

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Wysokotemperaturowa i wysokociśnieniowa mechaniczna synteza wodoroków na bazie magnezu

Surowce naturalne są wykorzystywane do produkcji energii od momentu wybuchu Rewolucji Przemysłowej, która swoje początki miała w XVIII wieku. Industrializacja, wzrost demograficzny i rozwój handlu odpowiadały za zwiększenie udziału przemysłu w gospodarkach światowych. Wiązało się to z ogromnym zapotrzebowaniem energetycznym, które zostało zaspokojone za pomocą paliw kopalnych i produktów ropopochodnych. Mimo upływu kilkuset lat, produkty te wciąż stanowią główne źródła energii, przy stale rosnącym zapotrzebowaniu. Czerpanie energii ze źródeł konwencjonalnych generuje wzrost emisji gazów cieplarnianych (dwutlenku węgla oraz metanu), powodując jednocześnie nieodwracalne zmiany klimatyczne. Jako ludzkość podjęliśmy wyzwanie przekształcenia gospodarek w bezemisyjne, a sytuacja na świecie (związana z dostępnością i ceną energii) intensyfikuje te działania. Aktualnie stoimy u progu kolejnej rewolucji, której motorem napędowym są odnawialne źródłami energii. Uważa się, że idealnym kandydatem, który może sprostać stawianym wymaganiom, jest wodór. Jest on nośnikiem energii o największej jej gęstości w przeliczeniu na jednostkę masy, a przy tym uznaje się go za zasób niewyczerpalny. Jednakże, magazynowanie i transport tego gazu to wciąż aktualne problemy, ograniczające rozwój gospodarki wodorowej, które powodują konieczność opracowania nowych technologii i materiałów. Aktualnie istnieją trzy podstawowe technologie magazynowania, mające swoje ograniczenia: cylindry ze sprężonym H_2 (wysokie ciśnienie), zbiorniki na ciekły H_2 (chłodzenie kriogeniczne) lub pojemniki na adsorbenty bądź absorbenty H_2 w fazie stałej (konieczność zmniejszenia oddziaływań między cząsteczkami). Najbardziej perspektywiczne wydają się być materiały wodorochłonne, czyli ogólnie rozumiane wodorki, które oferują przechowywanie wodoru w wyniku reakcji absorpcji i desorpcji, oferując relatywnie wysokie gęstości energii. Popularnym przedstawicielem tej grupy jest wodorek magnezu (MgH_2) o gęstości grawimetrycznej 7,66 % mas. i wolumetrycznej $0,11 \text{ H/dm}^3$. Niemniej jednak, osiągnięcie pełnego potencjału MgH_2 ograniczone jest wysoką temperaturą dekompozycji, wolną kinetyką reakcji sorpcji czy niesatysfakcjonującą stabilnością cykliczną podczas wielokrotnego wodorowania i odwodorowywania. Rozwiązania powyższych problemów szukano m.in. poprzez wytwarzanie wodorków kompleksowych, spośród których najczęstszym obiektem badań są wodorki potrójne na bazie magnezu – Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 oraz Mg_2FeH_6 . Materiały te, mimo zdolności pochłaniania mniejszej ilości wodoru, pracują w dużo bardziej przystępnych warunkach oraz mogą być wytwarzane relatywnie niskim kosztem, wobec czego są idealnymi kandydatami na magazyny wodoru oraz energii cieplnej. Opracowano metody, umożliwiające wytworzenie ich z dużą wydajnością reakcji, jednakże są czaso- i energochłonne. Ponadto, właściwości produktów silnie zależą od wybranej metody syntezy, a głównym problemem jest powolna dyfuzja atomów w temperaturze pokojowej. Aby móc w pełni wykorzystać potencjał materiałów wodorochłonnych, wymagane jest opracowanie efektywnej metody ich wytwarzania oraz poznanie mechanizmów zachodzących przemian fazowych.

Celem rozprawy doktorskiej jest zbadanie wpływu temperatury procesu reaktywnego mielenia na szybkość reakcji tworzenia wodoru magnezu i potrójnych wodorków na bazie magnezu oraz metali przejściowych. Cel umotywowano postawioną wcześniej hipotezą badawczą, według której proces mechanochemicznej syntezy powinien zachodzić efektywniej wraz ze wzrostem temperatury cylindra (i samego wsadu proszkowego), ze względu na silną zależność procesów dyfuzyjnych od temperatury. Do jego realizacji wykorzystano skonstruowany w Instytucie Inżynierii Materiałowej WAT nowatorski cylinder do mielenia reaktywnego z rejestracją ciśnienia (do 100 barów) i kontrolą temperatury (do 450°C).

Rozprawa podzielona jest na dwie zasadnicze części – przegląd literaturowy oraz badania własne. W części poświęconej analizie literatury zaprezentowano aktualny stan wiedzy i techniki oraz problemy technologiczne, związane z magazynowaniem wodoru w fazie stałej. Ze względu na tematykę pracy, skupiono się głównie na materiałach wodorochłonnych – wodorkach binarnych (na przykładzie wodoru magnezu) oraz potrójnych (na przykładzie Mg_2NiH_4 , Mg_2CoH_5 i Mg_2FeH_6). Opisano ich charakterystykę, budowę strukturalną oraz właściwości, jak również omówiono ich ograniczenia (powodujące trudności aplikacyjne) i próby rozwiązania tych problemów. Przeanalizowano wykorzystane metody modyfikacji właściwości wodorków na bazie magnezu oraz najpowszechniejsze metody ich wytwarzania (odlewanie, synteza spalenkowa, metody chemiczne, wysokoenergetyczne rozdrabnianie oraz reaktywne mielenie), które te właściwości warunkują. Przedstawiono także aktualny rozwój zagadnienia, związanego z wpływem temperatury na rezultat mechanicznego rozdrabniania i reaktywnego mielenia kulowego, wobec którego (według autorki) dotychczas przeprowadzone badania są niewystarczające do rozwiązania problemów

istniejących w kwestii magazynowania wodoru w stanie stałym, a z którego wynika bezpośredni cel rozprawy. W części poświęconej badaniom własnym zaproponowano plan eksperymentu, składający się z trzech zasadniczych zadań badawczych. Pierwszym z nich było wytworzenie i testowanie cylindra z kontrolą oraz rejestracją temperatury i ciśnienia. Urządzenie badawcze opracowano w ramach nowatorskiej techniki, którą nazwano wysokotemperaturowym reaktywnym mieleniem kulowym (HTRBM – high temperature reactive ball milling). Biorąc pod uwagę fakt, że opracowano nową technikę, do pierwszych badań wybrano doskonale znany i obszernie opisany w literaturze wodorek magnezu – MgH_2 oraz jego analogi. Wobec tego, drugim i trzecim zadaniem było zbadanie wpływu temperatury i ciśnienia na wynik syntezy podwójnego wodorku (na przykładzie wodorku magnezu), oraz wodorków potrójnych (na przykładzie wodorków magnezowo-niklowego, magnezowo-kobaltowego oraz magnezowo-żelazowego) wytworzonych w układzie HTRBM. Tak skonstruowany plan badawczy był umotywowany przekonaniem, że metoda wysokotemperaturowego mielenia reaktywnego może być korzystna, gdyż prawdopodobnie pozwoliłaby na jednoczesną reakcję, homogenizację mieszaniny oraz zwiększenie szybkości dyfuzji i zmniejszenie jej drogi. Ponadto, unikalność układu do mielenia w kontrolowanej temperaturze pod ciśnieniem wodoru miała umożliwić zaobserwowanie nowych zależności w układach dwu- i trójskładnikowych tego typu, przy podwyższonym ciśnieniu wodoru i jednoczesnym oddziaływaniu mechanicznym, co było interesujące z kognitywnego punktu widzenia. W ramach wysokotemperaturowej syntezy proszków metalicznych w atmosferze wodoru wytworzono zestawy próbek z czystych pierwiastków ($2Mg+TM$, gdzie $TM=Ni, Co, Fe$) czterech układów materiałowych ($Mg+H_2, Mg+Ni+H_2, Mg+Co+H_2$ oraz $Mg+Fe+H_2$) w zakresie temperatur $T_{pok} - 400^\circ C$, pod ciśnieniem w zakresie 50 – 100 barów. Część zasadniczą rozdziału poświęconemu badaniom własnym podzielono na dwa podrozdziały, w których opisano przebieg zrealizowanych badań wraz z obszerną analizą i dyskusją. Pierwszy z nich w całości dotyczy drugiego zadania badawczego – czyli efektów syntezy wodorku magnezu, natomiast drugi (poświęcony trzeciemu zadaniu badawczemu) zawiera rezultat prób wytworzenia wodorków potrójnych. W oparciu o wytworzone próbki, dokonano analizy ich właściwości fizyko-strukturalnych. Zbadano morfologię i skład chemiczny za pomocą techniki skaningowej mikroskopii elektronowej z detektorem EDS oraz rozkład granulometryczny przy użyciu analizatora wielkości cząstek proszków, natomiast do analizy składu fazowego wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej. Właściwości w kontekście magazynowania wodoru, czyli temperatury rozkładu oraz wartości zmiany masy zostały zbadane z wykorzystaniem sprzężonych metodyk – skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz analizy termogravimetrycznej.

Cel przedłożonej rozprawy doktorskiej został zrealizowany, jednakże postawioną na wstępie hipotezę badawczą potwierdzono tylko częściowo. W ramach trzech zadań badawczych zademonstrowano nowatorską technikę wysokotemperaturowego reaktywnego mielenia kulowego (HTRBM), dokonano syntezy wodorku podwójnego (MgH_2) z wydajnością 81% (dla 1,5 g proszku Mg w $325^\circ C$) i wykazano, iż szybkość reakcji absorpcji wodoru silnie zależy od temperatury procesu. Ponadto zaobserwowano, że mielenie magnezu z materiałami ciągliwymi (niklem, kobaltem oraz żelazem) w podwyższonej temperaturze prowadzi do aglomeracji cząstek metali przejściowych. Efektem tego jest brak jednorodnej mieszaniny proszków i wodorowanie (oraz towarzyszący mu wzrost kruchości) głównie cząstek magnezu. Zasadniczy cel trzeciego zadania badawczego (synteza wodorków potrójnych) został zrealizowany podczas mielenia w podwyższonych temperaturach ($>250^\circ C$), jednakże osiągnięto niewielkie, w stosunku do oczekiwań, wydajności reakcji. Poniżej tej temperatury domieszki TM przyjmowały rolę katalizatorów (przyspieszających dekompozycję wytworzonego wodorku magnezu), a nie aktywnych reagentów. Na podstawie otrzymanych wyników pokazano, iż podwyższona temperatura mielenia powoduje zwiększenie plastyczności pierwiastków metali przejściowych, w wyniku czego ulegają one rekryształizacji dynamicznej, a nie umocnieniu odkształceniowemu, wobec czego nie zachodzi zjawisko zdrowienia. Realizacja powyższych zadań badawczych może stanowić wyraźny wkład w potencjalny rozwój materiałów do magazynowania wodorów poprzez usprawnienie metod ich wytwarzania, z uwzględnieniem ich właściwości fizycznych.

Słowa kluczowe: magazynowanie wodoru, magazynowanie wodoru w stanie stałym, reaktywne mielenie kulowe, wysokotemperaturowe mielenie reaktywne, wodorek magnezu, wodorki potrójne na bazie magnezu, wodorek magnezowo-niklowy, wodorek magnezowo-kobaltowy, wodorek magnezowo-żelazowy.

..Agata.....Tomu.....
/podpis autora/

DOCTORAL THESIS ABSTRACT

High-temperature and high-pressure mechanical synthesis of magnesium-based hydrides

Natural resources have been used for energy production since the Industrial Revolution, which began in the 18th century. Industrialization, demographic growth, and trade expansion were responsible for the increase in the number of global industries, resulting in a high energy demand that was supplied with fossil fuels and petroleum products. Despite the passage of several hundred years, fossil fuels and petroleum products are still the primary energy sources, and their levels of use are increasing. Consuming energy from conventional sources increases the emissions of major greenhouse gases, such as carbon dioxide and methane, while causing irreversible climate change. Humankind has taken on the challenge of transforming economies into zero-carbon economies, and the global situation regarding the availability and price of energy is intensifying this effort. To date, we are on the threshold of another industrial revolution, driven by the pursuit of renewable and clean energy sources. Hydrogen is believed to be the ideal candidate for meeting all the requirements. Among energy carriers, hydrogen has the highest energy density per unit mass, and it is considered a limitless resource. The methods of producing hydrogen are not among the most environmentally friendly, and the use of the gas as an energy carrier itself is only theoretical. During combustion, the reaction product is mainly water and nitrogen oxides. Nevertheless, hydrogen is an excellent energy alternative to conventional sources. However, the storage and transportation of this gas has been the primary issue limiting the development of the hydrogen economy, necessitating the development of new technologies and materials. Presently, there are three essential storage technologies, but they have their limitations: compressed H₂ cylinders (high pressure), liquid H₂ tanks (cryogenic cooling), and solid-state hydrogen containers with an adsorber or absorber (need to reduce particle interactions). The most promising technology seems to be hydrogen-absorbing materials, or hydrides in general, that offer hydrogen storage by absorption and desorption reactions. This solution provides relatively high volumetric and gravimetric energy densities. A popular representative of this group is magnesium hydride (MgH₂), which has a gravimetric density of 7.66 wt.% and a volumetric density of 0.11 H/dm³. However, reaching the full potential of MgH₂ is limited by its high decomposition temperature, slow sorption reaction kinetics, and unsatisfactory cyclic stability during repeated hydrogenation and dehydrogenation. Solutions to these problems have been sought through destabilization (introducing defects and shortening the diffusion pathway by reducing the size of crystallites), doping (e.g., doping with metallic or intermetallic compounds), and complex hydride production, of which magnesium-based ternary hydrides—Mg₂NiH₄, Mg₂CoH₅, and Mg₂FeH₆—are the most common objects of research. Despite magnesium-based ternary hydrides absorbing less hydrogen than other materials, they function under substantially more feasible conditions (high gravimetric capacity, fast reaction kinetics, and low decomposition temperatures), and they can be produced relatively inexpensively; thus, they seem to be ideal candidates for hydrogen and thermal energy storage applications. A few methods have been developed to produce these materials with high reaction yields; however, they are time- and energy-consuming. In addition, the properties of the products strongly depend on the chosen method of synthesis, and the main problem is the slow diffusion of atoms at room temperature. To fully realize the potential of hydrogen-absorbing materials, it is necessary to develop an efficient method for their production and to understand the mechanisms of the phase transformations that occur.

The aim of this doctoral thesis was to study the effects of the temperature of the reactive milling process on the reaction rates of magnesium hydride and magnesium-based ternary hydrides with transition metals. The goal of this thesis is motivated by the previously stated research hypothesis, according to which mechanochemical synthesis should occur with increasing efficiency as the temperatures of the cylinder and powder bed increase due to the strong temperature dependence of diffusion processes. For implementation, a novel reactive ball milling cylinder is used, with the capabilities of pressure registration reaching 100 bar and temperature control reaching 450 °C; the cylinder was constructed at the Military University of Technology, Warsaw, Institute of Materials Science and Engineering.

The doctoral thesis is divided into two main parts: a literature review and individual research. The literature review presents the recent states of knowledge, technology, and technological issues related to solid-state hydrogen storage. Due to the subject matter of the thesis, the main focus is on metal hydrides: binary hydrides (with magnesium hydride as an example) and ternary hydrides (with Mg₂NiH₄, Mg₂CoH₅, and Mg₂FeH₆ as examples). Their structures, characteristics, and properties are described, in addition to their

limitations that cause application difficulties and scientific attempts that have been made to solve these problems. The approaches used to modify the properties of magnesium-based hydrides and the most common production methods (casting, combustion synthesis, chemical methods, high-energy milling, and reactive milling) that determine these properties are analysed. Moreover, the recent development of the issue related to the effect of temperature on the result of mechanical and reactive ball milling is described. According to the author, this description is essential because the research carried out thus far is insufficient to solve the problems that exist in solid hydrogen storage, from which the direct purpose of the doctoral thesis has been determined.

In the individual research section, an experimental plan that includes three main research tasks was proposed. The first is manufacturing and testing a cylinder to control and record temperature and pressure. Considering that a new technique is developed, called high-temperature reactive ball milling (HTRBM), for the first task, magnesium hydride and its analogues are chosen because they are well known and extensively described in the literature. Given this decision, the second and third tasks involve studying the effects of temperature and pressure on the synthesis of binary hydride (using magnesium hydride as an example) and ternary hydrides (using magnesium-nickel hydride, magnesium-cobalt hydride, and magnesium-iron hydride as examples), respectively, by synthesis in the HTRBM system. The proposed research plan is motivated by the belief that the high-temperature reactive milling method can be advantageous, as it likely allows simultaneous reactions, mixture homogenization, diffusion rate increases, and diffusion path reductions. In addition, the uniqueness of the system for milling at a controlled temperature under hydrogen pressure is assumed to observe new reactions in binary and ternary systems of this type, with increased hydrogen pressure and simultaneous mechanical interaction; this observation is interesting from a cognitive point of view. The high-temperature synthesis of metallic powders in a hydrogen atmosphere is used to manufacture sample sets of pure elements ($2\text{Mg}+\text{TM}$, where $\text{TM}=\text{Ni, Co, Fe}$) of four material systems ($\text{Mg}+\text{H}_2$, $\text{Mg}+\text{Ni}+\text{H}_2$, $\text{Mg}+\text{Co}+\text{H}_2$, and $\text{Mg}+\text{Fe}+\text{H}_2$) in a temperature range of $\text{RT}-400\text{ }^\circ\text{C}$ under pressure in a range of $50-100\text{ bar}$. The main part of the chapter is divided into two subsections based on individual research that describe the course of the realized research, with extensive analysis and discussion. The first section is devoted to the second research task, which involves the effects of magnesium hydride synthesis. The second section is devoted to the third research task, and it contains the results from attempts to produce ternary hydrides. Based on the samples produced, their physical and structural properties are analysed. The morphology, chemical composition, and granulometric distribution characteristics are investigated using scanning electron microscopy with an EDS detector and a powder particle size analyser, while X-ray diffraction is used to analyse the phase composition. Properties in the context of hydrogen storage, i.e., decomposition temperature and mass change values, are studied using coupled methodologies, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis.

The objective of the submitted doctoral thesis has been achieved. However, the stated research hypothesis is only partially confirmed. Within the scope of three research tasks, a novel technique, HTRBM, is demonstrated, and binary hydride (MgH_2) is synthesized with an efficiency of 81% (for 1.5 g of Mg powder milled at $325\text{ }^\circ\text{C}$). Moreover, the reaction rate of hydrogen absorption strongly depends on the process temperature. In addition, ball milling of magnesium with ductile materials (nickel, cobalt, and iron) at elevated temperatures leads to the agglomeration of transition metal particles. This phenomenon results in the absence of a homogeneous powder mixture and the hydrogenation of mainly magnesium particles, with an accompanying increase in brittleness. The primary objective of the third research task (synthesis of ternary hydrides) is achieved during milling at elevated temperatures ($>250\text{ }^\circ\text{C}$); however, lower reaction yields than expected were achieved. Below this temperature, the TM dopants act as catalysts, accelerating the MgH_2 decomposition temperature, rather than active reactants. Based on the obtained results, the increased milling temperature increases the ductility of TM elements. As a result, the TM elements undergo dynamic recrystallization rather than strain hardening so that the recovery phenomenon does not occur. The realization of the above research tasks can clearly contribute to the potential development of hydrogen storage materials by improving their synthesis.

Keywords: hydrogen storage, solid-state hydrogen storage, reactive ball milling, high-temperature reactive ball milling, magnesium hydride, ternary magnesium-based hydrides, magnesium-nickel hydride, magnesium-cobalt hydride, magnesium-iron hydride.

.....
Agata Baran
/author signature/