

# MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF HYDROGEN SORBENTS IN THE MAGNESIUM HYDRIDE-GRAPHITE SYSTEM

**Klyamkin S.N.<sup>\*1</sup>, Tarasov B.P.<sup>2</sup>, Straz E.L.<sup>1</sup>**

<sup>(1)</sup>Chemistry Department, Moscow State University, Moscow 119992 Russia.

<sup>(2)</sup>Institute of Problems of Chemical Physics,  
Chernogolovka, Moscow region 142432 Russia

Magnesium hydride  $MgH_2$  due to high hydrogen content (more than 7.5 wt%) is considered as one of the most promising material for hydrogen storage. However, dissatisfied kinetics of hydrogen absorption and desorption and excessive thermal stability put obstacles on the way of its practical use. Intermetallic compounds of magnesium, first with nickel and rare earth metals, produced by conventional metallurgical methods are characterized by improved kinetics of interaction with hydrogen but reduced sorption capacity because of high concentration of heavy elements. The problem thus is to choose such components and such preparation procedure which can ensure a qualitative modification of kinetic and thermodynamic parameters of hydride formation and decomposition reactions in the presence of minimum amount of dopants.

Mechanochemical treatment in high-energy ball mills is an alternative method for production of novel hydrogen sorbing intermetallic materials. That allows to synthesize metastable phases with various composition and microstructure possessing unusual physico-chemical properties and enhanced reactivity. Effectiveness of such an approach has been experimentally proved for a series of hydride forming polymetallic composition [1,2]. In the case of magnesium hydride based systems mechanochemical activation particularly with addition of catalytically active components (Ni, RE, V, et al.) results in a drastic of the reaction rate and complete interaction with hydrogen under milder conditions.

However, thermal stability of such modified materials practically does not differ from the customary magnesium hydride. The hopeful results have been obtained in [3], where mixtures of magnesium with graphite were ball milled. Hydrogenation of those composites proceeded at temperature of less than 200 °C and following analysis of thermodesorption spectra allowed the authors to register a shift of the onset of hydrogen

release to lower temperatures and to conclude that thermal stability of the material studied reduced as compare with individual  $MgH_2$ .

The present work is devoted to synthesis and comprehensive study of properties of the composites forming in the magnesium-hydrogen-carbon system. For higher effectiveness of mechanochemical treatment magnesium hydride has been used as a starting mixture component instead of metallic magnesium. Having lesser plasticity and smaller particle size the hydride shall promote interaction between components during ball milling. A synthesis of  $MgH_2$  has been carried out using high gaseous pressure technique at temperature of 450-470 °C and hydrogen pressures up to 1500 atm that allowed us to reduce the reaction time to a few hours with the yield more than 95%.

Mechanochemical treatment was performed in a high energy (acceleration up to 70 g) planetary ball mill with stainless steel reactor and balls under an argon atmosphere during 1 hour. X-Ray diffraction study indicated the presence in the material produced of only the starting phases of magnesium hydride and graphite but a profile analysis of the XRD patterns evidenced a drastic reduction of the coherently diffracting domains *профильный* and increase of crystal lattice defects concentration.

The hydrogen desorption process was studied under dynamic conditions at heating of the sample in vacuum in calibrated volume with heating rate of 2 K/min and simultaneous registration of temperature and pressure in the system.

A comparative analysis of the samples behaviour during thermodesorption shown a considerable effect of the mechanochemical treatment on kinetic as well as on thermodynamic parameters of the reaction of magnesium hydride decomposition. In the case of non-treated  $MgH_2$  the onset of hydrogen release was fixed at temperature of about 200 °C. In the whole

\* Fax +7-095-9328846, e-mail klyamkin@highp.chem.msu.ru

temperature range (up to 400 °C) the pressure created in the system by hydrogen from decomposing hydride was noticeably lower than corresponding equilibrium values calculated on the basis of literature thermodynamic parameters of the magnesium hydride [4]. That result can be considered as a direct confirmation of kinetically limited phase transformations in the individual magnesium-hydrogen system.

For the carbon containing samples subjected to mechanochemical treatment the temperature of hydride decomposition onset decreased to 150 °C. The most intriguing fact was that up to 270 °C ( $p_{eq}=0.6$  atm) the pressure in the systems was higher than the corresponding equilibrium value. Such a behaviour evidenced that there was in the sample some amount of hydrogen for which the bonding energy with matrix was lower than in the case of individual magnesium hydride. The experimental data obtained do not allow us to define the nature of the phenomenon observed. Two explanations or their combination can be suggested.

(i) the mechanochemical treatment leads to a generation of defects and strain in the crystal lattice and also to a disintegration of the sample and, consequently, a considerable increase of the specific surface of the material. The Mg-H bonding energy in the surface layer and within the lattice defects is apparently different from that of the bulk of a perfect crystal. Increasing contribution in the total amount of hydrogen absorbed of such a non-equilibrium constituent can cause above mentioned desorption behavior at low temperatures.

(ii) the high-energy effects in the ball mill can result in formation of new metastable hydrogen containing phases with lower thermal stability. For example, high-pressure modification of magnesium hydride,  $\gamma$ -MgH<sub>2</sub>, found by authors of [5] after ball milling, or a ternary Mg-C-H compound which does not exist in the equilibrium diagram of state of this system.

It has to be noted that new phases formed can be amorphous. Appearance of a halo in the small angle region of the XRD patterns of the MgH<sub>2</sub>-C samples synthesized is one more reason in favor of such a suggestion.

This work was supported by RFBR, grant 03-03-32568.

## References

1. I.G. Constanchuk, E.Yu. Ivanov, V.V. Boldyrev. *Uspehi khimii*, 67, №1 (1998) 75-84.
2. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen. *Appl. Phys. A* 72 (2001) 157-162.
3. H. Imamura, S. Tabata, N. Shigitomi, et al. *J. Alloys Comp.*, 330-332 (2002) 579-583.
4. B. Bogdanovic, K. Bohmhammel, B. Christ, et al. *J. Alloys Comp.*, 282 (1999) 84-92.
5. F.C. Gennary, F.J. Castro, G. Urretavizcaya, *J. Alloys Comp.* 321 (2001) 46-53.

# Механохимический синтез и свойства сорбентов водорода в системе гидрид магния - графит

**Клямкин С.Н.<sup>†1</sup>, Тарасов Б.П.<sup>2</sup>, Страз Е.Л.<sup>1</sup>**

<sup>(1)</sup>119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

<sup>(2)</sup>142432, г.Черноголовка, Московская обл., Институтский проспект, д. 18

Гидрид магния  $MgH_2$  благодаря высокому содержанию водорода (более 7.5 масс.%) рассматривается как один из наиболее перспективных материалов для аккумулирования водорода. Препятствием к его практическому применению являются неудовлетворительная кинетика сорбции и десорбции водорода и высокая термическая стабильность. Интерметаллические соединения магния, в первую очередь, с никелем и редкоземельными металлами, полученные классическими металлургическими методами, характеризуются улучшенной кинетикой взаимодействия с водородом, но заметно снижают сорбционную емкость из-за высокого содержания тяжелых элементов. Проблема заключается, таким образом, в выборе таких компонентов и таких методов приготовления материалов, которые обеспечили бы качественное изменение кинетических и термодинамических параметров реакций образования и разложения гидридов при минимальном содержании допантов.

Альтернативным методом получения новых металлгидридных сорбентов водорода является механохимическая обработка в высокоэнергетических шаровых мельницах, позволяющая синтезировать метастабильные фазы с различными микроструктурой и составом, обладающие необычными физико-химическими свойствами и повышенной реакционной способностью. Эффективность такого подхода была экспериментально подтверждена для ряда гидридообразующих полиметаллических композиций [1,2]. Для систем на основе магния механохимическая активация, особенно при добавке каталитически активных компонентов (Ni, РЗМ, V и др.) приводит к резкому повышению скорости взаимодействия с водородом и более полному протеканию реакции в сравнительно мягких условиях.

Однако, термическая стабильность продуктов гидрирования таких

модифицированных материалов практически не отличается от обычного гидрида магния. Многообещающие результаты были получены в работе [3], где механохимической обработке подвергались смеси магния с графитом. Гидрирование таких композитов проходило при температурах менее 200 °С, а последующий анализ спектров термодесорбции позволил авторам зарегистрировать смещение пика, отвечающего началу выделения водорода, в область более низких температур и сделать вывод об изменении термической стабильности материала по сравнению с чистым  $MgH_2$ .

Настоящая работа посвящена синтезу и систематическому изучению свойств композитов, образующихся в системе магний-водород-углерод. Для повышения эффективности механохимической обработки в качестве компонента смеси на ряду с высокочистым графитом был использован предварительно синтезированный гидрид магния, отличающийся от исходного металла существенно меньшей пластичностью и повышенной дисперсностью. Синтез  $MgH_2$  проводили с применением техники высоких газовых давлений при температуре 450-470 °С и давлении водорода до 1500 атм, что позволило сократить время гидрирования до нескольких часов при выходе продукта более 95%.

Механохимическая обработка осуществлялась в высокоэнергетической (ускорение до 70 g) шаровой планетарной мельнице в атмосфере аргона в течение 1 часа. Материал контейнера и шаров - нержавеющей сталь. Рентгенографически было установлено присутствие в полученном продукте исходных фаз гидрида магния и графита, в то же время, профильный анализ дифракционных спектров указывает на резкое уменьшение размера областей когерентного рассеяния и повышение

<sup>†</sup> Факс +7-095-9328846, e-mail klyamkin@highp.chem.msu.ru

концентрации дефектов кристаллической решетки.

Исследование процесса десорбции водорода проводили в динамическом режиме при нагреве образца в калиброванном предварительно вакуумированном объеме при скорости нагрева 2 К/мин с одновременной регистрацией температуры и давления в системе.

Сравнительный анализ поведения образцов в ходе термодесорбции показал существенное влияние механохимической обработки как на кинетические, так и на термодинамические параметры реакции разложения гидрида магния. В случае необработанного  $MgH_2$  начало выделения водорода было зафиксировано при температуре около 200 °С. Во всем исследованном интервале температур (до 400 °С) давление в системе, создаваемое выделяющимся при разложении гидрида водородом, было заметно ниже, чем соответствующие равновесные значения, рассчитанные на основе термодинамических параметров реакции [4]. Данный результат можно рассматривать как прямое подтверждение кинетической заторможенности фазовых превращений в индивидуальной системе магний-водород.

Для углеродсодержащих образцов, подвергнутых механохимической обработке, температура начала разложения гидрида снижалась до 150 °С. Наиболее интересным представляется тот факт, что вплоть до 270 °С ( $p_{eq}=0.6$  атм) давление в системе было выше соответствующего равновесного значения. Такое поведение свидетельствует о наличии в образце определенного количества водорода, энергия связи которого с матрицей существенно ниже, чем в обычном гидриде магния. Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют однозначно указать причину обнаруженного явления. Могут быть рассмотрены два варианта или некая их комбинация:

(i) механохимическая обработка приводит к генерации дефектов и микронапряжений в

кристаллической решетке, а также диспергированию и, как следствие, существенному увеличению удельной поверхности материала. Энергия связи Mg-H в поверхностном слое и вблизи дефектов отлична от соответствующей величины в объеме идеального кристалла. Возрастающий после обработки вклад такой неравновесной составляющей в общее количество абсорбированного водорода может обуславливать описанные выше десорбционные эффекты в области пониженных температур.

(ii) результатом высокоэнергетического воздействия в шаровой мельнице может явиться образование новых метастабильных водородсодержащих фаз с пониженной термической стабильностью. Например, модификация высокого давления  $\gamma$ - $MgH_2$ , обнаруженная авторами [5] после механохимической обработки гидрида магния или тройное соединение Mg-C-H, не существующее в равновесных условиях.

Необходимо отметить, что новые фазы могут находиться в аморфном состоянии, на что косвенно указывает значительное гало в области малых углов, обнаруженное на рентгеновских дифракционных спектрах полученных в настоящей работе образцов в системе  $MgH_2$ -C.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 03-03-32568.

### Литература

1. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. Успехи химии, 67, №1 (1998) 75-84.
2. A.Zaluska, L.Zaluski, J.O.Strom-Olsen. Appl. Phys. A 72 (2001) 157-162.
3. H.Imamura, S.Tabata, N.Shigitomi, et al. J. Alloys Comp., 330-332 (2002) 579-583.
4. B.Bogdanovic, K. Bohmhammel, B.Christ, et al. J. Alloys Comp., 282 (1999) 84-92.
5. F.C.Gennary, F.J.Castro, G.Urretavizcaya, J. Alloys Comp. 321 (2001) 46-53.