

## ВПЛИВ Fe ТА Y НА ВОДЕНЬСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, ТЕРМІЧНУ СТІЙКІСТЬ ТА КІНЕТИКУ ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ З ГІДРИДНОЇ ФАЗИ MgH<sub>2</sub> МЕХАНІЧНОГО СПЛАВУ Mg + 10%ваг.Fe + 5% ваг.Y

О.Г. Єршова, канд. техн. наук., ст. наук. співр., В.Д. Добровольський, канд. фіз.-мат. наук, ст. наук. співр., Ю.М. Солонін, докт. фіз.-мат. наук, академік НАН України, О.Ю. Коваль, канд. фіз.-мат. наук., ст. наук. співр.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
03142, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, Україна.

*Ефективний і безпечний спосіб зберігання водню - це його хімічне зв'язування в металогідрідах. Незважаючи на те, що вчені приділяють велику увагу гідриду магнію, він ще не знайшов широке застосування в якості акумулятора водню для автомобільної промисловості через високу температуру (300 °C при 0,1 МПа H<sub>2</sub>) і повільну кінетику дисоціації. У даній роботі досліджена можливість зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду MgH<sub>2</sub> за рахунок його комплексного легування Fe і Y з застосуванням методу реактивного механохімічного сплавлення (РМС). Були синтезовані механічні сплави Mg + 10% ваг. Fe + 5% ваг. Y (MC1) і Mg + 10% ваг. Fe (MC2) і досліджено їх фазовий склад, мікроструктуру, водородсорбційні властивості, термічну стабільність і кінетику десорбції водню з використанням методів рентгенівської дифракції (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) і термодесорбційної спектроскопії (TDS). Для оцінки впливу комплексного легування на температуру розкладу і термостабільність фази MgH<sub>2</sub> отримані ізобари десорбції водню при першому нагріванні після синтезу РМС зразків механічних сплавів і після подальшого їх циклічного гідрування з газової фази. Всі ізобари отримані при тиску водню в реакторі 0,1 МПа і швидкості нагріву зразка 3°/хв. і використані для визначення як температури початку десорбції водню (T<sub>поч.</sub>) з гідридної фази MgH<sub>2</sub> MC, так і температури T<sub>макс.</sub>, що відповідає максимальній швидкості виділення водню. Кінетичні криві десорбції водню з механічних сплавів-композитів отримані при постійному тиску водню 0,1 МПа в реакторі і температурах 310 і 330 °C і були використані для визначення як часу виділення половини кількості водню (τ<sub>1/2</sub>), так і загальної кількості виходу водню (τ<sub>n</sub>) з MC. Встановлено, що додавання Fe і Y до магнію призводить до значного поліпшення кінетики десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub>, про що свідчить значне зменшення (в 15 і 6 разів) часу виділення з неї половини і всього водню при 330 °C. Розроблені матеріали можуть знайти практичне використання в стаціонарних умовах їх застосування. Бібл. 48, табл.2, рис. 9.*

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

## THE EFFECT OF Fe AND Y ON THE HYDROGEN SORPTION PROPERTIES, THERMAL STABILITY, AND KINETICS OF HYDROGEN DESORPTION FROM THE MgH<sub>2</sub> HYDRIDE PHASE OF A MECHANICAL ALLOY Mg + 10%wt.Fe + 5%wt.Y

O. Ershova, candidate of technical science, senior researcher, V. Dobrovolsky, candidate phys.-math. sciences, senior researcher, Yu. Solonin, doctor phys.-math. sciences, academician of the NAS of Ukraine, O.Koval, candidate phys.-math. sciences, senior researcher

Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine,  
03142, 3 Krzhizhanivsky St., Kyiv, Ukraine.

*An effective and safe way to store hydrogen is to chemically bind it to metal hydrides. Despite much attention of scientist paid to magnesium hydride, it has not found wide applications as a hydrogen material-accumulator for automotive industry because of the difficulty of two major drawbacks: high temperature (300 °C at 0,1 MPa H<sub>2</sub>) and its slow dissociation kinetics. In this work, with the aim of lowering the temperature, improvement of the kinetics of the decomposition of stoichiometric MgH<sub>2</sub> hydride the possibility of its complex doping by Fe and Y using the method of reactive mechanochemical alloying (RMA) has been investigated. Mechanical alloys Mg + 10 % wt. Fe + 5 % wt. Y (MA1) and Mg + 10 % wt. Fe (MA2) have been synthesized and its phase composition, microstructure, hydrogen-sorption properties, thermal stability and hydrogen desorption kinetics have been investigated employing the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and thermodesorption spectroscopy (TDS) methods. To evaluate the influence of complex alloying on decomposition temperature and thermal stability of MgH<sub>2</sub> phase hydrogen desorption isobars have been obtained at the first heating after RMA synthesis of MA samples and after the next cyclic hydrogenation from gas phase. All isobars were obtained at hydrogen pressure in the reactor 0.1MPa and sample heating rate of 3°/min. They were used to determine both the hydrogen desorption beginning temperature (T<sub>beg.</sub>) from hydride phase MgH<sub>2</sub> of MAs and temperature T<sub>max</sub>, that corresponds to the maximum speed of hydrogen release. The kinetic curves of hydrogen desorption from mechanical alloys-composites have been obtained at the constant hydrogen pressure of 0.1 MPa in the reactor and temperature 310 and 330 °C. They were used to determine both the hydrogen time release of half of hydrogen quantity (τ<sub>1/2</sub>) and total hydrogen quantity release (τ<sub>n</sub>) from MAs. It has been established that the addition of Fe and Y to magnesium leads to significant improvement in the kinetics of hydrogen desorption from the hydride phase MgH<sub>2</sub>, which is evidenced by a significant reduction (in 15 and 6 times) in the time of release of half and all hydrogen from it at 330 °C. The developed materials allow their practical use at stationary application conditions. Ref.48, table 2, figures 9.*

**Keywords:** mechanical alloy, thermodesorption spectroscopy, hydrogen-sorption properties, thermal stability, kinetics of hydrogen desorption.



*О.Г. Єршова*  
*O. Ershova*

**Відомості про автора:** канд.техн.наук, ст.наук. співр. відділу структурна хімія твердого тілу інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

**Освіта:** Дніпропетровський металургійний інститут; за спеціальністю «металознавство, устаткування та технологія термічної обробки металів».

**Наукова сфера:** Розробка воднево-металогібридних технологій, матеріалів для потреб водневої енергетики. Дослідження механізмів взаємодії металів з воднем в залежності від характеру хімічних зв'язків та структурного стану. Рентгеноструктурний аналіз, рентгенівська абсорбційна спектроскопія. Вплив електронної структури, хімічного стану поверхні гідридних сполук на їх термодинамічні характеристики.

**Публікації:** 120.

**ORCID:** 0000-0003-1812-862X

**Контакти:** +38(095)243-47-63,  
+38(044)205-79-27

**e-mail:** [dobersh2017@ukr.net](mailto:dobersh2017@ukr.net)

**Author information:** PhD, senior researcher department of structural chemistry of solids state of Frantsevycha Institute for problems of materials science of NAS of Ukraine.

**Education:** Dnipropetrovsk Steel Institute; degree in "metallurgy, equipment and technology for heat treatment of metals".

**Research area:** The development of hydrogen-metal- hydride technology for the needs of hydrogen energy; Reversible Hydrogen Storage Materials Investigation of the mechanisms of interaction of metals with hydrogen, depending on the nature of the chemical bond and the structural state; X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy. Influence of the electronic structure, chemical state of the surface of hydride compounds on their thermodynamic properties.

**Publications:** 120.

**ORCID:** 0000-0003-1812-862X

**Contacts:** +38(095)243-47-63,  
+38(044)205-79-27

**e-mail:** [dobersh2017@ukr.net](mailto:dobersh2017@ukr.net)



*В.Д. Добровольський*  
*V. Dobrovolsky*

**Відомості про автора:** канд. фіз.-мат. наук, ст. наук співр. відділу структурна хімія твердого тілу інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

**Освіта:** Київський національний університет ім. Т. Шевченка за спеціальністю «фізик»

**Наукова сфера:** дослідження атомної, електронної будови методами рентгенівської фотоелектронної, абсорбційної спектроскопії, хімія поверхні, воденсорбційні та термодинамічні властивості гідридів інтерметалідів, РЗМ, гідридних фаз механічних сплавів на основі Mg, Ti, дослідження в напрямку водневого матеріалознавства, зокрема рентгено-спектроскопічні дослідження електронної структури та природи хімічних зв'язків метал-водень в гідридах інтерметалічних, кісеньстабілізованих сполук.

**Публікації:** 225.

**ORCID:** 0000-0002-7325-4103

**Контакти:** +38(095)134-75-37

**Author information:** PhD, senior researcher department of structural chemistry of solids state of Frantsevycha Institute for problems of materials science of NAS of Ukraine.

**Education:** National Shevchenko University, Kiev. By specialty physicist.

**Research area:** The main scientific interests are devoted to researches of atomic and electronic structure by the method of X-ray photoelectron absorption spectroscopy, surface chemistry, hydrogen sorption and thermodynamic properties of intermetallide hydrides and REM, hydrated phases of mechanical alloys on the basis of Mg, Ti, research in the direction of hydrogen material science, in particular X - ray spectroscopic studies of the electronic structure and the nature of the metal - hydrogen chemical bond in the hydrides of intermetallic, oxygen stabilized compounds.

**Publications:** 225.

**ORCID:** 0000-0002-7325-4103

**Contacts:** +38(095)134-75-37



*Ю.М. Солонін*  
*Yu. Solonin*

**Відомості про автора:** Директор інституту проблем матеріалознавства НАН України, академік НАНУ.

**Освіта:** Київський політехнічний інститут, інженер-металург, фізика металів.

**Наукова сфера:** матеріалознавство і хімія твердого тіла; передові матеріали; спечені матеріали на основі тонких порошоків; метастабільні та нанокристалітні фази; інтерметали, що створюють гідриди; металгідридні технології; нікель метал гідридні акумуляторні батареї.

**Публікації:** 310.

**ORCID:** 0000-0002-8068-1023

**Контакти:** +38(096)964-52-53

**Author information:** Director of IPMS NAS of Ukraine, acad.NASU.

**Education:** Kyiv's polytechnic institute, engineer-metallurgist, physics of metals.

**Research area:** materials science & solid state chemistry, advanced materials; sintered materials based on fine powders; metastable & nanocrystal line phase; hydride-forming intermetallic; metal hydride technology; nickel-metal hydride rechargeable batteries.

**Publications:** 310.

**Contacts:** +38(096)964-52-53

**ORCID:** 0000-0002-8068-1023



О.Ю. Коваль  
O. Koval

**Відомості про автора:** канд. фіз.-мат. наук., ст. наук. співр. відділу фізики міцності та пластичності Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

**Освіта:** Московський Фізико-Технічний Інститут за фахом автоматика та електроніка, інженер-фізик.

**Наукова сфера:** дослідження впливу температури на механізми руйнування, крихко-в'язкого переходу та механічних властивостей матеріалів методом скануючої електронної мікроскопії.

**Публікації:** 119.

**ORCID:** 0000-0002-1328-9566

**Контакти:** +38(067)441-87-90

**e-mail:** kovalayu@ukr.net

**Author information:** senior scientific researcher dep. physics strength and plasticity, Institute of material science NAS Ukraine.

**Education:** Moscow Physical-Technical Institute, Russian Federation, spec. automatic and electronic, engineer-physic

**Research area:** investigation influence of temperature on fracture micromechanisms, brittle-to-ductile transition, mechanical behavior by method of scanning electron microscopy,

**Publications:** 119.

**ORCID:** 0000-0002-1328-9566

**Contacts:** +38(067)441-87-90

**e-mail:** kovalayu@ukr.net

**Вступ.** Проблема зберігання водню, зокрема у вигляді твердих сполук, залишається ключовою з точки зору його широкого використання в якості вискоелективного і екологічного енергоносія. Ефективним та безпечним способом зберігання водню є його хімічне зв'язування у металогідрідах (МГ). Однак їх широкомасштабне використання для зберігання водню стримується тим, що більшість з них повністю або частково не задовольняють вимогам до матеріалів-сорбентів водню, які пред'являє практика: воднева ємність на рівні 5–6 % ваг., температура розкладання гідридної фази не вище 150 °С. Сплави магнію та композити на його основі виявились найбільш перспективними з точки зору оптимального поєднання таких властивостей, як висока воднева ємність, високі кінетичні характеристики, прийнятна вартість. Дигідриду магнію, методам його отримання та дослідженню властивостей за останні роки було приділено велику увагу вчених [1-4]. Однак він ще не знаходить широкого практичного застосування в якості матеріала - акумулятора водню із-за двох істотних недоліків: високої температури ( $\geq 300$  °С при 1 bar  $H_2$ ) та повільної кінетики дисоціації. Головна трудність полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу треба досягти збільшення швидкості розкладу при збереженні високої водневої ємності гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів - композитів. Задачу з формування у  $MgH_2$  зразу декількох необхідних для його практичного використання характеристик намагаються вирішити шляхом механічного диспергування в атмосфері водню або інертного газу комерційного порошку  $MgH_2$  або Mg в присутності різного роду каталітичних добавок: перехідних 3d-, 4d-металів та їх оксидів, фторидів, добавок неперехідних металів, рідкоземельних металів та їх оксидів [5-16]. Один із шляхів зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  є використання механічних сплавів, що

являють собою тверді розчини в магнії одного або декількох металів, спроможних знизити ентальпію утворення (розкладу)  $Mg(Me)H_2$  [17-23]. Каталітичний вплив гідридів РЗМ, а саме  $YH_2$  та  $CeH_{2.73}$ , на циклічну стійкість  $MgH_2$  досліджено в роботах [24, 25] і показано, що навіть після 620 і 500 циклів сорбції (десорбції) відповідно для вказаних гідридів ітрію та цезію втрати водневої ємності не перевищували 17 %. Авторами [26] досліджено вплив  $YH_2$  на процес утворення (розкладу)  $MgH_2$  і встановлено покращення кінетики абсорбції водню (150 сек. при 300 °С), проте покращення кінетики його десорбції при нагріванні зразків у вакуумі, як і суттєвого зниження температури початку розкладу гідридної фази  $MgH_2$  композита  $MgH_2-YH_2$  не було зафіксовано. Показано, що композит  $MgH_2-YH_2$ , отриманий методом механосинтезу [26], спроможний десорбувати 4 % ваг.  $H_2$  за 10000 с при 275 °С, а композит  $MgH_2-YH_2 - Co@C$  - 6 % ваг.  $H_2$  за 1700 с при 300 °С і нагріванні у вакуумі. Автори також встановили, що  $Co@C$ -каталізатор впливає на термодинаміку  $MgH_2$  на відміну від  $YH_2$ . Значення ентальпії, що визначені з отриманих в Ag ДСК кривих для помелених  $MgH_2$ ,  $MgH_2-YH_2$  і  $MgH_2-YH_2 - Co@C$  склали 78.1, 74.7 і 60.6 кДж/моль  $H_2$  відповідно.

З метою зниження термічної стійкості та покращення кінетики гідрування бінарних сплавів на основі Mg використовували чистий Y [27-30]. Автори [27] встановили утворення однорозмірних наноструктур  $MgH_2$  (вусів) в результаті диспропорціонування інтерметалічної сполуки  $Mg_{24}Y_5$  при її гідруванні. Цей наноструктурований  $MgH_2$  при його нагріванні у вакуумі розкладається при більш низькій температурі і з більшою швидкістю, ніж комерційний  $MgH_2$ . Також встановлено, що присутність ітрію покращує дифузію водню. Як показали дослідження бінарних сплавів  $Mg_{24}Y_x$  [28], збільшення вмісту ітрію, який виконує роль модифікатора,

призводить до значної відмінності мікроструктур досліджених сплавів, до збільшення кінетики поглинання водню завдяки утворенню наночастинок  $\text{YH}_2$ , що диспергуються по всій матриці  $\text{MgH}_2$ . Як відзначають автори, збільшення вмісту ітрію неминує призводити до зменшення здатності зворотно поглинати водень. Дослідження процесу гідрування сплаву  $\text{Mg}-13\text{Y}$  [29] показало, що експериментально встановлене значення ентальпії утворення гідриду цього сплаву ( $42 \text{ кДж/моль H}_2$ ) значно нижче, ніж значення ентальпії утворення гідриду чистого  $\text{Mg}$  ( $74,7 \text{ кДж/моль H}_2$ ). Ця різниця термодинамічних даних вказує на те, що процес гідрування сплаву  $\text{Mg}-13\text{Y}$  дуже відрізняється від процесу гідрування чистого  $\text{Mg}$ . Ентальпія дегідрування порошку  $\text{Mg}-13\text{Y}$  доволі близька до такої для  $\text{MgH}_2$ , що непрямо вказує на розклад тільки гідридної фази  $\text{MgH}_2$  під час процесу дегідрування (а розклад фази  $\text{YH}_2$  не відбувається).

Каталітичну дію титану та ітрію на воденьсорбційні властивості сплаву  $\text{Mg} + 14,5 \%$  ат.  $\text{Ti} + 0,5\%$  ат.  $\text{Y}$  досліджено в [30]. XRD аналіз показав, що сплав складається з основної фази  $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$ , малої кількості твердого розчину  $\text{Y}$  в  $\text{Mg}$  та  $\text{Ti}$ -кластерів, які випадковим чином дисперговані у зразку. Встановлено, що  $\text{Mg}_{24}\text{Y}_5$  незворотно реагує з воднем в дві стадії. На першій стадії (при тиску водню  $50 \text{ кПа}$ ) утворюється  $\text{YH}_2$  і  $\text{Mg}$ . Друга стадія (при більш високих тисках водню) завершується утворенням  $\text{YH}_3$  і  $\text{MgH}_2$ . Отже десорбція водню складається з двох реакцій десорбції: з переходу  $\text{MgH}_2$  в  $\text{Mg}$  і переходу  $\text{YH}_3$  в  $\text{YH}_2$ . Встановлено, що присутність як  $\text{Y}$ , так і  $\text{Ti}$  в цьому сплаві на основі  $\text{Mg}$  не призвела до якого - небудь суттєвого термодинамічного або кінетичного покращення по відношенню до сорбційних властивостей чистого гідриду магнію.

Досліджено вплив  $\text{Y}$  та  $\text{Ni}$  на кінетику поглинання водню при гідруванні сплаву  $\text{Mg}-20 \text{ wt}\% \text{ Ni}-\text{Y}$ , сплавів  $\text{Mg}_{90}\text{Ni}_5\text{Y}_5$  і  $\text{Mg}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Y}_{10}$ , а також сплаву  $\text{Mg}_{11}\text{Y}_2\text{Ni}_2$  [31-33]. Встановлено, що відповідальним за покращення кінетики сорбції водню всіма вищевказаними сплавами при їх гідруванні є як каталітичний ефект фаз  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  і  $\text{YH}_3$ , так і дефекти кристалічної ґратки, що утворилися під час механоактивації. Показано, що ультрадисперсні частинки гідриду ітрію, котрі утворюються при гідруванні вказаних сплавів, сприяють стабілізації наноструктури останніх при циклюванні і покращують кінетику сорбції водню магнієм.

Позитивний вплив перехідного металу ( $10 \%$  ваг.  $\text{Fe}$ ) та РЗМ ( $5 \%$  ваг.  $\text{La}$ ) на кінетику

процесу сорбції / десорбції водню і температуру розкладу  $\text{MgH}_2$  автори [16] пояснюють переважним зародженням зерна  $\text{Mg}$  вздовж границі поділу  $\text{MgH}_2$  /  $\alpha\text{-Fe}$  в процесі дегідрування. На їх погляд  $\alpha\text{-Fe}$  є найкращим місцем для гетерогенного зародження  $\text{Mg}$  із  $\text{MgH}_2$ . Завдяки каталітичному впливу  $\alpha\text{-Fe}$  і гідриду  $\text{LaH}_{2,3}$ , як встановлено в результаті ДСК вимірювань (в  $\text{Ar}$ ), абсорбція водню зразком  $\text{Mg-Fe-La}$  починається вже при  $298 \text{ K}$ , а десорбція - при  $506 \text{ K}$ .

Раніше нами було досліджена роль окремо кожного з легуючих елементів  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  у зниженні температури розкладу стехіометричного гідриду  $\text{MgH}_2$ , отриманого методом реактивного механічного сплавлення [10-13], а також роль парного легування  $\text{Al} + \text{Ti}$ ,  $\text{Al} + \text{Fe}$ ,  $\text{Al} + \text{Ni}$ ,  $\text{Si} + \text{Fe} + \text{Ti}$  [21 - 23, 34 - 36]. Дане дослідження присвячено можливості комплексного легування гідриду магнію одночасно перехідним металом ( $\text{Fe}$ ) і РЗМ ( $\text{Y}$ ) з метою зниження температури, покращення кінетики його дисоціації, що є логічним продовженням попередніх наших досліджень.

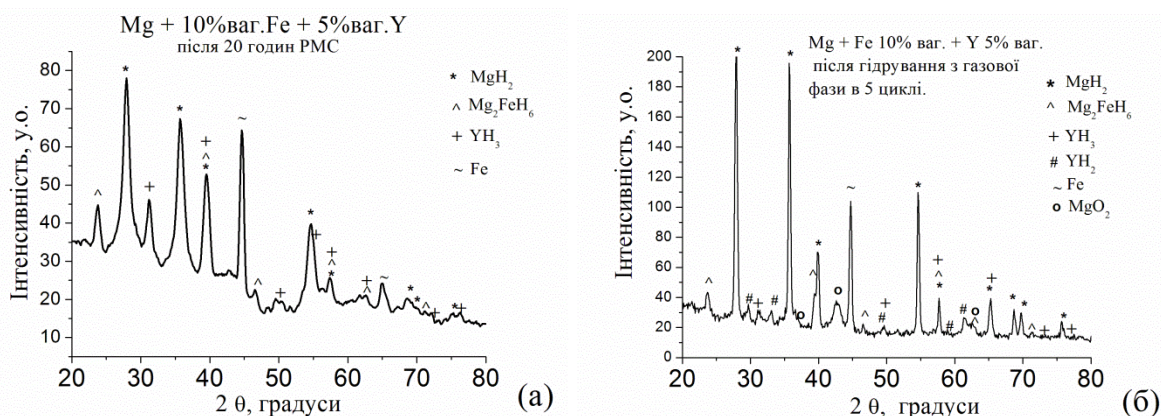
**Методи досліджень.** З метою зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $\text{MgH}_2$  синтезовано механічні сплави - композити шляхом реактивного помелу у водні (РМС) порошку  $\text{Mg} + 10 \%$  ваг.  $\text{Fe} + 5 \%$  ваг.  $\text{Y}$  (надалі позначено МС1), а також порошку  $\text{Mg} + 10 \%$  ваг.  $\text{Fe}$  (МС2). Для порівняння в тих же умовах синтезу отримано  $\text{MgH}_2$  без додавання  $\text{Fe}$  і  $\text{Y}$  (надалі МС3).

Для виготовлення механічних сплавів-композитів МС1, МС2 використовували вихідні технічні порошки  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Y}$  чистотою  $99, 98 \%$ , які мали середній розмір частинок  $100; 10; 200 \text{ мкм}$  відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом сумішей порошків МС1, МС2 проводили в кульовому млині фірми "Retch" із сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню  $1,0 \text{ МПа}$ , швидкість обертання  $450 \text{ об./хв.}$ , час помелу  $20 \text{ год.}$ ). Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало  $20:1$ . Умови прямого гідрування із газової фази зразків МС1 і МС2 були також однаковими: після синтезу МС і отримання кривої першої десорбції водню зразок з реактору не виймався, при температурі  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  напускався в реактор водень до тиску  $3,0 \text{ МПа}$  і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше гідрування з газової фази. Рентгенофазовий аналіз отриманих МС виконували на автоматичному комп'ютеризованому дифрактометрі ДРОН-3М. Дифрактограми отримували у  $\text{Cu-K}\alpha$

випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З'йомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування  $0,1^\circ$  і часом витримки в кожній точці спектру 20 с. Параметри кристалічної ґратки гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС і об'єм її елементарної комірки були визначені повнопрофільним методом Рітвельда за допомогою програми PowderCell2.4 (<https://powdercell-for-windows.software.informer.com/2.4/>). Мікроструктури синтезованих сплавів - композитів досліджені на електронному мікроскопі JEOL-JMS-7000M високої роздільної здатності.

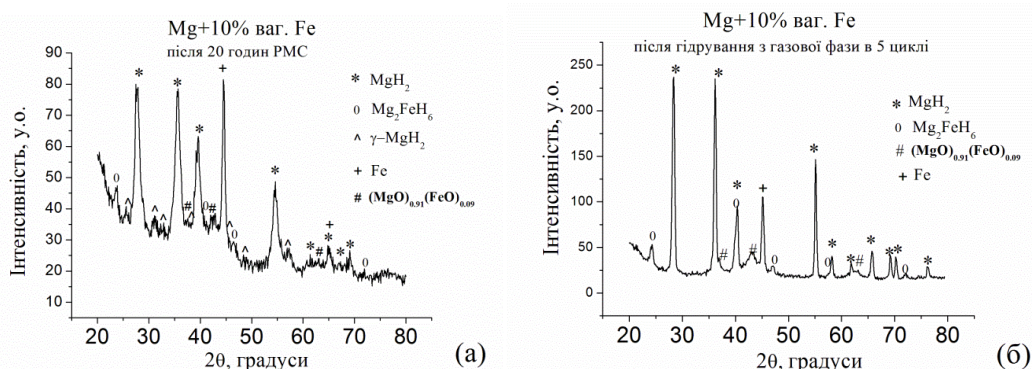
**Результати та їх обговорення.** На рис. 1 а, б та рис. 2 а, б представлені рентгенівські дифрактограми, які були отримані від зразків механічних сплавів МС1 і МС2 відповідно після їх синтезу методом РМС та після гідрування з газової фази (ГГФ) в 5 циклі. Аналіз дифракційної картини на рис. 1, а дозволяє зробити висновок, що в результаті реактивного механічного сплавлення отримано композит. Так, на дифракційному спектрі МС1 зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать гідридній фазі  $MgH_2$  з тетрагональною структурою, а також фазам  $YH_3$ ,  $Mg_2FeH_6$  і чистого заліза. Дифракційні лінії всіх фаз механічного сплаву-композиту помітно розширені, що є наслідком суттєвого механічного диспергування під час синтезу та накопичення великої кількості дефектів і спотворень кристалічної ґратки. Визначені повнопрофільним

методом Рітвельда параметри кристалічної ґратки гідридної фази  $MgH_2$  отриманого композиту і об'єм (V) її елементарної комірки виявились рівними:  $a = 4,5407 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,0214 \text{ \AA}$ ;  $V = 62,295 \text{ \AA}^3$ . Існування впливу прямого циклічного гідрування (дегідрування) з газової фази на фазовий склад МС1 перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразку, яка приведена на рис. 1 б, видно, що в результаті перших 5-х циклів фазовий склад дещо змінився. На дифрактограмі можна побачити рефлекси нових фаз  $YH_3$  та фази  $MgO_2$ . Параметри кристалічної ґратки і об'єм елементарної комірки її гідридної фази  $MgH_2$ , яка утворилася в результаті гідрування зразку МС1 в 5-му циклі, виявились рівними:  $a = 4,5135 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,0181 \text{ \AA}$ ;  $V = 61,484 \text{ \AA}^3$ . В результаті реактивного механічного сплавлення МС2 теж виявився композитом, в складі якого окрім гідридних фаз  $MgH_2$ ,  $\gamma\text{-MgH}_2$ ,  $Mg_2FeH_6$  виявлено фазу металічного заліза та складної сполуки  $MgO_{0,91}FeO_{0,09}$ . Після перших циклів гідрування /дегідрування з газової фази також відбулися зміни у фазовому складі МС2, про що свідчить дифрактограма на рис. 2, б. Гідридна фаза  $\gamma\text{-MgH}_2$  не була зафіксована. Параметри кристалічної ґратки гідридної фази  $MgH_2$  МС2 і об'єм її елементарної комірки виявились рівними:  $a = 4,5220 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,0143 \text{ \AA}$ ,  $V = 61,638 \text{ \AA}^3$ . Після прямого гідрування з газової фази в 5-му циклі відповідно:  $a = 4,5109 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,0157 \text{ \AA}$ ,  $V = 61,364 \text{ \AA}^3$ .



**Рис. 1.** Дифракційна картина від зразку механічного сплаву МС1: а- після його синтезу методом РМС на протязі 20 год.; б- після його гідрування в 5-му циклі.

**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern for a specimen of the mechanical alloys MA1: a- obtained by reactive mechanical alloying 20h.; b- after hydrogenation from the gaseous phase in 5-th cycle.

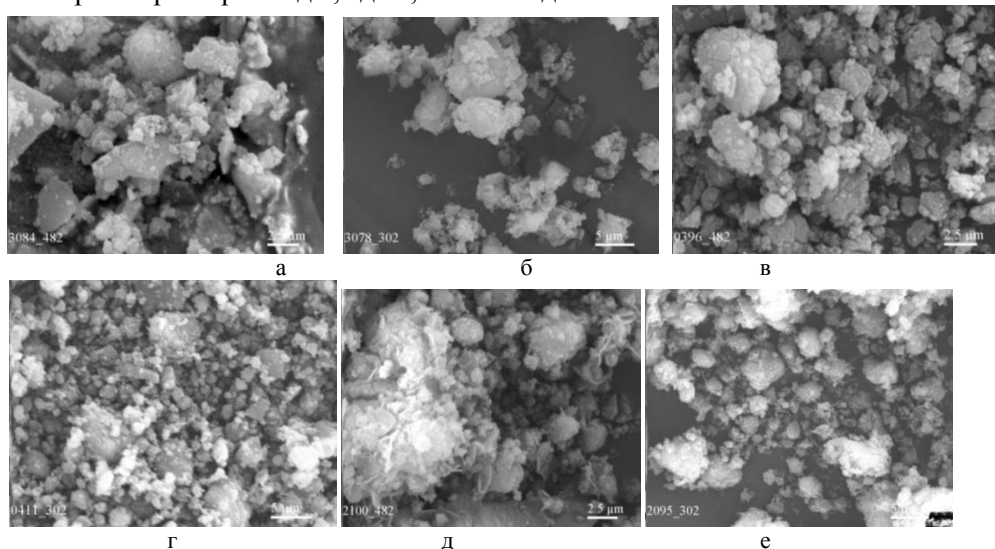


**Рис. 2.** Дифракційна картина від зразку механічного сплаву МС2: а- після його синтезу методом РМС на протязі 20 год.; б-після його гідрування в 5-му циклі.

**Fig. 2.** X-ray diffraction pattern for a specimen of the mechanical alloys MA2: a- obtained by reactive mechanical alloying 20h.; b- after hydrogenation from the gaseous phase in 5-th cycle.

Для дослідження морфології порошків сплавів-композитів була застосована скануюча електронна мікроскопія. На рис.3 представлена мікроструктура досліджених МС. Мікроструктура МС1 після його отримання методом РМС протягом 20 годин представлена на рис. 3, а; після 5-го циклу гідрування (дегідрування) - на рис. 3, б. З рис. 3, а добре видно, що після механічного диспергування порошок уявляє собою дуже неоднорідну суміш: часток з середнім розміром 0,42 мкм і агломератів з розмірами від 2,7 до 7,8 мкм. Після 5-х циклів гідрування (дегідрування) (рис. 3, б) порошок сплаву-композиту уявляє собою суміш часток з середнім розміром 0,44 мкм і агломератів з розмірами від 1,3 до 8,8 мкм. Слід відмітити, що після РМС порошок МС2 має частки з середнім розміром 0,35 мкм і агломерати з розміром від 1,7 до 7,3 мкм

(рис. 3, в). Після циклів гідрування/дегідрування (рис. 3, г) розмір часток зменшився до 0,3 мкм і з'явилося більше великих агломератів з розміром від 5,4 до 6,6 мкм. Порівнюючи мікроструктури, які приведені на рис. 3, можна помітити, що порошки як після РМС, так і після перших 5-ти циклів гідрування / дегідрування мають частки округлої форми з типовою для порошкоподібних структур морфологією. Після перших циклів гідрування / дегідрування на їх поверхні багато глибоких тріщин. Після механічного диспергування порошок МС3 (рис. 3 д, е) має практично однакову з МС1 і МС2 морфологію, яка характеризується в основному наявністю великої кількості округлих частинок. Має місце широкий розподіл часток за розмірами в діапазоні від 0,3 мкм до 2,1 мкм і агломератів з розмірами від 4 до 15 мкм.



**Рис. 3.** Мікроструктури механічних сплавів: (а, в, д) - МС1, МС2, МС3 після синтезу РМС (20 год.); х 4800; (б, г, е) - МС1, МС2, МС3 після 5-го циклу гідрування (дегідрування); х 3000.

**Fig. 3.** Microstructures of mechanical alloys: a, c, e – MA1, MA2, MA3; x 4800; b, d, f - MA1, MA2, MA3; x 3000; a, c, e - after synthesis by RMA method 20 h.; b, d, f – after first cycles of hydrogenation from the gas phases.

Ізобарична крива десорбції водню із зразку МС1, що отримана при першому нагріванні після синтезу приведена на рис. 4, а. Маса зразку складала 0,15 г, швидкість нагрівання 3 град/хв., постійний тиск водню в реакторі складав 0,1 МПа. З рисунку 4, а видно, що температура початку

виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС1 складає  $290\text{ }^{\circ}C$ , а інтенсивне виділення водню починається при температурі  $300\text{ }^{\circ}C$ , досягаючи максимальної швидкості при  $340\text{ }^{\circ}C$ . Визначена воднева ємність складає 5,9 % ваг.

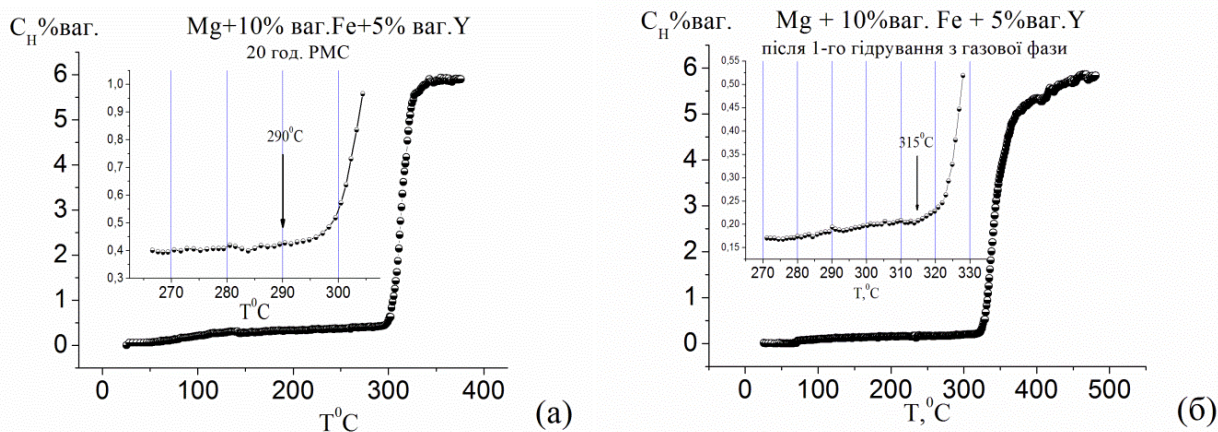


Рис. 4. Крива десорбції водню із зразку МС1: а- отримана при першому нагріванні після синтезу РМС; б - після 1-го гідрування із газової фази.

Fig 4. Isobars of hydrogen desorption from a specimens of the MA1:

a- after of its first heating at reactive mechanical alloying; b-after 1-th hydrogenation from the gaseous phase.

Після отримання кривої першої десорбції водню із зразку МС1 останній з реактору не виймався. При температурі  $400\text{ }^{\circ}C$  напускався в реактор водень до тиску 3 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше пряме гідрування із газової фази. Ізобаричну криву десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$ , що утворилася після вказаного першого прямого гідрування із газової фази МС1, наведено на рис. 4, б. Видно, що температура початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву дорівнює  $315\text{ }^{\circ}C$ . Інтенсивне виділення водню відбувається при температурі  $320\text{ }^{\circ}C$ , а максимальній швидкості виділення водню відповідає температура  $340\text{ }^{\circ}C$ . Воднева ємність, що визначена з кривої десорбції водню, дорівнює 5,74 % ваг. В порівнянні з попереднім випадком можна констатувати підвищення температури початку десорбції водню (з  $290$  до  $315\text{ }^{\circ}C$ ) і незначне зниження водневої ємності (з 5,91 до 5,74 % ваг.). В той же час слід відзначити, що пряме гідрування МС1 із газової фази, не дивлячись на інші умови (температура, тиск), не привело до суттєвих змін характеру кривої десорбції на рис. 4, б і її положення в шкалі

температур, що може свідчити про зворотність процесу гідрування / дегідрування отриманого МС1. Після 4-го гідрування з газової фази зразку МС1 визначена (з ізобари десорбції водню, яка тут не приводиться) воднева ємність виявилась рівною 5,67 % ваг., тобто більшою, ніж після 1-го гідрування, що дозволяє зробити висновок про відсутність помітної деградації воденьсорбційних властивостей механічного сплаву МС1 і його основних характеристик після перших 4-х циклів сорбції / десорбції водню.

Для порівняння і визначення впливу комплексного легування залізом та ітрієм на температуру розкладу і термічну стійкість гідридної фази  $MgH_2$  нами при тиску водню в реакторі 0,1 МПа отримані також ізобари десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів МС2 (Mg + 10 % ваг. Fe) і МС3 (без легуючих елементів Fe, Y), які синтезовано тим же методом РМС і в тих же умовах, що і МС1. Ці криві десорбції водню приведені відповідно на рис. 5 і рис. 6, а визначені з вказаних кривих температури початку десорбції водню зведені в таблицю 1.

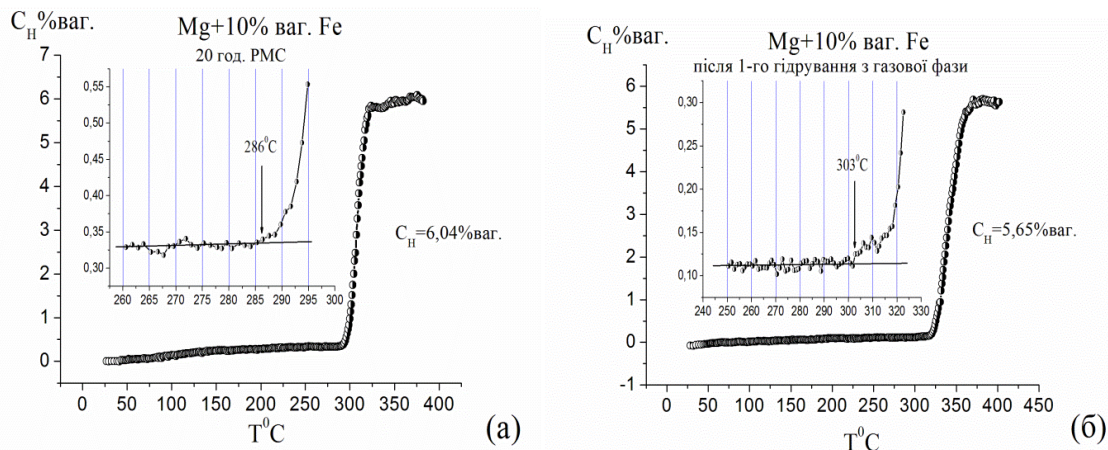


Рис. 5. Крива десорбції водню із зразку МС2: а - отримана при першому нагріванні після синтезу РМС; б - після 1-го гідрування із газової фази.

Fig 5. Isobars of hydrogen desorption from a specimens of the MA2: a - after of its first heating at reactive mechanical alloying; b-after 1-th hydrogenation from the gaseous phase.

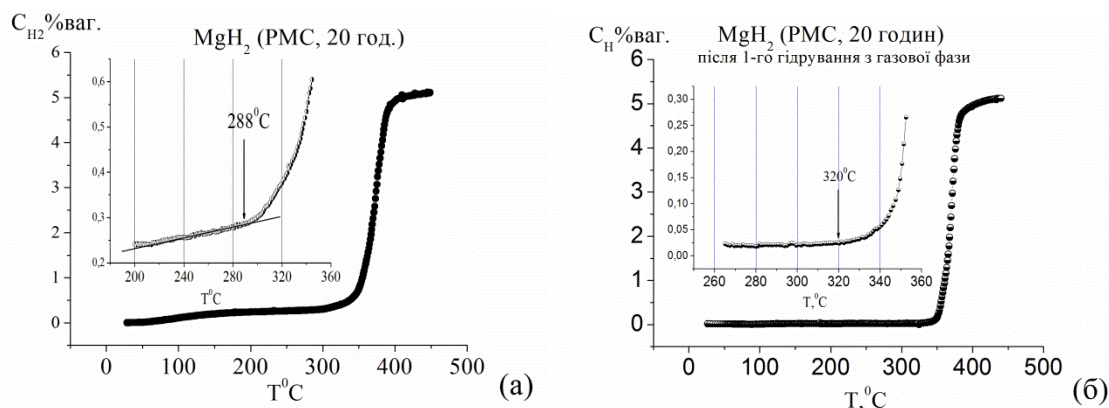


Рис.6. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  (без легуючих елементів): а - отримана при першому нагріванні після синтезу РМС; б - після 1-го гідрування із газової фази.

Fig. 6. Isobars of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase (without additives): a - after of its first heating at reactive mechanical alloying; b - after 1-th hydrogenation from the gaseous phase.

Зіставлення кривих десорбції, приведених на рис. 4 і 6, і даних, приведених в таблиці 1, щодо температури початку виділення водню як зразу після РМС, так і після 1-го гідрування з газової фази, дозволяє зробити висновок, що додавання до магнію 10 % ваг. Fe + 5 % ваг. Y практично не призводить до зниження термічної стійкості гідридної фази  $MgH_2$  МС1 і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції з неї водню. Слід звернути увагу на той факт, що у випадку МС2, як можна бачити з таблиці 1, зареєстровані більш низькі в порівнянні з МС1 температури початку десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС2 як після його отримання методом РМС, так і після першого прямого гідрування з газової фази. Цей факт дозволяє зробити висновок, що з точки зору зниження термічної стійкості фази  $MgH_2$  застосування нами парного легування Fe + Y замість легування тільки залізом

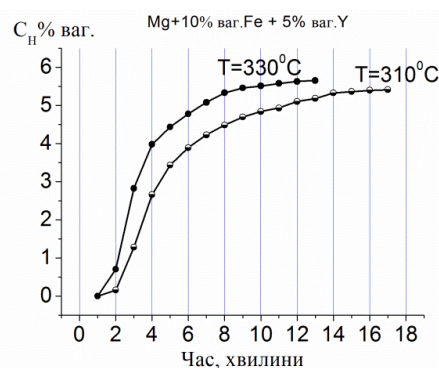
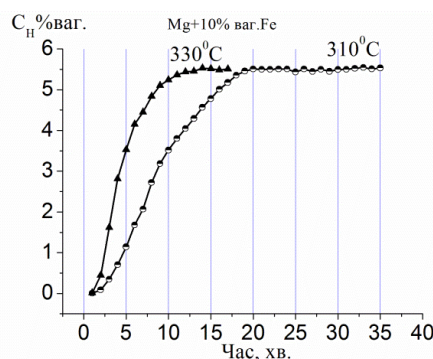
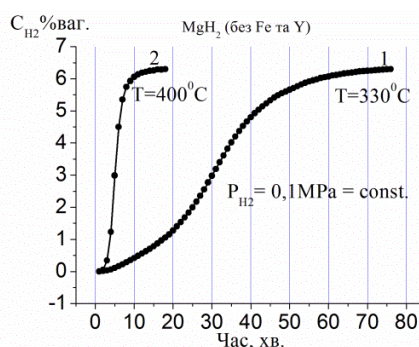
не дало очікуваного сумарного ефекту, а відтак виявилось не зовсім виправданим. Відзначимо, що ми не спостерігали зниження рівноважної температури розкладу  $MgH_2$  ( $288\text{ }^\circ\text{C}$  при тиску водню 0,1 МПа [37]), яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок вказаного механічного легування. Поясненням того, що в нашому випадку не відбулося зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок легування Fe + Y може бути той факт, що в умовах нашого способу отримання  $MgH_2$  не відбувається утворення твердого розчину в магнії Fe і Y, гідрид якого  $Mg(Fe,Y)H_2$  за теоретичним прогнозом [17] повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення  $MgH_2$ , а відтак і більш низьку його термодинамічну стабільність та температуру розкладу.



Таблиця 1. Температура початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів-композитів.Table 1. Beginning temperature of hydrogen desorption from hydride phase  $MgH_2$  of mechanical alloys – composite.

Механічний сплав-композит	Після РМС		Після ГГФ	
	T, °C	C <sub>H2</sub> , %ваг.	T, °C	C <sub>H2</sub> , ваг.
MC1 (Mg + 10 ваг.%Fe + 5%ваг.Y)	290	5,91	315	5,74
MC2 (Mg + 10 ваг.% Fe)	286	6,0	303	5,75
MC3 (Mg без Fe і Y)	288	5,1	320	6,3

Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  MC1 після його гідрування із газової фази досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 310 та 330 °C. Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 7. Як видно з приведених на цьому рисунку кривих десорбції і таблиці 2, час виділення половини  $\tau_{1/2}$  і всього водню  $\tau_n$  при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа і температурі 310 °C відбувається відповідно за 3 і 14 хв., а при температурі 330 °C – за 2 і 12 хв. Для порівняння в таблиці 2 також приведені дані про час виділення половини  $\tau_{1/2}$  і всього водню  $\tau_n$  при температурах 310 °C і 330 °C, які визначені з приведених на рис.8 кривих десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  MC2. Якщо порівняти кінетичні криві, що приведені на рис. 7, з кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  MC3, яку приведено на рис. 9 і яка отримана тим же методом і в тих же умовах, то можна помітити суттєву різницю в часі, який виявився необхідним для виділення половини і всього водню при температурі 330 °C: 2 і 12 хв. у випадку  $MgH_2$  механічного сплаву MC1 і 30 та 80 хв. у випадку  $MgH_2$  MC3. Приведене порівняння вказує на те, що додавання до магнію 10 % ваг. Fe+ 5 % ваг. Y суттєво (в 6 разів) покращує кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  у складі MC1. Головний внесок у вказане покращення кінетики десорбції водню, очевидно, вносить Fe, а внесок ітрію значно менший. Таке припущення здається логічним, якщо взяти до уваги приведені в табл. 2 дані для механічного сплаву MC2 (Mg + 10 % ваг. Fe), які свідчать, що додавання до магнію тільки одного заліза в кількості 10 % ваг. забезпечує практично однакові до випадку MC1 значення  $\tau_{1/2}$  і  $\tau_n$  при температурі 330 °C (4 і 12 хв. відповідно). В той же час доводиться констатувати відсутність сумарного впливу легуючих елементів (заліза та ітрію) на термодинамічну стабільність гідридної фази  $MgH_2$ , так як в проведених нами експериментах не зафіксовано зниження рівноважної температури розкладу цієї гідридної фази при постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа.

Рис.7. Кінетична крива десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  MC2.Fig. 7. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of MA1.Рис.8. Кінетична крива десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  MC1.Fig. 8. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of MA2.Рис. 9. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  без легуючих елементів.Fig. 9. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase without additives.

Таблиця 2. Час (хв.) виділення половини ( $\tau_{1/2}$ ) і всього водню ( $\tau_{\Pi}$ ) з гідридної фази  $MgH_2$  композитів при температурах 310 °C, 330 °C.Table 2. Time (min.) of desorption half ( $\tau_{1/2}$ ) and full ( $\tau_{\Pi}$ ) hydrogen amount from  $MgH_2$  hydride phase at 310 °C, 330 °C.

Механічний сплав-композит	310 °C		330 °C	
	$\tau_{1/2}$	$\tau_{\Pi}$	$\tau_{1/2}$	$\tau_{\Pi}$
MC1 (Mg+ 10ваг.%Fe +5%ваг.Y)	3	14	2	12
MC2 (Mg + 10 ваг.% Fe)	8	20	4	12
MC 3(Mg без Fe і Y)	88	130	30	80

**Висновки.** Методом реактивного механічного сплавлення порошку Mg з домішкою 10 % ваг. Fe і 5% ваг. Y синтезовано новий сплав-композит з пониженою термічною стабільністю та покращеною кінетикою розкладу його гідридної фази  $MgH_2$ . Досліджено вплив легуючих елементів Fe і Y на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманого MC.

Встановлено, що додавання до магнію одночасно Fe і Y призводить до суттєвого покращення кінетики десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманого MC, про що свідчить експериментально зареєстроване скорочення в 15 і 6 разів часу виділення половини і всього десорбованого водню при 330 °C. Вивчена роль кожного з легуючих елементів в покращенні кінетики процесу десорбції водню і причини відсутності зниження термодинамічної стабільності гідриду  $MgH_2$  за рахунок його легування Fe і Y. Показано, що головну роль в покращенні кінетики розкладу гідридної фази  $MgH_2$  отриманого MC відіграє залізо, внесок якого в скорочення часу виділення всього водню значно перевищує внесок ітрію. Результати даних досліджень можуть бути використанні при розробці нових воденьсорбуючих матеріалів для водневої енергетики.

## REFERENCES

- Huot J., Pelletier J.F., Lurio L.B. Mechanically alloyed metal hydride systems, structure of nanocomposite metal hydrides, *J. Alloys Compd.* 2003. Vol. 72. Pp. 187-195.
- Shao H., He L., Lin H., Li H.-W. Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research. *Energy Technol.* 2018. Vol. 6. Pp. 445-458. (doi:10.1002/ente.201700401).
- Kumar E., Mathan Rajkamal A., Thapa R. Screening based approach and dehydrogenation kinetics for  $MgH_2$ : Guide to find suitable dopant using first-principles approach. *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7. Pp. 15550-15560. (doi: 10.1038/s41598-017-5694-x).
- Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M., Khyzhym 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, Vol. 465.

Pp. 177-182. (doi: 10.1016/j.jallcom.2007.10.125).

5. Polanskiand 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. Vol. 486. Pp. 697-701. (doi: 10.1016/j.jallcom.2009.05.114).

6. Tian M., Shang C. Nano-structured  $MgH_2$  catalyzed by TiC nanoparticles for hydrogen storage, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2011. Vol. 86. Pp. 69-74. (doi: 10.1002/jctb.2479).

7. Ali N.A., Idris N.H., Md. Din M.F. Nanolayer-like-shaped  $MgFe_2O_4$  synthesised via a simple hydrothermal method and its catalytic effect on the hydrogen storage properties of  $MgH_2$ . *RSC Adv.* 2018. Vol. 8. Pp. 15667-15674. (doi: 10.1039/c8ra02688f).

8. Song Myoung Youp, Kwon Sung Nam, Park Hye Ryoung, Bobet Jean-Louis, Improvement of hydriding and dehydriding rates of Mg via addition of transition elements Ni, Fe, and Ti. *Int. Journal of Hydrogen Energy.* 2011. Vol. 36. No. 20. Pp. 12932-12938.

9. Yahya M.S., Ismail M. Synergistic catalytic effect of  $SrTiO_3$  and Ni on the hydrogen storage properties of  $MgH_2$ , *Int. journal of hydrogen energy.* 2018. Vol. 43. Pp. 6244-6255. (doi: doi.org/10.1016/j.ijhydene).

10. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhym O.Y., et. al. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the  $MgH_2$  phase of alloys synthesized by reactive mechanical alloys. *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 464. Pp. 212-218.

11. 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 (ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer). 2008. Pp. 429-436.

12. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M. Thermal stability and hydrogen sorption properties of the  $MgH_2$  hydride-derived by the reactive milling of the Mg + 10 % wt. Ti mixture. Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems (ed. NATO Science for Peace and Security Programme, Springer). 2008. Pp. 467-472.

13. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhym O.Y., Koval A.Yu. The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of  $MgH_2$  prepared by mechanochemical reaction at different conditions. *Materials Chemistry and Physics.* 2015. Vol. 162. Pp. 408-416. (doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.06.007).

14. Jianxin Z., Hao G., Xiaoqin Z. et. al. Ding Hydrogen storage properties of Mg-TM-La(TM=Ti, Fe, Ni) ternary composite powders prepared through arc plasma method. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. Pp. 8852-8862. (doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.007).

15. Liu T., Cao Y., Qin Ch., Chou W., Li X. Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-10.6La-3.5Ni nanoparticles. *Journal of Power Sources.* 2014. Vol. 246.

Pp. 277-282. (doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.087).

16. *Chen X., Zou J., Zeng X., Ding W.* Hydrogen storage properties of a Mg-La-Fe-H nano-composite prepared through reactive ball milling. *J. Alloys and Compd.* 2017. (doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.056).

17. *Shang C.X., Bououdina M., Song Y.* Mechanical alloying and electronic simulation of (MgH<sub>2</sub> + M) system (M=Al,Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. *Int. J. Hydrog. Energy.* 2004. Vol. 29. Pp. 73-80. (doi:10.1016/S0360-3199(03)00045-4).

18. *Bououdina M., Guo Z.X.* Comparative study of mechanic al alloying of (MgAl) and (MgAlNi) mixtures for hydrogen storage. *J. Alloys Comp.* 2002. Vol. 336. Pp. 222-231. (doi:10.1016/S0925-8388(01)01856-4).

19. *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. Vol. 36. Pp. 639-647. (doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.01.109).

20. *Zhou C., Fang Z.Z., Lu J.* Thermodynamic destabilization of magnesium hydride using Mg-based solid solution. *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. Pp. 11526-11535. (doi: 10.1021/jp501306w).

21. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M.* Mechanical Alloys Mg-Me (Me=Al, Ti, Fe): Study Hydrogen Sorption Properties, Thermal Stability and Kinetics of Hydrogen Desorption. *Physics and Chemistry of solid state.* 2013. Vol. 14. No. 1. Pp. 101-107.

22. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Koval A.Yu.* The effect of Si, Fe, Ti additives on the temperature and dissociation kinetics of MgH<sub>2</sub> prepared by reactive mechanical alloying. *Metalphys. and new. technol.* 2017. Vol. 39.No. 11. Pp. 1557-1571.

23. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M.* The Influence of Complex Doping on Kinetics of Decomposition and Thermal Stability of Mg-Based Mechanical Alloys. *Physics and Chemistry of solid state.* 2019. Vol. 20. No. 4. Pp. 406-415. (doi: 10.15330/pcss.20.4.406-415).

24. *Ouyang L.Z., Yang X.S., Zhu M., et.al.* In situ embedding of Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> and YH<sub>3</sub> nanoparticles into bimetallic hydride NaMgH<sub>3</sub> to inhibit phase segregation for enhanced hydrogen storage. *J. Phys Chem C.* 2014. Vol. 118. No. 41. Pp. 23635-23645.

25. *Li Q., Li Y., Liu B. et. al.* The cycling stability of the insitu formed Mg-based nanocomposite catalyzed by YH<sub>2</sub>. *J. Mater. Chem.A.* 2017. Vol. 5. Pp. 17532-17543. (doi.org/10.1039/C7TA04551D).

26. *Cheng X., Lin H.-J., Liu J., et.al.* Improved Hydrogen Absorption/Desorption of MgH<sub>2</sub> by Co-Catalyzing of YH<sub>2</sub> and Co@C. *Chemistry Select.* 2019. Vol. 4. Pp. 7709-7714. (doi: 10.1002/slct.201901475).

27. *Zlotea C., Lub J., Andersson Y.* Formation of one - dimensional MgH<sub>2</sub> nano - structures by hydrogeninduced disproportionation. *J. Alloys and Comp.* 2006. Vol. 426. Pp. 357-364. (doi: 10.1016/j.allcom.2006.02.024).

28. *Yanga Tai, Lia Qiang, Liua Ning, et.al.* Improved hydrogen absorption and desorption kinetics of magnesium-based alloy via addition of yttrium. *J. of Power Sources.* 2018. Vol. 378. Pp. 636-645.(doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.003).

29. *Shi Xiaoyng, Zou Jianx, Liu Chuan, et.al.* Study on hydrogenation behaviors of a Mg-13Y alloy. *Int. J. of Hydrogen energy.* 2014. Vol. 396. Pp. 8303-8310. (doi:10.1016/j.ijhdene.2014.03.11.5).

30. *Zlotea C., Sahlberg M., Moretto P., Andersson Y.* Hydrogen sorption properties of a Mg-Y-Ti alloy *J. of Alloys and Comp.* 2010. Vol. 489. Pp. 375-378. (doi:10.1016/j.jallcom.2009.09.085).

31. *Li Z., Liu X., Jiang L., Wang S.* Characterization of Mg-20 wt. % Ni-Y hydrogen storage composite prepared by reactive mechanical alloying. *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2007. Vol. 32. Pp. 1869-1874. (doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.09.022).

32. *Kalinichenka S., Rontzsch S.L., Kieback B.* Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-Y alloys. *Int. J. of Hydrogen energy.* 2009. Vol. 34. Pp. 7749-7755. (doi:10.1016/j.ijhydene2009.07.053).

33. *Zhang Q.A., Zhang L.X., Wang Q.Q.* Crystallization behavior and hydrogen storage kinetics of amorphous Mg<sub>11</sub>Y<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> alloy. *J. of Alloys and Comp.* 2013. Vol. 551. Pp. 376-381. (doi: 10.106/j.jallcom.2012.11.046).

34. *Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M.* Alloying Effect of Ti, Fe, Ni and Al on Hydrogen Desorption Behavior of MgH<sub>2</sub> Synthesized by Reactive Mechanical Alloying. *Innovations in Corrosion and Materials Science.* 2017. Vol. 7. Pp. 1-15. (doi:10.2174/2352094907666170607140645).

35. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M.* Thermal resistance and the kinetics of hydrogen desorption from hydrides of the Mg-Al-Ni-Ti mechanical alloy. *J. Materials Science.* 2016. Vol. 51. No. 4. Pp. 457-464. (doi: 1068-820X/16/5104-0457).

36. *Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Y.* Influence of titanium and iron additives to magnesium upon hydrogen-sorption properties, thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from MgH<sub>2</sub> phase of mechanical alloy. *Powder Metallurgy & Metal Ceramics.* 2016. Vol. 55. No. 7. Pp. 477-488. (doi:10.1007/s11106016-9830-z).

37. *Stampfer J.F., Holley C.E., Suttle J.F.* The Magnesium-Hydrogen System. *J. Am. Chem.Soc.* 1960. Vol. 82. Pp. 3504-3508.

Стаття надійшла до редакції 27.02.20  
Остаточна версія 15.12.20