

УДК 544.522:541.138:621

## ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА КІНЕТИКА ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ З ГІДРИДНОЇ ФАЗИ $MgH_2$ МЕХАНІЧНОГО СПЛАВУ МАГНІЮ З Si, Ti, Fe

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

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
м. Київ, 03680, вул. Кржижановського, 3

Незважаючи на те, що вчені приділяють велику увагу гідриду магнію, методам його отримання і дослідження властивостей, останній все ще не знайшов широкого застосування в якості акумулятора водню для автомобільної промисловості через труднощі двох основних недоліків: високу температуру ( $300\text{ }^\circ\text{C}$  при  $0,1\text{ MPa H}_2$ ) і його повільної кінетики дисоціації. У даній роботі з метою зниження температури, поліпшення кінетики розкладу стехіометричного гідриду  $MgH_2$  була досліджена можливість його комплексного легування Si, Ti, Fe з використанням методу реактивного механохімічного легування (РМС). Механічний сплав (МС)  $Mg + 10\%$  ваг. Si +  $2\%$  ваг. Ti +  $2\%$  ваг. Fe був синтезований і його фазовий склад, мікроструктура, водородсорбційні властивості, термічна стабільність і кінетика десорбції водню були досліджені з використанням методів рентгенівської дифракції (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) і термодесорбційної спектроскопії (TDS). Для оцінки впливу комплексного легування Ti, Fe, Si на температуру розкладання і термостабільність, ізобари десорбції водню з фази  $MgH_2$  отримані при першому нагріванні після РМС зразків МС і після подальшого циклічного гідрування з газової фази. Всі ізобари були отримані при тиску водню в реакторі  $0,1\text{ MPa}$  і швидкості нагріву зразка  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{хв}$ . Вони були використані для визначення як температури початку десорбції водню ( $T_n$ ) з гідридної фази  $MgH_2$  МС, так і температури  $T_{\text{макс}}$ , що відповідає максимальній швидкості виділення водню. Кінетичні криві десорбції водню з механічного сплаву-композиту отримані при постійному тиску водню  $0,1\text{ MPa}$  в реакторі і температурах  $310$  і  $330\text{ }^\circ\text{C}$ . Їх використовували для визначення часу виділення половини кількості водню ( $\tau_{1/2}$ ) і загальної кількості водню ( $\tau_n$ ) для МС. Виявлено, що добавки Si, Ti, Fe до магнію значно покращують кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманих МС. Однак ефект зниження термодинамічної стабільності гідридної фази  $MgH_2$  в результаті її комплексного легування не спостерігається. Розроблені матеріали дозволяють використовувати їх в стаціонарних умовах застосування. Бібл. 23, табл. 2, рис. 7.

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

## THERMAL STABILITY AND KINETICS OF HYDROGEN DESORPTION FROM THE HYDRIDE PHASE OF THE $MgH_2$ OF A MECHANICAL ALLOY OF MAGNESIUM WITH Si, Ti, Fe

O.G. Ershova, senior researcher, candidate of technical science, Y.M. Solonin, academician of the NAS of Ukraine, doctor phys.-math. sciences, V.D. Dobrovolsky, senior researcher, candidate phys.-math. sciences, A.Y. Koval, senior researcher, candidate phys.-math. sciences.

Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine  
3, Krzhizhanivsky Street, UA-03142 Kyiv, Ukraine

Despite much attention of scientists paid to magnesium hydride, methods of its obtaining and properties investigation, the latter still has not found wide applications as a hydrogen material-accumulator for automotive industry because of the difficulty of two major drawbacks: high temperature ( $300\text{ }^\circ\text{C}$  at  $0,1\text{ MPa H}_2$ ) and its slow dissociation kinetics. In this work, with the aim of lowering the temperature, improvement the kinetics of the decomposition of stoichiometric  $MgH_2$  hydride the possibility of its complex doping by Si, Ti, Fe using the method of reactive mechanochemical alloying (RMA) has been investigated. Mechanical alloy (MA)  $Mg + 10\%$  wt. Si +  $2\%$  wt. Ti +  $2\%$  wt. Fe 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 by Ti, Fe, Si on decomposition temperature and thermal stability of  $MgH_2$  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  $0.1\text{ MPa}$  and sample heating rate of  $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . They were used to determine both the hydrogen desorption beginning temperature ( $T_{\text{beg}}$ ) from hydride phase  $MgH_2$  of MA and temperature  $T_{\text{max}}$ , that corresponds to the maximum speed of hydrogen release. The kinetic curves of hydrogen desorption from mechanical alloy-composite has been obtained at the constant hydrogen pressure of  $0,1\text{ MPa}$  in the reactor and temperature  $310$  and  $330\text{ }^\circ\text{C}$ . They were used to determine both the hydrogen time release of half of hydrogen quantity ( $\tau_{1/2}$ ) and total hydrogen quantity release ( $\tau_n$ ) for MA. It is found that Si, Ti, Fe additives to magnesium significantly improve hydrogen desorption kinetics from  $MgH_2$  hydride phase of obtained MAs. However, the effect of thermodynamic stability reducing of  $MgH_2$  hydride phase as a result of its complex doping was not observed. The developed materials allow their use at stationary application conditions. Ref. 23, tab. 2, fig. 7.

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

© О.Г.Єршова, Ю.М.Солонін, В.Д.Добровольський, А.Ю.Коваль, 2019



*О.Г. Єршова*  
*O. Ershova*

**Відомості про автора:** старш. наук. співр., канд. техн. наук. 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 гібридних сполук на їх термодинамічні характеристики.

**Публікації:** 116

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

**Контакти:** +38 0952434763

**Fax:** +38 044 390 87 51

**E-mail:** dobersh2017@ukr.net

**Author information:** senior researcher, candidate of technical science of the 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:** 116

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

**Contacts:** +38 0952434763

**Fax:** +38 044 390 87 51

**E-mail:** dobersh2017@ukr.net



*Ю.М. Солонін*  
*Yu. Solonin*

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

**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; метал-гідридни технології, нікель метал-гідридни акумуляторні батареї.

**Публікації:** 305

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

**Контакти:** +380969645253

**Відомості про автора:** старш. наук. співр., канд. фіз.-мат. наук. 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 та електронної будови методами рентгенівської фотоелектронної, абсорбційної спектроскопії, хімія поверхні, воденьсорбційні та термодинамічні властивості гідридів інтерметалідів та РЗМ, гідридних фаз механічних сплавів на основі Mg, Ti. Дослідження в напрямку водневого матеріалознавства, зокрема рентгеноспектроскопічні дослідження електронної структури та природи хімічних зв'язків метал-водень в гідридах інтерметалічних, кісенстабілізованих сполук.

**Публікації:** 219

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

**Контакти:** +380951347537

**Author information:**

Director of IPMS NAS of Ukraine, prof., academician of the NAS of Ukraine.

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

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

**Publications:** 305

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

**Contacts:** +380969645253

**Author information:** senior researcher, candidate phys.-math. sciences, 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 intermetallic 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:** 219

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

**Contacts:** +380951347537



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



О.Ю. Коваль  
O. Koval

**Відомості про автора:** старш. наук. співр., канд. фіз.-мат. наук. відділу фізики міцності та пластичності Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевіча 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:** 117

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

**Контакти:** +380674418790

**Author information:** senior researcher, candidate phys.-math. sciences., department physics strength and plasticity, Institute of material science NAS Ukraine.

**Education:** Moscow Physical-Technical Institute, by specialty 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:** 117

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

**Contacts:** +380674418790

**Вступ.** Чисті енерготехнології, які використовують в якості енергоносія водень, можуть гармонійно поєднуватись з системами, що базуються на відновлюваних джерелах енергії (ВДЕ), в першу чергу сонячної, вітрової, геотермальної та ін. Якщо послідовно стояти на позиції використання водню як найбільш ефективного, технологічного і чистого енергоносія, то і отримувати його треба використовуючи також чисте первинне джерело енергії, а саме, в першу чергу, Сонце або вітер. Таким чином, маючи на увазі таке органічне поєднання відновлюваної енергетики та водневих технологій, можна говорити про відновлювально-водневу енергетику. Для широкого застосування транспортних засобів на паливних елементах з водневим паливом мають важливе значення розробки прийнятної бортової сховища водню [1-3]. Розв'язання фундаментальних задач розробки систем і технологій зберігання молекулярного водню, зокрема зручного і безпечно зберігання водню на борту транспортних засобів, потребує створення нових воденьсорбційних матеріалів. Безпечно та компактне зберігання водню в твердому середовищі є найбільш прийнятним з точки зору потреби водневої економіки стосовно до мобільних та стаціонарних прикладань.

Властивості великої кількості систем метал-водень сьогодні добре відомі. Однак широкомасштабне використання гідридів металів і сплавів для зберігання водню стримується тим, що більшість з них повністю або частково не задовольняють вимогам, які пред'являє до матеріалів-сорбентів водню практика і зокрема воднева енергетика. Деякі сплави магнію, композити на його основі виявились найбільш перспективними з точки зору оптимального поєднання таких властивостей, як висока воднева ємність, високі кінетичні характеристики, прийнятна вартість. Не дивлячись на велику увагу вчених, яку за останні роки було приділено дигідриду магнію [4-23], методам його отримання та дослідженню властивостей, останній все ще не знаходить широкого

практичного застосування в якості матеріала - акумулятора водню, зокрема для автомобільної промисловості, із-за труднощів з усунення двох істотних недоліків: високої температури ( $\geq 300$  °C при 1 bar H<sub>2</sub>) та повільної кінетики дисоціації. Головна проблема полягає в тому, що одночасно із зниженням температури розкладу треба досягти збільшення швидкості цього процесу при збереженні високої водневої ємності та циклічної стійкості гідридної фази MgH<sub>2</sub>. Роль окремо кожного з легуючих елементів Al, Ti, Mn, Fe, Ni у зниженні температури розкладу стехіометричного гідриду MgH<sub>2</sub>, отриманого методом реактивного механічного сплавлення (РМС), досліджена нами раніше [7, 8, 10, 19] так само, як і роль парного легування Al + Ti, Al + Fe, Al + Ni [9, 11, 20, 21]. Дане дослідження, а саме дослідження можливості комплексного легування гідриду магнію MgH<sub>2</sub> одночасно Si, Fe, Ti з метою зниження температури та покращення кінетики його дисоціації, є логічним продовженням вищевказаних попередніх наших досліджень, а також досліджень [22, 23].

В даній роботі ставилась задача отримати механічний сплав (МС) складу **Mg + 10 % wag. Si + 2 % wag. Fe + 2 % wag. Ti** методом РМС, дослідивши саме при тиску водню в реакторі 0,1 МПа процеси десорбції водню з його гідридної фази MgH<sub>2</sub> методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС); визначити воденьсорбційні властивості і термічну стійкість отриманого МС і дослідити кінетику процесу десорбції водню з нього. Ставилась також задача встановити, чи відбувається завдяки вибраному складу легуючих елементів і методу отримання МС зниження ентальпії утворення гідридної фази MgH<sub>2</sub> і, як наслідок, рівноважної температури її розкладу. На зразках МС після їх циклічного гідрування – дегідрування простежити, як змінюється мікроструктура та фазовий стан МС; як змінюється ефект впливу добавок Ti, Si і Fe на термічну стійкість і температуру розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> в результа-

ті циклічного гідрування з газової фази. Очікувалось, що результати вказаних досліджень сприятимуть визначенню складу легуючих елементів і умов отримання механічного сплаву, які можуть забезпечити максимально низьку термічну стійкість і температуру розкладу його гідридної фази  $MgH_2$  з одночасним покращенням кінетики сорбції – десорбції водню з неї.

**Методи досліджень.** Для виготовлення механічних сплавів використовували вихідні технічні порошки Mg, Si, Ti, Fe чистотою 99,98 %, які мали середній розмір частинок 100; 3; 6,7; 10 мкм відповідно. Механічне сплавлення реактивним помелом суміші порошків Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti проводили в кульовому млині фірми “Retch” із сталевими кулями в середовищі водню (тиск водню 1,0 МПа, швидкість обертання 450 об./хв., час помелу 20 год.). Пряме гідрування із газової фази зразку МС проводили при тиску водню в реакторі 6,0 МПа і температурі 400 °С. Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 20:1. Рентгенофазовий аналіз зразку отриманого МС виконували на автоматичному комп’ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим монохроматором на дифрагованих променях. З’йомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування 0,1° і часом витримки в кожній точці спектру 20 с. Для дослідження морфології порошків сплаву була застосована скануюча електронна мікроскопія. Дослідження виконували на електронному мікроскопі високої роздільної здатності марки JEOL-JMS-7000M.

**Результати та їх обговорення.** На рис.1 приведено дифрактограму від зразку механічного сплаву МС (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti) після його синтезу методом РМС. Аналіз отриманої дифракційної картини дозволяє зробити висновок, що в результаті реактивного механічного сплавлення отримано композит. Так, на дифракційному спектрі МС зареєстровано дифракційні рефлекси, які належать гідридній фазі  $MgH_2$  та гідридній фазі  $\gamma$ - $MgH_2$  (з тетрагональною та орторомбічною структурою відповідно), фазам чистого кремнію та заліза, фазі сполуки  $Mg_2Si$  з кубічною структурою. На цьому дифракційному спектрі також зареєстровано рефлекси фази  $TiH_2$ , яка утворилася під час помелу вихідної суміші в атмосфері водню, і рефлекси оксиду  $(Mg)_{0,91}(FeO)_{0,09}$  в області подвійного кута Брегга

42,79° та 62,12°. Дифракційні лінії всіх фаз механічного сплаву-композиту МС 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:  $a = 4,5123 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,0345 \text{ \AA}$ ;  $V = 61,684 \text{ \AA}^3$ . Існування впливу циклічного гідрування-дегідрування на фазовий склад МС перевіряли на зразку, який було прогідровано в 5-му циклі. З дифрактограми від цього зразку, яка приведена на рис. 2, видно, що в результаті перших 5 циклів дегідрування-гідрування відбулися зміни у фазовому складі цього механічного сплаву-композиту: не виявлено рефлексів фази  $\gamma$ - $MgH_2$  та фази кремнію. Судячи по інтенсивності дифракційних ліній фази  $Mg_2Si$ , її кількість в зразку МС після 5 циклів гідрування з газової фази помітно збільшилась. На дифракційному спектрі виявлено рефлекси, які належать гідридним фазам  $MgH_2$  та  $TiH_2$ , оксиду  $(MgO)_{0,91}(FeO)_{0,09}$  і залізу.

Для дослідження морфології порошків сплаву МС (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti), так само як і порошків сплавів МС (Mg+5% ваг. Si +2% ваг. Fe+5% ваг. Ti) та МС (Mg+5% ваг. Si+5% ваг. Fe+2% ваг. Ti), які вже були нами досліджені [22,23], була застосована скануюча електронна мікроскопія. На рис.3 представлена мікроструктура трьох вищевказаних МС. Морфологія порошків механічного сплаву с 10 % ваг. Si представлена на рис.3 а,б. Добре видно, що після механічного диспергування порошки уявляють собою суміш часток з їх розміром від 0,1 мкм до 0,5 мкм и агломератів з розмірами від 2 до 5 мкм (рис.3, а). Виходячи з отриманих нами експериментальних даних, середній розмір часток, який в свою чергу складається з нанозерен (середній розмір котрих дорівнює 9-12 нм), у МС с 10 % ваг. Si складає 0,3 мкм. Після неодноразового гідрування-дегідрування порошків із газової фази, як показали дослідження їх мікроструктури, середній розмір часток зменшується (рис.3, б), а середній розмір зерен внаслідок циклічного нагрівання-охолодження збільшується до 50–70 нм. Ці дані корелюють з даними рентгенофазового аналізу. Порівнюючи дифракційні рефлекси від зразку МС до та після циклювання, можна спостерігати в останньому випадку їх помітне звуження (рис.1 та рис.2).

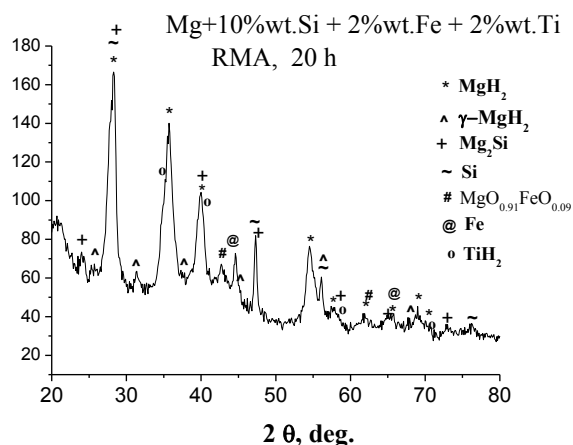


Рис. 1. Дифракційна картина від зразку механічного сплаву МС після його синтезу методом РМС протягом 20 годин.

Fig 1- X-ray diffraction pattern for a specimen of the mechanical alloys MA obtained by reactive mechanical alloying 20h.

Порівнюючи мікроструктури всіх трьох механічних сплавів з різним вмістом домішки Si, Ti, Fe, можна побачити, що порошки після РМС мають частки неправильної форми, які агломеруються разом, з типовою для порошкоподібних структур морфологією. Має місце широкий розподіл часток за розмірами в діапазоні від 0,1 мкм до 8 мкм. Встановлено, що однорідність часток за розміром підвищується для зразків з більшим вмістом кремнію. Доля часток з середнім розміром 0,1-0,5 мкм у сплаві з 10% ваг. Si складає

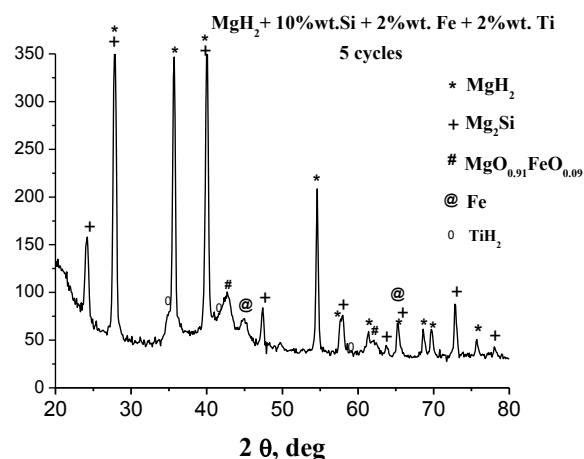


Рис. 2. Дифрактограма від зразку механічного сплаву МС після його гідрування в 5-му циклі.

Fig. 2. X-ray diffraction pattern for a specimens of the mechanical alloys MA after hydrogenation from the gaseous phase in 5-th cycle.

70% (рис.3, а, б), в той час, як у сплавів з 5% ваг. Si доля таких часток складає приблизно 30% (рис.3, в-е). Кремній в композитах в процесі помелу допомагає подрібненню часток утворюваного гідриду магнію в наслідок своєї природної міцності. У порошків сплаву з 10% ваг. Si після перших циклів їх гідрування-дегідрування (рис.3 б) спостерігається менша кількість крупних агломератів, в той час як в зразках механічних сплавів з 5 % ваг. Si (рис.3 г, е) таких агломератів більше.

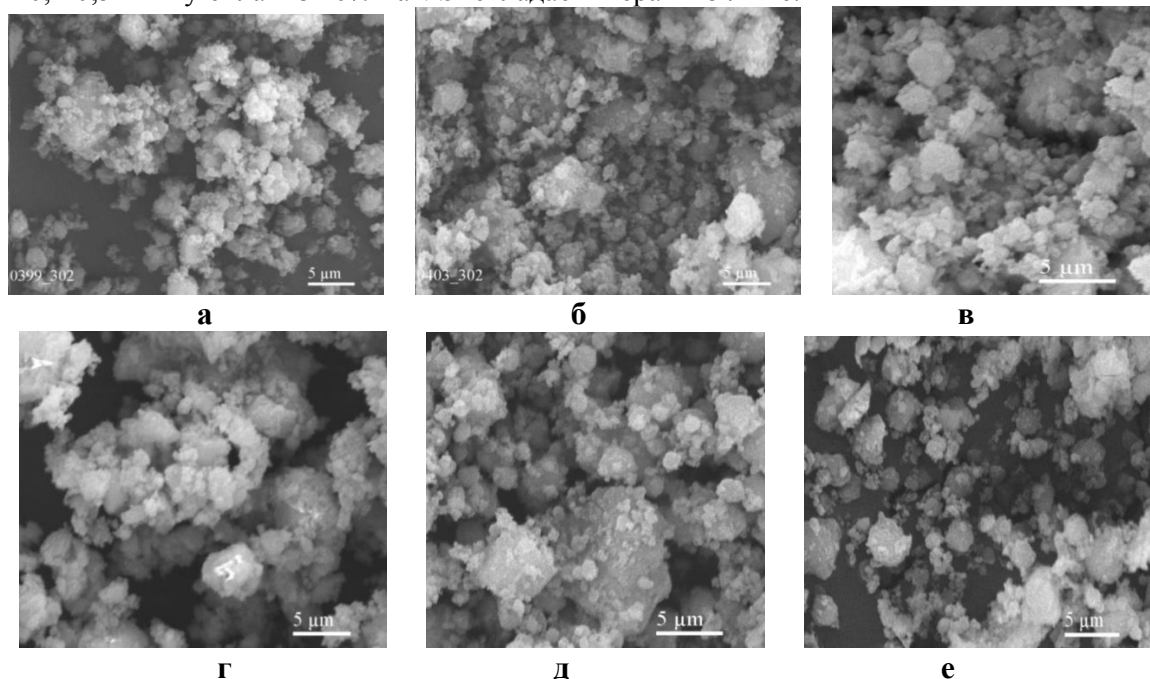


Рис. 3 Мікроструктури механічних сплавів: а,б – Mg + 10 ваг. % Si + 2 ваг.% Fe + 2 ваг. % Ti; в,г – Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Fe + 2 ваг. % Ti; д,е – Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Ti + 2 ваг. % Fe.

а, в, д - після синтезу методом РМС 20 год.; б,г,е - після 4-х циклів гідрування з газової фази.

Fig. 3 Microstructures of mechanical alloys: a, b - Mg + 5 wt.% Si + 5 wt.% Ti + 2 wt % Fe; c, d - Mg + 5 wt.% Si + 5 wt.% Fe + 2 wt.% Ti; e, f - Mg + 10 wt.% Si + 2wt.% Fe + 2 wt.% Ti.

a, c, e - after synthesis by RMA method 20 h.; b, d, f - after first cycles of hydrogenation from the gas phases.

Дослідження впливу легуючих елементів **Si**, **Ti**, **Fe** на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманого МС проводили методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютеризованій установці. Її оригінальна конструкція дозволяє отримувати криві і спектри термодесорбції водню із гідриду волюмометрично – ізобаричним методом, тобто вимірювати об'єм десорбованого водню із зразку, що нагрівається із заданою швидкістю в середовищі водню при його пос-

тійному тиску [10]. Ізобарична крива десорбції водню із зразку МС, що отримана при першому його 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. Видно, що температура початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву-композиту складає 290 °С, а інтенсивне виділення водню починається при температурі 310 °С, досягаючи максимальної швидкості при температурі 340 °С. Визначена воднева ємність дорівнює 5,4 % ваг.

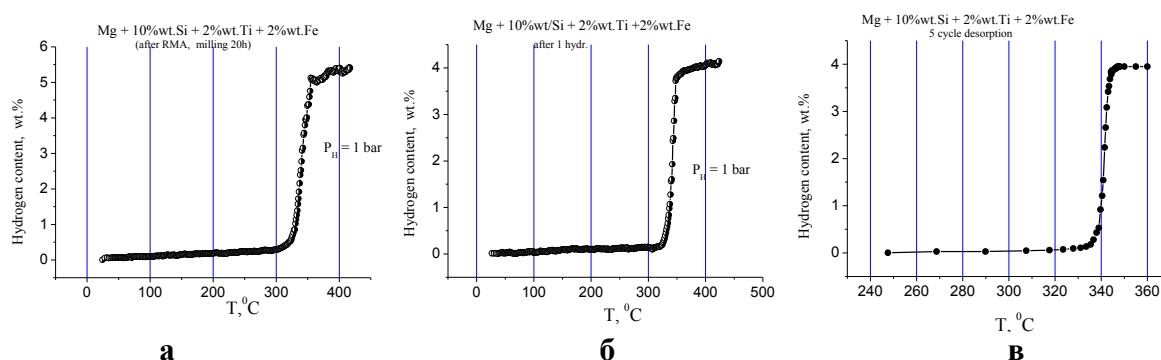


Рис. 4. Крива десорбції водню із зразку МС: а- отримана при першому нагріванні після синтезу РМС; б - після 1-го гідрування, в - після 5-го гідрування із газової фази.

Fig 4. Isobars of hydrogen desorption from a specimens of the MA: a- after of its first heating at reactive mechanical alloying; b-after 1-th hydrogenation; c-after 5-th cycle from the gaseous phase.

Після отримання кривої першої десорбції водню із зразку МС останній з реактору не виймався, при температурі 400 °С напускався в реактор водень до тиску 6 МПа і при охолодженні зразку разом з піччю здійснювалось його перше пряме гідрування із газової фази. Ізобару десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$ , що утворилася після вказаного першого прямого гідрування із газової фази МС наведено на рис. 4, б. З наведеної кривої видно, що температура початку десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву дорівнює 310 °С. Інтенсивне виділення водню відбувається при температурі 320 °С, а максимальній швидкості виділення водню відповідає температура 340 °С. Воднева ємність, що визначена з наведеної кривої десорбції водню, дорівнює 4,1 % ваг. В порівнянні з попереднім випадком можна констатувати зниження водневої ємності і незначне підвищення температури початку десорбції водню (з 290 до 310 °С), яке може бути обумовлене, на наш погляд, відсутністю фази чистого кремнію (який володіє ефектом дестабілізації  $MgH_2$  і сприяє зниженню температури розкладу останнього) і суттєвим збільшенням кількості фази  $Mg_2Si$  в складі МС після його гідрування з газової фази. В той же час слід відзначити, що гідрування МС із газової фази, не дивлячись на інші умови (температура, тиск), не привело до суттє-

вих змін характеру кривої десорбції на рис. 4,б і її положення в шкалі температур, що може свідчити про зворотність процесу гідрування-дегідрування отриманого МС. Криву десорбції водню гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву після його 5-го гідрування із газової фази приведено на рис. 4, в. Ця крива за своїм характером практично не відрізняється від приведеної кривої на рис. 4, б, яка отримана після 1-го гідрування МС із газової фази, що дозволяє зробити висновок про відсутність помітної деградації воденьсорбційних властивостей отриманого механічного сплаву і його основних характеристик після перших циклів сорбції-десорбції водню. Воднева ємність механічного сплаву, яка була визначена з приведеної на рис. 4, в кривої, виявилась рівною 3,95 % ваг. Близьке значення водневої ємності (4,1 % ваг.) спостерігали і після 1-го гідрування з газової фази. Для порівняння і визначення впливу комплексного легування кремнієм, титаном та залізом на температуру розкладу і термічну стійкість гідридної фази  $MgH_2$  нами при тиску водню в реакторі 0,1 МПа отримана також ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  (без легуючих елементів), яка отримана тим же методом РМС і в тих же умовах, що і МС (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti). Ця крива десорбції водню приведена на рис.5.

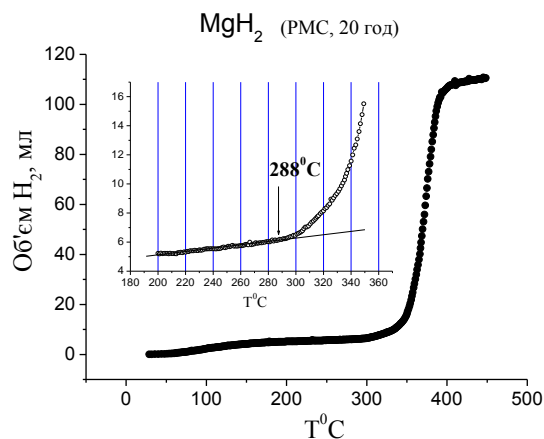


Рис. 5. Ізобара десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  (без легуючих елементів), отриманої методом РМС.  
Fig. 5. Isobars of hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase (without additives) after its synthesis RMA

Співставлення кривих десорбції, які приведені на рис. 4, а і рис. 5, дозволяє зробити висновок, що додавання до магнію Si, Ti, Fe практично не призводить до зниження термічної стійкості отриманої РМС гідридної фази  $MgH_2$  і, як наслідок, до зниження температури початку десорбції водню. Ми не спостерігали також і зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву при тиску водню 0,1 МПа (288 °C), яке свідчило би про зниження саме термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок вказаного механічного легування. На наш погляд, поясненням того, що в нашому випадку не відбулося зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$  за рахунок механічного легування Si, Ti, Fe може бути той факт, що в умовах нашого способу отримання  $MgH_2$  не відбувається утворення твердого розчину в магнії Si, Ti, Fe, гідрид якого  $Mg(Si,Ti,Fe)H_2$  за теоретичним прогнозом [6] повинен мати суттєво нижчу ентальпію утворення за ентальпію утворення  $MgH_2$ , а відтак і більш низьку його термодинамічну стабільність і температуру розкладу. Свідченням того, що в умовах синтезу МС методом РМС принаймні гідрид  $Mg(Si,Ti,Fe)H_2$  практично не утворився, або утворився в дуже незначній кількості, може бути, як показав рентгенофазовий аналіз, присутність у складі отриманого МС фази  $TiH_2$ , помітної кількості фази чистого Si та фази чистого Fe (на утворення яких пішла значна кількість додаваних до магнію легуючих елементів Si, Ti, Fe), а також відсутність очікуваного зменшення об'єму елементарної комірки ( $V = 61,684 \text{ \AA}^3$ ) гідридної фази  $MgH_2$  в порівнянні з такою гідридної фази  $MgH_2$  без легуючих елементів ( $V = 61,671 \text{ \AA}^3$ ). Кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС після його гідрування із газової фази досліджували в умовах постійного тиску водню в реакторі 0,1 МПа і при температурах 310 та 330 °C.

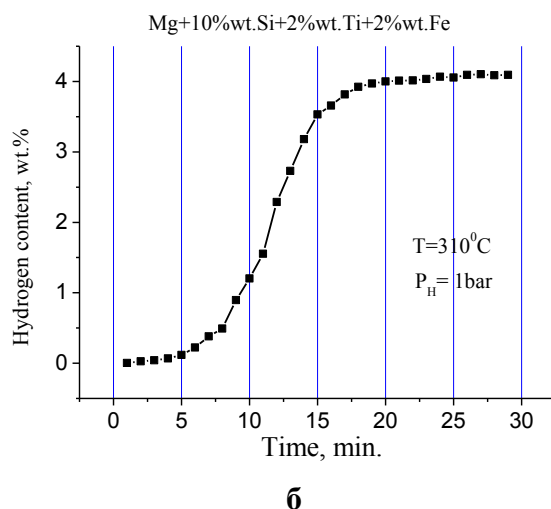
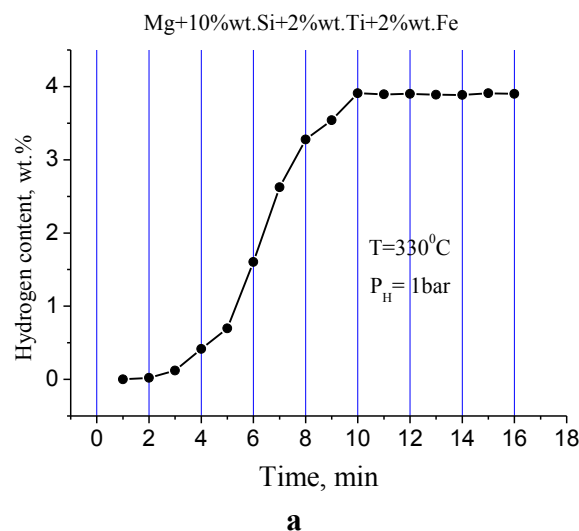


Рис.6. Кінетична крива десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС при температурі: а-310 °C; б - 330 °C і постійному тиску водню 0,1 МПа.

Fig. 6. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase of MA: a-310 °C; b-330 °C at constant hydrogen pressure of 0.1 MPa.

Кінетичні криві десорбції наведено на рис. 6. Як видно з приведених кривих десорбції, час виділення половини  $\tau_{1/2}$  і всього водню  $\tau_n$  при температурі 310 °C і постійному тиску водню в реакторі 0,1 МПа відбувається відповідно за 11,5 і 20 хвилин, а при температурі 330 °C – за 6,3 і 10 хв. Якщо порівняти приведені на рис. 6 криві з кінетичною кривою десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  без легуючих елементів (рис.7), 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: 6,3 і 10 хв. у випадку  $MgH_2$  механічного сплаву і 30 та 80 хв. у випадку  $MgH_2$  без легуючих елементів. Приведене порівняння вказує на те, що додавання до магнію 10 % ваг. Si, 2 % ваг. Ti і 2 % ваг. Fe суттєво покращує кінетику процесу десорбції водню

з гідридної фази  $MgH_2$  у складі МС. Проте можна констатувати відсутність сумарного впливу вказаних легуючих елементів на термодинамічну стабільність цієї гідридної фази, так як в проведених нами експериментах не зафіксовано зниження рівноважної температури розкладу гідридної фази  $MgH_2$  при тиску водню в реакторі 0,1 МПа.

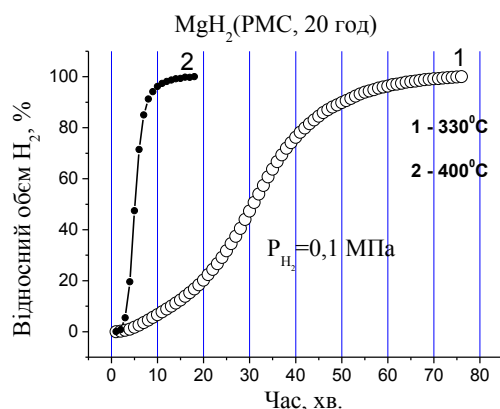


Рис. 7. Кінетичні криві десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  без легуючих елементів.

Fig. 7. Kinetic curves of isothermal hydrogen desorption from the  $MgH_2$  hydride phase without additives

Вибираючи в якості легуючих елементів кремній, титан і залізо ми виходили з того, що кремній, наприклад, за даними [4,12,13,15,17] володіє суттєвим дестабілізуючим ефектом і може сприяти зниженню термічної стійкості і температури початку розкладу гідридної фази  $MgH_2$ . Вибір нами титану та заліза [7,8,11,19-21] був обумовлений тим, що ці перехідні метали володіють каталітичними властивостями і в процесі реактивного механічного синтезу, виконуючи роль диспергаторів, можуть суттєво покращити кінетику гідрування магнію. Зведені в таблицях 1-2 результати проведеного дослідження впливу легуючих елементів **Si**, **Ti**, **Fe** на воденьсорбційні властивості, термічну стійкість і кінетику десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  отриманих механічних сплавів дозволяють зрозуміти, яку роль відіграє кожний з легуючих елементів. Так, аналізуючи приведені в таблиці 1 дані про температуру початку виділення водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічних сплавів і з гідридної фази  $MgH_2$ , яка не була легована Si, Ti, Fe, можна зробити висновок, що додавання до магнію одночасно трьох вищевказаних легуючих елементів не

призводить до зниження *термодинамічної стабільності* і температури розкладу отриманої методом реактивного механічного сплавлення на протязі 20 год. помелу гідридної фази  $MgH_2$ . Причиною такого становища може бути той факт, що в умовах синтезу методом реактивного механічного сплавлення не відбувається утворення твердого розчину Fe і Ti в магнії, необхідного для зниження термодинамічної стабільності  $MgH_2$ . Очікуваний вплив Si на *термічну стійкість* і температуру розкладу гідридної фази  $MgH_2$  МС при швидкості нагрівання зразку 3 град./хв. виявився досить малим, щоб його зафіксувати в умовах нашого експерименту, очевидно, із-за малої концентрації кремнію в сплавах (5 і 10 % ваг.), а також із-за досить повільної кінетики процесу десорбції водню з МС при температурах нижче 300 °С.

Як видно з таблиці 2, в покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  МС (Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Ti + 2 ваг. % Fe) і МС (Mg + 5 ваг. % Si + 5 ваг. % Fe + 2 ваг. % Ti) головну роль зіграли Fe і Ti, які, володіючи високими каталітичними властивостями, сприяли рекомбінації водню на поверхні часток гідридної фази, і, як наслідок, зниженню також її термічної стійкості. В покращенні кінетики процесу десорбції водню з гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву з 10 % ваг. Si суттєву роль, на наш погляд, зіграв також і кремній, концентрація якого в домішці до магнію в цьому випадку механічного сплаву в 5 разів перевищувала концентрацію титану або заліза. Кремній не володіє такими високими каталітичними властивостями як титан та залізо, і не впливає, як останні, на хімічний стан поверхні часток. Але він в процесі реактивного помелу виконує роль ефективного диспергатора, сприяє зменшенню середнього розміру зерен гідридної фази  $MgH_2$  механічного сплаву і, як наслідок, покращенню кінетики процесу десорбції водню з нього. Підтвердженням такому заключенню можуть бути приведені в таблиці 1 результати мікроструктурних досліджень зразків всіх механічних сплавів, які засвідчили найменший середній розмір зерен гідридної фази  $MgH_2$  саме у випадку МС (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti), де концентрація кремнію найвища, а кінетика процесу десорбції водню найкраща (табл. 1 і 2).



Таблиця 1. Температура початку виділення водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічних сплавів-композитів.Table 1. Beginning temperature of hydrogen desorption from hydride phase MgH<sub>2</sub> of mechanical alloys - composite

Механічний сплав-композит	Після РМС		Після ГГФ		Дчаст. µm
	T, °C	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %ваг.	T, °C	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %ваг.	РМС
MC(Mg + 5 ваг.% Si + 5 % ваг. Ti + 2 ваг% Fe)	288	5,7	288	5,3	0,6
MC(Mg + 5 % ваг. Si + 5 % ваг. Fe + 2 ваг% Ti)	<b>290</b>	5,6	<b>313</b>	5,5	0,4
MC(Mg + 10 ваг.% Si + 2 ваг% Fe + 2 ваг% Ti)	290	5,4	310	4,1	0,3
MC (Mg)	288	5,1	320	6,3	0,7

Таблиця 2. Час (хв.) виділення половини (τ<sub>1/2</sub>) і всього водню (τ<sub>n</sub>) з гідридної фази MgH<sub>2</sub> композитів при температурах 310 °C, 330 °C.Table 2. Time (min.) of desorption half (τ<sub>1/2</sub>) and full (τ<sub>n</sub>) hydrogen amount from MgH<sub>2</sub> hydride phase at 310 °C, 330 °C .

Механічний сплав-композит	310 °C		330 °C	
	τ <sub>1/2</sub>	τ <sub>n</sub>	τ <sub>1/2</sub>	τ <sub>n</sub>
MC (Mg + 5ваг.%Si + 5%ваг.Ti + 2ваг%Fe)	48	90	14	30
MC (Mg + 5ваг.%Si + 5%ваг.Fe + 2ваг%Ti)	24	48	12	28
MC(Mg + 10ваг.% Si + 2ваг%Fe + 2ваг%Ti)	11,5	20	6,3	10
MC(Mg)			30	80

**Висновки.** З аналізу результатів проведених досліджень термічної стійкості та кінетики розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву MC (Mg + 10 % ваг. Si + 2 % ваг. Fe + 2 % ваг. Ti), отриманого методом реактивного механічного сплавлення, можна зробити висновок, що додавання до магнію Si, Fe, Ti призводить до суттєвого покращення кінетики процесу десорбції водню з механічного сплаву, проте очікуваного зниження рівноважної температури початку десорбції водню при його постійному тиску в реакторі 1 бар, яке свідчило би про зниження термодинамічної стабільності MgH<sub>2</sub> за рахунок вказаного легування MC кремнієм, залізом, титаном, не відбувається. Результати даних досліджень можуть бути використанні при розробці нових воденьсо-рбуючих матеріалів для водневої енергетики.

1. Zuttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O. Hydrogen: the future energy carrier. Philos Trans RSoc A. 2010. 368. Pp. 3329-3342.

2. Dalebrook A.F., Gan W., Grasemann M., Moret S., Laurency G. Hydrogen storage: beyond conventional methods Chem Commun. 2013. 49. Pp. 8735-8751.

3. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications: Review. Progress in Natural Science: Materials International. 2017. 27. Pp. 3-20.

4. Paskevicius D.A., Sheppard A.-L., Chaudhary C.J., Webb E., Gray E., Mac A., Tian H.Y., Peterson V.K., Buckley C.E. Kinetic limitations in the Mg-Si-H system. J. of Hydrogen Energy. 2011. 36. Pp. 10779 -10786.

5. Motoki Shimada, Hisashi Tamaki, Eiji Higuchi, Hiroshi Inoue. Kinetic Analysis for Hydrogen Absorption and Desorption of MgH<sub>2</sub>-Based Composites. J. of Materials and Chemical Engineering. 2014. vol. 2. Iss. 3. Pp. 64-71.

6. Shang C.X., Bououdina M., Song Y., Guo Z.X. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) for hydrogen storage. Int. J. Hydrogen Energy. 2004. 29. Pp. 73-80.

7. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Koval A.Yu. 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 Compds. 2008. v. 464. Pp. 212-218.

8. 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. Pp. 467 - 472.

9. Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M. Thermal resistance and the kinetics of hydrogen desorption from hydrides of the Mg-Al-Ni-Ti mechanical alloy. J. Materials Science. 2016. 51(4). Pp. 457-464.

10. Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Koval A.Yu. The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of MgH<sub>2</sub> prepared by mechanochemical reaction at different conditions. Materials Chemistry and Physics. 2015. 62. Pp. 408-416.

11. 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. V. 55. v. 7. Pp. 477-488.

12. Chaudhary A.-L., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E. Thermodynamic destabilisation of MgH<sub>2</sub> and

NaMgH<sub>3</sub> using Group IV elements Si, Ge or Sn. J. Alloys Compd. 2015. v. 623. Pp.109-116.

13. 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. V. 118. Pp. 11526-11535.

14. Garroni S., Santoru A., Cao H., Dornheim M., Klassen T., Milanese C., Gennari F., Pistidda C. Recent Progress and New Perspectives on Metal Amide and Imide Systems for Solid-State Hydrogen Storage. Energies. 2018. 11. Pp. 1027-1031.

15. Vajo J., Mertens F., Channing C., Bowman R., Brent F. Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH<sub>2</sub> Destabilized with Si. J. Phys. Chem. B. 2004. 108. Pp. 13977-13983.

16. Sadhasiva T., Kim Hee-Tak, Jung S., Sung-Hee Roh, Park J.-H., Jung Ho Young. Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. 72. Pp. 523-534.

17. Polanski M., Bystrzycki J. The influence of different additives on the solid-state reaction of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) with Si. Int. J. Hydrogen Energy. 2009. 34. Pp. 7692-7699.

18. Yahya M.S., Ismail M. Synergistic catalytic effect of SrTiO<sub>3</sub> and Ni on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. Int. Journal of Hydrogen Energy. 2018. 43. Pp. 6244-6250.

19. 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.

20. Єршова О.Г., Добровольський В.Д., Солонін Ю.М., Коваль А.Ю. Вплив домішок Al та Fe на термодинамічну стабільність та кінетику десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву. Фізика і хімія твердого тіла. 2015. т.16. № 3. С. 576-585.

21. Добровольський В.Д., Єршова О.Г., Солонін Ю.М., Коваль А.Ю. Термічна стабільність та кінетика десорбції водню з гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву Mg +10 % ваг. Al +10 % ваг. Ti. Відновлювана енергетика ІВЕ. 2015. № 3. С. 5-13.

22. Єршова О., Добровольський В., Солонін Ю., Коваль О. Вплив домішок Si, Fe, Ti, на температуру та кінетику дисоціації MgH<sub>2</sub>, отриманого реактивним механічним сплавленням. Металлофізика і новіші технології. 2017. т. 39. № 11. С. 1557-1571.

23. Єршова О.Г., Солонін Ю.М., Добровольський В.Д., Коваль А.Ю. Воденьсорбційні властивості, термічна стійкість та кінетика розкладу гідридної фази MgH<sub>2</sub> механічного сплаву магнію з Si, Ti, Fe. Відновлювана енергетика. 2017. № 2. С. 26-33.

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ ГИДРИДНОЙ ФАЗЫ MgH<sub>2</sub> МЕХАНИЧЕСКОГО СПЛАВА МАГНИЯ С Si, Ti, Fe

О.Г. Ершова, ст.н.сотр.,к.т.н.; Ю.М. Солонин, академик НАН Украины, д.ф.-м.н.; В.Д. Добровольский, ст.н.сотр., к.ф.-м.н.; А.Ю. Коваль, ст.н.сотр.,к.ф.-м.н.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев- 03680, ул. Кржижановского, 3

Несмотря на то, что ученые уделяют большое внимание гидриду магния, методам его получения и исследованию свойств, последний все еще не нашел широкого применения в качестве аккумулятора водорода для автомобильной промышленности из-за трудности двух основных недостатков: высокой температуры (300 °C при 0,1 МПа H<sub>2</sub>) и его

медленной кинетики диссоциации. В данной работе, с целью понижения температуры, улучшения кинетики разложения стехиометрического гидрида MgH<sub>2</sub>, была исследована возможность его комплексного легирования Si, Ti, Fe с использованием метода реактивного механохимического легирования (PMC). Механический сплав (MC) Mg + 10% вес. Si + 2% вес. Ti + 2% вес. был синтезирован и его фазовый состав, микроструктура, водородсорбционные свойства, термическая стабильность и кинетика десорбции водорода были исследованы с использованием методов рентгеновской дифракции (XRD), сканирующей электронной микроскопии (SEM) и термодесорбционной спектроскопии (TDS). Для оценки влияния комплексного легирования Ti, Fe, Si на температуру разложения и термостабильность, изобары десорбции водорода фазы MgH<sub>2</sub> получены при первом нагреве после PMC образцов MC и после последующего циклического гидрирования из газовой фазы. Все изобары были получены при давлении водорода в реакторе 0,1 МПа и скорости нагрева образца 3 °C / мин. Они были использованы для определения как температуры начала десорбции водорода (T<sub>n</sub>) из гидридной фазы MgH<sub>2</sub> MC, так и температуры T<sub>макс</sub>, что соответствует максимальной скорости выделения водорода. Кинетические кривые десорбции водорода из механического сплава-композита получены при постоянном давлении водорода 0,1 МПа в реакторе и температурах 310 и 330 °C. Их использовали для определения времени выделения половины количества водорода (τ<sub>1/2</sub>) и полного количества водорода (τ<sub>n</sub>) для MC. Обнаружено, что добавки Si, Ti, Fe к магнию значительно улучшают кинетику десорбции водорода из гидридной фазы MgH<sub>2</sub> полученных MC. Однако эффект снижения термодинамической стабильности гидридной фазы MgH<sub>2</sub> в результате ее комплексного легирования не наблюдался. Разработанные материалы позволяют использовать их в стационарных условиях применения. Библ. 23, табл.2, рис. 7.

**Ключевые слова:** механический сплав, микроструктура, термодесорбционная спектроскопия, водородсорбционные свойства, термическая стойкость, кинетика десорбции водорода.

#### REFERENCES

1. Zuttel A., Remhof A., Borgschulte A., Friedrichs O. Hydrogen: the future energy carrier. Philos Trans RSoc A. 2010. 368. Pp. 3329-3342. [in English].
2. Dalebrook A.F., Gan W., Grasemann M., Moret S, Laurency G. Hydrogen storage. beyond conventional methods. Chem Commun. 2013. 49. Pp. 8735-6751. [in English].
3. Lototsky M.V., Tolj I., Pickering L., Sita C., Barbir F., Yartys V. The use of metal hydrides in fuel cell applications. Review. Progress in Natural Science: Materials International. 2017. 27. Pp. 3-20. [in English].
4. Paskevicius D.A., Sheppard A.-L., Chaudhary C.J., Webb E., Mac A., Gray E., Tian H.Y., Peterson V.K., Buckley C.E. Kinetic limitations in the Mg-Si-H system. J. of Hydrogen Energy. 2011. 36. Pp. 10779-10786. [in English].
5. Motoki Shimada, Hisashi Tamaki, Eiji Higuchi, Hiroshi Inoue. Kinetic Analysis for Hydrogen Absorption and Desorption of MgH<sub>2</sub>-Based Composites // J. of Materials and Chemical Engineering. – 2014. -vol.2. - Iss. 3. -p. 64-71. [in English].
6. Shang C.X., Bououdina M., Song Y., Guo Z.X. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub>+M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu, Nb) for hydrogen storage. Int. J. Hydrogen Energy. 2004. 29. Pp. 73-80. [in English].
7. Ershova O.G., Dobrovolsk V.D., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Koval A.Yu. Influence of Ti, Mn, Fe, Ni addition upon thermal stability & decomposition temperature of the

- MgH<sub>2</sub> phase of alloys synthesized by reactive mechanic alalloys. *J. Alloys Compds.* 2008. v.464. Pp. 212-218. [in English].
8. *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. Pp. 467-472. [in English].
9. *Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Y.M.* Thermal resistance and the kinetics of hydrogen desorption from hydrides of the Mg–Al–Ni–Ti mechanical alloy. *J. Materials Science.* 2016. 51(4). Pp. 457-464. [in English].
10. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Khyzhun O.Yu., Koval A.Yu.* The effect of Al on thermal stability and kinetics of decomposition of MgH<sub>2</sub> prepared by mechanochemical reaction at different conditions. *Materials Chemistry and Physics.* 2015. 62. Pp. 408-416. [in English].
11. *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. V.55. v. 7. Pp. 477-488. [in English].
12. *Chaudhary A.-L., Paskevicius M., Sheppard D.A., Buckley C.E.* Thermodynamic destabilisation of MgH<sub>2</sub> and NaMgH<sub>3</sub> using Group IV elements Si, Ge or Sn. *J. Alloys Compd.* 2015. v. 623. Pp.109-116. [in English].
13. *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. V. 118. Pp. 11526-11535. [in English].
14. *Garroni S., Santoru A., Cao H., Dornheim M., Klassen T., Milanese C., Gennari F., Pistidda C.* Recent Progress and New Perspectives on Metal Amide and Imide Systems for Solid-State Hydrogen Storage. *Energies.* 2018. 11. Pp. 1027-1031. [in English].
15. *Vajo J., Mertens F., Channing C., Bowman R., Brent F.* Altering Hydrogen Storage Properties by Hydride Destabilization through Alloy Formation: LiH and MgH<sub>2</sub> Destabilized with Si. *J. Phys. Chem. B.* 2004. 108. Pp. 13977-13983. [in English].
16. *Sadhasiva T., Kim Hee-Tak, Jung S., Sung-Hee Roh, Park J.-H., Jung Ho Young.* Dimensional effects of nanostructured Mg/MgH<sub>2</sub> for hydrogen storage applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2017. 72. Pp. 523-534. [in English].
17. *Polanski M., Bystrzycki J.* The influence of different additives on the solid-state reaction of magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>) with Si. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009. 34. Pp. 7692-7699. [in English].
18. *Yahya M.S., Ismail M.* Synergistic catalytic effect of SrTiO<sub>3</sub> and Ni on the hydrogen storage properties of MgH<sub>2</sub>. *Int. Journal of Hydrogen Energy.* 2018. 43. 6244-6250. [in English].
19. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M.* Mekhanichni splavy Mg-Me (Me = Al, Ti, Fe): doslidzhennya vodensorbtsiynykh vlastyvostry, termichnoyi stiykosti ta kinetyky protsesu desorbtsiyi vodnyu. [Mechanical Mg–Me (Me = Al, Ti, Fe) alloys: study of hydrogen-sorption properties, thermal resistance, and the kinetics of the process of hydrogen desorption]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila.* 2013. 14. No. 1. Pp. 101-107. [in Ukrainian].
20. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Koval A.Yu.* Vplyv domishok Al ta Fe na termodynamichnu stabilnist i kinetyka desorbtsiyi vodnyu z hidrydnoyi fazy MgH<sub>2</sub> mekhanichnogo splavu. [Effect of Al, Fe addition on thermodynamic stability and hydrogen desorption kinetics from MgH<sub>2</sub> phase of mechanical alloy]. *Fizyka i khimiya tverdoho tila.* 2015. 16. No. 3. Pp. 576-585. [in Ukrainian].
21. *Dobrovolsky V.D., Ershova O.G., Solonin Yu.M., Koval A.Yu.* Termichna stabilnist ta kinetyka desorbtsiyi vodnyu z hidrydnoyi fazy MgH<sub>2</sub> mekhanichnyy splyv Mg +10% vah. Al +10% vah. Ti. [Thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from the hydride phase of the MgH<sub>2</sub> of a mechanical alloy Mg +10 % wt. Al+10% wt. Ti]. *Vidnovlyuvana energetika.* 2015. Vol. 3. Pp. 5-12. [in Ukrainian].
22. *Ershova O.G., Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Koval A.Yu.* Vplyv domishok Si, Fe, Ti, na temperaturu i kinetyka dispiratsiyi MgH<sub>2</sub>, otrymany reaktivnyy mekhanichnyy protses. [The effect of Si, Fe, Ti additives on the temperature and dissociation kinetics of MgH<sub>2</sub> prepared by reactive mechanical alloying]. *Metallofizika I noveishie tekhnologii.* 2017. V. 39. No. 11. Pp. 1557-1571. [in Ukrainian].
23. *Ershova O.G., Solonin Yu.M., Dobrovolsky V.D., Koval A.Yu.* Vohnezakhysni vlastyvostry, termichna stiykist' i kinetyka rozryvu hidrychnoyi fazy MgH<sub>2</sub> mekhanichnyy splyv mahniyu z Si, Ti, Fe. [Hydrogen-sorption properties, thermal stability and kinetics of hydrogen desorption from the MgH<sub>2</sub> phase of the mechanical alloy of Mg with Si, Ti, Fe]. *Vidnovlyuvana energetika.* 2017. No. 3. Pp. 5-12. [in Ukrainian].

Стаття надійшла до редакції: 31.01.19

Остаточна версія 14.03.19