

УДК 546.11:546.112:546.46

ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ-ДЕСОРБЦІЇ ВОДНЮ ПОТРІЙНИМИ СПЛАВАМИ Mg–M–Ni (M = Al, Mn, Ti)

В. В. БЕРЕЗОВЕЦЬ¹, Р. В. ДЕНИС¹, І. Ю. ЗАВАЛІЙ¹,
В. ПОЛЬ-БОНКУР², В. ПЕЧАРСЬКИЙ³

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут хімії матеріалів, Національний центр наукових досліджень, Тьє, Франція;

³ Університет штату Айова, Лабораторія Еймс, США

Методом високоенергетичного помелу в кульовому млині отримано нові сплави в потрійних системах Mg–M–Ni (M = Al, Mn, Ti). Досліджено воденьсорбційні властивості сполуки складу Mg₃AlNi₂ (структура типу Ti₂Ni) та порівняно їх з такими для ізоструктурних сполук Mg₃MnNi₂ (M = Mn, Ti). Вивчено сорбцію-десорбцію водню сплавами Mg₈₈M₄Ni₈ (M = Al, Mn, Ti). Встановлено каталітичний вплив потрійних фаз Mg₃MnNi₂ на гідрування магнію.

Ключові слова: водень, магнію сполуки, магнію сплави, гідриди.

Завдяки високій воденьсорбційній ємності (7,6 wt.% у MgH₂), низькій вартості, доступності та нетоксичності магній є дуже привабливим матеріалом для компактного зберігання водню [1, 2]. Проте високі температури (>300°C) та повільна кінетика процесів абсорбції-десорбції водню роблять нереальним його використання в системах накопичення водню. Параметри наводнювання магнію можна поліпшити, подрібнивши його механічним або механохімічним помелом у кульових млинах [3]. В останньому випадку помел здійснюють в атмосфері водню, що дає змогу поєднати стадії подрібнення та взаємодії з воднем. Особливо суттєвим є поліпшення за помелу магнію з додаванням перехідних металів (Ti, V, Mn, Fe та Ni) та багатьох інших сплавів чи сполук, які каталізують процеси сорбції/десорбції водню [1, 4–6]. Щоб дестабілізувати гідрид магнію, часто використовували легування іншими металами в межах твердих розчинів. Зокрема показали, що за наводнення сплави Mg–Al розпадалися на гідрид магнію та алюміній, які під час дегідрування утворювали вихідний сплав [7, 8].

Великий інтерес викликають гідриди інтерметалічних сполук (ІМС) на основі магнію (Mg₂FeH₆, Mg₂CoH₅, Mg₃MnH₇) [9–11]. Зокрема показано, що Mg₂FeH₆ може оборотно десорбувати-абсорбувати до 5,4 wt.% водню при 370...500°C [10]. Детально досліджували сплави Mg–Ni, які містять сполуку Mg₂Ni, здатну утворювати гідрид складу Mg₂NiH₄ з вмістом водню 3,6 wt.%. Проте цей комплексний гідрид також є занадто стабільним для використання в системах акумулювання водню [12]. Показали, що у системі Mg₂Ni–H₂ добавки V, Cr, Fe, Co, Cu чи Zr послаблюють зв'язки метал–водень та роблять гідриди менш стабільними [13, 14]. З іншого боку виявили, що введення третього компонента до сплавів Mg₂Ni призводить до утворення нових тернарних інтерметалічних сполук Mg₃TiNi₂, Mg₃AlNi₂ [15], Mg₃GeNi₂ [16].

Раніше [17, 18] дослідили гідрування ізоструктурних сполук Mg₃MnNi₂ (M = Mn, Ti) та показали утворення гідридів втілення з ємністю ~1 wt.% водню. Спо-

стерігали, що в цих сплавах домішки магнію та Mg_2Ni наводнювались за кімнатної температури. Мета цієї роботи – синтезувати гідрид сполуки Mg_3AlNi_2 , порівняти наводнювання сполук Mg_3MnNi_2 ($M = Al, Mn, Ti$) за нормальних і підвищених температур, дослідити наводнювання сплавів $Mg_{88}M_4Ni_8$. Для останнього випадку важливим було перевірити каталітичний вплив сполук Mg_3MnNi_2 як домішкових фаз на параметри наводнювання магнію.

Методика експерименту. Сплави синтезували з порошків вихідних компонентів (Mg, Mn, Ni, Al, Ti) за 12 h помелу в аргоні. Після цього порошок спікався в аргоні при $450^\circ C$ впродовж 8 h. Воденьсорбційні властивості приготованих сплавів досліджували на установці типу Сівертса. Кількість поглинутого/виділеного водню визначали за зміною тиску H_2 у відомому об'ємі. Наводнювали зразки в діапазоні температур $25 \dots 350^\circ C$ за початкових тисків водню $2 \dots 5$ МПа. Десорбцію водню гідридами сплавів вивчали методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС), проводячи лінійний нагрів зразка у динамічному вакуумі від кімнатної температури до $600^\circ C$ (швидкість нагріву $2^\circ C/min$). Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) зразків здійснювали за результатами, отриманими на порошковому дифрактометрі ДРОН-3.0 з CuK_α -випромінюванням.

Результати дослідження та їх обговорення. Синтез вихідних сполук Mg_3MnNi_2 ($M = Ti, Mn$) та відповідних гідридів описані в працях [17, 18]. Тут досліджували воденьсорбційні властивості сполуки Mg_3AlNi_2 . Порівняння кривих абсорбції водню за температури $100^\circ C$ сполуками Mg_3MnNi_2 ($M = Al, Ti, Mn$) наведено на рис. 1а. Вміст водню в гідридах, насичених за цієї температури, складав $0,83 \dots 0,92$ wt.%, що відповідає ~ 2 атомів Н на формульну одиницю (at.H/f.u.). Цей вміст є дещо нижчим від ємності гідридів, синтезованих за кімнатної температури ($2,5 \dots 2,7$ at.H/f.u.). В обох випадках спостерігали, що утворені гідриди є нестабільні і здатні повільно десорбувати водень при подальшому зберіганні. Цікаво, що насичення за високих температур (рис. 1b) проходило до значно вищого вмісту водню, що детально буде обговорено далі.

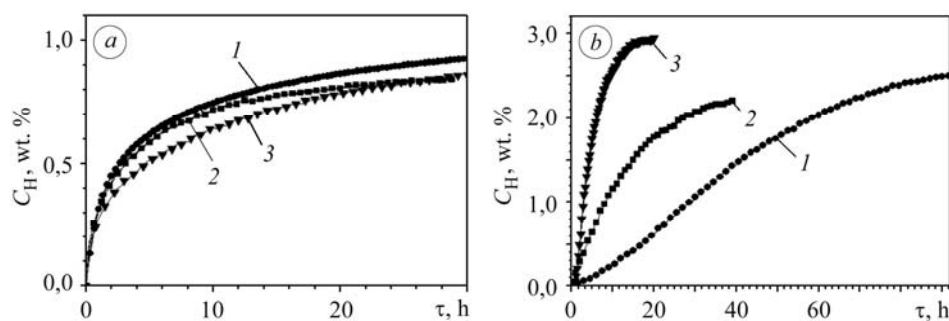


Рис. 1. Поглинання водню сплавами Mg_3MnNi_2 при $100^\circ C$ (a) та $350^\circ C$ (b):
1 – $M = Al$; 2 – $M = Mn$; 3 – $M = Ti$.

Fig. 1. Hydrogen absorption by Mg_3MnNi_2 alloys at $100^\circ C$ (a) and $350^\circ C$ (b):
1 – $M = Al$; 2 – $M = Mn$; 3 – $M = Ti$.

На рис. 2 наведені ізотерми десорбції водню з гідридів сполук Mg_3AlNi_2 та Mg_3MnNi_2 . Для обох гідридів спостерігали чітке плато десорбції (1,5 та 1,7 МПа для Mg_3AlNi_2 та Mg_3MnNi_2 , відповідно). Воно відповідає переходу від гідриду ІМС до твердого розчину водню у ІМС. Близькі значення рівноважних тисків десорбції свідчать про схожу термодинамічну стабільність цих гідридів. Експериментально визначена теплота десорбції водню для гідриду $Mg_3MnNi_2H_{3-x}$ становить 41 kJ/mol H_2 , і є набагато нижча, ніж для MgH_2 ($77,4$ kJ/mol H_2) та Mg_2NiH_4 ($64,5$ kJ/mol H_2).

Наведено (рис. 3) дифрактограму сплаву Mg_3AlNi_2 , прогідрованого за кімнатної температури та тиску 4 МПа до складу $Mg_3AlNi_2H_{2,5}$. Уточнення методом Рітвельда показало, що крім основної фази гідриду $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ зразок також містить значну кількість фази $Mg_3AlNi_2H_y$ (твердого розчину водню в ІМС). Наявність останньої фази може свідчити про десорбцію водню під час зберігання зразка на повітрі (подібне спостерігали для $Mg_3MnNi_2D_{3-x}$ [19]). Очевидно, що втрата водню відбувається і з основної фази гідриду, тому тут і далі її склад позначали як $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$. Утворення гідриду $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ – просторова група (пр. гр.) $Fd\bar{3}m$; $a = 11,6867(3) \text{ \AA}$ – призводить до розширення об'єму вихідної кубічної комірки на 3,7%, а для фази $Mg_3AlNi_2H_y$ – пр. гр. $Fd\bar{3}m$; $a = 11,5854(3) \text{ \AA}$ – зміна об'єму становить 1%. РФА також показав повне гідрування домішкових фаз Mg та Mg_2Ni з утворенням гідриду α - MgH_2 – пр. гр. $P4_2/mnm$; $a = 4,5092(2) \text{ \AA}$, $c = 3,0169(5) \text{ \AA}$ – та низькотемпературної модифікації гідриду Mg_2NiH_4 – пр. гр. $C2/c$; $a = 14,35(2) \text{ \AA}$, $b = 6,425(8) \text{ \AA}$, $c = 6,496(7)$, $\beta = 113,58(6)$. Координати атомів для фази $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ наведені в табл. 1.

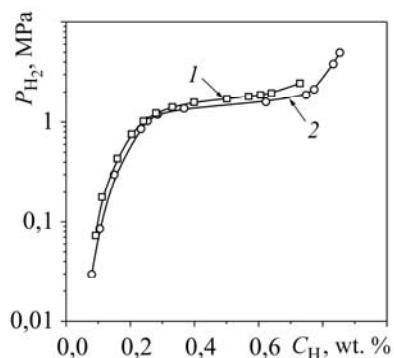


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Ізотерми десорбції водню з гідридів сполук Mg_3MnNi_2 (1) та Mg_3AlNi_2 (2) при 122°C.

Fig. 2. Hydrogen desorption isotherm curves for Mg_3MnNi_2 (1) and Mg_3AlNi_2 (2) hydrides at 122°C.

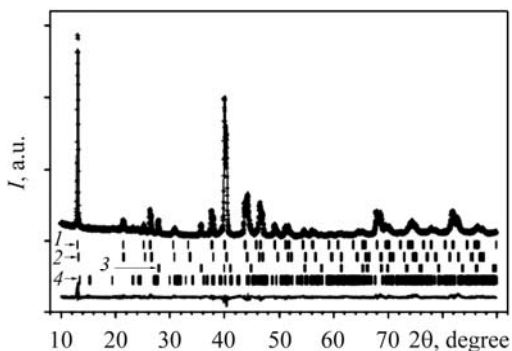


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма гідриду сплаву Mg_3AlNi_2 . Вертикальні риски відповідають положенням брегівських піків: 1 – $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ (47,0 wt.%); 2 – $Mg_3AlNi_2H_y$ (41,9 wt.%); 3 – MgH_2 (8,0 wt.%); 4 – Mg_2NiH_4 (3,1 wt.%).

Fig. 3. XRD patterns of Mg_3AlNi_2 specimens. Vertical bars correspond to Bragg's reflection positions: 1 – $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ (47.0 wt.%); 2 – $Mg_3AlNi_2H_y$ (41.9 wt.%); 3 – MgH_2 (8.0 wt.%); 4 – Mg_2NiH_4 (3.1 wt.%).

Таблиця 1. Координати атомів у кристалічній структурі фази $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ *

| Атом | Система точок | $x; y; z$ | $U_{iso} \times 100 (\text{Å}^2)$ |
|------|---------------|---------------------|-----------------------------------|
| Mg | 48f | 0,4201(3); 1/8; 1/8 | 0,9(1) |
| Al | 16d | 0; 0; 0 | 1,5(2) |
| Ni | 32e | 0,2047(1); x; x | 0,36(8) |

* Пр. гр. $Fd\bar{3}m$, $a = 11,6867(3) \text{ \AA}$, $V = 1596,2(1) \text{ \AA}^3$; $R_{Bragg} = 5,2\%$.

Як слідує з одержаних результатів, утворення гідридів $Mg_3MnNi_2H_{3-x}$ ($M = Al, Ti, Mn$) призводить до розширення об'єму елементарної комірки без зміни типу структури вихідної сполуки. Структуру водневої підґратки дослідили раніше ме-

тодом нейтронної дифракції для гідриду $Mg_3MnNi_2D_{3-x}$ [19]. Показали, що атоми водню частково заповнюють два типи пустот металічної матриці: октаедричні $[Mg_6]$ та тетраедричні $[Mg_3Ni]$. Повна заселеність цих пустот відповідає теоретичному вмісту 3 ат.Н/ф.у., що є близьким до експериментальних значень 2,7 ат.Н/ф.у. З огляду на подібність воденьсорбційних властивостей сполук Mg_3MnNi_2 , у гідридах Al- та Ti-вмісних сполук можна припустити заповнення тих самих пустот, що і у гідриді $Mg_3MnNi_2D_{3-x}$.

Як зазначалося вище, зразки сплавів Mg_3MnNi_2 при $350^\circ C$ поглинали значно більше водню, ніж при $100^\circ C$ (див. рис. 1b та 1a, відповідно). Таке збільшення ємності пов'язане з індукованим воднем розкладом (диспропорціонуванням) сполук Mg_3MnNi_2 . РФА зразків після високотемпературного гідрування показав їх повний розклад на стабільні гідриди (MgH_2 , Mg_2NiH_4 , TiH_2) та інтерметалічні сполуки M–Ni (рис. 4). Продукти реакції розкладу відрізняються для різних M. За результатами кількісного РФА запропоновано рівняння диспропорціонування сполук Mg_3MnNi_2 :

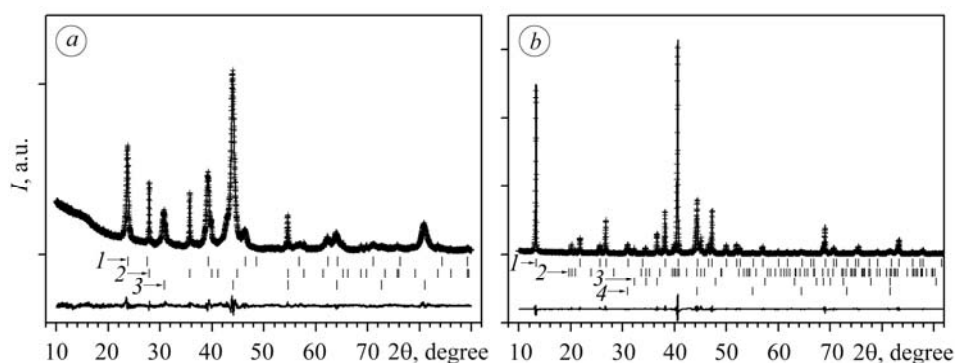
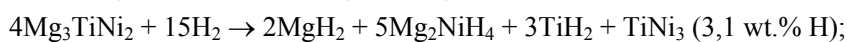
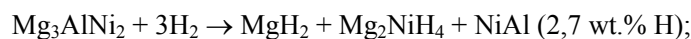


Рис. 4. Уточнені рентгенівські дифрактограми диспропорціонованого (a) і рекомбінованого (b) сплаву Mg_3AlNi_2 . Вертикальні риси відповідають положенням брегівських піків: a: 1 – Mg_2NiH_4 (37,5 wt.%), 2 – MgH_2 (20,4 wt.%), 3 – NiAl (42,1 wt.%); b: 1 – Mg_3AlNi_2 (81,7 wt.%), 2 – Mg_2Ni (3,9 wt.%), 3 – Mg (5,7 wt.%), 4 – NiAl (8,7 wt.%).

Fig. 4. Corrected XRD patterns of disproportionated (a) and recombined (b)

Mg_3AlNi_2 alloy. Vertical bars correspond to Bragg's reflection positions:

a: 1 – Mg_2NiH_4 (37.5 wt.%), 2 – MgH_2 (20.4 wt.%), 3 – NiAl (42.1 wt.%);

b: 1 – Mg_3AlNi_2 (81.7 wt.%), 2 – Mg_2Ni (3.9 wt.%), 3 – Mg (5.7 wt.%), 4 – NiAl (8.7 wt.%).

Термодесорбція водню з диспропорціонованих зразків в умовах динамічного вакууму відбувається в одну або кілька стадій (залежно від кількості гідридних фаз) за температур нижче $400^\circ C$ і призводить до повної (M = Al, Mn) або часткової (M = Ti) рекомбінації інтерметалідів Mg_3MnNi_2 . Для усіх зразків десорбція починається за температури $\sim 150^\circ C$. Проте форма кривих ТДС (рис. 5) відрізняється для різних M, що пов'язано з різним фазовим складом диспропорціонованих зразків.

Для Mg_3TiNi_2 на ТДС видно два розділених піки десорбції при 220 та $355^\circ C$, де перший пік пов'язаний з десорбцією водню з гідридів Mg_2NiH_4 та MgH_2 , а другий – з розкладом гідриду TiH_2 . Для Mg_3MnNi_2 спостерігали один чіткий пік десорбції водню при $210^\circ C$, що відповідає розкладу гідриду Mg_2NiH_4 , тоді як крива ТДС для Mg_3AlNi_2 має роздвоєний пік з максимумами при 210 та $235^\circ C$ (розклад гідридів Mg_2NiH_4 та MgH_2 , відповідно).

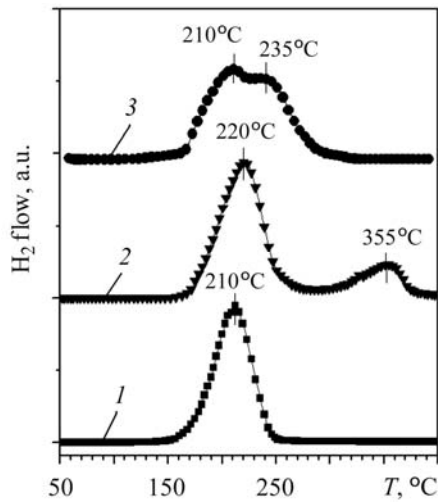


Рис. 5. Криві термодесорбції водню з диспропорціонованих сплавів Mg_3MNi_2 за швидкості нагріву $2^\circ C/min$:
1 – M = Mn; 2 – M = Ti; 3 – M = Al.

Fig. 5. Hydrogen thermodesorption curves from disproportionated Mg_3MNi_2 alloys at heating rate $2^\circ C/min$:
1 – M = Mn; 2 – M = Ti; 3 – M = Al.

Вперше дослідили сплави складу $Mg_{88}MNi_8$ (M = Mn, Ti, Al). Такі склади вибрані подібно до системи Mg–Ni, де близькі до евтектики сплави $Mg_{88}Ni_{12}$ досліджувалися на предмет наводнюван-

ня [20] і показали поліпшення кінетики порівняно з чистим магнієм. Результати РФА синтезованих сплавів, проведеного з використанням багатопрофільного уточнення методом Рітвельда, наведені у табл. 2. Показано, що відпал призвів до утворення в складі сплавів стехіометричних інтерметалічних фаз Mg_3MNi_2 . У сплаві $Mg_{88}Al_4Ni_8$ (рис. 6a) поряд з основними фазами Mg та Mg_3AlNi_2 виявили також незначну кількість фази NiAl, що ймовірно є наслідком недостатньо рівномірного перемішування вихідних компонентів під час помелу. Вагове співвідношення фаз Mg та Mg_3MNi_2 для усіх сплавів становить приблизно 3:1. Теоретична воденсорбційна ємність сплавів $Mg_{88}M_4Ni_8$, розрахована за ваговим вмістом і ємністю гідридотвірних фаз Mg (7,6 wt.% H) та Mg_3MNi_2 (~1,3 wt.% H), становить ~5,9 wt.% H для M = Ti, ~5,6 wt.% H для M = Al та ~5,5 wt.% H для M = Mn.

Таблиця 2. Результати рентгенофазового аналізу відпалених сплавів $Mg_{88}M_4Ni_8$

| Сплав | Фазовий склад | Кількість, wt.% | пр. гр. | Періоди ґратки, Å |
|-------------------|---------------|-----------------|--------------|--------------------------------|
| $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ | Mg | 74,7(8) | $P6_3/mmc$ | $a = 3,2099(3), c = 5,2117(5)$ |
| | Mg_3TiNi_2 | 25,3(3) | $Fd\bar{3}m$ | $a = 11,78(1)$ |
| $Mg_{88}Al_4Ni_8$ | Mg | 69,2(6) | $P6_3/mmc$ | $a = 3,2095(3), c = 5,2107(4)$ |
| | Mg_3AlNi_2 | 26,8(3) | $Fd\bar{3}m$ | $a = 11,536(1)$ |
| | NiAl | 3,9(2) | $Pm\bar{3}m$ | $a = 2,8898(6)$ |
| $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ | Mg | 67,2(7) | $P6_3/mmc$ | $a = 3,2093(2), c = 5,2106(4)$ |
| | Mg_3MnNi_2 | 24,4(4) | $Fd\bar{3}m$ | $a = 11,5729(7)$ |
| | Mg_2Ni | 6,7(4) | $P6_22$ | $a = 5,2064(9), c = 13,237(4)$ |
| | α -Mn | 1,7(2) | $I\bar{4}3m$ | $a = 8,934(3)$ |

Детально дослідили сорбцію-десорбцію водню сплавом $Mg_{88}Al_4Ni_8$. Перед першим гідруванням сплав активували нагріванням у вакуумі (10^{-2} Pa) до температури $350^\circ C$ з витримкою за цієї температури впродовж 1 h. Воденсорбційна ємність сплаву після декількох циклів становила 5,4 wt.% H (96% від теоретичного значення). РФА (рис. 6b) свідчить, що насичення сплаву воднем не змінює фазового складу: спостерігали утворення двох гідридів MgH_2 (68,4 wt.%) та $Mg_3AlNi_2H_{2,5-x}$ (16,5 wt.%), а також фаз Mg (8,3 wt.%) та NiAl (6,8 wt.%).

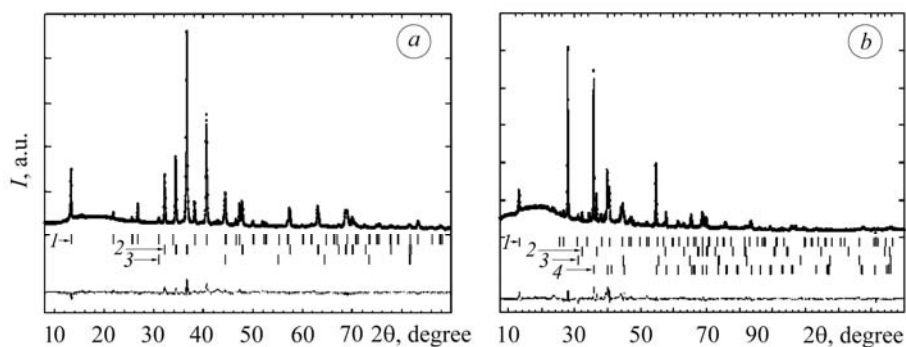


Рис. 6. Рентгенівські дифрактограми вихідного (а) та наводненого (b) сплаву $Mg_{88}Al_4Ni_8$.

Вертикальні риски відповідають положенням брегівських піків:

a: 1 – Mg_3AlNi_2 ; 2 – Mg; 3 – NiAl; b: 1 – $Mg_3AlNi_2H_{2.5-x}$; 2 – Mg; 3 – NiAl та 4 – MgH_2 .

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of parent (a) and hydrogenated (b) $Mg_{88}Al_4Ni_8$ alloy.

Vertical bars correspond to Bragg's reflection positions:

a: 1 – Mg_3AlNi_2 ; 2 – Mg; 3 – NiAl; b: 1 – $Mg_3AlNi_2H_{2.5-x}$; 2 – Mg; 3 – NiAl and 4 – MgH_2 .

Швидкість абсорбції водню сплавом $Mg_{88}Al_4Ni_8$ в першому циклі була досить повільна, насичення сплаву відбулося після 8 h витримки. Для повної активації сплаву необхідно принаймні 3 цикли абсорбції-десорбції водню. Активований сплав характеризується хорошою кінетикою, про що свідчать криві гідрування за різних температур (рис. 7a). Навіть за помірних температур гідрування швидкість реакції є досить висока: при температурі 250°C впродовж 1 min сплав поглинає 4 wt.% водню. На спектрі термодесорбції (рис. 7b) спостерігали два піки виділення водню. Перший – слабкий низькотемпературний пік, відповідає десорбції водню з гідриду $Mg_3AlNi_2H_{2.5-x}$, тоді як другий – інтенсивний пік, відповідає розкладу гідриду магнію.

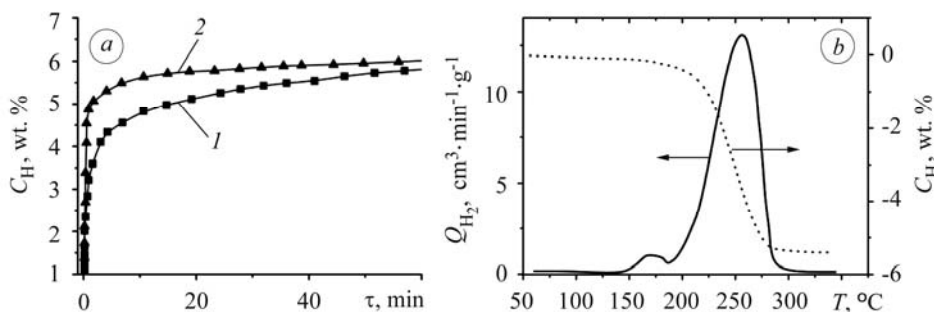


Рис. 7. Гідрування сплаву $Mg_{88}Al_4Ni_8$ (початковий тиск водню 2 МПа) за температур 200°C (1) та 250°C (2) (a) та вакуумна термодесорбція водню з насиченого сплаву $Mg_{88}Al_4Ni_8$ (b).

Fig. 7. Hydrogenation of $Mg_{88}Al_4Ni_8$ alloy (starting hydrogen pressure 2 MPa) at temperature 200°C (1) and 250°C (2) (a) and vacuum thermal desorption of hydrogen from the saturated $Mg_{88}Al_4Ni_8$ alloy (b).

Синтезований сплав складу $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ містив чотири фази. Наявність Mg та Mg_3MnNi_2 відповідає двофазній рівновазі, тоді як невеликі домішки Mg_2Ni та Mn вказують на неповну гомогенізацію сплаву. Графік поглинання водню активованим зразком під час лінійного нагрівання 2°C/min під тиском 2 МПа H_2 побудований на рис. 8a. Можна побачити, що сплав починає повільно поглинати водень за кімнатної температури. Швидке наводнювання спостерігали вище 120°C.

Графіки наводнювання сплаву $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ за постійних температур 150... 325°C показані на рис. 8b. Максимальна воденьсорбційна ємність досягає ~5,4 wt.% H, що відповідає майже повному наводнюванню магнію у цьому сплаві.

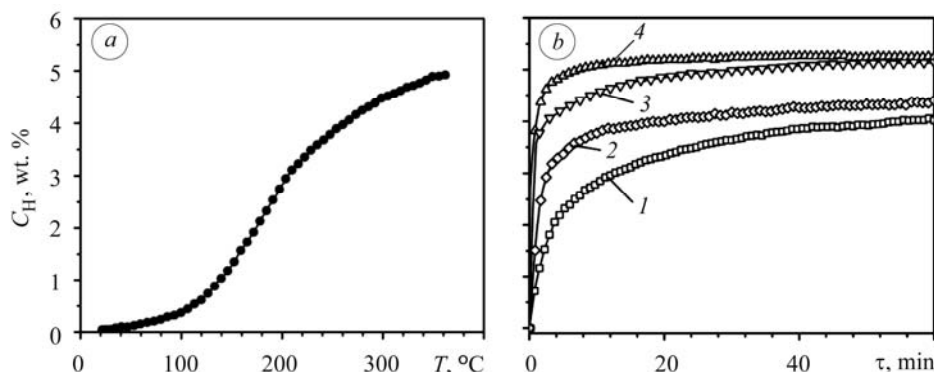


Рис. 8. Криві наводнювання для сплаву $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ під тиском 2 МПа H_2 за нагріву зі швидкістю 2°C/min (a) та за постійних температур: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C; 4 – 325°C (b).

Fig. 8. Hydrogenation of $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ alloy at H_2 pressure 2 МPa with heating rate 2°C/min (a) and at different constant temperatures: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C; 4 – 325°C (b).

Спектри термодесорбції водню з наводненого сплаву під час лінійного нагріву у вакуумі наведені на рис. 9a. Десорбцію водню з цих зразків спостерігали між 150 та 250°C з максимумом при 235°C. Значне зниження температури розкладу основної складової фази MgH_2 (~350°C для чистого гідриду магнію) можна віднести до каталітичної дії інтерметалічних фаз. Водночас вимірювання $P-C-T$ (рис. 9b) показало, що рівноважний тиск десорбції 0,025 МПа відповідає значенню для чистого MgH_2 . Отже, можемо зазначити, що саме перетворення $Mg \leftrightarrow MgH_2$ визначає термодинаміку наводнювання-десорбції у системі, тоді як $Mg_3MnNi_2H_x$ та Mg_2NiH_x відіграють каталітичну роль та поліпшують кінетичні параметри.

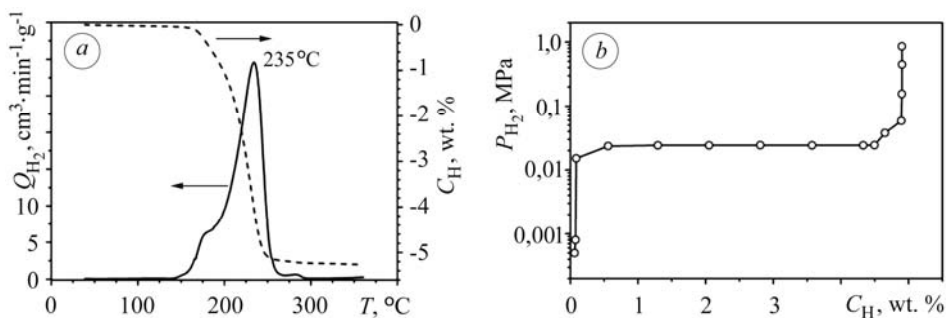


Рис. 9. Вакуумна термодесорбція водню з насиченого сплаву $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ (a); ізотерма десорбції водню з гідриду цього сплаву за температури 250°C (b).

Fig. 9. Vacuum thermal desorption of hydrogen from the saturated $Mg_{88}Mn_4Ni_8$ alloy (a); hydrogen desorption isotherm curve from the hydride of this alloy at 250°C (b).

Кількість поглинутого водню активованим зразком $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ під тиском 2 МПа H_2 при 350°C досягає ~5,5 wt.% H (рис. 10a). За цих умов наводнювання фаза $Mg_3TiNi_2H_x$ слабо впливає на ємність сплаву, головний ефект – полегшення наводнювання Mg (дисоціації H_2 та дифузії атомів H). РФА показав, що під час наводнювання фаза Mg_3TiNi_2 частково диспропорціонує з утворенням Mg_2NiH_4 .

Спектри термодесорбції водню з наводненого сплаву під час лінійного нагріву у вакуумі наведені на рис. 10b. Десорбцію водню з цих зразків спостерігали між 170 та 310°C з максимумом при 250°C. Як і в попередніх випадках, значне зниження температури розкладу основної складової фази MgH_2 можна віднести до каталітичної дії інтерметалічних фаз.

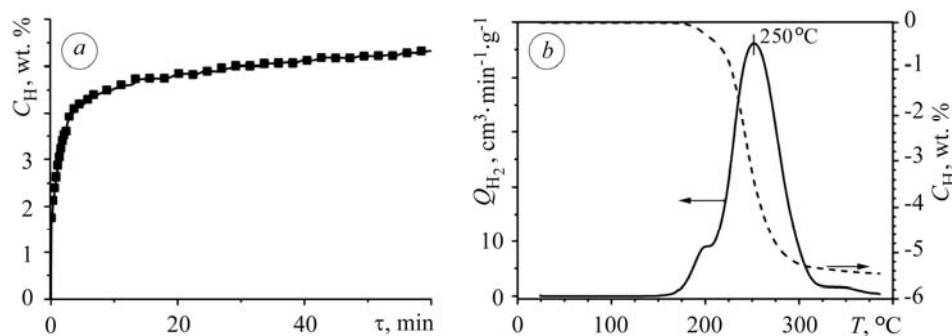


Рис. 10. Крива наводнювання для сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ під тиском 2 МПа H_2 за температури 350°C (a); вакуумна термодесорбція водню з насиченого сплаву $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ (b).

Fig. 10. Hydrogenation of the $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ alloy at H_2 pressure 2 MPa and temperature 350°C (a); vacuum thermal desorption of hydrogen from the saturated $Mg_{88}Ti_4Ni_8$ alloy (b).

ВИСНОВКИ

Досліджено воденьсорбційні властивості сполуки складу Mg_3AlNi_2 (структура типу Ti_2Ni) та порівняно їх з такими для ізоструктурних сполук Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$). Показано, що за кімнатної температури відбувається насичення воднем до вмісту 2,5...2,7 ат.Н/ф.у. зі збереженням структури вихідної матриці. За температури 100°C вміст водню становив ~2,0 ат.Н/ф.у. Утворені гідриди є нестабільні і здатні повільно десорбувати водень при подальшому зберіганні. Під час насичення за температур $>300^\circ C$ має місце диспропорціонування сполук. Продукти розкладу рекомбінують за подальшої десорбції водню з частковим або повним утворенням вихідної сполуки. Досліджено сорбцію-десорбцію водню сплавами $Mg_{88}M_4Ni_8$. Воденьсорбційна ємність сплавів $Mg_{88}M_4Ni_8$ становить ~5,9 wt.% Н для $M = Ti$, ~5,6 wt.% Н для $M = Al$ та ~5,5 wt.% Н для $M = Mn$. Фаза $Mg_3MnNi_2H_x$ слабо впливає на воденьсорбційну ємність сплаву, її головний ефект – полегшення наводнювання Mg (дисоціації H_2 та дифузії атомів Н).

РЕЗЮМЕ. Методом высокоэнергетического помола в шаровой мельнице получены новые сплавы в тройных системах Mg–M–Ni ($M = Al, Mn, Ti$). Исследованы водородсорбционные свойства соединения Mg_3AlNi_2 (структура типа Ti_2Ni) и проведено сравнение их с таковыми для изоструктурных соединений Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$). Исследовано сорбцию-десорбцию водорода сплавами $Mg_{88}M_4Ni_8$ ($M = Al, Mn, Ti$). Установлено каталитическое влияние тройных фаз Mg_3MnNi_2 на гидрирование магния.

SUMMARY. New alloys in the ternary Mg–M–Ni ($M = Al, Mn, Ti$) systems have been obtained by high-energy milling. Hydrogen sorption properties of Mg_3AlNi_2 compound (structure of type Ti_2Ni) have been studied and a comparison with those of the isostructural compounds Mg_3MnNi_2 ($M = Mn, Ti$) has been done. The hydrogen sorption-desorption properties were studied for the alloys $Mg_{88}M_4Ni_8$ ($M = Al, Mn, Ti$). Catalytic effect of ternary phases Mg_3MnNi_2 on magnesium hydrogenation has been established.

Робота виконана за підтримки фонду CRDF (грант № UKC2-2970-LV-09), а також цільової програми НАН України “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях” (грант № 23-11). Робота в Лабораторії Еймс проводиться

за підтримки Департаменту Енергетики США за контрактом № DE-AC02-07CH11358 з Університетом шт. Айова.

1. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., and Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – **32**. – P. 1121–1140.
2. Varin R. A., Czujko T., and Wronski Z. S. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. – NY: Springer, 2009. – 336 p.
3. Zaluska A., Zaluski L., and Ström-Olsen J. O. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Compd.* – 1999. – **288**. – P. 217–225.
4. Завалії І. Ю., Деніс Р. В., Березовець В. В. Механохімічні методи синтезу нових композитних матеріалів на основі магнію для акумулювання водню // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2009. – **45**, № 2. – С. 93–101.
(Zavaliy I. Yu., Denys R. V., and Berezovets' V. V. Mechanochemical methods for the synthesis of new magnesium-based composite materials for hydrogen accumulation // *Materials Science*. – 2009. – **45**, № 2. – P. 248–257.)
5. Деніс Р. В., Березовець В. В., Завалії І. Ю. Матеріали – сорбенти водню на основі магнію // *Фундаментальні проблеми водневої енергетики / За ред. В. Д. Походенка, В. В. Скорохода, Ю. М. Солоніна*. – К.: KIM, 2010. – С. 245–265.
6. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH₂-TM (TM = Ti, V, Mn, Fe and Ni) systems / G. Liang, J. Huot, S. Boily et al. // *J. Alloys Compd.* – 1999. – **292**. – P. 247–252.
7. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high energy ball-milling / S. Bouaricha, J. P. Dodelet, D. Guay et. al. // *Ibid.* – 2000. – **297**. – P. 282–293.
8. Interaction of hydrogen with an Mg–Al alloy / A. Andreasen, M. B. Sorensen, R. Burkarl et al. // *Ibid.* – 2005. – **404–406**. – P. 323–326.
9. Blomqvist H. Magnesium ions stabilizing solid-state transition metal hydrides. – Doctoral Dissertation, Institutionen for Fysikalisk kemi, Organisk kemi och Strukturkemi Stockholms Universitet. – Stockholm, 2003. – 106 p.
10. Dimagnesium Iron (II) Hydride, Mg₂FeH₆, Containing Octahedral FeH₆⁴⁻ Anions / J. J. Disheim, P. Zolliker, K. Yvon et al. // *Inorg. Chem.* – 1984. – **23**. – P. 1953–1957.
11. Huot J., Hayakawa H., and Akiba E. Preparation of the hydrides Mg₂FeH₆ and Mg₂CoH₅ by mechanical alloying followed by sintering // *J. Alloys Compd.* – 1997. – **248**. – P. 164–167.
12. Hydrogen storage in magnesium-based hydrides and hydride composites / M. Dornheim, S. Doppiu, G. Barkhordarian et al. // *Scr. Mater.* – 2007. – P. 5841–5846.
13. Dehydriding properties of ternary Mg₂Ni_{1-x}Zr_x hydrides synthesized by ball milling and annealing / Y. Zhang, H. Yang, H. Yuan et al. // *J. Alloys Compd.* – 1998. – **269**. – P. 278–283.
14. Takahashi Y., Yukawa H., and Morinaga M. Alloying effects on the electronic structure of Mg₂Ni intermetallic hydride // *Ibid.* – 1996. – **242**. – P. 98–107.
15. Study on the phase composition of Mg_{2-x}M_xNi (M = Al, Ti) alloys / G. Lu, L. Chen, L. Wang et al. // *Ibid.* – 2001. – **321**. – P. L1–L4.
16. New Mg-based alloy obtained by mechanical alloying in the Mg–Ni–Ge system / F. C. Genari, G. Urretavizcaya, J. J. Andrade Gamba et al. // *Ibid.* – 2003. – **354**. – P. 187–192.
17. New Mg–Mn–Ni alloys as efficient hydrogen storage materials / R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, V. Paul-Boncour et al. // *Intermetallics*. – 2010. – **18**. – P. 1579–1585.
18. Phase equilibria in the Mg–Ti–Ni system at 500°C and hydrogenation properties of selected alloys / R. V. Denys, I. Yu. Zavaliy, V. V. Berezovets et al. // *Ibid.* – 2013. – **32**. – P. 167–175.
19. Crystal structure of the novel Mg₃MnNi₂D_{3-x} interstitial deuteride / R. V. Denys, A. R. Riabov, V. V. Berezovets et al. // *Ibid.* – 2011. – **19**. – P. 1563–1566.
20. Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg–Ni system / G. Liang, S. Boily, J. Huot et al. // *J. Alloys Compd.* – 1998. – **267**. – P. 302–306.

Одержано 11.12.2012