

PACS numbers: 68.43Mn, 68.43.Nr, 68.43.Vx, 81.07.Bc, 81.20.Ev, 84.60-h, 88.30.rd

Воденьсорбційні властивості і термічна стійкість механічного сплаву, одержаного помелом суміші порошків Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe

В. Д. Добровольський, О. Г. Єршова, Ю. М. Солонін, О. Ю. Хижун

*Институт проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03142, МСП, Київ-142, Україна*

Помелом у кульовому млині в атмосфері аргону суміші порошків Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe одержано механічний сплав (МС) і здійснено 8 циклів його гідрювання–дегідрювання. Методом термодесорбційної спектроскопії при тиску водню 0,1 МПа досліджено воденьсорбційні властивості та термічну стійкість МС. Воднева ємність одержаного МС виявилась рівною 4,9% мас., а температура початку десорбції з нього водню — 310°C. Досліджено кінетику і визначено енергію активації процесу десорбції водню з гідридної фази МС. Вивчено вплив довготривалої витримки на повітрі на воденьсорбційні властивості та фазовий склад МС. Встановлено, що одержаний МС за своїми кінетичними характеристиками, термічною стійкістю та водневою ємністю наближається до одержаного іншим способом (методом реактивного механічного сплавлення) механічного сплаву-композиту Mg + 10% мас. Ti.

Помолом в шаровій мельниці в атмосфері аргона суміші порошків Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe отримано механічний сплав (МС) і здійснено 8 циклів його гідрювання–дегідрювання. Методом термодесорбційної спектроскопії при тиску водню 0,1 МПа досліджено воденьсорбційні властивості та термічну стійкість МС. Воднева ємність одержаного МС виявилась рівною 4,9% мас., а температура початку десорбції з нього водню — 310°C. Досліджено кінетику і визначено енергію активації процесу десорбції водню з гідридної фази МС. Вивчено вплив довготривалої витримки на повітрі на воденьсорбційні властивості та фазовий склад МС. Встановлено, що одержаний МС за своїми кінетичними характеристиками, термічною стійкістю та водневою ємністю наближається до одержаного іншим способом (методом реактивного механічного сплавлення) механічного сплаву-композиту Mg + 10% мас. Ti.

A mechanical alloy (MA) produced by grinding in a ball mill of mixture of

powders of Mg + 10 wt.% TiH₂ + 10 wt.% Fe in argon atmosphere and eight cycles of its hydrogenation/dehydrogenation are carried out. Thermal stability and hydrogen sorption properties of mechanical alloy have been studied employing thermodesorption spectroscopy at hydrogen pressure of 0.1 MPa. Activation energy of process of hydrogen desorption from hydride phase of MA has been determined. Hydrogen capacity of MA is equal to 4.9 wt.%, the temperature of start of hydrogen desorption from it—310°C. The influence of long-term exposure to the air on hydrogen-sorption properties is studied. It has been established that the produced MA has kinetics characteristics, thermal stability, and hydrogen capacity similar to those of Mg + 10 wt.% Ti mechanical alloy composite produced by the reactive mechanical alloying method.

Ключові слова: механічний сплав, воденьсорбційні властивості, термічна стійкість, термодесорбційна спектроскопія, реактивне механічне сплавлення, кінетика сорбції та десорбції водню.

(Отримано 14 березня 2013 р.)

1. ВСТУП

Проблема одержання гідриду магнію MgH₂ з низькою температурою і швидкою кінетикою його дисоціації, високою водневою ємністю і циклічною стійкістю (тобто з характеристиками, яких потребує практика) все ще залишається невирішеною, а дослідження, направлені на її розв'язання, є актуальними. Тому в останнє десятиліття серед фундаментальних досліджень воденьсорбувальних матеріалів на основі магнію найбільша частина була присвячена питанню покращення кінетики процесів гідрування–дегідрування цих матеріалів. Способи, які найчастіше застосовують для підвищення швидкості гідрування магнію та дегідрування MgH₂, дозволяють, в першу чергу, запобігти негативному 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 використовують процес механічного диспергування в присутності різного роду каталітичних добавок (наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів або їх оксидів, фторидів, графіту тощо). Механічному диспергуванню в присутності добавки піддають або магній з наступним гідруванням з газової фази [1–25], або комерційний MgH₂ [26–35], і вивчають вплив на кінетичні характеристики обробленого гідриду характеру добавки та режимів механоактиваційного оброблення. Виконують також дослідження вказаного впливу, але таких робіт значно менше, на гідриді магнію, який одержано механічним обробленням у середовищі водню під тиском (тобто методом реактивного механічного сплавлення (РМС)) [36–39].

Результати численних досліджень [26–35], скерованих на покращення характеристик комерційного MgH_2 шляхом його механічного оброблення в присутності різного роду добавок, показують, що таким способом вдається суттєво підвищити кінетику процесу десорбції з нього (MgH_2) водню і, завдяки цьому, знизити його термічну стійкість. В той же час, знизити рівноважну при тиску водню 1 бар температуру розкладу MgH_2 ($288^\circ C$ відповідно до [40, 41]) досі не вдається. Очевидно, що при механічному обробленні комерційного MgH_2 (у присутності добавок перехідних металів чи їх сполук) через підвищену крихкість його частинок не відбувається локального підвищення температури, достатнього для контактного легування магнію елементами, що присутні в механічній суміші. А без вказаного легування, як відомо, неможливо знизити ентальпію утворення стехіометричного дигідриду магнію і, отже, рівноважну температуру його дисоціації.

У даній роботі помелом в аргоні суміші $Mg + 10\%$ мас. $TiH_2 + 10\%$ мас. Fe одержано механічний сплав (МС) і досліджено процес його циклічного гідрування–дегідрування. Виконано також дослідження впливу домішок до магнію титану та заліза на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH_2 одержаного МС. Відзначимо, що в даній роботі механічному обробленню в присутності каталітичних добавок ми свідомо піддавали не комерційний MgH_2 , а металічний Mg з наступним гідруванням його з газової фази, тому що припускали більшу імовірність механічного легування титаном і залізом (у процесі механічного диспергування) саме магнію, а не його гідриду MgH_2 . Для прискорення процесу механічного диспергування порошку магнію і скорочення часу його помелу нами використано, як домішку до магнію, не металічний титан, а його гідрид, враховуючи встановлений в [37] факт, що швидкість механічного подрібнення порошку Mg в атмосфері водню суттєво вища, ніж в атмосфері аргону.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. ОДЕРЖАННЯ В КУЛЬОВОМУ МЛІНІ МЕХАНІЧНОГО СПЛАВУ $Mg + 10\%$ мас. $TiH_2 + 10\%$ мас. Fe ТА ЙОГО РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ

Вихідні технічні порошки чистотою 99,9% Mg , Fe мали середній розмір частинок 3,2 та 10 мкм відповідно. До складу вихідної суміші входив гідрид титану TiH_2 , виробництва Запорізького титанмагнієвого комбінату. Механічне сплавлення суміші порошків $Mg + 10\%$ мас. $TiH_2 + 10\%$ мас. Fe (МС) виконували в середовищі Ar в кульовому млині фірми «Retch» із сталевими кулями впродовж 20 годин при швидкості обертання 410 об/хв. Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 170:1. Рентгенофазовий аналіз зразка одержаного МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М. Ди-

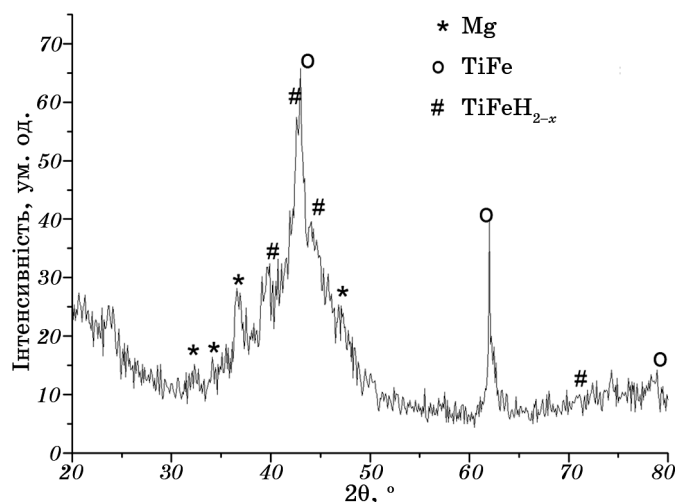


Рис. 1. Дифрактограма від зразка синтезованого механічного сплаву.

фрактограми одержували на мідному випроміненні з графітовим монохроматором. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з часом витримки в кожній точці спектра 20 с.

На рисунку 1 наведено дифрактограму від зразка синтезованого МС. Дифракційний спектр являє собою широке «гало» в діапазоні кутів від 30 до 60 градусів, на фоні якого можна спостерігати декілька досить слабких і спотворених флуктуаціями ліній, а також одну досить інтенсивну лінію (а точніше, пару близько розташованих ліній) при куті біля 43 град. За межами гало можна спостерігати ще одну пару близько розташованих і досить інтенсивних ліній біля кута 62 град., а також декілька слабких і розмитих рефлексів. Аналіз одержаної дифракційної картини і, в першу чергу, наявність гало дозволяє зробити висновок, що внаслідок механічного сплавлення одержано композит, значна частина якого знаходиться в аморфному стані, і в складі якого виявлено також нові кристалічні фази TiFe і TiFeH_{2-x} (які не входили до складу вихідної суміші, що складалася з Mg , Fe та TiH_2).

Після одержання МС і витримки його на повітрі впродовж 4-х місяців було повторно одержано дифракційний спектр від зразка механічного сплаву з метою виявлення можливого впливу повітря на його фазовий склад. Одержаний дифракційний спектр не відрізнявся від наведеного на рис. 1 дифракційного спектра від зразка щойно-синтезованого МС, що вказувало на відсутність помітного впливу на його фазовий склад вказаної довготривалої витримки на повітрі.

Не дивлячись на те, що помел вихідної суміші механічного сплаву МС здійснювали, як було вказано вище, в атмосфері аргону, вказаний МС після одержання містив водень, тому що до складу його

вихідної суміші входив гідрид титану TiH_2 . Від моменту одержання до початку вищевказаних досліджень (процесу гідрування) механічний сплав мав контакт з атмосферним повітрям протягом не менше 5 годин. Тому перед гідруванням МС виконували його термічну активацію нагріванням в атмосфері водню (при постійному тиску в реакторі 1 бар) до температури $600^\circ C$ і вище та реєстрували криву виділення водню, тобто ізобару термодесорбції. Вказану термічну активацію, як і наступне гідрування механічного сплаву, виконували на комп'ютеризованій установці, яка дозволяє одержувати не тільки ізобари десорбції–ресорбції водню (криві та спектри) при різних постійних тисках водню в реакторі від 0,1 до 1,0 МПа, але й виконувати гідрування–дегідрування зразків при тисках водню до 10 МПа і температурах від кімнатної до $1200^\circ C$. Установка дозволяє виконувати дослідження воденьсорбційних властивостей і термічної стабільності МС методами ізобаричної та ізохоричної термодесорбційної спектроскопії, вивчати кінетику процесів десорбції–ресорбції водню з гідридних фаз одержаних механічних сплавів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження процесу гідрування–дегідрування одержаного МС, його воденьсорбційних властивостей та термічної стійкості

Ізобара десорбції водню із зразка МС (Mg + 10% мас. TiH_2 + 10% мас. Fe) при першому його нагріванні під час термічної активації наведена на рис. 2 (крива 1). Швидкість нагрівання зразка складала 5 град/хв. Тиск водню в реакторі 0,1 МПа. Як видно з наведеної на рис. 2 кривої 1, виділення водню починається при температурі $330^\circ C$. Якщо порівняти цю криву 1 з наведеною на цьому ж рис. 2 кривою 2 десорбції водню з механічно диспергованого в тому ж кульовому млині TiH_2 (без добавок), то можна помітити суттєву їх відмінність як за формою, так і, особливо, за температурою початку десорбції водню, яка складає у випадку диспергованого впродовж 8 годин TiH_2 менше $100^\circ C$, в той час як у випадку МС, котрий механічно оброблявся 20 годин, ця температура складає $330^\circ C$.

Після виконання термічної активації і одержання кривої десорбції водню зі зразка МС останній з реактора не виймався і був прогідрований при температурі $400^\circ C$ і тиску водню в реакторі 3 МПа. Ізобарична крива залежності об'єму десорбованого водню від температури $V(T)$ і відповідний спектр $dV(T)/dT$ термодесорбції водню із зразка МС ($P_H = 0,1$ МПа, швидкість нагрівання зразка — 3 град/хв.), що одержані після вказаного першого гідрування, наведено на рис. 3, а. З наведеної кривої 1 на рис. 3, а видно, що температура початку десорбції водню в цьому випадку дорівнює близько $310^\circ C$, а воднева ємність МС, яку визначили за даними цього до-

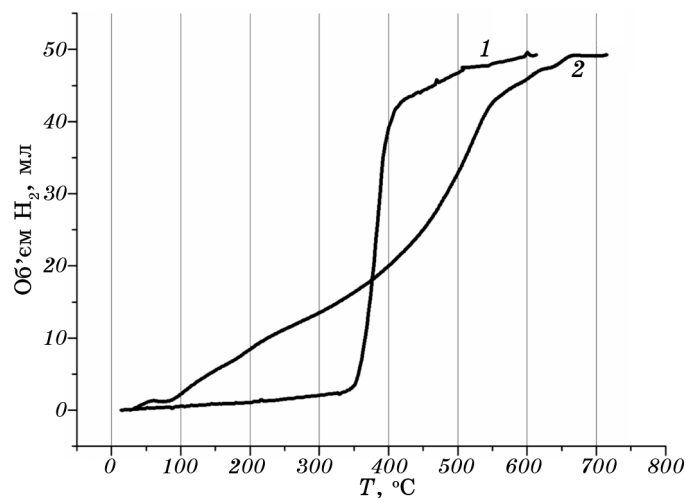


Рис. 2. Ізобара десорбції водню із зразка МС (Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe) при першому його нагріванні під час термічної активації.

слідження, виявилась рівною 4,9% мас. Спектр десорбції (крива 2 на рис. 3, а) має двопікову структуру, яка свідчить про існування в прогідрованому в першому циклі МС щонайменше двох груп атомів водню з різною локалізацією і, головне, з різною рівноважною температурою десорбції водню при його тиску в реакторі $P_H = 0,1$ МПа (або з різною енергією активації процесу десорбції водню при збігу рівноважних температур).

Слід визнати, що раніше [42] ми спостерігали подібну двопікову структуру спектра десорбції водню з гідридної фази MgH₂ механічного сплаву-композиту, який одержували помелом суміші Mg + 10% мас. Ti в атмосфері водню під тиском 1,2 МПа протягом 5 годин (тобто методом РМС), і однакову температуру (310°C) початку десорбції водню з цього сплаву-композиту (а також досить близьке значення його водневої ємності — 4,8% мас.). Важливо також відмітити, що встановлена нами в цьому ж дослідженні [42] температура 360°C початку десорбції водню з гідриду MgH₂ (без добавки титану), одержаного як методом РМС (протягом 5-ти годин помелу), так і прямим гідруванням із газової фази порошку магнію, на 50 градусів більша за вищевказану температуру 310°C початку десорбції водню з МС (Mg + 10% мас. Ti) і МС (Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe), одержаного в даній роботі. Це порівняння дозволяє зробити висновок про позитивний вплив домішок до магнію титану та заліза, які сприяють підвищенню ступеня диспергування частинок порошку магнію і, як наслідок, покращенню кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH₂ і зниженню її термічної стійкості.

Після гідрування зразка МС в 2-му циклі гідрування–дегідру-

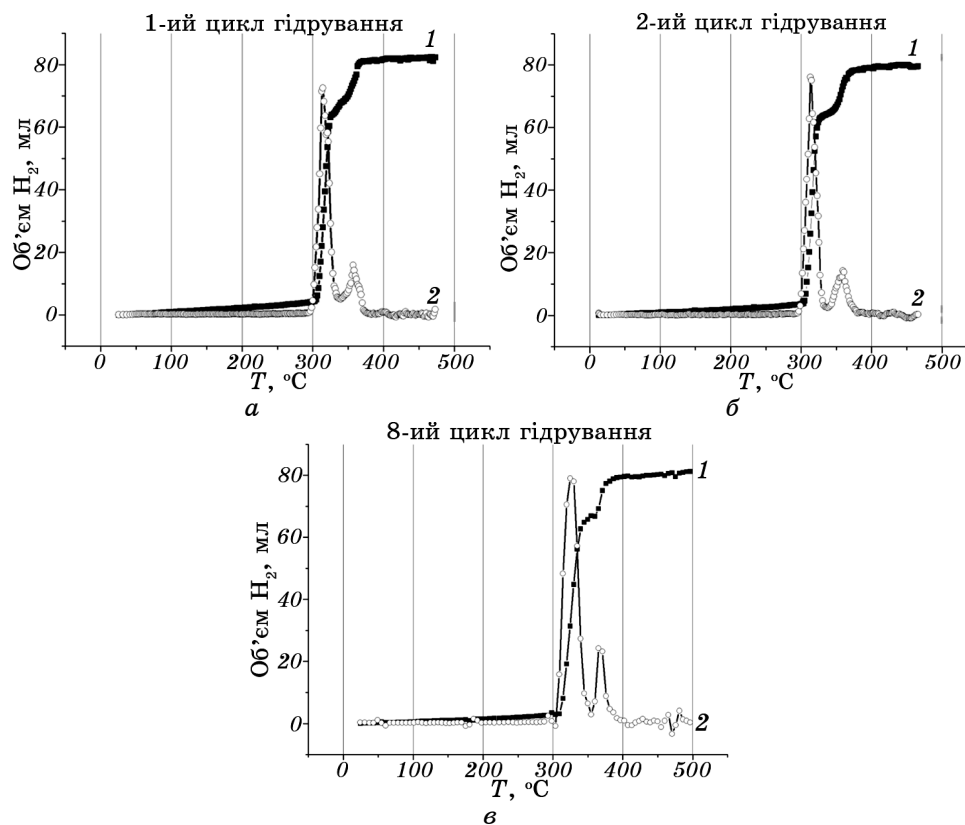


Рис. 3. Одержана після гідрування МС в першому (а), другому (б) і восьмому (е) циклі залежність об'єму десорбованого водню від температури $V(T)$ — крива (1) і відповідний спектр $dV(T)/dT$ термодесорбції водню із зразка МС — крива (2).

вання були також одержані крива і спектр термодесорбції водню, які наведено на рис. 3, б (швидкість нагрівання зразка $\nu = 3$ град/хв., $P_H = 0,1$ МПа), а після гідрування у 8-му циклі — на рис. 3, е ($\nu = 10$ град/хв., $P_H = 0,1$ МПа). Слід зазначити, що гідрування в другому та восьмому циклах виконували в тих же умовах, в яких виконували перше гідрування.

Порівнюючи спектри термодесорбції водню з МС після його першого (рис. 3, а) та другого (рис. 3, б) гідрування можна відзначити, що вони практично збігаються як за своєю структурою і положенням піків у шкалі температур, так і за відносною інтенсивністю піків, тобто повторне гідрування МС не спричинило зміни в його термодесорбційному спектрі. Не змінилась крива і спектр термодесорбції водню з МС після його гідрування у 8-ому циклі (рис. 3, е). Це свідчить про те, що при восьмикратному нагріванні-охолодженні

(від кімнатної температури до 450°C і знову до кімнатної) зразка МС не відбулося процесів, які б змінили його фазовий склад і, відповідно, спричинили б зміни в спектрах термодесорбції водню.

Після трьох циклів гідрування–дегідрування МС зразок з реактора не виймали, і він охолоджувався разом з піччю. При цьому реєстрували криву ресорбції водню при його постійному тиску в реакторі $0,1\text{ МПа}$. Ця крива ресорбції водню наведена на рис. 4 (крива 1). З рисунка видно, що, не зважаючи на відносно низький тиск водню в реакторі (1 атм.), більшу частину водню зразком МС було поглинуто. Поглинання водню при повільному охолодженні зразка з піччю почалося при температурі близько 285°C і продовжувалось практично з однаковою швидкістю до температури 200°C . Після охолодження зразка до кімнатної температури і закінчення реєстрації кривої 1 ресорбції водню, що наведена на рис. 4, від цього зразка одержано Рентгенівську дифрактограму (рис. 5, а) і виконано його фазовий аналіз, який засвідчив утворення гідридної фази MgH_2 при тиску водню $0,1\text{ МПа}$ і температурі нижче 285°C . Друга гідридна фаза, що також утворилась у вказаних умовах охолодження зразка МС, це TiFeH_{2-x} .

Аналіз наведених на рисунку 3 кривих десорбції водню з МС, які одержані після 1-го, 2-го та 8-го циклу гідрування дозволяє відзначити практично однакову кількість десорбованого водню після вказаних циклів гідрування, і звідси зробити висновок про відсутність помітної деградації сорбційних характеристик у перших циклах гідрування–дегідрування МС. Крива ресорбції водню зразком МС, яку одержали після 8 циклів його гідрування–дегідрування (рис. 4, крива 2), повністю збігається з кривою ресорбції, яку одержали після 3

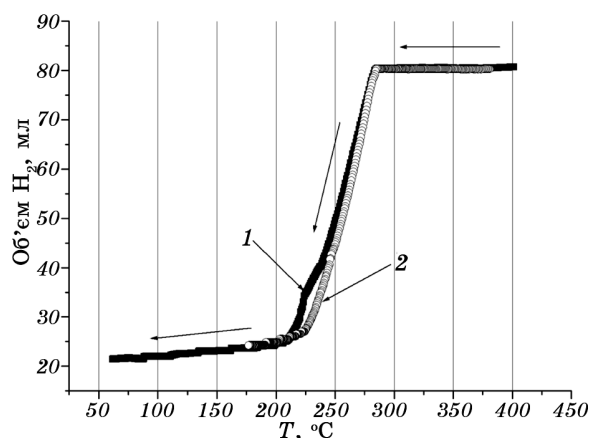


Рис. 4. Криві 1 і 2 ресорбції водню (при його постійному тиску в реакторі $0,1\text{ МПа}$), що одержані відповідно після третього і восьмого циклів гідрування–дегідрування МС.

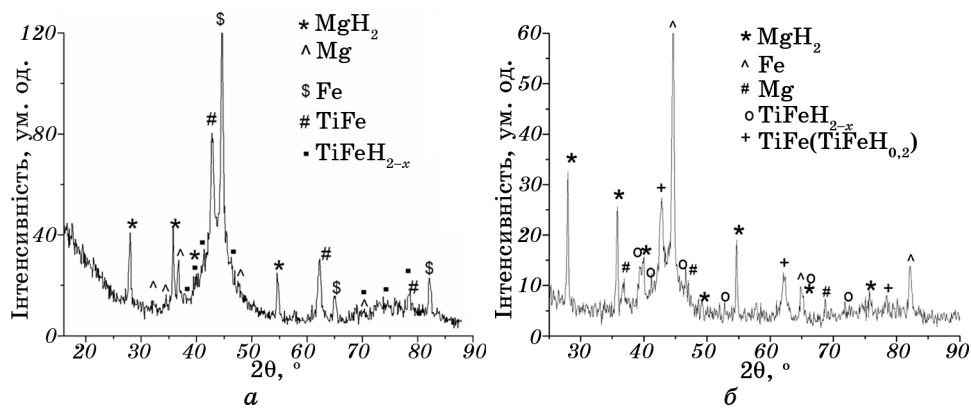


Рис. 5. Рентгенівський дифракційний спектр від зразка МС після його гідрування–дегідрування в 3-му циклі і наступної ресорбції водню (а). Рентгенівський дифракційний спектр, що одержано від зразка МС після його гідрування в 9-му циклі (б).

циклів гідрування–дегідрування МС (рис. 4, крива 1). Не зареєстровано при циклуванні і зміни фазового складу, про що свідчить наведений на рис. 5, б Рентгенівський дифракційний спектр, який одержано від зразка МС після його гідрування в 9-му циклі і на якому присутні практично ті ж самі фази, що і на дифракційному спектрі від зразка МС, який одержано після гідрування–дегідрування в 3-му циклі і наступної ресорбції водню (рис. 5, а), а саме гідридні фази MgH₂ і TiFeH_{2-x}, а також Mg, Fe, TiFe.

Щоб перевірити наскільки довготривала витримка зразка МС на повітрі може вплинути на температуру початку десорбції водню, після витримки на повітрі протягом 4-х місяців зразка МС було одержано криву десорбції водню, яка наведена на рис. 6, а. Ця крива зсунута в бік високих температур на 70°C відносно наведеної на рис. 2 кривої 1 десорбції водню з МС, який після синтезу знаходився на повітрі біля 5-ти годин. Після одержання кривої десорбції водню, наведеної на рис. 6, а, не виймаючи зразка МС з реактора, було виконано його перше гідрування із газової фази при температурі 400°C і тиску водню 3 МПа, а потім одержана крива десорбції водню, яку наведено на рис. 6, б (P_H = 0,1 МПа, швидкість нагрівання — 3 град/хв.). Зіставляючи цю криву десорбції з наведеною на рис. 3, а такою ж кривою десорбції водню з МС після його першого гідрування, легко помітити однакову температуру початку інтенсивного виділення водню (310°C) на обох кривих.

Таким чином, виконані дослідження вказують на зміни хімічного стану поверхні МС внаслідок його витримки на повітрі на протязі 4-х місяців, які обумовили вищевказаний зсув кривої десорбції водню з цього механічного сплаву на 70 градусів у бік високих температур.

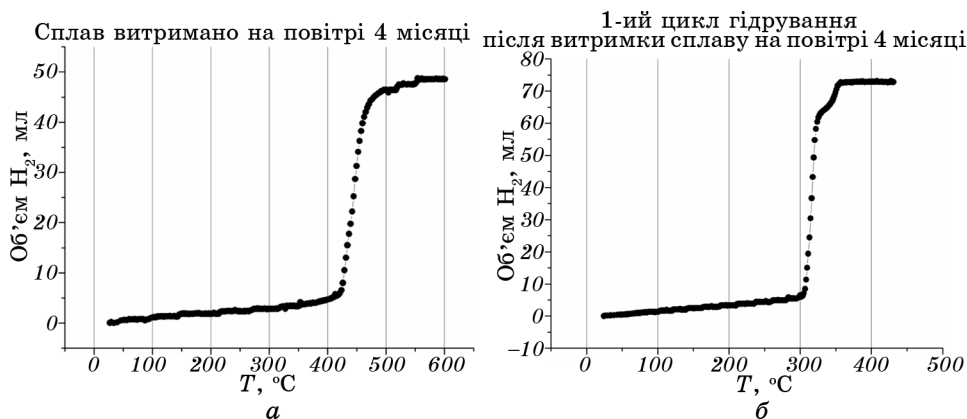


Рис. 6. Крива десорбції водню із зразка МС, який після синтезу був витриманий на повітрі протягом 4-х місяців (*а*) та крива десорбції водню із зразка МС після його витримки на повітрі впродовж 4-х місяців і наступного гідрування із газової фази (*б*).

Після першого ж гідрування обидва механічних сплави (той, що був на повітрі 5 годин і той, що був на повітрі 4 місяці) мають вже однаковий хімічний стан поверхні, тому що обидва зразки МС після першого гідрування і до моменту зйомки кривих десорбції з реактора не виймалися і не мали контактів з повітрям.

3.2. Дослідження кінетики процесу десорбції водню з МС методом ізобаричної термодесорбційної спектроскопії

Кінетику десорбції водню з МС досліджено при температурах 300, 315 та 330°C і постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа. Кінетичні криві, що одержані при вказаних температурах, наведено, відповідно, на рис. 7, *а–в*. На кожному з цих рисунків окрім кінетичної кривої, позначеної *1*, наведено ще криву нагрівання зразка МС, позначену *2*. Як видно з кінетичної кривої, представленої на рис. 7, *а*, за перші 10 хвилин при температурі 300°C десорбувалось тільки 3/4 від всієї кількості водню, яку містить МС, тобто відбулась десорбція тільки тієї частини водню, якій відповідає низькотемпературний пік (314°C) спектра десорбції на рис. 3, *а*, після чого виділення водню з часом відбувалось дуже повільно. Коли ж температуру зразка МС у реакторі почали піднімати вище 300°C і температура зразка досягла приблизно 340°C, відбулося швидке виділення останньої 1/4 частини водню, якій відповідає другий, високотемпературний пік спектра десорбції на рис. 3, *а*. Десорбція водню з МС при температурі 315°C більш швидка, ніж при температурі 300°C (рис. 7, *б*). Для виділення 3/4 від всього водню при цій температурі знадобилось 6

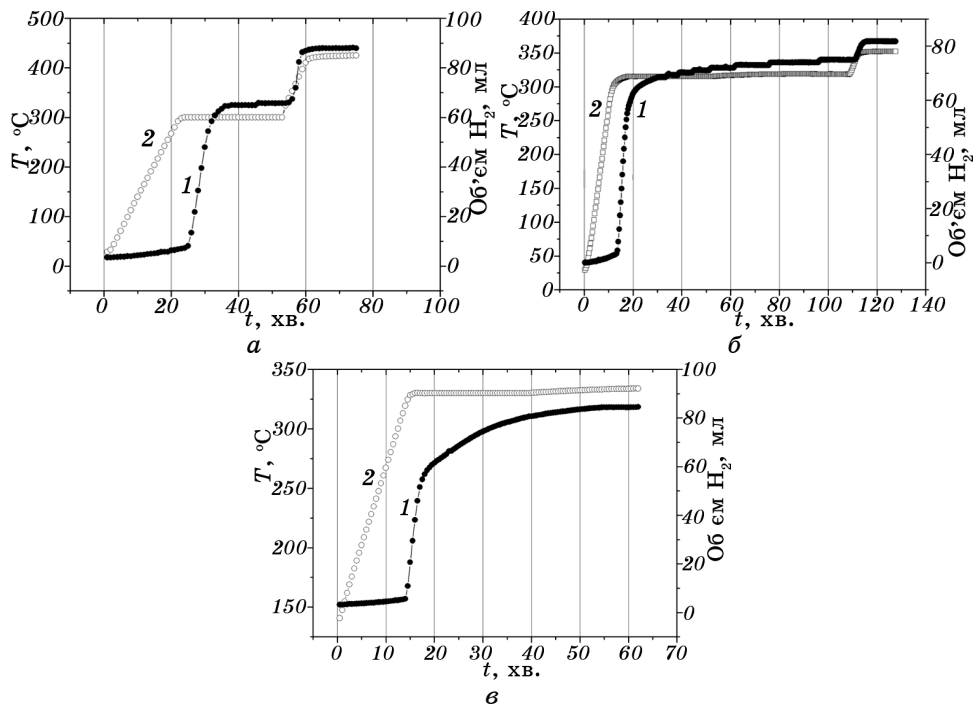


Рис. 7. Кінетичні криві ізотермічної десорбції водню з МС при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і температурах: 300°C (а), 315°C (б), 330°C (в). На всіх рисунках кінетичні криві позначені «1», криві нагрівання зразка МС — «2».

хвилин, а виділення останньої 1/4 частини відбувалось з більшою швидкістю, тобто не так повільно, як при температурі 300°C. Ще більша швидкість десорбції останньої 1/4 частини водню спостерігається при температурі 330°C, що добре видно на кінетичній кривій, представлений на рис. 7, в.

Спектри термодесорбції водню з МС після його гідрування в першому та восьмому циклах, які представлені на рис. 3, а, в, були одержані при швидкості нагрівання зразка 3 та 10 град/хв. відповідно. Різна швидкість нагрівання зразка механічного сплаву, як відомо, дозволяє розрахувати енергію активації процесу десорбції за формулою Кіссінджера. Враховуючи двопікову структуру вказаних спектрів термодесорбції водню з МС, що відображає присутність у механічному сплаві після його гідрування двох різних груп водню з різною локалізацією, представляло інтерес визначити енергію активації процесу десорбції з МС водню, що належить до вказаних різних груп. Тобто визначити окремо енергію активації для групи водню, якій відповідає низькотемпературний пік на спектрі десорбції водню з МС, і для групи водню, якій відповідає високотемпературний пік на

цьому ж спектрі десорбції. Визначена із застосуванням для кожного піку окремо формули Кіссінджера енергія активації процесу десорбції водню виявилась рівною 296 кДж/моль H_2 для низькотемпературного піку і 374 кДж/моль H_2 для високотемпературного піку на спектрі десорбції водню з МС. Бачимо, що одержані значення енергії активації процесу десорбції водню двох різних груп з МС суттєво відрізняються. Очевидно, що цей факт може бути корисним при розробленні фізичної моделі процесу десорбції водню з механічних сплавів і поясненні природи двопікової структури спектра термодесорбції.

З огляду на всі одержані в даній роботі результати досліджень можна констатувати, що механічний сплав МС, одержаний механічним обробленням в атмосфері аргону суміші $Mg + 10\%$ мас. $TiH_2 + 10\%$ мас. Fe з наступним гідруванням із газової фази, за своїми кінетичними характеристиками (зокрема за часом десорбції водню при його тиску 0,1 МПа і температурах у діапазоні від 300 до 330°C), термічною стійкістю і водневою ємністю наближається до одержаного нами раніше [42] методом РМС механічного сплаву $Mg + 10\%$ мас. Ti .

4. ВИСНОВКИ

Методом термодесорбційної спектроскопії при тиску водню 0,1 МПа досліджено воденьсорбційні властивості та термічну стійкість МС, одержаного помелом у кульовому млині в атмосфері аргону суміші порошків $Mg + 10\%$ мас. $TiH_2 + 10\%$ мас. Fe . Визначено водневу ємність одержаного МС (4,9% мас.) та температуру початку десорбції з нього водню — 310°C у перших циклах гідрування–дегідрування. Зроблено висновок про відсутність помітної деградації сорбційних характеристик і зміни фазового складу МС в результаті 8-ми циклів його гідрування–дегідрування. Встановлено, що присутність в оброблюваній суміші TiH_2 та Fe сприяла покращенню кінетики десорбції водню з гідридної фази MgH_2 одержаного механічного сплаву та зниженню її термічної стійкості.

Вивчено вплив довготривалої витримки на повітрі на воденьсорбційні властивості та фазовий склад МС. Показано, що зміни хімічного стану поверхні МС внаслідок його витримки на повітрі на протязі 4-х місяців обумовлюють зсув кривої першої десорбції водню з МС на 70 градусів у бік високих температур, а після першого ж гідрування МС, що був на повітрі 4 місяці, вказаний ефект підвищення температури початку десорбції водню зникає.

Досліджено кінетику процесу десорбції водню з МС при температурах 300, 315 та 330°C і постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа. Із застосуванням формули Кіссінджера визначено енергію активації для групи водню, якій відповідає низькотемпературний пік на спектрі десорбції водню з МС, і для групи водню, якій відповідає високотемпературний пік на цьому ж спектрі десорбції. Значення

енергії активації процесу десорбції водню, що належить до кожної з двох груп, виявились рівними 296 кДж/моль H_2 і 374 кДж/моль H_2 відповідно для низькотемпературного і високотемпературного піків на спектрі десорбції водню з МС.

З огляду на всі одержані в даній роботі результати досліджень можна констатувати, що механічний сплав МС, одержаний механічним обробленням в атмосфері аргону суміші Mg + 10% мас. TiH₂ + 10% мас. Fe з наступним гідруванням із газової фази, за своїми кінетичними характеристиками (зокрема, за часом десорбції водню при його тиску 0,1 МПа і температурі в діапазоні від 300 до 330°C), термічною стійкістю і водневою ємністю наближається до одержаного нами раніше [42] методом РМС механічного сплаву Mg + 10% мас. Ti.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Е. Ю. Иванов, И. Г. Констанчук, А. А. Степанов, В. В. Болдарев, *ДАН СССР*, **286**, № 2: 385 (1986).
2. E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, and V. Boldyrev, *J. Less-Com. Met.*, **131**: 25 (1987).
3. A. Zaluska, L. Zaluski, and J. O. Strom-Olsen, *J. Alloys Compd.*, **288**: 225 (1999).
4. T. R. Jensen, A. Andreasen, and T. Vegge, *Int. J. Hydrogen Energy*, **31**: 2052 (2006).
5. J. Bystrzycki, T. Czujko, and R. A. Varin, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 507 (2005).
6. M. Y. Song, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**: 403 (2003).
7. Au. Ming, *Hydrogen Science and Engineering B*, **117**: 37 (2005).
8. H. Imamura, N. Sakasai, and Y. Kaji, *J. Alloys Compd.*, **232**: 218 (1996).
9. H. Imamura, N. Sakasai, and T. Fujinaga, *J. Alloys Compd.*, **253–254**: 34 (1997).
10. L. Xuanli, D. M. Granta, and G. S. Walkerb, *J. Hydrogen Energy*, **38**, No. 1: 153 (2013).
11. H. Suwarno, *Advanc. Materials Research*, **277**: 129 (2011).
12. G. Liang, J. Huot, and S. Boily, *J. Alloys Compd.*, **292**: 247 (1999).
13. J. Huot, G. Liang, and R. Schulz, *Appl. Phys. A*, **72**: 187 (2001).
14. Z. Degouche, J. Goyette, T. K. Bose, and R. Schulz, *Int. J. Hydrogen Energy*, **28**: 983 (2003).
15. J. Huot, J. F. Pelletier, L. B. Lurio, M. Sutton, and R. Schulz, *J. Alloys Compd.*, **348**: 319 (2003).
16. A. Bassetti, E. Bonetti, L. Pasquini, A. Montone, J. Grbovic, and V. Antisari, *Eur. Phys. J. B*, **43**: 19 (2005).
17. X. Lei, L. Yang, and X. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **482**: 388 (2009).
18. R. A. Varin, T. Czujko, and Z. S. Wronski, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 8603 (2009).
19. H. Imamura, K. Tanaka, and I. Kitazawa, *J. Alloys Compd.*, **484**: 939 (2009).
20. W. Oelerich, T. Klassen, and R. Borman, *J. Alloys Compd.*, **315**: 237 (2001).
21. G. Barkhordarian, T. Klasen, and R. Borman, *J. Alloys Compd.*, **364**: 242 (2004).
22. M. Polanski and J. Bystrzycki, *J. Alloys Compd.*, **486**: 697 (2009).
23. A. Patah, A. Takasaki, and J. S. Szmyd, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 3032 (2009).
24. S. Deledda, A. Borissova, and C. Poinسیونonon, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 409 (2005).

25. L. P. Ma, X. D. Kang, H. B. Dai, Y. Liang, Z. Z. Fang, P. J. Wang, and H. M. Cheng, *Acta Mater.*, **57**: 2250 (2009).
26. X. L. Wang, J. P. Tu, P. L. Zhang, X. B. Zhang, C. P. Chen, and X. B. Zhao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**: 3406 (2007).
27. S. Agarwal, A. Aurora, and A. Jain, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**: 9157 (2009).
28. D. M. Liu and C. H. Fang, *J. Alloys Compd.*, **485**, No. 1–2: 391 (2009).
29. R. A. Varin., T. Czujko, Ch. Chiu, R. Pulz, and Z. S. Wronski, *J. Alloys Compd.*, **483**: 252 (2009).
30. J. F. Mao, X. B. Yu, Z. P. Guo, H. K. Liu, and Z. Wu, *J. Alloys Compd.*, **479**: 619 (2009).
31. S. T. Sabitu, G. Gallo, and A. J. Goudy, *J. Alloys Compd.*, **499**: 35 (2010).
32. T. Mi and S. Congxiao, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**: 69 (2011).
33. N. Mahmoudi, A. Kafrou, and A. Simchi, *J. Power Sources*, **196**, No. 10: 4604 (2011).
34. M. G. Veron, A. M. Condo, and F. C. Gennar, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**, No. 2: 973 (2013).
35. V. D Dobrovolsky, O. G. Ershova, Yu. M. Solonin, O. Yu. Khyzhun, and V. Paul-Boncour, *J. Alloys Compd.*, **465**: 177 (2008).
36. Y. Chen and J. S. Williams, *J. Alloys Comp.*, **217**: 181 (1995).
37. J.-L. Bobet, E. Akiba, and B. Darriet, *Int. J. Hydrogen Energy*, **26**: 493 (2001).
38. O. G. Ershova, V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, O. Yu. Khizhun, and A. Yu. Koval, *J. Alloys Comp.*, **464**, No. 1–2: 212 (2008).
39. V. D. Dobrovolsky, O. G. Ershova, and Yu. M. Solonin, *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme* (Springer: 2008), p. 467.
40. J. F. Stampfer, C. E. Holley, and J. F. Suttle, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, No. 7: 3504 (1960).
41. K. Zeng, T. Klassen, and W. Oelerich, *Int. J. Hydrogen Energy*, **24**: 989 (1999).
42. О. Г. Єршова, В. Д. Добровольський, О. Ю. Хижун, Ю. М. Солонін, *Фізика і хімія твердого тіла*, **12**, № 4: 1044 (2011).