

# COMPLEX HYDRIDE-FORMING SYSTEMS WITH NANOCUSTERED STRUCTURE FOR HYDROGEN STORAGE

**Tkachenko V.G.**

Institute for Problems of Materials Science of Ukrainian Academy of Science,  
3, Krzhizhanivsky str., Kiev, 03142 Ukraine

There has been considerable scientific interest in chemically active metal-hydrogen systems motivated by technological problems such as hydrogen storage and hydrogen embrittlement [1]. The reasons for this research activity are to a large extent visible in the engineering consequences of the presence of hydrogen, which is a promising medium for both energy transmission and energy storage.

The disadvantages of the known reversible metal hydrides (LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, TiFeH<sub>2</sub> etc.) are the high costs for intermetallics and alloys applicable for hydrogen storage which combine with their 4-5 times lower storage capacities (1.5...1.8 wt.%H) with respect to MgH<sub>2</sub> (7.6 wt.%H). At the same time the relatively inexpensive metal hydride storing such a large quantities of hydrogen has slow the Mg-H reaction kinetics and is too stable for most practical applications. These two major obstacles prevent its widespread usage.

From this point of view proposed alkali metal aluminium hydrides (NaAlH<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub>) with higher storage capacities (2.1...4.2 wt.%H) should consider as potential novel reversible hydrogen storage materials based on complex hydrides of light metals (Al, Na, Li) [2]. However the unsatisfactory rates of the Ti-catalyzed dehydrogenation- rehydrogenation at relatively high temperatures (>150<sup>0</sup>C) and hydrogen pressures (60-150 bar) as well as cyclic instability eliminate them from storage application.

Further improvements of the systems can be expected by variations of the hydride composition and the catalysts responsible for the catalytic acceleration of reactions in both directions (hydrogen dissociation and chemisorption). A better understanding of surface processes, i.e. segregation, contamination, chemisorption etc using analytical advantages of UV- and X-ray photoelectron as well as Auger electron spectroscopies results in more efficient hydrogen storage materials developments. They include appearance of lower temperature reversible hydrogen storage materials based on complex hydrides of light alkaline earths (Mg, Ba etc.) with cluster - forming microstructure, which promote to the increase of reaction rates and hydrogen capacity.

The presence of bimetallic magnesium clusters alloyed by the barium may be of major importance in dealing with catalytic properties at the segregated GBs in eutectic alloys. In cast alloys passing through a pre-precipitate stage the segregated Ba atoms, indeed, produce cluster-type trapping centers with a new electron structure (excess valence electron density at the Fermi surface) retaining their isolable properties in the GBs solid solutions and controlling hydrogen dissociation. They should be regarded as complex hydride -like separations, i.e. pre-nanophases embedded in the  $\alpha$ -Mg matrix near the GBs as well as at the dislocations, with saturated chemical compositions close to corresponding chemical compounds [3].

Criteria are formulated under which metallic systems including eutectic alloys (Mg-Ba, Mg-Ti, Mg-Cr) with positive mixing enthalpies can be used for these purposes. Synthesis of the novel complex hydrides with nanocomposite structure by mechanical alloying is considered as one of the most effective approach for producing magnesium complex hydrides.

## References

1. Tkachenko VG, Strongin BG, Maksimchuk IN et al. Peculiarities of solid solution decay of hydride-forming and non-hydride-forming systems with close-packed crystal structure. *Int J Hydrogen Energy* 1996;21(11/12):1091-1096.
2. Borislav Bogdanovic. Manfred Schwickardi. *J Alloys and Compounds* 1997;253-254:1-9.
3. Tkachenko VG, Shuljak II, Strutinsky AM. Activation analysis of the structural clustering transformations in metal hydride - forming systems. In: Veziroglu TN, Zaginachenko SYu, Schur DV and Trefilon VI, editors. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 77-95.

# ГИДРИДООБРАЗУЮЩИЕ СИСТЕМЫ СЛAVОВ С НАНОКЛАСТЕРИЗОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ДЛЯ НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ткаченко В.Г.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Существует значительный научный интерес к химически активным, по отношению к водороду, металлическим системам в связи с существованием технологических проблем (хранение водорода и водородное охрупчивание), решение которых определяется техническими последствиями его присутствия в конкретных материалах [1].

Основным недостатком известных обратимых металлических гидридов ( $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ ,  $\text{TiFeH}_2$  etc.), применяемых в качестве накопителей водорода, является их высокая стоимость в сочетании с низкой (4-5 раз) водородной емкостью (1,5...1,8 вес.%H) по сравнению с металлическим гидридом магния  $\text{MgH}_2$  (7,6 вес.%H). Вместе с тем этот относительно недорогой гидрид, накапливающий такое большое количество водорода, отличается медленной кинетикой наводороживания и слишком стабилен для многих практических применений. С этой точки зрения предложенные тройные гидриды ( $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AlH}_6$ ) с более высокой емкостью хранения водорода (2,1...4,2 вес.%H) следует рассматривать как новые перспективные материалы - накопители водорода, основанные на обратимых комплексных гидридах легких металлов (Al, Na, Li) [2]. Однако низкие скорости дегидрирования/повторного наводороживания при относительно высоких температурах ( $>150^\circ\text{C}$ ) и давлениях водорода (60-150 bar), а также циклическая нестабильность ограничивают их возможности для хранения водорода.

Дальнейшего улучшения этих систем можно ожидать при изменении состава гидридов и выборе катализаторов, ответственных за ускорение реакций в обоих направлениях, в т.ч. хемосорбцию и диссоциацию водорода. Более глубокое понимание поверхностных процессов (сегрегаций, загрязнения, хемосорбции) с использованием аналитических возможностей ультрафиолетовой и рентгеновской фотоэлектронной, а также Оже-электронной спектроскопии приводит к разработкам более эффективных материалов - накопителей водорода, в т.ч. основанных на

обратимых комплексных гидридах легких щелочноземельных элементов (Mg, Ba...) с кластеризованной структурой, содействующей увеличению скоростей реакций и водородной емкости. Присутствие биметаллических магниевых кластеров ( $\text{Mg}_n$ ), легированных барием ( $\text{Ba}_m$ ), усиливает каталитические свойства сегрегированных границ магния. В литых сплавах на стадии предвыделений легирующие элементы создают (по кластерному механизму) центр захвата (водорода) с избыточной плотностью валентных элементов на поверхности Ферми магния, которая сохраняет их индивидуальные свойства в зернограницных твердых растворах Mg-Ba. Их следует рассматривать как гидридоподобные образования, расположенные вблизи границ зерен  $\alpha$ -Mg, а также на решеточных дислокациях, с насыщенным химическим составом, близким к соответствующему химическому соединению [3]. Сформулированы Критерии, на основе которых для этих целей могут быть использованы металлические системы с положительной энтальпией смешения (Mg-Ba, Mg-Ti, Mg-Cr). Синтез новых гидридообразующих систем с нанофазной структурой посредством механического легирования рассматривается как один из самых эффективных подходов для получения магниевых комплексных гидридов.

## Литература

1. Tkachenko VG, Strongin BG, Maksimchuk IN et al. Peculiarities of solid solution decay of hydride-forming and non-hydride-forming systems with close-packed crystal structure. *Int J Hydrogen Energy* 1996;21(11/12):1091-1096.
2. Borislav Bogdanovic. Manfred Schwickardi. *J Alloys and Compounds* 1997;253-254:1-9.
3. Tkachenko VG, Shuljak II, Strutinsky AM. Activation analysis of the structural clustering transformations in metal hydride - forming systems. In: Veziroglu TN, Zaginaichenko SYu, Schur DV and Trefilon VI, editors. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. Kluwer Academic Publishers, 2002. p. 77-95.