

The Effect of Mechanical Alloying of Magnesium with Inorganic Salts on Its Reactivity toward Hydrogen

I. G. KONSTANCHUK, E. YU. IVANOV and V. V. BOLDYREV

УДК 541.44+546.46+541.48

Влияние механического сплавления магния с неорганическими солями на его реакционную способность по отношению к водороду

И. Г. КОНСТАНЧУК¹, Е. Ю. ИВАНОВ², В. В. БОЛДЫРЕВ¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: irina@solid.nsc.ru

²Tosoh SMD, Inc., 36000 Gantz Road, Grove City, Ohio (USA)

Аннотация

Исследовано влияние добавок неорганических солей NaF, NaCl, MgF₂, CrCl₃ и (NH₄)₂CO₃ на процессы гидрирования и дегидрирования механических сплавов магния. Показано, что механическое сплавление магния с рядом неорганических солей не только способствует измельчению металла, но и модифицирует его поверхность, что приводит к ускорению реакций гидрирования и дегидрирования и довольно высокому содержанию водорода в образцах (до 5.5–6 мас. % при использовании NaF, NaCl или CrCl₃). Обнаружено, что соли различным образом модифицируют поверхность металла, что находит отражение в ходе кинетических кривых, особенно в первом цикле гидрирования.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблемы аккумуляции водорода приобретают актуальное значение в связи с возрастающим во всем мире потреблением водорода как компонента современной индустрии. Последнее обусловлено не только его высокой энергоемкостью (142.7 кДж/г), но и экологичностью процессов, в которых водород используется в качестве энергоносителя, а также его химическими свойствами.

Хранение водорода в виде гидридов металлов или интерметаллических соединений (ИМС) по сравнению с иными способами имеет ряд преимуществ: высокую плотность запасенной энергии, безопасность эксплуатации, высокую чистоту водорода, получаемого при разложении гидридов. Для решения

прикладных задач аккумуляторы водорода должны соответствовать определенным требованиям, наиболее важными из которых, как правило, являются водородная емкость, рабочая температура и скорость поглощения и выделения водорода при рабочей температуре.

Использование в качестве аккумулятора водорода гидрида магния привлекательно с точки зрения его высокой водородной емкости (теоретическая массовая доля водорода в MgH₂ составляет 7.6 %). Однако низкие скорости реакций гидрирования и дегидрирования магния даже при относительно высокой температуре (300–400 °С) обуславливают применение каталитических добавок (обычно переходных металлов) для улучшения кинетических характеристик этих процессов. С другой стороны, магний не сплавляется с очень многими элементами периодической системы,

что в значительной степени ограничивает возможность выбора катализатора и препятствует получению тройных магнийсодержащих гидридов.

Преодолеть эти трудности во многом помогает метод механического сплавления (МС) – один из наиболее эффективных способов получения материалов различного состава и микроструктуры, включая термодинамически несмешивающиеся компоненты. Этот метод успешно применяется для приготовления различных материалов-аккумуляторов водорода с улучшенными сорбционными характеристиками [1–4]. Установлено положительное влияние МС с добавками ряда металлов, неметаллов и оксидов на кинетические характеристики гидрирования и дегидрирования магния [1–3, 5, 6]. В данной работе показано, что совместная механохимическая обработка магния с добавками неорганических солей также оказывает влияние на последующие процессы гидрирования и дегидрирования полученного таким образом материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Смесь порошков металлического магния и неорганической соли (NaCl , NaF , MgF_2 , CrCl_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) обрабатывали в центробежно-планетарной мельнице (АГО-2) в атмосфере аргона при ускорении 400 м/с^2 . Использовали стальные барабаны и стальные шары диаметром 5 мм. Соотношение массы шаров и массы обрабатываемого образца составляло 100 : 1.

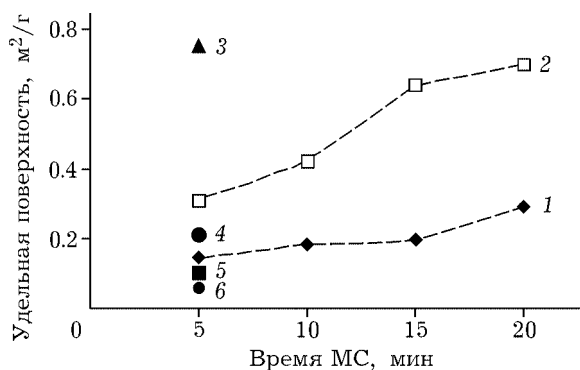


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности образцов механических сплавов магния с неорганическими солями от времени МС: 1 – Mg-5 % NaF; 2 – Mg-10 % NaF; 3 – Mg-5 % NaCl; 4 – Mg-5 % CrCl_3 ; 5 – Mg-5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 6 – Mg-5 % MgF_2 .

Удельную поверхность образцов определяли по методу БЭТ с точностью $\pm 10 \%$. Содержание железа в образцах контролировали с помощью атомно-абсорбционного анализа. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

Кинетику гидрирования и дегидрирования изучали на установке высокого давления, изготовленной из нержавеющей стали. Количество поглощенного или выделившегося водорода определяли по изменению давления в реакторе постоянного объема. Давление водорода измерялось с помощью тензодатчика “Сапфир-22ДИ” с точностью 0.2 %. Перед первым гидрированием реактор откачивали и нагревали в динамическом вакууме около 5 Па до необходимой температуры. Температура в реакторе поддерживалась с точностью $\pm 1 \text{ К}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическое сплавление магния с неорганическими солями NaF , MgF_2 , NaCl , CrCl_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ приводит к измельчению металлических частиц и увеличению удельной поверхности образцов. Величина удельной поверхности возрастает с увеличением содержания соли в образце и времени механической обработки, а также зависит от природы использованной соли (рис. 1). Измельчение частиц магния в процессе механического сплавления с добавками солей, по-видимому, связано с тем, что соли играют роль

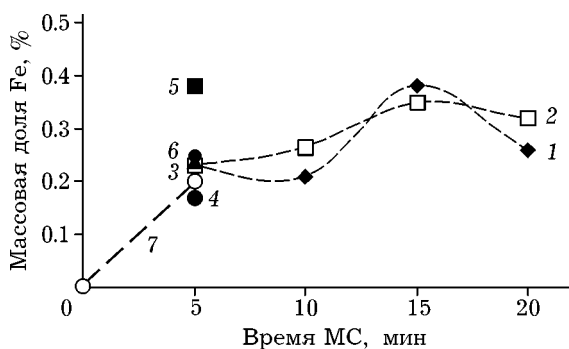


Рис. 2. Зависимость массовой доли железа в образцах механических сплавов магния с неорганическими солями от времени МС: 1 – Mg-5 % NaF; 2 – Mg-10 % NaF; 3 – Mg-5 % NaCl; 4 – Mg-5 % CrCl_3 ; 5 – Mg-5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$; 6 – Mg-5 % MgF_2 ; 7 – Mg без добавок солей.

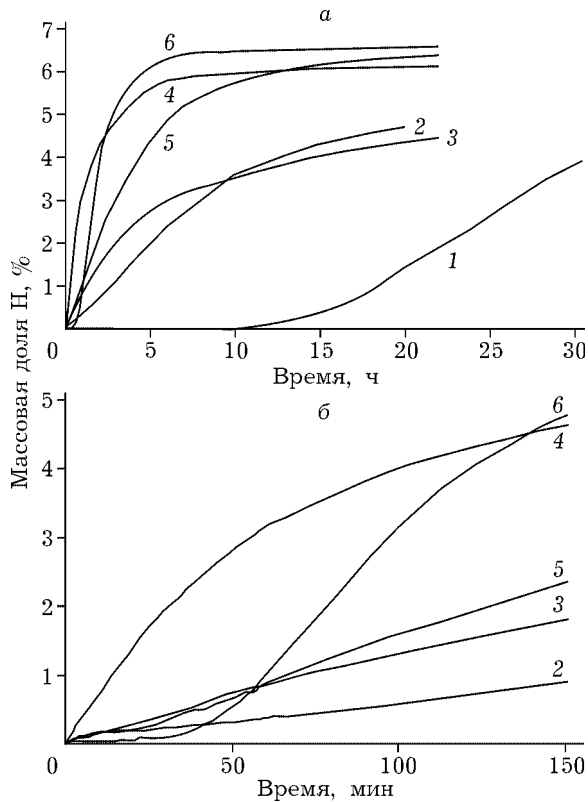


Рис. 3. Кинетика гидрирования в первом цикле: а – длительный эксперимент; б – начало гидрирования. Магний, полученный катодным распылением [7], узкая фракция 20 мкм (1); механические сплавы, полученные в течение 5 мин МС (2–6): Mg–5 % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (2), Mg–5 % MgF_2 (3), Mg–5 % CrCl_3 (4), Mg–5 % NaF (5), Mg–5 % NaCl (6). Условия: $T = 623 \text{ K}$, $P_{\text{H}_2} = 1.5 \text{ МПа}$.

поверхностно-активных веществ, препятствуя процессам агрегации металлических частиц.

При МС происходит некоторое загрязнение образцов материалом мелющих тел и содержание железа в образцах увеличивается (рис. 2). Однако последнее слабо зависит как от природы соли, так и ее концентрации в образце. После 5 мин МС массовая доля железа в образцах варьировалась в пределах 0.17–0.25 % (за исключением добавки $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) и мало отличалась от таковой в магнии, прошедшем ту же процедуру, но без добавок солей (0.2 % Fe). Это свидетельствует о том, что исследованные галогениды не способствуют дополнительному загрязнению магния в процессе механохимической обработки, в то время как карбонат аммония несколько повышает массовую долю железа в образце (0.38 %), по-видимому, за счет взаимодействия с поверхностями шаров и стенок барабанов.

Уменьшение размеров частиц магния, конечно, сказывается на процессе гидрирования, но все-таки не может быть причиной столь значительного ускорения реакции, особенно в первом цикле (рис. 3), по сравнению с обычными образцами магния, для которых характерен сигмоидный вид кинетических кривых и длинный индукционный период при первом гидрировании. Не наблюдается также никакой корреляции между содержанием железа в образцах и скоростью их гидрирования.

Из всех исследованных солей $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и MgF_2 оказались наименее эффективными. По-видимому, действие MgF_2 сводится к механическому нарушению целостности поверхностной оксидной пленки на магнии и в совокупности с примесью железа приводит к тому, что гидрирование начинается с максимальной скорости. Но такие образцы поглощают небольшое количество водорода из-за относительно больших размеров частиц магния.

В случае $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, несмотря на относительно более высокую массовую долю железа в образце (0.38 %), начальная скорость первого гидрирования даже ниже, чем для МС Mg– MgF_2 . Скорее всего, это связано с адсорбцией на поверхности частиц механического сплава молекул газов, образующихся в результате разложения карбоната аммония. Это препятствует диссоциативной адсорбции водорода и снижает скорость гидрирования.

Наибольшая скорость гидрирования наблюдалась для образцов с добавлением CrCl_3 . В этом случае можно предполагать не только разрушение оксидной пленки на поверхности магния, но и каталитическое действие самого CrCl_3 . Однако более вероятно восстановление CrCl_3 магнием в процессе МС с образованием кластеров Cr, которые могут служить дополнительными центрами хемосорбции водорода.

Каталитическая активность в реакциях с участием водорода не характерна для солей типа NaF и NaCl , но они также изменяют состояние поверхности частиц магния, влияя тем самым на кинетику гидрирования.

По данным рентгенофазового анализа, рефлексы NaCl уширяются в результате МС и затем сохраняются неизменными после гидрирования. По-видимому, NaCl механически

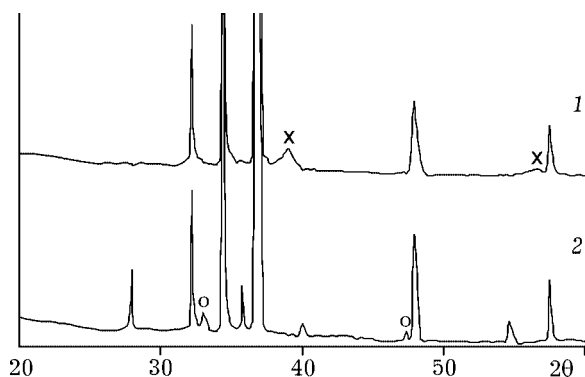


Рис. 4. Рентгенограммы образца Mg + 5 % NaF после 5 мин МС (1) и после гидрирования (2). Условия гидрирования: $T = 623$ К, $P_{H_2} = 1.5$ МПа, массовая доля водорода до 0.69 %. x – NaF; o – NaMgF₃; остальные пики относятся к фазам Mg или MgH₂.

нарушает оксидный слой на поверхности магния, но не разрушает его полностью. Как и для чистого магния [7], кинетика первого гидрирования механического сплава Mg–NaCl определяется процессами образования локальных областей металлической поверхности магния и зародышеобразования на них гидроксида магния. Зародышеобразование при частично разрушенном оксидном слое идет легче, индукционный период отсутствует.

В случае МА Mg–NaF уширенные рефлекссы NaF, наблюдающиеся на дифрактограммах после МС, исчезают после гидрирования, а вместо них возникают новые, соответствующие фазе NaMgF₃ (рис. 4). Образование NaMgF₃ происходит, по-видимому, за счет взаимодействия NaF с MgO или Mg(OH)₂. Целостность оксидного слоя нарушается, и поверхность магния становится доступной водороду, что объясняет ускорение реакции гидрирования в первом цикле. Кроме того, в данных экспериментальных условиях не исключена возможность образования гидридофлюорида состава NaMgH₂F [8, 9], который изоструктурен NaMgF₃. Эти два соединения имеют очень близкие параметры элементарных ячеек [9, 10] и практически неразличимы на рентгенограммах. В NaMgH₂F атомы H и F равномерно распределены по одним и тем же кристаллографическим позициям [9], что может свидетельствовать об облегченной диффузии водорода в этой фазе, а следовательно, и об облегченной поставке водорода через эту фазу к поверхности магния.

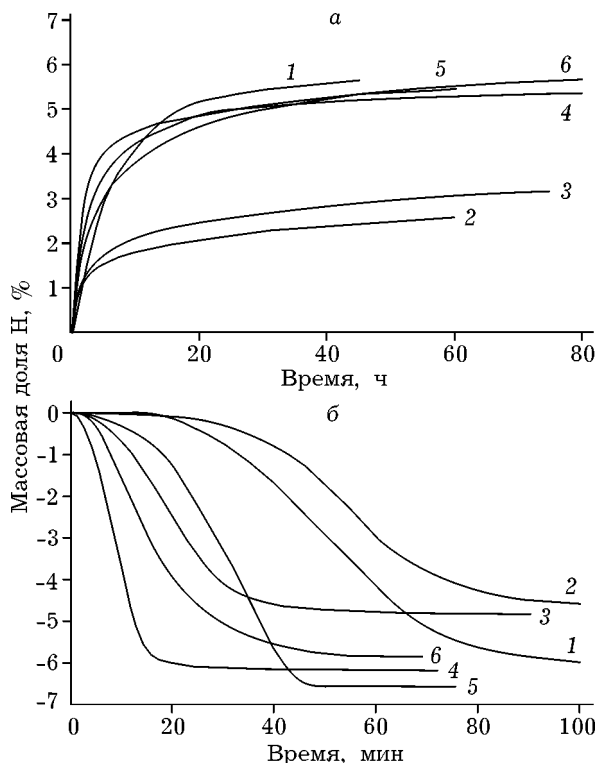


Рис. 5. Кинетика гидрирования (при $T = 623$ К, $P_{H_2} = 1.5$ МПа) (а) и дегидрирования (при $T = 623$ К и $P_{H_2} = 0.1$ МПа) (б) активированных циклированием механических сплавов: Mg (1); Mg–5 % (NH₄)₂CO₃ (2); Mg–5 % MgF₂ (3); Mg–5 % CrCl₃ (4); Mg–5 % NaF (5); Mg–5 % NaCl (6).

Во втором и последующих циклах для всех исследованных механических сплавов Mg–соль наблюдались довольно высокие скорости гидрирования и дегидрирования (рис. 5), массовая доля водорода составляла 5.5–6 % (за исключением механических сплавов Mg–MgF₂ и Mg–(NH₄)₂CO₃).

Сравнение энергии активации E_a гидрирования чистого магния (89–96 кДж/моль [11, 12]) с экспериментально полученными значениями E_a гидрирования активированных образцов механических сплавов подтверждает предположение о каталитической активности CrCl₃. Энергия активации гидрирования механического сплава Mg–5 % CrCl₃ составила (70 ± 2) кДж/моль, для Mg–5 % NaF оказалась выше ((79 ± 2) кДж/моль). Практически одинаковое по сравнению с чистым магнием значение E_a гидрирования механического сплава Mg–5 % MgF₂ ((90 ± 4) кДж/моль) свидетельствует о том, что MgF₂ не проявляет каталитической активности при гидрировании магния.

Создание более сложных механических сплавов, например, содержащих соль и металл-катализатор, приводит к дальнейшему улучшению их свойств по отношению к процессам аккумуляции водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, механическое сплавление магния с добавками неорганических солей приводит к измельчению металла и одновременной модификации его поверхности, что улучшает кинетические характеристики процессов гидрирования. Установлено, что влияние различных солей различно и зависит от их природы. Разработка оптимальных составов механических сплавов с добавками солей может привести к значительному улучшению кинетических характеристик гидрирования сплавов на основе магния, а также, вероятно, и сплавов других гидридообразующих металлов.

Авторы благодарят за финансовую поддержку фирму Tosoh SMD, Inc., РФФИ

(грант № 04-03-32209) и Сибирское отделение РАН (интеграционный проект № 31).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, А. А. Степанов, В. В. Болдырев, *ДАН СССР*, 286, 2 (1986) 385.
- 2 И. Г. Констанчук, Е. Ю. Иванов, В. В. Болдырев, *Успехи химии*, 67 (1998) 75.
- 3 A. Zaluska, L. Zaluski, J. O. Ström-Olsen, *J. Appl. Phys. A*, 72 (2001) 157.
- 4 G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas, *J. Alloys Compd.*, 339 (2002) 299.
- 5 W. Oelerich, T. Klassen, R. Bormann, *Ibid.*, 315 (2001) 237.
- 6 H. Imamura, M. Kusuhara, Sh. Minami *et al.*, *Acta Mater.*, 51 (2003) 6407.
- 7 К. В. Герасимов, Е. Л. Goldberg, Е. Ю. Иванов, *J. Less-Common Met.*, 131 (1987) 99.
- 8 A. Bouamrane, C. de Brauer, J.-P. Soulié *et al.*, *Thermochim. Acta*, 326 (1999) 37.
- 9 A. Bouamrane, J. P. Laval, J.-P. Soulié, J. P. Bastide, *Mater. Res. Bull.*, 35 (2000) 545.
- 10 E. Ronnebro, D. Noreus, K. Kadir *et al.*, *J. Alloys Compd.*, 299 (2000) 101.
- 11 К. В. Герасимов, Обратимое взаимодействие магния с водородом: Дис. ... канд. хим. наук, Новосибирск, 1986.
- 12 J. F. Fernández, C. R. Sánchez, *J. Alloys Compd.*, 340 (2002) 189.