

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АБСОРБИРУЮЩИХ ВОДОРОД ФАЗ НА ОСНОВЕ Mg И Co

Констанчук И.Г.*, Иванов Е.Ю.⁽¹⁾, Болдырев В.В.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128, Россия

⁽¹⁾ Tosoh SMD, Inc., 36000 Gantz Road, Grove City, Ohio, USA

¹ Факс: 7 (3832) 321 550

E-mail: irina@solid.nsc.ru

Введение

Магний и его сплавы являются перспективными материалами для хранения водорода. Однако известно очень небольшое число интерметаллических соединений на основе магния, способных обратимо абсорбировать водород. Как правило, перспективным для аккумуляции водорода считают только Mg_2Ni . Одним из объяснений этому может быть несмешиваемость магния со многими элементами периодической системы, особенно с рядом переходных металлов. Это обстоятельство осложняет, но не делает невозможным поиск новых систем на основе магния, способных аккумулировать водород. Например, гидрирование смеси несплавления между собой магния и железа приводит к образованию тройного гидроксида состава Mg_2FeH_6 [1,2]. В системе Mg-Co, несмотря на отсутствие гидридообразующих интерметаллических соединений на равновесной фазовой диаграмме, были синтезированы два тройных гидроксида и интерметаллическое соединение, способное поглощать водород [3,4]. Хотя термически и более стабильные, чем MgH_2 , эти гидриды обладают более высокой водородной емкостью, чем Mg_2NiH_4 , и очень высокой объемной плотностью водорода (более $7 \cdot 10^{22}$ атомов H/см³).

Для синтеза магний-кобальтовых гидридов с заметной скоростью и относительно высоким выходом необходима тонкая смесь исходных металлов. Механохимические методы позволяют не только создавать композиты с очень тонким распределением компонентов, но и получать продукты с необычными свойствами вследствие неравновесного характера механохимических процессов.

В данной работе проведено исследование процессов механического сплавления (МС) магния и кобальта в атомном соотношении 2Mg:Co в атмосфере аргона или водорода.

Результаты и обсуждение

Механическое сплавление проводили на мельнице АГО-2 при ускорении 40 м²с⁻². Использовались стальные барабаны и стальные шары диаметром 5 мм. Барабаны откачивались

и заполнялись аргоном или смесью аргона и водорода. Процесс механического сплавления периодически прерывался для дополнительного заполнения барабанов газами.

Показано [4], что на начальных стадиях МС (~5 мин.) образуются композиты (механические сплавы) магния и кобальта, которые способны при повышенных температурах поглощать водород даже при более низких давлениях, чем равновесное давление водорода над гидридом магния. При этом образуются тройные магний-кобальтовые гидриды. Более длительная механическая обработка в атмосфере аргона приводит к дальнейшему постепенному измельчению металлов, в то время как в атмосфере водорода наблюдался процесс с чертами, присущими самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС). (Рис.1).

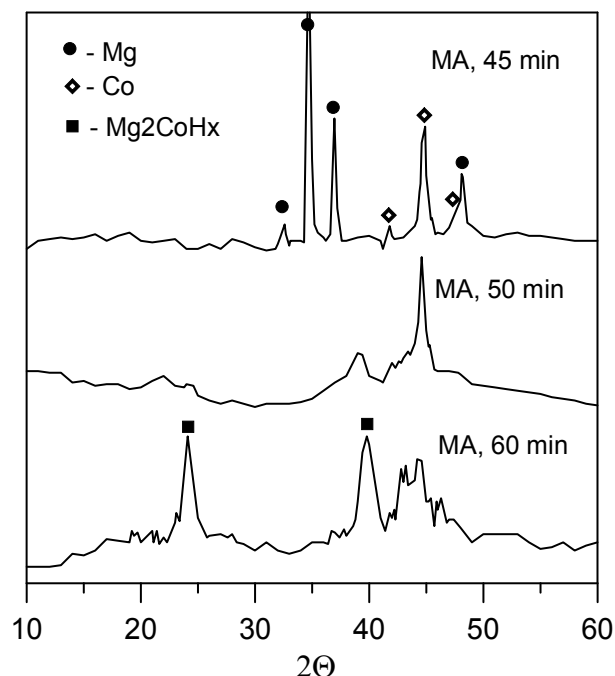


Рис.1. Дифрактограммы образцов 2Mg+Co после механического сплавления. Исходное парциальное давление водорода составляло около 4,5 атм.

Как можно видеть из Рис. 1, механическое сплавление в течение первых 45 минут не приводит к образованию никаких новых соединений. Следующие же 5 минут МС

полностью изменяют картину РФА. За исключением одного пика при $2\theta=44^\circ$, который может быть отнесен к кобальту, на дифрактограмме образца, полученного за 50 мин. МС, наблюдаются только два гало. И далее происходит быстрое образование тройного гидрида Mg_2CoH_5 (60 мин МС).

Этот феномен может быть объяснен, если принять во внимание экзотермический характер процесса гидрирования и возможность образования тройных магний-кобальтовых гидридов непосредственно из магния, кобальта и водорода [4]. Механическое сплавление порошков магния и кобальта в атмосфере водорода сначала приводит к взаимному диспергированию металлов, созданию большой поверхности раздела Mg/Co и адсорбции на этой поверхности водорода. Когда величина поверхности раздела фаз и концентрация водорода, абсорбированного на этой поверхности, достигают определенных значений, начинается экзотермическая реакция, энергия которой приводит к «зажиганию», то есть быстрому прохождению реакции по всему объему композита.

Образовавшийся продукт содержит водород и, по-видимому, не является смесью фаз, так как при его разложении на ДТА кривой наблюдается один, хотя и широкий пик (Рис. 2).

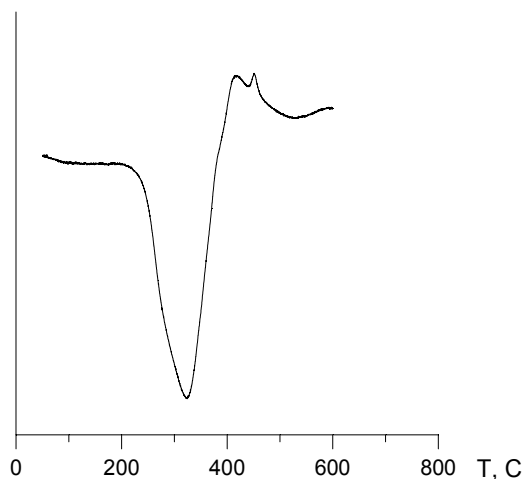


Рис.2. ДТА кривая образца, полученного механическим сплавлением $2Mg+Co$ в атмосфере водорода при ускорении 40 г в течение 50 мин.

Скорее это некая аморфная фаза, в которой водород занимает позиции, характеризующиеся различными значениями энергий связи. При этом обращает на себя внимание тот факт, что начало разложения этой фазы фиксируется уже при температуре около $230^\circ C$, что является

ниже температуры разложения гидрида магния и тем более Mg_2CoH_x .

Последующее поглощение водорода этой фазой как в процессе МС, так и при отдельном гидрировании приводит к образованию гидрида Mg_2CoH_5 . А продуктом разложения, так же как и при разложении тройных гидридов, является интерметаллическое соединение Mg_2Co с кубической структурой, которое способно поглощать водород при комнатной температуре с образованием твердых растворов Mg_2CoH_x ($x \sim 1.5$ при $P=1.6$ МПа) и при повышенной температуре с образованием тройных магний-кобальтовых гидридов.

Выводы

На начальных стадиях механического сплавления магния и кобальта образуются композиты (механические сплавы), которые при повышенной температуре способны взаимодействовать с водородом при давлениях ниже равновесных давлений над MgH_2 с образованием тройных гидридов.

При более длительном механическом сплавлении в атмосфере водорода развивается процесс, аналогичный СВС.

В результате этого процесса образуется промежуточная, вероятно, аморфная фаза, которая начинает выделять водород при $230^\circ C$ с образованием интерметаллида Mg_2Co , который способен поглощать водород при комнатной температуре с образованием твердых растворов и при повышенной температуре с образованием тройных магний-кобальтовых гидридов.

Литература

1. Didisheim J.-J., Zolliker P., Yvon K., Fisher P., Schefer J., Gubelmann M., Williams A.F. Dimagnesium iron (II) hydride containing octahedral FeH_6^{4-} anions. *Inorg. Chem.* 1984; 23: 1953-1957.
2. Konstantchuk I.G., Ivanov E.Yu., Pezat M., Darriet B., Boldyrev V.V., Hagenmüller P. The hydriding properties of a mechanical alloy with composition $Mg-25 \text{ wt.\%Fe}$. *J. Less-Common Met.* 1987; 131:181-189.
3. Zolliker P., Yvon K., Schefer J. Dimagnesium cobalt (I) pentahydride, Mg_2CoH_5 , containing square-pyramidal CoH_5^{4-} anions. *Inorg. Chem.* 1985; 24: 4177-4180.
4. Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Степанов А.А., Самсонова Т.И. Образование тройных гидридов в системе $Mg-Co-H$. *Изв. СО АН СССР, сер. хим наук* 1989;3:93-98.