ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 16, № 3 (2015) С. 576-585

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 16, № 3 (2015) P. 576-585

DOI: 10.15330/pcss.16.3.576-585

УДК 544.522:541.138:621

ISSN 1729-4428

О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, А.Ю. Коваль

Вплив домішок Al та Fe на термодинамічну стабільність та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh@ipms.kiev.ua

Досліджено роль комплексного легування Al,Fe у зниженні температури та покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH_2, отриманого методом реактивного механічного сплавлення (РМС). Реактивним помелом суміші порошку магнію з домішкою 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe на протязі 10 годин при тиску водню 1,2 МПа синтезовано механічний сплав (МС) і показано, що за даних умов синтезу утворюється гідрид твердого розчину Al і Fe в магії $Mg(Al,Fe)H_2$ з пониженою в порівнянні з MgH_2 (без легуючих елементів) термодинамічною стабільністю і, як наслідок, пониженою температурою початку його розкладу (250 ^{0}C при тиску водню 0,1 МПа). Після перших циклів дегідрування-гідрування з газової фази отриманого МС встановлений методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії ефект зниження температури початку десорбції водню з 315 ^{0}C (для нелеговоної фази MgH_2) до 250 ^{0}C більше не спостерігався. Додавання до магнію Al разом з Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву.

Ключові слова: гідридна фаза, термічна стійкість, кінетика, термодесорбційна спектроскопія.

Стаття поступила до редакції 03.04.2015; прийнята до друку 15.06.2015.

Вступ

Гідрид магнію все ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріала-аккумулятора водню для автомобільної промисловості із-за трудності усунення двох істотних недоліків: високої температури (300 ^{0}C при 0,1 МПа H_2) та повільної кінетики його дисоціації. Усунення цих недоліків сьогодні складає проблему. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу надо досягти збільшення швидкості розкладу (швидкої кінетики) при збереженні високої водневої ємності та цикличної стійкості гідридної фази MgH_2 отримуваних механічних сплавів-композитів, тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик. Складну задачу формування у MgH_2 зразу декількох характеристик частіше всього намагаються вирішити шляхом механічного диспергування комерційного MgH_2 в присутності різного роду каталітичних добавок (перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалиічних сполук, а також добавок неперехідних металів Al, Cu, Zn, In, Sn, графіта та інш.) або шляхом помелу порошку металічного Mg з вказаними добавками в атмосфері водню (тобто реактивним помелом) або в атмосфері інертного газу з наступним його прямим гідруванням із газової фази [1-31].

Один із шляхів зниження термодинамічної стабільності MgH_2, який розглядається дослідниками в останні роки [32-38], це використання механічних сплавів, що уявляють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення/розкладу $Mg(Me)H_2$. Згідно з теоретичним прогнозом [4], гідрид твердого розчину Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb в Mg повинен мати більш низьку ентальпію утворення і розкладатись при більш низькій температурі в порівнянні з чистим MgH_2. Експериментальні дослідження вказують, що термодинамічна стбільність такого гідриду твердого розчину залежить від способу і умов його отримання [32-36]. В [35] розклад гідридної фази $Mg(In)H_2$ механічного сплаву, отриманого високоенергетичним помелом порошку MgH_2 з 10 % ат. In в атмосфері водню при тиску 15 МПа, починається при 262,3 ^{0}C при тиску водню в реакторі 0,1 МПа. В той же час, як виходить з аналізу P-C-T кривих [35], гідрид твердого розчину Al в Mg, отриманий помелом суміші 90 % ат. MgH_2 + 10 % ат. Al в атмосфері водню при тиску 15 МПа, вказаного ефекту

дестабілізації гідридної фази $Mg(Al)H_2$ при дегідруванні не виявив. Причина відсутності ефекту зниження термодинамічної стабільності $Mg(Al)H_2$ в [35] не з'ясована. Автори [19, 20] повідомляють про спостереження ефекту зниження температури розкладу MgH_2 з 288 до 210 ^{0}C за рахунок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti(Mn) в процесі синтезу. Однак вказані знижені температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів методом (РМС) авторами [19, 20] визначені з термографічних (ТГ) та DSK-кривих, що отримували шляхом нагрівання механічних сплавів (МС) в атмосфері аргону, а не водню. Не ясно – чи можна їх вважати температурами розкладу MgH_2, що відповідають рівноважному тиску водню 0,1 МПа, і чи буде мати місце вказаний факт зниження температури розкладу гідридної фази MgH_2 з 288 до 210 ^{0}C при тиску водню в реакторі 0,1 МПа (за даними [39] температура 288 ^{0}C відповідає рівноважному тиску водню 0,1 МПа).

Задачею даного дослідження було отримати механічний сплав складу Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe методом РМС, дослідити при тиску водню в реакторі 0,1 МПа процеси десорбції водню з його гідридної фази MgH_2 (як зразу після механосинтезу, так і після перших циклів гідрування-дегідрування) і встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH_2 і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу при тиску водню 1 бар, а також покращення кінетики вищевказаного процесу десорбції водню.

Вибір Al в якості легуючого елементу був обумовлений тим, що цей елемент, маючи менший ніж у Mg атомний радіус (r_{Al} = 1,43 Å, r_{Mg} = 1,6 Å) і ентальпію утворення його гідриду AlH_3 (36 kJ/mol) в порівнянні з ентальпією гідриду MgH_2 (74 kJ/mol), може сприяти зменшенню останньої (при легуванні Mg і утворенні твердого розчину Al в Mg [4,33]) і, як наслідок, зниженню температури розкладу гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів-композитів. Вибираючи Fe ми виходили з того, що цей перехідний метал володіє, як відомо, каталітичними властивостями і в процесі реактивного механічного синтезу, виконуючи роль диспергатора, може суттєво покращити кінетику гідрування Mg, а також згідно з теоретичним прогнозом [4] суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу гідридної фази MgH_2.

I. Методи досліджень

Для виготовлення механічного сплаву-композиту Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe використовували вихідні технічні порошки Mg, Al, Fe чистотою 99,98 %, які мали розмір частинок 100; 100; 10 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг.Fe (в наступному механічний сплав МС1) проводили в кульовому млині фірми "Retch" із сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,2 МПа, швидкість обертання 450 об./хв., час помелу 10 год.). Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1. Для порівняння в тому ж кульовому млині і в тих же умовах помелу порошку металічного магнію в атмосфері водню отримано гідридну фазу MgH_2 без легуючих елементів (в наступному механічний сплав МС2), а також механічний сплав - композит Mg + 10 % ваг. Fe (в наступному механічний сплав МС3).

Рентгенофазовий аналіз зразків отриманих механічних сплавів виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З'йомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування 0,1^0 і часом витримки в кожній точці спектру від 10 до 20 с. Зміну розміру частинок порошків МС після десятигодинного РМС оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошків методом БЕТ. Мікроструктуру порошку отриманого механічного сплаву МС1 досліджували методом скануючої электронної мікроскопії на установці Super Probe–733. Методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютерізованій установці проводили дослідження впливу легуючих елементів на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість, кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманого МС. Установка дозволяє отримувати ізобари десорбції-ресорбції водню при різних постійних тисках водню в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа, проводити гідрування-дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до 1200 ^{0}C.

II. Результати та їх обговорення

На рисунку 1 a, b, c приведено дифрактограми відповідно від зразків механічних сплавів МС1, МС2 і МС3 після їх синтезу методом РМС. Аналіз отриманої дифракційної картини від зразку МС1дозволяє зробити висновок, що в результаті реактивного механічного сплавлення отримано композит, в складі якого виявлено нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідної суміші порошків. Так, на дифракційному спектрі МС1 (рис. 1, a) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать металічному магнію та його гідридній фазі MgH_2 з тетрагональною структурою, а також рефлекси металічного заліза і сполуки $MgAl_2$. З приведеної на рис. 1,b дифрактограми видно, що отриманий методом РМС механічний сплав МС2 виявився композитом, в складі якого окрім основної гідридної фази MgH_2 присутня також фаза металічного Mg. Аналіз дифрактограми від зразку МС3 (рис. 1, c) засвідчив, що в складі цього сплава-композита окрім гідридної фази MgH_2 присутня невелика кількість фаз γ - MgH_2, Mg_2FeH_6, MgO, а також можна спостерігати рефлекси металічного

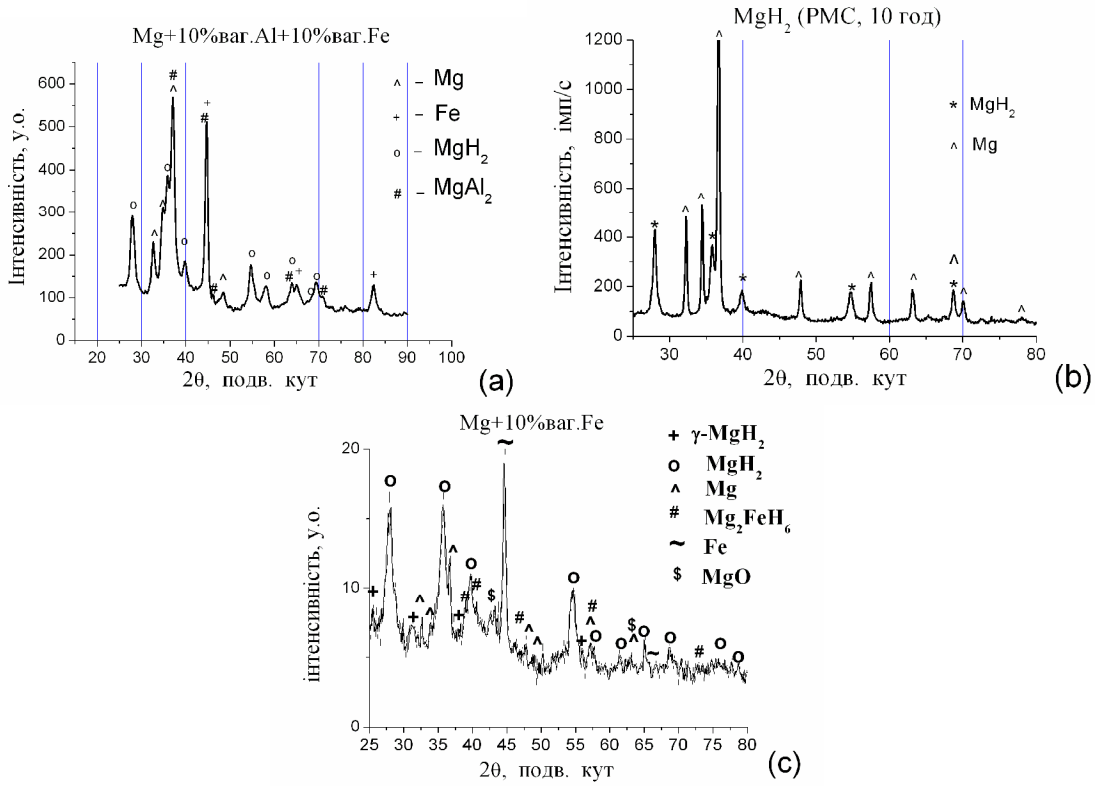

Рис. 1. Дифрактограми від отриманих методом РМС зразків механічних сплавів: (a) - МС1, (b) –МС2, (c) – МС3.

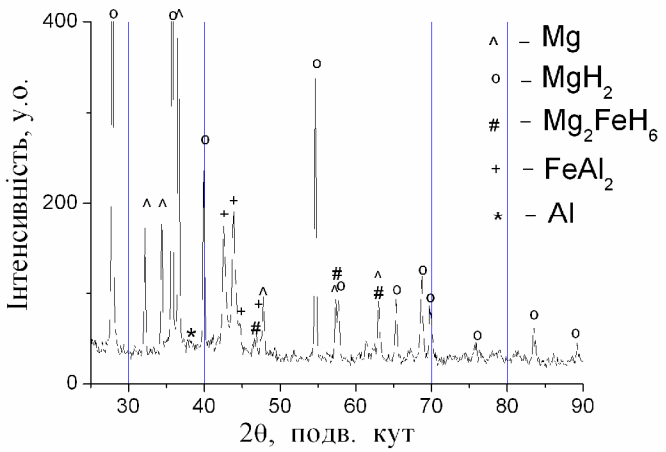

Рис. 2. Дифрактограма від зразку механічного сплаву МС1 після його гідрування в 5-му циклі.

заліза. В обох випадках механічних сплавів - композитів МС1 та МС2 повнопрофільним методом Рітвельда з використанням програми Powder Cell 2.4 визначені параметри кристалічних граток та об'єм V їх елементарних комірок як для гідридної фази β-MgH_2, так і для фази металічного Mg. У випадку МС1отримали відповідно: a = 4,5120 Å; c = 3,0100 Å; V = 61,278 $Å^3$ і a = 3,1750 Å; c = 5,1676 Å; V = 45,114 $Å^3$, у випадку МС2 відповідно: a = 4,5160 Å; c = 3,0240 Å; V = 61,672 $Å^3$ і a = 3,2088 Å; c = 5,2077 Å; V = 46,437 $Å^3$.

Існування впливу циклічного гідрування-дегідрування на фазовий склад МС1 перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразку, яка приведена на рис. 2, видно, що в результаті перших 5 циклів дегідрування-гідрування відбулися зміни у фазовому складі цього механічного сплаву-композиту: замість фази $MgA1_2$ з'явилась фаза $FeAl_2$, а також дві нові фази - Mg_2FeH_6 і металічний Al. Присутні на дифракційному спектрі лінії гідридної фази β-MgH_2 та фази металічного Mg виявились більш вузькими, менш розмитими, параметри кристалічних граток та об'єм елементарних комірок цих фаз виявились рівними відповідно: a = 4,5100 Å; c =3,0320 Å; V =61,671 $Å^3$ і a =3,2099 Å; c = 5,2125 Å; V= 46,512 Å.

Мікроструктуру отриманого МС1 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на установці Super Prob – 733. Морфологія порошку МС1 після 10-годинного реактивного помелу в

атмосфері водню представлена на рис. 3. Добре видно, що після механічного диспергування порошок уявляє собою агломерати мікронних розмірів (від 1 до 8 мкм). Виходячи з отриманих нами експериментальних даних для питомої поверхні, середній розмір часток у МС1 складає 0,6 мкм. Дослідження мікроструктури і морфології МС1 після його неодноразового гідрування-дегідрування з

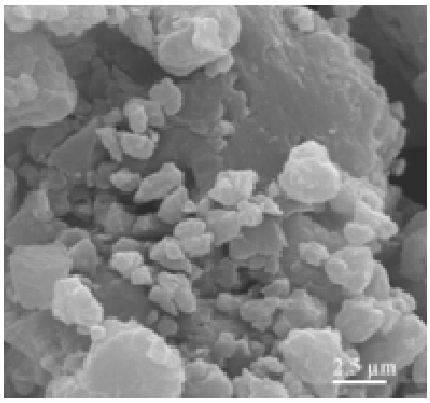

Рис. 3. Мікроструктура МС1 після синтезу методом РМС.

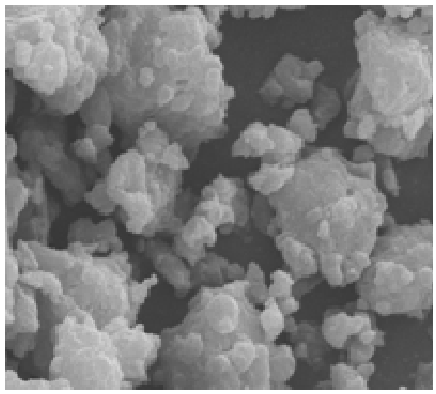

Рис. 4. Мікроструктура МС1 після 5 циклів гідрування з газової фази.

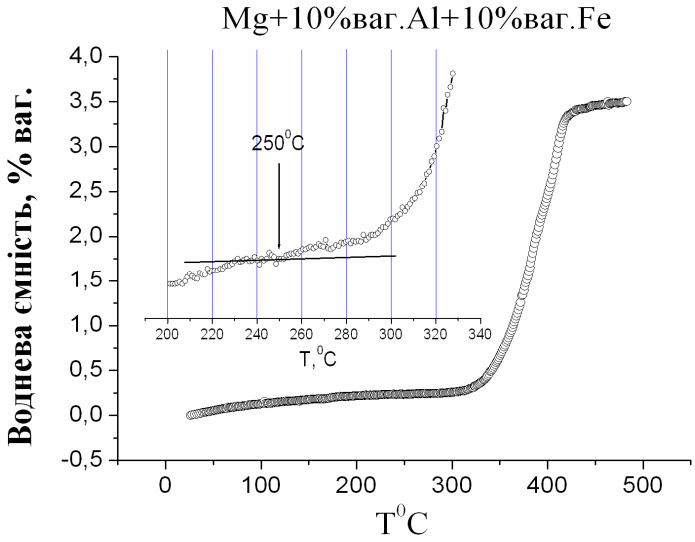

Рис. 5. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1.

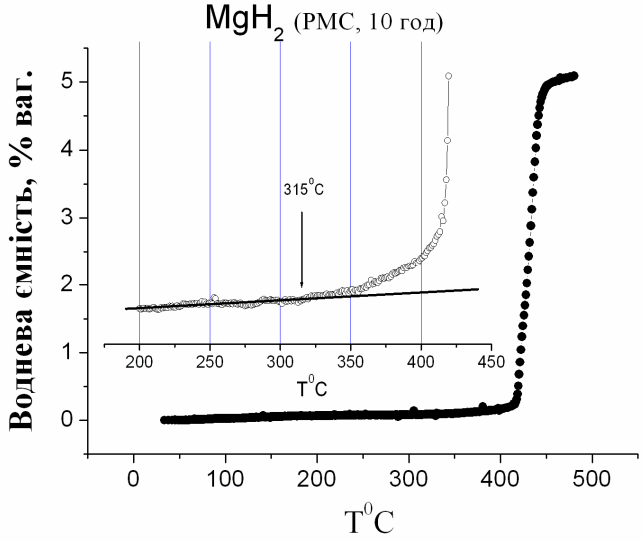

Рис. 6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2 (без легуючих елементів) при тиску водню в реакторі 0,1МПа.

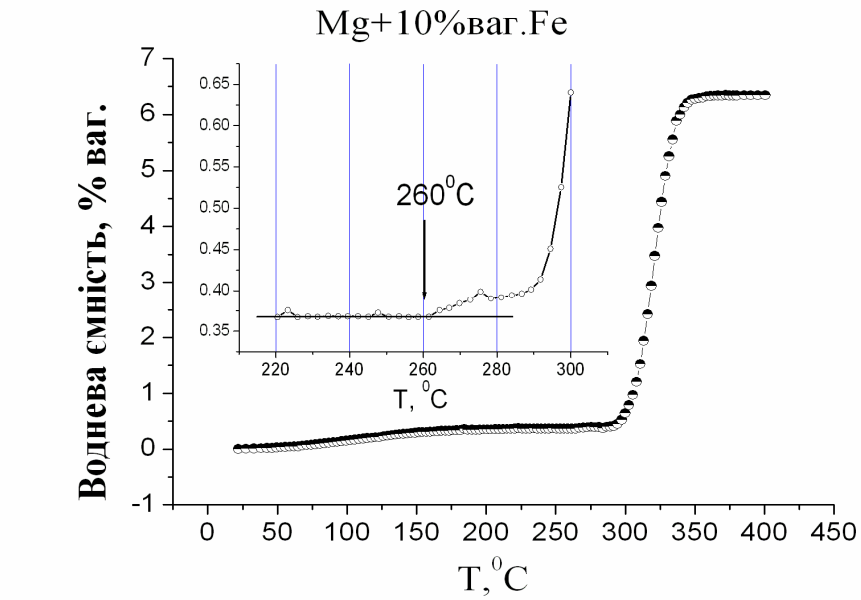

Рис. 7. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3 при першому нагріванні після синтезу (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

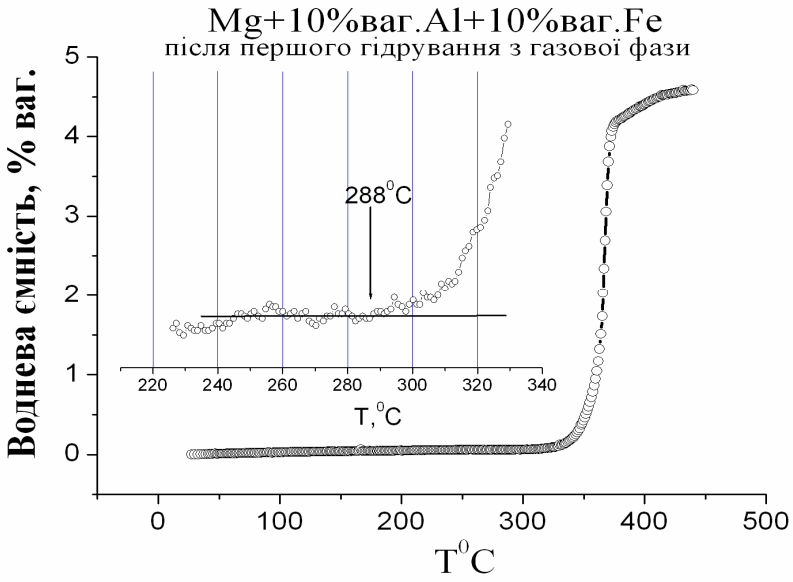

Рис. 8. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

газової фази (рис. 4) показали, що в результаті циклювання середній розмір зерна порошку збільшується. Так, за даними питомої поверхні після 5 циклів гідрування МС1 він становить близько 0,8 мкм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразку МС1 до та після циклювання (рис. 1,а і рис. 2), спостерігаєм в останьому випадку їх помітне звуження.

Ізобара десорбції водню із зразку МС1 (Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe) при першому його нагріванні після синтезу приведена на рис. 5. Маса зразку складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв. Тиск водню в реакторі 0,1 МПа. Як видно з приведеної на рис. 5 кривої, виділення водню з цього механічного сплаву починається при температурі 250 ^{0}C. При температурі 290 ^{0}C швидкість виділення водню помітно збільшується і при температурі 385 ^{0}C досягає максимальної величини.

Для порівняння на рис. 6 і рис. 7 приведено криві десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2 (без додавання легуючих елементів) і механічного сплаву МС3 (Mg + 10 % ваг.Fe) відповідно. З наведених на вказаних рисунках кривих видно, що виділення водню з механічного сплаву МС2 починається при температурі 315 ^{0}C, а з МС3 – 260 ^{0}C. Максимальній швидкості десорбції водню з МС2 відповідає температура 420 ^{0}C, а з МС3 – 320 ^{0}C. Всі вищевказані температури у випадку всіх МС були виміряні при тиску водню в реакторі 0,1

Таблиця 1

Значення водневої ємності та температури початку першої після синтезу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів, отриманих РМС на протязі 10 годин помелу

	Механічний сплав	С % мас.	$T_{десорбції}$
1.	Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Fe (МС1)	3,5	250 ^{0}C
2.	Mg (МС2)	5,1	315 ^{0}C
3.	Mg + 10% ваг. Fe (МС3)	6,3	260 ^{0}C

МПа і зведені в таблицю 1.

Порівняння кривих, представлених на рис. 5 і 6, вказує на те, що додавання до магнію 10 % ваг. Al +10 % ваг. Fe при застосуванні методу РМС для отримання гідридної фази MgH_2 приводить до зниження температури початку десорбції водню з неї при першому нагріванні зразку після синтезу на 65 градусів. Таке зниження температури десорбції вказує на зниження термодинамічної стабільності MgH_2 (так як температура 250 ^{0}C нижче за температуру 288^{0}C, яка згідно [39] відповідає рівноважному тиску водню 0,1 МПа). Вказане зниження температури слід віднести, на наш погляд, за рахунок утворення в процесі механічного синтезу гідриду твердого розчину Fe та Al в магнії $Mg(Fe,Al)H_2$, який згідно з теоретичним прогнозом[4] повинен володіти більш низькою термодинамічною стабільністю, ніж дигідрид магнію MgH_2. Про утворення в процесі механічного синтезу вказаного гідриду твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$ може свідчити досить помітне зменшення (за рахунок додавання Fe та Al) об'єму елементарної комірки гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС1в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС2: від величини V = 61,672 Å^3 для механічного сплаву МС2 до величини V = 61,278 Å^3 для механічного сплаву МС1. Ще більш переконливим свідченням можливого утворення в процесі синтезу твердого розчину в магнії Fe і Al може бути зменшення об'єму елементарної комірки фази металічного Mg механічного сплаву МС1 в порівнянні з об'ємом елементарної комірки тієї ж фази металічного Mg механічного сплаву МС2: від величини V = 46,437 Å^3 для механічного сплаву МС2 до величини V = 45,114 Å^3 для механічного сплаву МС1. Якщо порівняти криві десорбції, представлені на рис. 5 і 7, і звернути увагу на той факт, що виміряна нами температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3, який було отримано тим же методом РМС і в тих же умовах помелу, що і МС1, виявилась рівною близько 260 ^{0}C. В той час у випадку механічного сплаву Mg + 10 % ваг. Al (отриманого нами раніше [38] тим же методом РМС і в тих же умовах, що і МС1) – 310 ^{0}C, то можна зробити заключення, що у вищевказаному зниженні на 65 градусів температури початку десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС1 головну роль відіграло залізо. Після отримання приведеної на рис. 5 кривої першої десорбції водню із зразку МС1 останній з реактору не виймався, при температурі 450 ^{0}C напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше гідрування із газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2, що утворилася після першого гідрування МС1, наведено на рис. 8. Маса зразку складала 0,15 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 дорівнює близько 288 ^{0}C. Ця температура вища за температуру 250 ^{0}C, визначену в попередньому дослідженні десорбції (першої) водню з МС1 після його синтезу і контакту

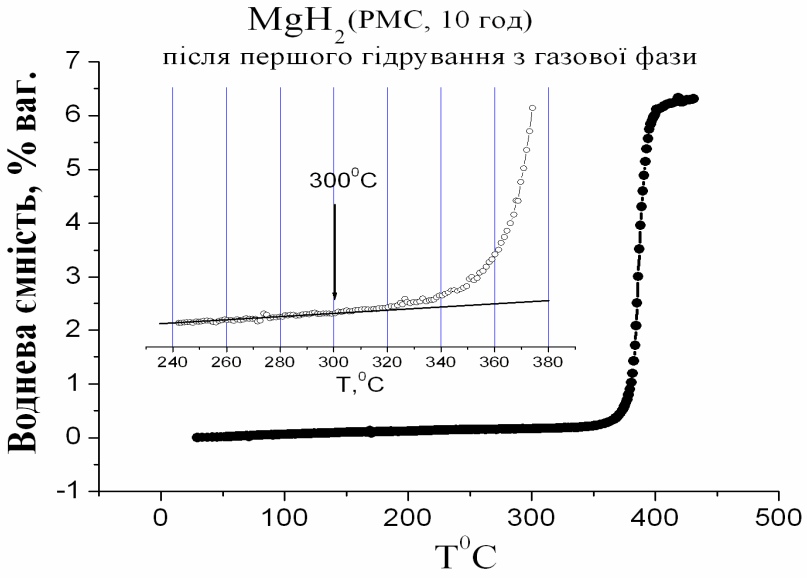

Рис. 9. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2 (без легуючих елементів) після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

з повітрям, і співпадає згідно [39] з температурою розкладу стехіометричного MgH_2, яка відповідає рівноважному тиску в реакторі 0,1 МПа. Встановлений нами факт підвищення температури початку десорбції водню з 250 ^{0}C до 288 ^{0}C може свідчити про те, що в результаті гідрування із газової фази механічного сплаву МС1 за вищевказаних умов утворюється не гідрид твердого розчину $Mg(Fe,Al)H_2$, а гідридна фаза, яка за складом відповідає стехіометричному гідриду магнію MgH_2. Тобто можна констатувати, що при циклічному гідруванні із газової фази зразку МС1 ефект зниження термодинамічної стабільності його гідридної фази MgH_2, який ми спостерігали при дослідженні першої десорбції водню з МС1 після його синтезу, не зберігається. Причиною цього може бути розпад твердого розчину в магнії Fe і Al при нагріванні зразку МС1 в процесі його гідрування із газової фази з утворенням таких фаз, як $FeAl_2$ і Mg_2FeH_6 і фази металічного Al (дивись рис. 2 і пояснення до нього в тексті). Підтвердженням же такого припущення цілком може бути відмічене вище зростання об'єму елементарної комірки гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 після його гідрування із газової фази в 5 циклі від значення V = 61,278 Å^3 до значення V = 61,671 Å^3 (дивись рис. 2 і пояснення до нього в тексті).

Для порівняння на рис. 9 приведено ізобару десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС2, яка після синтезу була дегідрована (при першому нагріванні) і знову прогідрована із газової фази в тих же умовах, що і МС1: при температурі 450 ^{0}C напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось гідрування. Приведену на рис. 9 ізобару десорбції водню отримували при швидкості нагрівання зразку МС2 3 град/хв., тиску водню в реакторі 0,1 МПа. Як видно з рисунку, температура початку десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 (без додавання Al та Fe), яка утворилася в результаті першого гідрування з газової фази МС2, виявилась рівною 300 ^{0}C, тобто дещо вищою за температуру 288 ^{0}C початку десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 механічного сплаву МС1(див. рис. 8). Якщо порівняти приведену на рис.8 криву десорбції водню з МС1 після його першого гідрування з отриманою в тих же умовах першого гідрування кривою десорбції водню з механічного сплаву МС3, приведеною на рис. 10, можна помітити, що початок виділення водню з останнього при його нагріванні починається при температурі 300 ^{0}C, яка відповідає початку виділення водню з МС2 (дивись табл. 2). Проведене порівняння температур початку десорбції водню з МС1, МС2 і МС3 (після їх першого гідрування з газової фази, див. табл. 2) дозволяє зробити висновок, що механічний сплав МС1 демонструє при його нагріванні найнижчу термічну стабільність в порівнянні з МС2 і МС3. Тобто можна вважати, що додавання до магнію Al разом з Fe впливає на термічну стабільність гідридної фази β-

Таблиця 2

Значення водневої ємності та температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів після їх першого гідрування із газової фази

	Механічний сплав	С, %мас.	$T_{десорбції}$
1.	Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Fe (МС1)	4,6	288 ^{0}C
2.	Mg (МС2)	6,3	300 ^{0}C
3.	Mg + 10% ваг. Fe (МС3)	5,2	300 ^{0}C

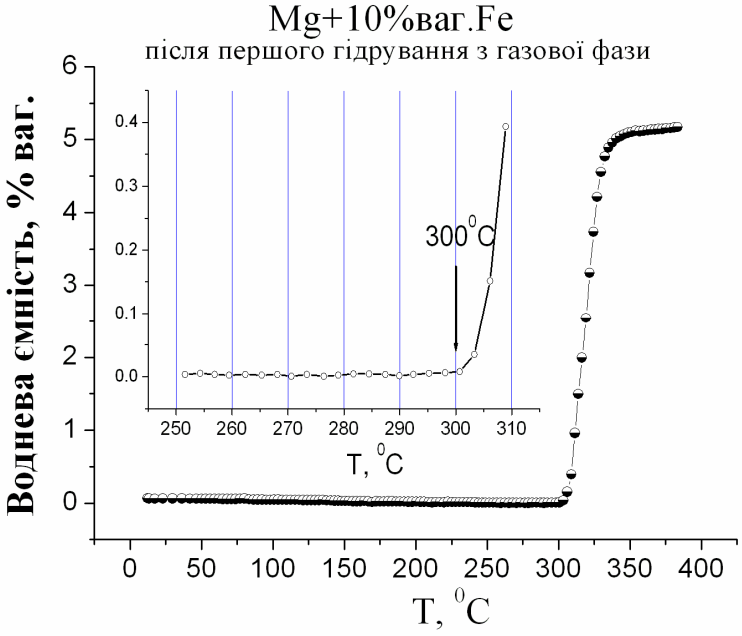

Рис. 10. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС3 (Mg + 10% ваг.Fe) після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 0,1МПа).

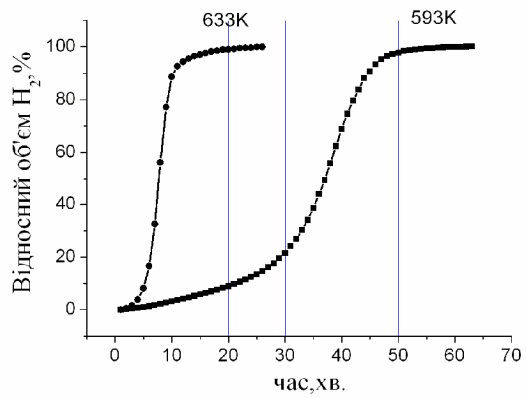

Рис. 11. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 МС1(Mg + 10 % ваг. Al +10 % ваг. Fe) в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 320 та 360 ^{0}C.

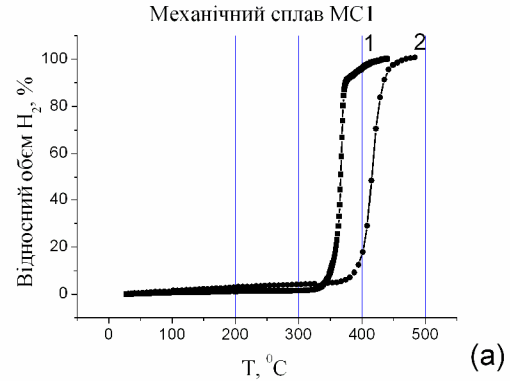

Рис. 12, а. Криві термодесорбції водню з МС1, що отримані при швидкості нагрівання зразку 3 і 20 град/хв.(крива 1 та 2 відповідно).

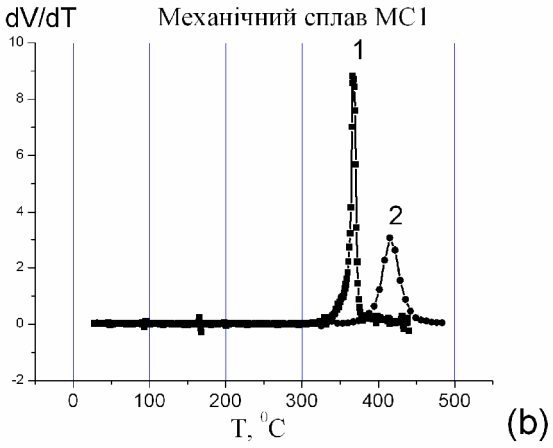

Рис. 12, б. Спектри термодесорбції водню з МС1, що отримані при швидкості нагрівання зразку 3 і 20 град/хв. (крива 1 та 2 відповідно).

MgH_2 механічного сплаву більше, ніж додавання окремо Al або Fe. В той же час зниження температури початку десорбції водню, яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок механічного легування Al і Fe (яке ми спостерігали при першому нагріванні зразку МС1 зразу після його механічного синтезу), після циклічного гідрування-дегідрування МС1 з газової фази нами не встановлено.

З аналізу отриманих кривих десорбції водню і приведених даних в табл. 1 і 2 виявлено, що в результаті реактивного помелу суміші Mg + 10 % ваг. Al +10% ваг. Fe на протязі 10 годин вдається досягти водневої ємності 3,5 % ваг. H_2, а після першого гідрування із газової фази вказаного механічного сплаву (МС1) – 4,6 % ваг. H_2. Слід відзначити, що у випадку реактивного помелу (теж на протязі 10 год.) металічного магнію без легуючих елементів (МС2) і суміші Mg + 10 % ваг. Fe (МС3) отримали величини водневих ємностей відповідно 5,1 % ваг. H_2 і 6,3 % ваг. H_2, а після першого гідрування із газової фази вказаних механічних сплавів - 6,3 % ваг.H_2 і 5,2% ваг. H_2 відповідно.

Кінетику десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 МС1 (Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe) після його гідрування з газової фази (450 ^{0}C, тиск водню в реакторі 3 МПа, охолодження зразку з піччю) досліджено в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 320 та 360 ^{0}C. Кінетичні криві десорбціїї наведено на рис. 11. Як видно з наведених на рис.11 кривих, при температурі 320 ^{0}C виділення з часом майже всього водню, що містився в гідридній фазі MgH_2 МС1 відбувається за 55 хвилин, а при температурі 360 ^{0}C за 20 хвилин. Зазначимо, що час виділення всього водню з гідридної фази MgH_2 МС2 при температурі 330 ^{0}C, який був нами визначений раніше в [40], становив 80 хвилин. Це на 25 хвилин більш, ніж у вищевказаному випадку МС1(60 хв.), коли виділення водню відбувалось при більш низькій температурі 320 ^{0}C. Проведене порівняння вказує на позитивну роль домішки до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази β-MgH_2 МС1. При цьому головну роль у вказаному покращенні кінетики, на наш погляд, відіграє Fe. Як відомо, Fe як і інші перехідні метали, володіє каталітичними властивостями і сприяє зменшенню адсорбованих на поверхні часток порошку МС карбон - та кисеньвміщуючих груп, які, як показують XPS дослідження [41], можуть блокувати каталітичні центри і стримувати дисоціативну хемосорбцію водню при гідруванні і процес рекомбінації при дегідруванні.

З метою розрахунку енергії активації процесу десорбції водню за формулою Кіссінджера криві термодесорбції водню з МС1 після його гідрування в 1-му та 3-му циклах були отримані при швидкості нагрівання зразку МС1 відповідно 3 та 20 градусів за хвилину. Ці криві представлені на рис. 12, а (криві 1 і 2 відповідно), спектри термодесорбції, що їм відповідають – на рис. 12, б. Використовуючи вказані спектри термодесорбції водню отримали за формулою Кіссінджера значення енергії активації процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 рівне 131 кДж/моль H_2. Для порівняння за формулою Кіссінджера розраховано також енергію активації процесу десорбції водню з

гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2, використовуючи спектри дермодесорбції водню, які отримували при двох різних швидкостях нагрівання зразку (і які тут не приводяться). Отримане в цьому випадку значення енергії активації, рівне 139 кДж/моль, виявилось більш високим за значення енергії активації для МС1 (131 кДж/моль). Цей факт підтверджує зроблений вище висновок про те, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1, отриманого методом РМС.

Висновки

З метою забезпечення максимально низької термічної стабільності і температури розкладу гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів з одночасним покращенням кінетики сорбції – десорбції з них водню вибрано в якості легуючих елементів Al та Fe і отримано механічний сплав-композит шляхом реактивного помелу суміші Mg + 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe на протязі 10 годин при тиску водню 1,2 МПа. Для порівняння в тих же умовах і тим же шляхом реактивного помелу порошку чистого магнію та магнію з домішкою 10 % ваг. Fe синтезовано відповідно ще два механічні сплави. Методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії досліджено воденьсорбційні властивості, термічну стабільність і кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 отриманих механічних сплавів як зразу після їх синтезу, так і після їх гідрування з газової фази.

З аналізу результатів проведених рентгеноструктурних досліджень та термодесорбційних досліджень термічної стабільності отриманих МС встановлено, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe призводить до зниження температури початку десорбції водню з легованої Al та Fe гідридної фази MgH_2 механічного сплаву-композиту з 315 ^{0}C до 250 ^{0}C. Це зниження на 65 градусів температури початку десорбції водню при його постійному тиску в реакторі 0,1 Мпа свідчить про зниження термодинамічної стабільності MgH_2 за рахунок вищевказаного легування і очікуваного утворення в процесі механічного синтезу гідриду твердого розчину Al та Fe в магнії, тобто гідридної фази $Mg(Fe,Al)H_2$. В той же час при наступному циклічному гідруванні-дегідуванні з газової фази МС1 встановлений ефект зниження термодинамічної стабільності його гідридної фази MgH_2 не зберігається через конкуруючий процес розпаду твердого розчину в магнії Fe, Al і утворення таких фаз, як $FeAl_2$, Mg_2FeH_6 і фази металічного алюмінію. Після першого гідрування з газової фази МС1 температура початку десорбції водню з його гідридної фази MgH_2 становить вже не 250 ^{0}C, а 300 ^{0}C. Показано, що додавання до магнію 10 % ваг. Al + 10 % ваг. Fe покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1, отриманого методом РМС.

Єршова О.Г. - старший науковий співробітник, кандидат технічних наук;
Добровольський В.Д. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук;
Солонін Ю.М. – доктор фіз-мат наук, академик НАНУ;
Коваль О.Ю. – старший науковий співробітник, кандидат фізико-математичних наук.

[1] W. Oelerich, T. Klassen, R. Borman, J. Alloys Compd 315, 237 (2001).
[2] Z. Degouche, J. Goyette, T.K. Bose, R. Schulz, Int. J. Hydrogen Energy 28, 983 (2003).
[3] J. Huot, J.F. Pelletier, L.B. Lurio, M. Sutton, J. Alloys Compd 348, 319 (2003).
[4] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Int. J. Hydrogen Energy 29, 73 (2004).
[5] A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, V. Antisari, J. Eur. Phys. B 43, 19 (2005).
[6] N. Hanada, T. Ichikawa, H. Fujii, J. Alloys Compd 404-406, 716 (2005).
[7] E. David, J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 20, 87 (2007).
[8] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, V. Paul-Boncour, J. Alloys Compd 465, 177 (2008).
[9] M. Polanski, J. Bystrzycki, J. Alloys Compd . 486, 697 (2009).
[10] D.M. Liu, C.H. Fang, Q.A. Zhang, J. Alloys Compd. 485, 391 (2009).
[11] S.T. Sabitu, G. Gallo, A.J. Goudy, J. Alloys Compd 499, 35 (2010).
[12] J. Mao, Z. Guo, X. Yu, H. Liu, Z. Wu, Int. J. Hydrogen Energy 35, 4569 (2010).
[13] Mi Tian, Congxiao Shang, J. Chem. Technol. Biotechnol. 86, 69 (2011).
[14] R. Shahi Rohit, P. Tiwari Anand, M.A. Shaz, O.N. Srivastava, Int. J. Hydrogen Energy 38, 2778 (2013).
[15] J.-L. Bobet, E. Akiba, B. Darriet, Int. J. Hydrogen Energy. 26, 493 (2001).
[16] H. Imamura, M. Kusuhara, S. Minami, Acta Mater. 51, 6407 (2003).
[17] C.X. Shang, Z.X. Guo, J. Power Sources 129,73 (2004).
[18] S.N. Klyamkin, B.P. Tarasov, E.L. Straz, Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology 1, 27 (2005).
[19] T. Spassov, V. Rangelova, P. Solsona, J. Alloys Compd 398, 139 (2005).
[20] P. Delchev, P. Solsona, B. Drenchev, J. Alloys Compd 388, 98 (2005).

[21] Au. Ming, Mater. Sci. Eng. B 117, 37 (2005).
[22] A. Montone, J. Grbovič, A.Bassetti, Int. J. Hydrogen Energy 31, 2088 (2006).
[23] Z.G. Huang, Z.P. Guo, A. Calka, J. Alloys Compd. 427, 94 (2007).
[24] M.A. Lillo-Ródenas, Z.X. Guo, K.F. Aguey-Zinsou, Carbon 46, 126 (2008).
[25] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, A.Y. Koval, J. Alloys Compd 464, 212 (2008).
[26] O. Ershova, V. Dobrovolsky, Yu. Solonin, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer) p.p. 429 – 436 (2008).
[27] O. Ershova, V. Dobrovolsky, Yu. Solonin, Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer, p. 467 – 472 (2008).
[28] Sung Nam Kwon, SungHwan Baek, R. Daniel, Int. J. Hydrogen Energy 33, 4586 (2008).
[29] R.V. Denys, A.B. Riabov, J.P. Maehlen, M.V. Lototsky, J.K. Solberg, V.A. Yartys, Acta Mater. 57, 3989 (2009).
[30] K.G. Bambhaniya, G.S. Grewal, V. Shrinet, N.L. Sindh, Int. J. Hydrogen Energy 37, 3671 (2012).
[31] О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, О.Ю. Хижун, Ю.М. Солонін, Фізика і хімія твердого тіла 12(4), 1044 (2011).
[32] M. Bououdina, Z.X. Guo, J Alloys Compd 336, 222 (2002).
[33] M. Tanniru, D.K. Slattery, F. Ebrahimi, Int. J. Hydrogen Energy 35, 3555 (2010).
[34] M. Tanniru, D.K. Slattery, F. Ebrahimi. Int. J. Hydrogen Energy 36, 639 (2011).
[35] C. Zhou, Z.Z. Fang, J. Lu, X. Luo, C. Ren, P. Fan, Y. Ren, X. Zhang, J.Phys.Chem.C 118, 11526 (2014).
[36] S. Bouaricha, L.P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, J.Alloys Compd 297, 282 (2000).
[37] О.Г. Єршова, В.Д. Добровольський, Ю.М. Солонін, Фізика і хімія твердого тіла 14(1), 101 (2013).
[38] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Y.M. Solonin, O.Y. Khyzhun, A.Y. Koval, J. Mater Chem Phys 2015(in print).
[39] J.F. Stampfer, C.E. Holley, J.F. Suttle, J. Am. Chem. Soc. 82, 3504 (1960).
[40] В.Д. Добровольський, О.Г. Єршова, Ю.М. Солонін, Відновлювана енергетика 40(1), 14 (2015).
[41] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, O.Y. Khyzhun, Y.M. Solonin, Current Physical Chemistry 4, 106 (2014).

O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin, A.Yu. Koval

Effect of Al, Fe Addition on Thermodynamic Stability and Hydrogen Desorption KInetics from MgH_2 Phase OF Mechanical Alloy

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,
Krzhizhanovsky str., 3, 03680, Ukraine

With the aim of lowering the temperature, improve the kinetics of the decomposition of stoichiometric hydride MgH_2 was investigated the possibility of its complex doping Al, Fe using mechanochemical synthesis (RMS). The MA1 sample was derived by reactive milling Mg + 10 wt% Al + 10 wt. % Fe powder mixture in the hydrogen atmosphere at pressure of 1.2 MPa in a reactor for 10 h. The formation (in conditions of mechanochemical synthesis) of hydride of solid solution of Al and Fe in magnesium $Mg(Al,Fe)H_2$ was experimentally checked. Found that adding to magnesium Al & Fe leads to lower of thermodynamic stability and, consequently, to lower the temperature of the beginning of desorption of hydrogen to 250 ^{0}C at 0,1MPa H_2 (compared to MgH_2 without Al and Fe). After the first cycles of hydrogenation-dehydrogenation from gas phase MA, established by isobaric thermal desorption spectroscopy, the effect of lowering the temperature of the beginning desorbtion 315 ^{0}C (for non-alloy phase MgH2) to 250 ^{0}C was observed. Adding to magnesium aluminum with Fe significantly improves the kinetics of desorption of hydrogen from the hydride phase MgH_2 mechanical alloy produced by RMS.