

ГИДРИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПОТОКЕ УГЛЕРОДНО-ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ Ni И Mg

Г. Н. Чурилов^{a*}, И. В. Осипова^a, Е. В. Томашевич^b, Г. А. Глушченко^a, А. С. Федоров^a,
З. И. Попов^a, Н. В. Булина^c, С. Н. Верещагин^b, А. М. Жижаев^b, А. В. Черепашин^a

^a Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук
660036, Красноярск, Россия

^b Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук
660049, Красноярск, Россия

^c Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук
630128, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 12 августа 2010 г.
после переработки 21 апреля 2011 г.

Представлены как теоретические, так и экспериментальные исследования композитных наночастиц, состоящих из магния, никеля и углерода. Расчеты, выполненные в рамках теории формализма функционала плотности, показали, что частота перескоков атомов водорода внутри гидрида магния, содержащего никель, вблизи примесных атомов никеля существенно возрастает, в связи с чем увеличивается скорость абсорбции водорода магнием. Также показано, что никель на поверхности магния адсорбируется по механизму островкового роста. Экспериментально с помощью плазмохимического синтеза в потоке углеродно-гелиевой плазмы были получены композитные порошки составов: Mg–C, Ni–C, Mg–Ni–C. Водород вводился в камеру в процессе синтеза. Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термогравиметрического анализа было показано, что из трех рассмотренных композитов только Mg–Ni–C содержал магний в соединении MgH₂. Процесс такого «сверхбыстрого» гидрирования магния, происходящий за время образования наночастиц композита, можно объяснить каталитическим действием никеля, которое усиливается высокой температурой. В работе приведены фотографии, полученные на растровом электронном микроскопе, которые позволяют наблюдать динамику процесса дегидрирования частиц композита Mg–Ni–C при нагреве электронным пучком.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно возросло потребление углеводородного топлива, что привело к росту его стоимости и количества экологических проблем. Это вызвало новый всплеск интереса к альтернативным источникам энергии. К одному из перспективных направлений решения экологических проблем относится водородная энергетика. Использование электрических двигателей, вместо двигателей внутреннего сгорания, позволит решить большинство проблем, связанных с транспортом. Один из двух аспектов водородной энергетике, а именно,

преобразование химической энергии, выделяющейся при окислении водорода кислородом, в электроэнергию в большей степени уже решен благодаря развитию водородных топливных элементов. Другой же аспект — хранение и, соответственно, транспортировка водорода с большой удельной плотностью находится в начальной стадии своего решения. Хранение и транспортировка водорода в криогенных баллонах и в баллонах высокого давления не относятся к удовлетворительным решениям, прежде всего из-за большой массы вспомогательного оборудования, приводящей, в конечном итоге, к малой плотности запасенного водорода, а также из-за невозможности обеспечить условия их безопасной эксплуата-

*E-mail: churilov@iph.krasn.ru

ции. Поэтому в настоящее время прилагаются большие усилия для нахождения эффективных сорбентов, позволяющих обеспечить признанную норму содержания аккумулированного водорода, составляющую 6.5 вес. %.

Большое количество работ посвящено поиску возможности создания эффективных аккумуляторов водорода на основе новых композитов гидридообразующих металлов, в том числе и в виде нанокластеров. Перспективным металлом для абсорбции водорода является магний ввиду его малого молярного веса, низкой стоимости, доступности и отсутствия токсичности. Известно, что магний образует гидрид MgH_2 , в котором массовое содержание водорода составляет 7.6 вес. % [1]. Одной из существенных проблем, препятствующих использованию магния, является низкая скорость процессов абсорбции и десорбции. Экспериментальные данные показывают, что одной из причин низкой скорости поглощения водорода в магнии является малая скорость диффузии атомов водорода внутри его кристаллической решетки, даже при относительно высокой температуре (300–400 °C). При этом абсорбция водорода внутри кристаллической структуры затрудняется дилатацией решетки, которая приводит к накоплению дефектов и к растрескиванию образцов. Данные проблемы могут быть решены путем использования наночастиц вместо объемного материала. При этом из-за увеличения отношения поверхности к объему увеличивается скорость насыщения водородом и устраняется растрескивание наночастицы. Другая причина медленной абсорбции водорода магнием связана с затрудненностью диссоциации молекул водорода на поверхности магния, предшествующей диффузии водорода внутрь. Хорошими каталитическими свойствами по отношению к диссоциации молекул H_2 обладают многие *d*-металлы, например никель и палладий. Присутствие такого металла в частицах магния, особенно в поверхностных слоях, должно существенно ускорить процесс диссоциации.

На основе сказанного выше, перспективными и многообещающими материалами для хранения водорода являются композитные наночастицы, содержащие Mg и Ni, т. е. содержащие металл-катализатор и металл-гидридообразователь. В этом случае катализатор может в тысячи раз ускорять процессы сорбции и десорбции.

Основным методом, которым пользуются исследователи для получения нанокompозитов, является метод механического сплавления (МС), который эффективен для получения материалов различного состава и микроструктуры, включая термодина-

мически несмешивающиеся компоненты. Этот метод успешно применяется для приготовления различных веществ, которые исследуются с точки зрения возможности их применения в качестве аккумуляторов водорода [2, 3]. Метод МС — это путь «сверху», в котором наночастицы получаются путем дробления вещества в макроскопическом состоянии до наноразмерного.

В этой работе мы исследовали композитные наночастицы, содержащие магний, полученные в потоке углеродно-гелиевой плазмы дугового высокочастотного (ВЧ) разряда. Данный метод отличается от метода МС тем, что в нем синтез идет при высоких температурах (~ 5000 К) и наночастицы формируются «снизу», т. е. из отдельных атомов. При таком подходе частицы обычно имеют более равномерное распределение элементов, что и является основной предпосылкой увеличения скорости абсорбирования водорода частицами.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование процесса влияния никеля на скорость диффузии атомов водорода внутри гидрида магния проводилось с помощью расчетов *ab initio*. Все расчеты проводились с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [4]. Данная программа для проведения расчетов *ab initio* в рамках теории функционала плотности (DFT) [5] использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций по базису плоских волн. Для обменно-корреляционного потенциала применялось градиентное приближение (GGA) с использованием функционала PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof). Для эффективного уменьшения количества базисных функций использовались псевдопотенциалы Вандербиля (Vanderbilt ultrasoft pseudopotential), позволяющие значительно уменьшить энергию обрезания E_{cutoff} , определяющую максимальную кинетическую энергию и, соответственно, существенно сократить время вычислений. Оптимизация геометрии для всех систем выполнялась до тех пор, пока силы, действующие на все атомы, становились меньше 0.05 эВ/Å. Интегрирование внутри неприводимой части первой зоны Бриллюэна проводилось только в точке Г, что объясняется большими размерами суперячейки.

В работе моделировалось внедрение малого числа атомов никеля в магний. При этом детали вычислений были схожи с вычислениями, приведенными в нашей предыдущей работе [6]. Энергия связи ато-

ма никеля E_{Ni-Mg} в решетке магния, равная 1.27 эВ была вычислена для изолированного атома никеля в суперячейке, состоящей из 53 атомов магния. Энергия связи E_{Ni-Mg} определялась как

$$E_{Ni-Mg} = E_{Mg53Ni} - 53E_{Mg} - E_{Ni}, \quad (1)$$

где энергии связи в расчете на атом магния E_{Mg} , как и для случая никеля, определялись из вычислений энергии связи для кристалла. Положительная величина энергии связи никеля означает, что атомы никеля могут быть встроены в решетку магния только в малой концентрации, так как вклад конфигурационной энтропии

$$-TS = T \ln \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right)$$

(θ — концентрация атомов Ni в матрице Mg) в свободную энергию Гиббса $G = E_{bind} + P\Omega - TS$ становится существенным и ведет к проникновению атомов Ni в решетку Mg.

Также в работе исследовалось влияние атомов никеля на процесс миграции атомов водорода в решетке MgH_2 с вакансиями. Частоты перескоков атомов водорода k вычислялись в рамках теории переходного состояния с использованием широко известной формулы Виеньярда [7], обобщающей формулу аррениусского типа:

$$k = A \exp(-E_{bar}/kT), \quad (2)$$

где T — температура, E_{bar} — величина потенциального барьера для прыжка атома водорода между ближайшими потенциальными минимумами. Величина E_{bar} вычислялась с помощью метода упругой ленты (nudged elastic band method-(NEB)) [8]. При этом предэкспоненциальный множитель A определялся как

$$A = \frac{kT}{h} \prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right) \times \left[\prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Здесь произведение

$$\prod_{i=1}^{3N-3} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right),$$

включающее все частоты фононных колебаний ν_i системы, за исключением колебаний, соответствующих однородным трансляциям решетки, было вычислено для локальных минимумов положений атома водорода, а произведение

$$\prod_{i=1}^{3N-4} \left(1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right) \right)$$

было вычислено для колебаний атома водорода в седловой точке траектории движения атома водорода между минимумами. Вычисленная величина потенциального барьера для прыжка атома водорода E_{bar} в MgH_2 составила 1.05 эВ. После замещения лютого атома магния на никель величины потенциальных барьеров для прыжка водорода в окрестности атома никеля изменялись. Потенциальные барьеры для прыжков атома H между минимумами во второй координационной сфере атома Ni (0.90 эВ) и особенно в первой координационной сфере (0.40 эВ) существенно меньше, чем для случая чистого гидрида магния MgH_2 . При этом энергия связи атома водорода в первой координационной сфере никеля примерно на 1 эВ ниже, чем для второй координационной сферы. Это означает, что атомы водорода должны концентрироваться в ближайшей окрестности атомов никеля, при этом частота прыжков водорода в окрестности атомов никеля будет значительно возрастать. С помощью формулы (2) легко вычислить, что при $T = 300$ К частота прыжков водорода в окрестности атомов никеля возрастает примерно в 350 раз.

Также в расчетах была смоделирована структура покрытия Ni поверхности Mg (0001). Была вычислена энергия связи кластера, состоящего из одного или двух слоев никеля по 16 атомов в слое, на поверхности Mg, выбранной в виде периодической и бесконечной пластины (slab geometry). Для вычисления энергии связи никеля E_{Ni} в слоях использовались формулы, аналогичные (1). Были вычислены величины E_{Ni} для одного и двух слоев из атомов Ni, равные соответственно 1.42 и 1.25 эВ/атом. Из сравнения этих величин с рассчитанной энергией связи для объемного кристалла никеля E_{Ni} , соответствующей покрытию бесконечной толщины и равной -5.10 эВ/атом, следует, что никель на поверхности магния вместо однослойного эпитаксиального покрытия должен образовывать многослойные кластеры по механизму островкового роста. При этом с увеличением толщины никелевого покрытия на поверхности, энергия связи никеля E_{Ni} будет стремиться к значению E_{Ni} для объемного кристалла.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез композитных наночастиц составов Mg-C, Ni-C, Mg-Ni-C проводился в потоке гелия, в плазме ВЧ-дуго. Дуга горела в промежутке, образованном графитовой втулкой и графитовым стержнем [9]. Магний и никель в виде порошка вводились с пото-

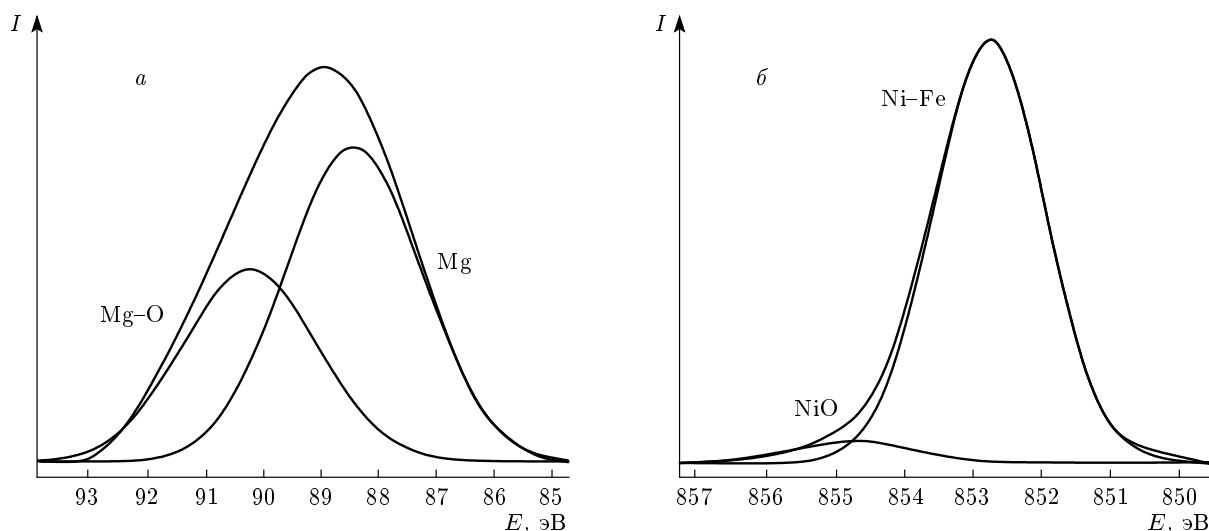


Рис. 1. Спектры XPS: *a* — линия магния в композите Mg-C; *b* — линия никеля в композите Ni-C

ком гелия (4 л/мин) в процессе синтеза, при этом в камеру также добавлялся водород (0.4 л/мин). Железо содержалось в распыляемых графитовых электродах (0.3 ат. %) и его содержание во всех синтезированных образцах составляло 2–2.5 ат. %.

Исследования полученных образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) были выполнены на сверхвысоковакуумном фотоэлектронном спектрометре SPECS, использовалось K_{α} -излучение Al рентгеновской трубки. Электронно-микроскопические исследования образцов выполнялись на микроскопе высокого разрешения SEM Hitachi S-5500. Термогравиметрический анализ выполнялся на синхронном термоанализаторе NETZSCH STA 449C-QMS в диапазоне температур 40–1000 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин, в потоке Ar равном 40 мл/мин, с содержанием кислорода 0.01 об. %.

Исследования, выполненные методом XPS, позволили установить состав углеродного конденсата, полученного при введении в поток гелия Mg и H₂: C — 68 ат. %, O — 20.9 ат. %, Mg — 9 ат. %, Fe — 2.1 ат. %. Распределение энергии связи 1s-линии C позволило отождествить степень гибридизации чистого углерода sp^2 и sp^3 (соответственно 64 % и 24 % от площади 1s-линии C), а также определить связи C–O и C=O (соответственно 6 % и 4 % от площади 1s-линии C). При этом только незначительное количество углерода было связано с Mg. Установленные энергии связи 2s-линии Mg, соответствовали свободному состоянию Mg и химической связи Mg–O (соответственно 62 % и 38 % от площади 2s-линии Mg), рис. 1а.

Также был проведен синтез, в котором в поток углеродно-гелиевой плазмы вводились Ni и H₂. Методом XPS определен состав полученного углеродного конденсата: C — 75.7 ат. %, O — 10.5 ат. %, Ni — 11.3 ат. %, Fe — 2.5 ат. %. Распределение энергии связи 2p-линии Ni позволило установить, что большая часть никеля (95 ат. % от площади 2p-линии Ni) находится в соединении с железом, а остальной никель образует оксид (5 % от площади 2p-линии Ni), рис. 1б. При этом было отмечено каталитическое действие никеля, проявляющееся в том, что в распределении энергии связи 1s-линии C увеличилась компонента, соответствующая sp^2 -гибридизации углерода (77 % от площади 1s-линии C) и уменьшилась компонента, соответствующая sp^3 -гибридизации углерода (16 % от площади 1s-линии C), остальной углерод также находится в связи с кислородом. Это говорит о том, что наночастицы никеля способствуют образованию планарных форм углерода.

Далее был проведен синтез, в котором в поток углеродно-гелиевой плазмы одновременно вводились Mg, Ni и H₂. Метод XPS позволил определить следующий состав углеродного композита: C — 71.6 ат. %, O — 19.1 ат. %, Ni — 0.8 ат. %, Fe — 2.1 ат. %, Mg — 6.4 ат. %. Распределение энергии связи 2p-линии Ni позволило установить, что в углеродном конденсате Ni присутствует как в свободном состоянии, так и в соединении с Fe и O (соответственно 45 %, 44 % и 11 % от площади 2p-линии Ni), рис. 2а. При этом было установлено, что большая часть Mg образовала гидрид MgH₂ (70 % от площади 2s-линии Mg), а оставшаяся часть магния образовала оксид MgO

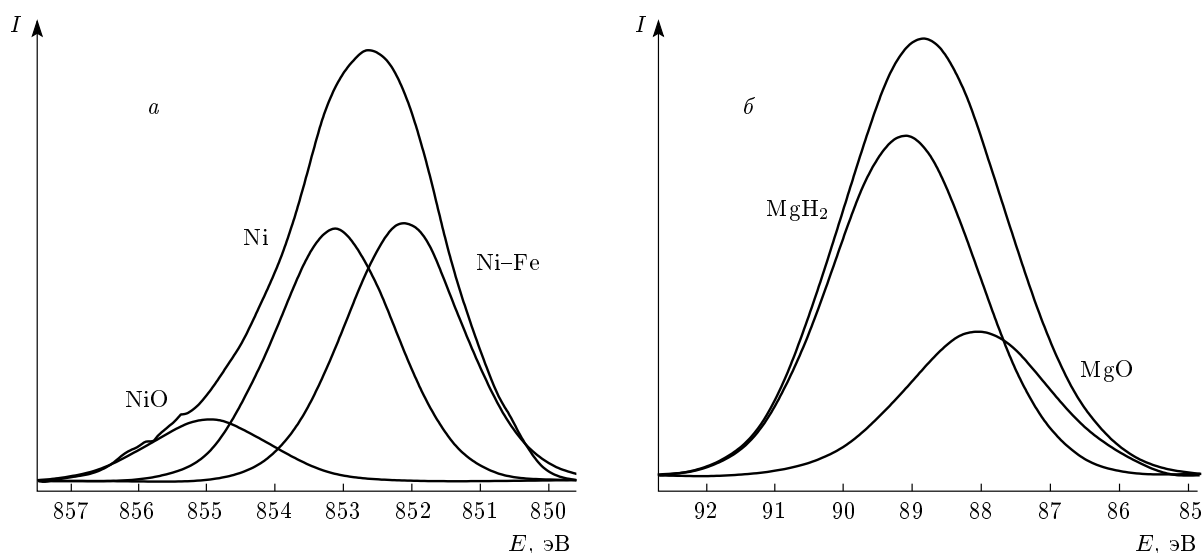


Рис. 2. Спектры XPS композита Mg-Ni-C: *a* — линия никеля; *б* — линия магния

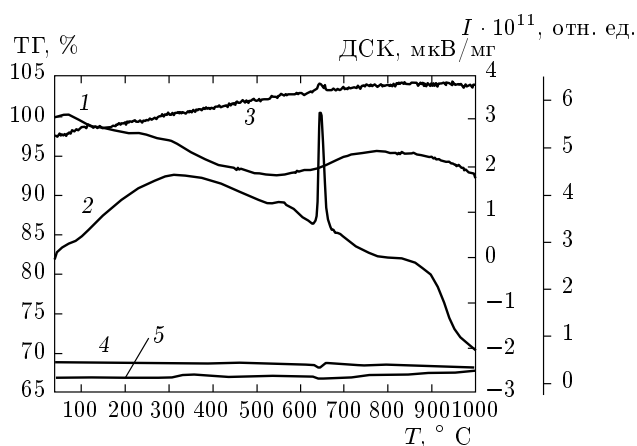


Рис. 3. Окислительная термограмма композита Mg-Ni-C: 1 — изменение массы; 2 — тепловыделение; 3, 4, 5 — кривые интенсивности соответственно для H_2O ($m/z = 18$), O_2 (32), CO_2 (44)

(30 % от площади $2s$ -линии Mg), рис. 2б. Присутствие в таком большом количестве магния в состоянии гидроксида и полное его отсутствие в образце, который был получен без введения никеля, позволяет сделать вывод о высоком каталитическом действии никеля на процесс абсорбирования водорода наночастицами магния. При этом следует исключить возможное влияние железа, так как оно в том же количестве присутствовало и в синтезе композитных наночастиц магния с углеродом, а абсорбирование водорода с образованием MgH_2 не наблюдалось.

Дальнейшие исследования углеродного конденса-

та, полученного при введении Ni и Mg, были проведены методом термогравиметрии ТГ, рис. 3. Потеря массы образца в начальный период процесса нагрева соответствовала потере адсорбированной воды — 1.4 вес. %. В температурной области 120–640 °С убыль массы образца была связана с выгоранием аморфного углерода, нанотрубок и абсорбированного этими продуктами водорода. Это подтверждается зависимостями тепловыделения, а также ионного тока для масс CO_2 и H_2O , см. рис. 3, кривые 2, 5, 3. При температуре 644.3 °С наблюдалось тепловыделение, сопровождающееся выделением воды и заметным поглощением кислорода из газовой фазы, см. рис. 3, кривые 2, 3, 4. Этот процесс, как видно на рис. 3, длился 4 мин и, очевидно, связан с окислением и переходом MgH_2 в MgO . Дальнейшая потеря массы образца связана с выгоранием оставшегося графита, а дополнительно выделившаяся энергия — со структурной перестройкой наночастиц металлов. Перечисленные процессы соответствуют зависимости потери массы от температуры, см. рис. 3, кривая 1.

Растровая электронная микроскопия позволила нам визуально наблюдать динамику описанного выше процесса дегидрирования. Под действием электронного луча многие частицы быстро изменяли свою форму, уменьшались в размере и далее стабилизировались. На рис. 4 приведена серия последовательных фотографий частицы композита Mg-Ni-C, демонстрирующих процесс дегидрирования.

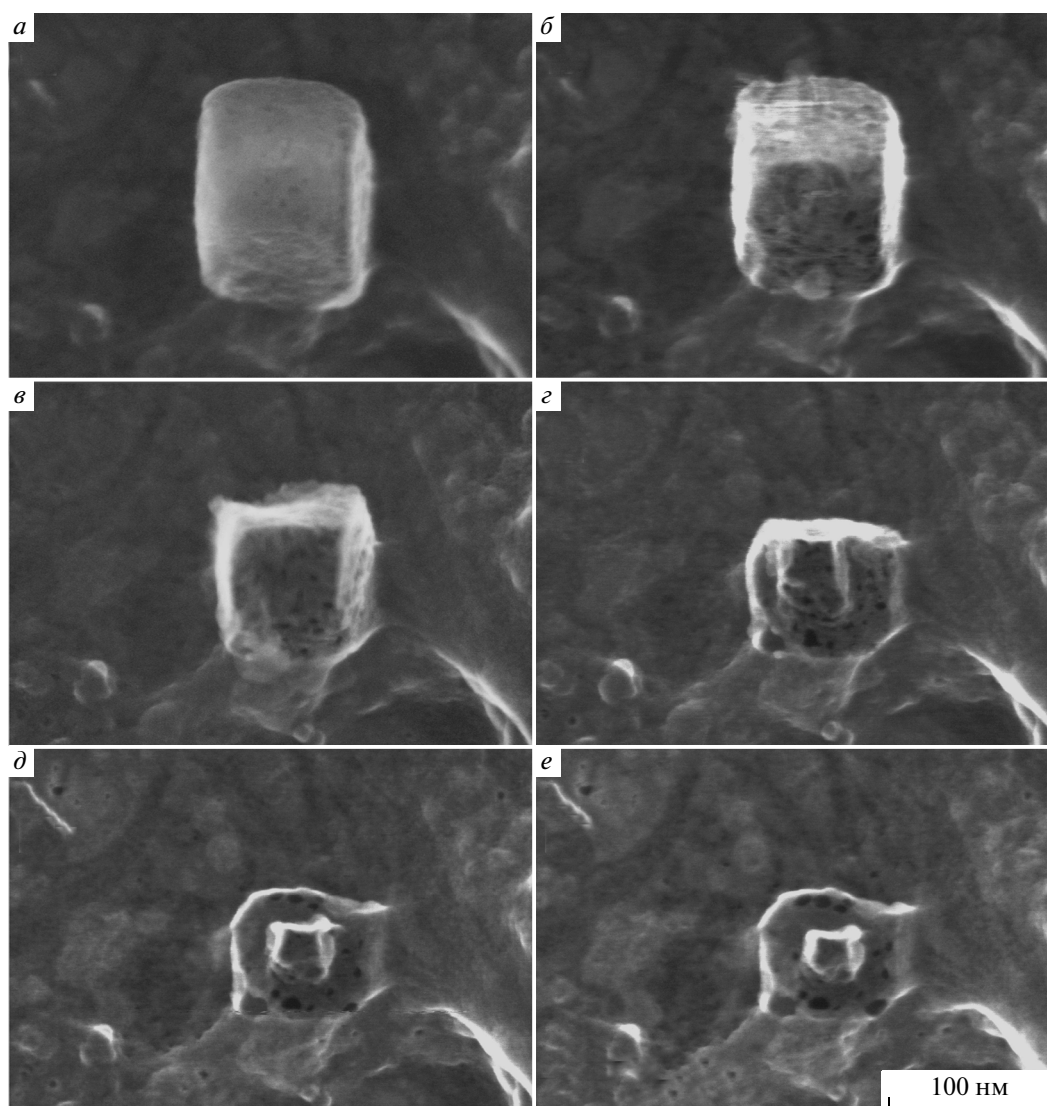


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение частицы композита Mg–Ni–C при разной длительности воздействия электронного луча, 30 кВ: *a* – 0; *б* – 60 с; *в* – 120 с; *г* – 180 с; *д* – 300 с; *е* – 480 с

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчеты, проведенные в рамках DFT, позволили определить скорость прыжков атомов водорода в гидриде магния в окрестности атомов никеля, которая оказалась примерно в 350 раз выше (при $T = 300$ К), чем в чистом гидриде MgH_2 . Вычисленные энергии связи для никеля на поверхности магния соответствуют его конденсации по островковому механизму роста. Экспериментальные исследования показали, что в процессе плазмохимического синтеза, в котором в поток гелия вводился H_2 , композиты Mg–C и Ni–C гидридов не образуют. Гидрирование Mg в процессе плазмохимического синтеза,

в котором в поток гелия вводился H_2 , происходит в композите состава Mg–Ni–C за короткое время, соответствующее его образованию. При этом большая часть магния (около 70%), содержащегося в композите Mg–Ni–C образует гидрид MgH_2 . Процесс дегидрирования происходит при температуре 644.3°C и длится около 4 мин.

Таким образом, теоретические и экспериментальные результаты показали, что присутствие Ni в композите Mg–Ni–C существенно ускоряет процесс гидрирования, так что времени формирования наночастиц композита в плазме, содержащей водород, достаточно для гидрирования магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-03-00383-а). Авторы выражают признательность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН, Москва, а также Институту вычислительного моделирования Сибирского отделения РАН, Красноярск за предоставление вычислительных возможностей их суперкомпьютеров, на которых были выполнены все квантово-химические расчеты.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Buchner, P. Pelloux-Gervais, M. Müller et al., *Hydrogen and Other Alternative Fuels for Air and Ground Transportation*, ed. by H. W. Pohl, Wiley, Chichester, UK (1995), p. 7.
2. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Ström-Olsen, *Appl. Phys. A* **72**, 157 (2001).
3. J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, *Appl. Phys. A* **72**, 187 (2001).
4. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1994).
5. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, 1133 (1965).
6. А. С. Федоров, М. В. Сержантова, А. А. Кузубов, *ЖЭТФ* **134**, 107 (2008).
7. G. V. Vineyard, *J. Phys. Chem. Sol.* **3**, 121 (1957).
8. G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
9. G. N. Churilov, I. V. Osipova, P. V. Novikov et al., *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* **18**, 584 (2010).