

УДК 546.46; 546.112; 66.076

## ОТРИМАННЯ ВОДНЮ ГІДРОЛІЗОМ СУМІШЕЙ ГІДРИДУ МАГНІЮ З ЦИТРАТНОЮ КИСЛОТОЮ

В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ<sup>1</sup>, А. Р. КИЦЯ<sup>1,2</sup>, Т. М. ЗАСАДНИЙ<sup>1</sup>,  
І. Ю. ЗАВАЛІЙ<sup>1</sup>, В. А. ЯРТИСЬ<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Відділення фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ НАН України, Львів;

<sup>3</sup> Інститут енергетичних технологій, Шеллер, Норвегія

Методом механічного помелу в аргоні отримано композитний матеріал на основі гідриду магнію та цитратної кислоти для генерування водню в лабораторних умовах. Гідрид магнію синтезовано методом реактивного помелу Mg в атмосфері водню. В реакції гідролізу отриманий композитний матеріал характеризується швидшим генеруванням водню порівняно з чистим MgH<sub>2</sub>. Реакція виділення водню зі зразка MgH<sub>2</sub> · 5C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> відбувається повністю за 1 min, а його кількість становить ~300 ml/g. Досліджено вплив складу композита на швидкість і ступінь гідролізу MgH<sub>2</sub> та оптимізовано його склад для використання в пристроях генерування водню. Проаналізовано вплив цитратної кислоти на гідроліз гідриду магнію.

**Ключові слова:** гідрид магнію, цитратна кислота, механохімічний помел, гідроліз.

A composite based on magnesium hydride and citric acid is obtained by mechanical milling and used for hydrogen generation. Magnesium hydride is synthesized by reactive milling of magnesium in hydrogen gas. The resulting composite material is characterized by a more rapid release of hydrogen as compared to a pure MgH<sub>2</sub>. Hydrogen release from a MgH<sub>2</sub> · 5C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> sample is completed in 1 min and yields 300 ml. The influence of the composite composition on the rate and extent of the hydrolysis of MgH<sub>2</sub> is studied and optimized for its use for hydrogen generation. The promoting influence of citric acid on the hydrolysis of magnesium hydride is analyzed.

**Keywords:** magnesium hydride, citric acid, mechanochemical ball milling, hydrolysis.

**Вступ.** Гідрид магнію є перспективним джерелом водню через високий масовий вміст H, дешевизну [1], нетоксичність [2] та тривалий термін зберігання. Під час гідролізу  $MgH_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2H_2$  теоретично можна отримати до 15,2 wt.% H<sub>2</sub>. Однак гідроксид магнію Mg(OH)<sub>2</sub>, який утворюється внаслідок реакції, осідає на поверхні MgH<sub>2</sub>, утворюючи непроникний для води пасиваційний шар, що є перешкодою для повного проходження гідролізу [3]. Відповідно вихід у чистій воді є низьким і зазвичай не перевищує 20% від теоретично можливого, а швидкість виділення водню є недостатньо високою для створення генераторів водню на основі гідролізу MgH<sub>2</sub>. Тому для пришвидшення реакції та дестабілізації пасиваційного шару гідроксиду магнію і, відповідно, підвищення виходу водню, зазвичай використовують різноманітні добавки. Наприклад, додавання до водного розчину або безпосередньо до гідриду магнію хлоридів натрію, калію або магнію сприяє підвищенню конверсії та швидкості гідролізу [3–7]. За цієї реакцією з використанням неорганічних кислот у лабораторних умовах можна отримати велику кількість водню [8], але комерційно це є або дорого, або непрактично через значну корозію у агресивних середовищах. Також відомі спроби, які ґрунтуються на додаванні до реакційної суміші слабких кислот, таких як цитрат-

Контактна особа: В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ, e-mail: berezovets@gmail.com

на ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ) [9] або ацетатна [10]. Водночас слід зазначити, що на відміну від ацетатної кислоти, використання цитратної є доцільніше, оскільки реагенти і продукти реакції нелеткі, тобто отриманий водень не вимагає додаткового очищення.

Окремо слід зазначити, що цитратна кислота є поширеним продуктом [11], який виробляється з відновлювальної сировини, а продукти гідролізу нетоксичні. Взаємодія з  $\text{MgH}_2$  відбувається з високою швидкістю вже за кімнатних температур, а тому систему  $\text{MgH}_2\text{--H}_3\text{Cit}$  можна розглядати як перспективне джерело водню для окремих застосувань, зокрема для портативних чи лабораторних генераторів водню. Мета роботи – дослідити гідроліз та оптимізувати склад композиції  $\text{MgH}_2\text{--H}_3\text{Cit}$  для її використання як матеріалу в портативних пристроях отримання водню.

**Методика експерименту.** Гідрид магнію готували методом високоенергетичного кульового помелу у кульовому млині Fritsch Pulverisette P6, об'єм камери 549 ml. Співвідношення маси розмельних куль до маси магнію 40:1 (50 сталевих куль  $\varnothing$  16 mm та 20,107 g Mg (50...150 mesh, тиск у камері забезпечували на рівні 25...30 bar, швидкість помелу 400 rpm)). Отриманий гідрид  $\text{MgH}_2$  змішували з цитратною кислотою (ACS reagent,  $\geq 99,5\%$ ) вібропомелом у млині Spex 2000D в аргоні упродовж 10 min. Співвідношення мас розмельних куль до маси порошку 5:1. Після помелу з отриманого порошку формували таблетки масою  $\sim 0,2$  g (прес-форма  $\varnothing 8$  mm, тиск 4 MPa).

Всі досліджені зразки піддавали гідролізу за псевдоізотермічних умов та температури  $20^\circ\text{C}$ , використовуючи спеціально розроблену установку [3]. Вона містила крапельну лійку з компенсатором тиску та витратомір Sierra 100 з реєстратором даних. Температуру контролювали як для вихідних матеріалів, так і для реакційного середовища. Реагуючу суміш і воду додавали в інертних умовах (у потоці газу Ar). Після експерименту вимірювали pH отриманого розчину. pH-електрод калібрували за допомогою стандартних буферних розчинів з pH = 7; 9,21; 11.

X-променевиї аналіз зразків виконували за результатами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-3.0 ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання). Обчислювали параметри ґраток та кристалічну структуру за допомогою комплексу програм Fullprof [12].

**Результати та обговорення.** Під час кульового помелу магнію у водні досягнуто майже повного (97%) його перетворення в гідрид. Виміряна ємність водню становила 7,40 wt.%. X-променевиї аналіз отриманого гідриду після помелу показав, що зразок  $\text{MgH}_2$  має дві модифікації нанокристалічного гідриду магнію, а саме,  $\alpha\text{-MgH}_2$  ( $\sim 77\%$ ) та метастабільний  $\gamma\text{-MgH}_2$  ( $\sim 23\%$ ) (рис. 1a).

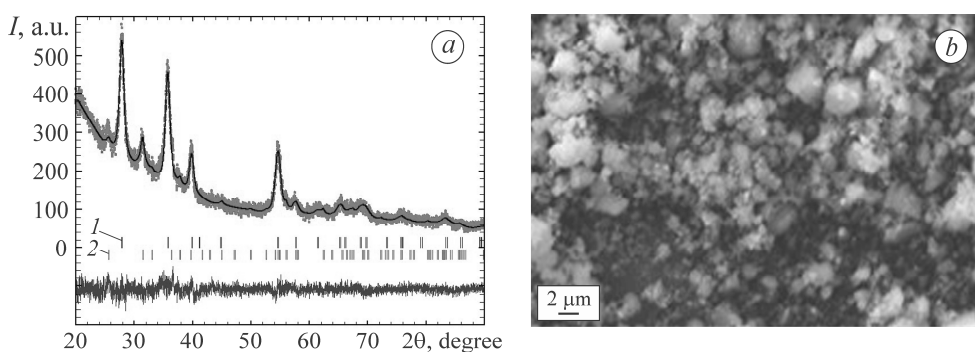


Рис. 1. X-променевиї порошкова дифрактограма  $\text{MgH}_2$  ( $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Брегівські відбиття: 1 –  $\alpha\text{-MgH}_2$ ; 2 –  $\gamma\text{-MgH}_2$ ) (a) та морфологія синтезованого гідриду  $\text{MgH}_2$  (b).

Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of  $\text{MgH}_2$  ( $\text{CuK}\alpha$ -radiation, Bragg reflections: 1 –  $\alpha\text{-MgH}_2$ ; 2 –  $\gamma\text{-MgH}_2$ ) (a) and morphology of the synthesized hydride  $\text{MgH}_2$  (b).

Рівномірний розподіл розмірів частинок отриманого гідриду магнію підтверджено за допомогою електронного мікроскопа (рис. 1b). Одержаний гідрид магнію та цитратну кислоту змішували помелом в інертних умовах у млині Spex 2000D в пропорціях  $MgH_2-H_3Cit$  від 1/10 до 2/1 wt.part (див. таблицю).

**Залежності швидкості виділення водню ( $v$ ), ступеня перетворення  $MgH_2$  ( $P$ ) та pH розчину від складу  $MgH_2-H_3Cit$**

№ ком-позиції	Співвідношення у композиції $MgH_2-H_3Cit$		$v_{H_2}$ , ml/g/min	$P_{exp}$	$P_{calc}$	pH <sub>exp</sub>	pH <sub>calc</sub>	№ ф-ли
	wt.part	mol						
1	1 / 0	1 / 0	180	16	–	10,89	11,07	(4)
2	2 / 1	14,8 / 1	900	12	10	–	10,11	(5)
3	1 / 2	3,7 / 1	1400	55	59	9,91	10,04	(5)
4	1 / 3	2,46 / 1	2100	65	62	9,75	9,87	(5)
5	1 / 4	1,85 / 1	1300	78	81	6,19	7,26	(6)
6	1 / 5	1,48 / 1	1050	100	100	4,83	5,58	(7)
7	1 / 10	0,74 / 1	660	100	100	3,90	3,95	(8)

За гідролізу системи  $MgH_2-H_3Cit$  виявлено, що всі кінетичні криві виділення водню характеризуються пролонгованою лінійною ділянкою (рис. 2) до завершення реакції. За отриманими кінетичними кривими розраховані питомі швидкості генерування водню та значення водневої ємності (кількість виділеного водню при гідролізі 1 g суміші) досліджених композицій (рис. 3).

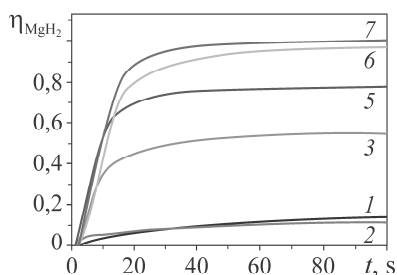


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Кінетичні криві виділення водню з композицій  $MgH_2-H_3Cit$  (позначення кривих відповідають номерам зразків у таблиці).

Fig. 2. Kinetic curves of hydrogen release from the composition  $MgH_2-H_3Cit$  (marking of the curves correspond to the numbers of samples in the Table).

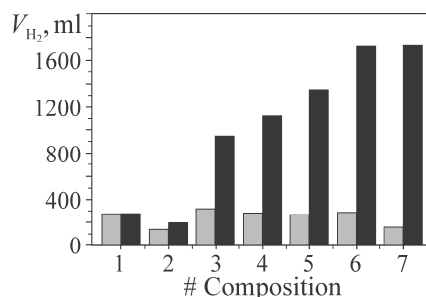


Рис. 3. Fig. 3.

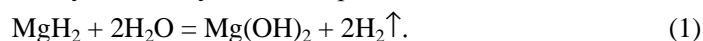
Рис. 3. Кількість виділеного водню з композицій  $MgH_2-H_3Cit$ : сірий стовпчик – з 1 g композиції; чорний – з 1 g  $MgH_2$ .

Fig. 3. The amount of released  $H_2$  from the composition  $MgH_2-H_3Cit$ : gray bar – from 1 g of composition; black – from 1g of  $MgH_2$ .

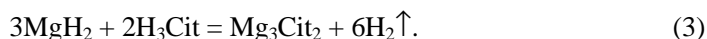
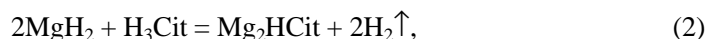
Як бачимо (див. таблицю), додавання цитратної кислоти різко пришвидшує виділення водню і максимальна швидкість його генерування досягається у композиції № 4. Водночас воднева ємність композицій № 3–№ 6 практично однакова (рис. 3) і становить ~ 300 ml/g. До того ж, як і слід було очікувати, збільшення масової частки цитратної кислоти в складі композиції призводить до зростання

ступеня перетворення  $MgH_2$  і досягає максимуму (~ 100%) за масового співвідношення 1/5. Однак слід відмітити помітне зниження ступеня перетворення  $MgH_2$  і водневої ємності композиції за співвідношення 2/1 (рис. 3). Це, ймовірно, можна пояснити так.

Гідроліз гідриду магнію у воді відбувається за реакцією



Водночас у досліджуваному випадку донором протонів є цитратна кислота і взаємодія гідриду магнію з триосновною кислотою ( $C_3H_4(OH)(COOH)_3$ ) може відбуватися за реакціями



За формулами (2) і (3) розраховано конверсію ( $P_{calc}$ )  $MgH_2$  (див. таблицю). Як бачимо, повноту перетворення  $MgH_2$  визначають вмістом цитратної кислоти. Повне перетворення  $MgH_2$  можливе лише за співвідношень  $MgH_2/H_3Cit$  ~1/5 та 1/10, тобто за надлишку  $H_3Cit$ , а взаємодія гідриду магнію з водою за реакцією (1) практично не відбувається. Цитратна кислота виступає як реагент-донор протонів і ніщо не вказує на її каталітичну дію.

Для підтвердження цього припущення визначили значення рН реакційних сумішей після завершення процесу. Згідно з працями [6, 13], основним чинником, який впливає на повноту перетворення  $MgH_2$ , є кислотність середовища. Однак слід зазначити, що за практично однакових значень рН (~ 9,9), конверсія гідриду магнію за присутності хлорид-йонів є вищою (80%, [6]) порівняно з цитратною кислотою (55%, див. таблицю). Для пояснення такого феномену слід детально розглянути фізико-хімічні перетворення, зокрема кислотно-основні рівноваги в реакційній суміші.

Отже, за гідролізу  $MgH_2$  у воді рН розчину залежатиме від вмісту малорозчинного  $Mg(OH)_2$ , концентрацію якого визначатимуть добутком розчинності. Оскільки  $Mg(OH)_2$  слабка основа, то рН розчину розраховують за рівнянням

$$pH = 14 - 1/2 pK_B + 1/2 \log(C_B), \quad (4)$$

де  $K_B$  і  $C_B$  – константа дисоціації та концентрація  $Mg(OH)_2$ , відповідно.

За надлишку  $MgH_2$  реакційна суміш міститиме  $Mg(OH)_2$  та  $Mg_3Cit_2$ . Однак на відміну від випадку, описаному раніше [6],  $Mg_3Cit_2$  є сіллю, яка утворена слабкими основою та кислотою, тобто формування буферного розчину в системі неможливе, а рН розчину залежить від концентрації гідроксиду магнію. Водночас  $Mg_3Cit_2$  у розчині дисоціює як  $Mg_3Cit_2 \rightleftharpoons 3Mg^{2+} + 2Cit^{3-}$ , тобто концентрацію йонів магнію визначає концентрація солі і вона вища порівняно з рівноважною концентрацією  $Mg^{2+}$  за гідролізу  $MgH_2$  у воді, що спричиняє зниження рН осадження  $Mg(OH)_2$ . Тому кислотність розчину розраховують так:

$$pH = 14 + 1/2 \log[SP/3C(Mg_3Cit_2)], \quad (5)$$

де  $SP$  – добуток розчинності  $Mg(OH)_2$  і  $C(Mg_3Cit_2)$  – концентрація тризаміщеного цитрату магнію.

За стехіометричного співвідношення  $MgH_2$  і  $H_3Cit$  результуючий розчин міститиме переважно сіль  $Mg_3Cit_2$  і, зважаючи на природу такої солі, рН розчину обчислюємо за рівнянням

$$pH = 7 + 1/2 pK_A - 1/2 pK_B, \quad (6)$$

де  $K_A$  – константа дисоціації цитратної кислоти.

Окремо слід розглянути випадки, за яких цитратна кислота є в надлишку. Так, за співвідношення  $MgH_2/H_3Cit$  рівного 1/5 у розчині присутні дві солі – ней-

тральна  $Mg_3Cit_2$  та кислота  $Mg_2HCit$ , тобто значення рН визначає кислота сіль і може бути розраховане за рівнянням

$$pH = 1/2 pK_{A_2} - 1/2 pK_{A_3}, \quad (7)$$

де  $K_{A_2}$  і  $K_{A_3}$  – константи дисоціації цитратної кислоти за другою і третьою стадіями, відповідно.

За співвідношення 1/10  $MgH_2$  реагує повністю за реакцією (2), відповідно розчин містить цитратну кислоту та амфоліт  $Mg_2HCit$ . Зважаючи на те, що розчин  $Mg_2HCit$  має кислу реакцію, таку суміш можна вважати сумішшю двох слабких кислот і, відповідно, рН розраховують за значеннями рН обох компонентів:

$$pH = (pH_1 + pH_2)/2, \quad (8)$$

де  $pH_1 = 1/2 pK_A - 1/2 \log[C(H_3Cit)]$ , а  $pH_2$  визначають за рівнянням (6).

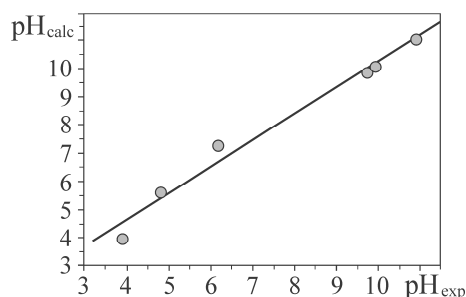


Рис. 4. Кореляція між розрахованими та експериментальними значеннями рН реакційних сумішей:  $R^2 = 0,98$ .

Fig. 4. Correlation between the calculated and experimental values of pH of reactionary mixtures:  $R^2 = 0.98$ .

Розраховані значення рН за рівняннями (4)–(8) з врахуванням умов експерименту (маса композиції та об'єм розчину, ступінь перетворення  $MgH_2$ ) наведені у таблиці. Як бачимо (рис. 4), отримані результати задовільно узгоджуються між собою, при чому коефіцієнт кореляції становить 0,98. Водночас слід зазначити, що у всіх випадках розраховані ( $pH_{calc}$ ) значення рН є дещо вищі порівняно з експериментальними ( $pH_{exp}$ ). Це пов'язано з тим, що під час розрахунків не враховано йонну силу розчинів, яка за досліджуваних умов є досить суттєвою і впливатиме на реальне значення рН. У зв'язку з багатокомпонентністю досліджуваної системи враховувати коефіцієнт активності дуже складно.

Окремо слід звернути увагу на розрахунок рН розчину за співвідношення 1/4. Як видно з мольного співвідношення компонентів (див. таблицю) та реакції (3),  $MgH_2$  є в незначному надлишку, тобто рН потрібно було б розраховувати за формулою (5). Однак слід зазначити, що розчинність тризаміщеного цитрату магнію  $Mg_3Cit_2$  є суттєво нижчою порівняно з  $Mg_2HCit$  і становить 8...10 g/l. За досліджуваних умов концентрація утвореного  $Mg_3Cit_2$  становила  $\sim 14$  g/l, тобто можна припустити, що утворюваний цитрат магнію брав участь у формуванні пасивувальної плівки і, відповідно, отриманий розчин був насиченим розчином середньої солі, рН якого розраховують за рівнянням (6).

### ВИСНОВКИ

Синтезовано композитний матеріал на основі гідриду магнію та цитратної кислоти і досліджено вплив співвідношення компонентів на ступінь перетворення  $MgH_2$  та швидкість виділення водню. Показано, що оптимальним матеріалом, який забезпечує високу (понад 1000 ml/g/min) швидкість генерації водню та повне перетворення гідриду магнію є композиція з ваговим співвідношенням  $\sim 1/4...1/5$ .  $H_3Cit$  виступає в ролі реагента-донора протонів і ніщо не вказує на каталітичну дію цієї кислоти. Отримані результати з кінетики гідролізу  $MgH_2$ , кислотності отримуваних сумішей, розрахованих значень рН можна використати для оптимізації установки генерування водню.

*Робота виконана за підтримки гранту НАТО G5233 "Portable Energy Supply" у межах програми "Science for Peace and Security".*

1. *Chao C. H. and Jen T. C.* Reaction of magnesium hydride with water to produce hydrogen // *Appl. Mech. Mat.* – 2013. – **302**. – P. 151–157. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMM.302.151
2. *Patnaik P.* A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances. – New York: Wiley, 2008. – P. 630–642.
3. *Hydrogen* generation by hydrolysis of  $MgH_2$  / Yu. V. Verbovytskyy, V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, V. A. Yartys // *Materials Science.* – 2020. – **56**, № 1. – P. 9–20. DOI:10.1007/s11003-020-00390
4. *Zhao Z., Zhu Y., and Li L.* Efficient catalysis by  $MgCl_2$  in hydrogen generation via hydrolysis of Mg-based hydride prepared by hydriding combustion synthesis // *Chem. Commun.* – 2012. – **48**. – P. 5509–5511.
5. *Hydrogen* production via hydrolysis reaction from ball-milled Mg based materials / M. H. Grosjean, M. Zidoune, L. Roue, and J. Y. Huot // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2006. – **31**, № 1. – P. 109–119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.01.001>
6. *Kinetics* and mechanism of hydrolysis of  $MgH_2$  in  $MgCl_2$  solutions / V. V. Berezovets, A. R. Kytsya, I. Yu. Zavaliy, and V. A. Yartys // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2021. – **46**, № 80. – P. 40278–40293. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.249>
7. *Hydrolysis* of  $MgH_2$  in  $MgCl_2$  solutions as an effective way for hydrogen generation / V. Berezovets, A. Kytsya, Y. Verbovytskyy, I. Zavaliy, and V. Yartys // *Hydrogen-based energy storage: status and recent developments* / Eds.: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy. – Львів: “Простір-М”, 2021. – P. 38–52. DOI:10.15407/materials2021.038
8. *Production* of hydrogen from magnesium hydrides hydrolysis / T. Tayeh, A. S. Awad, M. Nakhil, M. Zakhour, J. F. Silvain, and J. L. Bobet // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – **39**, № 7. – P. 3109–3117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.082>
9. *Chemical* equilibrium analysis for hydrolysis of magnesium hydride to generate hydrogen / T. Hiraki, S. Hiroi, T. Akashi, N. Okinaka, and T. Akiyama // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – **37**, № 17. – P. 12114–12119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.06.012>
10. *Organic* acid-catalyzed hydrolysis of magnesium hydride for generation of hydrogen in a batch system hydrogen reactor / J. A. Adeniran, E. T. Akinlabi, H.-S. Chen, R. Fono-Tamo, and T.-C. Jen // *Proc. of the World Congress on Eng. and Computer Sci. (WCECS 2017, San Francisco, October 25–27).* – Vol. II. – San Francisco, 2017.
11. *Hydrogen*-generating compositions based on magnesium / S. D. Kushch, N. S. Kuyunko, R. S. Nazarov, and B. P. Tarasov // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – **36**, № 1. – P. 1321–1325. DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.06.115
12. *Rodriguez-Carvajal J.* Recent Developments of the Program FULLPROF, in Commission on Powder Diffraction (IUCr) // *Physica B.* – 1993. – **192**. – P. 55–69.
13. *An efficient* hydrolysis of  $MgH_2$ -based materials / M. Tegel, S. Schöne, B. Kieback, and L. Röntzsch // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. – **42**, № 4. – P. 2167–2176. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.084>

Одержано 29.03.2022