

ГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ МАГНИЯ С ВАНАДИЕМ

© В. Н. Фокин¹, П. В. Фурсиков¹, Э. Э. Фокина¹, Б. П. Тарасов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, Московская обл., пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20
E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2022 г.

После доработки 14 сентября 2022 г.

Принята к публикации 10 октября 2022 г.

С целью оптимизации условий гидрирования Mg — перспективного материала для систем хранения водорода — и нахождения новых путей получения MgH₂ исследовано взаимодействие смесей коммерческого Mg с 10–50 мас% V в виде порошков с размером частиц 200 мкм с высокочистым водородом под давлением 3 МПа в температурном интервале 350–380°C. Установлено влияние активирующей добавки V в количестве 10–20 мас% на процесс гидрирования Mg при 370–380°C, позволяющей прогидрировать Mg на ~95% с образованием смеси MgH₂ и VH₂. Такая смесь содержит около 6.8 мас% водорода высокой чистоты (99.999 мас%), выделяемого при 20–450°C.

Ключевые слова: магний; ванадий; водород; гидрирование; металлгидридный аккумулятор водорода
DOI: 10.31857/S0044461822070118; EDN: DNJLVU

Известна перспективность использования магния для обратимого хранения водорода в связанном состоянии вследствие доступности, дешевизны и высокой емкости по водороду его дигидрида (7.6 мас%) [1–3]. Однако при процессах гидрирования Mg и дегидрирования MgH₂ возникают проблемы, главные из которых — высокая температура гидрирования/дегидрирования и резко замедляющаяся во времени скорость гидрирования из-за образования на поверхности магния слоя MgH₂, препятствующего диффузии атомов водорода вглубь металла [4]. Решение этих проблем остается актуальным и до настоящего времени, о чем свидетельствуют многочисленные публикации [5–7].

Одним из распространенных способов оптимизации условий гидрирования магния является осу-

ществление реакции взаимодействия с водородом в присутствии каталитических добавок переходных металлов для снижения энергетического барьера реакции расщепления молекулы H₂.

Установлена возможность гидрирования композиций 0.75Mg + 0.25Ti (Nb или V) + H, приготовленных механохимическим способом высокоэнергетическим размолотом в шаровой мельнице, при комнатной температуре и исследован механизм реакций поглощения/выделения водорода. Показано, что наиболее эффективен как каталитическая добавка при гидрировании магния ванадий, а для дегидрирования — титан [8]. В присутствии ванадия магний гидрируется на 86% за первую минуту гидрирования. Использование для приготовления композиций с нанометровым размером частиц высокоэнергетического помола в шаровых

мельницах в атмосфере водорода требует специальной аппаратуры, больших энергозатрат и не приводит к 100%-ному выходу.

Ванадий гидрируется высокочистым водородом при комнатной температуре и давлении водорода ≥ 1.5 МПа с образованием дигирида VH_2 , содержащего 3.6 мас% водорода, но из-за высокого давления диссоциации (0.2 МПа) теряющего при уменьшении давления часть водорода до состава моногирида $VH_{0.8}$ ($a = 3.028$, $c = 3.400$ Å [9, 10]). Кроме сравнительно приемлемых условий гидрирования ванадия к преимуществам и возможности его использования для хранения водорода следует отнести низкую стоимость, комнатную температуру выделения водорода из VH_2 и более низкую температуру разложения $VH_{0.8}$ (412°C) по сравнению, например, с TiH_2 (660°C) — известным на практике водородхранищим препаратом [11].

Цель работы — определение возможности использования V для смягчения условий гидрирования коммерческого Mg в механической смеси этих металлов без предварительной активации в шаровой мельнице в атмосфере водорода.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческий порошок магния с размером частиц 200 мкм и чистотой 99.95 мас% (Sigma-Aldrich, кат. номер 25,398-7), ванадий электролитический марки ВЭЛ-1 чистотой 99.95% (НПП «ТрубТехАрматура») и высокочистый водород (99.9999%), выделяемый при нагревании изготовленного в нашей лаборатории металлгидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения $LaNi_5$. Конструкция, принцип действия и методика работы аналогичного аккумулятора описаны в [12].

Все операции по подготовке образцов как для синтеза, так и для различных видов анализа проводили в сухом боксе (MBRAUN) в атмосфере аргона высшего сорта (ООО «Центрогаз») при содержании воды и кислорода не более 0.0001%.

Порошок ванадия получали методом гидридного диспергирования металлических фаз [13]. Электролитический ванадий дегазировали в вакууме при температуре 350°C в течение 1 ч, а затем гидрировали при комнатной температуре высокочистым водородом под давлением 3 МПа в течение 2 ч до образования VH_2 , который после уменьшения давления в автоклаве до 0.1 МПа превращался в моногирид состава $VH_{0.8}$. При дальнейшей механической обработке продукта в титановой ступке в инертной

атмосфере получали порошок, из которого отсеивали 200-микрометровую фракцию. Эту фракцию помещали в реактор и при нагревании при 350°C в вакууме удаляли водород.

Для приготовления образцов для дальнейших исследований навески индивидуальных порошков магния и ванадия с размером частиц 200 мкм, соответствующие определенному количественному составу смеси, перемешивали механически, растирали в титановой ступке и высыпали в кварцевую пробирку, которую помещали в реактор-автоклав металлической лабораторной установки высокого давления типа Сивертса емкостью 60 мл.

Перед гидрированием 3 г смеси дегазировали вакуумированием (10^{-3} мм рт. ст.) при температуре 350–380°C в течение 1 ч. Для дальнейшего гидрирования автоклав при температуре дегазации заполняли водородом до давления 3 МПа. Поглощение водорода начиналось без индукционного периода, синтез продолжали при температуре дегазации в течение 1 ч и нагревание прекращали. После охлаждения до комнатной температуры реактор снова нагревали до температуры синтеза, выдерживали 2 ч и процесс повторяли несколько раз до окончания гидрирования, определяемого прекращением падения давления в системе.

Состав образующихся продуктов гидрирования устанавливали волюмометрическим методом и химическим анализом на содержание водорода, которое определяли на универсальном элементном CHNOS-анализаторе vario MICRO cube (Elementar).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на автоматическом дифрактометре АДП-2-01 (СКТБ «Рентгеновская аппаратура» завода «Буревестник») с гониометром (VEB Freiburger Präzisionsmechanik) на монохроматическом CuK_α -излучении. Погрешность определения периодов кристаллических решеток не превышала 0.005 Å.

Термическую устойчивость продуктов реакций исследовали на установке синхронного анализа STA 409 Luxx (Netzsch), регистрацию кривых потерь веса и дифференциальную сканирующую калориметрию проводили при программируемом нагреве со скоростью 10 град·мин⁻¹ в потоке аргона.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4 (ООО «Манометр»).

Обсуждение результатов

Исследовано поглощение водорода исходными смесями магния с ванадием различного состава (Mg:V = 50:50, 60:40, 70:30, 80:20 и 90:10 мас%:

Условия и результаты гидрирования смесей Mg + V

Состав Mg:V, мас%:мас%	Условия гидрирования		Продукты гидрирования						
	T, °C	время, ч	H, мас%			периоды решетки, Å			
			найдено		вычислено*	MgH ₂		VH _{0.81}	
			P = 0.1 МПа	P = 3 МПа		a	c	a	c
90:10	380	8	6.65	6.86	7.22	4.5181	3.0222	3.0249	3.4008
90:10	370	6	6.51	6.71	7.22	4.5183	3.0213	3.0266	3.4009
90:10	360	10	6.50	6.69	7.22	4.5149	3.0234	3.0231	3.4121
80:20	380	4	6.07	6.50	6.84	4.5188	3.0217	3.0250	3.3979
80:20	370	6	6.05	6.49	6.84	4.5202	3.0234	3.0235	3.4042
80:20	360	6	5.94	6.36	6.84	4.5170	3.0193	3.0279	3.4066
80:20	350	14	5.92	6.34	6.84	4.5173	3.0229	3.0270	3.4041
70:30	360	4	5.50	6.13	6.45	4.5165	3.0228	3.0262	3.4001
60:40	370	6	4.92	5.18	6.07	4.5184	3.0230	3.0239	3.4011
50:50	370	4	4.35	5.41	5.69	4.5170	3.0234	3.0235	3.4042

* При условии 100%-ного гидрирования.

:мас%) в интервале температур 350–380°C (см. таблицу). Выбор верхней температурной границы синтеза (380°C) и использование давления водорода 3 МПа объясняются отсутствием в этих условиях реакций дегидрирования продуктов.

Установлено, что поглощение водорода смесью состава 90 мас% Mg:10 мас% V при 380°C в течение 8 ч заканчивается образованием гидридов MgH₂ + VH_{0.81} с общим содержанием водорода 6.65 мас% и ~95%-ным гидрированием магния. Проведенные эксперименты со смесью состава 90 мас% Mg:10 мас% V по возможному снижению температуры синтеза до 370 и 360°C даже с увеличением продолжительности поглощения до 6 и 10 ч не привели к повышению полноты превращения магния в гидрид.

На примере гидрирования смеси порошков Mg:V состава 80 мас%:20 мас% в температурном интервале 380–350°C была исследована возможность повышения превращения Mg в MgH₂ варьированием температуры и продолжительности (4–14 ч) гидрирования. При этом добиться 100%-ного гидрирования не удалось. Указанный состав при 380 и 370°C гидрируется при различной продолжительности процесса с выходом MgH₂ ~95%, а снижение температуры до 350°C даже при условии 14-часового гидрирования сопровождается только ~93%-ным превращением.

В дальнейших экспериментах по увеличению количества ванадия в смеси установлено, что смеси Mg:V составов 70:30, 60:40 и 50:50 (мас%:мас%) гидрируются за приемлемое время (4–6 ч) на ~95 мас%,

но со значительной потерей общего содержания водорода. Так, смесь состава 50 мас% Mg:50 мас% V после 4-часового гидрирования при 370°C содержала только 4.35 мас% водорода.

Таким образом, добавка 20 мас% V вполне достаточна для практически полного гидрирования металлов при 380°C за 4 ч, общее содержание водорода достигает 6.07 мас%.

Фазовый состав продуктов гидрирования подтвержден данными рентгенофазового и дифференциального термического анализа (рис. 1, 2).

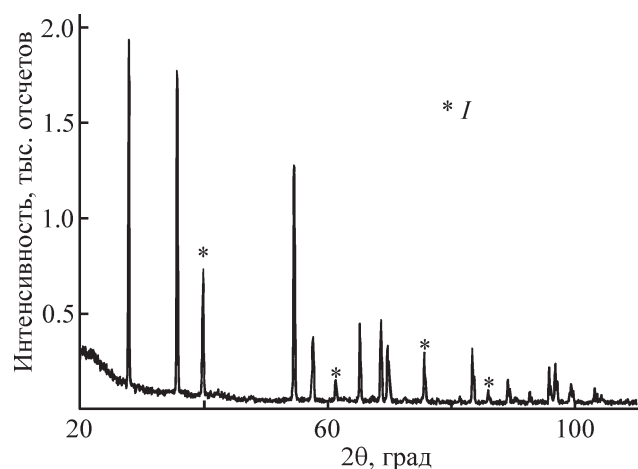


Рис. 1. Дифрактограмма образца, полученного гидрированием смеси порошков состава 80 мас% Mg:20 мас% V при 380°C (I — отражения, соответствующие VH_{0.81}).

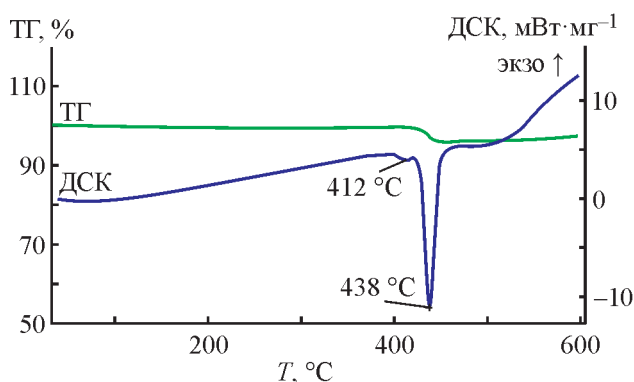


Рис. 2. Термограмма продуктов гидрирования смеси металлов состава 70 мас% Mg:30 мас% V при 360°C (эндотермические пики при 412 и 438°C соответствуют температурам разложения $VH_{0,81}$ и MgH_2).

В исследуемой системе возможен механизм гидрирования, основанный на существовании каталитических центров на поверхности фазы ванадия, которые участвуют в диссоциации молекул H_2 на атомы H, диффундирующие к фазе магния через границу V/Mg, т. е. фаза ванадия играет роль каналов транспорта водорода.

Выводы

Смесь металлов, содержащая после гидрирования 6.5 мас% водорода и выделяющая его при 20–450°C, может быть рекомендована в качестве рабочего вещества в металлгидридных аккумуляторах водорода многократного действия как источник высококачественного (99.999 мас%) и высокоактивного водорода при проведении лабораторных или мелкомасштабных работ.

Благодарности

При выполнении работы использовано оборудование Аналитического центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2022-1126 от 01.07.2022).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>
Фурсиков Павел Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-2258>
Фокина Эвелина Эрнестовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>
Тарасов Борис Петрович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8721-4831>

Список литературы

- [1] Hirscher M., Yartys V. A., Baricco M., Bellosta von Colbe J., Blanchard D., Bowman R. C. Jr., Broom D. P., Buckley C. E., Chang F., Chen P., Cho Y. W., Crivello J.-C., Cuevas F., David W. I. F., de Jongh P. E., Denys R. V., Dornheim M., Felderhoff M., Filinchuk Y., Froudakis G. E., Grant D. M., Mac A., Gray E., Hauback B. C., He T., Humphries T. D., Jensen T. R., Kim S., Kojima Y., Latroche M., Li H.-W., Lototsky M. V., Makepeace J. W., Møller T., Naqheed L., Ngene P., Noreus D., Nygård M. M., Orimo S., Paskevicius M., Pasquini L., Ravnsbæk D. B., Sofianos M. V., Udovic T. J., Vegge T., Walker G. S., Webb C. J., Weidenthaler C., Zlotea C. Materials for hydrogen-based energy storage — past, recent progress and future outlook // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 827. ID 153548. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153548>
- [2] Baran A., Polański M. Magnesium-based materials for hydrogen storage — a scope review // *Materials.* 2020. V. 13. N 18. ID 3993. <https://doi.org/10.3390/ma13183993>
- [3] Ouyang L., Liu F., Wang H., Liu S., Yang X.-S., Sun L., Zhu M. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. ID 154865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>
- [4] Yartys V. A., Lototsky M. V., Akiba E., Albert R., Antonov V. E., Ares J. R., Baricco M., Bourgeois N., Buckley C. E., Bellosta von Colbe J. M., Crivello J.-C., Cuevas F., Denys R. V., Dornheim M., Felderhoff M., Grant D. M., Hauback B. C., Humphries T. D., Jacob I., Jensen T. R., de Jongh P. E., Joubert J.-M., Kuzovnikov M. A., Latroche M., Paskevicius M., Pasquini L., Popilevsky L., Skripnyuk V. M., Rabkin E., Sofianos M. V., Stuart A., Walker G., Wang Hui, Webb C. J., Zhu Min. Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2019. V. 44. N 15. P. 7809–7859. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.212>
- [5] Hitam C. N. C., Aziz M. A. A., Ruhaimi A. H., Taib M. R. Magnesium-based alloys for solid-state hydrogen

- storage applications: A Review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. V. 46. P. 31067–31083. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.153>
- [6] *Ouyang L., Chen K., Jiang J., Yang X.-S., Zhu M.* Hydrogen storage in light-metal based systems: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 829. ID 154597. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154597>
- [7] *Antiqueira F. J., Leiva D. R., Zepón G., Botta W. J.* Room temperature conversion of Mg to MgH₂ assisted by low fractions of additives // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2022. V. 47. N 1. P. 470–489. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.10.047>
- [8] *Korablov D., Besenbacher F., Jensen T. R.* Kinetics and thermodynamics of hydrogenation-dehydrogenation for Mg-25%TM (TM = Ti, Nb or V) composites synthesized by reactive ball milling in hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. N 34. P. 16804–16814. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.091>
- [9] *Müller H., Weymann K.* Investigation of the ternary systems Nb-V-H and Ta-V-H // *J. Less-Common Met.* 1986. V. 119. N 1. P. 115–126.
- [10] Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица М.: Атомиздат, 1973. С. 325 [Metal Hydrides / Ed. by W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz. New York: Acad. Press, 1968].
- [11] *Фокин В. Н., Фурсиков П. В., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П.* Гидрирование смесей магния с титаном // *ЖНХ*. 2022. Т. 67. № 4. С. 450–456. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22040055>; <https://www.elibrary.ru/ecznmv> [*Fokin V. N., Fursikov P. V., Fokina E. E., Tarasov B. P.* Hydrogenation of magnesium/titanium mixtures // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. N 4. P. 424–430. <https://doi.org/10.1134/S0036023622040052>].
- [12] *Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Можжухин С. А., Бочарников М. С., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П.* Применение интерметаллидов (La,Ce)Ni₅ в системах водородного аккумулирования энергии // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 9. С. 1332–1339. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090108> [*Son V. B., Shimkus Yu. Ya., Mozzhukhin S. A., Bocharnikov M. S., Fokina E. E., Tarasov B. P.* Application of intermetallics (La,Ce)Ni₅ in hydrogen energy storage systems // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 9. P. 1380–1386. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090104>].
- [13] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П.* Гидридное и аммиачное диспергирование металлов // *ЖНХ*. 2010. Т. 55. № 10. С. 1628–1633 [*Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P.* Hydride and ammonia dispersion of metals // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. V. 55. N 10. P. 1536–1540. <https://doi.org/10.1134/S0036023610100074>].