

УДК 546.46:541.44+66.076

## Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулирования водорода

С. Н. Клямкин

СЕМЕН НИСОПОВИЧ КЛЯМКИН — кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гидриды металлов, водородное материаловедение, высокие давления.

119992 Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет МГУ, тел. (495)939-45-76, факс (495)9393316, E-mail klyamkin@highp.chem.msu.ru

### Введение

Гидрид магния,  $MgH_2$ , занимает уникальное место в ряду водородных соединений металлов и интерметаллидов. При содержании водорода более 7,6% (масс.) и объемной плотности в полтора раза превосходящей плотность жидкого водорода ( $0,11 \text{ г/см}^3$ ), гидрид магния может быть получен прямым синтезом в далеко не критичных  $p$ - $T$ -условиях, при этом реакция с водородом характеризуется практически полной обратимостью и протекает с минимальным гистерезисом. Металлический магний достаточно доступный и недорогой материал. Принципиальными препятствиями на пути практического применения гидрида магния в системах хранения водорода являются высокие температуры прямой и обратной реакции, необходимость затрат большого количества энергии для компенсации эндотермического теплового эффекта реакции дегидрирования (около  $75 \text{ кДж/моль } H_2$ ), что приводит к потерям почти трети от энергетической емкости всего запасенного в гидриде водорода. За последние два десятилетия были использованы различные металлургические, химические и механохимические методы для оптимизации взаимодействия в системе магний-водород. В настоящей работе рассмотрены основные подходы в этом направлении и наиболее интересные результаты.

### Свойства гидрида магния

Гидрид магния по типу химической связи  $M-H$ , кристаллической структуре и свойствам кардинальным образом отличается от гидридов переходных металлов и интерметаллических соединений и в этом отношении ближе к ионным гидридам щелочных и щелочноземельных металлов.  $MgH_2$  является соединением строго стехиометрическим, атомное соотношение  $H/Mg = 1,99 \pm 0,01$  [1]. Растворение водорода в металлическом магнии сопровождается поглощением тепла, предельное содержание водорода в фазе твердого раствора увеличивается с температурой и колеблется по данным разных авторов от  $10^{-2}$  до  $1 \text{ ат.}\%$  [1–4]. Диаграмма состояния системы  $Mg-H$ , построенная в работе [5], приведена на рис. 1.

Равновесная при нормальных условиях модификация гидрида магния,  $\alpha$ - $MgH_2$ , имеет тетрагональную кристаллическую структуру типа рутила ( $P4/mmm$ ,  $a = 0,45168 \text{ нм}$ ,  $c = 0,30205 \text{ нм}$ ,  $z = 2$ ) с рентгеновской плотностью  $\rho = 1,419 \text{ г/см}^3$  [6, 7]. При воздействии высоких давлений  $\alpha$ - $MgH_2$  претерпевает полиморфные превращения [8–10] с образованием двух модифика-

ций:  $\gamma$ - $MgH_2$  и  $\beta$ - $MgH_2$ , имеющих, соответственно, орторомбическую структуру типа  $\alpha$ - $PbO_2$  ( $a = 0,45051$ ,  $b = 0,54197$ ,  $c = 0,49168 \text{ нм}$ ) [10] и гексагональную (псевдокубическую) структуру флюоритного типа ( $a = 0,453 \text{ нм}$ ,  $c = 1,099 \text{ нм}$ ) [9]. При этом  $\gamma$ - $MgH_2$  фаза при обычном давлении является метастабильной и может присутствовать в продуктах механохимической активации гидрида магния [11].

Термодинамические свойства  $\alpha$ - $MgH_2$  рассматривались в работах [1, 5, 6, 12–15]. Оптимизация более ранних экспериментальных данных, проведенная в [14, 15] с учетом температурной зависимости растворимости водорода в магнии и отклонения от идеальности для газообразного водорода в экспериментальных условиях, дает величины стандартных энтальпии и энтропии образования гидрида магния  $\Delta_F H^0 = -74,7 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_F S^0 = 132,3 \text{ Дж/моль K}$ , а влияние температуры на равновесное значение летучести  $f$  (эквивалент давления для неидеального газа, бар) водорода описывается выражением:

$$\ln(f) = -7477,09 T^{-1} - 24,1781 + 6,57578 \ln T - 7,0423 \cdot 10^{-3} T - 2,57404 \cdot 10^{-7} T^2 - 2,042794 \cdot 10^4 T^{-2}$$

Следует, впрочем, отметить, что в области давлений до нескольких десятков атмосфер вполне удовле-

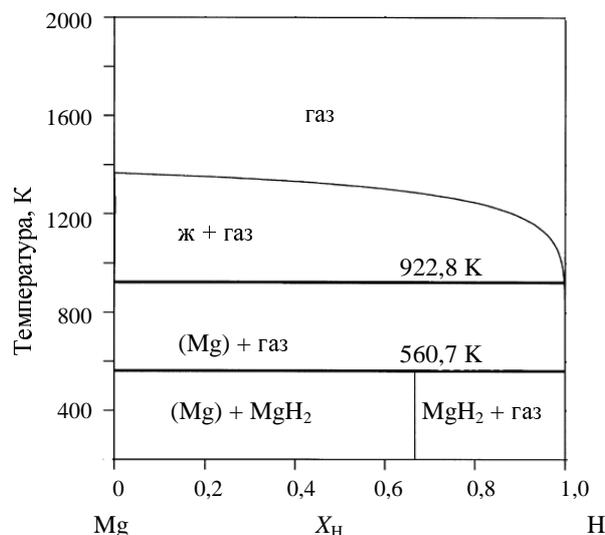


Рис. 1. Диаграмма состояния системы магний-водород при атмосферном давлении [5]

творительные результаты дает и более простая зависимость [1] ( $f$ , атм):

$$\ln(f) = 7,056 - 3888/T$$

Химические свойства гидрида магния в значительной степени определяются методом его получения. В отличие от полученного разложением металлоорганических соединений [16],  $MgH_2$ , синтезированный из элементов, весьма устойчив на воздухе, а взаимодействие его с водой завершается лишь через несколько недель. Промежуточное положение по реакционной способности занимает гидрид магния, приготовленный с использованием методов механохимии. По всей видимости, определяющими факторами здесь являются дисперсность, величина и состояние поверхности.

### Получение гидрида магния

Гидрид магния  $MgH_2$  впервые был получен при пиролизе этилмагнийиодида в вакууме при температуре 448 К [16], но только в 1951 году был осуществлен прямой синтез этого соединения из элементов [17]. Процесс проводили при давлении водорода 20 МПа и температуре 840 К в присутствии  $MgI_2$  в качестве катализатора, однако даже в таких жестких условиях авторам удалось добиться лишь 68%-ного выхода продукта. При сочетании каталитического воздействия йода (0,5–1%) и непрерывного механического истирания в шаровой мельнице при 650–720 К и 10–20 МПа был получен гидрид магния чистотой 97–98% [18, 19]. По мнению авторов механическое воздействие приводит к разрушению плотного слоя гидрида на поверхности металлических частиц, низкая водородопроницаемость которого препятствует полному протеканию реакции. Эффективность такого подхода была в дальнейшем подтверждена многими исследователями, а с интенсивным развитием техники механохимической активации данный метод стал рассматриваться в качестве основного для быстрого и полного гидрирования магния. Более подробно вопросы механохимического синтеза будут рассмотрены в отдельном разделе. Здесь следует лишь отметить, что при использовании высокоэнергетической шаровой мельницы реакция гидридообразования магния может протекать при комнатной температуре, минимальном давлении водорода (до 0,2–0,5 МПа) и в отсутствие какого-либо катализатора [20, 21].

Систематические исследования механизма фазовых превращений в системе  $Mg-MgH_2-H_2$ , проведенные в работах [22–27], позволяют сделать следующие заключения. Началу гидрирования неактивированного магния предшествует индукционный период, обусловленный необходимостью разрушения оксидной пленки на поверхности металла и диссоциативной хемосорбции молекулярного водорода [22]. Собственно процесс гидридообразования протекает в две стадии. На первой, более быстрой стадии на поверхности магниевых зерен формируются дискретные неориентированные зародыши гидридной фазы, рост и перекрывание которых приводят к образованию сплошного поверхностного слоя [23]. Скорость реакции при этом резко снижается. Именно этим обусловлен известный факт о том, что компактные образцы магния, размер которых превосходит сотни микрон, не могут быть полностью прогидрированы. Степень превращения, отвечающая завершению начальной стадии, оп-

ределяется в общем случае соотношением размеров исходных магниевых частиц и зародышей гидрида. Последний фактор, в свою очередь, связан с температурой гидрирования и давлением водорода. В [24, 25] было экспериментально доказано, что для ультрадисперсного магния (до 30–50 мкм) при повышении температуры до 673 К возможно полное гидрирование отдельных частиц за счет одного зародыша и достижение, тем самым, 100%-го выхода продукта. При этом авторы отмечают важную роль не только размера частиц, но и их морфологии: приготовленный методом механического измельчения порошок той же дисперсности, с неровной и дефектной поверхностью частиц взаимодействует с водородом существенно активнее, чем полученный путем конденсации из газовой фазы, когда частицы имеют практически идеальную гладкую сферическую форму. Повышение начальной скорости взаимодействия магния с водородом за счет увеличения давления водорода, наоборот, приводит к ее быстрому снижению в ходе гидрирования практически до нулевых значений [26, 27]. Это объясняется тем, что при высоких давлениях водорода (до 100 МПа) быстро образующиеся мелкие зародыши формируют при перекрывании тонкий поверхностный слой, который препятствует дальнейшему протеканию реакции. При оптимальных  $p$ - $T$ -условиях, предполагающих контролируемый процесс зародышеобразования, к моменту перекрывания зародышей металлический магний в зоне реакции уже отсутствует [28]. Таким образом, основными путями сокращения индукционного периода, достижения высокой скорости и максимального выхода продукта при синтезе гидрида магния являются:

- а) измельчение исходного металла, формирование развитой и высоко дефектной поверхности;
- б) повышение температуры синтеза и снижение давления водорода (до значений, незначительно превышающих равновесные для данной температуры);
- в) механическое воздействие на материал в процессе гидрирования для разрушения оксидной (на начальном этапе) и гидридной (на диффузионно-лимитируемой стадии) пленки на частицах магния;
- г) введение в магний дополнительных компонентов, способных катализировать хемосорбцию водорода и/или увеличивающих диффузионную проницаемость гидрида магния за счет изменения дефектности его кристаллической и микроструктуры.

### Каталитический синтез гидрида магния

Оригинальный способ получения высокоактивного гидрида магния с использованием методов гомогенного катализа был разработан авторами [29]. Предложенная двухстадийная схема синтеза включала: а) активацию металлического магния путем перевода его в растворимую (например, в тетрагидрофуране) форму в виде комплекса с антраценом; б) взаимодействие раствора с газообразным водородом в присутствии катализатора ( $CrCl_3$ ,  $TiCl_4$ ), приводящее к образованию суспензии гидрида магния; в) отделение раствора и растворимых примесей и сушка гидрида. Оптимизация химического состава катализаторов за счет введения в раствор в процессе гидрирования дополнительных компонентов, в частности, хлорида магния, хлорида никеля или металлоорганических соединений

никеля и палладия позволила снизить  $p$ - $T$  параметры синтеза до 0,1 МПа и 273–473 К [30]. Полученный таким образом гидрид магния обладает повышенной реакционной способностью благодаря, прежде всего, высокоразвитой поверхности — до 100–130 м<sup>2</sup>/г (1–2 м<sup>2</sup>/г при стандартном твердофазном синтезе), что делает его весьма привлекательным реагентом в синтетической химии. В то же время, для систем хранения водорода применение такого материала представляется мало перспективным из-за присутствия в выделяемом при термическом разложении водороде органических примесей и крайне высокой чувствительности к следам кислорода и влаги. Кроме того, материал недостаточно стабилен, температура последующей циклической десорбции-абсорбции водорода доходит до 570–600 К и следствием такой высокотемпературной обработки является агломерация (спекание) дисперсного порошка, сопровождающаяся резким снижением его активности.

### Механохимическая активация

Механохимическая обработка, т.е. размол в контролируемой атмосфере с использованием мельниц различных конструкций, является весьма эффективным методом активации твердофазных реакций. Суть механохимического воздействия заключается не только в измельчении материала и создании при этом развитой внешней поверхности, но и в кардинальном изменении микроструктуры вещества (вплоть до перехода в аморфное состояние), формировании высокой концентрации дефектов и микронапряжений в кристаллической решетке. Методы механохимии широко используются также для введения в материал и равномерного распределения каталитически активных компонентов, синтеза многокомпонентных соединений, в том числе таких, которые не могут быть получены традиционными методами.

Из десятков работ, посвященных применению методов механохимии для активации взаимодействия в системе магний-водород, в настоящем обзоре рассмотрены лишь те, в которых получены принципиально новые результаты по направлениям, связанным с предварительной обработкой металлического магния перед операцией гидрирования, синтезом гидрида магния непосредственно в ходе помола в атмосфере водорода, или с механохимическим синтезом многокомпонентных материалов на основе магния и его гидрида.

Механохимическая активация металлического магния существенно осложняется его пластичностью и склонностью дисперсного порошка к агломерации. При малых временах помола (15 минут) возможно лишь частичное разрушение поверхностной оксидной пленки, которого достаточно для сокращения индукционного периода при последующем гидрировании [31]. Увеличение продолжительности обработки до нескольких часов существенно повышает ее эффективность. При этом определяющим фактором является не столько уменьшение размера частиц порошка, сколько величины зерен металла внутри каждой частицы: измельчение зерен с 1 мкм до 30–50 нм приводит к многократному увеличению скорости и уже при 573 К за 2 ч достигается степень превращения 80% (рис. 2).

Авторы [32] полагают, что формирующаяся нанокристаллическая микроструктура магния за счет высокой концентрации дефектов и особо развитой межзеренной поверхности облегчает подвод водорода и зародышеобразование гидрида, как на внешней поверхности металла, так и в объеме частиц. Необходимо учитывать и еще один немаловажный момент: механохимическая активация проводится, как правило, с использованием стальных контейнеров и шаров, что обуславливает появление в обрабатываемом материале компонентов стали, в первую очередь, железа. «Намолот» железа в результате многочасовой обработки может достигать 2–5% (масс.), что вполне достаточно для заметного проявления каталитических свойств переходного металла в реакции диссоциативной хемосорбции водорода и зародышеобразования гидрида. Наличие каталитического эффекта косвенно подтверждается тем фактом, что обработанный в шаровой мельнице магний сохраняет свою высокую активность и после нескольких циклов гидрирования-дегидрирования, осуществляемых при температурах до 600 К и сопровождаемых, очевидно, перекристаллизацией и частичным отжигом дефектов.

Механохимическая обработка магния в водородной атмосфере (так называемый, реактивный помол) обеспечивает целый ряд дополнительных преимуществ [20, 21, 33, 34]. Во-первых, тепловой эффект от удара шаров вызывает значительный локальный разогрев материала и позволяет проводить гидрирование при комнатной температуре без дополнительного нагрева. Во-вторых, формирование новых центров зародышеобразования происходит непосредственно в процессе гидрирования. В-третьих, гидридная фаза в условиях постоянного механического воздействия не образует сплошного слоя на поверхности частиц и, тем самым, устраняются диффузионные ограничения. В-четвертых, гидрид магния является веществом существенно менее пластичным, чем металлический магний, что повышает эффективность измельчения на микро- и даже на наноуровне. И, наконец, важным фактором, определяющим свойства гидрида магния, полученного методом реактивного помола, является возникновение в системе при длительной обработке метастабильной модификации гидрида  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>. В результате темпера-

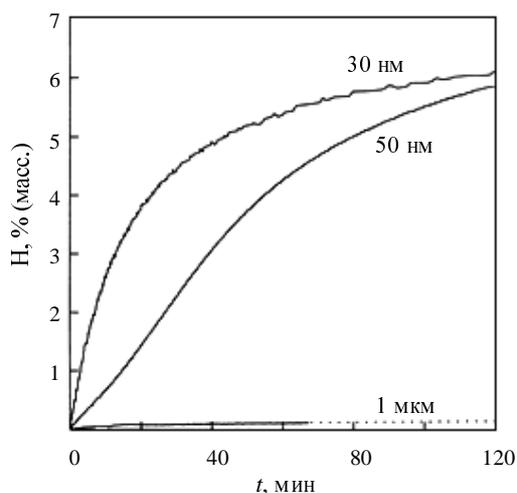


Рис. 2. Влияние размера зерна магния на адсорбцию водорода при 573 К [32]

тура термического разложения гидрида по данным ДСК снижается на десятки градусов, а скорость реакции повышается в 100 раз по сравнению с наблюдаемой в реакции с механоактивированным магнием. Авторы работы [34] полагают, что одновременное присутствие в системе фаз  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub> и  $\alpha$ -MgH<sub>2</sub> обеспечивает синергический эффект при десорбции водорода, существенно меняя механизм реакции.

Уже в 1970-х годах было обнаружено, что твердые растворы на основе магния с минимальным содержанием второго компонента (до 1 ат. % Ag, Al, Cd, In, Pb, Y, Zn [35] и Al, Ga, In [36]) или механические смеси магния с гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (Pd, V, LaNi<sub>5</sub>, TiFe [37]) заметно превосходят индивидуальный магний по скорости взаимодействия с водородом. Очевидно, что использование методов механохимии в данном случае может быть весьма продуктивно, учитывая тот факт, что равновесная растворимость в магнии потенциально каталитически активных в реакциях гидрирования и дегидрирования переходных металлов (Pd, Ni, Fe, Co, Ti, V и др.) крайне мала, а механохимический синтез позволяет не только получать метастабильные гомогенные твердые растворы в широком интервале концентраций, но и одновременно модифицировать микроструктуру матрицы. Все многообразие каталитических добавок, используемых при механохимической обработке магния, в работе [38] условно разделено на несколько групп.

1. Никель — один из наиболее эффективных активирующих компонентов [39]. Он образует с магнием соединение Mg<sub>2</sub>Ni, способное обратимо поглощать водород. Кроме того, кластеры никеля выступают в роли активных центров хемосорбции водорода.

2. Nb, Ti, РЗМ — образуют бинарные гидриды, которые за счет изменения стехиометрии могут служить «водородными насосами» [40]. К этой же группе следует, видимо, отнести и палладий [32], каталитическая активность которого в процессах гидрирования материалов разного класса широко известна.

3. LnNi<sub>5</sub> (Ln=La, Ce, Mm) и FeTi — интерметаллиды, обратимо поглощающие водород в более мягких условиях, чем магний [41, 42].

4. Fe, Co, Cr — металлы-катализаторы, в исследуемых условиях самостоятельно не образуют гидридов [40, 43].

5. Оксиды переходных металлов (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и др.) [44–46] и соли (NaF, NaCl, MgF<sub>2</sub>, CrCl<sub>3</sub>), информация о которых появилась лишь в последние годы [47, 48]. Механизм каталитического действия этих веществ окончательно не выяснен. Большинство авторов полагают, что определяющим в таких системах является модификация поверхности магния при механохимической обработке, разрушение слоя MgO, формирование активных центров зародышеобразования, а также частичное восстановление оксидов с образованием металлических кластеров (V, Nb). Эффект заметно усиливается при одновременном использовании оксидов (солей) и металлов-катализаторов, например, никеля или кобальта [47–49].

6. Si, C — образуют с магнием соединения с преимущественно ковалентными связями. В отличие от кремния, каталитическая активность которого в реакциях взаимодействия магния с водородом невелика [50], введение углеродных материалов приводит к

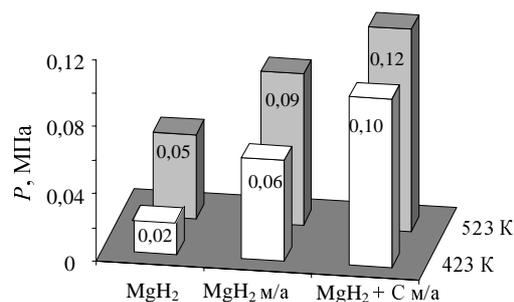


Рис. 3. Давление водорода, десорбируемого гидридом магния и композитами Mg-C [28]:

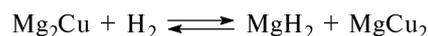
м/а — механохимическая активация

весьма существенным и неожиданным результатам. В работах [51–53] в системе магний-графит, полученной путем размала смесей с органическими добавками (бензол, циклогексан, тетрагидрофуран), были синтезированы композиты, демонстрирующие не только очень высокие кинетические параметры в реакциях взаимодействия с водородом, но и пониженную термическую стабильность по сравнению с чистым MgH<sub>2</sub> (рис. 3). Таким образом, термическое разложение материалов с выделением водорода протекало при давлениях более высоких, чем равновесные значения для чистого MgH<sub>2</sub> при данной температуре [53]. Позднее было показано, что аналогичный эффект может быть достигнут без использования органических добавок, если при механохимическом модифицировании в качестве исходного компонента применяется MgH<sub>2</sub> вместо металлического магния [28, 54].

#### Интерметаллические соединения и сплавы магния

Сплавление гидридообразующих металлов с компонентами, которые не реагируют с водородом в нормальных условиях, с целью уменьшения термической стабильности их продуктов гидрирования и снижения температуры выделения водорода является классическим подходом в материаловедении гидридов. Взаимодействие с водородом бинарных и многокомпонентных интерметаллических соединений магния было детально исследовано в 1970–1980-х годах (см., например, обзоры [55, 56]).

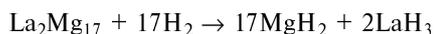
Большинство таких соединений реагируют с водородом при температурах 550–650 K и при гидрировании разлагаются на гидрид магния и чистый второй компонент или его соединение. Некоторые из таких превращений являются полностью обратимыми [57, 58]:



Термодинамические параметры этих реакций отличаются от соответствующих характеристик для чистого гидрида магния, равновесное давление водорода при тех же температурах выше, но присутствие значительного количества второго негидрируемого компонента существенно снижает такой важный в практическом отношении параметр, как содержание водорода в продуктах гидрирования.

Для другой группы интерметаллических соединений, содержащих редкоземельные металлы, гидриро-

вание на первой стадии ведет к необратимым фазовым превращениям:

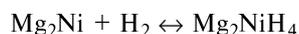


Вторая, обратимая стадия сопровождается разложением гидроксида магния и частичным — гидроксида РЗМ [59]:



Хотя термическая стабильность гидроксида магния остается неизменной по сравнению с индивидуальным соединением, присутствие гидроксида РЗМ существенно улучшает кинетику выделения и поглощения водорода. Комплексное исследование механизма реакции с привлечением кинетических измерений и электронной микроскопии позволило связать обнаруженный эффект в системах Mg-РЗМ-H<sub>2</sub> (где РЗМ — La, Ce, Pr, Nd или Mm — мишметалл) с каталитическим действием гидроксида РЗМ. При разложении интерметаллического соединения образуется двухфазная смесь с ультрадисперсной микроструктурой, и равномерно распределенные в магниевой матрице включения фазы LnH<sub>3-x</sub> выполняют функцию поставщика активного диссоциированного водорода к реакционной поверхности и центрам зародышеобразования MgH<sub>2</sub> [60–62]. В результате бинарные сплавы Mg-РЗМ после первичной активации обратимо поглощают до 5,5% (масс.) водорода в более мягких условиях и с существенно большей скоростью, чем чистый магний.

Соединение Mg<sub>2</sub>Ni и содержащие его многофазные сплавы на основе магния являются объектом наиболее интенсивных исследований. В отличие от рассмотренных выше интерметаллических соединений, Mg<sub>2</sub>Ni обратимо взаимодействует с водородом при температуре 470–500 К без диспропорционирования с образованием тернарного гидроксида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [63]:



Стандартное изменение энтальпии этой реакции составляет 65 кДж/моль H<sub>2</sub> и равновесное давление превышает 0,1 МПа уже при 540 К. В работе [64] было отмечено, что система Mg<sub>2</sub>Ni-H<sub>2</sub> характеризуется заметным гистерезисом, что обуславливает различные температурные зависимости давлений адсорбции и десорбции (бар) [65]:

$$\log P_{\text{адс.}} = -3,211/T + 6,2220$$

$$\log P_{\text{дес.}} = -3,300/T + 6,2612$$

Кинетика поглощения и выделения водорода Mg<sub>2</sub>Ni сравнима с низкотемпературными металлгидридными системами, а водородосорбционная емкость достигает 3,7% (масс.), что существенно больше, чем у классических интерметаллических гидридов типа LaNi<sub>5</sub> и TiFe, хотя и вдвое ниже емкости гидроксида магния.

Среди богатых магнием многофазных сплавов особого внимания заслуживают сплавы, полученные в системах Mg-Ni и Mg-РЗМ-Ni [66–70]. Двойные магниевые сплавы с массовым содержанием Ni до 50% являются комбинацией двух фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni, которые при гидрировании образуют соответствующие гидриды MgH<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Даже небольшие добавки никеля к магнию приводят к резкому улучшению кинетических параметров гидрирования благодаря известной каталитической активности никеля в различных процессах с участием водорода. Наибольшая эффективность каталитических добавок достигается в

трехфазных сплавах Mg + 6–9%РЗМ (Mm) + 19–21% Ni [70, 71], которые соответствуют эвтектическому составу в тройной системе. Ультрадисперсная микроструктура этих сплавов обуславливает гомогенное распределение компонентов в магниевой матрице. Синергический эффект нанокластеров никеля и гидроксида РЗМ, образующихся в процессе гидрирования, обеспечивает для таких композиций способность с высокой скоростью поглощать до 5,4–5,8% (масс.) водорода при 520–550 К и 1–1,5 МПа и выделять его при 610–620 К и давлении 0,15–0,20 МПа. Можно отметить, что дополнительное улучшение кинетических параметров взаимодействия с водородом многофазных материалов на основе системы Mg-РЗМ-Ni достигается при использовании в процессе их приготовления механохимической обработки с добавкой низкотемпературных гидридообразующих интерметаллидов типа LaNi<sub>5</sub> [71, 72].

### Тернарные магниесодержащие гидриды

В данный раздел выделены многокомпонентные гидридные соединения магния, для которых не существует безводородных интерметаллических аналогов. Одним из наиболее изученных соединений этого класса является гидрид Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>, который может быть синтезирован длительным (2–10 дней) спеканием стехиометрической смеси порошкообразных металлов при температуре 723–793 К в атмосфере водорода под давлением 2–12 МПа [73], а также механохимическим синтезом из смеси железа и гидроксида магния при избытке последнего [74] или в атмосфере водорода [75]. Реакция образования Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> обратима, а значительное содержание водорода — 5,7% (масс.) и, особенно, его высокая массовая плотность в гидридной фазе — 0,15 г/см<sup>3</sup>, что в полтора раза больше, чем в MgH<sub>2</sub>, делают его достаточно привлекательным в качестве материала для хранения водорода. Проблемой, однако, остается излишне высокая термическая стабильность (Δ<sub>F</sub>H<sup>0</sup> = –77,4 кДж/моль H<sub>2</sub> [76]), а, следовательно, необходимость нагрева для выделения водорода до 600–620 К.

Аналогичные методы синтеза были использованы для получения тернарных комплексных гидридов магния с кобальтом Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub> [77] и более экзотическими компонентами Ir, Ru и Re (Mg<sub>3</sub>IrH<sub>5</sub>, Mg<sub>3</sub>RuH<sub>6</sub>, Mg<sub>3</sub>ReH<sub>7</sub>) [78], явно не имеющими перспективы в практическом использовании. Существенный прогресс в синтезе новых тернарных гидридов на основе магния и переходных металлов был достигнут с применением техники высоких квазигидростатических давлений до 8 ГПа. Синтезированы соединения Mg<sub>3</sub>MnH<sub>7</sub> [79], Mg<sub>3</sub>CrH<sub>6</sub> [80], Mg<sub>7</sub>TiH<sub>16</sub> [81], Mg<sub>6</sub>VH<sub>14</sub>, Mg<sub>6,5</sub>NbH<sub>14</sub> и MgNb<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [83], которые хотя и имеют высокое содержание водорода (а в ряде случаев, например, в системе с ванадием, и хорошие кинетические характеристики десорбции водорода), но разлагаются при нагреве необратимо. Условия же синтеза являются слишком жесткими для широкого применения подобных материалов.

Отдельную группу образуют водородные соединения магния со щелочными и щелочноземельными металлами, включая двухвалентные Eu и Yb. В настоящее время таких соединений известно уже 28, особенности их строения и методы синтеза приведены в обзоре [84]. Они имеют близкий к ионному характер

связи и выделяют водород при слишком высоких температурах — более 670 К. Авторы полагают, что интересны четырехкомпонентные гидриды, в которых варьирование типа и соотношения металлических атомов позволило бы снизить термическую стабильность гидрида при сохранении высокого содержания водорода, однако, до последнего времени подобные соединения не были получены.

#### Водородсорбирующие композиционные материалы на основе магния

Применение гидридных материалов на основе магния для хранения водорода выдвигает особые требования. Такие материалы должны обладать удовлетворительными теплопроводностью и газопроницаемостью, чтобы обеспечить достаточный подвод (и отвод) тепла и водорода к реакционной зоне и, тем самым, высокую скорость гидрирования-дегидрирования. Кроме того, магний и его сплавы при повышенной температуре склонны к агломерации и спеканию, что выводит определенную часть материала из рабочего цикла. Одной из важнейших задач при создании специальных композиционных материалов является, таким образом, исключение локального перегрева и обеспечение циклической устойчивости. Дополнительным технологическим требованием к такому материалу является предотвращение выноса с потоком газа мелких частиц гидрида, т.е. сочетание механической прочности со способностью компенсировать значительные объемные эффекты (до 20—30%) при образовании и разложении гидридных фаз.

Основные подходы к разработке водородсорбирующих композитов рассмотрены в работе [56, 85]. В наибольшей степени удовлетворяющими всему комплексу технологических требований являются материалы, состоящие из активного гидридообразующего компонента и металлического каркаса, например, из Ni, Cu или Al. Автор сообщает также об интересных результатах для псевдосплавов из несмешивающихся друг с другом компонентов, например Mg-Ti. Полученные методами порошковой металлургии такие композиты с содержанием магния от 13 до 75% поглощают водород при температуре ниже 600 К и атмосферном давлении вплоть до образования стехиометрических гидридов  $MgH_2$  и  $TiH_2$ . В качестве альтернативы порошковой металлургии в последние годы рассматривается механохимия, позволяющая создавать нанокompозиты с повышенной активностью в реакциях с водородом [86].

Для улучшения водородсорбционной кинетики механических сплавов магния оригинальный метод «протравливания» предложен в работе [87, 88]. Подход состоит в помолу нанокристаллических метастабильных сплавов с участием компонента, который затем может быть вытравлен жидкофазными или газофазными методами. После протравливания такой композит приобретает нано- или мезопористую структуру с очень высокой удельной поверхностью. Для серии Mg-Li, Mg-Al, Mg-Ni материалов было экспериментально установлено увеличение скорости выделения водорода в 2—3 раза по сравнению с исходными сплавами.

Для упрощения синтеза магниевых интерметаллических гидридов (например,  $Mg_2NiH_4$ ) в работе [89]

была использована методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Гомогенизированная смесь металлических порошкообразных магния и никеля нагревалась до 873 К в водородной атмосфере под давлением 4 МПа, а затем охлаждалась до комнатной температуры. Такая процедура обеспечивает быстрое получение высококичестственных стехиометрических гидридов (включая и многокомпонентные составы [90]) без какого-либо активационного процесса. Регулируемая условиями СВС микроструктура синтезируемых композитов придает им водородаккумулирующие свойства, превосходящие соответствующие характеристики гидридов того же состава, но полученных обычными методами.

#### Заключение

Последние достижения в области нетрадиционных методов для синтеза и модификации гидридов металлов, оптимизации их химического состава, кристаллической и микроструктуры привели к заметному прогрессу в материаловедении гидридов. Магниевые соединения и композиты, полученные с использованием таких технологий, сохраняют основные достоинства гидрида магния и придают ему новые свойства, принципиально важные для практического применения. Можно считать практически решенной задачу устранения кинетических ограничений в реакциях поглощения и выделения водорода благодаря применению эффективных каталитических добавок и формированию наноструктурных материалов. Это позволяет не только синтезировать гидрид магния, но и разлагать его в вакууме при температуре 400—450 К с удовлетворительной скоростью. В то же время, термодинамическая стабильность гидридных фаз на основе магния остается неприемлемо высокой. Фактически только в магний-углеродных композитах было обнаружено заметное изменение этого параметра, но и здесь предстоит выяснить природу дестабилизирующего эффекта и добиться его сохранения в процессах циклической адсорбции-десорбции водорода. Другим потенциально перспективным направлением исследований может быть синтез новых водородсодержащих многокомпонентных соединений магния, в частности, с различными переходными металлами, в которых снижение термической стабильности обеспечивалось бы без существенной потери сорбционной емкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J.F. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, № 7, p. 3504—3508.
2. Popovic Z.D., Piercy G.R. Met. Trans., 1975, v. 6A, № 10, p. 1915—1917.
3. Watanabe T., Huang Y.C., Komatsu R. J. Jap. Inst. Light Metals, 1976, v. 26, № 2, p. 76—81.
4. Fromageau R., Mairy C., Tzanetakis P. Scr. Met., 1980, v. 14, № 4, p. 395—398.
5. Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, v. 24, p. 989—1004.
6. Ellinger F.G., Holley C.E., McInter B.B. e. a. J. Am. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 9, p. 2647—2648.
7. Zachariassen W.H., Holley C.E., Stampfer J.F. Acta Crystal., 1963, v. 16, № 5, p. 352—353.
8. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Калашников Я. А. и др. Вестн. МГУ, сер. 2 химия, 1978, т. 19, № 6, с. 718—721.
9. Bastide J.P., Bonnetot B., Letoffe J.M., Claudy P. Mater. Res. Bull., 1980, v. 15, № 9, p. 1215—1224.

10. Bortz M., Bertheville B., Bottger G., Yvon K. J. *Alloys Comp.*, 1999, v. 287, p. L4–L6.
11. Gennari F.C., Castro F.J., Urretavizcaya G. *Ibid.*, 2001, v. 321, p. 46–53.
12. Konneley J.A., Varvig J.M., Mayers H.M. *J. Phys. Chem.*, 1960, v. 64, p. 703–704.
13. Bousquet J., Blanchard J.M., Bonnetot B., Claudy P. *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, № 6, p. 1841–1843.
14. Bogdanovic B., Bohmhammel K., Christ B. e. a. *J. Alloys Comp.*, 1999, v. 282, p. 84–92.
15. Bohmhammel K., Wolf U., Wolf G., Konigsberger E. *Therm. Acta*, 1999, v. 337, p. 195–199.
16. Jolibois P.C.R. *Acad. Sci.*, 1912, v. 155, № 5, p. 353–355.
17. Wiberg E., Goeltzger H., Bauer R. *Z. Naturforsch.*, 1951, Bd. 6b, H. 7, S. 394–395.
18. Дымова Т.Н., Стерлядкина З.К., Сафронов В.Г. *Ж. неорганической химии*, 1961, т. 6, № 4, с. 763–767.
19. Дымова Т.Н., Стерлядкина З.К., Елусеева Н.Г. Там же, 1961, т. 6, № 4, с. 768–773.
20. Chen Y., Williams J.S. *J. Alloys Comp.*, 1995, v. 217, p. 181.
21. Huot J., Akiba E., Takasa T. *Ibid.*, 1995, v. 231, p. 815–819.
22. Герасимов К.Б., Гольдберг Е.А., Иванов Е.Ю. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 1985, № 17/6, с. 66–74.
23. Stander C.M. *Z. Phys. Chem.*, 1977, v. 104, № 4–6, p. 229.
24. Pederson A.S., Kjoller J., Larsen B., Vigeholm B. In: *Hydrogen Energy Progress V. Proc. 5th World Hydrogen Energy Conf.*, Toronto, Canada, 15–20 July 1985, v. 3, p. 1269–1277.
25. Vigeholm B., Kjoller J., Larsen B., Pederson A.S. *Ibid.*, p. 1455–1463.
26. Gerasimov K.V., Ivanov E.Yu. *Mater. Letters*, 1985, v. 3, № 12, p. 497–499.
27. Герасимов К.Б. *Дисс. ... канд. хим. наук. Новосибирск*, 1986, 119 с.
28. Лукашев Р.В., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П. *Неорганические материалы*, 2006, № 7 (в печати).
29. Bogdanovic B. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1984, v. 9, № 11, p. 937–941.
30. Bogdanovic B., Spliethoff B. *Ibid.*, 1987, v. 12, № 12, p. 963.
31. Konstanchuk I.G., Ivanov E.Yu., Pezat M. e. a. *J. Less-Common Metals*, 1987, v. 131, p. 181–189.
32. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. *J. Alloys Comp.*, 1999, v. 288, p. 217–225.
33. Huot J., Liang G., Boily S., Van Neste A., Schulz R. *Ibid.*, 1999, v. 293–295, p. 495–500.
34. Gennari F. C., Castro F. J., Urretavizcaya G. *Ibid.*, 2001, v. 321, p. 46–53.
35. Douglass D.L. *Met. Trans.*, 1975, v. A6, № 12, p. 2179–2189.
36. Mintz M.H., Nalkiely S., Gavra Z., Hadari Z. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, v. 40, № 11, p. 949–951.
37. Tanguy B., Soubeyroux J.L., Pezat M. e. a. *Mater. Res. Bull.*, 1976, v. 11, № 11, p. 1441–1448.
38. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. *Успехи химии*, 1998, т. 67, № 1, с. 75–86.
39. Song M.Y., Ivanov E., Darriet M. e. a. *J. Less Common Metals*, 1987, v. 131, p. 71–75.
40. Ivanov E., Konstanchuk I., Stepanov A., Boldyrev V. *Ibid.*, 1987, v. 131, p. 25–29.
41. Terzieva M., Khrussanova M., Peshev P. *J. Alloys Comp.*, 1998, v. 267, p. 235–239.
42. Liang G., Wang E., Fang S. *Ibid.*, 1995, v. 223, p. 111–114.
43. Konstanchuk I.G., Ivanov E.Yu., Pezat M. e. a. *Ibid.*, 1987, v. 131, p. 181–186.
44. Khrussanova M., Terzieva M., Peshev P., Ivanov E.Yu. *Mater. Res. Bull.*, 1987, v. 22, p. 405–409.
45. Khrussanova M., Terzieva M., Peshev P. e. a. *Ibid.*, 1991, v. 26, p. 561–568.
46. Oelerich W., Klassen T., Bormann R. *J. Alloys Comp.*, 2001, v. 315, p. 237–242.
47. Yu Z., Liu Z., Wang E. *Ibid.*, 2002, v. 333, p. 207–214.
48. Ivanov E., Konstanchuk I., Bokhonov B., Boldyrev V. *Ibid.*, 2003, v. 359, p. 320–325.
49. Bobet J.-L., Chevalier B., Song M.Y. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 336, p. 292–296.
50. Reule H., Hirsher M., Weshardt A., Kronmuller H. *Ibid.*, 2000, v. 305, p. 246–252.
51. Imamura H., Sakasai N. *Ibid.*, 1995, v. 231, p. 810–814.
52. Imamura H., Sakasai N., Fijinaga T. *Ibid.*, 1997, v. 253–254, p. 34–37.
53. Imamura H., Tabata S., Shigetomi N. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 330–332, p. 579–583.
54. Klyamkin S.N., Tarasov B.P., Straz E.L. e. a. *Int. Sc. J. Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2005, № 1(21), p. 5–7.
55. Verbetsky V.N., Klyamkin S.N. In: *Hydrogen Energy Progress VII*. Pergamon, 1988, v. 2, p. 1319–1342.
56. Антонова М.М. *Соединения водорода — аккумуляторы водорода*. Препринт ИПМ. Киев, 1993, 41 с.
57. Mintz M.H., Gavra Z., Kimmel G., Hadari Z. *J. Less-Common Metals*, 1980, v. 74, № 2, p. 263–270.
58. Reilly J.J., Wiswall R.H. *Inorg. Chem.*, 1967, v. 6, № 12, p. 2220–2223.
59. Darriet B., Pezat M., Hbiko A., Hagenmuller P. *Mater. Res. Bull.*, 1979, v. 14, № 3, p. 377–385.
60. Вербейцкий В.Н., Семенов К.Н., Клямкин С.Н. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 7, с. 1126–1131.
61. Семенов К.Н., Вербейцкий В.Н., Клямкин С.Н. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1987, № 2, с. 220–222.
62. Вербейцкий В.Н., Семенов К.Н., Клямкин С.Н. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1989, № 2, с. 182–187.
63. Reilly J.J., Wiswall R.H. *Inorg. Chem.*, 1968, v. 7, № 11, p. 2254–2256.
64. Nomura K., Akiba E., Ono S. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1981, v. 6, № 3, p. 295–303.
65. Song M.Y., Park H.R. *J. Alloys Comp.*, 1998, v. 270, p. 164–167.
66. Akiba E., Nomura K., Ono S., Mizuno Y. *J. Less-Common Metals*, 1982, v. 83, № 2, p. L43–L46.
67. Khrussanova M., Pezat M., Darriet B., Hagenmuller P. *Ibid.*, 1982, v. 86, № 2, p. 153–160.
68. Кароник В.В., Казаков Д.Н., Андриевский Р.А., Богачкова О.П. *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 10, с. 339–344.
69. Семенов К.Н., Вербейцкий В.Н., Кулиев С.И. и др. *Ж. неорганической химии*, 1984, т. 29, № 9, с. 2192–2194.
70. Кулиев С.И., Клямкин С.Н., Вербейцкий В.Н. и др. *Изв. АН СССР. Металлы*, 1988, № 1, с. 173–176.
71. Тарасов Б.П., Фокин В.Н., Борисов Д.Н. и др. *Int. Sc. J. Alternative Energy and Ecology (ISJAEE)*, 2004, № 1, p. 58–63.
72. Gross K.J., Spatz P., Zuttel A., Schlapbach L. *J. Alloys Comp.*, 1996, v. 240, p. 206–213.
73. Didisheim J.-J., Zolliker P., Yvon K. e. a. *Inorg. Chem.*, 1984, v. 23, p. 1953–1957.
74. Konstanchuk I.G., Ivanov E.Yu., Pezat M. e. a. *J. Less-Common Metals*, 1987, v. 131, p. 181–189.
75. Gennari F.C., Castro F.J., Andrade Gamboa J.J. *J. Alloys Comp.*, 2002, v. 339, p. 261–267.
76. Bogdanovic B., Reiser A., Schlichte K. e. a. *Ibid.*, 2002, v. 345, p. 77–89.
77. Zolliker P., Yvon K., Fischer P., Schefer J. *Inorg. Chem.*, 1985, v. 24, p. 4177–4180.
78. Yvon K. In: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*. Ed. R.B. King. John Wiley, 1994, v. 3, p. 1401–1420.
79. Bortz M., Bertheville B., Yvon K. e. a. *J. Alloys Comp.*, 1998, v. 279, p. L8–L10.
80. Kyoji D., Ronnebro E., Kitamura N. e. a. *Ibid.*, 2003, v. 361, p. 252.
81. Kyoji D., Sato T., Ronnebro E. e. a. *Ibid.*, 2004, v. 372, p. 213–217.
82. Sato T., Kyoji D., Ronnebro E. e. a. *Ibid.*, 2004, v. 375, p. 253–258.
83. Sato T., Kyoji D., Ronnebro E. e. a. *Ibid.*, 2006, (в печати).
84. Yvon K., Berthville B. *Ibid.*, 2006, (в печати).
85. Антонова М.М. *Порошковая металлургия*, 1989, № 12, с. 50.
86. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. *J. Appl. Phys.*, 2001, v. A72, p. 157–165.
87. Huot J., Bouaricha S., Boily S. e. a. *J. Alloys Comp.*, 1998, v. 266, p. 307–310.
88. Huot J., Liang G., Schulz R. *J. Appl. Phys.*, 2001, v. A72, p. 187.
89. Saita I., Li L., Saito K., Akiyama T. *J. Alloys Comp.*, 2003, v. 356–357, p. 490–493.
90. Qian L., Qin L., Lijun J. e. a. *Ibid.*, 2003, v. 359, p. 128–132.