

УДК 544.522:541.138:621

О.Г.Єршова¹, канд.техн.наук, Ю.М.Солонін², академік НАН України, В.Д.Добровольський³, канд.фіз.-мат.наук, А.Ю.Коваль⁴, канд.фіз.-мат.наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ)

Воденьсорбційні властивості, термічна стійкість та кінетика розкладу гібридної фази MgH_2 механічного сплаву магнію з Si, Ti, Fe

Методом реактивного механічного сплавлення синтезовано механічний сплав-композит МС ($Mg+5\%$ ваг. $Si+5\%$ ваг. $Ti+2\%$ ваг. Fe). При тиску водню 0,1 МПа із застосуванням термодесорбційної спектроскопії досліджено водневу ємність, термічну стійкість, кінетику десорбції водню з гібридної фази MgH_2 отриманого МС. Встановлено, що додавання до Mg Si, Ti, Fe приводить до суттєвого покращення кінетики десорбції водню з отриманої РМС гібридної фази MgH_2 . За рахунок вказаного легування зниження термодинамічної стабільності MgH_2 не встановлено. Воднева ємність C_H механічного сплаву після реактивного помелу протягом 20 год виявилась рівною 5,7% ваг., після перших циклів сорбції-десорбції водню рівною 5,5% ваг. Бібл. 21, рис. 9.

Ключові слова: механічний сплав, воденьсорбційні властивості, термічна стійкість, кінетика, термодесорбційна спектроскопія.

ORCID: ¹0000-0003-1812-862X; ²0000-0002-8068-1023; ³0000-0002-7325-4103; ⁴0000-0002-1328-9566.

Вступ. Воднева енергетика як підрозділ альтернативної енергетики неможлива без створення нових матеріалів, зокрема для зручного і безпечного зберігання водню (особливо на борту транспортних засобів). На відміну від використання стисненого водню, ефективним та безпечним способом зберігання є його хімічне зв'язування у металогідридах (МГ). Велика кількість досліджень матеріалів для зберігання водню [1–21] спрямована на сплави-поглиначі водню на основі магнію, який зворотно зберігає ~7,7 ваг.% водню. Така сорбційна ємність у поєднанні з низькою вартістю означає, що магній та сплави на його основі можуть мати переваги у системах для зберігання водню. Проте циклічна стабільність цих сплавів, їх робочі характеристики за м'яких температурних умов далекі від задовільних. Більшість із методів легування призводять до втрати воденьсорбційної ємності, тоді як температура розкладу лише незначно знижується, або до утворення нестабільних у водні сполук та сплавів. Іншим підходом до зміни робочих умов є синтез або обробка з використанням різних методів, які призводять до утворення матеріалів із наноструктурою. Отримані результати вказують на те, що останні володіють покраще-

ними воденьсорбційними ємностями, поліпшеними кінетичними характеристиками та циклічною стабільністю, роблячи реальною перспективу створення високоємних, високоефективних матеріалів для зберігання водню. Як показує аналіз робіт, ряду дослідників вдалося суттєво покращити кінетику абсорбції-десорбції водню сплавами на основі магнію, в той же час термодинамічна стабільність, температура розкладу їх гібридів все ще залишаються достатньо високими для практичного використання цих матеріалів у якості акумуляторів водню на транспортних засобах.

Невелика добавка до магнію легуючого елементу (порядку 10% ат.) дозволяє, як правило, забезпечити в синтезованому механохімічним методом сплавів-композиті високий вміст гібридної фази MgH_2 і, відповідно, високу (більше 5% ваг.) водневої ємності. Один із шляхів вирішення проблеми зниження термодинамічної стабільності MgH_2 , який застосовується дослідниками в останні роки [9, 14–18], це використання механічних сплавів (МС), що являють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу $Mg(Me)H_2$ (в іноземній літературі їх називають "solid solution alloys of magnesium").

Ряд експериментальних досліджень вказують на те, що термодинамічна стабільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [9, 14–18]. Більшість дослідників використовують способи, які дозволяють, в першу чергу, запобігти негативного впливу поверхневого шару оксиду-гідроксиду на процеси дисоціативної хемосорбції і рекомбінації водню і зменшити розмір зерен для скорочення його дифузійних шляхів у твердій матриці. В основному продовжують використовувати процес механічного диспергування в атмосфері інертного газу або водню комерційного MgH_2 або Mg у присутності різного роду каталітичних добавок і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду, характеру добавки та режимів механоактиваційної обробки (МАО). При виборі легуючих елементів і домішок до магнію враховують їх можливий негативний вплив на водневу ємність МС, зворотність процесу гідрування-дегідрування, стабільність отриманої наноструктури [19]. Досліджують також вплив на кінетичні характеристики MgH_2 , його витримки на повітрі і залежність вказаного впливу від способу отримання гідриду магнію [20, 21].

Метою даного дослідження було встановлення ефекту зниження температури та покращення кінетики десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву (при тиску водню в реакторі 1 бар), що отримано реактивним (в середовищі водню) механічним помелом у високоенергетичному планетарному млині суміші **Mg+5% ваг.Si+5% ваг.Ti+2% ваг.Fe** завдяки механічному легуванню магнію в процесі його помелу одночасно такими металами, як титан і залізо, та кремнієм. Ставилась також задача встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання МС зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH_2 і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу; прослідкувати, як змінюється мікроструктура та фазовий склад МС після циклічного гідрування-дегідрування.

Методи досліджень. Для виготовлення механічного сплаву використовували вихідні технічні порошки Mg , Si , Ti , Fe чистотою 99,98%, які

мали середній розмір частинок 100; 3; 6,7; 10 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків $\text{Mg}+5\%$ ваг. $\text{Si}+5\%$ ваг. $\text{Ti}+2\%$ ваг. Fe (механічний сплав МС) проводили в кульовому млині фірми "Retch" зі сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,0 МПа, швидкість обертання 450 об./хв, час помелу 20 год). Пряме гідрування із газової фази зразка МС проводили при тиску водню в реакторі 9,0 МПа і температурі 400°C. Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1. Рентгенофазовий аналіз зразка отриманого механічного сплаву МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точках із кроком сканування 0,1° і часом витримки в кожній точці спектра від 10 до 20 с. Для дослідження морфології порошків сплаву була застосована скануюча електронна мікроскопія. Дослідження виконували на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності марки JEOL-JMS-7000M.

Результати та їх обговорення. На рис. 1 наведено дифрактограму від зразка механічного сплаву МС після його синтезу методом реактивного механічного сплавлення (РМС). Аналіз отриманої дифракційної картини дозволяє зробити висновок, що в результаті синтезу отримано композит, у складі якого виявлено нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідної суміші порошків. Так, на дифракційному спектрі МС (рис. 1) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать гідридній фазі MgH_2 з тетрагональною структурою, а також рефлекси фази TiSi_2 , кремнію та досить слабкі лінії заліза. Крім того, на дифрактограмі від зразка МС можна спостерігати помітні лінії гідридної фази TiH_2 , яка так само як і фаза TiSi_2 утворилася під час помелу вихідної суміші в атмосфері водню. На дифракційному спектрі цього механічного сплаву-композиту виявлено також рефлекси оксиду (Mg) 0,91 (FeO) 0,09 в області подвійного кута Брегга 42,79° та 62,12°.

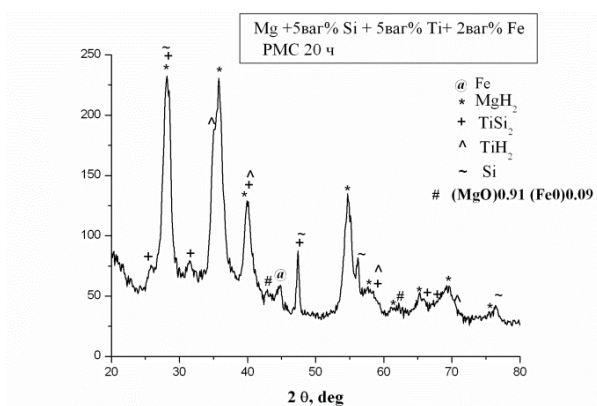


Рис. 1. Дифракційна картина від зразка механічного сплаву МС після його синтезу 20 год.

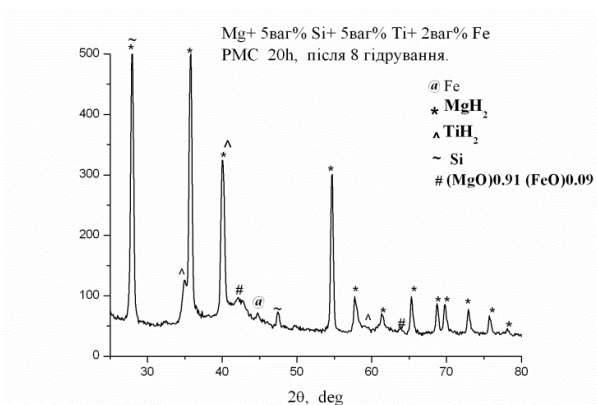
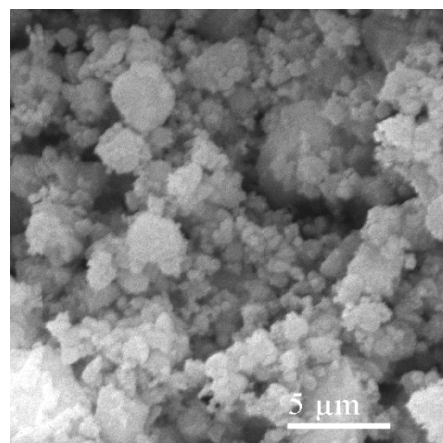


Рис. 2. Дифрактограма від зразка механічного сплаву після його гідрування у 8-му циклі.

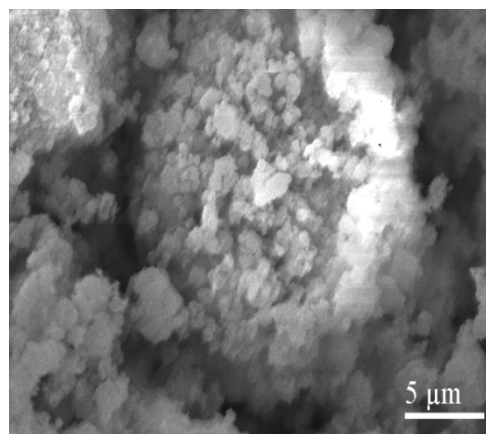
Дифракційні лінії всіх фаз отриманого механічного сплаву-композиту помітно розширені, що є наслідком суттєвого механічного диспергування під час синтезу та накопичення великої кількості дефектів і спотворень кристалічної ґратки. Визначені повнопрофільним методом Рітвельда параметри кристалічної ґратки гідридної фази MgH_2 отриманого композиту і об'єм її елементарної комірки виявились близькими до таких чистого гідриду MgH_2 і рівними: $a = 4,5011 \text{ \AA}$; $c = 3,0413 \text{ \AA}$; $V = 61,616 \text{ \AA}^3$.

Існування впливу циклічного гідрування-дегідрування на фазовий склад МС перевіряли на зразку, який було прогідровано у 8-му циклі. З дифрактограми від цього зразка, яка наведена на рис. 2, видно, що в результаті перших 8 циклів дегідрування-гідрування відбулися зміни у фазовому складі цього механічного сплаву-композиту: зникла фаза TiSi_2 . На дифракційному спектрі присутні лінії кремнію і заліза, а також рефлекси, які належать гідридним фазам MgH_2 і TiH_2 .

Морфологія порошків механічного сплаву 20-годинного помелу представлена на рис. 3. Добре видно, що після механічного диспергування порошки являють собою агрегати мікронних розмірів від 0,1 до 3 мкм (рис. 3а). Виходячи з отриманих нами експериментальних даних, середній розмір часток, які в свою чергу складаються з нанозерен (середній розмір котрих дорівнює 9-12 нм), у МС складає 0,5 мкм. Слід відмітити, що після неодноразового гідрування-дегідрування із газової фази порошків МС, як показали дослідження їх мікроструктури, середній розмір часток порошків зменшується (рис. 3б), а середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання-охолодження збільшується до 50-80 нм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразка МС до та після циклювання, в останньому випадку спостерігаємо їх помітне звуження (рис. 1 та рис. 2).



а



б

Рис. 3. Мікроструктура механічного сплаву: а) – після синтезу 20 год. методом РМС; б) – після 8 циклів гідрування з газової фази.

Дослідження впливу легуючих елементів **Si**, **Ti**, **Fe** на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого методом РМС механічного сплаву МС ($\text{Mg}+5\% \text{ ваг. Si}+5\% \text{ ваг. Ti}+2\% \text{ ваг. Fe}$) проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці, оригінальна конструкція якої дозволяє отримувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично-ізобаричним методом, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню зі зразка, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску.

Ізобарична крива десорбції водню із зразка МС, що отримана при першому його нагріванні після синтезу, наведена на рис. 4. Маса зразка складала 0,15 г, а швидкість нагрівання 3 град/хв. Постійний тиск водню в реакторі складав 0,1 МПа. Як видно з наведеної на рис. 4 кривої, температура початку виділення водню з гідридної фази MgH_2 цього механічного сплаву-композиту, отриманого РМС, складає 288°C , а інтенсивне виділення водню починається при температурі 330°C , досягаючи максимальної швидкості при температурі 360°C . Визначена з наведеної на рис. 4 кривої десорбції воднева ємність дорівнює 5,7% вагових. Після отримання кривої першої десорбції водню зі зразка МС останній з реактора не виймався, при температурі 400°C в реактор напускався водень до тиску 9 МПа і при охолодженні зразка разом з піччю здійснювалось його перше пряме гідрування із газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази $\beta\text{-MgH}_2$, що утворилася після вказаного першого прямого гідрування із газової фази МС, наведено на рис. 5. Маса зразка складала 0,1 г, швидкість нагрівання 3 град/хв, тиск водню в реакторі 0,1 МПа. З наведеної кривої видно, що температура початку десорбції водню в цьому випадку, як і у випадку першої після синтезу десорбції водню гідридної фази MgH_2 механічного сплаву, дорівнює 288°C . Інтенсивне виділення водню відбувається при температурі 330°C , а максимальній швидкості виділення водню відповідає температура 360°C . Таким чином можна констатувати, що гідрування МС із газової фази, не

дивлячись на інші умови (температура, тиск водню), не привело до помітних змін характеру кривої десорбції, наведеної на рис. 5, і її положення в шкалі температур, що може свідчити про повну зворотність процесу гідрування-дегідрування отриманого механічного сплаву.

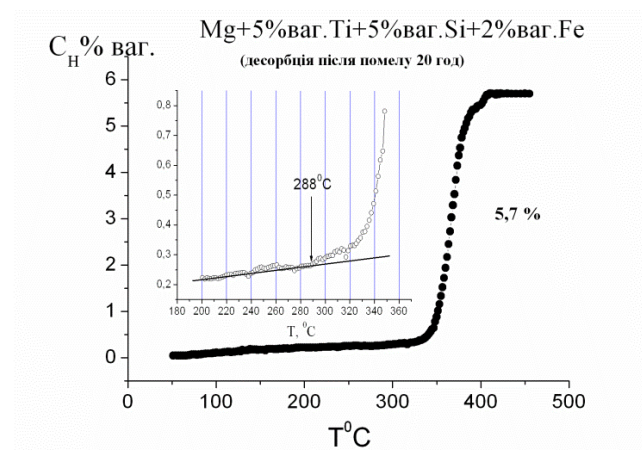


Рис. 4. Крива десорбції водню зі зразка МС, що отримана при першому його нагріванні після синтезу.

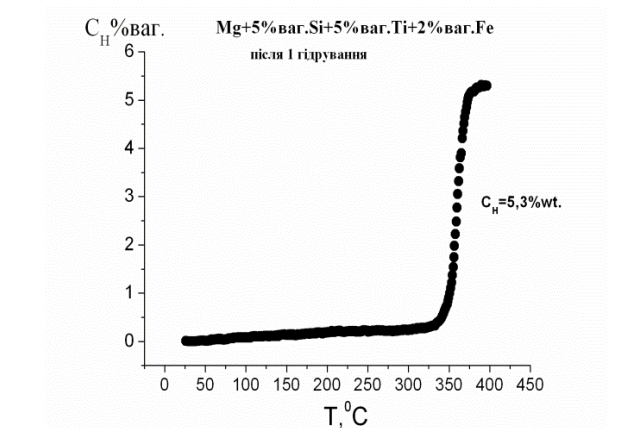


Рис. 5. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву після його 1-го гідрування із газової фази.

Криву десорбції водню гідридної фази MgH_2 механічного сплаву після 4-го гідрування із газової фази наведено на рис. 6. Ця крива за своїм характером практично не відрізняється від наведеної на рис. 5 кривої, яка отримана після 1-го гідрування МС із газової фази, що дозволяє зробити висновок про відсутність помітної деградації воденьсорбційних властивостей МС і його основних характеристик після перших циклів сорбції-десорбції водню. Воднева ємність C_H механічного сплаву, яка була визначена з наведеної

на рис. 4 кривої і отриманої після реактивного помелу протягом 20 годин порошку магнію з до-
бавками 5% ваг. Si+5% ваг. Ti+2% ваг. Fe, вияви-
лась рівною 5,7% вагових, а C_H , яка визначена з
наведеної на рис. 6 кривої, тобто після 4-го гід-
рування із газової фази, виявилась рівною 5,5%
вагових. Відмітимо, що це значення водневої єм-
ності не є максимальним значенням, якого можна
досягти при збільшенні часу гідрування із газової
фази.

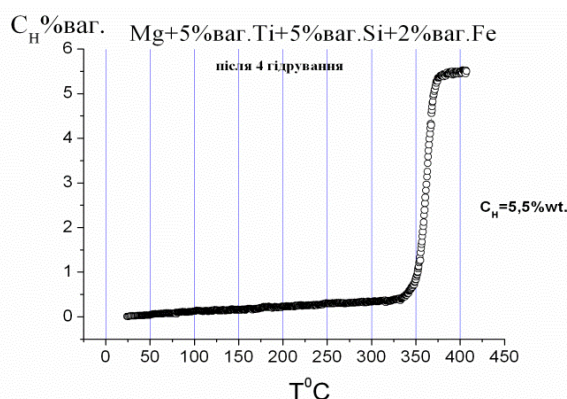


Рис. 6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву після його 4-го гідрування із газової фази.

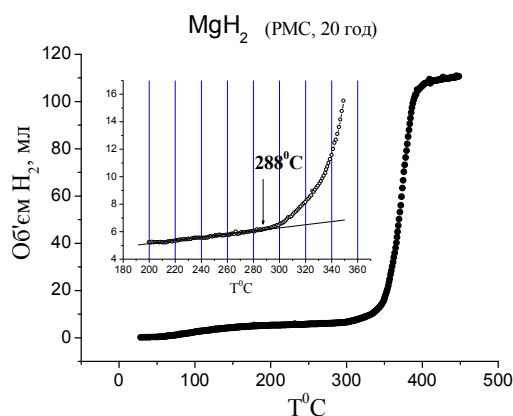


Рис. 7. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 (без легуючих елементів Si, Ti, Fe), отриманої методом РМС.

Для порівняння і визначення впливу комплексного легування Si, Ti та Fe на температуру розкладу і термічну стійкість гідридної фази MgH_2 нами при тиску водню в реакторі 0,1 МПа отримана ізобара десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 (без додавання легуючих елементів Si, Ti та Fe), яка отримана тим же методом РМС і в тих же умовах, що і МС ($Mg+5\%$ ваг. Si+5%

ваг. Ti+2% ваг. Fe). Ця крива десорбції водню наведена на рис. 7. Зіставлення кривих десорбції на рис. 4 і рис. 7 дозволяє зробити висновок, що додавання до магнію Si, Ti, Fe практично не призводить до зниження термічної стійкості отриманої РМС гідридної фази MgH_2 і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню. Ми не спостерігали також і зниження рівноважної при тиску водню 1 бар температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічного сплаву ($288^\circ C$), яке б свідчило про зниження саме термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок вказаного механічного легування. На наш погляд, поясненням того, що в нашому випадку не відбулося зниження термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок механічного легування Si, Ti, Fe може бути той факт, що в умовах нашого способу отримання MgH_2 не відбувається утворення твердого розчину в магнії Si, Ti, Fe, гідрид якого $Mg(Si, Ti, Fe)H_2$ за теоретичним прогнозом повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення за ентальпію утворення MgH_2 , а відтак і більш низьку його термодинамічну стабільність і температуру розкладу.

Свідченням того, що в процесі синтезу МС принаймні гідрид $Mg(Si, Ti, Fe)H_2$ практично не утворився, або утворився в дуже незначній кількості, може бути, як показав рентгенофазовий аналіз, присутність у складі отриманого МС таких фаз як TiH_2 , $TiSi_2$, Si та Fe (на утворення яких пішла значна кількість доданих до магнію легуючих елементів Si, Ti, Fe), а також незначне зменшення об'єму елементарної комірки ($V = 61,616 \text{ \AA}^3$) гідридної фази MgH_2 МС в порівнянні з таким гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів ($V = 61,671 \text{ \AA}^3$). Як показали наші попередні дослідження, утворення твердого розчину $Mg(Al, Fe)H_2$ супроводжувалось суттєвим зменшенням V до значення $61,278 \text{ \AA}^3$ [10].

Кінетику десорбції водню з гідридної фази β - MgH_2 МС ($Mg+5\%$ ваг. Si+5% ваг. Ti+2% ваг. Fe) після його гідрування із газової фази ($400^\circ C$, тиск водню в реакторі 9 МПа, охолодження зразка з піччю) досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах $310^\circ C$ та $330^\circ C$. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 8. Як видно з цих кривих десорбції, час виділення половини і всього водню при тем-

пературі 310°C відбувається відповідно за 48 і 90 хвилин, а при температурі 330°C – за 14 і 30 хвилин. Якщо порівняти наведену на рис. 8 криву при температурі 330°C з наведеною на рис. 9 кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази MgH_2 (без легуючих елементів), яка отримана тим же методом РМС і в тих умовах, що й гідридна фаза MgH_2 механічного сплаву, то можна помітити суттєву різницю в часі, який виявився необхідним для виділення половини і всього водню в обох випадках його десорбції при температурі 330°C – 14 і 30 хв у випадку гідридної фази MgH_2 механічного сплаву і 30 та 80 хв у випадку гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів. Наведене порівняння вказує на те, що додавання до магнію Si, Ti, Fe суттєво покращує кінетику процесу десорбції водню з отриманої гідридної фази MgH_2 у складі механічного сплаву-композиту МС. Проте можна констатувати відсутність сумарного впливу вказаних легуючих елементів на термодинамічну стабільність цієї гідридної фази, оскільки в проведених нами експериментах не зафіксовано зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази MgH_2 при тиску водню в реакторі 0,1 МПа.

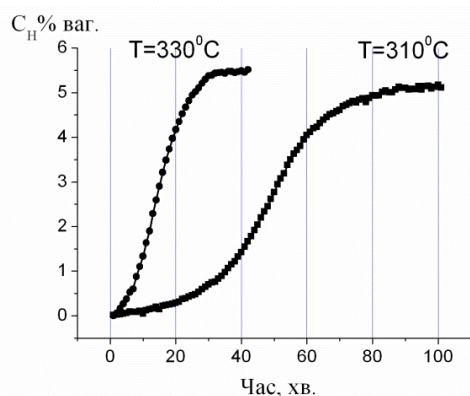


Рис. 8. Кінетичні криві десорбції водню при температурі 310°C та 330°C з гідридної фази MgH_2 МС.

Результати проведеного дослідження методом ТДС впливу легуючих елементів **Si, Ti, Fe** на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого методом РМС механічного сплаву МС дозволяють висловити деякі міркування відносно ролі кожного з легуючих елемен-

тів у зниженні температури та покращенні кінетики розкладу гідридної фази MgH_2 отриманого механічного сплаву-композиту.

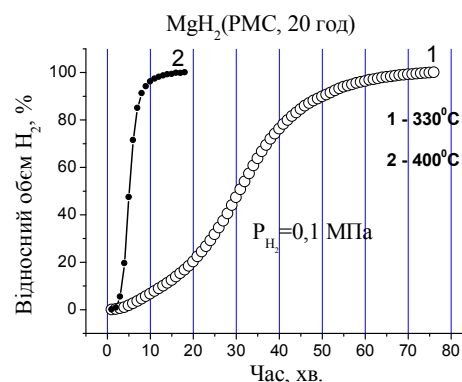


Рис. 9. Кінетичні криві десорбції водню при температурі 330°C і 400°C з гідридної фази MgH_2 без легуючих елементів.

В даному дослідженні, вибираючи в якості легуючих елементів кремній, титан і залізо, ми виходили з того, що кремній, наприклад, за даними [12, 13] володіє суттєвим дестабілізуючим ефектом і може сприяти зниженню температури початку розкладу гідридної фази MgH_2 . При виборі титану та заліза [5, 6] ми виходили з того, що ці перехідні метали володіють, як відомо, каталітичними властивостями і в процесі реактивного механічного синтезу, виконуючи роль диспергаторів, можуть суттєво покращити кінетику гідрування магнію, а також згідно з теоретичним прогнозом [2] суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу гідридної фази MgH_2 . В якій мірі Si, Ti, Fe виконали ту роль, яка на них покладалась? Виконані нами і описані вище дослідження процесу десорбції водню зі зразка МС при тиску водню в реакторі 1 бар засвідчили, що додавання до магнію Si, Ti, Fe не призводить до зниження термодинамічної стабільності і температури розкладу отриманої РМС гідридної фази MgH_2 . Причиною такого становища може бути відмічене вище утворення (в умовах синтезу МС) гідридних фаз TiSi_2 , TiH_2 , Si та Fe, яке завадило утворенню твердого розчину Fe і Ti в магнії, необхідного для зниження термодинамічної стабільності MgH_2 . Володіючи високими каталітичними властивостями, в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС головну роль зіграли Fe

і Ti, які сприяли рекомбінації водню на поверхні її часток, і як наслідок, зниженню також її термічної стійкості. Роль же кремнію у вказаному покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 МС, на наш погляд, незначна.

Висновки. З метою забезпечення низької термічної стійкості, температури розкладу гідридної фази MgH_2 з одночасним покращенням кінетики сорбції-десорбції методом реактивного механічного сплавлення (РМС) синтезовано механічний сплав МС($\text{Mg}+5\%$ ваг. $\text{Si}+5\%$ ваг. $\text{Ti}+2\%$ ваг. Fe). З аналізу кривих десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву встановлено, що в результаті реактивного помелу протягом 20 годин досягнуто водневої ємності $5,7\%$ ваг., в результаті гідрування із газової фази $5,3\%$ ваг. та $5,5\%$ ваг. відповідно після 1-го і 4-го циклу гідрування-дегідрування. Температура початку десорбції водню з їх гідридної фази MgH_2 виявилась однаковою в обох випадках її утворення і рівною 288°C .

Встановлено, що додавання до магнію Si, Ti, Fe приводить до покращення кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 . Зниження рівноважної температури початку десорбції водню при його тиску в реакторі 1 бар, яке б свідчило про зниження саме термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок вказаного механічного легування, не встановлено.

Експериментально спостережене покращення кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву відбувається головним чином завдяки легуючим елементам Fe і Ti, їх хорошим каталітичним властивостям та впливу на хімічний стан поверхні часток гідридної фази MgH_2 ; внесок Si у вказане покращення кінетики незначний.

1. Huot J., Liang G., Schulz R. Mechanically alloyed metal hydride systems, Structure of nanocomposite metal hydrides // *Appl. Phys.* 2001. – A 72. – p. 187–195.

2. Shang C.X., Bououdina M., Song Y. Mechanical alloying and electronic simulations of ($\text{MgH}_2 + \text{M}$) systems ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ti}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Nb}$) for hydrogen storage // *Int. J. Hydrogen Energy* 2004 – 29. – p. 73–80.

3. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Paul-Boncour V. The influence of TiB₂ upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy // *J. Alloys Compd.* 2008. – 465. – p. 177–182.

4. Doppiu S., P., Spasov T., Barkhordarian G., Dornheim M., Klassen T., Surinach S., Baro M.D. Thermodynamic properties & absorption-desorption kinetics of $\text{Mg}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Al}_3$ alloy synthesized by reactive ball milling under H_2 atmosphere // *J. Alloys Compd.* 2005. – 404–406. – p. 27–30.

5. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Koval A.Y. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the MgH_2 phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys // *J. Alloy-Compd.* – 2008. – 464. – p. 212–218.

6. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu. M. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y-based mechanical alloys // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer) 2008. – p. 429–436.

7. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M. Thermal resistance and the kinetics of hydrogen desorption from hydrides of the Mg–Al–Ni–Ti mechanical alloy // *J. Materials Science*. 2016. – 51(4). – p. 457–464.

8. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Koval A.Yu. Thermal stability and kinetics of hydrogen desorption hydride phase MgH_2 mechanical alloying $\text{Mg}+10\%$ wt. $\text{Al}+10\%$ wt. Ti // *J. Vidnovlyuvana Energetika*. 2015. – v.3. – p. 5–13.

9. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Koval A.Yu. The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of MgH_2 prepared by mechanochemical reaction at different conditions // *Materials Chemistry and Physics*. 2015. – 162. – p. 408–416.

10. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu. M. Mechanical alloys Mg–Me (Me: Ti, Fe, Ni, Al) & Mg–Me₁–Me₂ (Me₁: Al, Me₂: Ti, Fe, Ni) with low resistance and improved kinetics of hydrogenation/dehydrogenation for hydrogen storage applications. *Hydrogen in the Alternative Power Industry and Novel Technologies* [in Ukrainian], Kiev, 2015, p. 136–148.

11. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu. M., Khyzhun O.Y. Influence of titanium and iron additives to magnesium upon hydrogen-sorption properties, thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from MgH_2 phase of mechanical alloy // *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*. 2016. – V.55. – v. 7. – p. 477–488.

12. Polanski M., Bystrzycki J. The influence of different additives on the solid-state reaction of magnesium hydride (MgH_2) with Si // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2009. – v. 34. – p. 7692–7699.

13. Chaudhary Anna-Lisa, Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E. Thermodynamic destabilisation of MgH_2 and NaMgH_3 using Group IV elements Si, Ge or Sn // *J. Alloy-Compd.* 2015. – v. 623. – p. 109–116.

14. Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F. Study of stability of MgH_2 in Mg-8at% Al alloy powder // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. – v. 35. – p. 3555–3564.

15. Zhou C., Fang Z., Lu J., Luo X., Ren C., Fan P., Ren Y., Zhang X. Thermodynamic Destabilization of Magnesium Hydride Using Mg-Based Solid Solution // *J. Phys. Chem.* 2014. – v. 118. – p. 11526–11535.

16. Luo F.P., Wang H., Ouyang L.Z., Zeng M.Q., Liu J.W., Zhu M. Enhanced reversible hydrogen storage properties of a Mg-

In-Y ternary solid solution // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. – v. 38. – p. 10912–10916.

17. Ouyang L.Z., Cao Z.J., Wang H., Liu J.W., Sun D.L., Zhang Q.A., Zhu M. Enhanced dehydrogenation thermodynamics and kinetics in Mg(In)-MgF₂ composite directly synthesized by plasma milling // J. Alloys Compd. 2014. – v. 586. – p. 113–117.

18. Cao Z., Ouyang L., Wu Y., Wang H., Liu J., Fang F., Sun D., Zhang Q., Zhu M. Dual-tuning effects of In, Al, and Ti on the thermodynamics and kinetics of Mg₈₅In₅Al₅Ti₅ alloy synthesized by plasma milling // Journal of Alloys Compd. 2015. – v. 623. – p. 354–358.

19. Min Zhu, Yanshan Lu, Ouyang Liuzhang, Wang Hui. Thermodynamic Tuning of Mg-Based Hydrogen Storage Alloys // Materials. 2013. – v. 6. – p. 4654–4674.

20. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Khyzhun O.Y., Solonin Y.M. Influence of exposure to air and mechanical dispersion upon thermal stability and decomposition temperature of β -MgH₂ phase, a component of composites derived by different methods // J. Current Physical Chemistry. 2014. – v. 4(1). – p. 106–114.

21. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M. The influence of the method of obtaining exposure to air and MgH₂ in its thermal stability and kinetics of hydrogen desorption // J. Vidnovlyuvana Energetika. 2015. – v. 1. – p. 14–22.

О.Г.Ершова, канд.техн.наук, **Ю.М.Солонин**, академик НАН Украины, **В.Д.Добровольский**, канд.физ.-мат.наук, **А.Ю.Коваль**, канд.физ.-мат.наук (Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Киев)

Водородсорбционные свойства, термическая стойкость и кинетика десорбции гидридной фазы MgH₂ механического сплава магния с Si, Ti, Fe

Методом реактивного механического сплавления синтезирован механический сплав-композит МС (Mg+5% в.в. Si+5% в.в. Ti +2% в.в. Fe). При давлении водорода 0,1 МПа с применением термодесорбционной спектроскопии исследована водородная емкость, термическая стойкость, кинетика десорбции водорода из гидридной фазы MgH₂ полученного МС. Установлено, что добавление к Mg Si, Ti, Fe приводит к существенному улучшению кинетики десорбции водорода из полученной РМС гидридной фазы MgH₂. За счет указанного легирования снижение термодинамической стойкости MgH₂ не установлено. Водородная ёмкость C_H механического сплава после реактивного помола на протяжении 20 час оказалась равной 5,7% вес., после первых циклов сорбции-десорбции водорода равной 5,5% вес. Библ. 21, рис. 9.

Ключевые слова: механический сплав, водородсорбционные свойства, термическая стойкость, кинетика, термодесорбционная спектроскопия.

Ershova O., Ph.D., **Solonin Y.**, academ. Of NASU, **Dobrovolsky V.**, Ph.D., **Koval A.**, Ph.D. (Frantsevych Institute for Prob-

lems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv)

Hydrogen-sorption properties, thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from the MgH₂ phase of the mechanical alloy of Mg with Si, Ti, Fe

The mechanical alloy MA (Mg + 5% Si, + 5% wt Ti + 2% Ba Fe) by the method of reactive mechanical alloying was synthesized. At a hydrogen pressure of 0.1 MPa with the use of thermal desorption spectroscopy, the hydrogen capacity, the thermal stability, the kinetics of hydrogen desorption from the hydride phase of MgH₂ of the obtained MA were studied. It has been established that the addition of Mg Si, Ti, and Fe leads to a significant improvement in the kinetics of hydrogen desorption from the obtained PMC of the hydride phase of MgH₂. Due to this alloying, the decrease in the thermodynamic stability of MgH₂ is not established. Hydrogen capacity of C_H MA after reactive grinding for 20 hours was found to be equal to 5.7% wt., after the first cycles of sorption-desorption of hydrogen equal to 5.5% wt. References 21, figures 9.

Keywords: Mechanical alloy; Hydrogen-sorption properties; Thermal stability; Kinetics; Thermodesorption spectroscopy.

SYNOPSIS

Scientists all over the world have made a lot of studies regarding development of new hydrogen-accumulating magnesium-based materials. Practical use of these materials is restricted by the problem, which has not been solved so far. This problem concerns two well-known significant disadvantages of magnesium hydride and Mg-based alloys, namely their slow kinetics of hydriding-dehydriding and high dissociation temperature (300⁰ C at 0,1 MPa H₂). The main difficulty is that at a decrease in decomposition temperature an increase in decomposition rate should be achieved (i.e. fast kinetics) while maintaining high hydrogen capacity and cyclic stability of MgH₂ hydride phase of received mechanical alloys-composites. So a wide range of characteristics should be provided that makes a problem today. A small addition to magnesium of alloying element (about 10 at. %) provides a high MgH₂ hydride phase content and, accordingly, high (more than 5% wt.) hydrogen-capacity in the synthesized alloy-composite. The mechanical alloy MA (Mg + 5% wt. Si, + 5% wt. Ti + 2% wt. Fe) by the method of reactive mechanical alloying was synthesized. At a hydrogen pressure of 0.1 MPa with the use of thermal desorption spectroscopy, the hydrogen capacity, the thermal stability, the kinetics of hydrogen desorption from the hydride phase of MgH₂ of the obtained MA were studied. It has been established that the addition of Mg Si, Ti, and Fe leads to a significant improvement in the kinetics of hydrogen desorption from the obtained PMC of the hydride phase of MgH₂. Due to this alloying, the decrease in the thermodynamic stability of MgH₂ is not established. Hydrogen capacity of C_H MA after reactive grinding for 20 hours was found to be equal to 5.7% wt., after the first cycles of sorption-desorption of hydrogen equal to 5.5% wt.

Стаття надійшла до редакції 06.04.17

Остаточна версія 29.05.17