ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 1066-1073

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 1066-1073

УДК 544.522:541.138:621:352

ISSN 1729-4428

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

XPS і TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки Ti на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції водню з гідридної фази MgH_2 композитів, отриманих різними способами

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03142, e-mail: dobersh@ipms.kiev.ua; 390-11-23

Методом термодесорбційної спектроскопії досліджено термічну стабільність гідридної фази MgH_2, отриманої реактивним помелом Mg і сумішей Mg + 5 мас.% Ti, Mg + 10 мас.% Ti так само, як і отриманої прямим гідруванням порошку магнію із газової фази. Встановлено вплив способу отримання гідридної фази MgH_2 на характер локалізації в ній водню і, як наслідок, на її термічну стійкість. Добавки титану до магнію підсилюють вказаний ефект впливу і сприяють збільшенню ступеня диспергування Mg і MgH_2 під час реактивного помелу. Дані рентгенівської фотоелектронної спектроскопії свідчать також про те, що сумісна дія реактивного помелу і каталітичної добавки Ti призводить до зменшення кількості адсорбованих на поверхні часток MgH_2 кисень-вміщуючих структур, які є каталітичними ядами і суттєво перешкоджають дисоціативній хемосорбції та рекомбінації водню.

Ключові слова: термічна стабільність, термодесорбційна спектроскопія, фотоелектронна спектроскопія, локалізація водню, реактивний помел.

Стаття поступила до редакції 22.05.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

При вирішенні задачі зниження температури дисоціації MgH_2 більшість дослідників використовує в якості вихідного матеріалу комерційний MgH_2 (у вигляді композиту з високим вмістом гідридної фази MgH_2 і малим вмістом інших фаз, серед яких Mg і MgO), або ж MgH_2, який дослідники отримують в лабораторних умовах шляхом прямого гідрування із газової фази (також у вигляді композиту). Перебування на повітрі після отримання цих вихідних композитів приводить до того, що температура розкладу в стандартних умовах їх гідридної фази MgH_2 виявляється суттєво вищою за рівноважну температуру дисоціації MgH_2, яка у відповідності до ізобарного перерізу діаграми стану Mg – H при тиску 0,1 МПа складає 561 К (288 ^{0}C) [1 - 2]. Так, за даними ізобаричних DSK вимірювань [3] розклад комерційного гідриду b -MgH_2 фірми Th. Goldschmidt AG починається лише при температурі 438^{0}C з піком DSK-кривої при температурі 447 ^{0}C (вимірювання проводились при тиску водню 0,2 МПа і швидкості нагріву зразку 20 Кmin^{-1}), а в дослідженні [4] пік ДСК кривої розкладу MgH_2 у атмосфері водню при тиску 0,1 МПа спостерігали при температурі 434 ^{0}C, яка на 146 ^{0} вища за спостережену Стампфером [1] рівноважну температуру 561 К. Розклад гідриду MgH_2, отриманого реактивним механічним сплавленням (РМС) [5], починався при температурі 360 ^{0}C (в тих же умовах тиску водню 0,1 МПа). Ця температура на 72 ^{0} вища за рівноважну температуру 561 К(288 ^{0}C), але на 74 ^{0} нижче за температуру 434 ^{0}C розкладу комерційного MgH_2 [4] не зважаючи на те, що зразок цього гідриду так само як і зразок комерційного MgH_2 , після синтезу мав контакт з повітрям. Крім того отриманий РМС гідрид MgH_2 в порівнянні з комерційним та отриманим гідруванням із газової фази MgH_2 демонструє більш швидку кінетику дсорбції-ресорбції водню при нормальному його тиску в реакторі [5 - 8]. Як показали чисельні дослідження механічних сплавів систем Mg-Ti-H, Mg-Mn-H, Mg-Fe-H, Mg-Ni-H, Mg-Mn-Ni-H [9 - 13], вказаний ефект зниження температури та підвищення швидкості дисоціації гідридної фази MgH_2 механічних сплавів-композитів можна підсилити поєднуючи метод реактивного механічного сплавлення з добавками 3d-металів.

Таким чином, приведені дані свідчать про те, що спосіб отримання гідридної фази MgH_2 композитів і витримка останніх на повітрі суттєво впливають на їх термічну стійкість і кінетику процесів гідрування-

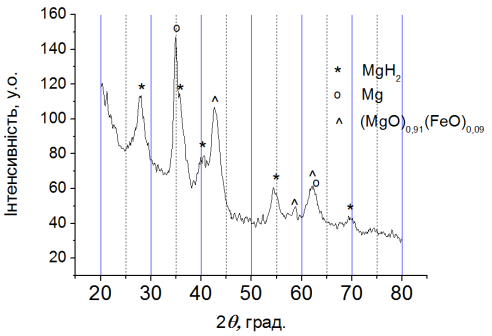

Рис. 1. Дифрактограма від зразка механічного сплаву МС1(Mg + 5 % мас. Ti), отриманого методом РМС.

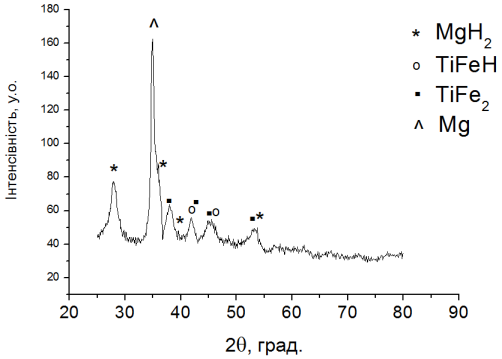

Рис. 2. Дифрактограма від отриманого РМС механічного сплаву МС2(Mg + 10 % мас. Ti).

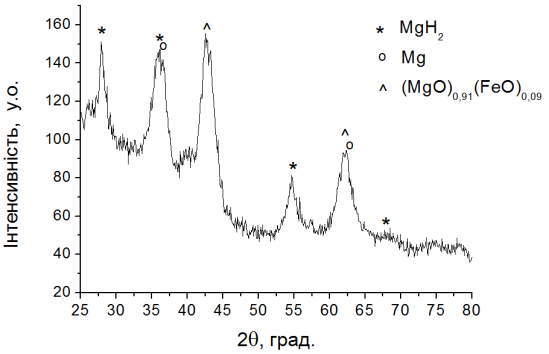

Рис. 3. Дифрактограма від зразку MgH_2, отриманого РМС на протязі 5 годин при тиску водню 1,2 МПа.

дегідрування. Проте механізм вказаного впливу, як і роль в ньому поверхні гідриду, все ще недостатньо вивчена. Тому завданням даної роботи було XPS і TDS дослідження механізму впливу поверхні і легуючої домішки Ti на термічну стійкість і кінетику процесів десорбції-ресорбції водню з гідридної фази MgH_2 композитів, отриманих різними способами. Зокрема вказані XPS і TDS дослідження гідридної фази MgH_2 проведені на зразках механічних сплавів, отриманих реактивним помелом магнію та сумішей Mg + 5 %мас.Ti і Mg + 10%мас.Ti, а також на зразку гідридної фази MgH_2, отриманої прямим гідруванням із газової фази (ГГФ).

Добре відомо, що вуглець- і кисень-вміщуючі структури, котрі адсорбовані на поверхні сплаву, можуть блокувати каталітично-активні центри та перешкоджати дисоціативній хемосорбції водню [14] і, як наслідок, суттєво впливати на кінетику процесів сорбції-десорбції водню з металогідридів, їх термічну стійкість. В роботах Добровольського та ін. [15 - 18] із аналізу РФС-спектрів внутрішніх O1*s*-електронів для сполук типу AB, AB_2 і AB_5 встановлена кореляція між температурою активації цих сполук та типом кисень-вміщуючих структур, адсорбованих на їх поверхні, і запропонована фізична модель, котра дозволяє пояснити механізм активації сплавів складу AB, AB_2 і AB_5 не тільки з точки зору ступеню проникненості їх поверхневого оксидного шару для молекулярного водню (тобто на основі сегрегаційної моделі [19]), але й можливості його дисоціації тільки в приповерхневому шарі на поверхні сплаву. Згідно цієї моделі термічної активації гідридоутворюючих сплавів [18], на початковій стадії, котра обмежує поглинання водню (тобто його дисоціативну хемосорбцію на поверхні сплаву, яка протягом довгого часу знаходилась на повітрі), забруднення поверхні каталітично шкідливими речовинами може відігравати першорядне значення. Іншими словами, потрібно досягнути порівняно високої активності оксиду на поверхні сплаву для проходження реакції розкладу молекулярного водню або його рекомбінації відповідно при гідруванні або дегідруванні сплаву. Цей факт підтверджується експериментальними результатами [20], котрі вказують на “пом’якшення” умов активації сплаву завдяки присутності на його поверхні вторинних оксидних фаз.

I. Методика експерименту

Початкові технічні порошки чистотою 99,9 % Mg і Ti мали середній розмір частинок 3,2 мкм і 4,3 мкм відповідно. Реактивне механічне сплавлення сумішей порошків Mg + 5% мас. Ti (механічний сплав МС1) і Mg + 10 % мас. Ti (механічний сплав МС2) проводили в середовищі водню під тиском 1,2 МПа в кульовому млині із сталевими кулями протягом 5 годин при швидкості обертання 1200 об./хв. В цих же умовах виконували реактивний помел чистого порошку магнію і отримували механічний сплав МС3 (композит, що складався з гідридної фази MgH_2 та металічного Mg) Співвідношення маси металевих куль до маси оброблюваної суміші порошків складало 25:1 у випадку механічного сплаву МС1, 33:1 у випадку МС2 та 20:1 – композиту МС3. В якості джерела високочистого водню використовували металогідрид TiFeHx, з якого в реакційну камеру приблизно через кожні 30 хвилин помелу подавали водень з метою підтримки його тиску в камері на рівні 1,2 МПа. Зміну розміру частинок порошків МС після п'ятигодинного РМС оцінювали шляхом вимірювання питомої поверхні порошків методом БЕТ. Похибка вимірювань не перевищувала 10 %.

Рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналіз зразків отриманих методом РМС композитів виконували на автоматичному комп’ютеризованому дифрактометрі типу ДРОН-3М. Дифрактограми отримували в мідному випромінюванні з графітовим

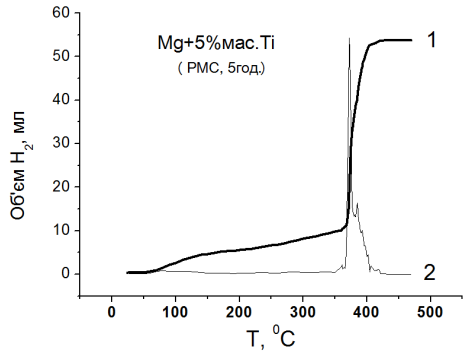

Рис. 4. Крива (1) та спектр (2) десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1(Mg + 5%мас.Ti).

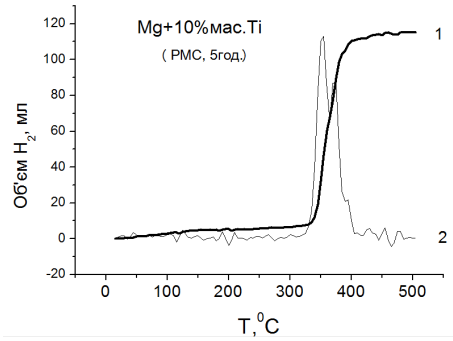

Рис. 5. Крива (1) та спектр (2) десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС2(Mg + 10%мас.Ti).

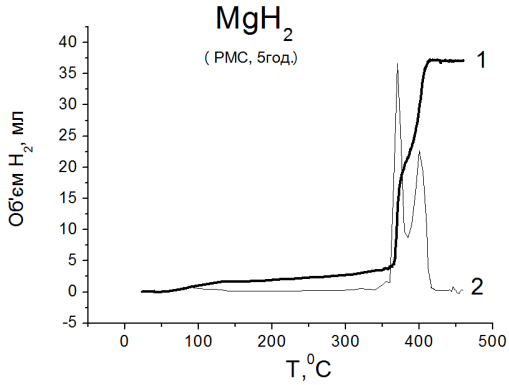

Рис. 6. Крива (1) та спектр (2) десорбції водню з гідриду MgH_2, що отримано методом РМС.

монохроматором на дифрагованих променях. Зйомку профілю дифракційних ліній виконували по точкам з кроком сканування 0,05 - 0,1^0 і часом витримки в кожній точці спектру 20 с.

Воденьсорбційні властивості і термічну стійкість гідридної фази MgH_2 механічних сплавів МС1, МС2, МС3 досліджували методом термодесорбційної спектроскопії (ТДС) на автоматичній комп'ютерізованій установці, яка 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 постійному нормальному тиску. Для порівняння тим же ТДС методом досліджено термічну стійкість гідридної фази MgH_2, яку отримано прямим гідруванням із газової фази.

РФС-спектри внутрішніх O1*s*-, Mg2*p*- і Mg2*s*-електронів у гідриді MgH_2, що був отриманий методом прямого гідрування, та у МС1(Mg + 5 % мас. Ti) і МС2(Mg + 10 % мас. Ti) виконували на електронному спектрометрі ЕС-2401. Спектри збуджували *K*α- випромінюванням рентгенівської трубки з Mg-анодом. В якості еталону вибирали положення C1*s*-лінії від вуглеводневих домішок, що адсорбовані на поверхні зразків. Під час даного експерименту енергетичне положення максимуму вищевказаної лінії від вуглеводневих адсорбентів покладали рівним 285 еВ. Всі дослідження проводили в камері електронного спектрометра при залишковому тиску (1 – 2)x10^{-7} Па.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Аналіз приведеного на рис. 1 дифракційного спектру від механічного сплаву МС1 (Mg + 5 % мас. Ti) підтвердив утворення у вказаних умовах помелу гідридної фази β-MgH_2 і показав також присутність інших дифракційних ліній, які можна віднести до оксидів магнію та заліза, наприклад, $(MgO)_{0,91}(FeO)_{0,09}$. Приведена на рис. 2 дифракційна картина, яка отримана від зразку механічного сплаву МС2(Mg + 10 %мас. Ti), відрізняється від попередньої (що належить МС1) тим, що в ній присутні дифракційні рефлекси, які належать $TiFe_2$ та TiFeH і які практично відсутні на дифрактограмі від зразку МС1. З розгляду наведеної на рис. 3 дифрактограми від зразку МС3, тобто композиту MgH_2 + Mg, який також отримали методом РМС, можна констатувати присутність на ній досить широких дифракційних ліній, які в значній мірі перекриваються і належать практично трьом фазам: β- MgH_2, Mg та фазі, яку спостерігали і в МС1 - $(MgO)_{0,91}(FeO)_{0,09}$. На приведених нижче рисунках 4-7 зведені разом результати вимірювань методом ТДС кривих (1) та спектрів (2) десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1 (рис. 4) і МС2 (рис. 5), гідридної фази MgH_2 (без добавки Ti) механічного сплаву МС3 (рис. 6) та гідридної фази MgH_2, отриманої прямим гідруванням із газової фази (рис. 7), яку ми далі позначатимемо як MgH_2 (ГГФ). Всі приведені на цих рисунках криві (1) десорбції водню з вказаних гідридних фаз представляють собою залежність об'єму V(T) десорбованого водню при його нормальному тиску в реакторі від температури зразку T, а спектри (2) – залежність від температури похідної dV(T)/dT. Відмітимо, що зразки всіх механічних сплавів після їх отримання мали контакт з повітрям на протязі не менше 5 годин і перед термодесорбційними дослідженнями їх активацію не проводили. Це зауваження стосується і зразку гідриду MgH_2 (ГГФ).

Із кривих (1), представлених на рис.4 - 7, видно, що при нагріванні зразків механічних сплавів МС1,

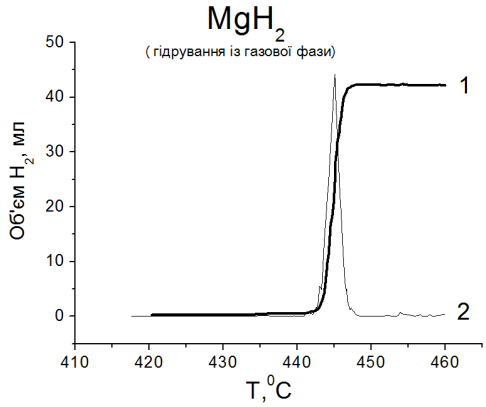

Рис. 7. Крива (1) та спектр (2) десорбції водню з гідриду MgH_2, що отримано прямим гідруванням із газової фази.

МС2, МС3 та гідриду MgH_2 (ГГФ) інтенсивне виділення водню починається при температурах 368, 330, 360 і 443 ^oC відповідно, які можна вважати температурами початку розкладу гідних фаз досліджуваних механічних сплавів (композитів). Аналіз приведених температур дозволяє зробити висновок, що термічна стійкість і температури початку розкладу гідридних фаз МС1, МС2, МС3, отриманих методом РМС, є суттєво нижчі (на 113 ^0C у випадку зразку МС2) за температуру початку розкладу гідридної фази MgH_2 (ГГФ). Порівняння кривих (1) десорбції, представлених на рис. 6 і рис. 7, дозволяє помітити, що температура 443 ^0C початку десорбції водню з гідриду MgH_2 (ГГФ), отриманого гідруванням із газової фази, на 83^0 вище температури 360 ^0C початку десорбції водню з гідридної фази композиту МС3, отриманого РМС (нагадаймо, що обидва зразки після синтезу мали контакт з атмосферним повітрям і перед вказаним термодесорбційним дослідженням не були активовані). Таким чином, з проведенного аналізу, можна зробити висновок, що температура початку десорбції водню з гідриду MgH_2, як і температура початку його розкладу при нагріванні в атмосфері водню при тиску 1 бар, залежить від того, яким способом його отримали і скільки часу після отримання він знаходився в контакті з атмосферним повітрям. Аргументом на користь такому висновку можуть бути результати експерименту, які приведено на рис. 8. З приведеної на цьому рисунку кривої десорбції водню із зразку гідриду MgH_2 (ГГФ), який після отримання з реактору не виймався і не був у контакті з атмосферним повітрям, можна бачити, що інтенсивне виділення водню починається при температурі 360 ^0C. тобто при тій же самій температурі, що і у випадку гідридної фази MgH_2 МС3 композиту, який отриманий РМС і після синтезу мав контакт з атмосферою на протязі більше 5-ти годин. Якщо зразок гідриду MgH_2 (ГГФ) після його отримання виймали з реактору і витримували на повітрі всього 20 хвилин, то на кривій десорбції (рис. 9) спостерігали підвищення температури

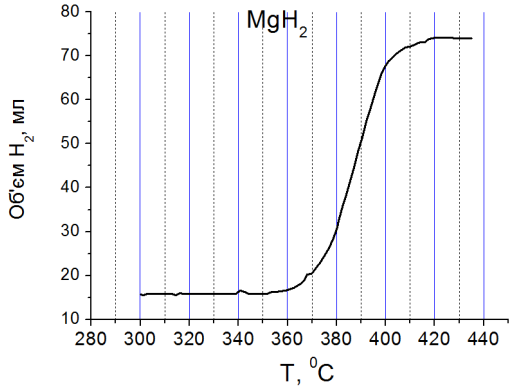

Рис. 8. Крива десорбції водню із зразку гідриду MgH_2 (ГГФ), який після гідрування не мав контакту з повітрям.

початку інтенсивного виділення водню з 360 ^0C до 375 ^0C, а при витримці зразку на повітрі більше 5-ти годин спостерігали максимальне підвищення температури початку десорбції водню з 360 ^0C до 443 ^0C (див. криву 1 на рис.7), тобто на 83 градуси. Таким чином, криві десорбції, отримані в цьому експерименті і представлені на рис.8 і рис.9 свідчать

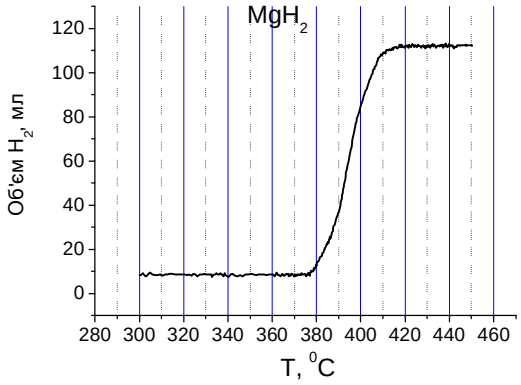

Рис. 9. Крива десорбції водню із зразку гідриду MgH_2 (ГГФ), який після гідрування мав контакт з повітрям на протязі 20 хвилин.

про існування залежності температури початку десорбції водню з гідридної фази MgH_2 (ГГФ) композиту (і температури початку її розкладу) від часу її витримки на повітрі.

Аналізуючи наведений на рис. 7 спектр термодесорбції водню з гідридної фази MgH_2, отриманої прямим гідрування із газової фази, можна побачити, що він складається з одного дуже гострого піку при температурі 444 ^0C. Такий же спектр гідридної фази MgH_2, що отримана методом РМС на протязі 5 годин помелу (крива 2 рис. 6), суттєво відрізняється від попереднього спектру як кількістю піків, так і їх положенням в шкалі температур і складається вже з двох піків, які розташовані при більш низьких температурах 370 та 400 ^0C, що свідчить про більш низьку термічну стійкість цієї гідридної фази механічного сплаву МС3 в порівнянні з гідридною фазою, отриманою традиційним

способом прямого гідрування. На спектрі десорбції гідридної фази MgH_2 механічного сплаву МС1(Mg + 5 % мас. Ti) (рис. 4), яка була отримана також РМС за тих же умов і за той же час (5 годин), але з добавкою титану, можна побачити дуже сильний пік при температурі 372 ^{0}C, а також слабкий пік при температурі 384 ^{0}C, що свідчить про подальше зниження завдяки добавки титану термічної стійкості гідридної фази МС1 в порівнянні з гідридною фазою МС3, так як при розкладі MgH_2 МС1 практично весь водень виділяється при температурі близько 372 ^{0}C, а при розкладі MgH_2 МС3 при цій температурі виділяється тільки половина водню, а решта– при більш високій температурі близько 400 ^{0}C. Якщо звернути увагу на те, що середній розмір часток порошку MgH_2, який отримували прямим гідруванням і спектри десорбції якого наведені на рис. 7, складає 3,3 мікрона, а часток порошку МС3 - 0,8 мікрона, то, як і в попередніх дослідженнях, приходимо до висновку, що механічне диспергування, яке завжди присутнє при РМС способі отримання гідриду магнію, призводить до зниження його термічної стійкості. А якщо врахувати, що середній розмір часток порошку МС1 (5 %мас.Ti) складає 0,42 мікрони, а механічного сплаву з 10 %мас.Ti - 0,27 мікрон, то стає зрозумілою роль добавки титану у зниженні термічної стійкості гідридної фази MgH_2, отриманої РМС: при тих же умовах реактивного механічного сплавлення добавка до оброблюваної суміші титану призводить до підвищення ступеня диспергування часток порошку механічного сплаву, а звідси і до зниження термічної стійкості вказаної гідридної фази.

Як було встановлено в [13,21] наявність декількох ліній (піків) в термодесорбційному спектрі відображає існування декількох позицій для локалізації водню в гідридній фазі механічного сплаву на основі магнію з характерною для кожної позиції глибиною потенційної ями. Один пік в спектрі термодесорбції водню з гідриду MgH_2, який отримано прямим гідруванням із газової фази порошку магнію (крива 2 рис. 7), вказує на один тип кристалографічних міжвузельних позицій, які займають атоми водню в гратці цього гідриду. Два піки в спектрі термодесорбції водню відображає відповідно до [13, 21] присутність в отриманому шляхом РМС MgH_2 двох різних груп атомів водню з різною в залежності від характеру ближнього оточення енергією взаємодії зануреного атому водню з атомами матриці (тобто атомами магнію), які є партнерами по зв’язку. Логічно припустити, що для рівноважного при тиску 1 бар видалення з гідриду атомів водню, які належать вказаним різним групам , потрібна різна енергія їх термічного збудження при нагріванні зразку і відповідає різна рівноважна температура десорбції водню з гідриду. Таке припущення дозволяє пояснити наявність двохпікового спектру десорбції водню з гідридної фази MgH_2 механічних сплавів МС1, МС2, МС3, отриманих РМС. Треба зазначити, що можлива і інша інтерпретація появи двох піків на десорбційному спектрі гідридної фази MgH_2 композитів, отриманих РМС, якщо погодитись з головним нашим припущенням, яке полягає в тому, що у вказаній гідридній фазі повинно існувати щонайменше дві різні групи атомів водню з різною локалізацією, яким може бути притаманна не тільки різна рівноважна температура десорбції, але і різна енергія активації процесу десорбції водню. На наш погляд, природу більш складної структури спектру десорбції водню з MgH_2, отриманого шляхом РМС(в порівнянні зі спектром десорбції водню з того ж гідриду магнію, отриманого традиційним способом прямого гідрування з газової фази) слід пов'язувати перш за все з іншим характером локалізації водню в гідридній фазі MgH_2, утворюваній в процесі реактивного помелу порошку магнію, тобто отриманого нетрадиційним способом. Під іншим характером локалізації водню ми маємо на увазі появу нових місць стабільного розташування атомів водню в області великої кількості дефектів, зерених і субзерених границь і інших недосконалостей кристалічної гратки, які безперервно утворюються в результаті протікання при реактивному помелі (одночасно з процесом гідридоутворення) процесів руйнування і пластичної деформації частинок порошку магнію і кількість яких збільшується із збільшенням часу помелу. Істотним також в пропонованому механізмі зниження термічної стабільності отриманого реактивним помелом гідриду магнію є облік ступеня заселення вищезазначених нових для цього гідриду місць локалізації водню, який характеризується амплітудою (інтенсивністю) піків в спектрі ТДВ. З аналізу приведених на рис. 4 - 6 спектрів термодесорбції водню з гідридних фаз МС, отриманих шляхом РМС, і даних про питому поверхню порошків МС на основі магнію, які отримані за різний час помелу [13, 21], можна зробити висновок про існування зв'язку між характером тонкої структури їх спектрів термодесорбції водню (тобто числом піків, їх амплітудою) і розміром частинок порошків цих механічних сплавів. Підмічено, що із зменшенням розміру частинок порошку механічного сплаву (наприклад, при збільшенні часу помелу) на відповідному цьому сплаву спектрі термодесорбції водню можна спостерігати збільшення амплітуди низькотемпературних піків і зменшення амплітуди високотемпературних, що відображає зниження при цьому термічної стабільності гідридної фази МС.

Перехідний метал Ti, що додається до магнію, відіграє в процесі реактивного помелу роль диспергатора [22], який перешкоджає агломерації частинок пластичного магнію і застосування якого дозволяє досягти за фіксований час механообробці меншого розміру частинок одержуваного шляхом РМС [21, 23] механічного сплаву і його гідридної фази MgH_2 [3, 24 - 27], а, отже, більшого зниження її термічної стабільності і температури розкладання. Виконувати функцію диспергатора перехідному металу Ti дозволяє, в першу чергу, його каталітична активність по відношенню до реакції $H_2 \leftrightarrow H + H$. Гідридоутворення на поверхні частинок порошку

магнію, які піддаються механообробці в середовищі водню під тиском, істотно прискорюється у разі присутності в оброблюваній суміші вказаного перехідного металу завдяки виникненню на

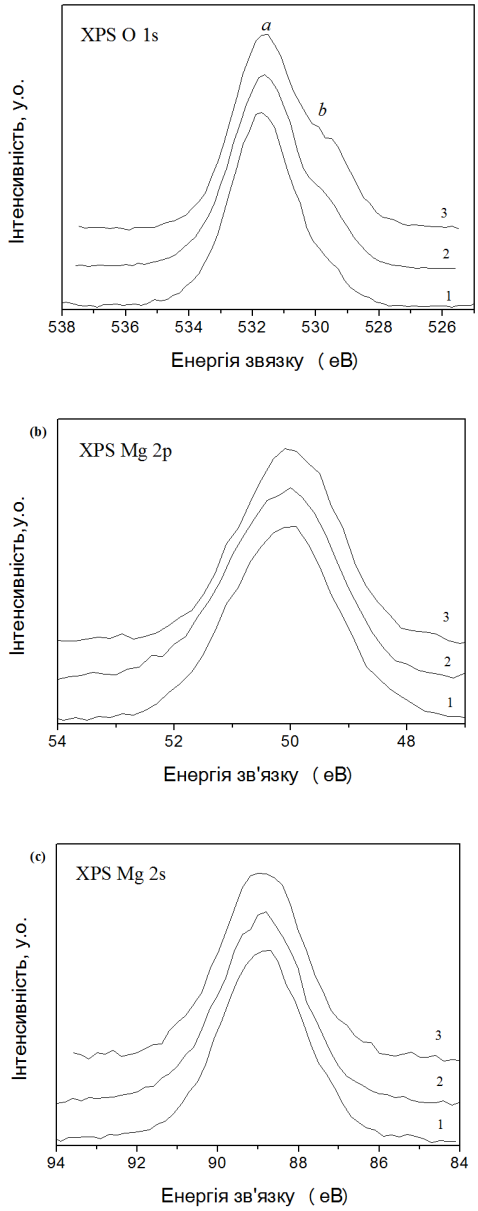

Рис. 10. Рентгенівські фотоелектронні спектри внутрішніх 1s-електронів кисню (a), 2s-електронів магнію (b) та 2p- електронів магнію (c), що отримані від зразків гідриду MgH_2(ГГФ) (крива 1), механічного сплаву МС1 (крива 2) та механічного сплаву МС2 (крива3).

титанових частинках (як на каталітичних центрах) атомарного водню в необхідному для покриття його дефіциту кількості. Утворюваний на поверхні частинок магнію тонкий шар гідриду MgH_2 завдяки його крихкості і ударній дії куль млина безперервно руйнується і відділяється, не встигаючи вирости до товщини, яка звичайно лімітує подальше утворення гідриду усередині частинки магнію при традиційному способі прямого гідрування. Чим менше розмір частинок ПМ і чим більше його дрібних, ультрадисперсних частинок покриває кожну частинку магнію, тим краще такий перехідний метал виконує свою функцію диспергатора і запобігає спіканню та агломеруванню частинок Mg, сприяючи більш швидкому отриманню дисперсного порошку механічного сплаву. В нашому випадку наочним прикладом може служити перехідній метал Ti, що додається до Mg, який з перших же хвилин реактивного помелу (завдяки утворенню гідриду титану) стає крихким і швидко подрібнюється. Частина титана, що додається, як показав рентгенофазовый аналіз, вступає у взаємодію з намолотим залізом і воднем, утворюючи гідрид $TiFeH_x$, який також швидко подрібнюється і покриваючи частинки магнію запобігає його спіканню та агломерації. Знаходячись на поверхні гідриду магнію, ця гідридна сполука, що має низьку термічну стійкість, сприяє також зниженню термічної стійкості MgH_2. Крім того вона запобігає деградації десорбційних властивостей поверхні гідриду MgH_2 і її отруєнню каталітичними ядами при витримці зразку на повітрі після механічного синтезу, яке, як було показано вище, у випадку незахищеної поверхні гідриду магнію, отриманого гідруванням із газової фази, призводить до різкого підвищення температури початку десорбції (з 360 до 440 ^{0}C)і катастрофічного погіршення кінетики десорбції при температурах, нижчих за 440 ^{0}C. Підсумовуючи сказане, можна зробити висновок, що в процесі РМС титан, який додається до магнію, виконує не тільки роль диспергатора і сприяє підвищенню ступення диспергування порошку магнію, але приймає участь у формуванні на частинках магнію такого приповерхневого шару (входячи до його складу), який не заважає, а навпаки допомагає отримати гідрид магнію з покращеними воденьсорбційними, кінетичними та термодинамічними властивостями.

Відзначене вище підвищення температури розкладу (і відповідно термічної стійкості) гідридної фази MgH_2 (ГГФ), яка мала після її отримання контакт з повітрям, може бути обумовлене крім іншого і взаємодіє вуглець- та кисеньвміщуючих груп, а також гідроксильних груп та вологи з поверхнею часток гідридної фази, що входить до складу досліджених композитів. Вказані групи, як це було вказано вище, вважаються каталітичними ядами, які інгібують процес рекомбінації атомів водню на поверхні гідридної фази і, як наслідок, суттєво гальмують її розклад. Кількість таких груп на поверхні часток гідриду MgH_2, залежить від її (поверхні) хімічного стану та елементного складу, які обумовлюють здатність поверхневого шару адсорбувати (або хемосорбувати) такі групи і залежать, в свою чергу, від способу отримання (РМС чи ГГФ) гідриду MgH_2. Поверхня гідриду MgH_2, який щойно отримали прямим гідруванням із газової фази металічного порошку магнію, дуже активна і виявляє суттєво більшу активність до взаємодії з вказаними групами і особливо до взаємодії з кисеньвміщуючими групами повітря в порівнянні з поверхнею гідриду MgH_2, що отримали способом

РМС. Експериментальним підтвердженням сказаного може бути такий факт. Витримка на повітрі більше 5 годин зразків композитів, отриманих РМС, не приводить до підвищення температури розкладу їх гідридної фази, як це можна було спостерігати у вищевідміченому випадку гідридної фази, отриманої ГГФ. В той же час отримані методом XPS 1s-спектри кисню зразків цього гідриду магнію (отриманого РМС) показують присутність значно меншої кількості адсорбованих кисеньвміщуючих груп атомів в порівнянні із зразком гідриду MgH_2, отриманого ГГФ (рис. 10,а). Про це свідчить менше відношення інтенсивностей двох піків, що відповідають адсорбованому (пік «а» з енергією 532 еВ) та хімічно зв'язаному (пік «b» з енергією 530 еВ) кисню на O1s-спектрі MgH_2, отриманого РМС (крива 2 та 3 на рис. 10,а), в порівнянні з відношенням тих же піків на спектрі MgH_2, отриманого ГГФ (крива 1 на рис. 10,а). Важливо також відзначити, що вказане відношення I_a/I_b інтенсивностей двох піків у випадку O1s-спектру зразку МС2 (Mg + 10 % мас. Ti) помітно менше такого ж відношення у випадку O1s-спектру зразку МС1 (Mg + 5 % мас. Ti). Це, в свою чергу, вказує на те, що на поверхні гідриду магнію МС2 присутня менша кількість адсорбованих кисеньвміщуючих груп атомів, спроможних блокувати каталітичні центри, в порівнянні з кількістю таких груп на поверхні гідриду магнію МС1. Цим експериментальним фактом можна пояснити як більш низьку температуру початку розкладу (330 ^{0}C) гідридної фази MgH_2 МС2 в порівнянні з такою температурою (368 ^{0}C) гідридної фази MgH_2 МС1, так і відповідно кращу кінетику десорбції-ресорції водню у випадку гідридної фази MgH_2 МС2.

РФС-спектри внутрішніх Mg2*p*-і Mg2*s*-електронів від зразків механічних сплавів МС1, МС2 та гідриду MgH_2(ГГФ) представлені відповідно на рис. 10(b) і рис. 10(c). Аналіз цих спектрів показує, що в межах похибки експерименту вони співпадають як за формою, так і за своїм положенням в шкалі енергій зв'язку. Це свідчить про однаковий зарядовий стан атомів магнію як на поверхні гідриду MgH_2(ГГФ), так і на поверхні досліджуваних механічних сплавів МС1, МС2, і дозволяє зробити висновок, що титан, який добавляється до Mg, не впливає на його зарядовий стан, а лише сприяє зменшенню адсорбованих на поверхні часток порошку МС кисеньвміщуючих груп, які блокують каталітичні центри і стримують дисоціативну хемосорбцію водню.

Єршова О.Г. - ст.н.сп., к.т.н.;
Добро вольський В.Д. - ст.н.сп., к.ф.-м. н.;
Солонін Ю.М. - д.ф.-м. н., чл..-кор. НАНУ
Хижун О.Ю. - д.ф.-м. н.

[1] JF. Stampfer, CE. Holley, JF.Suttle The magnesium-Hydrogen system //J. *Am.Chem. Soc.*; **82**(7) pp. 3504-3508 (1960).

[2] K. Zeng, T. Klassen, W. Oelerich at.el. Critical assessment and thermodynamic modeling of the Mg-H system// *Int. J. Hydrogen Energy* (24) pp. 989-1004 (1999).

[3] J. Huot, G. Liang, R. Schulz. Mechanically alloyed metal hydride systems// *Appl. Phys.* A **72**,pp. 187-195 (2001).

[4] H.Imamura, S.Tabata, N.Shigetomi et al. Composites for hydrogen storage by mechanical grinding of graphite carbon and magnesium// *J. Alloys Compd.* (330-332),pp. 579-583 (2002).

[5] О.Г. Ершова, В.Д. Добровольский, Ю.М. Солонин. К вопросу о температуре разложения.гидридной фазы MgH_2,полученной различными способами.//*Тезисы X1 Международной конференции ICHMS-2009 «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов»*. Ялта, сс.90-91(2009).

[6] R.A. Varin, T. Czujko, Ch. Chiu, Z. Wronski Particle size effects on the desorption properties of nanostructured magnesium dihydride (MgH_2) synthesized by controlled reactive mechanical milling (CRMM)// *J. Alloys and Comp*; (424) pp.356-364 (2006).

[7] R.V. Denys, A.B. Riabov, J.P. Maehlen et al. In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg-Mm-Ni after reactive ball milling in hydrogen//*Acta materialia* (57) pp.3989-4000 (2009).

[8] S. Doppiu, P. Solsona, T. Spassov et al. Thermodynamic properties and absorption-desorption kinetics of $Mg_{87}Ni_{10}Al_3$ alloy synthesized by reactive ball milling under H_2 atmosphere// *J. Alloys and Comp.*; (404-406) pp. 27-30 (2005).

[9] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M Solonin at. el. 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 & Comp*. **1-2**(464), pp. 212-218 (2008).

[10] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, Yu.M. Solonin at. el Thermal stability and H-desorption properties of $Mg_3MnNi_2H_x$ prepared by reactive mechanical alloying of powders Mg, Mn, Ni in H_2 – atmosphere.Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. The NATO Science for Peace and Security Programme. Springer, pp. 467–472 (2008).

[11] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin, at. el. 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. The NATO Science for Peace and Security Programme. Springer. pp. 467–472 (2008).

[12] V.D. Dobrovolsky, O.G. Ershova, Yu.M. Solonin, O.Yu. Khyzhun, V. Paul-Boncour. The influence of TiB_2 upon thermal stability of a hydride phase of the Mg-based mechanical alloy // *J. Alloys and Comp,* 465 pp. 177-182 (2008).
[13] O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin at.el. About manner and mechanisms of reduction of thermal firmness of Mg, Ti, Y - based mechanical alloys. *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems.* The NATO Science for Peace and Security Programme. Springer. pp. 429-436 (2008).
[14] В.Л. Крейсберг, К.В. Топчиева, А.Ю. Лошнов. Взаимодействие водорода с окисью гольмия // *Кинетика и катализ* **14**(4), сс. 1065-1067 (1973).
[15] V.D. Dobrovolsky, S.N. Yendrzheevskaya, A.K. Sinelnichenko, V.V. Skorokhod, O.Yu. Khyzhun Analysis of the surface condition of $Ti_4Fe_2O_x$ // *Int. J. Hydrogen Energy* **21**(11/12), pp.1061-1064 (1996).
[16] V.D. Dobrovolsky, Yu.M. Solonin, V.V. Skorokhod, O.Yu. Khizhun. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys for electrochemical applications // *J. Alloys Comp.* (253-254) pp. 488-491(1997).
[17] V.D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, V.V. Skorokhod, O.Yu. Khyzhun XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.(*24) pp. 195-201 (1999).
[18] В.Д. Добровольский, С.Н. Ендржеевская, А.К. Синельниченко, В.В.Скороход. Термическая активация порошковых гидридообразующих сплавов на основе интер-металлида TiFe // *Порошковая металлургия.* (9/10) сс. 94-102 (1997).
[19] L. Schlapbach, T. Riesterer The activation of FeTi for hydrogen absorption // *J. Appl. Phys. A.* **32** pp. 169-182 (1983).
[20] В.А. Яртысь, И.Ю. Завалий, М.В. Лотоцький. Абсорбенты водорода низкого давления на основе модифицированных оксидными добавками сплавов Zr–V и Zr–V–Fe // *Координационная. химия*. **18(**4), сс. 409-423 (1992).
[21] V.D. Dobrovolsky, O.G. Radchenko, Y.M. Solonin, N.P. Gorbachuk. Thermal stability of the hydride phase of the mechanical alloy derived by treatment in hydrogen medium under pressure of the Mg + 10 %wt. Fe // *Powder Metall. Met. Ceram.* **45,** pp. 381-386 (2006).
[22] И.Г. Констанчук., Е.Ю. Иванов, В.В. Болдырев. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметалидов, полученных механохимическими методами //*Успехи химии* **67(**1), сс. 75-86 (1998).
[23] J.-L. Bobet, E. Akiba, B. Darriet. Study of Mg – M (M=Co, Ni, Fe) mixture elaborated by reactive mechanical alloying hydrogen sorption properties// *Int. J. Hydrogen Energy* (26)pp. 493-501 (2001).
[24] И.Д. Морохов, В.И. Петинов, Л.И. Трусов, В.Ф. Петрунин. Структура малых металлических частиц// *Успехи Физ. Наук* (133) сс. 653–692 (1981).
[25] В.И. Зубов, Некоторые размерные эффекты и свойства ультрадисперсных систем // *Журнал. Всес. хим. общ. им. Менделеева* (362) pp. 133-136 (1991).
[26] A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Strom-Olsen. Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage // *J. Alloys Comp.* (288) pp. 217-225 (1999).
[27] G. Liang, J. Huot, S. Boily, at el. Catalytic effect of transition metals on hydrogen sorption in nanocrystalline ball milled MgH_2 – Tm (TM = Ti, V, Mn, Fe, Ni) systems// *J.Alloys Compd* (292), pp. 247-252 (1999).

O.G. Ershova, V.D. Dobrovolsky O.Yu. Khyzhun, Yu.M. Solonin

XPS &TDS Study of Mechanism Influence of Surface & the Addition Ti on Thermal Stability, Kinetic of Hydrogen Desorption From MgH_2 Received Different Methods

Institute for Problems of Materials Science NAS of Ukraine, Krzhyzhanovsky 3, Kiev 03142, Ukraine

Thermal stability of the MgH_2 phase derived by the reactive milling of Mg and Mg + 5 wt.% Ti, Mg + 10 wt.% Ti mixtures in hydrogen atmosphere at 1.2 Mpa, as well as obtained by direct hydriding the magnesium powder in gaseous medium, were studied by the thermodesorption spectroscopy method. It has been established the influence of the method of synthesis of the hydride phase MgH_2 upon location sites of hydrogen in the phase, and consequently upon its thermal stability. Addition Ti to magnesium increase the effect of the above influence and promote increasing the process of dispersion of magnesium and MgH_2 hydride synthesized due to the reactive milling. Additionally, present X-ray photoelectron spectroscopy data reveal that the reactive milling and titanium additives promote decreasing the quantity of oxygen-containing structures, catalytic poisons preventing dissociative hydrogen chemosorption, adsorbed on the surface of MgH_2 particles.