

УДК 544.522:541.138:621

**В.Д.Добровольський**, канд.фіз.-мат.наук, **О.Г.Єршова**, канд.техн.наук, **Ю.М.Солонін**, академік НАН України, **А.Ю.Коваль**, канд.фіз.-мат.наук (Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, Київ)

### Термічна стабільність та кінетика десорбції водню з гідридної фази $MgH_2$ механічного сплаву $Mg + 10\%$ ваг. $Al + 10\%$ ваг. $Ti$

З метою зниження температури, покращення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $MgH_2$  досліджено можливості його комплексного легування  $Al$  і  $Ti$  із застосуванням механохімічного синтезу. Встановлено, що додавання до магнію  $10\%$  ваг.  $Al + 10\%$  ваг.  $Ti$  приводить до зниження термічної стабільності отриманої РМС гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню з  $315^{\circ}C$  (для нелегованої фази  $MgH_2$ ) до  $288^{\circ}C$ . Зниження температури початку десорбції водню (що відповідає його рівноважному тиску в реакторі 1 бар), яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок механічного легування  $Al$  і  $Ti$ , не встановлено. Додавання до магнію алюмінію разом з титаном суттєво покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву, отриманого методом РМС.

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

С целью снижения температуры, улучшения кинетики разложения стехиометрического гидрида  $MgH_2$  исследованы возможности его комплексного легирования  $Al$  и  $Ti$  с применением механохимического синтеза. Установлено, что добавление к магнию  $10\%$  мас.  $Al + 10\%$  мас.  $Ti$  приводит к снижению термической стабильности полученной РМС гидридной фазы  $MgH_2$  механического сплава и, как следствие, к снижению температуры начала десорбции водорода с  $315^{\circ}C$  (для нелегированной фазы  $MgH_2$ ) до  $288^{\circ}C$ . Снижение температуры начала десорбции водорода (что соответствует его равновесному давлению в реакторе 1 бар), которое свидетельствовало бы о снижении термодинамической стабильности  $MgH_2$  за счет механического легирования  $Al$  и  $Ti$ , не установлено. Добавление к магнию алюминия вместе с титаном существенно улучшает кинетику процесса десорбции водорода из гидридной фазы  $MgH_2$  механического сплава, полученного методом РМС.

**Ключевые слова:** гидридная фаза, термическая стойкость, кинетика, термодесорбционная спектроскопия.

**Вступ.** Незважаючи на велику увагу вчених, яку було приділено гідриду магнію, методам його отримання та дослідженню властивостей, він все ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріалу-акумулятора водню для автомобільної промисловості через труднощі усунення двох істотних недоліків: високої температури ( $300^{\circ}C$  при 1 бар  $H_2$ ) та повільної кінетики його дисоціації. Головна складність полягає в тому, що одночасно зі зниженням температури розкладу треба досягти збільшення швидкості розкладу (швидкої кінетики) при збереженні високої водневої ємності та циклічної стійкості гідридної фази  $MgH_2$  отримуваних механічних сплавів-композитів, тобто треба забезпечити цілий комплекс характеристик, що сьогодні складає проблему. Цю складну задачу формування у  $MgH_2$  зразу декількох (як мінімум чотирьох) характе-

ристич частіше всього намагаються вирішити шляхом механічного диспергування комерційного  $MgH_2$  у присутності різного роду каталітичних домішок (наприклад, перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, інтерметалічних сполук, а також домішок неперехідних металів  $Al$ ,  $Cu$ ,  $Zn$ ,  $In$ ,  $Sn$ , графіту тощо), або шляхом помелу порошку металічного  $Mg$  із вказаними домішками в атмосфері водню (тобто реактивним помелом), або в атмосфері інертного газу із наступним прямим гідруванням його з газової фази [1–31].

Один зі шляхів зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$ , який розглядається дослідниками в останні роки [32–41], це використання механічних сплавів, що являють 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 розкладатися при більш низькій температурі в порівнянні з чистим  $MgH_2$ . Експериментальні дослідження вказують, що термодинамічна стабільність 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 при тиску водню 150 бар порошку  $MgH_2$  з 10% ат. In, починається з  $262,3^\circ C$  при тиску водню в реакторі 1 бар. У той же час, як виходить з аналізу P-C-T кривих [35], гідрид твердого розчину алюмінію в магнії, отриманий помелом суміші 90% ат.  $MgH_2$ +10% ат. Al в атмосфері водню при тиску 150 бар, вказаного ефекту дестабілізації гідридної фази  $Mg(Al)H_2$  при дегідуванні не виявив. Автори [19, 20] повідомляють про спостереження ефекту зниження температури розкладу  $MgH_2$  з  $288^\circ C$  до  $210^\circ C$  за рахунок комплексного легування магнію Al, Ni, Ti (Mn) у процесі синтезу. Однак вказані знижені температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  отриманих механічних сплавів методом реактивного механічного сплавлення (PMS) авторами [19, 20] визначені з термографічних TG- та DSK-кривих, що були отримані шляхом нагрівання механічних сплавів в атмосфері аргону, а не водню. Неясно, чи можна вважати їх температурами розкладу  $MgH_2$ , що відповідають рівноважному тиску водню 1 бар, і чи буде мати місце вказаний факт зниження температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  з  $288^\circ C$  до  $210^\circ C$  при тиску водню в реакторі 1 бар (за даними [37] температура  $288^\circ C$  відповідає рівноважному тиску водню 1 бар).

Задачею даного дослідження було наступне: отримати механічний сплав складу Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti методом PMS, дослідити при тиску водню в реакторі 1 бар 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 процесу десорбції водню.

В даному дослідженні вибір Al був обумовлений тим, що цей елемент, маючи менший, ніж у Mg атомний радіус ( $r_{Al}=1,43 \text{ \AA}$ ,  $r_{Mg}=1,6 \text{ \AA}$ ) і ентальпію утворення його гідриду  $AlH_3$  (36 кДж/моль) в порівнянні з ентальпією гідриду  $MgH_2$  (74 кДж/моль), може сприяти зменшенню останньої (при легуванні магнію і утворенні твердого розчину алюмінію в магнії [4, 33]) і, як наслідок, зниженню температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  отриманих механічних сплавів-композитів. При виборі Ti 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 магнію, а також, згідно з теоретичним прогнозом [4], суттєво вплинути і на термодинамічну стабільність утвореної в процесі синтезу гідридної фази  $MgH_2$ .

**Методи досліджень.** Для виготовлення механічного сплаву-композиту Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti використовували вихідні технічні порошки Mg, Al, Ti чистотою 99,98%, які мали розмір частинок 100; 100; 6,7 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti (в наступному механічний сплав MC1) проводили в кульовому млині фірми Retch100 зі 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 (у наступному механічний сплав MC2), а також механічний сплав-композит Mg+10% ваг. Ti (в наступному механічний сплав MC3).

Рентгенофазовий аналіз зразків отриманих механічних сплавів виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в Cu K- $\alpha$  випромінюванні з графітовим монохроматором

на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точках із кроком сканування  $0,1^\circ$  і часом витримки в кожній точці спектра від 10 до 20 с. Мікроструктуру порошку отриманого механічного сплаву МС1 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на установці Super Probe-733. Дослідження впливу легуючих елементів Al і Ti на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість, кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманого МС1 проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці, яка дозволяє отримувати криві та спектри термодесорбції водню з гідриду волюмометрично-ізобаричним методом, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню зі зразка, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його постійному тиску.

**Результати та їх обговорення.** На рис. 1a, b, c наведено дифрактограми відповідно від зразків механічних сплавів МС1, МС2, МС3 після їх синтезу методом РМС. Аналіз отриманої дифракційної картини від зразка МС1 дозволяє зробити висновок, що в результаті РМС отримано композит, у складі якого виявлено нові кристалічні фази, які не входили до складу вихідної суміші порошків. Так, на дифракційному спектрі МС1 (рис. 1a) зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать металічному магнію та його гідридній фазі  $MgH_2$  з тетрагональною структурою, а також рефлекси металічного алюмінію та його сполуки з титаном  $Al_2Ti$ . Крім того, на дифрактограмі від зразка МС1 можна спостерігати досить помітні лінії гідридної фази  $TiH_2$ . З наведеної на рис. 1b дифрактограми видно, що отриманий методом РМС механічний сплав МС2 виявився композитом, у складі якого, окрім основної гідридної фази  $MgH_2$ , присутня також фаза металічного Mg. Аналіз дифрактограми від зразка МС3 (рис. 1c) засвідчив, що у складі цього сплаву-композиту окрім гідридної фази  $MgH_2$  присутня також невелика кількість  $TiH_2$  та MgO.

Існування впливу циклічного гідрування-дегідрування на фазовий склад МС1 перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразка, яка наведена на

рис. 2, видно, що в результаті перших 5 циклів дегідрування-гідрування відбулися незначні зміни у фазовому складі цього механічного сплаву-композиту: замість фази  $TiAl_2$  з'явилася більш збагачена алюмінієм фаза  $TiAl_3$ . Присутні на дифракційному спектрі лінії гідридних фаз  $MgH_2$ ,  $TiH_2$  виявилися більш вузькими і менш розмитими.

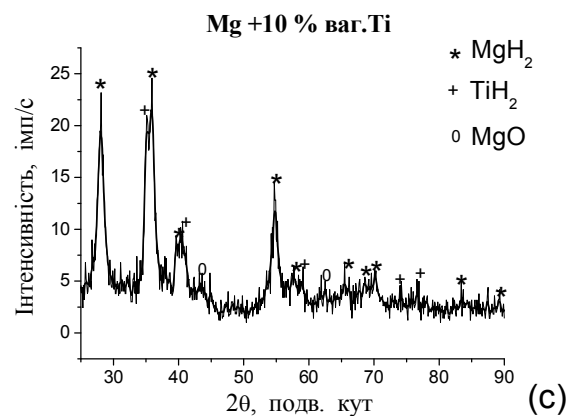
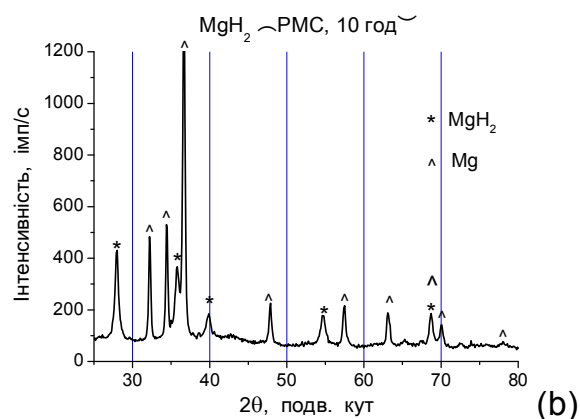
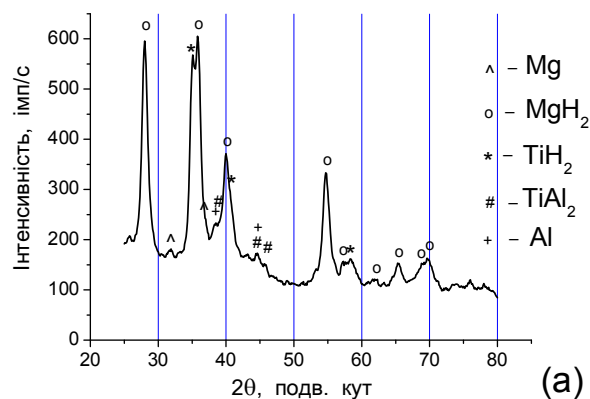


Рис. 1. Дифрактограми від отриманих методом РМС зразків механічних сплавів: (a) – МС1; (b) – МС2; (c) – МС3.

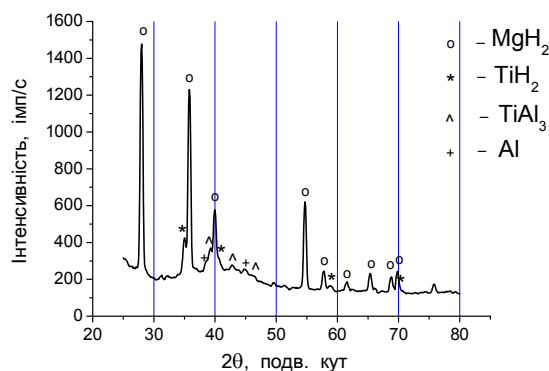


Рис. 2. Дифрактограма від зразка механічного сплаву MC1 після його гідрування в 5-му циклі.

Мікроструктуру порошку отриманого механічного сплаву MC1 досліджували методом скануючої електронної мікроскопії на установці Super Probe-733. Морфологія порошку MC1 після 10-годинного реактивного помелу в атмосфері водню представлена на рис. 3. Добре видно, що після механічного диспергування порошок являє собою агломерати мікронних розмірів (від 1,2 до 8 мкм). Виходячи з отриманих нами експериментальних даних для питомої поверхні, середній розмір часток у MC1 складає 0,47 мкм. Дослідження мікроструктури і морфології порошоків MC після їх неодноразового гідрування-дегідрування показали, що в результаті циклювання середній розмір зерна порошку збільшується. Так у MC1 після 7 циклів він становив близько 0,6 мкм (рис. 4). Ці дані корелюють із даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразка MC1 до та після циклювання, спостерігаємо в останньому випадку їх помітне звуження (рис. 1, 2).

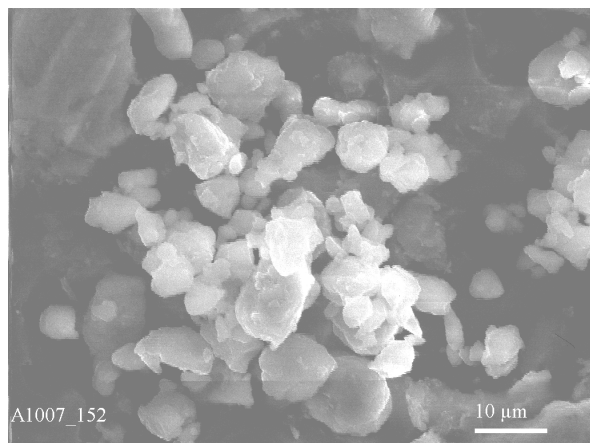


Рис. 3. Мікроструктура MC1 після синтезу.

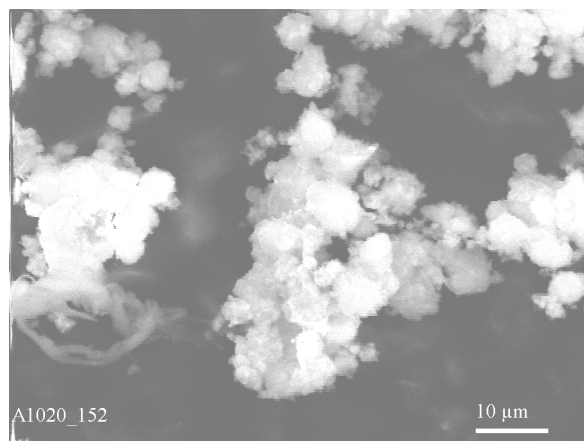


Рис. 4. Мікроструктура MC1 після 7 циклів гідрування.

Ізобара десорбції водню зі зразка MC1 (Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti) при першому його нагріванні наведена на рис. 5. Маса зразка складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв. Тиск водню в реакторі становив 0,1 МПа. Як видно з рис. 5, виділення водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> цього механічного сплаву починається при температурі 288°C, а максимальній швидкості десорбції водню відповідає температура 330°C.

Для порівняння на рис. 6 і 7 наведено криві десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву MC2 (без додавання легуючих елементів) і механічного сплаву MC3 (Mg+10% ваг. Ti) відповідно. З наведених на вказаних рисунках кривих видно, що виділення водню з механічного сплаву MC2 починається при температурі 315°C, а з MC3 – 280°C. Максимальній швидкості десорбції водню з MC2 відповідає температура 420°C, а з MC3 – 360°C. Порівняння кривих, представлених на рис. 5 і 6, вказує на те, що додавання до магнію 10% мас. Al+10% мас. Ti при застосуванні методу РМС для отримання гідридної фази MgH<sub>2</sub> приводить до зниження температури початку десорбції з неї водню при першому нагріванні після синтезу на 27°C. Вказане зниження температури слід віднести, на наш погляд, за рахунок Ti, який завдяки своїм каталітичним властивостям сприяє суттєвому покращенню кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву. До такого висновку приходимо, якщо порівняти криві десорбції, наведені на рис. 5 і 7, і звернути увагу на той факт, що виміряна нами температура початку десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву

МС3 (Mg+10% ваг. Ti), отриманого тим же методом РМС і в тих же умовах помелу, що і механічного сплаву МС1, складає близько 280°C (див. рис. 7), в той час, як у випадку механічного сплаву Mg+10% ваг. Al (отриманого нами раніше [40] тим же методом РМС і в тих же умовах, що й МС1) – 310°C. Нагадаємо, що всі вищевказані температури у випадку всіх МС були виміряні при тиску водню в реакторі 1 бар і зведені в таблицю 1.

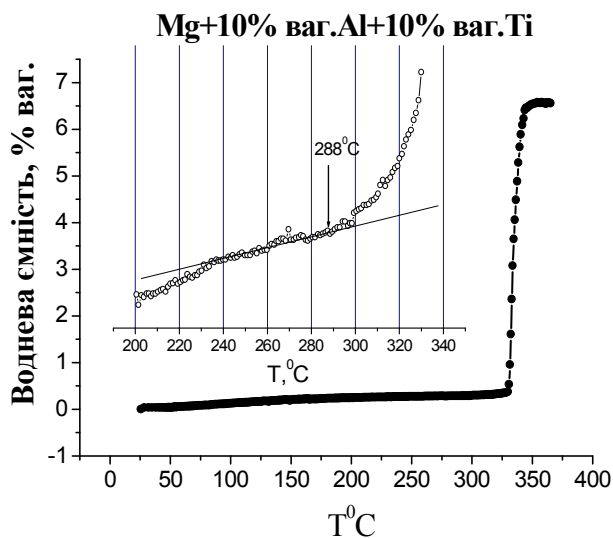


Рис. 5. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС1.

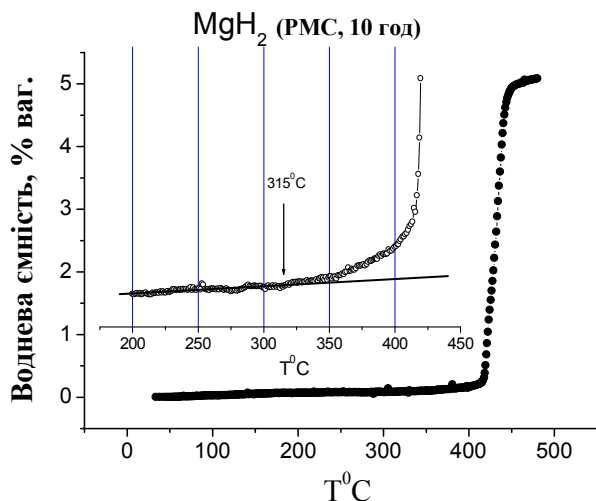


Рис. 6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС2 (без легуючих елементів) при тиску водню в реакторі 1 бар.

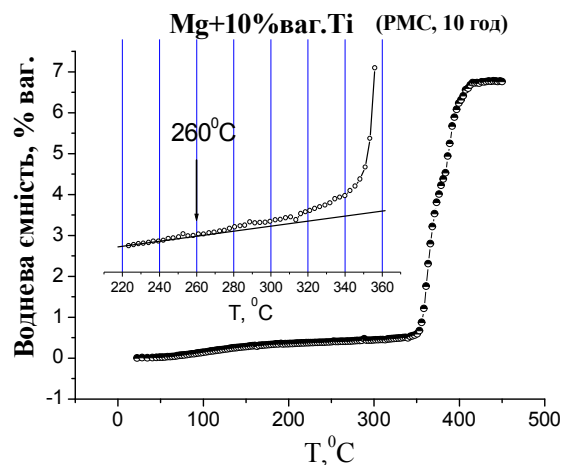


Рис. 7. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС3 при першому нагріванні після синтезу (тиск водню в реакторі 1 бар).

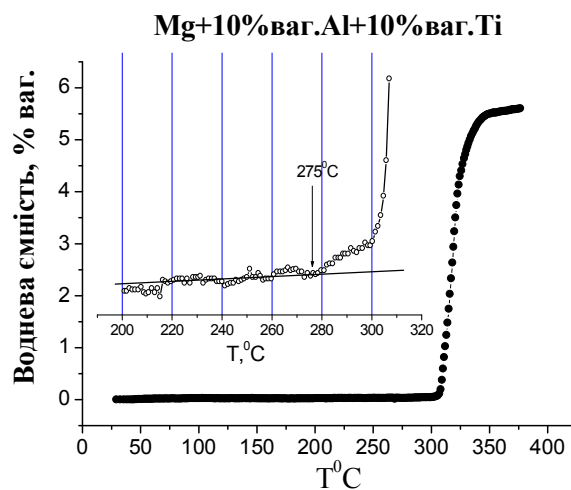


Рис. 8. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС1 після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 1 бар).

Після отримання кривої першої десорбції водню зі зразка МС1 останній з реактора не виймався, при температурі 450°C в реактор напускався водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразка разом із піччю здійснювалось його перше гідрування з газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ - $MgH_2$ , що утворилася після вказаного першого гідрування МС1 (Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti), наведено на рис. 8. Маса зразка складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв.



Тиск водню в реакторі становив 0,1 МПа. З наведеної кривої видно, що температура початку десорбції водню в цьому випадку дорівнює близько 275°C. Ця температура вже нижча за температуру 288°C, визначену в попередньому дослідженні десорбції (першої) водню з МС1 після його синтезу і контакту з повітрям, а також нижча за температуру 300°C початку десорбції водню з отриманої РМС гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> (без додавання легуючих елементів алюмінію і титану), яка після синтезу була дегідрована (при першому нагріванні) і знову прогідрована в тих же умовах, що й МС1: при температурі 450°C в реактор напускався водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразка разом із піччю здійснювалось гідрування (див. рис. 9).

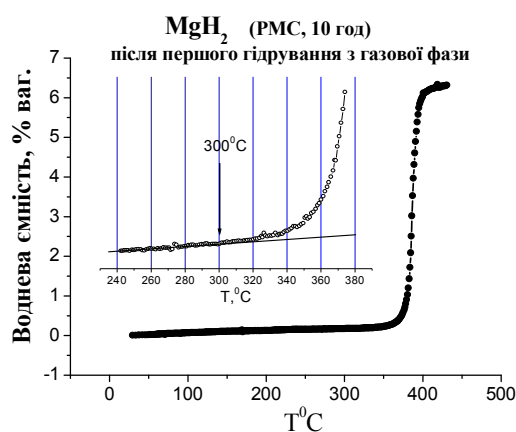


Рис. 9. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву МС2 (без легуючих елементів) після першого гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 1 бар).

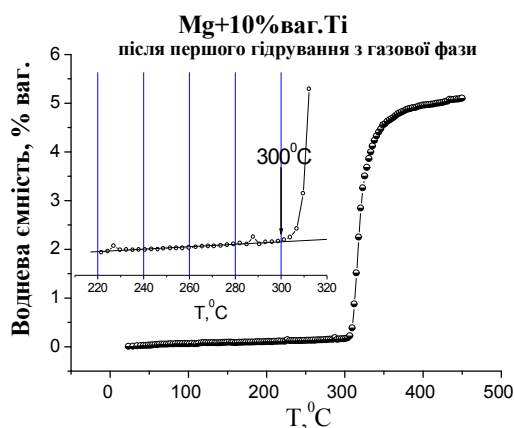


Рис. 10. Ізобара десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву МС3 (Mg+10% ваг. Тi) після першого його гідрування з газової фази (тиск водню в реакторі 1 бар).

З другого боку, якщо порівняти наведену 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 (Mg+10% ваг. Тi), наведеною на рис. 10, то можна помітити, що початок виділення водню з останнього при його нагріванні починається при температурі 300°C, яка відповідає початку виділення водню з МС2 (див. таблицю 2). Це дозволяє зробити висновок, що алюміній відіграє позитивну роль у зниженні температури десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> механічного сплаву-композиту МС1 саме у випадку його наступного після синтезу гідрування із газової фази.

З аналізу отриманих кривих десорбції водню і наведених у таблицях 1 і 2 даних виявлено, що в результаті реактивного помелу суміші Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Тi протягом 10 годин вдається досягти водневої ємності 6,56% ваг. Н<sub>2</sub>, а після першого гідрування із газової фази механічного сплаву (МС1) 5,6% ваг. Н<sub>2</sub>. Слід відзначити, що у випадку реактивного помелу (теж протягом 10 годин) металічного магнію без легуючих елементів (МС2) і суміші Mg+10% ваг. Тi (МС3) отримали величину водневих ємностей відповідно 5,1% ваг. Н<sub>2</sub> та 6,75% ваг. Н<sub>2</sub>. Після першого гідрування із газової фази вказаних механічних сплавів МС2 і МС3 – 6,3% ваг. Н<sub>2</sub> і 5,1% ваг. Н<sub>2</sub> відповідно.

Таблиця 1. Значення водневої ємності та температури початку першої після синтезу десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічних сплавів, отриманих РМС протягом 10 годин помелу.

|    | Механічний сплав                     | C, % мас. | T <sub>десорб.</sub> , °C |
|----|--------------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1. | Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Ti (MC1) | 6,56      | 288                       |
| 2. | Mg (MC2)                             | 5,1       | 315                       |
| 3. | Mg + 10% ваг. Ti (MC3)               | 6,75      | 260                       |

Таблиця 2. Значення водневої ємності та температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічних сплавів після їх першого гідрування із газової фази.

|    | Механічний сплав                     | C, % мас. | T <sub>десорб.</sub> , °C |
|----|--------------------------------------|-----------|---------------------------|
| 1. | Mg + 10% ваг. Al + 10% ваг. Ti (MC1) | 5,6       | 275                       |
| 2. | Mg (MC2)                             | 6,3       | 300                       |
| 3. | Mg + 10% ваг. Ti (MC3)               | 5,1       | 300                       |

Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> MC1 (Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti) після його гідрування (450°C, тиск водню в реакторі 3 МПа, охолодження зразка з піччю) досліджено в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 593 та 633 К. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 11. Як видно, при температурі 320°C виділення з часом майже всього водню, що містився в гідридній фазі MgH<sub>2</sub> MC1 відбувається за 30 хв, а при температурі 360°C за 10 хв. Кінетика десорбції водню з цього механічного сплаву, можна вважати, є досить швидкою. Зазначимо, що час виділення всього водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> MC2 при температурі 330°C, який був нами визначений раніше в [41], становив 80 хв. Це на 50 хв більший час, ніж у вищевказаному випадку MC1 (30 хв), коли виділення водню відбувалось при більш низькій температурі 320°C. Проведене порівняння вказує на позитивну роль домішок до магнію Al та Ti в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> MC1.

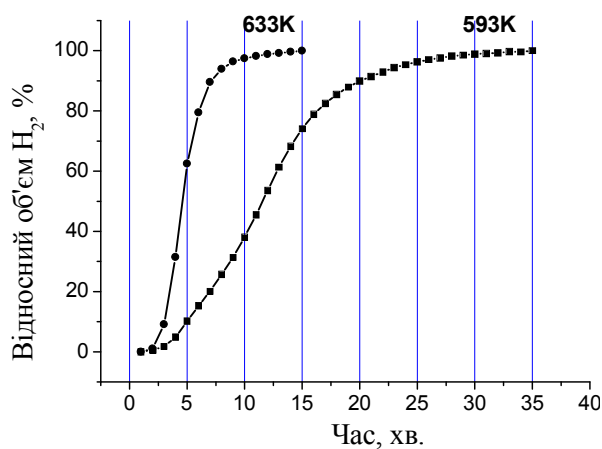


Рис. 11. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази  $\beta$ -MgH<sub>2</sub> MC1 (Mg+10% ваг. Al+10% ваг. Ti) в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 593 та 633 К.

З метою розрахунку енергії активації процесу десорбції водню за формулою Кіссінджера криві термодесорбції водню з MC1 після його гідрування в 1-му та 3-му циклах були отримані при швидкості нагрівання зразка MC1 відповідно 3 та 20 град./хв. Ці криві представлені на рис. 12a (криві 1 і 2 відповідно), а спектри термодесорбції, що їм відповідають, на рис. 12b. Використовуючи вказані спектри термодесорбції водню, за формулою Кіссінджера отримали значення енергії акти-

вації процесу десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву MC1, що дорівнює 70,5 кДж/моль H<sub>2</sub>. Для порівняння за формулою Кіссінджера розраховано також енергію активації процесу десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву MC2, використовуючи, як і у випадку MC1, спектри термодесорбції водню, які отримували при двох різних швидкостях нагрівання зразка (і які тут не наводяться). Отримане в цьому випадку значення енергії активації, рівне 139 кДж/моль, виявилось більш високим за значення енергії активації для MC1 (70,5 кДж/моль). Цей факт можна вважати підтвердженням зробленого вище висновку про те, що додавання до магнію алюмінію разом із титаном покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву MC1, отриманого методом РМС.

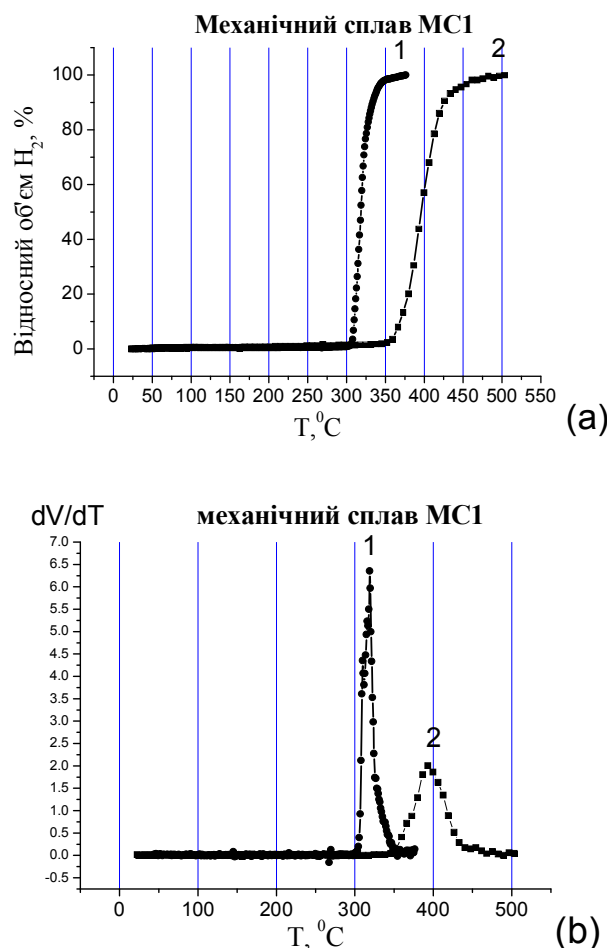


Рис. 12: (a) – криві термодесорбції водню з MC1, отримані при швидкості нагрівання зразка 3 і 20 град./хв (крива 1 та 2 відповідно); (b) – спектри термодесорбції водню з MC1, отримані при швидкості нагрівання зразка 3 і 20 град./хв (крива 1 та 2 відповідно).

**Висновки.** З метою забезпечення максимально низької термічної стійкості і температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів-композитів з одночасним покращенням кінетики сорбції-десорбції з них водню в якості легуючих елементів вибрано Al і Ti та отримано реактивним помелом суміші Mg+10% мас. Al+10% мас. Ti сплав-композит МС1 (для порівняння також реактивним помелом у тих же умовах порошку чистого Mg та Mg з домішкою 10% ваг. Ti синтезовано відповідно механічні сплави МС2 та МС3). Досліджено воденьсорбційні властивості, термічну стійкість 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 досліджень термічної стійкості та кінетики розкладу гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС1 встановлено, що додавання до магнію 10% ваг. Al+10% ваг. Ti приводить до зниження термічної стійкості отриманої РМС гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву і в результаті – до зниження температури початку десорбції водню з 315°C до 288°C. Зниження рівноважної температури початку десорбції водню при його постійному тиску в реакторі 1 бар, яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок вищевказаного легування і очікуваного утворення твердого розчину Al і Ti в магнії, не встановлено. В той же час додавання до магнію Al разом з Ti покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву МС1, отриманого методом РМС.

1. Oelerich W., Klassen T., Borman R. Metal oxides as catalysts for improved hydrogen sorption in nanocrystalline Mg-based materials // J. Alloys Compd. – 2001. – No. 315. – P. 237–242.
2. Degouche Z., Goyette J., Bose T.K., Schulz R. Moisture effect on hydrogen storage properties of nanostructured  $MgH_2$  –V-Ti composite // Int. J. Hydrogen Energy. – 2003. – No. 28. – P. 983–988.
3. Huot J., Pelletier J.F., Lurio L.B., Sutton M., Schulz R. Investigation of dehydrogenation mechanism of  $MgH_2$ –Nb nanocomposites // J. Alloys Compd. – 2003. – No. 348. – P. 319–324.
4. Shang C.X., Bououdina M., Song Y. Mechanical alloying and electronic simulations of  $(MgH_2 + M)$  systems (M=

=Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. – 2004. – No. 29. – P. 73–80.

5. Bassetti A., Bonetti E., Pasquini L., Montone A., Grbovic J., Antisari V. Hydrogen desorption from ball milled  $MgH_2$  catalysed with Fe // J. Eur. Phys. – 2005. – No. 43. – P. 19–27.

6. Hanada N., Ichikawa T., Fujii H. Catalytic effect of Ni nano-particle and Nb oxide on H-desorption properties in  $MgH_2$  prepared by ball milling // J. Alloys Compd. – 2005. – 404–406. – P. 716–719.

7. David E. Nanocrystalline magnesium and its properties of hydrogen sorption // J. Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – No. 20. – P. 87–90.

8. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Paul-Boncour V. The influence of  $TiB_2$  upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy // J. Alloys Compd. – 2008. – 465. – P. 177–182.

9. Polanski M., Bystrzycki J. Comparative studies of the influence of different nano-sized metal oxides on the hydrogen sorption properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. – 2009. – No. 486. – P. 697–701.

10. Liu D.M., Fang C.H., Zhang Q.A. Hydrogen storage properties of  $MgH_2$  – (Sr,Ca) $2AlH_7$  composite // J. Alloys Compd. 2009. – No. 485. – P. 391–395.

11. Sabitu S.T., Gallo G., Goudy A.J. Effect of  $TiH_2$  and  $Mg_2Ni$  additives on the hydrogen storage properties of magnesium hydride // J. Alloys Compd. – 2010. – No. 499. – P. 35–38.

12. Mao J., Guo Z., Yu X, Liu H., Wu Z. Enhanced hydrogen sorption properties of Ni and Co-catalyzed  $MgH_2$  // Int. J. Hydrogen Energy. – 2010. – No. 35. – P. 4569–4575.

13. Tian Mi, Shang Congxiao. Nano-structured  $MgH_2$  catalyzed by TiC nanoparticles for hydrogen storage // J. Chem. Technol. Biotechnol. – 2011. – No. 86. – P. 69–74.

14. Shahi Rohit R., Tiwari Anand P., Shaz M.A., Srivastava O.N. Studies on de/rehydrogenation characteristics of nanocrystalline  $MgH_2$  co-catalyzed with Ti, Fe and Ni // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – No. 38. – P. 2778–2784.

15. Bobet J.-L., Akiba E., Darriet B. Influence of 3d-metal addition on  $MgH_2$  synthesis // Study of Mg – M (M=Co, Ni, Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties // Int. J. Hydrogen Energy. – 2001. – No. 26. – P. 493–501.

16. Imamura H., Kusuhara M., Minami S. Carbon nanocomposites synthesized by high-energy mechanical milling of graphite and magnesium for hydrogen storage // Acta Mater. – 2003. – No. 51. – P. 6407–6414.

17. Shang C.X., Guo Z.X. Effect of carbon on hydrogen desorption and absorption of mechanically milled  $MgH_2$  // J. Power Sources. – 2004. – No. 129. – P. 73–80.

18. Klyamkin S.N., Tarasov B.P., Straz E.L. // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. – 2005. – No.1. – C. 27–29.

19. Spassov T., Rangelova V., Solsona P. Hydriding/dehydriding properties of nanocrystalline  $Mg_{87}Ni_3Al_3M_7$  (M=Ti,Mn,Ce,La) alloys prepared by ballmilling // J. Alloys Compd. – 2005. – No. 398. – P. 139–144.

20. Delchev P., Solsona P., Drenchev B. Direct hydriding



of Mg<sub>87</sub>Al<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>Mn<sub>3</sub> by reactive mechanical milling in Hydrogen atmosphere and influence of particle size on the dehydrogenating reaction // *J. Alloys Compd.* – 2005. – No. 388. – P. 98–103.

21. *Ming Au.* Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials // *Mater. Sci. Eng.* – 2005. – No. 117. – P. 37–44.

22. *Montone A., Grbovič J., Bassetti A.* Microstructure, surface properties and hydrating behaviour of Mg-C composites prepared by ball milling with benzen // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2006. – No. 31. – P. 2088–2096.

23. *Huang Z.G., Guo Z.P., Calka A.* Noticeable improvement in the desorption temperature from graphite in rehydrogenated MgH<sub>2</sub>/graphite composite // *J. Alloys Compd.* – 2007. – No. 427. – P. 94–100.

24. *Lillo-Ródenas M.A., Guo Z.X., Aguey-Zinsou K.F.* Effects of different carbon materials on MgH<sub>2</sub> decomposition // *Carbon.* – 2008. – No. 46. – P. 126–137.

25. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Koval A.Y.* Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the MgH<sub>2</sub> phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys // *J. Alloys Compd.* – 2008. – No. 464. – P. 212–218.

26. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M.* About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y-based mechanical alloys // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer). – 2008. – No. 6. – P. 429–436.

27. *Ershova O., Dobrovolsky V., Solonin Yu.* Thermal stability and hydrogen sorption properties of the MgH<sub>2</sub> hydride derived by the reactive milling of the Mg +10% wt. Ti mixture // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems* (fourth ed. NATO Science for Peace and Security Programme) Springer. – 2008. – No. 4. – P. 467–472.

28. *Kwon Sung Nam, Baek Sung Hwan, Daniel Mumm R., Hong Seong-Hyeon, Song Myoung Youp.* Enhancement of the hydrogen storage characteristics of Mg by reactive mechanical grinding with Ni, Fe and Ti // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2008. – 33. – P. 4586–4592.

29. *Denys R.V., Riabov A.B., Maehlen J.P., Lototsky M.V., Solberg J.K., Yartys V.A.* In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg-Mm-Ni after reactive ball milling in hydrogen // *Acta Mater.* – 2009. – No. 57. – P. 3989–4000.

30. *Bambhaniya K.G., Grewal G.S., Shrinet V., Sindh N.L., Govindan T.P.* Hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub> – Sic composites // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2012. – No. 37. – P. 3671–3676.

31. *Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М.* Механічні сплави Mg-Me (Me = Al, Ti, Fe): дослідження воденьсорбційних властивостей, термічної стійкості та кінетики процесу десорбції водню // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2013. – Т.14. – № 1. – С. 101–107.

32. *Bououdina M., Guo Z.X.* Comparative study of mechanical alloying of (Mg1Al) and (Mg1Al1Ni) mixtures for hydrogen storage // *J Alloys Compd.* – 2002. – No. 336. – P. 222–231.

33. *Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F.* Study of stability of MgH<sub>2</sub> in Mg-8at% Al alloy powder // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2010. – No. 35. – P. 3555–3564.

34. *Tanniru M., Slattery D.K., Ebrahimi F.* A study of phase transformation during the development of pressure-composition-isotherms for electrodeposited Mg-Al alloys // *Int. J. Hydrogen Energy* – 2011. – No. 36. – P. 639–647.

35. *Zhou C., Fang Z.Z., Lu J., Luo X., Ren C., Fan P., Ren Y., Zhang X.* Thermodynamic Destabilization of Magnesium Hydride Using Mg-Based Solid Solution // *J.Phys.Chem.C.* – 2014. – No. 118. – P. 11526–11535.

36. *Bouaricha S., Dodelet L.P., Guay D., Huot J., Boily S., Schulz R.* Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling // *J.Alloys Compd.* – 2000. – No. 297. – P. 282–293.

37. *Stampfer J.F., Holley C.E, Suttle J.F.* The Magnesium-Hydrogen System // *J. Am. Chem. Soc.* – 1960. – No. 82. – P. 3504–3508.

38. *Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Хижев О.Ю., Солонін Ю.М.* XPS I TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки титану на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції водню з гідридної фази композитів, отриманих різними способами // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2011. – Т. 12. – № 4. – С. 1044–1051.

39. *Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М.* Дослідження впливу домішок до магнію Al і Ni на температуру і кінетику розкладу гідридної фази в MgH<sub>2</sub> механічних сплавів // *Наукова звітна сесія "Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях"* (Київ, Україна, 10 грудня, 2013 рік). – 2013. – С. 39.

40. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Y.M., Khyzhun O.Y., Koval A.Y.* The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of MgH<sub>2</sub> prepared by mechanochemical reaction at different conditions // *J. Mater Chem Phys* (in print).

41. *Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М.* Дослідження впливу способу отримання та витримки на повітрі MgH<sub>2</sub> на його термічну стійкість та кінетику десорбції з нього водню // *Відновлювана енергетика.* – 2015. – №1. – С. 14–22.