

THE TRANSFORMATIONS OF AMORPHOUS $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ ALLOYS UNDER ELECTRO-CHEMICAL LOADING

M.Savyak, A.Gebert.⁽¹⁾, M.Uhlemann.⁽¹⁾

Institute for Problems of Materials Science, Ukraine,
Krzhizhanovsky str. 3, Kiev, 03142 Ukraine

⁽¹⁾ Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden, P.O. Box 270016, D-01171 Dresden, Germany

INTRODUCTION

Magnesium and magnesium-based alloys are amongst the most attractive materials for hydrogen storage, since their hydrogen capacity exceeds all known reversible metal hydrides. However, today amongst magnesium hydride remains of no practical use for hydrogen storage. The main reason is that the reaction of hydrogenation /dehydrogenation is very slow and occurs only at very high temperatures. The pressure of hydrogen gas in equilibrium with magnesium hydride is low (1 bar at about 280°C) and therefore thermodynamically the hydride should form readily at room temperature [1]. However, this never occurs in practice because of kinetic limitations. There are several factors that significantly reduce the rate of hydrogenation. Oxidation of Mg and dissociation of hydrogen molecules on the metal surface of the magnesium make the process of hydrogenation slow. The dissociation barrier may be reduced by the help of the catalytic metal (Cu, Ni) [2,3], as well as by the electro-chemical process produced atomic hydrogen. Disordering of the crystal structure to nanometer or even amorphous level, or creation of the composite material with a small grain size – these are the paths used for the increase of the hydrogen absorption rate. The amorphous systems was found to exhibit superior glass-forming ability opening a door for maximum disordering and hence potentially increased hydrogenation kinetics and hydrogen storage ability. Among the ternary systems Mg-TM-RE (TM=Cu,Ni; RE=Y,Nd), the $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloy shows the highest tendency for bulk glass formation, and upon continuous heating, the widest undercooled liquid region indicating a high stability of the glass against crystallisation[4,5].

This paper shows results of our investigation phases and structure transformations of amorphous $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ alloys after electrochemical loading. Our recent investigation demonstrated the effect of microstructure on the

hydrogen storage capacity as well as on the kinetics of hydrogen absorption

EXPERIMENTAL

$Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ glassy ribbons with a width of 5mm and a thickness of 30-60 μm were prepared by single-roller melt spinning in an Ar atmosphere. Ribbon samples with a length of 20 mm were galvanostatically charged with hydrogen at room temperature in 0,1 N NaOH electrolyte containing 5×10^{-5} mol/l As_2O_3 at cathodic current densities $i = -1$ mA/cm². In order to characterise the stability of the amorphous phase against hydrogenation, differently hydrogenated samples were investigated by X-ray diffraction and transmission electron microscopy.

RESULTS AND DISCUSSION

XRD patterns taken from $Mg_{65}Y_{10}Cu_{25}$ ribbons with different hydrogen contents are shown in Figure 1.

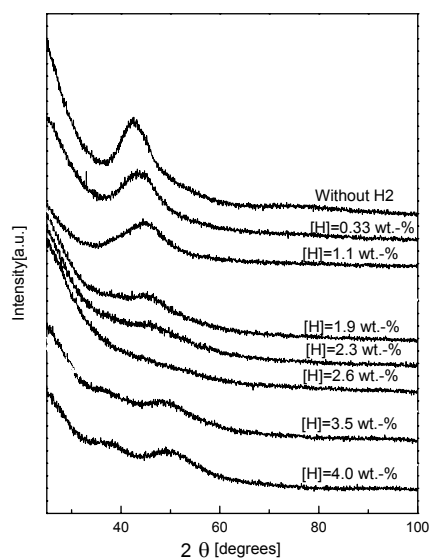


Fig.1. XRD patterns of $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ ribbon samples charged at $I(\text{cathodic}) = 1$ mA/cm² with different hydrogen contents

The as-quenched non-polarised sample shows the broad diffuse X-ray diffraction peaks with a first maximum at $2\Theta \sim 42,5^\circ$ and a small second maximum at $2\Theta \sim 75^\circ$, which are characteristic for an amorphous phase. The corresponding TEM bright-field image together with the electron diffraction pattern, shown reveals an amorphous matrix phase with a few embedded nanocrystals of 5-15nm in size (dark spots), which is typical for the amorphous state, but also a few point reflexes. Furthermore, with respect to the XRD patterns in Figure 1 it seems to be likely that, with increasing hydrogen content a transformation from an amorphous to a very fine nanocrystalline sample microstructure occurs. This change is clearly visible comparing the pattern of the sample with 1,1 wt.-% hydrogen indicating a still predominantly amorphous structure where hydrogen can be interstitially dissolved [6] and the pattern of the sample with 1,9 wt.-% exhibiting a new broad peak with a maximum at $2\Theta \sim 46^\circ$. A further increase of the hydrogen content up to (4 wt.-%) leads to a shift of this peak maximum to $2\Theta \sim 50^\circ$ and to the occurrence of another peak with a maximum at lower angles $2\Theta \sim 37^\circ$.

The TEM characterisation of a sample with 3,5 wt.-% hydrogen, confirms a predominantly nanocrystalline microstructure with grain sizes between 1 and 4 nm. Due to the random orientation of the nanocrystals a ring diagram is obtained. The ring radii and intensity distributions fit very well with the theoretical values for Cu_2Mg . These observations suggest that, the as-quenched amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ alloy transforms into a mixture of nanocrystalline intermetallic phases and, most probably, magnesium- and yttrium-hydride phases by electrochemical charging with high hydrogen contents at room temperature.

Furthermore, it is known that in the case of crystalline Mg_2Cu the disproportionation reaction takes place at reasonable rates only at temperatures above 473 K, whereas at room temperature this reaction is strongly inhibited mainly due to the low mobility of the metal ions [7]. Thermodynamically, the probability of magnesium hydride formation by an electrochemical reaction at room temperature was described by Perrault [8], who re-calculated the equilibrium potential-pH-diagram for the magnesium- water system under special consideration of the presence of atomic or molecular hydrogen. Magnesium hydride is stable over a wide negative potential range within a pH-value range from 0-14. Similarly, for a Mg-Cu compound an electrochemical disproportionation under MgH_2 formation can be expected. Thus, from the above results it can be well assumed that

such a disproportionation reaction proceeds during electrochemical charging of the amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ alloy with high hydrogen contents at room temperature. Also, the formation of yttrium hydrides by electrochemical hydrogen reduction seems to separation of copper from magnesium. As initially discussed, from the electrochemical point of view under the polarisation conditions chosen for the charging process, the formation of surface regions of metallic copper is possible error bars.

CONCLUSIONS

Rapidly quenched $\text{Mg}_{65}\text{Y}_{10}\text{Cu}_{25}$ metallic glass samples can be electrochemically charged at room temperature with up to about 3,7 wt.-% hydrogen. With increasing hydrogen content a change from a single-phase amorphous to a very fine nanocrystalline microstructure of the samples was observed, which is a consequence of hydride-forming reactions at room temperature.

REFERENCES

1. A. Zalouska, L. Zalouski, J.O. Ström-Olsen, *J. Alloys Comp.* **288** (1999) 217.S.
2. Reilli J.J., Wiswall R.H. *The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Copper. Inorganic Chemistry*, -1967.,vol.6,2220-2223.
3. A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel, F. Stucki, *J. Less-Common.Metals* **73** (1980) 193.
4. A. Inoue, A. Takeuchi, *Mater. Trans. JIM* **43** (2002) 1892.
5. A. Gebert, U.Wolff, A.John, J.Eckert and L.Schultz, *Mater. Sci. Eng.* **A299** (2001) 125.
6. S. Orimo, A. Züttel, K. Ikeda, S. Saruki, T. Fukunaga, H. Fujii, L. Schlapbach *J. Alloys Comp.* **293-295** (1999) 437
7. J.J. Reilly, *Z. Phys. Chemie NF* **117** (1979) 155
8. G.G. Perrault, *Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem.* **51** (1974) 107

ИЗМЕНЕНИЕ АМОРФНОЙ СТРУКТУРЫ $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ СПЛАВА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ НАСЫЩЕНИИ ВОДОРОДОМ

М.П.Савяк, А.Геберт⁽¹⁾, М.Улеман⁽¹⁾

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

⁽¹⁾ Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research (IFW) Dresden, P.O., Box 270016, D-01171 Dresden, Research, Germany

ВВЕДЕНИЕ

Из всех металлических накопителей водорода выделяется магний. Массовое содержание водорода =7.6%. Из-за окисления поверхности магния а также из-за процессов диссоциации водорода на поверхности магния скорость взаимодействия магния и водорода невысокая и проходит только при повышенных температурах. Однако равновесное давление водорода и магния невысокое (~1 bar при температуре 280°C), что указывает на возможность получения гидрида магния при комнатной температуре. Значительно улучшить сорбционные свойства магниевых систем возможно вводя активирующие добавки, изменяя структуру насыщаемого сплава, используя электрохимические источники атомарного водорода

Авторы работ [2,3] показали активирующее влияние Cu и Ni на процессы гидрирования магния. Перспективными в плане изменения структуры могут выступать аморфные сплавы. В работе [4,5] исследуются свойства аморфных сплавов в системе Mg-Cu-Y. Система Mg-Cu-Y обладает превосходными стеклообразующими свойствами, что открывает дверь к максимальному разупорядочению. Это в свою очередь может способствовать повышению кинетических характеристик насыщения водородом и увеличению сорбционной емкости. Коррозионная устойчивость аморфных $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ сплавов в щелочной среде повышается по сравнению с устойчивостью кристаллических сплавов. Поэтому такие Mg-Cu-Y сплавы выглядят перспективными для электрохимического насыщения водородом

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Магниевые сплавы $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, в виде лент шириной 5мм и толщиной 30-60 мкм были приготовлены методом сплинирования в атмосфере Ar. Насыщение аморфных образцов водородом проводилось в щелочном растворе 0,1 N NaOH с добавками 5×10^{-5} mol/l As_2O_3 в

катодной области с силой тока $i = -1$ mA/cm². Образцы идентифицировались с помощью рентгеновской спектроскопии в кобальтовом излучении и транс электронная микроскопии. Количество водорода определялось с помощью водородного анализатора LECO 402.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлены рентгеновские дифрактограммы от аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ с разным содержанием адсорбированного водорода.

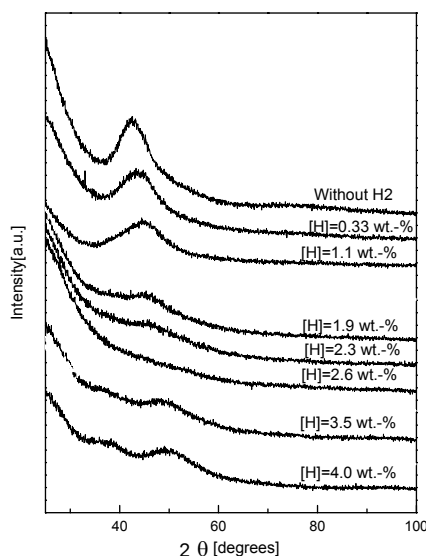


Рис.1. Рентгеновские спектры аморфных $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ сплавов после насыщения водородом в катодной области с силой тока $i = -1$ mA/cm²

Как видно из рисунка исходный сплав имеет аморфную структуру, о чем свидетельствует первый четкий диффузный максимум в области углов $2\theta \sim 42,5^\circ$ и второй малозаметный диффузный всплеск в области углов $2\theta \sim 75^\circ$. Результаты трансэлектронной микроскопии показали, что исходный образец представляет собой аморфную матрицу с незначительными

включениями нанокристаллов Mg_2Cu размером 5-15 nm.

В процессе насыщения водородом профиль диффузного максимума исходного аморфного сплава меняется в зависимости от количества поглощенного водорода. Уже на первых этапах насыщения аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$, происходит смещение рентгенографического рефлекса в сторону больших углов $2\Theta \sim 46^\circ$, что может свидетельствовать об образовании новой фазы с меньшим межатомным расстоянием или же указывает на то, что из аморфной системы в виде нанокластеров выделяется определенная часть вещества. Расширение диффузного максимума можно объяснить внедрением водорода в многочисленные поры аморфного сплава [6]. Уменьшение высоты пика диффузного максимума, который при содержании водорода $\approx 2,6$ вес.% стремится к какому то минимуму указывает на большое разупорядочение в такой системе, а появление двух максимумов в области углов $2\Theta \sim 37^\circ$ и $2\Theta \sim 50^\circ$ при содержании водорода 3,5-4 вес.% может свидетельствовать об изменении структурного типа матрицы при насыщении ее водородом. Результаты трансэлектронной микроскопии показали, что сплав с 3,5 вес.% водорода в основном состоит из нанокристаллической структуры с размером частиц 1-4 nm. Расчеты показали, что нанокристаллы являются фазой Cu_2Mg . Т.е. при содержании водорода больше 3,3 вес.% при комнатной температуре аморфный сплав $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ превращается в смесь интерметаллидов Cu_2Mg и гидридов магния и иттрия. Хотя в работе [7] Рейли и говорит о том что при температуре ниже 473 К в результате насыщения фазы Mg_2Cu должна появляться металлическая медь в нашем случае в результате насыщения аморфной фазы $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ образуется фаза Лавеса Cu_2Mg .

На образование гидридов магния при комнатной температуре в электрохимических реакциях указывает Пераулт в своей работе [8] ссылаясь на термодинамические расчеты. Он рассчитал равновесный потенциал-pH-диаграмм для магний-водных систем принимая во внимание присутствие атомов и молекул водорода и сделал вывод, что гидриды магния

стабильны в области отрицательных потенциалов при значении pH=0-14. Похоже, что в нашем случае при электрохимическом насыщении водородом $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ сплава в результате диспропорционирования возможно образование гидрида магния MgH_2 . Большое количество водорода, чем теоретически возможно вероятно можно объяснить частичным расщеплением Mg и Cu или же образованием гидридов изоструктурных фазе Лавса Cu_2Mg

ВЫВОД

Применяя электрохимические процессы, быстро закаленные образцы аморфного сплава $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ можно насытить водородом при комнатной температуре. С увеличением количества водорода аморфная структура $Mg_{65}Cu_{25}Y_{10}$ сплава превращается в нанокристаллическую с образованием фазы Лавеса Cu_2Mg и MgH_2 . Количество поглощенного водорода соответствует 3.7 вес.%. Такое количество водорода удалось получить благодаря фазовым превращениям, которые протекают во время насыщения сплава водородом.

REFERENCES

9. A. Zalouska, L. Zalouski, J.O. Ström-Olsen, J. Alloys Comp. 288 (1999) 217.S.
10. Reilli J.J., Wiswall R.H. The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Copper. Inorganic Chemistry, - 1967., vol.6, 2220-2223.
11. A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shaltiel, F. Stucki, J. Less-Common. Metals 73 (1980) 193.
12. A. Inoue, A. Takeuchi, Mater. Trans. JIM 43 (2002) 1892.
13. A. Gebert, U. Wolff, A. John, J. Eckert and L. Schultz, Mater. Sci. Eng. A299 (2001) 125.
14. S. Orimo, A. Züttel, K. Ikeda, S. Saruki, T. Fukunaga, H. Fujii, L. Schlapbach J. Alloys Comp. 293-295 (1999) 437
15. J.J. Reilly, Z. Phys. Chemie NF 117 (1979) 155
16. G.G. Perrault, Electroanal. Chem. and Interfac. Electrochem. 51 (1974) 107