

## ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACSnumbers: 61.72.Ff, 61.72.S, 68.43.Mn, 68.43.Nr, 81.07.Bc, 81.20.Ev, 81.20.Wk, 88.30.rd

### Вплив домішок Si, Fe, Ti на температуру та кінетику дисоціації MgH<sub>2</sub>, одержаного реактивним механічним стопленням

О. Г. Ершова, В. Д. Добровольський, Ю. М. Солонін, О. Ю. Коваль

*Институт проблем материаловедства им. И. М. Францевича НАН Украины,  
вул. Кржижановського, 3,  
03142 Київ, Україна*

Синтезовано механічний стоп-композит MC (Mg + 5% ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti) методом реактивного механічного стоплення (РМС). При тиску водню у 0,1 МПа із застосуванням термодесорбційної спектроскопії досліджено водневу місткість, термічну стійкість, кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub>, одержаної МС. Встановлено, що додавання до магнію Si, Ti, Fe приводить до істотного поліпшення кінетики десорбції водню з одержаної РМС гідридної фази MgH<sub>2</sub>. Не встановлено пониження термодинамічної стабільності MgH<sub>2</sub> за рахунок вказаного легування. Після реактивного помелу протягом 20 год. воднева місткість механічного стопу виявилася рівною 5,6% ваг., а після перших циклів сорбції–десорбції водню — 5,1% ваг.

**Ключові слова:** кінетика сорбції–десорбції, воднесорбційні властивості, механічний стоп, термічна стійкість, термодесорбційна спектроскопія.

The mechanical alloy MA (Mg + 5% wt. Si + 5% wt. Fe + 2% wt. Ti) is synthesized by the method of reactive mechanical alloyage (RMA). At hydrogen pressure of 0.1 MPa, the hydrogen capacity, thermal stability, and kinetics of hydrogen desorption from the MgH<sub>2</sub> hydride phase obtained by means of the MA are studied with the use of thermal desorption spectroscopy. As de-

Corresponding author: O. G. Ershova  
E-mail: dobersh@ipms.kiev.ua

*I. M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, N.A.S. of Ukraine,  
3 Academician Krzhyzhanovsky Str., UA-03142, Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and O. Yu. Koval, Influence of Admixtures of Si, Fe, Ti on Temperature and Kinetics of Dissociation of MgH<sub>2</sub> Obtained by Reactive Mechanical Alloyage, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1557–1571 (2017) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.39.11.1557.

terminated, the addition of Si, Ti, and Fe to magnesium leads to a significant improvement in the kinetics of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase obtained by RMA. Due to this alloying, the decrease in the thermodynamical stability of  $MgH_2$  is not revealed. Hydrogen capacity of MA after reactive grinding for 20 hours is found to be equal to 5.6% wt. and after the first cycles of hydrogen sorption–desorption—to 5.1% wt.

**Key words:** sorption–desorption kinetics, hydrogen-sorption properties, mechanical alloy, thermal stability, thermodesorption spectroscopy.

Методом реактивного механічного сплавлення (РМС) синтезовано механічний сплав-композит МС ( $Mg + 5\%$  вес.  $Si + 5\%$  вес.  $Fe + 2\%$  вес.  $Ti$ ). При тисненні водороду 0,1 МПа з використанням термодесорбційної спектроскопії досліджено водородна ємкість, термічна стійкість, кінетика десорбції водороду з гідридної фази  $MgH_2$ , отриманої МС. Встановлено, що додавання до магнію  $Si$ ,  $Ti$ ,  $Fe$  призводить до суттєвого покращення кінетики десорбції водороду з отриманої РМС гідридної фази  $MgH_2$ . Не встановлено зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок вказаного легування. Після реактивного помолу в течение 20 ч водородна ємкість механічного сплаву виявилася рівною 5,6% вес., після перших циклів сорбції–десорбції — 5,1% вес.

**Ключевые слова:** кінетика сорбції–десорбції, водородсорбційні властивості, механічний сплав, термічна стійкість, термодесорбційна спектроскопія.

*(Отримано 28 серпня 2017 р.)*

## 1. ВСТУП

Пошук нових матеріалів для металогідридного зберігання водню є однією з актуальних проблем водневої енергетики. Розв'язання фундаментальних задач розробки систем і технологій зберігання молекулярного водню, зокрема зручного і безпечного зберігання водню на борту транспортних засобів, потребує створення нових воднесорбційних матеріалів з застосуванням новітніх способів їх одержання.

Велика кількість досліджень матеріалів для зберігання водню [1–23] спрямована на стопи-поглиначі водню на основі магнію, який оборотно зберігає  $\cong 7,7\%$  ваг. водню. Така сорбційна місткість у поєднанні з низькою вартістю, означає, що магній та стопи на його основі можуть мати переваги у системах для зберігання водню. Проте, циклічна стабільність цих стопів, їх робочі характеристики за м'яких температурних умов далекі від задовільних. Більшість з методів легування призводять до втрати воднесорбційної місткості або до утворення нестабільних у водні сполук та стопів, однак температура розкладу знижується лише незначною мірою. Іншим підходом до зміни робочих умов є синтез або оброблення з

використанням різних методів, які приводять до утворення матеріалів з наноструктурою. Одержані результати вказують на те, що вони мають поліпшені воднесорбційні місткості, поліпшені кінетичні характеристики та циклічну стабільність, роблячи реальною перспективу створення високомістких, високоефективних матеріалів для зберігання водню. Як показує аналіза робіт, ряду дослідників вдалося істотно поліпшити кінетику абсорбції–десорбції водню стопами на основі магнію, в той же час термодинамічна стабільність, температура розкладу їх гідридів все ще залишаються достатньо високими для практичного використання цих матеріалів в якості акумуляторів водню на транспортних засобах.

Як правило, невелика добавка до магнію легувального елемента дозволяє забезпечити в синтезованому стопі-композиті високий вміст гідридної фази  $MgH_2$  і, відповідно, високу (5% ваг.) водневу ємність. Одним із шляхів вирішення проблеми пониження термодинамічної стабільності  $MgH_2$ , який застосовується дослідниками в останні роки [9, 15–19], є використання механічних стопів (МС), що уявляють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу  $Mg(Fe)H_2$ . Експериментальні дослідження вказують на те, що термодинамічна стабільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов одержання [9, 15–19]. Більшість дослідників використовують способи, які уможливають запобігти негативному впливу поверхневого шару оксиду–гідроксиду на процеси дисоціативної хемосорбції і рекомбінації водню і зменшити розмір зерен для скорочення його дифузійних шляхів в твердій матриці. В основному продовжують використовувати процес механічного диспергування в атмосфері інертного газу або водню комерційного  $MgH_2$  або Mg за присутності різного роду каталітичних добавок і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду характеру добавки та режимів механоактиваційного оброблення (МАО). Досліджують також вплив на кінетичні характеристики  $MgH_2$  його витримки на повітрі і залежність вказаного впливу від способу одержання гідриду магнію [20–23].

Метою наших досліджень було встановити ефект зниження температури та покращення кінетики десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного стопу, що одержаний реактивним (при тиску водню в реакторі у 0,1 МПа) механічним помелом в високоенергетичному планетарному млині суміші  $Mg + 5\%$  ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti, завдяки механічному легуванню магнію в процесі його помелу одночасно такими металами як Титан і Ферум та Силіцієм. Ставилася задача встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легувальних елементів і методу одержання МС зниження ентальпії утворення гідридної фази  $MgH_2$  і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу. На зразках МС після їх циклічного гі-

дрування–дегідрування прослідкувати, як змінюється мікроструктура та фазовий стан МС; як змінюється ефект впливу добавок Ti, Si і Fe на термічну стійкість і температуру розкладу гідридної фази  $MgH_2$  в результаті циклічного гідрування з газової фази.

## 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення механічного стопу  $Mg + 5\%$  ваг.  $Si + 5\%$  ваг.  $Fe + 2\%$  ваг. Ti використовували вихідні технічні порошки Mg, Si, Ti, Fe чистотою 99,98%, які мали середній розмір частинок 100, 3, 6, 7, 10 мкм відповідно. Механічне стоплення реактивним помелом суміші порошків  $Mg + 5\%$  ваг.  $Si + 5\%$  ваг.  $Fe + 2\%$  ваг. Ti проводили в кульовому млині фірми «Retch» РМ100 із 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 у 9,0 МПа та температурі у 400°C. Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1.

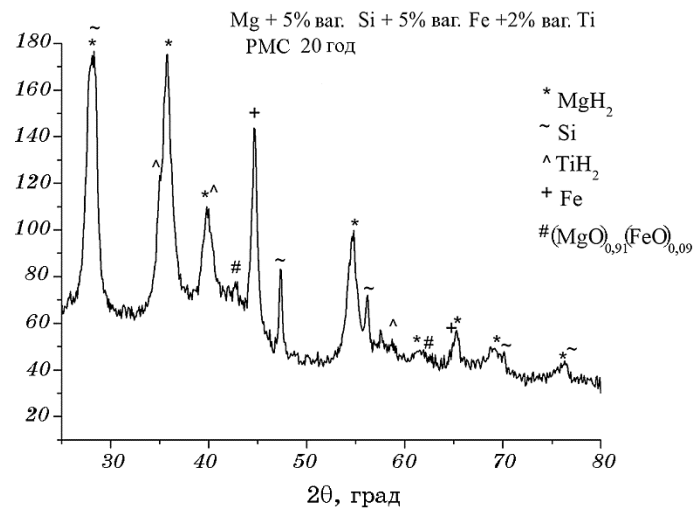
Рентгенофазову аналізу зразка одержаного механічного стопу МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми одержували в мідному випроміненні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точках з кроком сканування у  $0,1^\circ$  і часом витримки в кожній точці спектру від 10 до 20 с.

Для дослідження морфології порошків стопу була застосована сканувальна електронна мікроскопія. Дослідження виконували на сканувальному електронному мікроскопі високої роздільної здатності марки JEOL-JMS-7000M.

## 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### 3.1. Рентгенофазова та мікроструктурна аналізи одержаного механічного стопу-композиту

На рисунку 1 наведено дифрактограму від зразка МС після його синтезу методом реактивного механічного стоплення (РМС). Аналіза одержаної дифракційної картини уможливило зробити висновок, що в результаті РМС одержано композит. Так, на дифракційному спектрі МС (рис. 1) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать гідридній фазі  $MgH_2$  з тетрагональною структурою, фазам кремнію та заліза, а також зареєстровано рефлекси фази  $TiH_2$ , яка утворилася під час помелу вихідної суміші в атмосфері водню, і рефлекси оксиду  $(MgO)_{0,91}(FeO)_{0,09}$  в околі значень подвійного Бреґго-



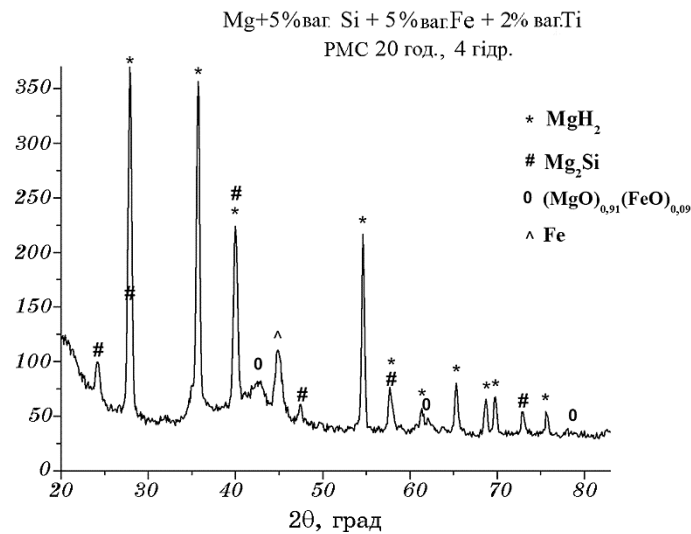
**Рис. 1.** Дифрактограма від зразка механічного стопу після його синтези методом РМС протягом 20 годин.

**Fig. 1.** XRD pattern for the mechanical alloy after 20 h of RMA-synthesis.

вого кута 42,79° та 62,12°. Дифракційні лінії всіх фаз механічного стопу-композиту помітно розширені, що є наслідком суттєвого механічного диспергування під час синтезу та накопичення великої кількості дефектів і спотворень кристалічної ґратниці. Визначені повнопрофільною Рітвельдовою методом параметри кристалічної ґратниці гідридної фази MgH<sub>2</sub> одержаного композиту і об'єм її елементарної комірки виявилися рівними:  $a = 4,5148 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,0430 \text{ \AA}$ ,  $V = 62,025 \text{ \AA}^3$ .

Існування впливу циклічного гідрування–дегідрування на фазовий склад МС перевіряли на зразку, який було прогідровано в 4-му циклі. З дифрактограми від цього зразка, яка представлена на рис. 2, видно, що в результаті перших 4 циклів дегідрування–гідрування відбулися зміни у фазовому складі цього механічного стопу-композиту: замість фази кремнію з'явилася фаза Mg<sub>2</sub>Si. Присутні на дифракційному спектрі рефлекси, які належать гідридним фазам MgH<sub>2</sub> та TiH<sub>2</sub>, оксиду (MgO)<sub>0,91</sub>(FeO)<sub>0,09</sub> і залізу.

Морфологія порошоків механічного стопу після 20-годинного помелу представлена на рис. 3. Добре видно, що після механічного диспергування порошки являють собою агломерати мікронних розмірів — від 0,1 до 3 мкм (рис. 3, а). Виходячи з одержаних нами експериментальних даних, середній розмір частинок, які в свою чергу складаються з нанозерен (середній розмір котрих дорівнює 9–12 нм), у МС складає 0,4 мкм. Слід відмітити, що після неодноразового гідрування–дегідрування із газової фази порошоків МС, як показали



**Рис. 2.** Дифрактограма від зразка механічного стопу після його гідрування з газової фази в 4-му циклі.

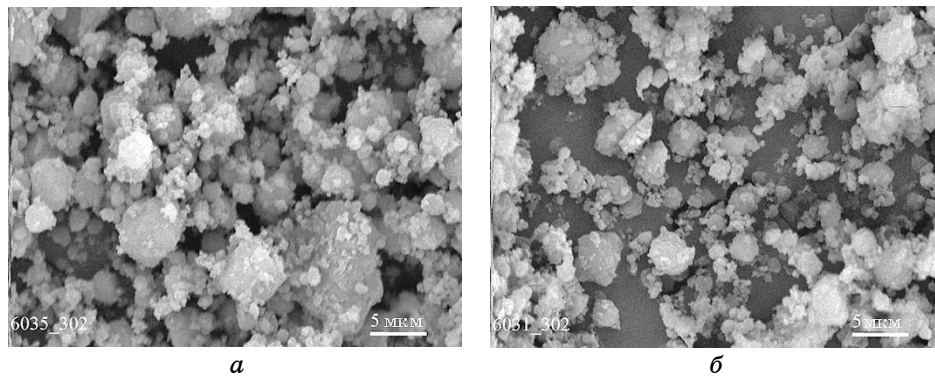
**Fig. 2.** XRD pattern for the mechanical alloy after hydrogenation from gaseous phase at the 4-th cycle.

дослідження їх мікроструктури, середній розмір частинок порошків зменшується (рис. 3, б), а середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання–охолодження збільшується до 60–80 нм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазової аналізи. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразка МС до та після циклювання, спостерігаємо в останньому випадку їхнє помітне звуження (рис. 1 і 2).

### 3.2. Дослідження процесу гідрування–дегідрування одержаного МС, його воднесорбційних властивостей та термічної стійкості

Дослідження впливу легувальних елементів Si, Ti, Fe на воднесорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  одержаного методом РМС механічного стопу (Mg + 5% ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti) проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці, оригінальна конструкція якої уможливорює одержувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично-ізобаричною методою, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню зі зразка, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску.

Ізобаричну криву десорбції водню зі зразка МС, яку одержано при першому його нагріванні після синтезу, наведено на рис. 4. Ма-

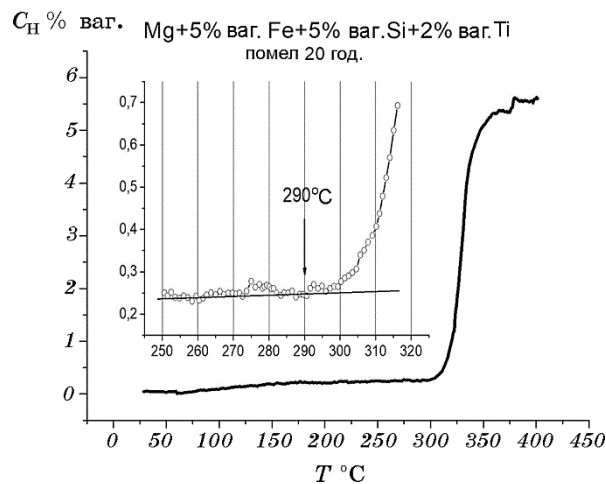


**Рис. 3.** Мікроструктура механічного стопу: після синтезу методом РМС протягом 20 год. (а) та після 4 циклів гідрування з газової фази (б).

**Fig. 3.** SEM images of the mechanical alloy: after RMA-synthesis during 20 h (a) and after hydrogenation from gaseous phase at the 4-th cycle (b).

са зразка складала 0,15 г, 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 стопу-композиту, одержаного РМС, складає 290°C, а інтенсивне виділення водню починається за температури 310°C, досягаючи максимальної швидкості за температури 330°C. Визначена з наведеної кривої десорбції воднева місткість дорівнює 5,6% ваг.

Після одержання кривої першої десорбції водню зі зразка МС останній з реактору не виймався, за температури у 400°C напускався в реактор водень до тиску у 9,0 МПа і при охолодженні зразка разом з піччю здійснювалося його перше пряме гідрування з газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$ , що утворилася після вказаного першого прямого гідрування МС з газової фази 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 з гідридної фази  $MgH_2$  механічного стопу дорівнює 313°C. Інтенсивне виділення водню відбувається за температури у 320°C, а максимальній швидкості виділення водню відповідає температура у 340°C. В порівнянні з попереднім випадком можна констатувати незначне підвищення температури початку десорбції водню (з 290 до 313°C), яке може бути обумовлене, на наш погляд, появою фази  $Mg_2Si$  в складі МС після його гідрування з газової фази і відсутністю чистого кремнію, якому притаманний ефект дестабілізації  $MgH_2$  і який сприяє зниженню температури розкладу останнього. В той же час слід відзначити, що гідрування МС з газової фази, не дивлячись на інші умови (тем-



**Рис. 4.** Ізобара десорбції водню зі зразка МС, одержана при першому його нагріванні після синтезу методом РМС.

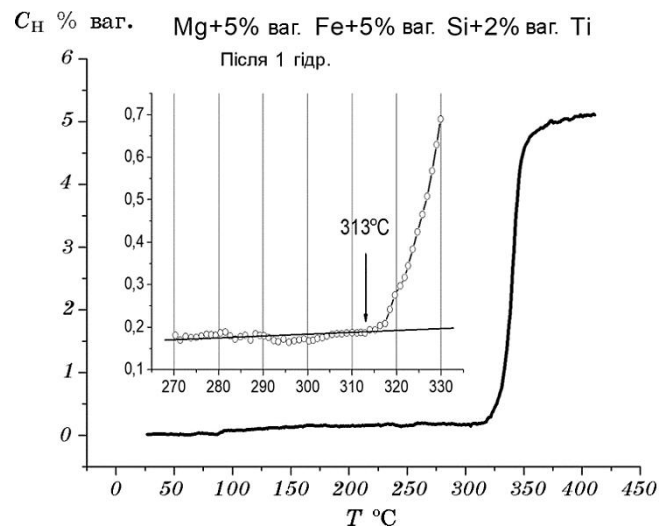
**Fig. 4.** Isobar of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of the mechanical alloys after RMA-synthesis.

пература, тиск водню), не привело до істотних змін характеру кривої десорбції, наведеної на рис. 5, та її положення на шкалі температур, що може свідчити про оборотність процесу гідрування–дегідрування одержаного механічного ступу.

Криву десорбції водню гідридної фази  $MgH_2$  механічного ступу після його 10-го гідрування з газової фази наведено на рис. 6. Ця крива за своїм характером практично не відрізняється від приведеної на рис. 5 кривої, яка одержана після 1-го гідрування МС з газової фази, що уможливило зробити висновок про відсутність помітної деградації воднесорбційних властивостей МС і його основних характеристик після перших циклів сорбції–десорбції водню. Воднева місткість  $C_H$  механічного ступу, яка була визначена з приведеної на рис. 6 кривої, одержаної після 10-го гідрування з газової фази, виявилася рівною 5,1% ваг. Таке саме значення водневої місткості спостерігали і після 1-го гідрування з газової фази. Відмітимо, що це значення водневої місткості (5,1% ваг.) не є максимальним, якого можна досягти при збільшенні часу гідрування із газової фази.

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 у 0,1 МПа одержано ізобару десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  (без додавання легувальних елементів Si, Ti та Fe), причому тим же методом РМС і в тих же умовах, що і МС (Mg + 5% ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti). Ця





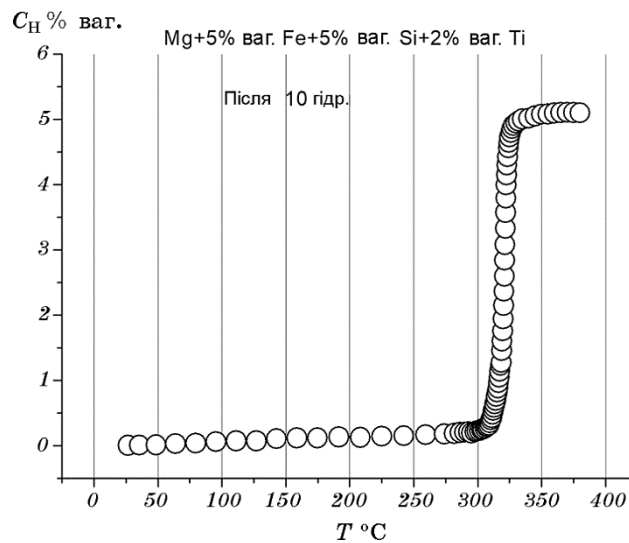
**Рис. 5.** Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного стопу після його 1-го гідрування з газової фази.

**Fig. 5.** Isotherm of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of the mechanical alloys after its first hydrogenation from the gaseous phase.

крива десорбції водню наведена на рис. 7. Зіставлення кривих десорбції на рис. 4 і 7 уможливило зробити висновок, що додавання до магнію Si, Ti, Fe практично не призводить до зниження термічної стійкості одержаної РМС гідридної фази  $MgH_2$  і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню. Ми не спостерігали також і зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  механічного стопу ( $288^\circ\text{C}$ ) при тиску водню у 0,1 МПа, яке свідчило би 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 одержання  $MgH_2$  не відбувається утворення твердого розчину в магнії Si, Ti, Fe, гідрид якого  $Mg(\text{Si}, \text{Ti}, \text{Fe})H_2$  за теоретичною прогнозою має мати істотно нижчу ентальпію утворення за ентальпію утворення  $MgH_2$ , а відтак і більш низькі термодинамічну стабільність і температуру розкладу.

Свідченням того, що в умовах синтезу МС методом РМС, принаймні, гідрид  $Mg(\text{Si}, \text{Ti}, \text{Fe})H_2$  практично не утворився або утворився в дуже незначній кількості, може бути, як показала рентгенофазова аналіза, присутність у складі одержаного МС такої фази як  $TiH_2$ , помітної кількості фази чистого Si та фази чистого Fe (на утворення яких пішла значна кількість доданих до магнію Si, Ti,



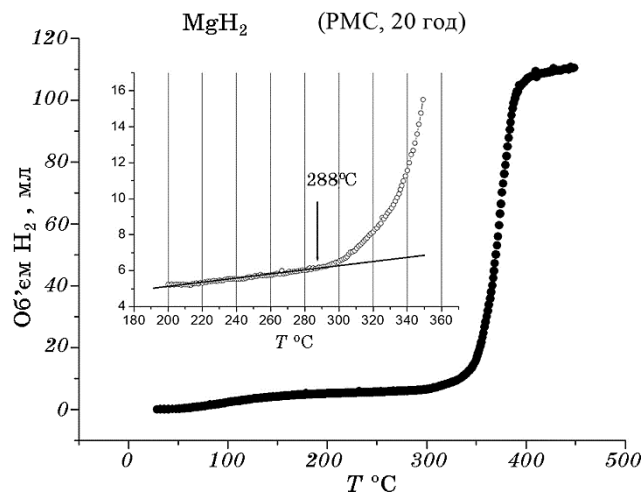
**Рис. 6.** Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  механічного стопу після його 10-го гідрування з газової фази.

**Fig. 6.** Isobar of hydrogen desorption from the  $\text{MgH}_2$  hydride phase of the mechanical alloys after its 10-th hydrogenation from the gaseous phase.

Fe), а також відсутність очікуваного зменшення об'єму елементарної комірки ( $V = 62,025 \text{ \AA}^3$ ) гідридної фази  $\text{MgH}_2$  в порівнянні з таким для гідридної фази  $\text{MgH}_2$  без легувальних елементів Si, Ti, Fe ( $V = 61,707 \text{ \AA}^3$ ). Так, утворення твердого розчину  $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Fe})\text{H}_2$ , як показали наші попередні дослідження, супроводжувалось істотним зменшенням  $V$  до значення  $61,278 \text{ \AA}^3$  [9, 10].

### 3.3. Дослідження кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази $\text{MgH}_2$ механічного стопу Mg з Si, Ti, Fe

Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  МС (Mg + 5% ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti) після його гідрування із газової фази (400°C, тиск водню в реакторі — 9,0 МПа, охолодження зразка з піччю) досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі у 0,1 МПа і за температур у 310°C та 330°C. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 8. Як видно з приведених кривих десорбції, час виділення половини  $\tau_{1/2}$  і всього водню  $\tau_{\text{п}}$  за температури 310°C дорівнює 24 і 48 хв. відповідно, за температури у 330°C — 12 і 28 хв. Якщо порівняти наведені на рис. 8 криві з наведеною на рис. 9 кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  (без легувальних елементів Si, Ti, Fe), яку одержано тією самою методою РМС і за тих самих умов, що і гідридна фаза  $\text{MgH}_2$  механічного стопу МС



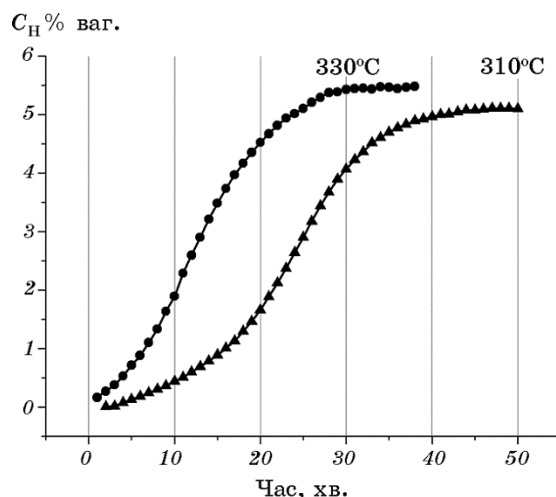
**Рис. 7.** Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  (без легувальних елементів Si, Ti, Fe), одержаної методом РМС.

**Fig. 7.** Isotherm of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase (without dopants Si, Ti, Fe) after RMA-synthesis.

(Mg + 5% ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti), то можна помітити істотну різницю в часі, який виявився необхідним для виділення половини і всього водню в обох випадках його десорбції за температури у  $330^\circ C$  — 12 і 28 хв. у випадку гідридної фази  $MgH_2$  механічного ступу МС та 30 і 80 хв. у випадку гідридної фази  $MgH_2$  без легувальних елементів.

Проведене порівняння вказує на те, що додавання до магнію Si, Ti, Fe суттєво покращує кінетику процесу десорбції водню з одержаної реактивним помелом гідридної фази  $MgH_2$  у складі механічного ступу-композиту, проте можна констатувати відсутність сумарного впливу вказаних легувальних елементів на термодинамічну стабільність цієї гідридної фази, так як в проведених нами експериментах не зафіксовано зниження рівноважної температури розкладу  $MgH_2$  при тиску водню в реакторі у 0,1 МПа. Результати проведеного дослідження методом ТДС впливу легувальних елементів Si, Ti, Fe на воднесорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  одержаного методом РМС механічного ступу уможливають зрозуміти, яку роль відіграє кожний з легувальних елементів в зниженні температури та поліпшенні кінетики розкладу гідридної фази  $MgH_2$  одержаного механічного ступу-композиту.

В даному дослідженні, вибираючи в якості легувальних елементів Силіцій, Титан і Ферум, ми виходили з того, що Силіцій за даними [12–14] володіє істотним дестабілізуювальним ефектом і може



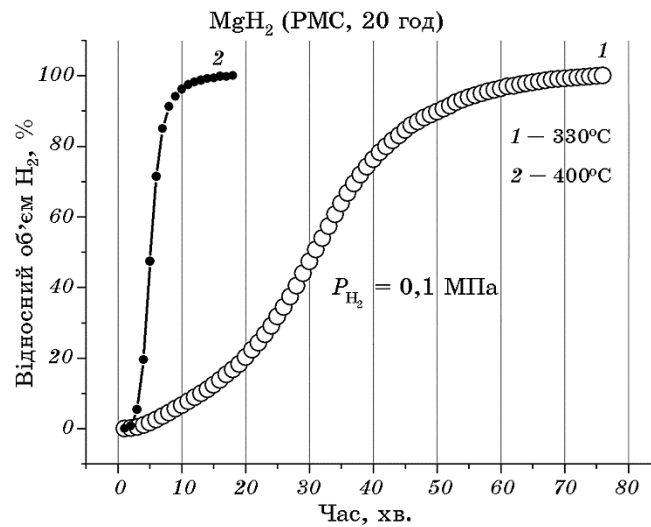
**Рис. 8.** Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС при постійному тиску водню 0,1 МПа за температур 310°C та 330°C.

**Fig. 8.** Kinetic curves of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of the MA at constant hydrogen pressure of 0.1 MPa and temperatures of 310°C and 330°C.

сприяти зниженню температури початку розкладу гідридної фази  $MgH_2$ . При виборі титану та заліза ми виходили з того, що ці перехідні метали мають, як відомо [5, 6], каталітичні властивості і можуть, виконуючи роль диспергаторів в процесі реактивної механічної синтези, істотно поліпшити кінетику гідрування магнію, а також, згідно з теоретичною прогнозою [2], істотно 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? Описані дослідження процесу десорбції водню зі зразка стопу  $Mg + 5\%$  ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti при тиску водню в реакторі 0,1 МПа засвідчили, що додавання до магнію Si, Ti, Fe не призводить до зниження термодинамічної стабільності і температури розкладу одержаної РМС гідридної фази  $MgH_2$ . Причиною такого становища може бути той факт, що в умовах синтезу МС методом реактивного механічного стоплення не відбувається утворення твердого розчину Fe і Ti в магнії, необхідного для зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$ . Очікуваний вплив Si на температуру розкладу гідридної фази  $MgH_2$  МС виявився досить малим, щоб його зафіксувати в умовах нашого експерименту, очевидно, через малу концентрацію кремнію в стопі (5% ваг.), а також через достатньо повільну кінетику процесу десорбції водню з МС за температур нижче 300°C.

В поліпшенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази



**Рис. 9.** Кінетичні криві десорбції водню за температур 330°C та 400°C з гідридної фази  $MgH_2$  без легувальних елементів.

**Fig. 9.** Kinetic curves of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase without dopants at temperatures of 330°C and 400°C.

$MgH_2$  MC головну роль зіграли Fe і Ti, які, маючи високі каталітичні властивості, сприяли рекомбінації водню на поверхні частинок, що їх містили, і, як наслідок, зниженню термічної стійкості гідридної фази. Роль же кремнію у вказаному поліпшенні кінетики процесу десорбції водню, на наш погляд, є незначною.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. Методом реактивного механічного стоплення (PMS) синтезовано механічний стоп MC ( $Mg + 5\%$  ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti); з застосуванням термодесорбційної спектроскопії при тиску водню 0,1 МПа досліджено воднесорбційні характеристики, термічну стійкість та кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  одержаного MC як зразу після його синтезу, так і після перших циклів гідрування–дегідрування з газової фази.

2. З аналізу одержаних кривих десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного стопу встановлено, що в результаті реактивного помелу суміші  $Mg + 5\%$  ваг. Si + 5% ваг. Fe + 2% ваг. Ti протягом 20 годин досягнуто водневої місткості 5,6% ваг., а як після 1-го, так і після 10-го циклу гідрування–дегідрування воднева ємність MC складала 5,1% ваг. Помітної деградації воднесорбційних властивостей в результаті перших 10 циклів гідрування–дегідрування MC не

встановлено. Температура початку десорбції водню з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  РС після її утворення методом РС виявилася рівною  $290^\circ\text{C}$ , а після прямого гідрування із газової фази —  $313^\circ\text{C}$ .

3. Встановлено, що додавання до магнію Si, Ti, Fe призводить до покращення кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $\text{MgH}_2$  механічного стопу, про що свідчить скорочення часу виділення всього водню (при його тиску в реакторі у  $0,1$  МПа) більше ніж у  $2,5$  рази. Вказане покращення кінетики відбувається головним чином завдяки легувальним елементам Fe і Ti, їхнім хорошим каталітичним властивостям і впливу на хемічний стан поверхні частинок гідридної фази  $\text{MgH}_2$ , а внесок Si у вказане покращення є незначним.

4. Відсутність очікуваного впливу добавок Fe і Ti на термодинамічну стабільність утвореної методом РС гідридної фази  $\text{MgH}_2$  обумовлена тим, що в умовах вибраного нами способу одержання  $\text{MgH}_2$  не відбувається, як свідчить рентгеноструктурна аналіза, очікуваного утворення гідриду твердого розчину Феруму і Титану в магнії  $\text{Mg}(\text{Fe}, \text{Ti})\text{H}_2$ .

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, *Appl. Phys., A*, **72**:187 (2001).
2. C. Shang, M. Bououdina, and Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, **29**: 73 (2004).
3. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.*, **465**: 177 (2008).
4. S. Doppi, T. Spassov, G. Barkhordarian, M. Dorngeim, T. Klassen, S. Surinach, and M. Baro, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 27 (2005).
5. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *J. Alloys Compd.*, **464**: 212 (2008).
6. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (NATO Science for Peace and Security Programme)* (Dordrecht: Springer: 2008), p. 429.
7. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, and Yu. M. Solonin, *J. Mater. Sci.*, **51**, No. 4: 457 (2016).
8. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, and A. Yu. Koval, *Vidnovlyuvana Energetika*, **3**: 5 (2015) (in Ukrainian).
9. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Y. Khyzhun, and A. Yu. Koval, *Materials Chemistry and Physics*, **162**: 408 (2015).
10. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Yu. M. Solonin, *Hydrogen in the Alternative Power Industry and Novel Technologies*, **1**: 136 (2015) (in Ukrainian).
11. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, and O. Y. Khyzhun, *Powder Metallurgy & Metal Ceramics*, **55**, No. 7: 477 (2016).
12. M. Polanski and J. Bystrzycki, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 7692 (2009).
13. A.-L. Chaudhary, M. Paskevicius, D. Sheppard, and C. Buckley, *J. Alloys Compd.*, **623**:109 (2015).
14. M. Shimada, H. Tamaki, E. Higuchi, and H. Inoue, *J. Mater. Chemical Eng.*, **2**,

- No. 3: 64 (2014).
15. M. Tanniru, D. Slattery, and F. Ebrahimi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**: 3555 (2010).
  16. C. Zhou, Zh. Z. Fang, J. Lu, X. Luo, Ch. Ren, P. Fan, Ya. Ren, and X. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, **118**: 11526 (2014).
  17. F. Luo, H. Wang, L. Ouyang, M. Zeng, J. Liu, and M. Zhu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**: 10912 (2013).
  18. L. Ouyang, Z. Cao, H. Wang, J. Liu, D. Sun, Q. Zhang, and M. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **586**: 113 (2014).
  19. Z. Cao, L. Ouyang, Y. Wu, H. Wang, J. Liu, F. Fang, D. Sun, Q. Zhang, and M. Zhu, *J. Alloys Compd.*, **623**: 354 (2015).
  20. Z. Min, L. Yanshan, L. Ouyang, and H. Wang, *Materials*, **6**: 4654 (2013).
  21. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, O. Y. Khyzhun, and Yu. M. Solonin, *J. Current Physical Chemistry*, **4**, No. 1: 106 (2014).
  22. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Yu. M. Solonin, *Vidnovlyuvana Energetika*, No. 1: 14 (2015) (in Ukrainian).
  23. V. D. Dobrovolsky, O. Y. Khyzhun, A. K. Sinelnichenko, O. G. Ershova, and Yu. M. Solonin, *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **215**: 28 (2017).