением концентрации Fe+Cr на катализаторе TiC. Синтезированная система проявила значительную устойчивость в 697 циклах гидрирования/дегидрирования и показала емкость в 5.5 мас.% H_2 , достигаемую за 10 мин при 275 °C. Бóльшая скорость разложения молотого MgH_2 по сравнению с исходным объясняется авторами высокой мобильностью H вдоль границ двойниковых структур, образующихся при помоле.

Интересным оказались результаты ряда работ, в которых в качестве активатора использовалась небольшая добавка самого гидрида магния. После помола смеси Mg- MgH_2 почти полностью исчезает инкубационный период при проведении последующего гидрирования при 350 °C и 20 атм H_2 , а также

значительно увеличивается количество поглощенного водорода за 13 ч: с 2.5 (без добавки гидрида) до 6.2 мас.% H [57]. Подобный подход, но с последующей выдержкой помолотой смеси Mg-MgH₂ при нагреве под вакуумом, а затем под водородом (от 15 до 45 атм) [58], также способствовал получению материала, обладающего более быстрой кинетикой гидрирования/дегидрирования. Но, как и следовало ожидать, циклическая устойчивость таких образцов достаточно мала: за 10 циклов емкость падает примерно на 15%.

Обработывая гидрид магния в высокоэнергетических мельницах (или проводя его синтез под давлением водорода), удастся получить смесь из α - и γ -MgH₂ при комнатной температуре. Наличие γ -фазы дестабилизирует гидрид, способствуя снижению температуры начала дегидрирования [59]. Однако, судя по данным [60], для получения значимого количества этой фазы нужно использовать мельницы, в которых хотя бы часть энергии от шаров передается ударом, а не только истиранием. В противном случае, даже после 100-часовой обработки в продуктах реакции будет смесь Mg и α -MgH₂. Очевидно, что проведение активации гидрида в атмосфере воздуха приведет к полному окислению материала до оксида, но, как показали авторы [61], непродолжительная (не более 1 ч) активация гидрида магния в воздушной атмосфере может способствовать увеличению скорости реакций гидрирования и дегидрирования, а потеря в емкости по водороду (из-за появления MgO) будет незначительна. При этом применение добавок оксида магния в ходе помола MgH₂, как следует из ряда работ [62, 63], способствуя более глубокому измельчению, положительно сказывается на кинетических характеристиках полученных материалов.

Однако изменений в структуре вещества (дислокации, напряжения, наноструктурирование и т.п.) для интенсификации взаимодействия в системе Mg-H₂ недостаточно, в связи с чем ведется активный поиск материалов (в том числе катализаторов), добавляемых к магнию в процессе его механосинтеза.

Этот широкий спектр различных типов металлов и их соединений включает углеродные материалы, металлы и интерметаллиды, а также соединения переходных металлов (оксиды, галогениды, гидриды, карбиды, нитриды и фториды) [3]. Некоторые из этих добавок демонстрируют выдающуюся каталитическую активность в процессе обратимого гидрирования, что способствует снижению температуры начала реакций. Каталитический эффект определяется несколькими критически важными факторами: типом добавок; размером и распределением катализаторов по поверхности материала, что непосредственно связано с пробоподготовкой; структурной стабильностью катализатора в условиях циклического гидрирования и дегидрирования [64].

1.2.2 Влияние углеродных добавок на гидрирование Mg

Наличие протяженных структур в водород-сорбционном материале помогает предотвратить его спекание в ходе высокотемпературного циклирования, а также сохранить дисперсность порошков, что особо важно в химии наноматериалов, склонных к коагуляции. Так как одним из подходов интенсификации обратимого процесса гидрирования магния является получение наноразмерных частиц, то множество работ было посвящено композитам MgH_2 с органическими полимерами [65, 66, 67]. Однако из-за необходимости введения большого количества полимера для сохранения размеров магния емкость по водороду может значительно снизиться (почти в 2 раза), также отмечается ухудшение кинетических свойств таких материалов.

Особое внимание в этом отношении в настоящее время уделяется углеродным структурам, таким как углеродные нанотрубки, волокна, графен, ГПМ, благодаря их небольшому весу, возможности модификации, теплопроводности и химической стабильности [68, 69].

Добавка углеродного материала помогает значительно снизить время реакций гидрирования и дегидрирования. Так, авторы [70] проводили

исследование с добавкой к магнию 10 мас.% графита и за 50 ч помола (5 атм, 196 об/мин) получили гидрид магния. Они предположили, что в процессе помола графит помогает избежать спекания магниевых частиц и поэтому способствует уменьшению их размера, что приводит к более эффективному процессу гидрирования. Эффективность системы MgH_2 /графит подтверждена и в стационарных условиях, где авторы [71] установили повышение скорости повторного гидрирования композита и указали на влияние дозы механохимического воздействия, приводящей сначала к увеличению химической активности композита, а при дальнейшем ее повышении – к небольшому ухудшению из-за агломерации частиц.

В ряде работ был обнаружен эффект и от добавок промышленно выпускаемого материала – углеродной сажи. Быстрая кинетика реакции разложения и приемлемая устойчивость в циклировании была показана для композита MgH_2 с 25 мас.% сажи [72]. Но приготовленные «сухим» методом композиты, в отличие от помола в среде гептана, показали лучшие кинетические характеристики по данным ДСК и циклическую устойчивость. Данный результат авторы объясняют лучшим контактом между Mg и сажой в процессе помола и защитой поверхности магния этой углеродной добавкой. В [73] молотый магний с сажой показал заметное преимущество перед графеном и графитом и в скоростях поглощения/выделения, и в общем количестве запаасаемого водорода. Эффект от совместного использования графена и антрацита отмечен в [74], где показано уменьшение E_a со 112 до 94 кДж/моль и сохранение 90 % емкости после 20 циклов гидрирования/дегидрирования.

Показано [75] увеличение устойчивости композита MgH_2 с добавкой 5 мас.% одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) к циклам гидрирования/дегидрирования по сравнению с чистым MgH_2 , достигаемой за счет незначительной агломерации (по данным ПЭМ) частиц Mg, благодаря действию углеродной добавки: время для десорбции 4 мас.% H_2 из чистого MgH_2 увеличивается в 4 раза для 10-го цикла, тогда как для композита – в 2

раза за 35 циклов. Из других работ также следует высокая активность нанотрубок в гидрировании магния [76, 77], но эта оценка может быть завышена из-за наличия остатков металлической фазы, на которой эти нанотрубки были выращены [78].

Однако при работе с углеродными материалами довольно точно необходимо подбирать условия помола. Была проведена оценка [79] энергии активации E_a для композитов MgH_2 с многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ), полученных с разным временем помола. При увеличении последнего E_a увеличивается и составляет для 1, 2, 4 и 8 ч соответственно 110, 150, 180 и 200 кДж/моль. Данное явление авторы объясняют постепенным разрушением структуры МУНТ (по данным КР-спектроскопии), вызванным увеличением времени помола, что подтверждается в работе [80], где MgH_2 обрабатывался с ОУНТ в течение 10 ч (400 об/мин) без значительного улучшения кинетики реакции десорбции, а также в [8], где была показана деструкция нанотрубок при высоких дозах воздействия и продолжительном помоле. Неоднозначное влияние МУНТ показали авторы [81], где данная добавка имеет положительное влияние только на процесс сорбции, по-видимому, способствуя диффузии водорода в материале.

Графеноподобный материал (ГПМ) – это перспективный носитель катализаторов. Он представляет собой искаженные 2D листы графена, сложенные в небольшие стопки. Интерес к ГПМ вызван благодаря значительно более легким методикам получения по сравнению с графеном, а его прекурсор – оксид графита – имеет такие преимущества, как: устойчивость, способность образовывать водные суспензии, наличие разнообразных кислородсодержащих групп (которые можно дополнительно функционализировать), относительная простота восстановления до ГПМ без разрушения до конечных продуктов (CO , CO_2 , H_2O).

Графеноподобные структуры получают восстановлением оксида графита с использованием высоких температур [82, 83], ультрафиолетового излучения [84], а также действием химических восстановителей [85]. Восстановленный оксид графита не является идеальной 2D-размерной графеновой структурой: он содержит некоторое количество кислорода (степень восстановления характеризуется атомным соотношением C/O), имеет много дефектов. При оптимизированном термическом восстановлении функциональные группы в оксиде графита могут быть успешно удалены, в результате чего образуется ГПМ с низким содержанием дефектов и значительно улучшенной кристаллической структурой. Такие методы термического восстановления более эффективны и безопасны для окружающей среды, чем традиционные химические методы [86].

В случае, когда при термовосстановлении оксида графита используют его смесь с другими соединениями, то удастся получить нанесенные на ГПМ мелкодисперсные (вплоть до единиц нанометров) равномерно распределенные материалы. Например, в [87] таким образом был получен катализатор Pd/ГПМ, показавший высокую эффективность в гидрировании нитросоединений и непредельных углеводородов, а авторами [88] подтверждено равномерное распределение частиц металла по поверхности ГПМ и их крайне высокая активность.

В работах [89, 90, 91] показана эффективность действия ГПМ на процесс размола MgH_2 . Так, гидрид магния без добавок по истечении 20 ч помола имел площадь удельной поверхности ($S_{уд}$) $7.2 \text{ м}^2/\text{г}$. При помоле с 5 мас.% ГПМ площадь увеличилась до $28.1 \text{ м}^2/\text{г}$. Также показано значительное увеличение скорости реакции сорбции водорода: за 60 мин композит Mg с ГПМ поглощает более 6 мас.% H при 200°C , а чистый магний – только 2 мас.%. Авторы объясняют это тем, что благодаря ГПМ увеличивается $S_{уд}$. Также в [91] показана устойчивость композита Mg/ГПМ в 6 циклах сорбции/десорбции. Метод КР-спектроскопии показал, что даже после столь продолжительной

обработки композита (20 ч), ГПМ все еще сохраняет свою структуру и не аморфизуется. Подтверждение устойчивости получено и в [92], где синтезированный механохимически MgH_2 (с добавками Y и Al и смешанный с ГПМ) после 50 циклов сохранил 84 % от своей первоначальной емкости, тогда как MgH_2 без добавок – только 57 %. Благодаря возможности модифицирования ГПМ авторы [93] показали хорошую устойчивость композита MgH_2 с флюорографеном (производное от фторированного графита) к нескольким циклам сорбции и десорбции. В статье [94] ГПМ, благодаря своей высокой удельной поверхности, использовался как подложка для «мокрого синтеза» гидрида магния из дибутилмагния. Данный материал показал не только хорошую устойчивость при циклировании, но и возможность полного гидрирования при 50 °C за 60 мин, однако его водородоемкость сократилась до 70 % от емкости исходного гидрида магния. Материал, полученный похожим методом в [95], также показал быструю кинетику лишь с незначительным уменьшением емкости в 4 циклах. Всестороннее исследование углеродных добавок, проведенное в рамках одной работы [96], подтвердило их положительное влияние на обратимую реакцию гидрирования магния с уменьшением E_a на 10–40 % относительно чистого MgH_2 , а также сохранение емкости в 3 циклах.

Эти работы подтверждают свойство ГПМ предотвращать быстрое спекание частиц магния даже нанометрового диапазона. Однако механизмы каталитического действия углеродных материалов на взаимодействие водорода с Mg остаются малоизученными. Один из возможных механизмов – это эффект спилловера, сводящий все их действие к путям переноса диссоциированных атомов водорода. Другое объяснение заключается в образовании границы раздела между углеродным наноматериалом и магнием, повышающей вероятность ядрообразования гидридной фазы [97].

1.2.3 Влияние металлов и интерметаллидов на гидрирование Mg

Для увеличения скорости реакции гидрирования магния принято использовать катализаторы диссоциации молекулы водорода. Наиболее эффективный катализатор должен показывать не слишком высокую энергию адсорбции водорода (для быстрого удаления активированной частицы с поверхности) и не слишком низкую (для быстрой адсорбции частицы на поверхности катализатора) [98].

Для более конкретного случая поведения водорода на поверхности магния были проведены расчеты энергетических барьеров для диссоциации и диффузии водорода [99, 100], согласно которым одним из наиболее эффективных катализаторов этого процесса является Ni. Однако выше представленные закономерности не являются абсолютными, но могут быть ориентиром в поиске подходящего катализатора.

Изучая влияние добавки $ZrFe_2$ [101] авторы показали преимущество прогидрированного интерметаллида в процессе сорбции водорода магнием. За счет большей хрупкости гидрид $ZrFe_2H_x$ в процессе помола измельчается (до размеров порядка 100 нм) и равномернее распределяется по поверхности MgH_2 . Энергия активации сорбции для $Mg+5\text{мас.}\% ZrFe_2H_x$ составила 61.4 кДж/моль ($E_a(MgH_2) = 92$ кДж/моль). Подтверждение измельчения этого гидрида было представлено в [102], где синтезированный наноразмерный $ZrFe_2$ смешивался в мельнице с MgH_2 , в ходе чего распадался на ультрадисперсные ZrH_2 и Fe.

Феррованадий – экономичная замена дорогого ванадия – значительно ускоряет процесс получения гидрида магния при помоле. Наилучший эффект был достигнут в [103] для добавки 10 мас.% FeV, способствовавшей сохранению емкости MgH_2 (до 5.5 мас.% H_2) по крайней мере в 30 циклах, снижению энергии активации дегидрирования приблизительно на 40 %.

Высокоэнтропийные сплавы также показывают свою эффективность как катализаторы. Было продемонстрировано, что помол с FeCoNiCrMn позволяет

десорбировать 5.8 мас.% H₂ за 4 мин при температуре 280 °С и адсорбировать 5.5 мас.% H₂ за 0.5 мин при температуре 150 °С, а E_a дегидрирования снижается со 152 до 90 кДж/моль. Примерно такое же снижение E_a было продемонстрировано для добавки 10 мас.% FeCoNiLa, и высказано предположение об эффекте «перекачки» водорода от поверхности в глубь магния за счет образующейся при помоле фазы Mg₂Ni [104, 105].

Как источник высокочистого водорода (99.999 %) авторами [106] была предложена система MgH₂-ZrV₂ с емкостью 6.7 мас.% H₂ и работающая в диапазоне 380–450 °С, т.е. обладающая значительной скоростью реагирования и высокой устойчивостью к циклированию.

Для увеличения скорости реакций сорбции/десорбции большое внимание уделяется добавкам 3d-металлов. Изучая влияние добавок никеля, авторы [107] показали снижение E_a со 191 кДж/моль (MgH₂) до 118 кДж/моль (MgH₂/10%Ni) и 81 кДж/моль (MgH₂/25%Ni), но не обнаружили ее изменения при дальнейшем увеличении концентрации металла от 25 до 80 мас.%. Также в работе не была обнаружена фаза Mg₂Ni, по предположению авторов, из-за мягких условий помола (300 об/мин, 2 ч), тогда как при более интенсивном и продолжительном воздействии [108] возможно получение Mg₂Ni (или Mg₂NiH₄ при помоле в среде водорода). Не согласуются с этими данными результаты [109], где не был обнаружен (по данным ПЭМ и РФА) интерметаллид Mg₂Ni после 50 ч помола. В этой же работе авторы исследовали циклическую устойчивость полученного композита MgH₂/1.25 мас.%Ni/3.75мас.%Nb₂O₅ и показали неизменность емкости (5.5 мас.% H₂) и скорости реакции после 180 циклов.

Эффективность добавок 3d-металлов в дегидрировании меняется с изменением температуры этого процесса. Так, при 300 °С лучшие результаты достигаются с использованием Ti, а при 208 °С – V. Также для V многообещающие результаты получены в работе [110], где при комнатной температуре за 200 мин достигается $\alpha \approx 0.3$, а пик начала десорбции на кривой

ТГ смещен на 113 °С относительно MgH_2 (333 °С). Крайне незначительное уменьшение емкости и скорости реакции для MgH_2/Ni при 2-ом цикле отмечают в [111]. В этой же работе показано, что среди выбранных 3d-металлов (Co, Fe, Cu, Ni) наилучшими характеристиками обладает композит MgH_2/Ni . Наноразмерные частицы никеля [112], полученные методом электровзрыва (пропускание мощного импульса тока через тонкий проводник диаметром до 1 мм), способствовали уменьшению E_a реакций сорбции и десорбции в 2–3 раза. Увеличивая время помола смеси MgH_2 и Ni (диаметр частиц порошка 50 нм) с 1 до 5 и 10 ч при 400 об/мин, авторы [113] отмечают уменьшение размера частиц MgH_2 , однако температура десорбции на ТГ увеличивается из-за появления фазы Mg_2Ni при 10-часовом помоле. В немного более мягких условиях (300 об/мин, 4 ч помола) авторы [114] не обнаружили фазы Mg_2Ni и показали большее влияние Ni на кинетику, чем Co, Fe, Cu, Zn (по данным ДСК). При изучении скорости реакции при постоянных условиях (350 °С, давление H_2 20 атм) найдено, что картина изменилась: Co, Cu, Zn стали играть роль ингибиторов, а влияние Ni и Fe после $\alpha \geq 0.8$ проявилось незначительно по сравнению с чистым MgH_2 . Положительный эффект от использования твердых растворов на основе никеля выявлен в [115]. Металлорганический прекурсор для введения Ni в матрицу MgH_2 предложили авторы [116]: бис(циклопентадиенил)никель. В процессе помола с гидридом магния он разлагается до никеля (по данным РФЭС), равномерно покрывая поверхность MgH_2 . Полученный композит показывает следующие результаты для процесса гидрирования: E_a снижается до 47 кДж/моль (по результатам ДСК), а при 100 °С реакция за 10 мин достигает степени превращения $\alpha > 0.8$. Используя вместо металлического никеля его соединения (Ni_3C , Ni_3N , NiO), в работе [117] после 5-часового помола в атмосфере водорода не было обнаружено восстановленного никеля и соответствующих соединений магния. Тем не менее, полученные композиты показали увеличение скорости разложения гидрида магния. Также, по данным РФЭС, в [118] после 2 ч помола

смеси MgH_2 и Ni/NiO не происходит восстановление оксида никеля, но после проведения дегидрирования при $\approx 300^\circ\text{C}$ в образце были обнаружены пики Ni^0 .

Авторы [119] установили, что добавка более 0.5 мас.% Pd-черни не вызывает смещения пика на кривой ДСК. Также незначительна и скорость гидрирования: лучший результат – 38 мин (2 мас.% Pd) при 230°C . При этом по окончании помола (500 об/мин, 5 ч) не была обнаружена фаза Pd, а РФА показал наличие интерметаллидов Mg–Pd. Последние, по мнению авторов, являются причиной незначительного улучшения кинетики реакции. Также малозначительные изменения кривых поглощения отмечены в [120] при варьировании нанесенных катализаторов: Ni/ГПИМ, Pd/ГПИМ, NiPd/ГПИМ, но заметный эффект проявился для обратного процесса: дегидрирование быстрее завершается для тех композитов, в которых присутствует палладий. Возможно из-за высокой растворимости Mg и Pd необходимо обращать особое внимание при использовании Pd как катализатора гидрирования. Так, в [121] при «мягком» нанесении Pd (распыление в токе инертного газа) на пленку Mg не было обнаружено рефлексов интерметаллидов Mg–Pd, гидрирование до $\alpha = 0.5$ при 25°C и $P(\text{H}_2) = 1$ атм проходит за 180 мин, а в [122] (используя метод газового восстановления, после которого лишь часть палладия была в форме интерметаллида Mg_xPd_y , а остальное – PdH) – до $\alpha \approx 0.7$ при 275°C .

В работе [123] показано, что титан снижает температуру начала десорбции (по данным ТГ) почти на 100°C по сравнению с MgH_2 и за 1 ч способствует превращению $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ более, чем на половину. При этом даже без высокоэнергетической активации в мельнице титан способствует практически полному превращению магния в гидрид при $380\text{--}390^\circ\text{C}$ [124].

В работе [125] с помощью ионного обмена между NbCl_5 и LiH в условиях помола (400 об/мин, 20 ч) был получен аморфный гидрид ниобия с распределением частиц 10–50 нм. Авторами было обнаружено, что композит Mg/NbH_x проявляет активность даже при 100°C и за 1 мин сорбирует

3.7 мас.% H_2 , при этом E_a десорбции снизилась со 141 кДж/моль для MgH_2 до 50 кДж/моль для композита. Было показано, что катализатором в данном случае является не Nb, а NbH_x , что подтверждается данными РФА и РФЭС-спектрами гидрированного и дегидрированного образцов. Однако в работе [126] на дифрактограмме после десорбции при более жестких условиях (400 °С, 100 Па) были найдены рефлексы ниобия. Также авторы утверждают, что частицы Nb (композит Mg/Nb получен осаждением из газовой фазы) предотвращают спекание магния, но, к сожалению, не приводят однозначных экспериментальных доказательств, основываясь лишь на одном цикле сорбции/десорбции. Также обратимость реакции разложения гидроксида ниобия ($NbH_x \leftrightarrow Nb$) отмечается в статьях [127, 128]. Используя синхротронное излучение и РФА *in situ* при изучении десорбции MgH_2/NbH [128], было показано, что разложение NbH идет одновременно с MgH_2 . Также обнаружена метастабильная фаза $NbH_{0,6}$, по которой диффундирует водород из MgH_2 перед тем, как полностью выделиться из гидроксида. Оценка E_a десорбции для MgH_2/NbH составила 62 кДж/моль. В [127] в условиях помола получены смеси MgH_2 с Nb_2O_5 , NbO и Nb. Наилучшие результаты показала добавка Nb_2O_5 , что объясняется его большей твердостью и хрупкостью и, как результат, меньшим размером. Это, в свою очередь, привело к более глубокому восстановлению оксида и качественному распределению каталитических частиц металла на поверхности магния. Недостаток Nb как катализатора диссоциации H_2 – высокое сродство к атомам водорода. Решение такой проблемы было предложено в [129] получением биметаллических частиц V_xNb_y из шпинели $V_4Nb_{18}O_{55}$, и показана эффективность такого подхода с применением метода ДСК и квантовохимических расчетов.

1.2.4 Влияние металл-углеродных добавок на гидрирование Mg

Во многих работах отмечается синергизм от совместного использования углеродных добавок с металлами (или их производными). Такие материалы,

сочетающие преимущества углеродных носителей и металлических катализаторов, могут показать выдающиеся характеристики из-за: (1) высокой удельной площади поверхности, способствующей равномерному распределению катализатора по поверхности магния, что приводит к (2) высокой активности всего композита; (3) увеличения циклической стабильности водород-аккумулирующего материала за счет уменьшения количества контактов между частицами Mg, что особенно важно при высокотемпературной десорбции водорода, когда значительно повышается вероятность спекания частиц.

Отмечается [130] положительное влияние добавок Si (20 мас.%) и графита (8 мас.%) на снижение E_a и температуры начала десорбции гидрида магния: со 180 до 60 кДж/моль и с 450 до 325 °C соответственно.

В работе [8] показана эффективность катализатора Co/ОУНТ в гидрировании Mg. Энергия активации уменьшается со 143 ± 3 кДж/моль (для молотого MgH_2) до 108 ± 7 кДж/моль (для $MgH_2 + Co/ОУНТ$), а эффективность только углеродной добавки в понижении E_a невелика и равна 136 ± 3 кДж/моль. При этом приводится неожиданный результат: снижение пика десорбции на ДСК в процессе циклирования (15 циклов) с 323 °C до 272 °C для композита MgH_2 , молотого 50 ч с Co, а затем эта смесь – еще 5 часов с ОУНТ. При этом для остальных комбинаций добавок и их обработки с MgH_2 такая разница между циклами оказалась малозаметной. Также $MgH_2 + Co/ОУНТ$ показал устойчивость в 15 циклах гидрирования/дегидрирования. По предположению авторов роль ОУНТ состоит в увеличении подвижности водорода по всему образцу.

Полученный электродуговым методом с графитовым электродом композит ГПМ и Fe [131] показал возможность его применения как катализатора гидрирования магния. Хотя авторы не дали сравнительного кинетического анализа в случае добавки чистого железа, тем не менее данный композит при его смешении с MgH_2 способствовал снижению E_a со 157 до

119 кДж/моль. Но самым значительным результатом этой работы явилось уменьшение энтальпии образования гидрида до 50 кДж/моль, хотя авторы и не дали объяснения данному явлению.

Показано [132] наличие синергетического эффекта смеси термовосстановленного оксида графена и TiB_2 (38 мас.%) на процесс дегидрирования MgH_2 . Добавка катализатора, как следует из данных ДСК, смещает температурные пики на 38, 39 и 73 °С для $\text{MgH}_2+5\%\text{ГПМ}$, $\text{MgH}_2+5\%\text{TiB}_2$ и $\text{MgH}_2+5\%\text{TiB}_2/\text{ГПМ}$ относительно чистого MgH_2 ($T = 392$ °С). Дегидрирование $\text{MgH}_2+5\%\text{TiB}_2/\text{ГПМ}$ при 300 °С заканчивается за 10 мин, тогда как $\text{MgH}_2+5\%\text{TiB}_2$ – за 50 мин, $\text{MgH}_2+5\%\text{ГПМ}$ – более, чем за 150 мин. Вычисленное значение энергии активации для $\text{MgH}_2-5\%\text{TiB}_2/\text{ГПМ}$ составило 91 кДж/моль, что почти на 60 % меньше, чем для MgH_2 без добавок.

В работе по данным РФА [133] показано превращение Mg и Ni в Mg_2Ni на стадии высокотемпературного (580 °С) синтеза MgH_2 из Mg и H_2 в присутствии композита Ni/ГПМ. Такое же изменение фазового состава (Mg_2Ni и Mg_6Pd) обнаружили в [121] для Ni и Pd в ходе механообработки (по данным электронной дифракции в ПЭМ). В этом же исследовании отмечена устойчивость композита в 15 циклах гидрирования/дегидрирования.

Ультразвуковой обработкой исходных компонентов был получен катализатор FeTi/ОГ [134], смешанный затем с MgH_2 в планетарной мельнице. Показано влияние времени механической обработки на последующую кинетику разложения гидрида: зависимость E_a от времени обработки композита проходит через минимум для 3-часового помола (52 кДж/моль), что примерно в 2 раза меньше, чем для 1 и 10 ч обработки. Но, несмотря на достаточно низкую E_a и высокое содержание катализатора (30 мас.%), композиты (за время более 30 мин) показали невысокую емкость: 3 мас.% H_2 (при максимуме поглощения 5 мас.% H_2 с учетом массы катализатора).

В ряде работ отмечается положительный эффект от добавок сульфидов (M_xS_y), что, возможно, связано с восстановительными свойствами магния.

Увеличение кинетики сорбции, как отмечают в [135, 136], может быть обусловлено синергетическим каталитическим действием MgS , M и интерметаллида MgM , образующихся *in situ* в процессе гидрирования/дегидрирования, ускорением диффузии водорода при объемном расширении и микродеформации в процессе фазового перехода $\text{Mg}_2\text{Ni} \leftrightarrow \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ (в случае использования никеля). При этом углеродная добавка служит носителем для сульфидов в ходе получения композита $\text{M}_x\text{S}_y/\text{C}$, предотвращает спекание частиц магния при циклировании [137]. Об эффекте «перекачки» водорода через Mg_2Ni также утверждается в [138], где в качестве носителя никелевого катализатора применили углерод, полученный пиролизом кожуры грейпфрута, а композит был способен сохранить 99 % от изначальной емкости в 20 циклах гидрирования/дегидрирования.

Применяя метод термического удара [139], были синтезированы наночастицы NbC , диспергированные в матрице углерода. Композит $\text{MgH}_2 + 10 \text{ мас. \% NbC}/\text{C}$ показал уменьшение температуры начала десорбции на 92 и 98 °C по сравнению с $\text{MgH}_2 + \text{NbC}$ и гидридом без добавок. При этом сохранилась достаточно высокая емкость (6.7 мас. % H_2), которая достигается всего за 30 мин при 100 °C, что объясняется формируемыми *in situ* частицами NbH_x .

В табл. 1 обобщены данные по изменениям температур (относительно MgH_2 без добавок) начала разложения композитов MgH_2 с металл-углеродными добавками в сравнении с влиянием только металла или углеродной добавки по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Таблица 1 – Изменения температуры разложения MgH_2 в композитах (Δt)

Состав катализатора	Δt MgH_2 /катализатор, °C	Δt MgH_2 /металл, °C	Δt MgH_2 /носитель, °C	ΔE_a , кДж/моль	Источник
Co/УНТ	70	50	30	35	[8]
Ni ₂ P/ГПМ	78	45	21	35	[140]
Fe/ГПМ	40	–	–	38	[132]
Ti ₂ B/ГПМ	73	39	38	66	[133]
FeTi/ОГ	20	–	–	89	[135]
NiS/нановолокна	≈100	–	–	–	[138]

1.2.5 Кинетика взаимодействия в системе Mg–H₂

Кинетика сорбции водорода имеет важное значение в практической разработке и применении металлогидридного способа хранения. Процесс гидрирования состоит из нескольких этапов, включающих [141]:

- адсорбцию H₂ на поверхности металла;
- диссоциацию молекул H₂ на атомы;
- диффузию атомов водорода в кристаллической решетке металла или через слой гидроксида с образованием твердого раствора внедрения (часто обозначается как α-фаза);
- образование и рост фазы гидроксида (часто обозначается как β-фаза).

Для обратного процесса – дегидрирования – можно выделить следующие этапы:

- разложение гидроксида на границе гидрид/металл;
- диффузию атомов водорода через α-фазу на поверхность частицы металла;
- рекомбинацию хемосорбированных атомов водорода и десорбцию молекул H₂ с поверхности.

Для получения информации о кинетике реакций проводятся расчеты кажущейся энергии активации E_a по уравнению Аррениуса (уравнение 1) на основе данных, получаемых из кривых изотермической зависимости степени превращения от времени гидрирования/дегидрирования.

$$k = K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (1)$$

где k – константа скорости, K_0 – предэкспоненциальный множитель; T – температура, R – газовая постоянная.

Константа скорости k может быть определена из анализа кинетических кривых с применением подходящего уравнения для анализа кинетики реакций в твердом теле. Это уравнение подбирается исходя из предполагаемого механизма рассматриваемой реакции: диффузионные механизмы; геометрические модели; уравнения ускоряющегося типа и т.д.

Для случая обратимого гидридообразования наиболее подходящим уравнением принято считать уравнение (2) Авраами-Ерофеева:

$$\alpha = A(1 - \exp[-(kt)^n]), \quad (2)$$

где α – степень превращения реакции гидрирования/дегидрирования; A – асимптотическое значение α при $t \rightarrow \infty$; k – константа скорости реакции; t – время, за которое достигнуто определенное значение α ; n – показатель, косвенно характеризующий механизм реакции (параметр Авраами).

В некоторых случаях [142] уравнение (2) для лучшей аппроксимации кинетических кривых может быть разделено на две части в виде:

$$\alpha = A_1\{1 - \exp[-(k_1\tau)^{n_1}]\} + A_2\{1 - \exp[-(k_2\tau)^{n_2}]\}, \quad (3)$$

где индексы «1» и «2» относятся к быстрой (начальной) и медленной (конечной) стадиям реакции, соответственно.

Так как рассматриваемая реакция гидридообразования является обратимой, то при изучении ее кинетики следует учитывать вклад давления газа. Тогда зависимость (уравнение 1) константы скорости реакции от давления и температуры может быть переписана в виде уравнения 4:

$$k = K_P(P, P_{\text{равн}}) \cdot K_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right), \quad (4)$$

где первый член является движущей силой реакции по давлению P и зависит от равновесного давления $P_{\text{равн}}$ при температуре реакции T . Вид функции $K_P(P, P_{\text{равн}})$ выводится из механизма реакции или устанавливается в

эксперименте (табл. 2) [143]. Ее особенность – это монотонное увеличение от нуля, когда система находится в равновесии, т.е. при $P = P_{\text{равн}}$.

Таблица 2 – Виды функций для движущей силы

Механизм	$K_p(P, P_{\text{равн}})$	
	Гидрирование	Дегидрирование
Диффузия	$1 - \left(\frac{P}{P_{\text{равн}}}\right)^{0.5}$	$1 - \left(\frac{P_{\text{равн}}}{P}\right)^{0.5}$
Адсорбция	$P - P_{\text{равн}}$	$P_{\text{равн}} - P$
Фазовый переход	$\ln \frac{P}{P_{\text{равн}}}$	$\ln \frac{P_{\text{равн}}}{P}$
Полуэмпирическое соотношение	$\frac{P - P_{\text{равн}}}{P}$	$\frac{P_{\text{равн}} - P}{P}$

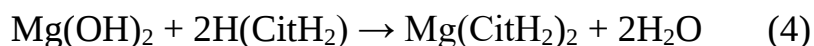
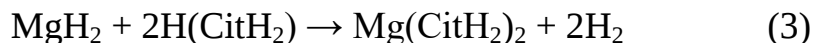
Строго говоря, уравнение (2) было выведено для процессов кристаллизации из расплавов по механизму образования и роста зародышей. Но ряд работ, например [144], показали возможность аппроксимации зависимостей, контролируемых диффузионными процессами, используя это уравнение.

1.3 Водород-генерирующие свойства Mg, MgH₂ и их композитов

Гидриды металлов, как правило, разрабатываемые для обратимой реакции термоллиза, многими исследователями рассматриваются и как источники водорода, получаемого в необратимой реакции гидролиза – т.е. как водород-генерирующие материалы [145].

Магниевые материалы привлекают к себе большое внимание благодаря высокой способности генерировать водород (1703 мл H₂/г для MgH₂ (реакция 2)), доступности сырья и экологичности побочных продуктов, что выгодно их отличает от боргидридов. Основное препятствие в гидролизной схеме получения водорода из Mg/MgH₂ – это низкая скорость реакции и ее малый выход из-за образующегося плотного нерастворимого слоя гидроксида Mg(OH)₂ ($p_{\text{ПП}}^{25} = 11$) на поверхности частиц гидроксида [146]. Одно из решений

заключается в предварительной механохимической активации (или синтезе) и использовании доступных и экологически безвредных кислот, например лимонной (реакция 3), которая также способствует устранению нерастворимого слоя $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (реакция 4).



Опубликовано большое количество патентов, где показаны решения проблемы контролируемой генерации водорода при взаимодействии гидрида магния с водой [147, 148, 149]. Например, в [150] было установлено, что добавление солей галогенов увеличивает выход водорода более, чем в 4 раза, скорость реакции – в 8 раз, а активация MgH_2 совместно с добавками этих солей является более эффективным способом по сравнению с добавкой этих же солей в воду. Наиболее перспективным методом получения водород-генерирующих материалов является их обработка в высокоэнергетических мельницах с различными добавками: в [5] авторы показали преимущества использования графита в ходе механохимической обработки MgH_2 для последующего процесса генерации водорода при гидролизе полученного композита: количество выделившегося водорода возросло в 4 раза.

Успехи в получении гидролизного водорода были достигнуты в [151, 152], где отходы магния (расходуемые электроды, производственная стружка машинной и аэрокосмической промышленности) после многочасовой механической обработки на воздухе показали >80 %-ый выход по H_2 , а намалываемые включения железа (до 2.3 мас.%) имеют позитивное влияние на этот процесс.

В работе [153] предложен простой и экономичный способ синтеза $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{OГ}$ в качестве добавки к магнию для совместного измельчения в мельнице. Благодаря введению небольшого количества катализатора удалось добиться высокой скорости гидролиза и снизить затраты на выделение H_2 .

Композит $\text{Mg}+5\text{мас.}\%\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{ОГ}$ оказался способным выделить 872.1 мл водорода на 1 г композита за 5 мин.

Обзор вышеизложенных материалов показывает, что для осуществления генерации водорода по реакциям (2) и (3) наиболее перспективным подходом является механическая активация гидрида магния (или металлического магния) с различными добавками, позволяющими проводить процесс быстро и с максимальным выходом.

1.4 Заключение

На основе анализа литературы выявлены проблемы использования магния как водород-аккумулирующего материала и путем определения лимитирующих стадий обратимого гидрирования магния предложены методы решения (табл. 3).

Таблица 3 – Схема стадий гидрирования магния, проблемы и методы их решения

Стадия процесса $\text{Mg} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{MgH}_2$	Проблема	Решение
Диссоциация водорода	Высокая энергия активации диссоциации водорода	Использование катализаторов (<u>Ni</u> , Fe, Pd, Pt, ...)
Химическая реакция на поверхности Mg. Образование и рост зародышей MgH_2	Невысокая скорость реакции. Медленный теплообмен ($\lambda \approx 1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$)	Равномерное распределение наноразмерного катализатора по поверхности Mg. Увеличение теплообмена (использование ГПМ)
Диффузия атомов H через слой MgH_2	Диффузия атомов – <u>лимитирующая стадия</u> ($D \approx 10^{-18} \text{ м}^2/\text{с}$)	Получение частиц Mg/ MgH_2 субмикронного размера (<u>механосинтез</u>)
Дегидрирование MgH_2 с образованием Mg	Спекание частиц магния при высоких температурах	Использование ГПМ для предотвращения спекания частиц магния

Анализ литературных данных по механосинтезу гидрида магния показал обширную область исследуемых катализаторов на основе металлов, таких как

никель, железо, титан, ванадий, ниобий, палладий, которые в различной степени улучшили кинетическую эффективность и циклическую стойкость Mg/MgH_2 . Схожий положительный эффект отмечается и для углеродных добавок, хоть и в меньшей степени, чем для металлов. Благодаря развитой структуре углеродных материалов предотвращается агломерация частиц гидрида, а также спекание магния при проведении циклов гидрирования/дегидрирования при высоких температурах. Используя преимущества каждого из класса указанных веществ, ряд работ был посвящен комбинированным катализаторам металл/углерод. Однако преобладающая их часть относится либо к простой смеси металлов и углеродных добавок, либо к их обработке с уже готовым гидридом магния, т.е. опускается перспективная стадия получения MgH_2 – механосинтез.

Механосинтез, как следует из литературного анализа, подтвердил свою перспективность как масштабируемый способ получения гидрида магния из промышленно выпускаемого сырья, давая возможность проведения кинетически затрудненной реакции без применения высоких температур и, как следствие, давлений. Помимо непосредственно синтеза MgH_2 идет и его активация за счет появления дислокаций, микронапряжений, дефектов поверхности. Особо стоит выделить результат измельчения исходного порошка до субмикронных, а в особых случаях – до наноразмеров, что кардинально сказывается на скоростях поглощения и выделения водорода.

Обзор показал высокую перспективность тех углеродных материалов, которые, выступая как носители катализаторов, способны закрепить на себе исходные соединения металлов-катализаторов, причем этот процесс должен быть проведен в растворе. Такая особенность позволит легко получить частицы, размер которых может составить единицы-десятки нанометров. Исследователями отмечается важное свойство прекурсора ГПМ – оксида графита, заключающееся в наличии множества функциональных кислородсодержащих групп. Это, как отмечено выше, позволяет закреплять на

поверхности ОГ различные водорастворимые соединения металлов, дальнейшее восстановление которых ведет к получению частиц наноразмерного уровня с равномерным распределением и обладающих превосходными каталитическими свойствами.

Необходимо отметить еще одно преимущество механохимического подхода получения гидрида магния с металл-углеродными катализаторами – это возможность использования синтезированных композитов как водород-генерирующих материалов при их необратимом взаимодействии с водой или растворами кислот. Обработка магния с катализаторами в высокоэнергетических мельницах способна за короткий промежуток времени значительно повысить активность металла (или его гидрида), что, в свою очередь, ведет к более полному протеканию указанных реакций.

Таким образом, представляет интерес работа, направленная на выявление эффективности указанного в разделе **Актуальность** комплексного подхода в обработке магния, заключающегося в получении металл-углеродного катализатора с высокой удельной площадью поверхности и механосинтезе MgH_2 под давлением водорода при использовании промышленно доступного порошка магния.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные материалы

Для механосинтеза MgH_2 использовали промышленно выпускаемый порошок магния МПФ-3 с чистотой 99 %, насыпной плотностью 0.45 г/см^3 и размером частиц в диапазоне 0.2–0.5 мм. Баллонный водород чистотой 99.99 % очищали до 99.9999 %, используя обратимую реакцию гидридообразования с интерметаллидом $\text{La}_{1-x}\text{Mm}_x\text{Ni}_5$ (Mm – мишметалл), а обогащенную примесями часть газа сбрасывали в атмосферу. Для сравнения каталитической эффективности ГПМ, Ni, механической смеси Ni и ГПМ (Ni+ГПМ), соосажденных Ni и ГПМ (Ni/ГПМ) использовали готовый гидрид магния производства «Sigma-Aldrich» чистотой 97%.

В качестве прекурсора для синтеза ГПМ применяли водную суспензию оксида графита (ОГ), полученный по модифицированной методике Хаммерса-Оффемана, подробно описанной в [154].

В работе использовали:

- ацетат никеля $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Ч) – для получения осажденных на ГПМ частиц никеля;
- щавелевую кислоту (Ч) – для получения оксалата никеля;
- лимонную кислоту (Ч) – для проведения гидролиза с необратимым выделением водорода из MgH_2 .

Все операции с гидридами проводили в сухом боксе MBraun в атмосфере аргона при содержании воды и кислорода не более 10 ppm.

2.2 Синтез ГПМ и Ni/ГПМ

Высушенную навеску ОГ массой около 10 мг помещали в среднюю часть кварцевого реактора и при непрерывном токе Ar 0.2 л/мин реактор быстро перемещали в разогретую до 900°C центральную часть трубчатой печи. Реакция разложения ОГ начиналась через несколько секунд и сопровождалась

выделением газообразных CO, CO₂, H₂O, а продукт, значительно увеличившийся в объеме, уносился током Ar из горячей зоны реактора в приемную колбу. Полученный таким образом порошок дополнительно отжигали при 900 °C в атмосфере аргона в течение 3 ч.

Катализатор xNi/ГПМ (x = 11; 16 и 25 мас.%) получали одновременным восстановлением ОГ и ацетата никеля [155]. Для этого водную суспензию ОГ и раствор Ni(CH₃COO)₂ обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч, после чего переносили в колбу на 1 л и равномерно замораживали тонкий слой с помощью жидкого азота. Лиофильную сушку полученной смеси ацетата никеля на оксиде графита NiAc₂/ОГ проводили при комнатной температуре под форвакуумом 6 Па с улавливанием водных паров азотной ловушкой. Затем смесь восстанавливали в токе газов Ar/H₂ (скорость потока 200 мл/мин) при температуре нагрева печи 400 °C.

Для получения никеля проводили реакцию осаждения оксалата Ni²⁺, быстро смешивая растворы щавелевой кислоты и ацетата никеля. Осадок промывали водой на воронке Бюхнера и сушили под вакуумом. Полученный порошок измельчали в фарфоровой ступке, пересыпали в автоклав и восстанавливали в токе водорода при 400 °C.

Полученные соединения хранили в сухом аргоновом боксе.

2.3 Механосинтез MgH₂ и композитов

Механосинтез гидрида магния и композитов проводили с использованием размольного стакана специальной конструкции (рис. 6), предназначенного для работы под высоким давлением водорода (до 40 атм) и возможности измерения количества поглощенного газа в ходе химической реакции, для чего в крышку был вмонтирован компактный датчик давления, обладающий точностью ±0.1 атм [156].

Для пересчета падения давления в количество поглощенного водорода объем размольного стакана был откалиброван с точностью ±1 % и составил

$V_{\text{стакана}} = 80$ мл. В сухом аргоновом боксе на лабораторных весах взвешивали около 1 г порошка магния и помещали в размольный стакан с необходимым количеством ГПМ или Ni/ГПМ и 20 стальными шарами (соотношение массы образца к массе шаров 1/80) диаметром 10 мм. Стакан герметизировали специальной крышкой, вынимали из сухого бокса и подсоединяли к установке Сиверта для вакуумирования (до остаточного давления около 10^{-4} атм) и нагнетания водорода до давления 20–30 атм.

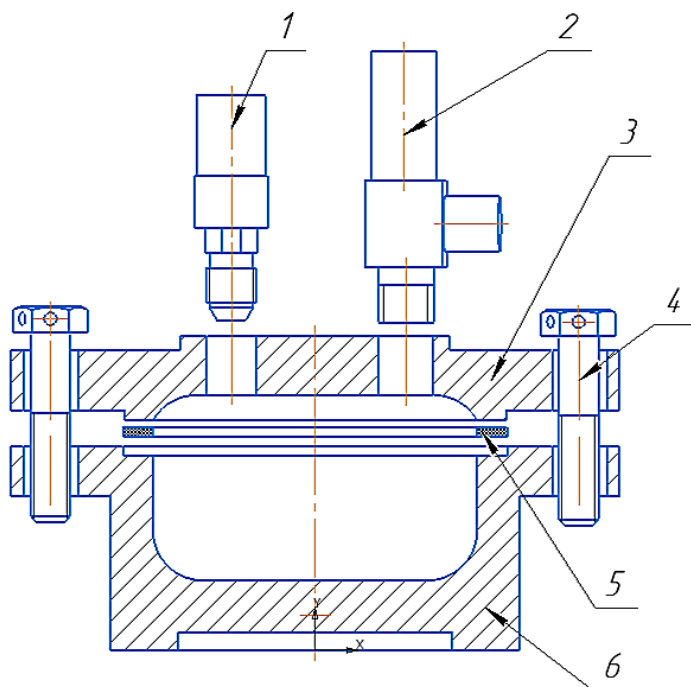


Рисунок 6 – Схема размольного стакана в разобранном виде: 1 – датчик давления; 2 – вентиль; 3 – крышка; 4 – прижимные болты; 5 – уплотнение из фторопласта; 6 – стакан

Механосинтез проводили в планетарно-шаровой мельнице Pulverizette 6 (производство Fritsch, Германия) при скорости вращения размольного стакана 500 об/мин. Для вычисления количества поглощенного водорода мельницу останавливали каждый час, а размольный стакан помещали в жидкостной термостат при 38 °С. После измерения давление в размольном стакане при необходимости восстанавливали до 20–30 атм и проводили следующую итерацию механосинтеза. По завершении процесса стакан помещали в сухой

бокс, предварительно сбросив избыточное давление водорода, и хранили полученные порошки до использования.

2.4 Установка для гидрирования магния и его композитов

Для построения зависимости степени превращения от времени в реакции (1) при разных температурах, а также исследования устойчивости композитов $MgH_2+Ni/ГПМ$, полученных механосинтезом, использовалась волюмометрическая установка (рис. 7).

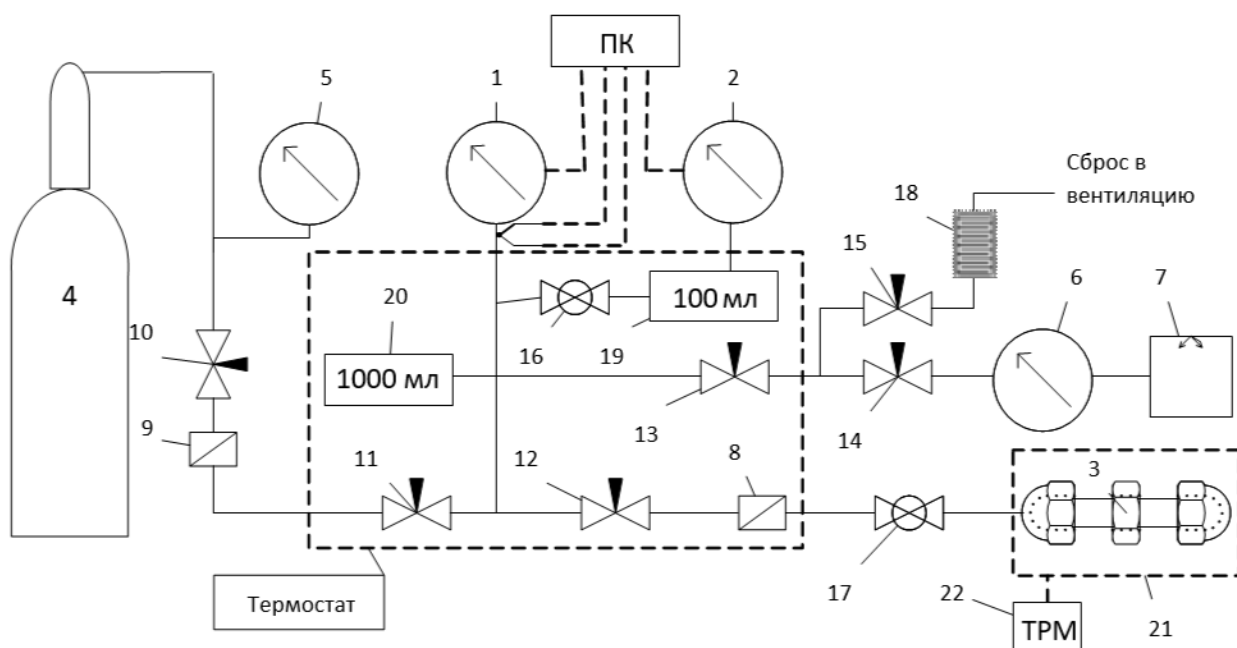


Рисунок 7 – Схематическое изображение установки:

- 1 – датчик высокого давления; 2 – датчик низкого давления; 3 – автоклав;
 4 – металлгидридный аккумулятор водорода; 5 – манометр; 6 – вакуумметр;
 7 – форвакуумный насос; 8, 9 – микронные пылевые фильтры;
 10–15 – шаровые вентили; 16, 17 – запорные вентили, 18 – огнепреградитель,
 19 – буферная емкость (100 мл), 20 – буферная емкость (1000 мл),
 21 – трубчатая печь, 22 – измеритель-регулятор температуры

Как видно из рис. 7, каждый элемент подключается к системе через вентиль (кроме датчика высокого давления) с возможностью исключения этого элемента из системы для управления и калибровки.

Металлогидридным аккумулятором водорода является композитный баллон объемом 2 л, заполненный порошком интерметаллида $\text{La}_{1-x}\text{Mm}_x\text{Ni}_5$ и содержащий до 1000 л водорода.

Одновременное использование датчиков низкого давления и высокого давления объясняется более высокой точностью датчика низкого давления (± 0.003 атм), которая необходима при измерениях до 20 атм для уменьшения относительной ошибки. Показания датчика высокого давления (до 100 атм) в работе не использовались, а в работе он был необходим только для оценки давления при наборе водорода в размолярный стакан.

Автоклав представляет собой съемный герметичный металлический контейнер, рассчитанный на работу в диапазоне давлений от вакуума до 50 атм и температуру до 400 °С. В качестве уплотнения использовался графит марки Графлекс.

Баллон объемом 1000 мл использовался в качестве буферной емкости в ходе роста (падения) давления при дегидрировании (гидрировании) магниевых материалов. При этом разность между начальным и конечным давлениями в реакциях гидрирования/дегидрирования превышала 0.1–0.2 атм, т.е. можно утверждать, что эксперимент проходил в квазиизобарных условиях.

Для расчета количества водорода Δn (уравнение 5), поглощаемого/выделяемого в ходе реакций гидрирования/дегидрирования, использовали уравнение состояния с фактором сжимаемости Z (уравнение 6):

$$\Delta n = \frac{\Delta P}{R} \cdot \left(\frac{V_a}{Z_a T_a} + \frac{V_k}{Z_k T_k} \right), \quad (5)$$

$$Z = \frac{PV}{nRT}, \quad (6)$$

где ΔP – разность давлений в начальный момент времени и в момент времени t ; R – универсальная газовая постоянная; V_a и V_k – объем автоклава и коллектора (часть системы, включающей буферную емкость и остальные объемы до автоклава) соответственно; T_a и T_k – температура автоклава и

коллектора соответственно; Z_a и Z_k – коэффициенты сжимаемости газа, находящегося при определенных условиях температуры и давления в автоклаве и коллекторе соответственно.

Полученные значения количества водорода пересчитывали в степень превращения α (уравнение 7):

$$\alpha = \frac{\Delta n}{n_{\text{макс}}}, \quad (7)$$

где $n_{\text{макс}}$ – содержание водорода во взятой навеске MgH_2 без учета содержания катализаторов, Δn – количество молей поглощенного водорода.

Калибровка объема автоклава и системы, включающей буферную емкость и коллектор (все узлы установки: вентили, трубки, штуцеры), проводили с использованием уравнения баланса масс (8), заключающегося в сохранении числа молей водорода во всей установке до и после открытия вентиля 17 (рис. 7). Так как калибровку проводили при относительно невысоких давлениях (до 5 атм), то в уравнении состояния (6) фактор сжимаемости можно принять за 1, т.е. уравнение (6) принимает вид уравнения идеального газа:

$$n_0 = n_a + n_k, \quad (8)$$

где индексами «0», «a» и «k» обозначены количества молей водорода во всем объеме установки, в автоклаве и в буферной емкости соответственно.

Так как после подстановки уравнения идеального газа в уравнение (8) конечное уравнение будет содержать две неизвестные величины (объемы автоклава и коллектора), то для его решения необходимо записать еще одно уравнение и, следовательно, провести ряд дополнительных экспериментов. Для этого объем коллектора заполняли определенным количеством шарикоподшипников, погрешность объема которых (относительно измеряемой системы) можно принять за ноль. В таком случае можно записать систему уравнений (9):

$$\begin{cases} P_0 \cdot (V_a + V_k) = P_a \cdot V_a + P_k \cdot V_k \\ P'_0 \cdot (V_a + V_k - V_b) = P'_a \cdot (V_a - V_b) + P'_k \cdot V_k \end{cases}, \quad (9)$$

где индексами «О», «а», «k» и «b» обозначены параметры для всей установки (автоклав + система), для автоклава, для коллектора и для шаров соответственно. Штрих у символа давления означает, что опыт проводился для системы с измененным объемом на величину объема шарикоподшипников V_b .

Решая систему (9) относительно объема автоклава, получим уравнение (10):

$$V_a = \frac{V_b}{1 - \left(\frac{(P_a - P_o) \cdot (P'_k - P'_o)}{(P_o - P_k) \cdot (P'_o - P'_a)} \right)}. \quad (10)$$

Для уменьшения вклада погрешности измерения давления в уравнении (10) можно вакуумировать одну из частей системы (например автоклав), и тогда величина давления для нее будет равна нулю, а погрешность – ничтожно мала по сравнению остальными:

$$V_a = \frac{V_b}{1 - \left(\frac{(P_o) \cdot (P'_k - P'_o)}{(P_k - P_o) \cdot (P'_o)} \right)}. \quad (11)$$

Проведением по уравнению (4) около десяти измерений для системы без шарикоподшипников и столько же измерений с ними были найдены среднее арифметическое значение объема автоклава и его относительное стандартное отклонение RSD (с учетом коэффициента Стьюдента для доверительной вероятности 0.95): $V_a = 28.6 \pm 0.8$ мл ($RSD = 3\%$).

Таким же образом были определены объем и стандартное отклонение для буферной емкости и коллектора: $V_k = 1084 \pm 34$ мл ($RSD = 3\%$).

Погрешность в определении Δp в уравнении (5) после квадратичного сложения погрешностей переменных составила 5% (вклад погрешности измерения давления не учитывался ввиду ее малой величины: 0.01%).

2.5 Установка для проведения реакций MgH_2 с водой и растворами кислот

Для оценки водород-генерирующей способности полученных механосинтезом MgH_2 и его композитов использовалась волюмометрическая установка, изображенная на рисунке 8.

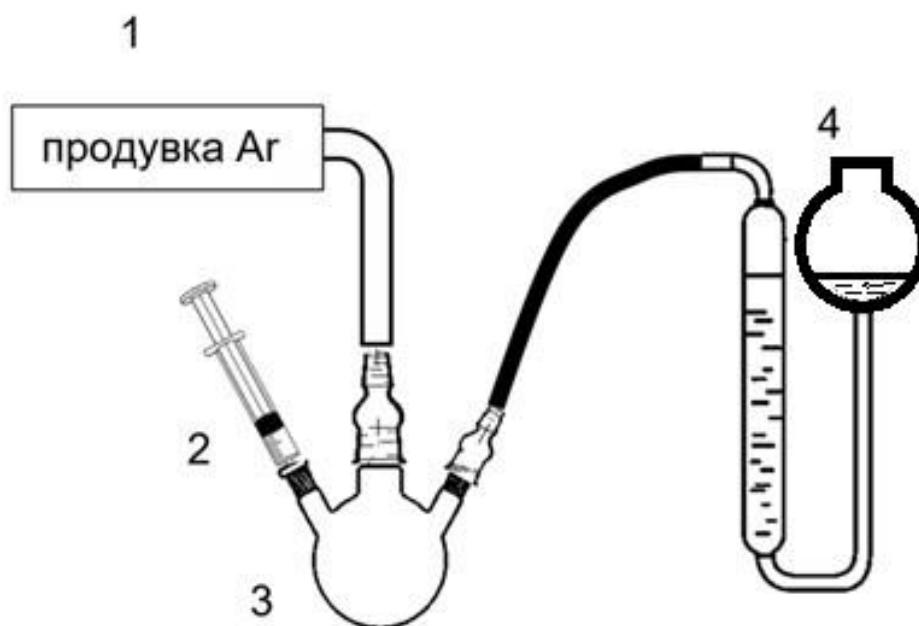


Рисунок 8 – Схема установки проведения реакции MgH_2 с водой и растворами кислот: 1 – баллон с аргоном; 2 – шприц с водой или раствором лимонной кислоты; 3 – трехгорлая колба с водород-генерирующим материалом; 4 – калиброванная бюретка

Так как конструкция установки не предусматривает возможность загрузки исследуемого материала в условиях аргонного бокса, то часть операций проводилась на воздухе. Отмеренное в аргонном боксе количество навески (порядка 0.03 г) быстро переносили в трехгорлую колбу, которую герметизировали и продували аргоном. В шприц отбирали 5 мл воды или раствора лимонной кислоты, устанавливали уровень в бюретке. Собранный установку проверяли на герметичность, подавая избыточное давление аргона и следили за уровнем столба жидкости в бюретке в течение 10–20 мин. Если уровень не изменялся, тогда часть аргона сбрасывали и начинали проводить измерение скорости реакций 2 и 3, выдавив раствор из шприца.

Для расчета количества выделившегося водорода использовали уравнение идеального газа (уравнение 12), так как в исследуемых условиях (давление около 1 атм) для H_2 отклонением от идеальности можно пренебречь.

$$\Delta n = \frac{P\Delta V}{RT}, \quad (12)$$

где P – давление в системе в момент времени t ; ΔV – вытесняемый водородом объем жидкости в бюретке за вычетом объема, вытесняемого при вводе раствора из шприца.

2.6 Методы характеристики композитов

Для оценки размеров полученных механосинтезом MgH_2 и нанесенных частиц никеля на ГПМ использовали сканирующий (Zeiss LEO SUPRA 25 с приставкой для проведения рентгеноспектрального элементного микроанализа) и просвечивающий электронный микроскоп (JEOL JEM-2100, с ускоряющим напряжением 200 кВ и держателем образцов в виде медной сетки, покрытой аморфной углеродной пленкой).

Анализ функциональных групп ОГ и ГПМ проводили с использованием инфракрасной спектроскопии (Perkin-Elmer Spectrum 100 FTIR с Фурье преобразованием).

Температурную устойчивость и тип выделяемых газов при разложении композитов, ОГ и ГПМ оценивали с помощью комплекса дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа (ДСК/ТГА) (STA 449 F3 Jupiter, производство NETZSCH), сопряженных с квадрупольным масс-спектрометром. Устройство позволяет проводить анализ со скоростью нагрева до 50 °С/мин в диапазоне температур до 1600 °С в токе инертного газа.

Определение содержания углерода, водорода, азота, серы, кислорода в образцах проводили классическим методом Прегля на элементном анализаторе CHNS-O (Velp EMA 502, производство VELP Scientifica) сжиганием навески в токе чистого кислорода с последующим восстановлением оксидов и разделением на хроматографической колонке. В качестве газа-носителя использовался гелий. Определение содержания никеля (в катализаторах Ni/ГПМ) и железа (наполнителя со стальных компонентов в

ходе механосинтеза) проводили на атомно-абсорбционном спектрометре AAS-3 (производство Zeiss), растворяя точно отмеренные массы навесок в концентрированных HCl и HNO₃.

Удельную площадь поверхности углеродных материалов, а также композитов до и после активации измеряли на сорбционном анализаторе Quadrasorb SI (производство Quantachrome Instruments) методом БЭТ.

Образцы характеризовали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометры ДРОН-УМ2 и ARLX'TRA) с использованием CuK_α-излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, фокусировка Брэгг-Брентано). Шаг сканирования – 0.05 град, время экспозиции – 0.5–3 сек, интервал углов $2\Theta = 20\text{--}80$ град. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного пакета GSAS [157].

Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) вдоль определенного направления определяли по формуле Шеррера (уравнение 13):

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} , \quad (13)$$

где D – размер кристаллита, λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте; θ – угол дифракции; K – безразмерный коэффициент, определяемый формой частицы (постоянная Шеррера). Для сферических частиц K обычно принимают равным 0.9.

ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Синтез Ni/ГПМ

Схематичное изображение структуры и типичный ИК спектр оксида графита, использованного в качестве прекурсора для синтеза ГПМ и Ni/ГПМ, представлен на рис. 9.

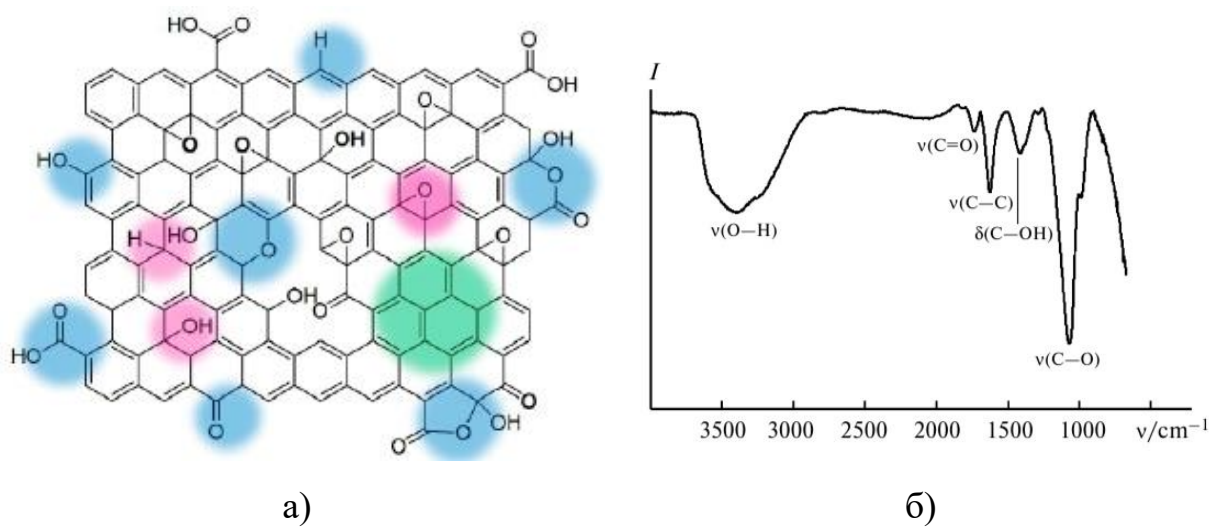


Рисунок 9 – Оксид графита: а) схематический вид; б) ИК спектр

Широкий пик поглощения при 3420 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи O–H в ОГ и в адсорбированных молекулах воды. Максимумы поглощения при 1733, 1624, 1407, 1228 и 1068 см^{-1} относятся к валентным колебаниям карбонильной группы C=O, валентным колебаниям связи C=C ароматического кольца, деформационным колебаниям гидроксигруппы, колебаниям связи C–OH и валентным колебаниям связи C–O эпоксидной группы соответственно. По данным химического анализа брутто-формула ОГ $\text{C}_{100}\text{H}_{58}\text{O}_{69}$.

Как показали термогравиметрические исследования, ОГ является стабильным соединением до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 10а).

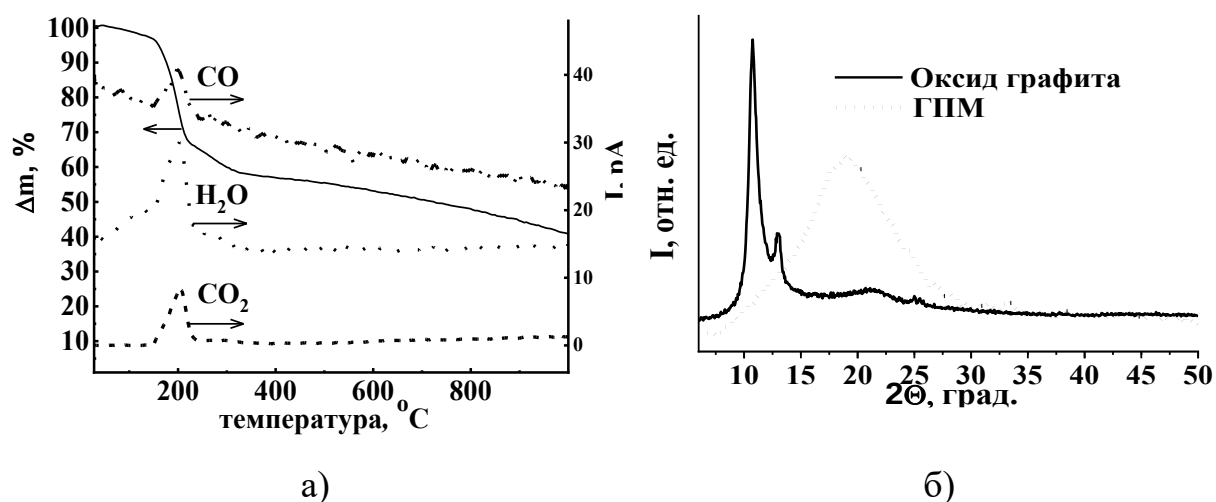
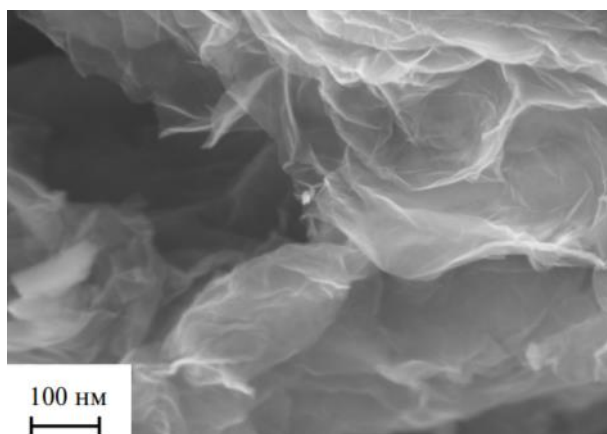


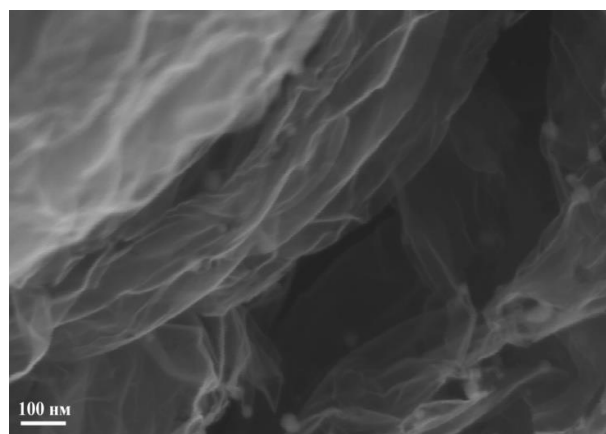
Рисунок 10 – а) данные ДСК для ОГ; б) дифрактограммы ОГ и ГПМ

При нагреве более 150 °C в инертной атмосфере начинается разложение ОГ с выделением CO, CO₂, H₂O. При резком повышении температуры (термоудар) происходит удаление кислородсодержащих функциональных групп, а выделяющиеся газы создают огромное давление между слоями в ОГ. Проведенная оценка показала, что при 300 и 1000 °C между слоями образуется давление около 400 и 1300 атм соответственно. После такого термоудара по данным химического анализа соотношение C/O было около 5, а дополнительный отжиг при 700 и 900 °C увеличил это соотношение до 13 и 43 соответственно [158]. По данным РФА рефлекс [002], соответствующий межслоевому расстоянию $d = 0.822$ нм для ОГ, уменьшается до $d = 0.462$ нм для ГПМ (рис. 10б).

На микрофотографиях (рис. 11а, б) представлены пластины ГПМ с оценочной площадью до 200 мкм², состоящие из нескольких слоев. Толщина таких пластин изменяется от 1 до 10 нм. Удельная площадь поверхности, измеренная по методу БЭТ, составила 620 м²/г.



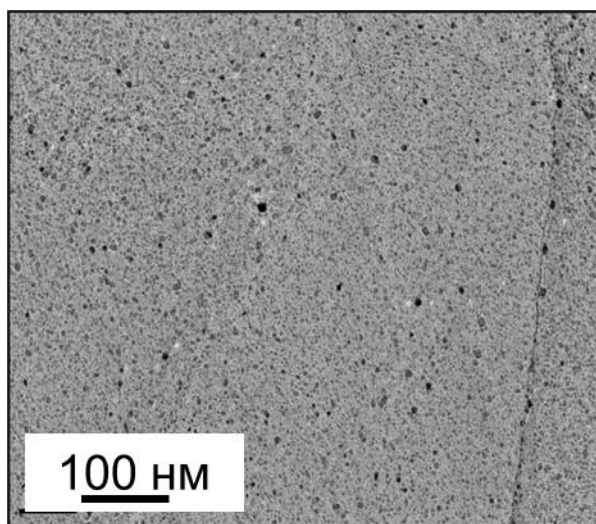
а)



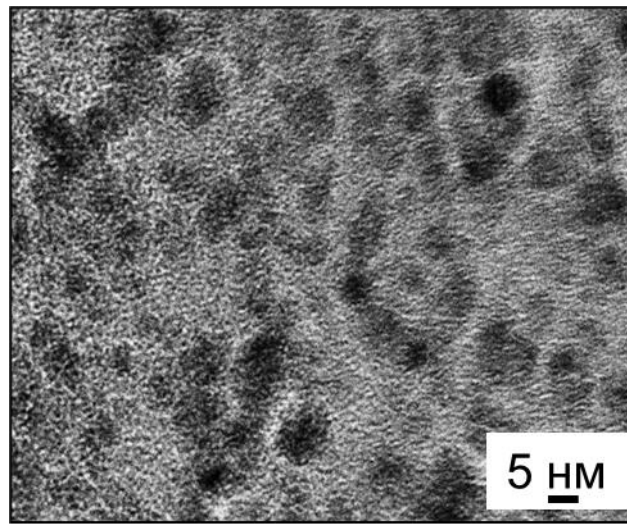
б)

Рисунок 11 – Микрофотографии (СЭМ) ГПМ после а) термоудара; б) отжига

Наличие большого количества полярных групп и достаточно легкое их удаление из ОГ позволили использовать ГПМ как носитель в процессе синтеза наноразмерных частиц никелевого катализатора. При этом нагрев высушенной смеси ОГ и ацетата никеля не приводит к взрывообразному выделению газов в ходе термовосстановления. Частицы никеля распределены по поверхности ГПМ равномерно (рис. 12а), а их размеры лежат в области нескольких нанометров (рис. 12б) [159]. При этом распределение по размерам можно назвать достаточно узким, что видно из представленных изображений.



а)



б)

Рисунок 12 – Микрофотографии ПЭМ а) для оценки распределения частиц Ni; б) для оценки размеров частиц Ni

Эффективность удаления функциональных групп из лиофильно высушенной смеси NiAc₂/ОГ в ходе термовосстановления до Ni/ГПМ оценивали по ИК спектрам (рис. 13а).

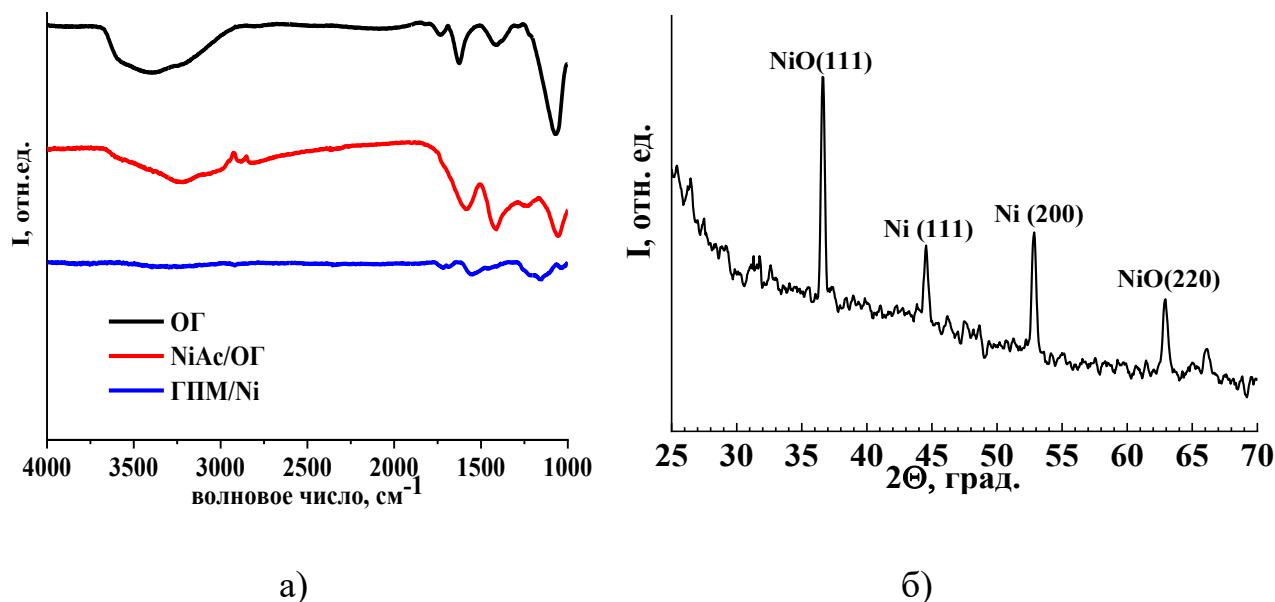


Рисунок 13 – Катализатор Ni/ГПМ: а) ИК спектры; б) дифрактограмма

В ИК спектре Ni/ГПМ в отличие от NiAc₂/ОГ менее интенсивны полосы поглощения, соответствующие карбонильной группе C=O, валентным колебаниям связи C=C ароматического кольца, деформационным колебаниям гидроксигруппы, колебаниям связи C—ОН и валентным колебаниям связи C—О эпоксидной группы, а широкая полоса поглощения гидроксигруппы (около 3400 см⁻¹) почти исчезает. По данным элементного анализа для полученных катализаторов 11%Ni/ГПМ, 16%Ni/ГПМ и 25%Ni/ГПМ содержание кислорода находится в пределах 2–7 мас. % (для ОГ содержание кислорода составляет 46 мас. %).

По данным РФА на дифрактограмме (рис. 13б) помимо рефлексов металлической фазы никеля присутствуют рефлексы оксида никеля. Это можно объяснить высокой активностью никеля и его быстрой окисляемостью на воздухе.

3.2 Влияние ГПМ и Ni/ГПМ на скорость механосинтеза MgH_2

Для получения порошка гидрида магния субмикронных размеров из промышленного порошка магния МПФ-3 дисперсностью 0,2–0,5 мкм применяли метод механосинтеза под давлением водорода в планетарно-шаровой мельнице. Композиты $\text{MgH}_2 + x\text{Ni}/\text{ГПМ}$ получали механохимической обработкой смеси Mg и соответствующего катализатора Ni/ГПМ [160] в водородной среде. Добавка катализаторов – 10 мас.% от массы навески магния. На рис. 14 представлена зависимость степени превращения α от времени в ходе механохимического процесса [161].

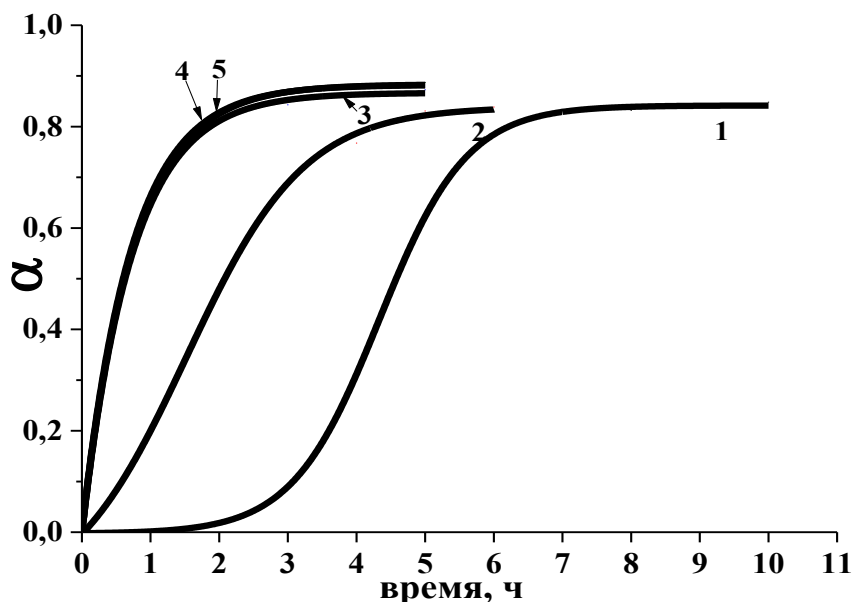


Рисунок 14 – Зависимость степени превращения α от времени в реакции $\text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2$ (1) и в композите Mg с 10 мас.% ГПМ (2), 11%Ni/ГПМ (3), 16%Ni/ГПМ (4) и 25%Ni/ГПМ (5)

Очень хорошее соответствие было получено при использовании формального кинетического анализа с использованием уравнения (2) при обработке полученных данных [162]. Действительно, коэффициенты корреляции показали значения, превышающие 0,99 для каждого набора обработанных данных (табл. 4).

Таблица 4 – Результаты обработки кинетических данных по уравнению Авраами-Ерофеева

Образец и его номер на рис. 14	Параметры уравнения Авраами-Ерофеева		
	A	t, мин	n
1 Mg	0.8362(9)	282.9(3)	4.00(2)
2 Mg+ГПМ	0.8397(4)	131.4(1)	1.67(3)
3 Mg+11%Ni/ГПМ	0.8667(2)	43.7(5)	1.00(2)
4 Mg+16%Ni/ГПМ	0.8834(2)	44.2(5)	1.00(2)
5 Mg+25%Ni/ГПМ	0.8822(3)	43.1(6)	1.00(2)

Во время механосинтеза зависимость гидрирования чистого Mg от времени имело вид сигмоидной кривой (рис. 14, кривая 1), значение показателя Авраами $n \approx 4$ соответствовало механизму случайного зародышеобразования и их трехмерного роста. Характеристическое время реакции – около 5 ч – достаточно высокое из-за низкой скорости образования зародышей фазы MgH_2 . Примерно через 4 ч скорость гидридообразования резко возрастает, что можно объяснить удалением с поверхности магния более хрупкой фазы гидрида с последующим вступлением в реакцию свежей, более активной поверхности металла.

Напротив, гидрирование композита, содержащего 10 мас.% ГПМ (рис. 14, кривая 2), протекает с более чем в 2 раза меньшим характерным временем и заканчивается через 5 ч. Показатель Авраами при этом снизился до $n \approx 1.7$, что говорит об изменении механизма реакции. Предположительное объяснение возросшей скорости реакции при использовании ГПМ – это его протекторные свойства, предотвращающие адгезию вновь образующихся (и поэтому более активных) поверхностей металла. Также ГПМ выступает в роли межфазной границы, вдоль которой идет диффузия водорода.

Как для чистого Mg, так и для композита Mg/ГПМ гидрирование не доходит до своего завершения, практически останавливаясь при $\alpha \approx 0.84$. Причина этого заключается в очень медленной диффузии водорода через растущий слой MgH_2 , и, таким образом, диффузия становится стадией, ограничивающей скорость гидрирования в конце реакции [163].

Добавление катализатора Ni/ГПМ (рис. 14, кривая 3) существенно увеличило скорость гидрирования Mg за счет высокой каталитической активности наночастиц Ni, способствующих легкой диссоциации молекул H_2 , в то время как ГПМ в составе этого катализатора сохранил субмикронный размер. Варьирование содержания никеля от 11 до 25 мас.% в катализаторе Ni/ГПМ никак не отразилось на ходе реакции (рис. 14, кривые 3–5). Композиты с добавкой Ni/ГПМ демонстрируют близкие значения кинетических параметров гидрирования (табл. 4), с максимальной степенью превращения около 0.9 и характерным временем реакции 40–45 мин, что примерно в 3 и 7 раз меньше, чем для Mg/ГПМ и Mg соответственно. Значение показателя Авраами равно 1, что указывает на образование зародышей фазы гидрида на границе зерен. Механохимический подход позволил получить высокодисперсные частицы гидрида магния (рис. 15а), обладающие высокой реакционной способностью. Как следует из данных СЭМ, их размер лежит в диапазоне от сотен нанометров до десятков микрон. Рентгенофазовый анализ (рис. 15б) показал наличие двух фаз гидрида: стабильной фазы $\alpha\text{-MgH}_2$ (тетрагональная сингония, тип рутила, $a = 0.4515$ нм, $c = 0.3019$ нм) и метастабильной фазы $\gamma\text{-MgH}_2$ (орторомбическая сингония, $a = 0.4526$ нм, $b = 0.5448$ нм, $c = 0.4936$ нм), причем содержание $\gamma\text{-MgH}_2$ увеличивается при увеличении ГПМ в композите. Размер областей когерентного рассеяния фазы $\alpha\text{-MgH}_2$ в направлении [110] лежит в диапазоне 30–40 нм.

При исследовании циклической устойчивости композита наличие γ -фазы сказывается только для первой десорбции, позволяя начать разложение

гидрида при более низких температурах (разница составляет 40–60 °С), тем самым несколько облегчая процедуру активации водород-аккумулирующих материалов. При последующем гидрировании в автоклаве γ -фаза среди продуктов не обнаруживается (рис. 16а).

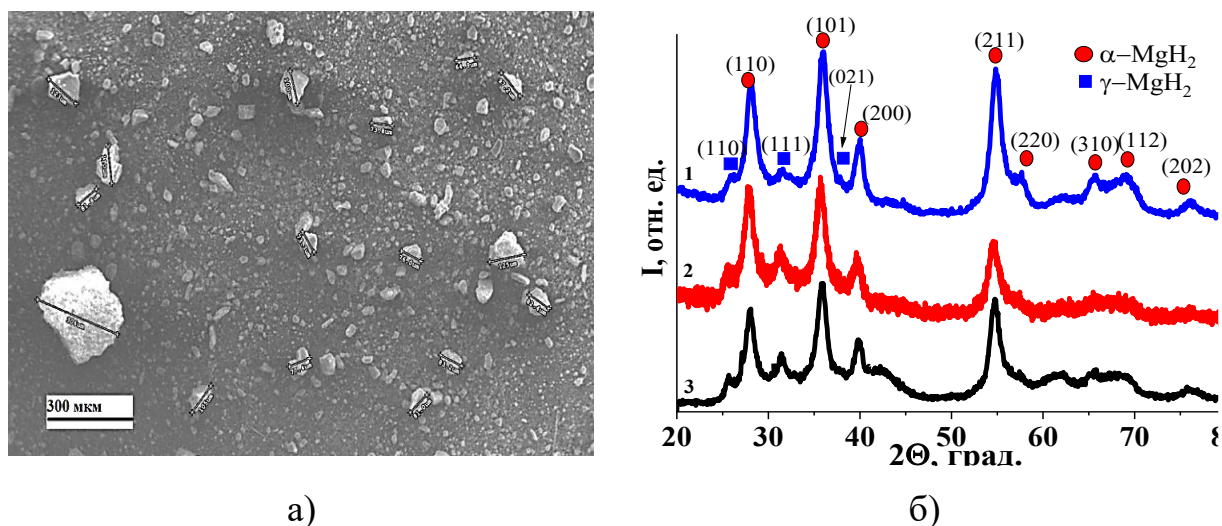


Рисунок 15 – а) Микрофотография (СЭМ) композита $\text{MgH}_2\text{+Ni/ГПМ}$ после механосинтеза; б) дифрактограммы: 1 – MgH_2 ; 2 – $\text{MgH}_2 + 10 \text{ мас.}\%$ (25% Ni/ГПМ); 3 – $\text{MgH}_2 + 10 \text{ мас.}\%$ ГПМ

Термические свойства продуктов механосинтеза были исследованы методом ДСК при скорости нагрева 5 °С/мин (рис. 16б). При использовании ГПМ удастся получить композит, для которого температура начала разложения заметно смещается в сторону более низких температур: 350 °С для $\text{MgH}_2\text{/ГПМ}$ и 388 °С для MgH_2 . При добавке ГПМ на кривых разложения наблюдается слабое удвоение пика, что можно связать с различной скоростью разложения α - и γ - MgH_2 , с максимумами 370 °С и 394 °С. Однако для чистого MgH_2 такого эффекта не наблюдается и имеется лишь один широкий пик с максимумом при 402 °С. Возможное объяснение такому явлению – это плохое разрешение пиков разложения разных фаз гидроксида из-за низкой скорости этих процессов для чистого MgH_2 .

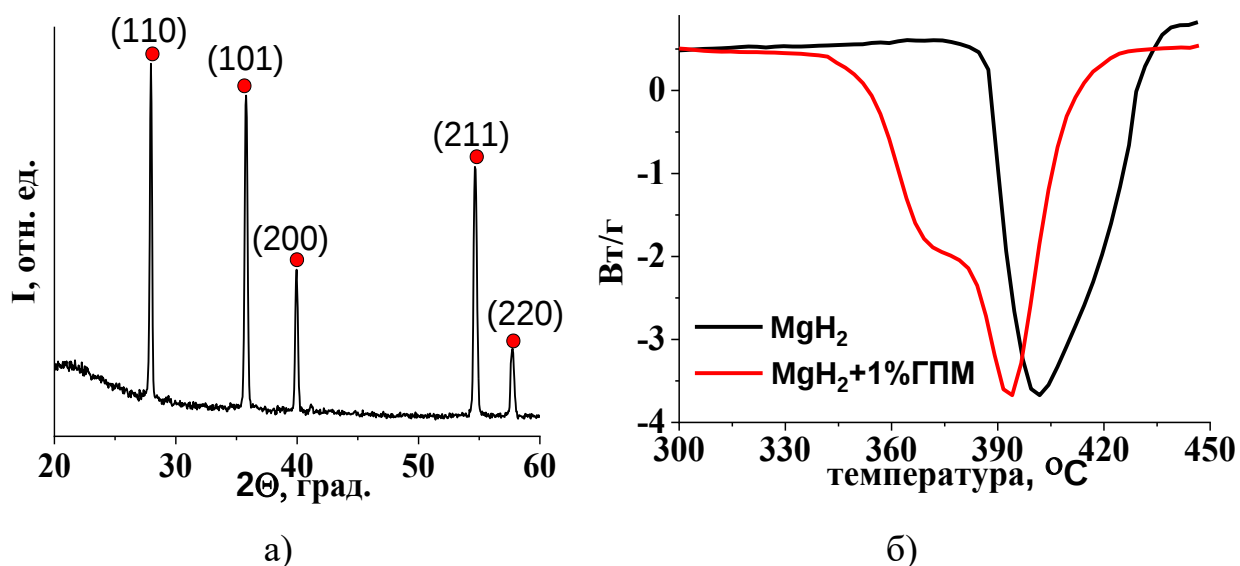


Рисунок 16 – Дифрактограмма композита $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$ после цикла гидрирования/дегидрирования (цифрами обозначены индексы Миллера наиболее интенсивных рефлексов фазы $\alpha\text{-MgH}_2$) (а); ДСК продуктов после механосинтеза (б)

Перспективность и крайне высокая эффективность предложенного подхода, заключающегося в одновременном использовании углеродных материалов с наночастицами металлов и механосинтеза гидрида магния, была подтверждена в ряде экспериментов с применением металлоорганических каркасных структур (МОКС).

Было исследовано влияние МОКС UiO-66 с нанесенными наночастицами палладия ($\text{Pd}/\text{UiO-66}$), МОКС, полученных из итаконатов Co и Ni (CoNi-IA), а также продуктов термолитиза последних (CoNi/C) [164] на скорость образования гидрида магния в процессе механосинтеза (рис. 17).

Использование CoNi-IA и CoNi/C привело примерно к девятикратному увеличению константы скорости реакции гидрирования в механосинтезе, по сравнению с чистым магнием (1.5–1.6 против 0.17 ч^{-1}), и даже превысило соответствующее значение для композита $\text{Mg} + \text{Ni}/\text{ГПМ}$ (1.4 ч^{-1}). При этом варьирование соотношения кобальта и никеля не оказало заметного влияния на данный процесс. В то же время при использовании МОКС и продуктов их термолитиза наблюдалось неполное превращение Mg в MgH_2 , вследствие

образования плотного слоя MgH_2 на поверхности непрореагировавших частиц магния, препятствующего его дальнейшему гидрированию.

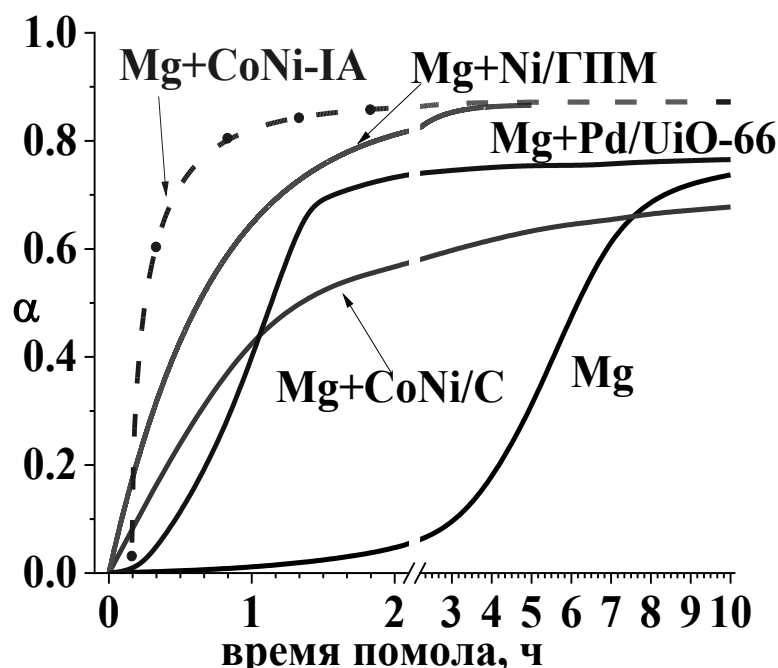


Рисунок 17 – Кривые гидрирования исследованных образцов в ходе помола в атмосфере водорода

Продукты механосинтеза охарактеризованы методом РФА (рис. 18) и, как и в случае с использованием Ni/ГПМ, показывают на дифрактограммах широкие пики, принадлежащие α - и γ -фазам MgH_2 . Рефлексы, относящиеся к металлической фазе магния не обнаружены, возможно, из-за их малой интенсивности. Для механосинтезированных образцов методом Ритвельда проведена оценка соотношения фаз $\alpha\text{-MgH}_2\text{:}\gamma\text{-MgH}_2\text{:MgO}$, составившая 6:1.3:1.

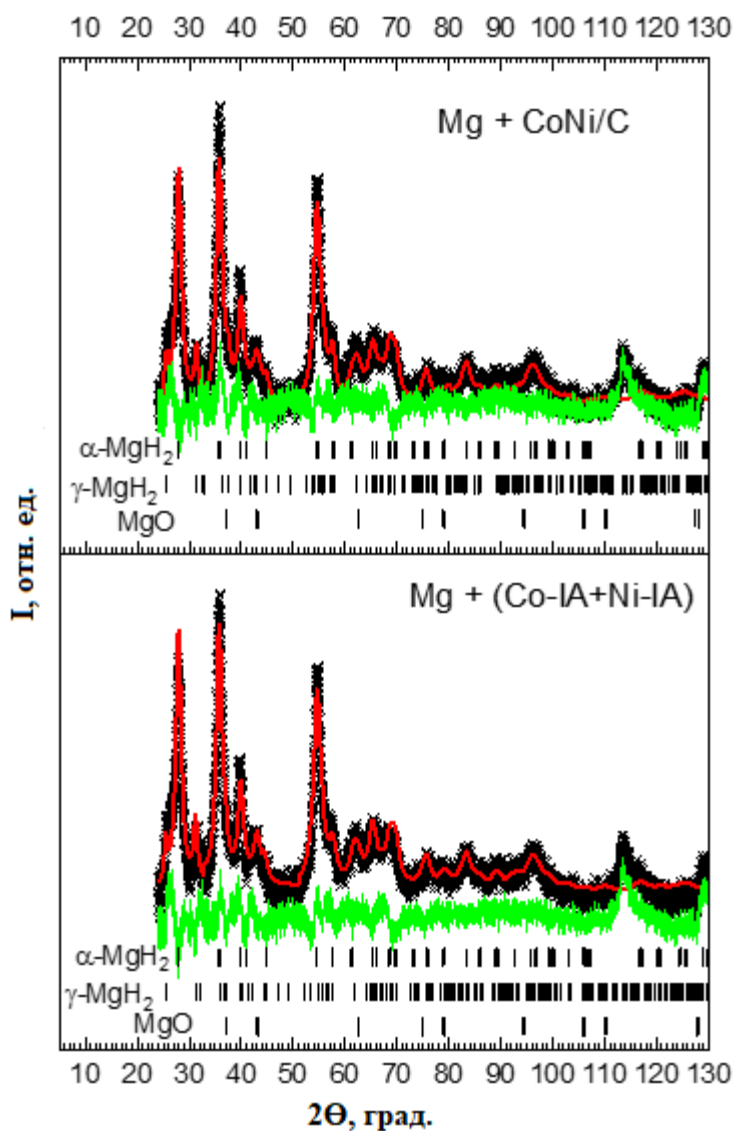


Рисунок 18 – Дифрактограммы механосинтезированных образцов:

(а) $\text{MgH}_2 + \text{CoNi/C}$; (б) $\text{MgH}_2 + (\text{Co-IA} \text{ и } \text{Ni-IA})$

3.3 Влияние ГПМ на гидрирование Mg и дегидрирование MgH_2

Для оценки влияния ГПМ на реакционную способность в системе Mg-H_2 механохимическим методом синтезированы композиты MgH_2 с добавкой ГПМ в количестве 1, 5 и 10 мас.%. Полученные композиты загружали в автоклав для проведения реакции дегидрирования при 350°C и давлении водорода 1.1 атм. Оказалось, что композит с 10 мас.% ГПМ выделяет водород в 1.5 раза быстрее, чем композит с 5 мас.% ГПМ; количество выделенного водорода в 3 раза больше, чем для композита с 1 мас.% ГПМ за 10 мин

протекания реакции (рис. 19а). Схожий характер в зависимостях от количества добавленного ГПМ обнаружен и для случая гидрирования (рис. 19б).

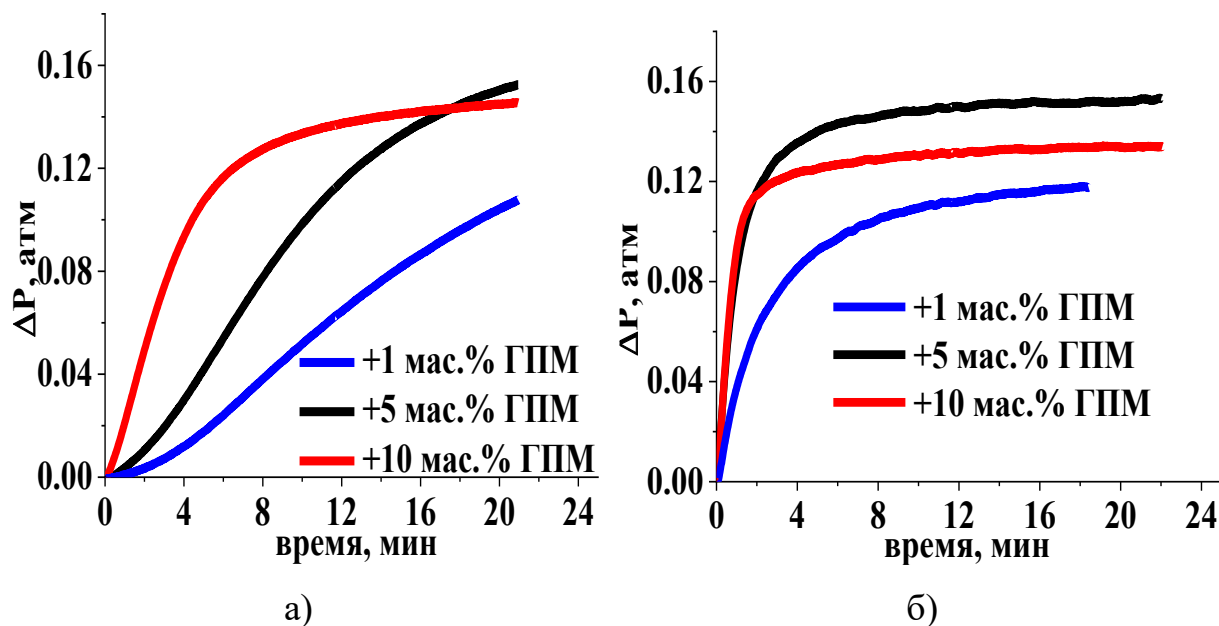


Рисунок 19 – Зависимость изменения давления водорода от времени при разных количествах добавки ГПМ в реакциях: (а) разложения MgH_2 ; (б) гидрирования $Mg + GPM$

При этом для случая гидрирования композитов $Mg+x\%GPM$ начальные скорости для добавок 5 и 10 мас.% совпадают, но конечная емкость этих материалов отличается примерно на 15%.

Неполнота протекания реакций гидрирования/дегидрирования подтверждается данными РФА: в композитах после дегидрирования в таких условиях остается небольшое количество фазы MgH_2 (рис. 20). С использованием метода корундовых чисел было определено соотношение фаз MgH_2/Mg и оно составило 4/10.

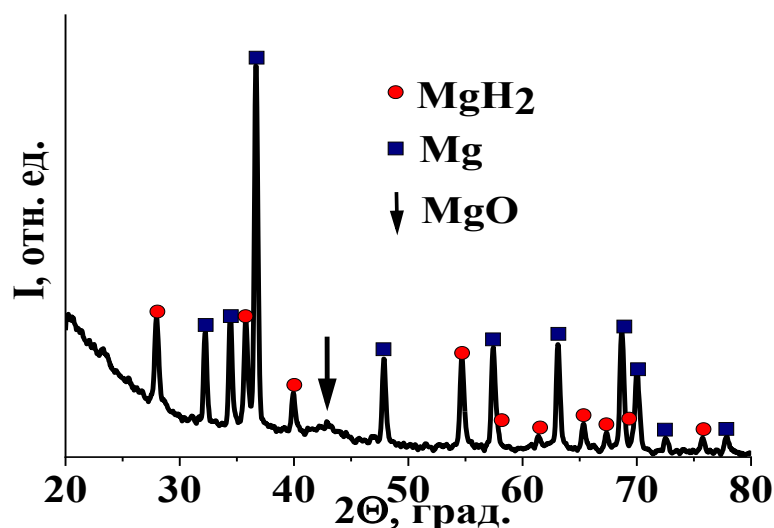


Рисунок 20 – Дифрактограмма композита $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$ после дегидрирования

Также в исследовании была проведена оценка устойчивости композитов $\text{MgH}_2 + x\% \text{ГПМ}$ ($x = 5$ и 10 мас.%) в нескольких циклах гидрирования/дегидрирования (рис. 21). Дегидрирование проводилось при 350°C и $P(\text{H}_2) = 1.1$ атм. Гидрирование проводилось при 300°C и $P(\text{H}_2) = 10$ атм.

В ходе циклирования указанных композитов идет их постепенная активация, заключающаяся в образовании свежей поверхности магния. Такое поведение водород-аккумулирующих материалов довольно типичное и вызвано их растрескиванием из-за разной плотности металла и его гидроксида. Для магния/ MgH_2 такая разница в объеме составляет около 20 %. Можно отметить, что основная часть активации проходит за 5 циклов гидрирования/дегидрирования и далее вид кинетических кривых практически не изменяется как для процесса сорбции, так и десорбции.

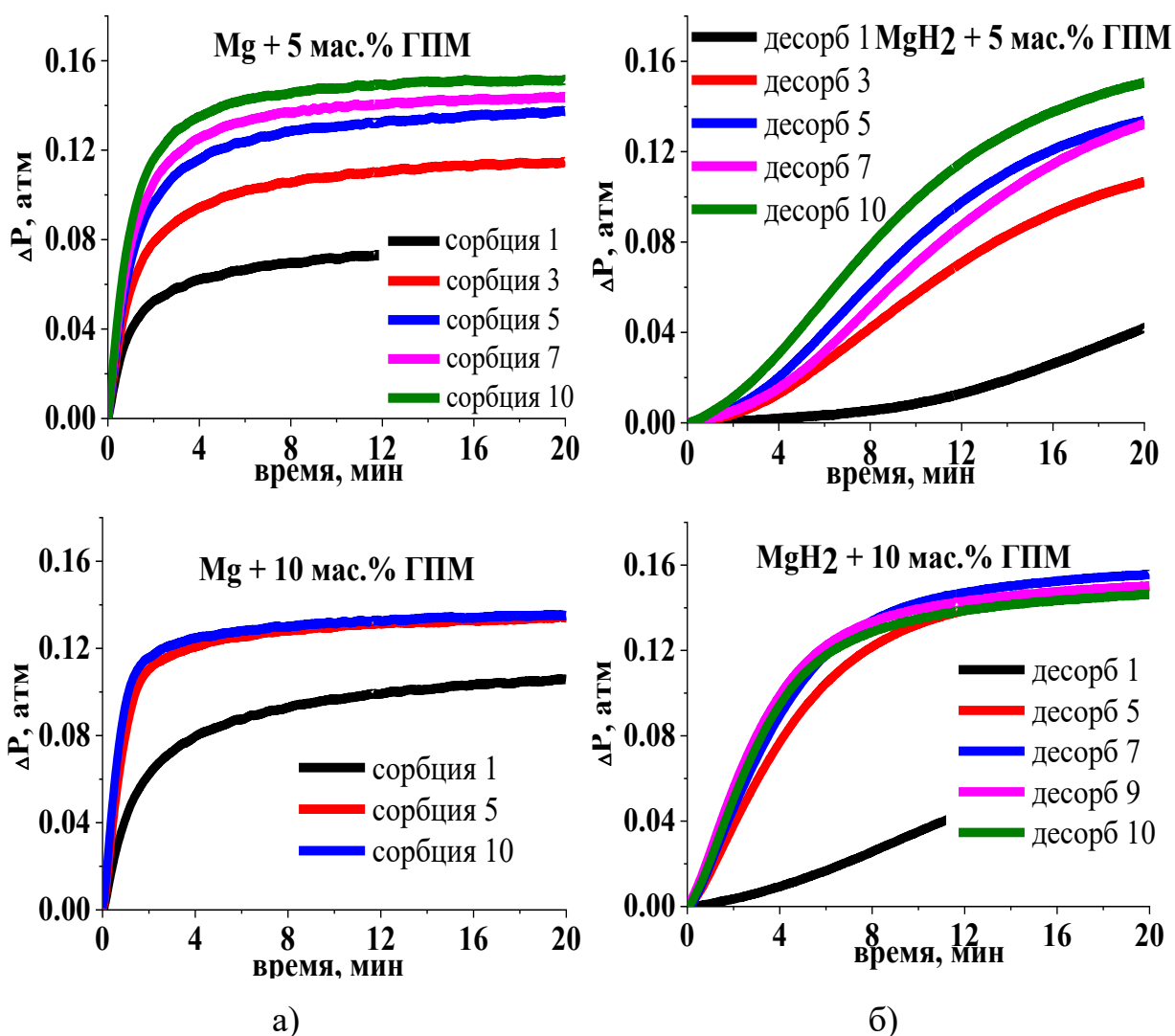


Рисунок 21 – Зависимость изменения давления водорода от времени в различных циклах: а) гидрирование; б) дегидрирование

Положительное влияние ГПМ на гидрирование вызвано тем, что в процессе механосинтеза образующиеся субмикронные частицы MgH_2 покрываются углеродными слоями. Наличие углеродного слоя на частицах Mg , образующихся при высокотемпературном дегидрировании MgH_2 , предотвращает агломерацию и сохраняет их в мелкодисперсном состоянии, что важно для последующего гидрирования магния из-за лимитирующей стадии диффузии атомов водорода через слой MgH_2 .

3.4 Синергетический эффект влияния Ni/ГПМ на гидрирование магния

Чтобы оценить эффективность от выбранного подхода к синтезу

катализатора, были проведены сравнительные исследования процессов гидрирования магния в стационарных условиях (в автоклаве) с различными добавками:

- а) Ni, полученный восстановлением NiO водородом при 400°C;
- б) ГПМ;
- в) смеси Ni+ГПМ (получение Ni взято из пункта а));
- г) Ni/ГПМ (Ni нанесен на ГПМ);
- д) без добавок (для сравнения).

Для получения указанных материалов проводили смешение составляющих компонентов – коммерческого порошка магния и соответствующей добавки – в планетарно-шаровой мельнице при 300 об/мин в течение 1 ч в атмосфере водорода, соотношение масс навески и шаров 1/80. Затем образец перемещали в автоклав и проводили дегидрирование при давлении H_2 1 атм и температуре 350 °C. При дегидрировании чистого MgH_2 происходит спекание магниевых частиц, что приводит к значительному уменьшению скорости поглощения водорода при проведении второй (рис. 22) и последующих реакций гидрирования.

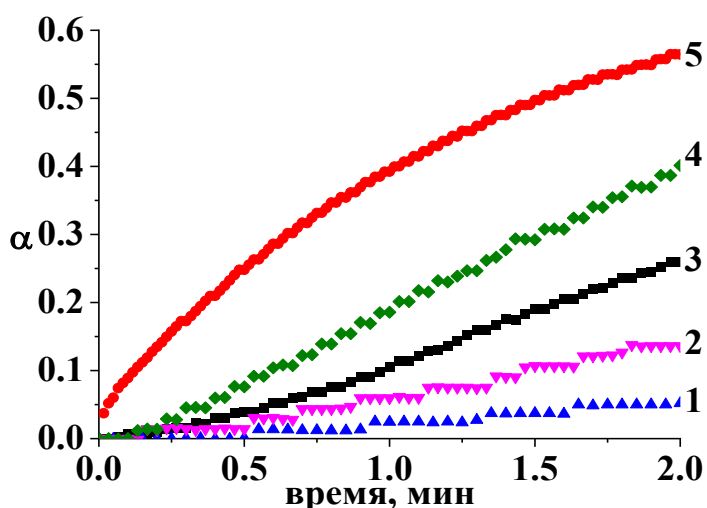


Рисунок 22 – Зависимость степени превращения $Mg \rightarrow MgH_2$ от времени при проведении повторного гидрирования: 1 – Mg; 2 – Mg + (Ni+ГПМ); 3 – Mg+ГПМ; 4 – Mg+Ni; 5 – Mg+Ni/ГПМ

Добавка ГПМ предотвращает их спекание за счет устранения контакта между частицами магния, что приводит к более высокой скорости гидрирования во втором цикле гидрирования/дегидрирования (рис. 22).

Наличие смеси Ni+ГПМ в композите с MgH_2 оказывает менее выраженное влияние на скорость повторного гидрирования магния по сравнению с композитом Ni/ГПМ (рис. 22, кривые 2 и 5 соответственно). Сильно выраженный эффект Ni/ГПМ на процесс повторного гидрирования связан с каталитическим действием нанесенных на ГПМ наночастиц Ni (~ 5 нм), имеющих намного меньший размер, чем частицы Ni (~ 2 мкм) в смеси с ГПМ (рис. 23).

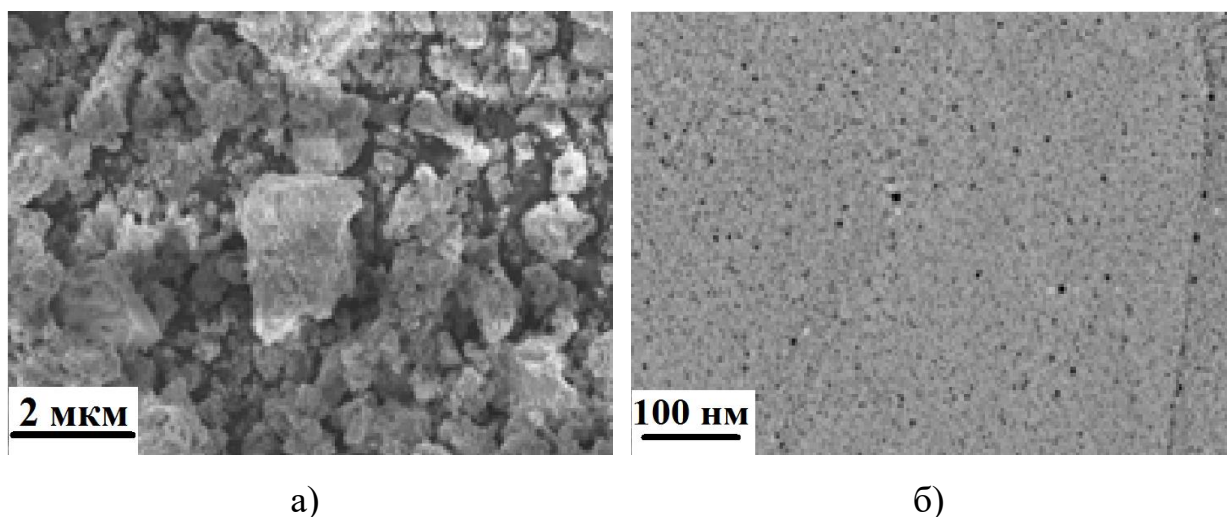


Рисунок 23 – Микрофотографии а) СЭМ никеля, полученного разложением его оксалата; б) ПЭМ никеля, осажденного на ГПМ

Такое же преимущество дает добавка 10 мас.% Ni/ГПМ перед 10 мас.% Ni: меньший размер частиц и, как следствие, большее их число, несмотря на то, что металла в Ni/ГПМ только 25 мас.% (т.е. 2.5 мас.% в пересчете на композит). На увеличение каталитической эффективности Ni/ГПМ влияет также равномерность его распределения по поверхности MgH_2 в процессе механосинтеза, а при добавке Ni (рис. 22, кривая 4) микронного размера частиц такого распределения добиться невозможно. Другой причиной повышения эффективности добавок Ni/ГПМ на повторное гидрирование

магния является предотвращение спекания частиц Mg из-за покрытия их углеродным слоем [165, 166]. Такое покрытие также интенсифицирует теплообменные процессы [167], поскольку реакция гидрирования протекает с выделением тепла, а ГПМ обладает большей теплопроводностью, чем MgH_2 .

Таким образом, сравнивая различные добавки к MgH_2 , было показано наличие синергетического эффекта Ni/ГПМ на процесс обратимой реакции гидрирования магния.

3.5 Водород-аккумулирующие композиты Mg с Ni/ГПМ

Для исследований выбраны наиболее перспективные для металлгидридного хранения водорода композиты магния с добавками 10 мас.% ГПМ и Ni/ГПМ. Особое внимание уделено характеру влияния количества циклов гидрирования/дегидрирования на водородоемкость и скорость гидрирования. Оказалось, что при дегидрировании степень превращения α , равная 0.8, достигается для всех образцов за примерно одно и то же время (около 10 мин), при этом для композитов характерны более высокие скорости реакции на начальном этапе разложения гидрида и отсутствие инкубационного периода (рис. 24а).

Как отмечалось выше, если для MgH_2 без добавок характерно его постепенное спекание в циклах гидрирования/дегидрирования, проводимых при высоких температурах, то для композитов с ГПМ из-за покрытия частиц углеродными слоями этого процесса удастся избежать. Благодаря применению наноразмерного никеля были достигнуты высокие скорости гидрирования по сравнению с Mg без добавок (рис. 24б).

В ходе циклирования емкость и скорость гидридообразования постепенно падают для чистого магния (рис. 24б), композит же $Mg+Ni/ГПМ$ не только сохраняет высокую емкость ($\alpha \geq 0.8$) в 10 циклах гидрирования/дегидрирования, но и показывает высокую скорость гидрирования: реакция практически полностью завершается за 2 мин.

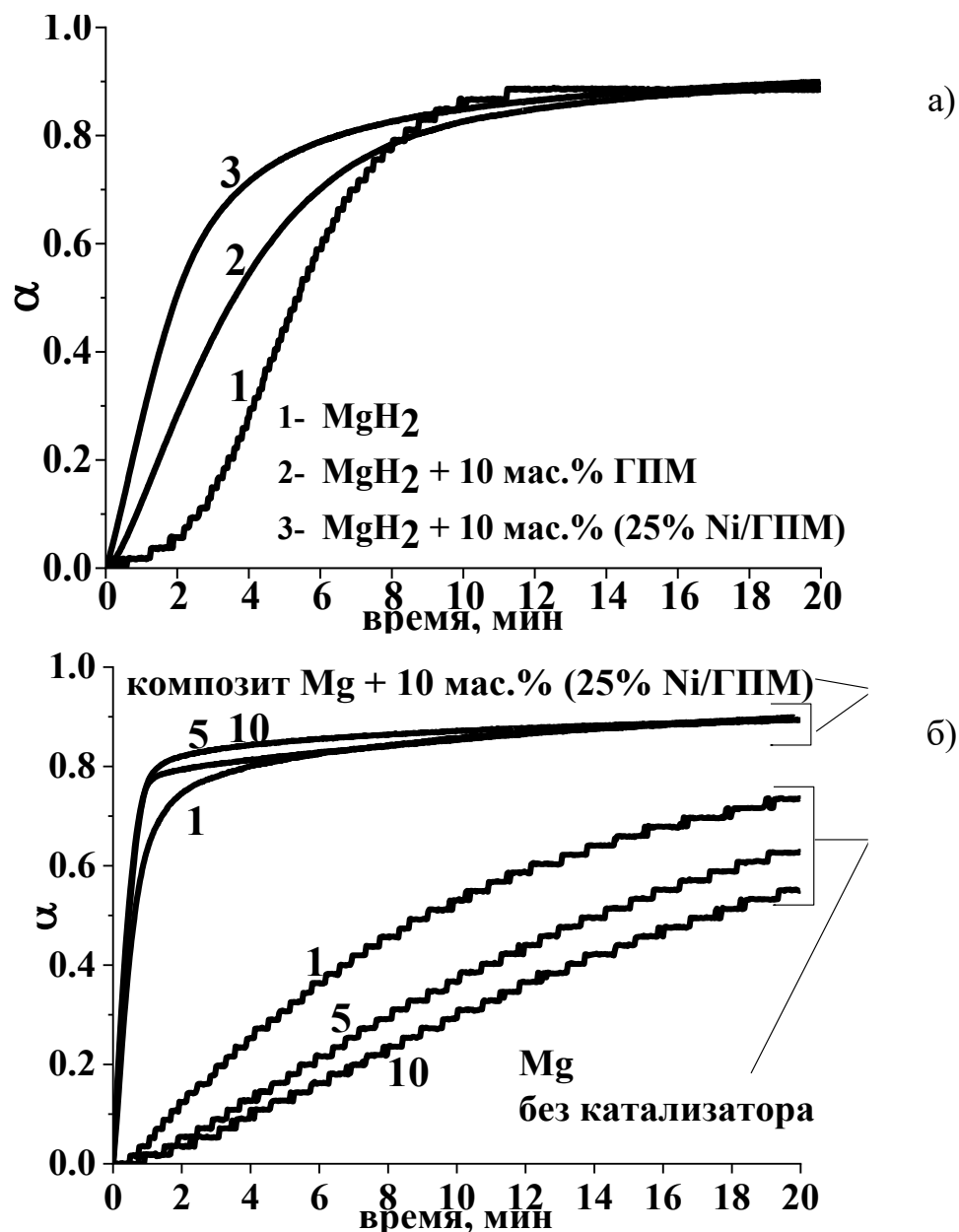


Рисунок 24 – Зависимость степени превращения от времени реакции: а) дегидрирования; б) гидрирования (цифрами указан номер цикла гидрирования/дегидрирования)

Кривые десорбции, а также кривые сорбции для магния без добавок удовлетворительно аппроксимируются уравнением (2). Аппроксимация данных гидрирования композита $\text{Mg} + \text{Ni/ГПМ}$ оказалась несколько более сложной задачей, поэтому оптимальнее было использовать уравнение (3), которое позволяет разбить процесс на две стадии: быструю (начальную,

описываемую членами с индексом 1) и медленную (конечную, описываемую членами с индексом 2). Результаты такой обработки приведены в табл. 5–7.

Таблица 5 – Аппроксимации кинетических кривых дегидрирования (рис. 24а)

Образец	A	k (мин ⁻¹)	k ⁻¹ (мин)	n
MgH ₂	0.88	0.17	5.8	2.52
MgH ₂ + ГПМ	0.88	0.24	4.2	1.24
MgH ₂ + Ni/ГПМ	0.89	0.40	2.5	0.96

Таблица 6 – Аппроксимации кинетических кривых гидрирования чистого Mg (рис. 24б)

Цикл	A	k (мин ⁻¹)	k ⁻¹ (мин)	n
1	0.81	0.11	9.1	1.16
5	0.78	0.07	14.3	1.38
10	0.74	0.06	16.7	1.43

Таблица 7 – Аппроксимации кинетических кривых гидрирования композитов Mg+Ni/ГПМ (рис. 24б)

Цикл	Быстрая стадия			Медленная стадия			A ₁ +A ₂	$\frac{A_2}{A_1 + A_2}$
	A ₁	k ₁ (мин ⁻¹)	n ₁	A ₂	k ₂ (мин ⁻¹)	n ₂		
1	0.65	1.7	1.22	0.27	0.19	0.68	0.92	0.29
5	0.76	2.11	1.33	0.19	0.07	0.50	0.95	0.20
10	0.79	2.37	1.26	0.15	0.07	1.24	0.93	0.16

Форма кривых на рис. 24а и данные аппроксимации, приведенные в табл. 5, показывают, что при использовании добавок ГПМ и Ni/ГПМ происходит изменение механизма реакции дегидрирования, так как параметры n Авраами значительно различаются между собой. Дегидрирование для чистого MgH₂ имеет показатель n = 2.5, что можно интерпретировать как то,

что реакция идет по механизму образования и роста зародышей. Для композита с добавкой ГПМ значение параметра Авраами $n = 1.2$ и означает, что реакция зародышеобразования имеет нулевой порядок, а для композита с добавками Ni/ГПМ ($n = 1$) имеет место зародышеобразование на границах зерен. Также, как следует из [168], для двух последних процессов вклад диффузии как фактора, ограничивающего общую скорость процессов, весьма вероятен. Введение добавок ГПМ и Ni/ГПМ сокращает характеристическое время реакции с почти 6 мин до 4 и 2.5 мин соответственно (т.е. на 30 и 60 % относительно гидроксида без добавок).

Для случая гидрирования магния (рис. 24б) параметр Авраами в ходе циклирования постепенно возрастает с 1.2 до 1.4 (т.е. однозначного утверждения об изменении механизма реакции сделать нельзя), а характеристическое время реакции увеличивается с 9 до 17 мин.

Как упоминалось выше, вследствие каталитического влияния наноразмерного Ni и предотвращения спекания частиц благодаря протекторному действию ГПМ, скорость поглощения водорода композитом Mg+Ni/ГПМ высока (рис. 24б) и остается постоянной в ходе циклирования. Максимальная степень превращения возрастает (по сравнению с чистым магнием) до 0.9 (табл. 7, столбец A_1+A_2). По уравнению (3) для каждой из стадий – быстрой и медленной – были вычислены значения констант скоростей и показано их значительное различие $k_1 \gg k_2$ (табл. 7). Из сравнения кинетических параметров для гидрирования Mg и Mg+Ni/ГПМ (табл. 6 и 7 соответственно) можно сделать вывод не только о более, чем на порядок возросшей константе скорости k , но и о постепенном уменьшении вклада медленной стадии в процесс гидрирования композита при проведении циклирования. Так, если для первого цикла доля «медленной» стадии была 29 %, то к 10-му циклу она составляла уже 16 % (табл. 7, столбец A_2/A_1+A_2). Значения параметра Авраами для быстрой стадии существенно не изменяются во время циклирования ($n \approx 1.3$), в то время как медленная стадия

демонстрирует увеличение n от 0.5 (диффузионно-контролируемый процесс) до 1.2 (смешанный тип: зародышеобразование и диффузия).

Практически полное протекание реакции гидрирования композита $\text{Mg}+\text{Ni}/\text{ГПМ}$ подтверждается данными РФА (рис. 25): на дифрактограммах не обнаруживаются рефлексы магния.

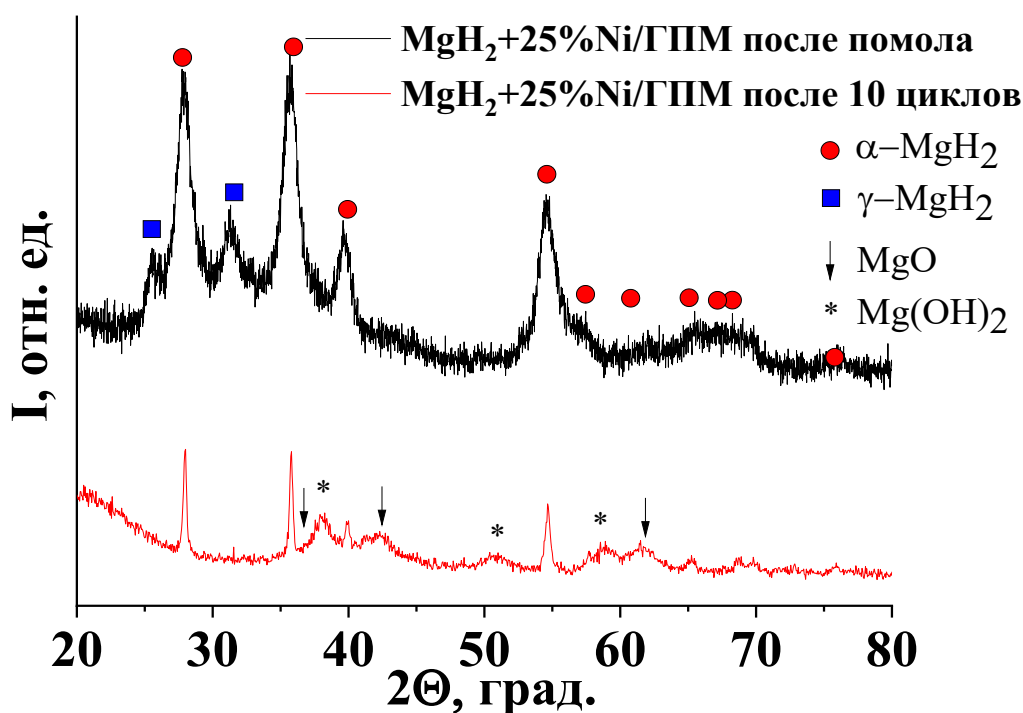


Рисунок 25 —. Дифрактограммы композита $\text{MgH}_2+10 \text{ мас.}\%$ (25% Ni/ГПМ)

Несмотря на это, по результатам волюмометрических измерений (рис. 24 и табл. 7) α не превышает значения 0.9. Такое расхождение объясняется наличием инертных фаз MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (данные РФА), не участвующих в обратимой реакции гидрирования/дегидрирования и легко образующихся на поверхности высокоактивного магния даже в условиях проведения работ в сухом аргоновом боксе. Для предотвращения дальнейшего окисления образца при съемке дифрактограммы кювету собирали в сухом боксе, закрывали каптоновой пленкой, закрепляя ее по периметру вазелином. Собранную таким образом кювету хранили и перемещали в вакуумном эксикаторе.

Увеличение количества осажденного никеля на ГПМ с 11 мас.% до 16 мас.% и 25 мас.% не сказалось на изменении скоростей реакций гидрирования/дегидрирования (рис. 26 и 27). Для большей наглядности на рис. 28 представлены кинетические кривые 5-го цикла дегидрирования композитов $\text{MgH}_2 + 10 \text{ мас.\% (x\% Ni/ГПМ)}$. Для всех композитов реакция гидрирования заканчивается за 1–2 мин, а реакция дегидрирования – за ~15 мин. Также все композиты показали устойчивость в 10 циклах гидрирования/дегидрирования.

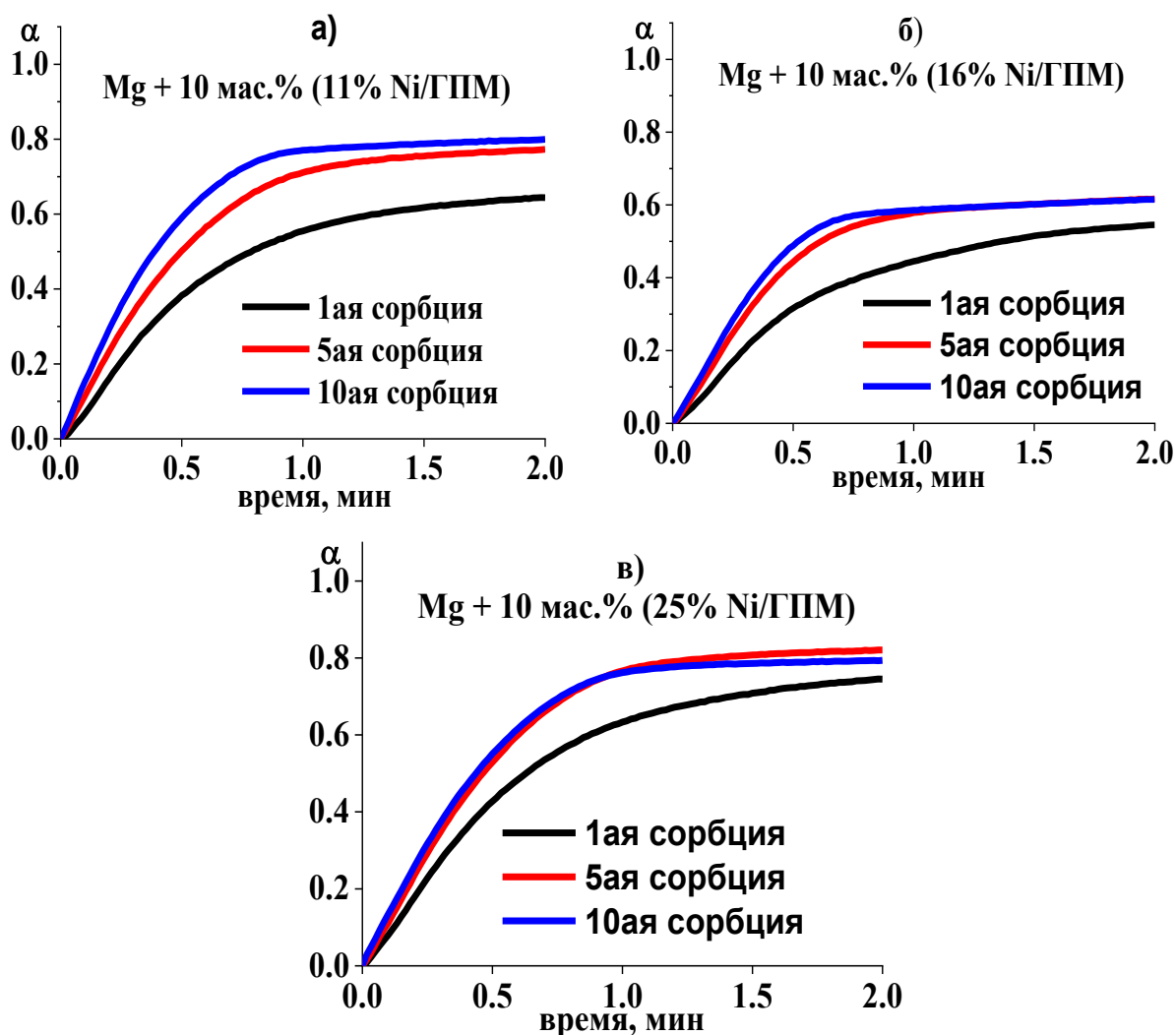


Рисунок 26 – Зависимость степени превращения от времени в реакции гидрирования (300 °С, $P(\text{H}_2) = 10 \text{ атм}$) для композитов на основе Mg

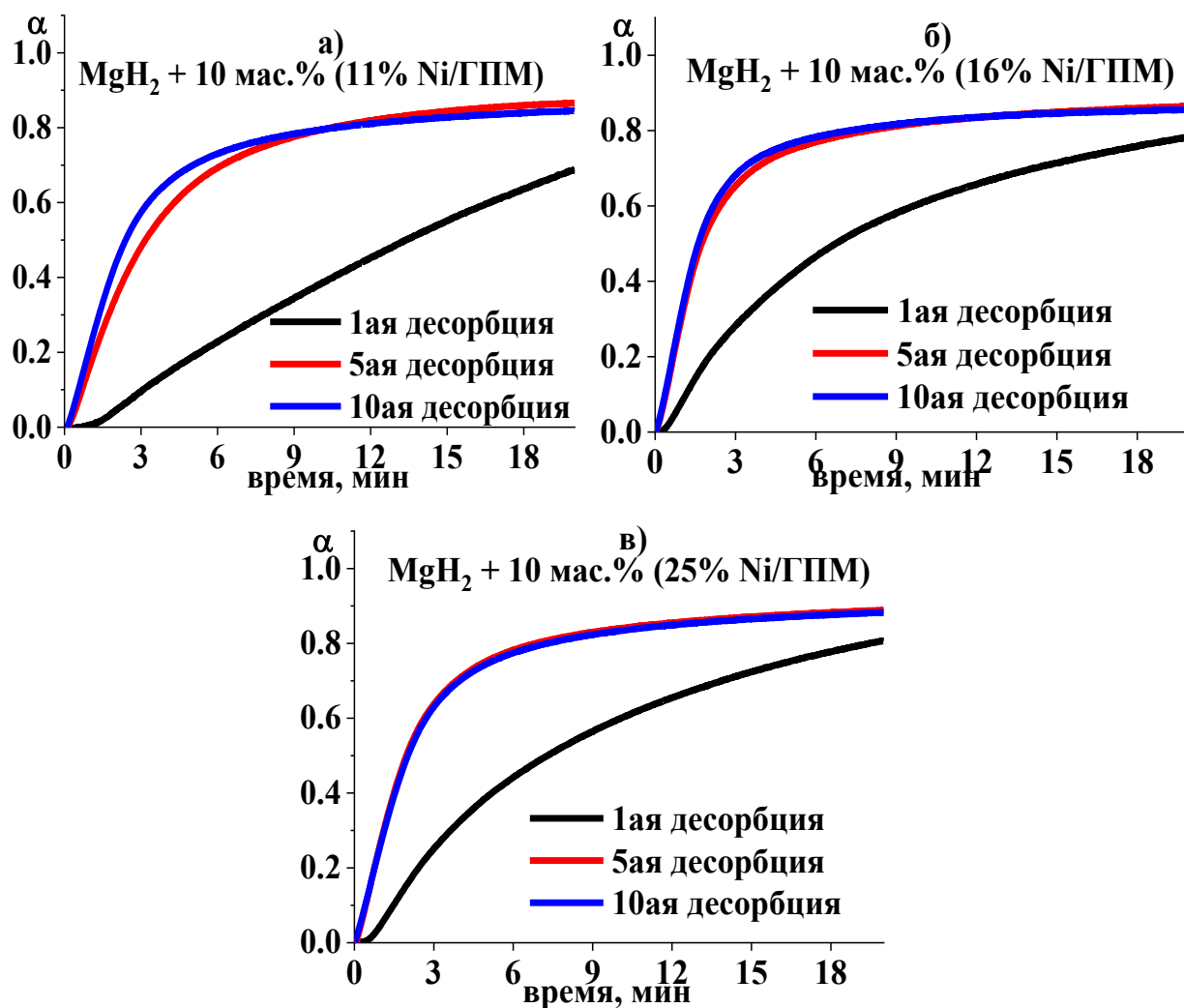


Рисунок 27 – Зависимость степени превращения от времени в реакции дегидрирования (350°C , $P(\text{H}_2) = 1.1 \text{ атм}$) для композитов на основе MgH_2

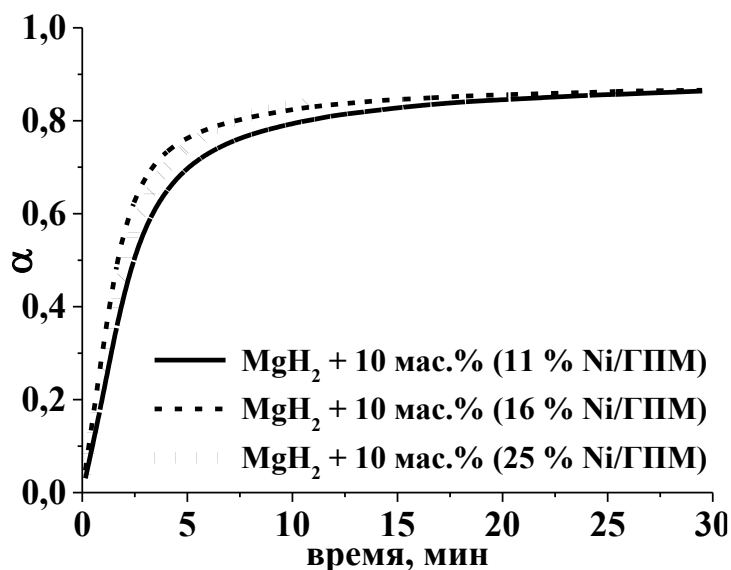


Рисунок 28 – Компильция данных из рис. 27 по дегидрированию для 5-го цикла гидрирования/дегидрирования

При проведении нескольких циклов гидрирования/дегидрирования в этих образцах происходит водородное охрупчивание, приводящее к измельчению материала. Это явление вызвано заметным увеличением объема при внедрении водорода в решетку металла и, как следствие, появлением напряжений в ней, что приводит к измельчению образца. По данным метода БЭТ удельная площадь поверхности для $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$ при циклировании увеличивается с 5 до 20 $\text{м}^2/\text{г}$. Этим можно объяснить постепенную активацию образца, завершающуюся через 5 циклов гидрирования/дегидрирования, после чего вид кинетических кривых практически не отличим друг от друга.

3.6 Энергии активации процесса дегидрирования композита

$\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$

Для оценки кажущейся энергии активации E_a реакции дегидрирования композита $\text{MgH}_2 + 10 \text{ мас.}\% (16 \text{ \%Ni/ГПМ})$ построены кинетические кривые при 4 температурах (320, 330, 340 и 350 °C) и давлении водорода 1.1 атм (рис. 29).

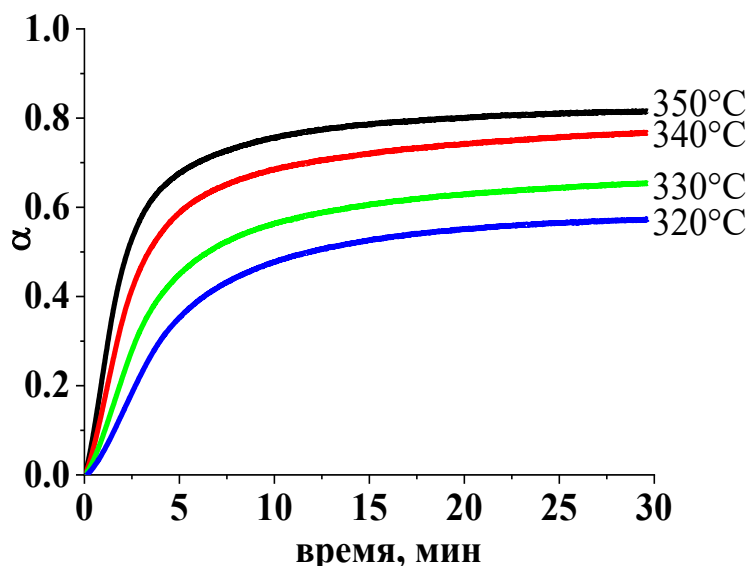


Рисунок 29 – Кривые дегидрирования композита при разных температурах

Константы скоростей для этих температур, вычисленные с использованием уравнения 2, представлены в табл. 8.

Таблица 8 – Наблюдаемые (k) и скорректированные ($k_{\text{корр}}$) значения константы скорости дегидрирования композита $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$

Температура, °C	k , мин^{-1}	$P_{\text{равн}}$, атм	$K_p(T)/K_p$ (350°C)	$k_{\text{корр}}$, мин^{-1}
320	0.34	3.10	0.62	0.21
330	0.42	3.98	0.76	0.32
340	0.53	5.07	0.89	0.47
350	0.71	6.41	1.00	0.71

По полученным значениям констант скоростей построена зависимость $\ln k$ от $1/T$ (рис. 30) – линеаризованная форма уравнения Аррениуса (уравнение 1) и вычислена E_a , значение которой составило 75 кДж/моль.

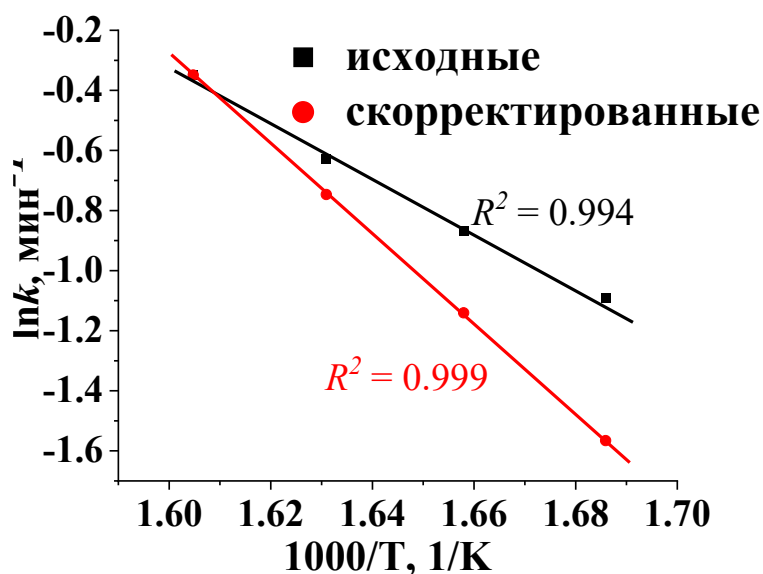


Рисунок 30 – Оценка E_a по уравнению Аррениуса

Однако стоит отметить, что для значений k , полученных в ходе серии изобарных экспериментов, не учитывается влияние движущей силы давления K_p , которая, в свою очередь, является функцией равновесного давления H_2 (табл. 2) и, следовательно, температуры. Так как реакция разложения гидрида

магния является диффузионно-контролируемой, то для учета K_p была выбрана формула:

$$K_p = T \left(1 - \left(\frac{P}{P_D} \right)^{1/2} \right), \quad (14)$$

для вычисления скорректированной константы скорости:

$$k_{\text{корр}} = k \left(\frac{\text{PDF}(T)}{\text{PDF}(T=350^\circ\text{C})} \right). \quad (15)$$

С учетом приведенных формул по корректировке значение E_a составило величину 124 кДж/моль. Для сравнения, для чистого MgH_2 энергия активации (также вычисленная с учетом фактора K_p) равна 160 кДж/моль [38].

Таким образом, добавка Ni/ГПМ значительно ускоряет скорости сорбции и десорбции водорода в композитах магния. Константа скорости реакции дегидрирования возрастает в 2.4 раза для $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$ по сравнению с Mg без добавок, а для реакции гидрирования – более, чем на порядок; улучшается циклическая стабильность.

3.7 Водород-генерирующие свойства композитов $\text{MgH}_2 + \text{ГПМ}$ и $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$

Высокую перспективность полученные композиты имеют и как водород-генерирующие материалы (реакции 2, 3), способные за короткий промежуток времени заполнять газовый баллон водородом до требуемого давления либо создавать постоянный поток газа к топливному элементу.

Реакцию взаимодействия MgH_2 и композитов с водой и раствором лимонной кислоты ($\text{H}(\text{CitH}_2)$) проводили в волюмометрической установке при комнатной температуре в инертной атмосфере. Скорость выделения и количество выделяющегося газа измеряли по изменению высоты столба жидкости в бюретке [169].

При реакции с водой полученного механохимическим методом MgH_2 за 1 мин достигается степень превращения $\alpha \approx 0.1$ и к 13-й минуте проведения процесса α практически не изменяется (рис. 31а). Максимальная скорость

взаимодействия регистрируется на начальном этапе (до 30 с), затем она резко падает из-за образования плотной нерастворимой пленки $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и через 2 мин с начала проведения реакции практически не зависит от времени. Для композитов ход кинетических кривых имеет аналогичный характер (рис. 31а).

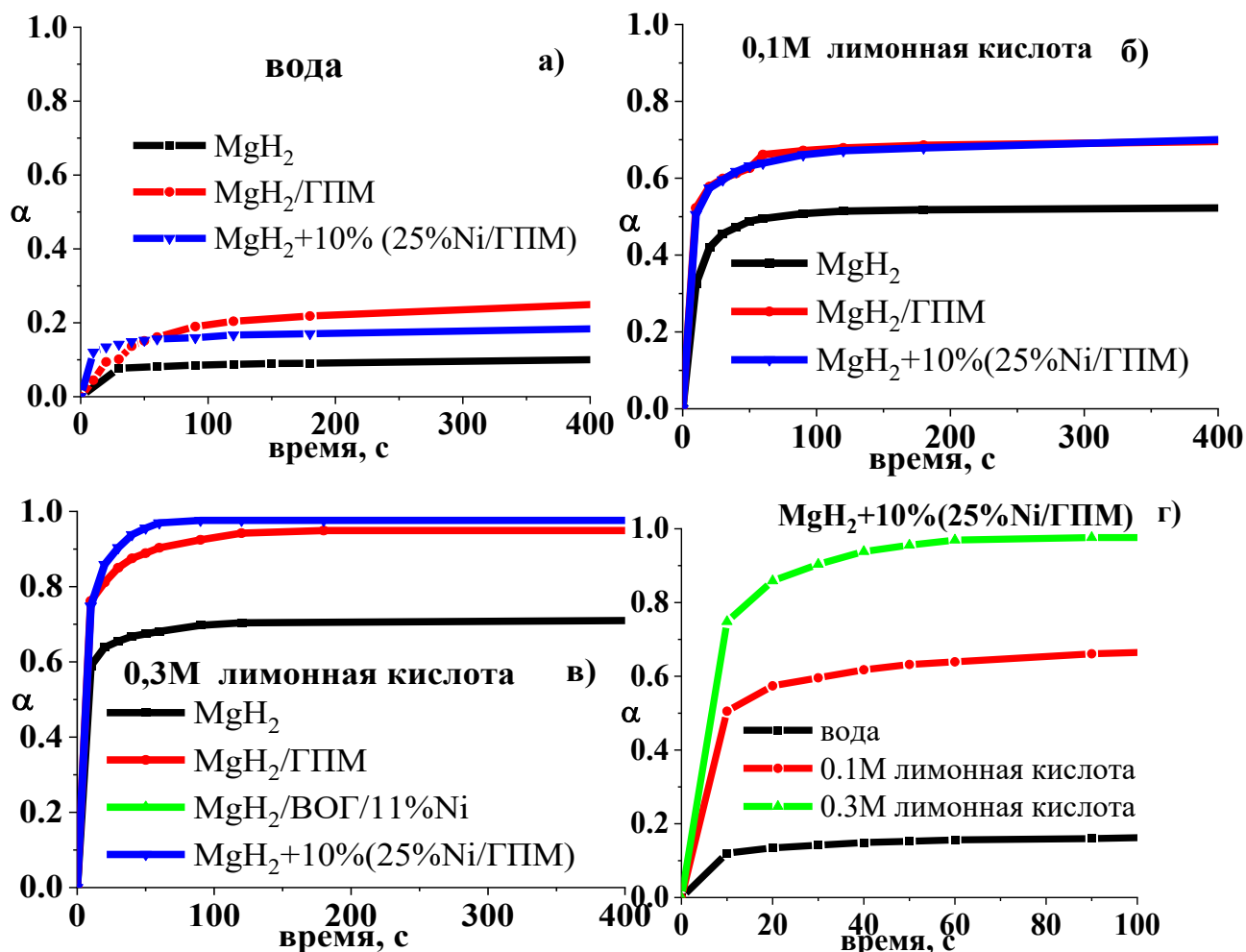


Рисунок 31 – Зависимость степени превращения MgH_2 и его композитов в реакциях с а) водой; б) 0.1М раствором лимонной кислоты; в) 0.3М раствором лимонной кислоты; г) обобщенные данные для $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$

Степень превращения при взаимодействии с водой композитов MgH_2 с добавками ГПМ и $\text{Ni}/\text{ГПМ}$ через 1 мин после начала взаимодействия примерно одинакова и равна 0.2. Количество генерируемого композитами водорода в гидролизе в 2 раза выше по сравнению с чистым магнием. Наблюдаемый эффект, по-видимому, связан с увеличением количества дефектов и

уменьшением размера частиц в процессе механохимического синтеза за счет добавок ГПМ и Ni/ГПМ, которые препятствуют агломерации субмикронных частиц гидроксида.

В течение первых 10 с взаимодействия MgH_2 с 0.1 М и 0.3 М раствором лимонной кислоты достигается максимальная скорость реакции, при этом α составляет 0.3 и 0.6 соответственно. Спустя 2 мин взаимодействия α возрастает до 0.5 и 0.7, соответственно, и далее практически не изменяется (рис. 31б, в).

Увеличение концентрации лимонной кислоты до 0.3 моль/л (соответствует мольному соотношению MgH_2 : лимонная кислота = 1:1) приводит к увеличению выхода водорода, но скорость реакции и на начальном, и на конечном участке кинетической кривой остается приблизительно одинаковой (рис. 31в, г). Максимальная скорость реакции регистрируется на начальном этапе в течение 0.5 мин из-за бурного взаимодействия с раствором кислоты, постепенно останавливаясь после 2 мин вследствие образования пленки нерастворимого $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Так, спустя 10 с реакции с MgH_2 степень превращения составляет 0.6, а через 2 мин достигает 0.7; соответственно за эти же промежутки времени для $\text{MgH}_2/\text{ГПМ}$ и $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$ α близки и равны 0.8 и практически 1.0. Это связано с большей дисперсностью MgH_2 в композите и удалением $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с поверхности (реакция 4). Такой эффект позволяет уменьшить вдвое количество лимонной кислоты в описываемом процессе, так как ранее [170] сообщалось, что при взаимодействии гидроксида магния с раствором лимонной кислоты степень превращения, близкая к 1, достигается при мольном соотношении MgH_2 : лимонная кислота = 1 : 2. Малое отличие в реакциях $\text{MgH}_2 + \text{ГПМ}$ и $\text{MgH}_2 + \text{Ni}/\text{ГПМ}$ с раствором кислоты, по-видимому, связано с увеличением количества дефектов и уменьшением размера частиц в процессе механохимического синтеза из-за наличия углеродной добавки, препятствующей их агломерации. Наличие никеля для этой реакции

разложения не существенно, однако имеет ключевую роль в скорости получения композита при механосинтезе (рис. 14).

Свойство необратимости реакций (2) и (3) позволяет генерировать и компримировать водород под давлением в замкнутом объеме, что было использовано в проектировании установки (рис. 32) [171] для заполнения композитного баллона водородом до давления 100 атм без энергозатрат. Для практического применения важно, что все расходуемые компоненты – гидрид магния и лимонная кислота – могут храниться в герметичных контейнерах неограниченно долго.

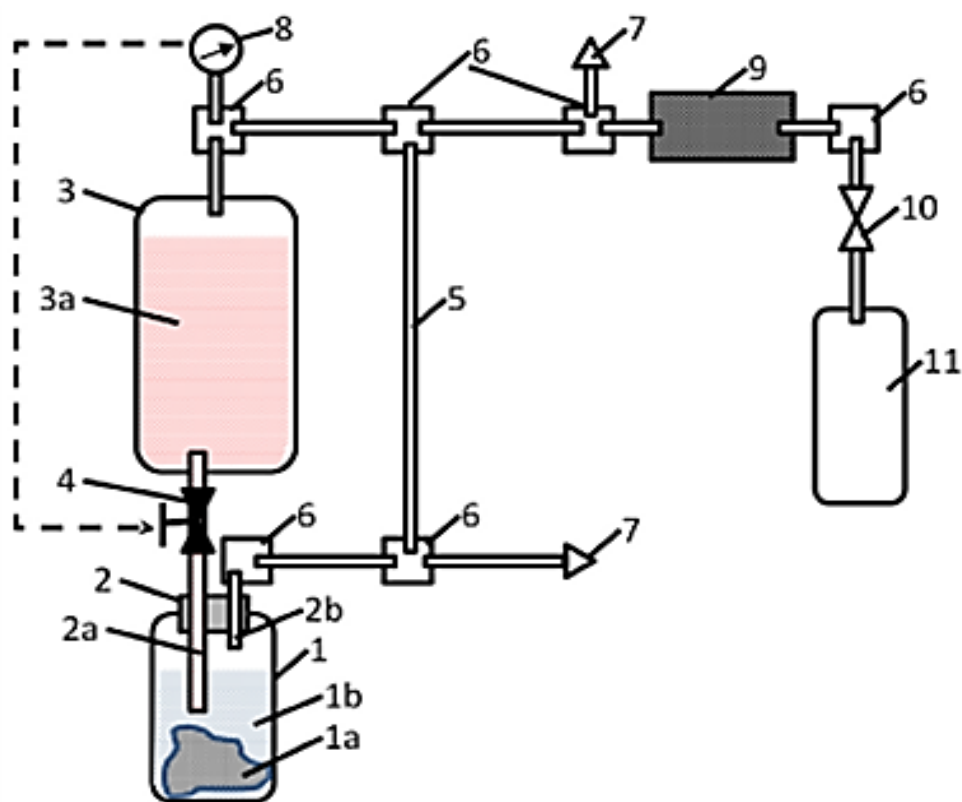


Рисунок 32 – Устройство для получения компримированного водорода
 1 – реактор; 1а – водород-генерирующий материал; 1b – вода; 2 — штуцер-дозатор; 2а – трубка подачи жидкого реагента; 2b – трубка для отвода водорода; 3 – резервуар; 3а – раствор кислоты; 4 – кран для подачи раствора кислоты; 5 – газоотводная трубка; 6 – тройник; 7 – предохранительный клапан; 8 – датчик давления; 9 – фильтр; 10 – кран заполняемого баллона; 11 – заправляемый баллон

Для демонстрации работы устройства были проведены испытания по заполнению водородом композитного баллона объемом 1 л до давления 100 атм (рис. 33) [172].

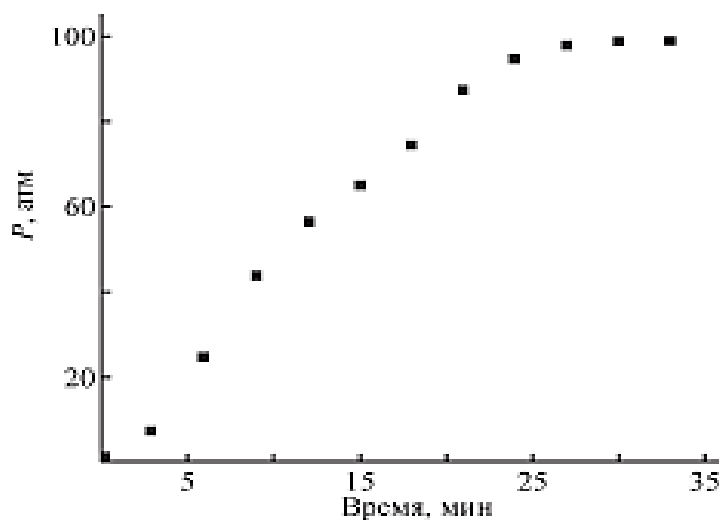


Рисунок 33 – Рост давления в устройстве, изображенном на рис. 32

Заполнение подключаемого баллона объемом 1 л до давления 100 атм было достигнуто за 30 мин. Следует отметить, что невысокая скорость генерирования водорода обусловлена контролируемым ограничением подачи лимонной кислоты в реактор из-за быстрого разогревания реакционной смеси.

Таким образом была показана возможность использования получаемых в ходе механохимического синтеза композитов $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$ как водород-генерирующих веществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе рассмотрена методика синтеза высокоактивного композита на основе гидрида магния из промышленно выпускаемого порошка магния под давлением водорода и механической нагрузкой – механосинтез. Для решения этой задачи весь процесс обратимого гидридообразования был разбит на составляющие стадии, для каждой из которых была обозначена проблема и предложено ее решение.

Так, для стадии диссоциации водорода на поверхности магния необходимо преодолеть достаточно высокий активационный барьер (более 100 кДж/моль). Для его снижения применяют катализаторы, наиболее распространенные из них – это d-металлы. В этой работе был использован никель, благодаря оптимальному сочетанию цены и эффективности.

Следующая стадия – ядрообразование и рост зародышей – характеризуется невысокой скоростью и медленным теплообменом из-за образования гидрида. Для сравнения, теплопроводность металлического магния порядка 140 Вт/м·К. Предложенное решение – это равномерное распределение наноразмерных частиц катализатора по поверхности магния и использование ГПМ для увеличения теплообмена [158, 159]. При этом катализатор показал свою перспективность в ходе эксплуатации термокомпрессора, где требования к теплопереносу особенно строгие [167].

Помимо непосредственно химической реакции, процесс гидридообразования также характеризуется диффузией атомарного водорода через слой продукта и реагента. Установлено, что коэффициент диффузии через гидрид крайне мал – около 16 обратных порядков, что на 3–5 порядков меньше, чем через слой магния. Для решения этой проблемы в работе предложено использовать методику механосинтеза с металл-углеродными добавками [164] для получения активных частиц магния субмикронного размера.

Необходимо отметить еще один процесс, не относящийся к химическому взаимодействию – это спекание частиц магния при высоких температурах эксплуатации аккумулятора водорода в ходе дегидрирования. Для предотвращения этого явления также подходит ГПМ за счет развитой 2D структуры и высокой удельной площади поверхности. При перемешивании в планетарно-шаровой мельнице он равномерно распределяется между частицами магния, предотвращая тем самым их контакт друг с другом [161, 165].

В ходе работы было установлено снижение энергии активации реакции дегидрирования композита $\text{MgH}_2+\text{Ni}/\text{ГПМ}$ со 160 до 124 кДж/моль [162, 163]. Показано преимущество использования ГПМ в ходе механохимической (или механической) обработки магния и гидрида магния [161–165], а также интерметаллида Mg_2Ni [166], а сам подход к синтезу гидрида магния – свою перспективность для разработок водород-генерирующих материалов [169, 172].

Результаты выполненной работы могут быть использованы для разработки высокоэффективных металл-углеродных и металл-органических каркасных катализаторов гидрирования металлов и сплавов [155, 160], для формирования новых водород-аккумулирующих и водород-генерирующих материалов [156]; для изготовления устройств для металлгидридного хранения, очистки и выделения водорода; для создания химических генераторов компримированного водорода [171].

ВЫВОДЫ

1. Предложен оригинальный способ получения композитов Ni/ГПМ (ГПМ – графеноподобный материал) одновременным восстановлением соли никеля (Ni^{2+}) и оксида графита; установлено равномерное распределение на поверхности ГПМ частиц Ni размером около 5 нм.
2. Впервые сформированы композиты $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$ в условиях механохимической обработки смесей Mg с Ni/ГПМ в среде водорода; показано появление метастабильной фазы $\gamma\text{-MgH}_2$ с низкой температурой разложения.
3. Впервые получены высокодисперсные частицы MgH_2 , покрытые ГПМ, механохимическим синтезом в водороде из смеси Mg и ГПМ; установлено отсутствие спекания частиц Mg при температуре дегидрирования полученного композита.
4. Установлен синергетический эффект увеличения скорости гидрирования частиц Mg, покрытых Ni/ГПМ, по сравнению с механохимическим гидрированием Mg в присутствии порошков Ni, ГПМ или их смесей.
5. Определены кинетические характеристики реакции дегидрирования композита $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$. Показано снижение энергии активации дегидрирования более чем на 30% для синтезированного композита по сравнению с чистым MgH_2 : 124 и 160 кДж/моль соответственно.
6. Впервые разработаны водород-аккумулирующие композиты магния с Ni/ГПМ с обратимой емкостью по водороду более 6 мас.%; показана перспективность их использования в качестве материалов для создания среднетемпературных аккумуляторов водорода.
7. Впервые разработаны водород-генерирующие композитные материалы $\text{MgH}_2 + \text{Ni/ГПМ}$, которые при реакции с водным раствором лимонной кислоты выделяют водород; показана их перспективность для компримирования водорода до давления 100 атм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akiba E. Nanotechnology in Mg-based materials for hydrogen storage / E. Akiba, H. Shao, G. Xin et al. // Nano Energy. – 2012. – V. 1. – № 4. – P. 590-601.
2. Huot J. Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials / J. Huot, D.B. Ravnsbæk, J. Zhang et al. // Progress in Materials Science. – 2013. – V. 58. – № 1. – P. 30-75.
3. Yartys V.A. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future / V.A. Yartys, M.V. Lototsky, E. Akiba et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 15. – P. 7809-7859.
4. von Colbe J. Hydrogen storage systems (P. 245-288) // Metal Hydrides for Hydrogen-Based Energy Storage. // Edited by: Volodymyr A. Yartys. – V. 2. – 2026. – 391 p.
5. Лукашев Р.В. Влияние механической активации на реакцию взаимодействия гидрида магния с водой / Р.В. Лукашев, Н.А. Яковлева, С.Н. Клямкин, Б.П. Тарасов // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – № 3. – С. 389-396.
6. Лапшин О.В. Роль смешения и диспергирования в механохимическом синтезе (обзор) / О.В. Лапшин, Е.В. Болдырева, В.В. Болдырев // Журнал неорганической химии. – 2021. – Т. 66. – № 3. – С. 402-424.
7. Констанчук И.Г. Влияние механического сплавления магния с неорганическими солями на его реакционную способность по отношению к водороду / И.Г. Констанчук, Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев // Химия в Интересax Устойчивого Развития. – 2005. – Т. 13. – № 2. – С. 243-247.
8. Kudiyaarov V.N. The effect of high-energy ball milling conditions on microstructure and hydrogen desorption properties of magnesium hydride and single-walled carbon nanotubes / V.N. Kudiyaarov, R.R. Elman, N.E. Kurdyumov // Metals. – 2021. – V. 11. – № 9. – Article 1409.

-
9. Stampfer J.F. The magnesium-hydrogen system / J.F. Stampfer, C.E. Holley, J.F. Suttle // *Journal of American Chemical Society*. – 1960. – V. 82. – № 14. – P. 3504-3508.
10. Jolibois M.P. Sur la formule du dérivé organo-magnésien et sur l'hydrure de magnesium / M.P. Jolibois // *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. – 1912. – V. 155. – № 5. – P. 353-355.
11. Wiberg E. Zur Kenntnis eines Magnesiumwasserstoffs MgH_2 / E. Wiberg, R. Bauer. // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1951. – Bd. 5. – № 7. – S. 396-397.
12. Faust J.P. Catalytic preparation of magnesium hydride / J.P. Faust, E.D. Whitney, H.D. Batha et al. // *Journal of Applied Chemistry*. – 1960. – V. 10. – № 4. – P. 187-188.
13. Дымова Т.Н. О получении гидрида магния / Т.Н. Дымова, З.К. Стерлядкина, В.Г. Сафронов // *Журнал неорганической химии*. – 1961. – Т. 6. – № 4. – С. 763-767.
14. Qiang Z. Preparation of high-purity magnesium hydride by the second hydrogenation method // *International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment*. – 2011. – P. 699-702.
15. Ellinger F.H. The preparation and some properties of magnesium Hydride1 / F.H. Ellinger, C.E. Holley Jr, B.B. McInteer et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – V. 77. – № 9. – P. 2647-2648.
16. Chan S.L.I. γ - MgH_2 induced by high pressure for low temperature dehydrogenation / S.L.I. Chan, Z. Weng, I. Retita et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2021. – V. 46. – № 7. – P. 5441-5448.
17. Vajeeston P. Structural stability and pressure-induced phase transitions in MgH_2 / P. Vajeeston, P. Ravindran, B.C. Hauback et al. // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – P. 224102-224110.
18. Семененко К.Н. Фазовые превращения гидридов металлов в условиях сверхвысоких давлений / К.Н. Семененко, В.Н. Вербецкий, Я.А. Калашников,

Н.В. Тимофеева, М.И. Иоффе // Вестник Московского Университета. Серия Химия. – 1978. – Т. 19. – С. 718-722.

19. Lyu J. Experimentally observed nucleation and growth behavior of Mg/MgH₂ during de/hydrogenation of MgH₂/Mg: A Review. / J. Lyu, V. Kudiiarov, A. Lider // Materials. – 2022. – V. 15. – № 22. – Article 8004.

20. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – Москва: Химия, 1978. – 359 с.

21. Stander C.M. Kinetics of formation of magnesium hydride from magnesium and hydrogen / C.M. Stander // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1977. – Bd. 104. – № 4-6. – S. 229-238.

22. San-Martin A. The H–Mg (Hydrogen-Magnesium) system / A. San-Martin, F.D. Manchester // Journal of Phase Equilibria. – 1987. – V. 8. – № 5. – P. 431-437.

23. Cermak J. Hydrogen diffusion in Mg–H and Mg–Ni–H alloys / J. Cermak, L. Kral // Acta Materialia. – 2008. – V. 56. – P. 2677-2686.

24. Yao X. Hydrogen diffusion and effect of grain size on hydrogenation kinetics in magnesium hydrides / X. Yao, Z.H. Zhu, H.M. Cheng, G.Q. Lu // Journal of Materials Research. – 2008. – V. 23. – № 2. – P. 336-340.

25. Arboleda N.B. Dissociation and sticking of H₂ on Mg(0001), Ti(0001) and La(0001) surfaces / N.B. Arboleda, H. Kasai, K. Nobuhara et al. // Journal of the Physical Society of Japan. – 2004. – V. 73. – P. 745-748.

26. Han Z. Dissociation and diffusion of hydrogen on defect-free and vacancy defective Mg(0001) surfaces: A density functional theory study / Z. Han, H. Chen, Sh. Zhou // Applied Surface Science. – 2017. – V. 394. – P. 371-377.

27. Li Q. Thermodynamics and kinetics of hydriding and dehydriding reactions in Mg-based hydrogen storage materials / Q. Li, Y. Lu, Q. Luo et al. // Journal of Magnesium and Alloys. – 2021. – V. 9. – № 6. – P. 1922-1941.

28. Takeichi N. Hydrogen absorption and desorption behavior of magnesium hydride: incubation period and reaction mechanism / N. Takeichi, Y. Sakaida, T.

Kiyobayashi, H. Takeshita // *Materials Transactions*. – 2014. – V. 55. – P. 1161-1167.

29. Shriniwasana S. Contributions of multiple phenomena towards hydrogenation: A case of Mg / S. Shriniwasana, H. Goswamia, H.-Y. Tien et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2015. – V. 40. – P. 13518-13529.

30. Renner J. Determination of diffusion coefficients in the hydriding of alloys / J. Renner, H.J. Grabke // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1978. – Bd. 69. – № 10. – S. 639-642.

31. Zhou C. Crystallite growth characteristics of Mg during hydrogen desorption of MgH_2 / C. Zhou, C. Hu, Y. Li, Q. Zhang // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2020. – V. 30. – № 2. – P. 246-250.

32. Tanniru M. Study of the dehydrogenation behavior of magnesium hydride / M. Tanniru, H.Y. Tien, F. Ebrahimi // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 63. – P. 58-60.

33. Nogita K. Evidence of the hydrogen release mechanism in bulk MgH_2 / K. Nogita, X.Q. Tran, T. Yamamoto // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 5. – P. 1-5.

34. Skaanvik S.A. Speciation of magnesium surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) / S.A. Skaanvik, J.D. Henderson, J.J. Noël, M.C. Biesinger // *Surface and Interface Analysis*. – 2025. – V. 57. – № 9. – P. 717-728.

35. Chen C.P. The activation mechanism of Mg-based hydrogen storage alloys / C.P. Chen, B.H. Liu, Z.P. Li, Q.D. Wang // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1993. – Bd. 181. – № 1-2 – S. 259-262.

36. Panda S. Effect of initial powder type on the hydrogen storage properties of high-pressure torsion consolidated Mg / S. Panda, J.J. Fundenberger, Y. Zhao et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 35. – P. 22438-22448.

37. Jiang H. Hierarchical interface engineering for advanced magnesium-based hydrogen storage: synergistic effects of structural design and compositional

modification / H. Jiang, Z. Ding, Y. Li et al. // Chemical Science. – 2025. – V. 16. – № 18. – P. 7610-7636.

38. Fernandez J.F. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium / J.F. Fernandez, C.R. Sanchez // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – V. 340. – № 1-2. – P. 189-198.

39. Yang X. Hydrogen storage performance of Mg/MgH₂ and its improvement measures: Research progress and trends / X. Yang, W. Li, J. Zhang, Q. Hou // Materials. – 2023. – V. 16. – № 4. – Article 1587.

40. Matheus F.H. Highly reactive hydrogen storage Mg₂Ni alloy prepared by mechanochemistry and H-cycling / F.H. Matheus, G. Zepon, V.B. Oliveira, D.R. Leiva // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 51. – P. 320-328.

41. Фурсиков П.В. Гидрирование наноструктурированных сплавов и композитов на основе магния / П.В. Фурсиков, Д.Н. Борисов, Б.П. Тарасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 9. – С. 1816-1816.

42. Huang S.J. A comparative study of hydrogen storage properties of AZ31 and AZ91 magnesium alloys processed by different methods / S.J. Huang, V. Rajagopal, V. Skripnyuk et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V. 935. – Article 167854.

43. He L. Severe plastic deformation through high-pressure torsion for preparation of hydrogen storage materials – A Review / L. He, X. Shi, X. Li et al. // Materials Transactions. – 2023. – V. 64. – № 7. – P. 1575-1584.

44. Блантер М.С. Наноматериалы и нанотехнологии: Учебное пособие. – Москва, 2007. – 50 с.

45. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 3. – С. 203-216.

46. Ребиндер П.А. Влияние активных смазочных сред на деформирование сопряженных поверхностей трения. – Минск: Наука и техника, 1971. С. 8–20.

47. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия: В 5 ч. Ч. 3. – Москва.: Советская энциклопедия, 1988. – 639 с.

-
48. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья / под. ред. Н. З. Ляхова – Новосибирск: Гео, 2009. – 153 с.
49. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов / под ред. А. С. Колосова – Новосибирск: Наука, 1986. – 303 с.
50. Zhang X. Model study of mechanicochemical degradation in a planetary ball mill / X. Zhang, X. Liu, J. Zhao et al. //Sustainability. – 2023. – V. 15. – № 2. – Article 1353.
51. Констанчук И.Г. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами / И.Г. Констанчук, Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев // Успехи химии. – 1998. – Т. 67. – № 1. – С. 75-86.
52. Zaluska A. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage / A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström–Olsen // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 288. – № 1-2. – P. 217-225.
53. Bogdanovic B. Thermodynamic investigation of the magnesium–hydrogen system / B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – V. 282. – № 1-2. – P. 84–92.
54. Chen Y. Formation of metal hydrides by mechanical alloying / Y. Chen, J.S. Williams // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 217. – № 2. – P. 181-184.
55. Doppiu S.O. *In situ* pressure and temperature monitoring during the conversion of Mg into MgH₂ by high-pressure reactive ball milling / S.O. Doppiu, L. Schultz, O. Gutfleisch // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – V. 427. – № 1-2. – P. 204-208.
56. El-Eskandarany M.S. Contamination effects on improving the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of binary magnesium hydride/titanium carbide systems prepared by reactive ball milling / M.S. El-Eskandarany, E. Shaban // Materials. – 2015. – V. 8. – № 10. – P. 6880-6892.

-
57. Jain P. MgH_2 as dopant for improved activation of commercial Mg ingot / P. Jain, J. Lang, N.Y. Skryabina et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – V. 575. – P. 364-369.
58. Bhatnagar A. Synthesis of MgH_2 using autocatalytic effect of MgH_2 / A. Bhatnagar, M.A. Shaz, O.N. Srivastava // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – V. 44. – № 13. – P. 6738-6747.
59. Gennari F.C. Hydrogen desorption behavior from magnesium hydrides synthesized by reactive mechanical alloying / F.C. Gennari, F.J. Castro. G. Urretavizcaya // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2001. – V. 321. – № 1. – P. 46-53.
60. Varin R.A. Environmental degradation by hydrolysis of nanostructured β - MgH_2 hydride synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM) of Mg / R.A. Varin, S. Li, A. Calka // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 376. – № 1-2. – P. 222-231.
61. Vincent S.D. Effect of air contamination on ball milling and cold rolling of magnesium hydride / S.D. Vincent, J. Huot // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – V. 509. – № 19. – P. 175-179.
62. Aguey-Zinsou K.F. Using MgO to improve the (de)hydriding properties of magnesium / K.F. Aguey-Zinsou, J.R. Ares Fernandez, T. Klassen, R. Bormann // *Materials Research Bulletin*. – 2006. – V. 41. – № 6. – P. 1118-1126.
63. Zhang J. The role of oxide in hydrogen absorption and desorption kinetics of MgH_2 -based material / J. Zhang, H. Liu, P. Sun et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 934. – Article 167757.
64. Li Z.Y. Optimizing hydrogen ad/desorption of Mg-based hydrides for energy-storage applications / Z.Y. Li, Y.J. Sun, C.C. Zhang et al. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2023. – V. 141. – P. 221-235.
65. de Almeida Neto G.R. Fundamentals and recent advances in polymer composites with hydride-forming metals for hydrogen storage applications / G.R. de

Almeida Neto, F.H. Matheus, C.A.G. Beatrice et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – № 80. – P. 34139-34164.

66. Song M.Y. Preparation of a Mg-Based alloy with a high hydrogen-storage capacity by adding a polymer CMC via milling in a hydrogen atmosphere / M.Y. Song, E. Choi, Y.J. Kwak // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 7. – P. 3779-3789.

67. Jana S. Polymer material innovations for a green hydrogen economy / S. Jana, A. Parthiban, W. Rusli // Chemical Communications. – 2025. – V. 61. – № 16. – P. 3233-3249.

68. Sarcinella A. Optimizing hydrogen storage in magnesium hydride using carbon-based catalysts // Journal of Physics: Conference Series. – 2024. – V. 2893. – № 1. – Article 012077.

69. Xu Y. Carbon-based materials for Mg-based solid-state hydrogen storage strategies / Y. Xu, Y. Zhou, Y. Li, Z. Ding / International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 69. – P. 645-659.

70. Fuster V. Characterization of MgH_2 formation by low-energy ball-milling of Mg and Mg + C (graphite) mixtures under H_2 atmosphere / V. Fuster, G. Urretavizcaya, F.J. Castro // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 481. – № 1-2. – P. 673–680.

71. Тарасов Б.П. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов / Б.П. Тарасов, В.Е. Мурадян, А.А. Володин // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2011. – № 7. – С. 1237-1237.

72. Stoyadinova H. Influence of milling conditions on the hydriding properties of Mg-C nanocomposites / H. Stoyadinova, Z. Zlatanova, M. Spassova et al. // Journal of Nanomaterials. – 2015. – V. 15. – № 1. – Article 418585.

73. Zhu X. Effect of carbon material on hydrogen storage in Mg/ MgH_2 / X. Zhu, M. Yang, C. Wu et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 97. – № 8. – P. 1816-1821.

-
74. Zhu X. Effect of co-doping graphene and anthracite on hydrogen storage of Mg/MgH₂ / X. Zhu, M. Yang, R. Yue et al. // Solid State Sciences. – 2024. – V. 147. – Article 107385.
75. Amirkhiz B.Sh. Hydrogen sorption cycling kinetic stability and microstructure of single-walled carbon nanotube (SWCNT) magnesium hydride (MgH₂) nanocomposites / B.Sh. Amirkhiz, M. Danaie, M. Barnes et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – P. 3265-3275.
76. Chen B.-H. Highly improved with hydrogen storage capacity and fast kinetics in Mg-based nanocomposites by CNTs / B.-H. Chen, Ch.-H. Kuo, J.-R. Ku et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 568. – P. 78–83.
77. Ismail M. Improved hydrogen storage properties of MgH₂ co-doped with FeCl₃ and carbon nanotubes / M. Ismail, N. Juahir, N.S. Mustafa // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – P. 18878-18883.
78. Elman R.R. The influence of single-walled carbon nanotubes additives on the structure and hydrogenation behavior of magnesium hydride / R.R. Elman, N. Kurdyumov, R.S. Laptev, V.N. Kudiiarov // Journal of Energy Storage. – 2025. – V. 119. – Article 116408.
79. Cai W. Effects of carbon nanotubes on the dehydrogenation behavior of magnesium hydride at relatively low temperatures / W. Cai, X. Zhou, L. Xia et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – P. 16369-16372.
80. Verón M.G. Synergetic effect of Co and carbon nanotubes on MgH₂ sorption properties / M.G. Verón, H. Troiani, F.C. Gennari // Carbon. – 2011. – V. 49. – № 7. – P. 2413-2423.
81. Cai W. Positive and negative effects of carbon nanotubes on the hydrogen sorption kinetics of magnesium / W. Cai, X. Zhou, L. Xia // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – P. 25282-25290.
82. Lee Y.S. Effects of high-temperature thermal reduction on thermal conductivity of reduced graphene oxide polymer composites / Y.S. Lee, N.R. Kim, S.K. Park et al. // Applied Surface Science. – 2024. – V. 650. – Article 159140.

-
83. Симбирцева Г.В. Электрофизические свойства бинарных углеродных нанокомпозитов / Г.В. Симбирцева, С.Д. Бабенко, Д.П. Кирюхин, А.А. Арбузов // Химическая Физика – 2023. – Т. 42. – № 1. – С. 15-21.
84. Khan A. Comparative analysis of graphene oxide (GO) reduction methods: Impact on crystallographic, morphological, and optical properties / A. Khan, S.N. Sapakal, A. Kadam // Graphene and 2D Materials. – 2024. – V. 9. – № 1. – P. 101-109.
85. Gayathri R. Optimisation of a ternary composite of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}@ \text{rGO}$ and its electrochemical evaluation as an electrode material for supercapacitor applications / R. Gayathri, R. Sharmila, S. Vadivel, M.S. Samdani // Ionics. – 2024. – V. 30. – № 12. – P. 8455-8467.
86. Ahmed A. Synthesis techniques and advances in sensing applications of reduced graphene oxide (rGO) composites: A review / A. Ahmed, A. Singh, S.J. Young et al. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2023. – V. 165. – Article 107373.
87. Ключев М.В. Палладийсодержащий графеноподобный материал: синтез и каталитическая активность / М.В. Ключев, А.А. Арбузов, Н.А. Магдалинова и др. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 9. – С. 1331-1335.
88. Арбузов А.А. Синтез и исследование железо-графеновых композитов / А.А. Арбузов, И.Д. Шамоу, М.А. Благоев и др. // Журнал общей химии. – 2025. – Т. 95. – № 9-10. – С. 472-480.
89. Li G. Excellent catalytic effects of highly crumpled graphene nanosheets on hydrogenation/dehydrogenation of magnesium hydride / G. Liu, Y. Wang, C. Xu et al. // Nanoscale. – 2013. – V. 5. – № 3. – P. 1074-1081.
90. Liu G. Understanding the role of few-layer graphene nanosheets in enhancing the hydrogen sorption kinetics of magnesium hydride / G. Liu, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan // Applied Materials and Interfaces. – 2014. – V. 6. – № 14. – P. 11038-11046.

-
91. Zhang J. Influences and mechanisms of graphene-doping on dehydrogenation properties of MgH_2 : Experimental and first-principles studies / J. Zhang, X.F. Yu, C. Mao et al. // *Energy*. – 2015. – V. 89. – P. 957–964.
92. Zhang K. Synergy of inside doped metals–Outside coated graphene to enhance hydrogen storage in magnesium-based alloys / K. Zhang, Y. Chang, J. Lei et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2024. – V. 12. – № 6. – P. 2462–2471.
93. Zhang L. Fluorographene nanosheets enhanced hydrogen absorption and desorption performances of magnesium hydride / L. Zhang, L. Chen, X. Xiao et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 24. – P. 12715–12726.
94. Xia G. Monodisperse magnesium hydride nanoparticles uniformly self-assembled on graphene / G. Xia, Y. Tan, X. Chen et al. // *Advanced Materials*. – 2015. – V. 27. – № 39. – P. 5981–5988.
95. Yan F. MgH_2 nanoparticles confined in reduced graphene oxide pillared with organosilica: a novel type of hydrogen storage material / F. Yan, E.M. Alfonsín, P. Ngene et al. // *Nanoscale*. – 2024. – V. 16. – № 33. – P. 15770–15781.
96. Yun H. Nonisothermal and isothermal hydrogen storage behaviors of MgH_2 -based composites catalyzed by carbon isomeric catalysts: Lightweight and efficient catalysis to achieve high capacity of hydrogen storage / H. Yun, H. Wang, J. Bai et al. // *Energy Technology*. – 2024. – V. 12. – № 1. – Article 2300623.
97. Popilevsky L. Tuning the thermal conductivity of hydrogenated porous magnesium hydride composites with the aid of carbonaceous additives / L. Popilevsky, V.M. Skripnyuk, Y. Amouyal, E. Rabkin // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2017. – V. 42. – № 35. – P. 22395–22405.
98. Medford A.J. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis / A.J. Medford, A. Vojvodic, J.S. Hummelshøj // *Journal of Catalysis*. – 2015. – V. 328. – P. 36–42.

-
99. Wang Z. First-principles study of hydrogen dissociation and diffusion on transition metal-doped Mg(0001) surfaces / Z. Wang, X. Guo, M. Wu et al. // Applied Surface Science. – 2014. – V. 305. – P. 40-45.
100. Han Z. Location-dependent effect of nickel on hydrogen dissociation and diffusion on Mg(0001) surface: Insights into hydrogen storage material design / Z. Han, Y. Wu, H. Yu, S. Zhou // Journal of Magnesium and Alloys. – 2022. – V. 10. – № 6. – P. 1617-1630.
101. Shahi R.R. $\text{MgH}_2\text{-ZrFe}_2\text{H}_x$ nanocomposites for improved hydrogen storage characteristics of MgH_2 / R.R. Shahi, A. Bhatanagar, S.K. Pandey et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – V. 40. – № 35. – P. 11506–11513.
102. Zhang L. *In situ* creation of a catalytic multiphase and multiscale surroundings for remarkable hydrogen storage performance of MgH_2 / L. Zhang, X. Zhang, W. Zhang et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2024. – V. 12. – № 4. – P. 2423-2434.
103. Lototsky M. Nanostructured hydrogen storage materials prepared by high-energy reactive ball milling of magnesium and ferrovandium / M. Lototsky, J. Goh, M.W. Davids et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 13. – P. 6687-6701.
104. Wan H. Enhancing hydrogen storage properties of MgH_2 using FeCoNiCrMn high entropy alloy catalysts / H. Wan, X. Yang, S. Zhou et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – V. 149. – P. 88-98.
105. Jiang Y. Pulsed electrodeposited rare earth medium-entropy amorphous alloys for catalyzing MgH_2 for solid-state hydrogen storage / Y. Jiang, Y. Liu, M. Yue et al. // Journal of Energy Storage. – 2025. – V. 107. – Article 114956.
106. Fokin V.N. Hydrogenation of magnesium in the presence of ZrV_2 / V.N. Fokin, P.V. Fursikov, E.E. Fokina, B.P. Tarasov // High Energy Chemistry. – 2024. – V. 58. – № 4. – S485-S490.

-
107. Xie L. Catalytic effect of Ni nanoparticles on the desorption kinetics of MgH_2 nanoparticles / L. Xie, Y. Liu, X. Zhang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 482. – № 1-2. – P. 388–392.
108. Liang G. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 –Tm (Tm = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems / G. Liang, J. Huot, S. Boily et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 1999. – V. 292. – № 1-2. – P. 247–252.
109. El-Eskandarany M.S. Superior doping agent of $1.25\text{Ni}/3.75\text{Nb}_2\text{O}_5$ composite nanopowders for improving the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of MgH_2 / M.S. El-Eskandarany, H. Al-Matrouk, E. Shaban, N. Ali // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – V. 183. – P. 476–484.
110. Ren C. Hydrogen storage properties of magnesium hydride with V-based additives / C. Ren, Z.Z. Fang, C. Zhou et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – № 38. – P. 21778–21784.
111. Hanada N. Catalytic effect of nanoparticle 3d-transition metals on hydrogen storage properties in magnesium hydride MgH_2 prepared by mechanical milling / N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – V. 109. – № 15. – P. 7188–7194.
112. Kudiiarov V.N. Superior catalytic activity of nano sized Ni produced by electrical explosion of wires towards the hydrogen storage of magnesium hydride / V.N. Kudiiarov, A. Kenzhiyev, N. Kurdyumov et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2025. – V. 109. – P. 436–452.
113. House S.D. Effect of ball-milling duration and dehydrogenation on the morphology, microstructure and catalyst dispersion in Ni-catalyzed MgH_2 hydrogen storage materials / S.D. House, J.J. Vajo, C. Ren et al. // *Acta Materialia*. – 2015. – V. 86. – P. 55–68.
114. Yu H. Hydrogen storage and release: Kinetic and thermodynamic studies of MgH_2 activated by transition metal nanoparticles / H. Yu, S. Bennici, A. Auroux

// International Journal of Hydrogen Energy. – 2014. – V. 39. – № 22. – P. 1163-11641.

115. Zhang J. Hydrogen storage properties of magnesium hydride catalyzed by Ni-based solid solutions / J. Zhang, H.E. Liu, Y.A.O. Yuan et al. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2022. – V. 32. – № 2. – P. 604-617.

116. Kumara S. Catalytic effect of bis (cyclopentadienyl) nickel II on the improvement of the hydrogenation-dehydrogenation of Mg-MgH₂ system / S. Kumara, A. Jain, H. Miyaoka et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – № 27. – P. 17178-17183.

117. Zhang Q. Improved hydrogen storage properties of MgH₂ with Ni-based compounds / Q. Zhang, L. Zang, Y. Huang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – V. 42. – № 38. – P. 24247-24255.

118. Li W. Modification of MgH₂ hydrogen storage performance by nickel-based composite catalyst Ni/NiO / W. Li, X. Yang, Q. Ho et al. // Heliyon. – 2024. – V. 10. – № 9. – Article 30688.

119. Williams M. Hydrogen absorption study of high-energy reactive ball milled Mg composites with palladium additives / M. Williams, J.M. Sibanyoni, M. Lototsky, B.G. Pollet // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 580. – P. S144–S148.

120. Zhao B. Enhanced hydrogen storage kinetics of magnesium hydride enabled by graphene-supported Pd–Ni bimetallic nanocatalysts / B. Zhao, Y. Li, H. Gao et al. // Nano Research. – 2026, in press. DOI: 10.26599/NR.2026.94908502

121. Kumar S. Hydrogenation of Mg nanofilms catalyzed by size-selected Pd nanoparticles: Observation of localized MgH₂ nanodomains / S. Kumar, V. Singh, C. Cassidy et al. // Journal of Catalysis. – 2016. – V. 337. – P. 14–25.

122. Lu C. Enhanced hydrogen sorption properties of uniformly dispersed Pd-decorated three-dimensional (3D) Mg@Pd architecture / C. Lu, S. Panda, W. Zhu et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – V. 50. – P. 979-989.

-
123. Zhou C. Effect of Ti intermetallic catalysts on hydrogen storage properties of magnesium hydride / C. Zhou, Z.Z. Fang, C. Ren et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – № 25. – P. 12973-12980.
124. Фокин В.Н. Гидрирование смесей магния с титаном / В.Н. Фокин, П.В. Фурсиков, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67. – № 4. – С. 450-456.
125. Zhang L. Remarkably improved hydrogen storage performance of MgH_2 catalyzed by multi-valence NbH_x nanoparticles / L. Zhang, X. Xiao, C. Xu et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – № 16. – P. 8554–8562.
126. Liu T. Catalytic effect of Nb nanoparticles for improving the hydrogen storage properties of Mg-based nanocomposite / T. Liu, X. Ma, C. Chen et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – № 25. – P. 14029-14037.
127. Ma T. Nb-gateway for hydrogen desorption in Nb_2O_5 catalyzed MgH_2 nanocomposite / T. Ma, S. Isobe, Y. Wang et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – № 20. – P. 10302-10307.
128. Huot J. Investigation of dehydrogenation mechanism of MgH-Nb nanocomposites / J. Huot, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, // Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – V. 348. – № 1-2. – P. 319–324.
129. Meng Y. Design of bifunctional Nb/V interfaces for improving reversible hydrogen storage performance of MgH_2 / Y. Meng, S. Ju, W. Chen et al. // Small Structures. – 2022. – V. 3. – № 10. – Article 2200119.
130. Klimkowicz A. Hydrogen desorption properties of magnesium hydride catalyzed multiply with carbon and silicon / A. Klimkowicz, A. Takasaki, Ł. Gondek et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 645. – P. 80-83.
131. Hudson M.S.L. Graphene decorated with Fe nanoclusters for improving the hydrogen sorption kinetics of MgH_2 – experimental and theoretical evidence / M.S.L. Hudson, K. Takahashi, A. Ramesh et al. // Catalysis Science and Technology. – 2016. – V. 6. – № 1. – P. 261–268.

-
132. Liu G. Solid-state synthesis of amorphous TiB_2 nanoparticles on graphene nanosheets with enhanced catalytic dehydrogenation of MgH_2 / G. Liu, Y. Wang, L. Jiao, H. Yuan // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2014. – V. 39. – № 8. – P. 3822-3829.
133. Zhang J. Nickel-decorated graphene nanoplates for enhanced H_2 sorption properties of magnesium hydride at moderate temperatures / J. Zhang, Y. Zhu, X. Zang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – № 7. – P. 2560-2570.
134. Paramonov R. Detailed microstructural analysis and hydrogenation performance of ball-milled nanocrystalline MgH_2 powders co-catalyzed by FeTiH_2 and GO / R. Paramonov, G. Ribárik, V. Kovács-Kis et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2026. – V. 1055. – Article 186509.
135. Xie X. Formation of multiple-phase catalysts for the hydrogen storage of Mg nanoparticles by adding flowerlike NiS / X. Xie, X. Ma, P. Liu et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – № 7. – P. 5937-5946.
136. Peng D. Fabrication of multiple-phase magnesium-based hydrides with enhanced hydrogen storage properties by activating NiS@C and Mg powder / D. Peng, Y. Zhang, S. Han // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 998-1007.
137. Wu P. Construction of NiS/carbon fibers confined NiS composite: High catalytic activity for enhancing the hydrogen storage performances of MgH_2 / P. Wu, L.R. Xiao, C.Y. Ge et al. // *Rare Metals*. – 2025. – V. 44. – № 10. – P. 7332-7348.
138. Hou Q. Synthesis of low-cost biomass charcoal-based Ni nanocatalyst and evaluation of their kinetic enhancement of MgH_2 / Q. Hou, J. Zhang, X.T. Guo et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2022. – V. 47. – № 34. – P. 15209-15223.
139. Jia Y. Carbon composite support improving catalytic effect of NbC nanoparticles on the low-temperature hydrogen storage performance of MgH_2 / Y.

Jia, X. Wang, L. Hu et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – V. 150. – P. 65-74.

140. Zhang Q. Enhanced hydrogen storage performance of MgH_2 – Ni_2P /graphene nanosheets / Q. Zhang, Y. Xu, Y. Wang et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – V. 41. – № 38. – P. 17000-17007.

141. Song M. Recent advances of magnesium hydride as an energy storage material / M. Song, L. Zhang, F. Wu et al. // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – V. 149. – P. 99-111.

142. Lotosky M. An outstanding effect of graphite in nano- MgH_2 – TiH_2 on hydrogen storage performance / M. Lotosky, R. Denys, V.A. Yartys et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2018. – V. 6. – № 23. – P. 10740-10754.

143. Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В. Водородные и металлогидридные энерготехнологии: Учебное пособие / под ред. Булычева Б.М., Ключева М.В. – Черноголовка, 2024. – 250 с.

144. Antisari M.V. On the nucleation step in the Mg – MgH_2 phase transformation / M.V. Antisari, A. Aurora, D.M. Gattia, A. Montone // Scripta Materialia. – 2009. – V. 61. – № 11. – P. 1064-1067.

145. Ruslan N. Review on magnesium hydride and sodium borohydride hydrolysis for hydrogen production / N. Ruslan, M.S. Yahya, M.N.I. Siddique et al. // Crystals. – 2022. – V. 12. – № 10. – Article 1376.

146. Zhang J. Advanced Mg-based materials for energy storage: fundamental, progresses, challenges and perspectives / J. Zhang, M. Liu, J. Qi et al. // Progress in Materials Science. – 2025. – V. 148. – Article 101381.

147. Патент WO2023234457A1 МПК C01B3/06. Hydrogen generating apparatus using magnesium hydride: заявл. 14.06.2022; опубл. 07.12.2023 / Jeong K., Kim J.K.

148. Патент US20220131214A1 МПК H01M 16/00, H01M 8/04007, H01M 8/04701, H01M 8/04746 1, H01M 8/04858. High energy density fuel cell apparatus and system with a hydride-based hydrogen generator as a scalable power solution

concept: заявл. 03.01.2020: опубл. 28.04. 2022 / Wankewycz T., Crawford M., Tan L.Y., Zhang X.

149. Патент WO2025011585A1 МПК C01B3/00, C01B3/06. Magnesium-based solid hydrogen storage alloy *in situ* hydrogen absorption and hydrolytic hydrogen production device, and use thereof: заявл. 10.07.2024: опубл. 16.01.2025 / Zou J., Ren L.

150. Sevastyanova L.G. Disposable hydrogen generators: Magnesium hydride oxidation in aqueous salts solutions / L.G. Sevastyanova, S.N. Klyamkin, V.A. Stupnikov, B.M. Bulychev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – № 1. – P. 92-101.

151. Rodríguez M. Hydrogen production from hydrolysis of magnesium wastes reprocessed by mechanical milling under air / M. Rodríguez, F. Niro, G. Urretavizcaya et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – V. 47. – № 8. – P. 5074-5084.

152. Castro F.J. Reprocessing different Mg-alloy wastes for hydrogen production by hydrolysis / F.J. Castro, J.L. Bobet, G. Urretavizcaya // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – V. 99. – P. 808-818.

153. Naseem K. The catalytic role of cubic iron oxide coated graphene oxide for hydrogen generation via hydrolysis of Magnesium / K. Naseem, F. Khalid, F. Qin et al. // Renewable Energy. – 2026. – V. 256. – Article 124515.

154. Арбузов А.А. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита / А.А. Арбузов, В.Е. Мурадян, Б.П. Тарасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2013. – № 9. – С. 1962-1966.

155. Патент № 2660232 Российская Федерация, МПК B01J 23/755 (2006.01), C01B 6/04 (2006.01), B82B 3/00 (2006.01), B01J 37/04 (2006.01), B01J 37/18 (2006.01). Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения: № 2016123445: заявл. 15.06.2016: опубл. 10.07.2018 / Арбузов А.А., **Можжухин С.А.**, Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.: заявитель ИПХФ РАН. – 8 с.

156. Патент № 2675882 Российская Федерация, МПК C01B 6/04 (2006.01), C01B 32/194 (2017.01), B82B 3/00 (2006.01), B82Y 40/00 (2011.01). Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения: № 2016150246: заявл. 21.12.2016: опубл. 22.06.2018 / Арбузов А.А., **Можжухин С.А.**, Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.: заявитель ИПХФ РАН. – 7 с.

157. Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86–748. – 2004.

158. Арбузов А.А. Синтез графеноподобных структур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов / А.А. Арбузов, **С.А. Можжухин**, А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 8. – С. 1893-1901.

159. Тарасов Б.П. Никель-графеновый катализатор гидрирования магния и синтеза углеродных наноструктур / Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, А.А. Володин, **С.А. Можжухин**, М.В. Ключев // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60. – № 8. – С. 43-46.

160. Патент № 2835092 Российская Федерация, МПК C01B 32/192 (2017.01) C01B 32/194 (2017.01) B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/04 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01) B01J 37/18 (2006.01). Способ получения никель-графенового катализатора гидрирования: № 2024110169: заявл. 15.04.2024: опубл.: 21.02.2025 / Арбузов А.А., **Можжухин С.А.**, Володин А.А., Фурсиков П.В., Ахременков Б.В., Лотоцкий М.В., Тарасов Б.П.: заявитель ФИЦ ПХФ и МХ РАН. – 8 с.

161. Тарасов Б.П. Композиты с 2D-графеновыми структурами для водородной энергетики и катализа процессов с участием водорода / Б.П. Тарасов, А.А. Арбузов, **С.А. Можжухин**, А.А. Володин, П.В. Фурсиков // Журнал структурной химии. – 2018. – Т. 59. – № 4. – С. 867-875.

162. Tarasov B.P. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites / B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, **S.A. Mozhzhuhin**,

A.A. Volodin, P.V. Fursikov, M.V. Lototsky, V.A. Yartys // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – V. 44. – № 55. – P. 29212-29223.

163. Тарасов Б.П. Особенности гидрирования магния с Ni-графеновым покрытием / Б.П. Тарасов, **С.А. Можжухин**, А.А. Арбузов, А.А. Володин, Э.Э. Фокина, П.В. Фурсиков, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртысь // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94. – № 5. – С. 772-777.

164. Lototsky M.V. Metal–organic frameworks and their derivatives as catalysts of magnesium hydrogenation / M.V. Lototsky, B.P. Tarasov, R.K. Baimuratova, **S.A. Mozhzhukhin**, G.I. Dzhardimalieva, V.L. Sidorov, A.A. Arbuzov, P.V. Fursikov, I.I. Khodos, S. Pasupathi, V.M. Linkov // Journal of Physics: Energy. – 2025. – V. 7. – Article 045016.

165. Tarasov B.P. Metal hydride – graphene composites for hydrogen based energy storage / B.P. Tarasov, A.A. Arbuzov, A.A. Volodin, P.V. Fursikov, **S.A. Mozhzhukhin**, M.V. Lototsky, V.A. Yartys // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 896. – Article 162881.

166. Fursikov P.V. Phase transformations and kinetics peculiarities on hydrogen desorption by composites based in magnesium–nickel eutectic alloy / P.V. Fursikov, V.N. Fokin, E.E. Fokina, A.A. Arbuzov, **S.A. Mozhzhukhin**, B.P. Tarasov // High Energy Chemistry. – 2024. – V. 58. – Suppl. 4. – S491-S495.

167. Tarasov B. Metal hydride hydrogen storage (compression) units operating at near-atmospheric pressure of the feed H₂ / B. Tarasov, A. Arbuzov, **S. Mozhzhukhin**, A. Volodin, P. Fursikov, M.W. Davids, J. Adeniran, M. Lototsky // Inorganics. – 2023. – V. 11. – № 7. – Article 290.

168. Rudman P.S. Hydrogen-diffusion-rate-limited hydriding and dehydriding kinetics // Journal of Applied Physics. – 1979. – V. 50. – № 11. – P. 7195-7199.

169. Lototsky M.V. Tailoring of hydrogen generation by hydrolysis of magnesium hydride in organic acids solutions and development of generator of the pressurised H₂ based on this process / M.V. Lototsky, M.W. Davids, T.K.

Sekgobela, A.A. Arbuzov, **S.A. Mozhzhukhin**, Y. Zhu, R. Tang, B.P. Tarasov // Inorganics. – 2023. – V. 11. – № 8. – Article 319.

170. Kushch S.D. Hydrogen-generating compositions based on magnesium / S.D. Kushch, N.S. Kuyunko, R.S. Nazarov, B.P. Tarasov // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 1. – P. 1321-1325.

171. Патент № 2735285 Российская Федерация, МПК C01B 3/08 (2006.01) F17C 5/06 (2006.01) B01J 7/02 (2006.01). Способ получения компримированного водорода и устройство для его осуществления: № 2019141982: заявл. 18.12.2019: опубл. 29.10.2020 / Арбузов А.А., Шимкус Ю.Я., **Можжухин С.А.**, Сон В.Б., Тарасов Б.П.: заявитель ИПХФ РАН. – 11 с.

172. Арбузов А.А. Магниево-водород-генерирующие материалы и устройство для генерации водорода / А.А. Арбузов, **С.А. Можжухин**, М.В. Лотоцкий, Б.П. Тарасов // Журнал прикладной химии. – 2023. – Т. 96. – № 2. – С. 217-224.