

# HYDRIDING PROPERTIES OF MAGNESIUM-SALT MECHANICAL ALLOYS

**Ivanov E.Yu.**<sup>(1)</sup>, **Konstanchuk I.G.**<sup>\*</sup>, **Boldyrev V.V.**

<sup>(1)</sup> Tosoh SMD, Inc., 36000 Gantz Road, Grove City, Ohio, USA

Institute of Solid State Chemistry, Siberian Branch of R.A.S. Kutateladze 18, 630128 Novosibirsk, Russia

## INTRODUCTION

Improving of hydrogen storage characteristics of magnesium and magnesium-based alloys may be achieved by decreasing alloy particle size and modification of their surface with catalytic additives. In this study, the effects of the addition of the inorganic salts NaF, NaCl, MgF<sub>2</sub> or CrCl<sub>3</sub> on the hydriding and dehydriding behaviour of magnesium mechanical alloys (MA) were investigated. It has been found that some inorganic salts, being mechanically alloyed with magnesium or magnesium alloys, not only promote metal powdering but also modify the metal surface. This leads to an acceleration of the hydriding and dehydriding reactions of these materials and to quite high hydrogen capacities (about 5.5-6 wt.%). The investigated salts had a different influence on the metal surface properties, which was reflected in reaction kinetics, in particular at first hydriding.

## RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical alloying of magnesium with addition of NaF, MgF<sub>2</sub>, NaCl or CrCl<sub>3</sub> inorganic salts leads to comminution of magnesium particles and to increase of specific surface of the sample. The specific surface increases with the increasing of salt content and time of mechanical alloying and certainly depends on the nature of the salt used.

The decreasing of the magnesium particle size of course affects the hydriding process, but cannot explain sufficiently the improving of the hydrogen absorption kinetics in the first cycle of hydriding of MA Mg-salt (Fig.1) in comparison with the conventional magnesium samples, which usually exhibit low sigmoid kinetics with a long induction period.

MgF<sub>2</sub> was less effective than other salts. Both the impurity of Fe and the peeling off of the oxides and hydroxides from the magnesium surface during MA may explain the start of the hydriding reaction at the maximum rate in this case, but the hydrogen capacity is low.

The highest initial reaction rate at first hydriding was found in samples prepared with the addition of CrCl<sub>3</sub>. In this case we suspect not only the appearance of a magnesium metallic surface due to the peeling off effect but also a catalytic action of CrCl<sub>3</sub> or, more probably, reduction of CrCl<sub>3</sub> by magnesium during MA with the formation of Cr clusters which may be additional sites for hydrogen chemisorption.

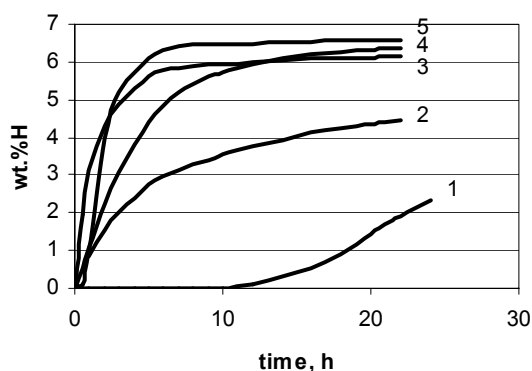


Fig. 1. First hydriding at  $T=623$  K,  $P_{H_2}=1.5$  MPa (1) Mg, prepared by cathode spraying [1], fraction with particles size comparable to that of (2÷5) mechanical alloys prepared for 5 min. (2) MA Mg-5wt.% MgF<sub>2</sub>; (3) MA Mg-5wt.% CrCl<sub>3</sub>; (4) MA Mg-5wt.% NaF; (5) MA Mg-5wt.% NaCl;

There are no reasons to expect the catalytic activity of NaF or NaCl in the hydrogen chemisorption reaction. But these salts can affect the reaction rate at first hydriding by the destruction of the compact oxide layer on the magnesium surface.

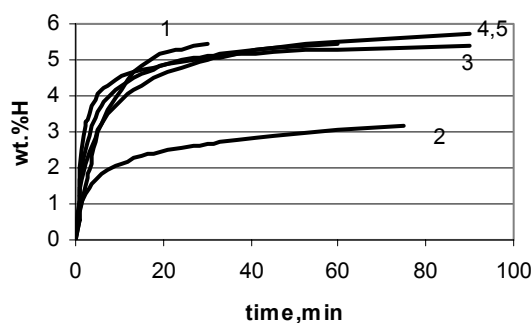
According to X-ray diffraction (XRD) analysis the NaCl reflections became broadened after mechanical alloying and then remained unchanged after hydriding. It means that NaCl, more probably, acts mechanically on the magnesium surface during mechanical alloying and destroys magnesium oxides, the oxide layer being thin or defective but not removed completely. Like pure

\* Fax: 7 (3832) 321 550 E-mail: irina@solid.nsc.ru

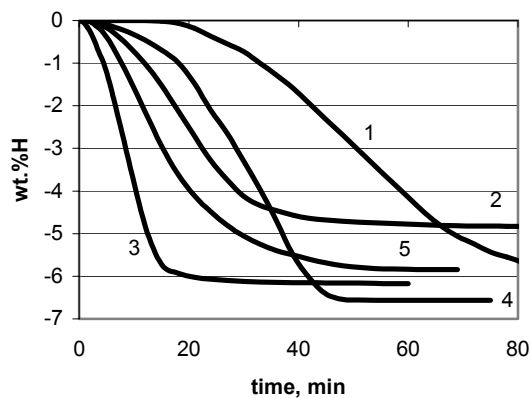
magnesium [1] the kinetics of the first hydriding of the Mg-NaCl mechanical alloy is determined by the processes of formation of a metallic surface and hydride nucleation on it. The oxide layer seems not to be so compact on MA Mg-NaCl as on pure magnesium. The nucleation of MgH<sub>2</sub> is easier and an induction period is absent.

The broad reflections of NaF observed in the XRD pattern after mechanical alloying disappear and new reflections appear after hydriding in the case of MA Mg-NaF. These new reflections may be related to the NaMgF<sub>3</sub> phase.

During mechanical alloying, NaF seems to form on the magnesium surface a fluorine-contained layer. This layer may be transparent to hydrogen due to destruction of surface oxide layer as the result of the reaction of NaF with MgO or Mg(OH)<sub>2</sub>. This makes magnesium metal surface accessible to hydrogen at first hydriding and explains the acceleration of first hydriding of Mg-NaF mechanical alloys.



a



b

Fig.2. Hydriding kinetics (at  $T=623$  K,  $P_{H_2}=1.5$  MPa) (a) and dehydriding kinetics (at  $T=623$  K and  $P_{H_2}=0.1$  MPa) (b) of activated samples. (1) Mg; (2) MA Mg-5wt.% MgF<sub>2</sub>; (3) MA Mg-5wt.% CrCl<sub>3</sub>; (4) MA Mg-5wt.% NaF; (5) MA Mg-5wt.% NaCl.

The second and subsequent hydriding-dehydriding cycles of all the investigated Mg-salt

mechanical alloys exhibited a similar and relatively fast reaction rate at hydriding (Fig. 2) and (with the exception of MA Mg-MgF<sub>2</sub>) a hydrogen capacity at a level of 5.5-6 wt.%.

A comparison of the apparent energy of activation ( $E_a$ ) for hydriding of pure magnesium (ranging between 89 and 96 kJ/mol [2-3]) with experimentally obtained  $E_a$  for hydriding activated Mg-salts mechanical alloys may provide additional confirmation of our suggestion as to the catalytic activity of CrCl<sub>3</sub>.  $E_a$  for the hydriding of MA Mg-5wt.%CrCl<sub>3</sub> was measured to be  $70\pm 2$  kJ/mol.  $E_a$  for the hydriding of MA Mg-5wt.%NaF was found to be higher ( $79\pm 2$  kJ/mol).  $E_a = 90\pm 4$  kJ/mol for the hydriding of MA Mg-5wt.%MgF<sub>2</sub> is almost the same as for pure Mg. It is evident that MgF<sub>2</sub> does not exhibit catalytic activity.

The decomposition of the hydrides formed as a result of hydriding of MA Mg-salts also proceeded faster than pure MgH<sub>2</sub> (Fig. 2b).

The preparation of more complex mechanical alloys, for example, containing salt and metal-catalyst, may lead to a further improvement of hydrogen storage characteristics of the obtained material.

## CONCLUSIONS

The addition of some inorganic salts to magnesium and magnesium-based alloys in the course of mechanical alloying leads to powdering of metal and simultaneous modification of metal particle surface, which improve the hydrogen storage characteristics of the material obtained.

The action of salts is different and depends on their nature.

The search for optimal compositions of the mechanical alloys with salt additions may greatly improve the hydrogen storage characteristics of magnesium-based alloys and other probable alloys on the basis of hydrogen absorbing metals.

## REFERENCES

1. Gerasimov K.B., Goldberg E.L., Ivanov E.Yu. On the kinetic model of magnesium hydriding. *J. Less-Common Met.* 1987;131: 99-107.
2. Gerasimov K.B. Reversible interaction of magnesium with hydrogen. Ph.D thesis, Novosibirsk, 1986 (in Russ.).
3. Fernández J.F., Sánchez C.R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium *J. Alloys Comp.* 2002;340:189-198.

# ГИДРИРОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ СОЛЯМИ

**Иванов Е.Ю.**<sup>(1)</sup>, **Констанчук И.Г.**<sup>\*</sup>, **Болдырев В.В.**

<sup>(1)</sup> Tosoh SMD, Inc., 36000 Gantz Road, Grove City, Ohio, USA  
Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128, Россия

## Введение

Улучшение кинетических и сорбционных характеристик магния и его сплавов по отношению к процессам аккумуляции водорода может быть достигнуто путем уменьшения размеров металлических частиц и модификации их поверхности каталитическими добавками. В данной работе исследовано влияние добавок неорганических солей, таких как NaF, NaCl, MgF<sub>2</sub> и CrCl<sub>3</sub>, на процессы гидрирования и дегидрирования механических сплавов (МС) магния. Показано, что механическое сплавление магния с рядом неорганических солей не только способствует измельчению металла, но и модифицирует его поверхность, что приводит к ускорению реакций гидрирования и дегидрирования и довольно высокому содержанию водорода в образцах (до 5,5–6 вес.%). Обнаружено, что соли различным образом модифицируют поверхность металла, и это находит отражение в ходе кинетических кривых, особенно в первом цикле гидрирования.

## Результаты и обсуждение

Механическое сплавление магния с неорганическими солями NaF, MgF<sub>2</sub>, NaCl и CrCl<sub>3</sub> приводит к измельчению металлических частиц и увеличению удельной поверхности образцов. Величина удельной поверхности возрастает с увеличением содержания соли в образце и времени механической обработки, а также зависит от того, какая конкретно соль была использована.

Уменьшение размеров частиц магния, конечно, сказывается на процессе гидрирования, но все-таки не может быть причиной столь значительного ускорения реакции, особенно в первом цикле (Рис. 1), по сравнению с обычными образцами магния, для которых характерен сигмоидный вид кинетических кривых и длинный индукционный период при первом гидрировании.

Из всех исследованных солей MgF<sub>2</sub> оказался наименее эффективным. По-видимому, его действие сводится к механическому нарушению целостности поверхностной оксидной пленки на магнии, что в совокупности с примесью железа, приводит к тому, что гидрирование начинается с максимальной скорости. Но такие образцы поглощают небольшое количество водорода.

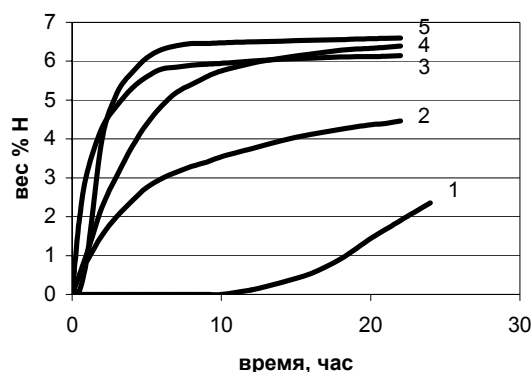


Рис. 1. Кинетика гидрирования в первом цикле при T=623 К, P<sub>H<sub>2</sub></sub>=1,5 МПа

(1) Mg, полученный катодным распылением [1], узкая фракция с размером частиц, близким к размерам частиц МС (2÷5), полученных в течение 5 мин. механического сплавления; (2) МС Mg-5 вес.% MgF<sub>2</sub>; (3) МС Mg-5 вес.% CrCl<sub>3</sub>; (4) МС Mg-5 вес.% NaF; (5) МС Mg-5 вес.% NaCl;

Наибольшая скорость гидрирования наблюдалась для образцов с добавлением CrCl<sub>3</sub>. В этом случае можно предполагать не только разрушение оксидной пленки на поверхности магния, но и каталитическое действие самого CrCl<sub>3</sub>, но более вероятно восстановление CrCl<sub>3</sub> магнием в процессе механического сплавления с образованием кластеров Cr, которые могут служить дополнительными центрами хемосорбции водорода.

Каталитическая активность в реакциях с участием водорода не характерна для солей типа NaF и NaCl, но они также могут изменять

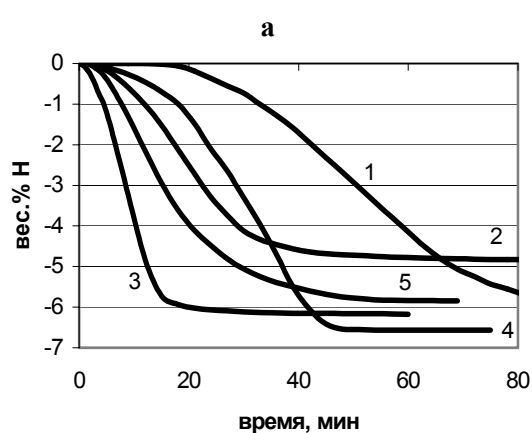
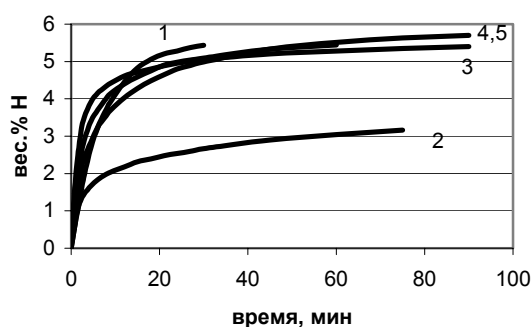
\* Факс: 7 (3832) 321 550

E-mail: irina@solid.nsc.ru

состояние поверхности частиц магния, влияя тем самым на кинетику гидрирования.

По данным рентгенофазового анализа рефлексы NaCl уширяются в результате механического сплавления и затем сохраняются неизменными после гидрирования. По всей вероятности, NaCl механически нарушает оксидный слой на поверхности магния, но не убирает его полностью. Как и для чистого магния [1] кинетика первого гидрирования МС Mg-NaCl определяется процессами образования локальных областей металлической поверхности магния и зародышеобразования на них гидрида магния. Зародышеобразование при частично разрушенном оксидном слое идет легче и индукционный период отсутствует.

В случае МА Mg-NaF уширенные рефлексы NaF, наблюдающиеся на дифрактограммах после МС, исчезают после гидрирования, а вместо них возникают новые, соответствующие фазе NaMgF<sub>3</sub>. Образование NaMgF<sub>3</sub> происходит, видимо, за счет взаимодействия NaF с MgO или Mg(OH)<sub>2</sub>. При этом нарушается целостность оксидного слоя, поверхность магния становится доступной водороду, что объясняет ускорение реакции гидрирования в первом цикле.



б

Рис. 2. Кинетика гидрирования (при  $T=623$  К,  $P_{H_2}=1,5$  МПа) (а) и дегидрирования (при  $T=623$

К и  $P_{H_2}=0,1$  МПа) (б) активированных циклированием образцов: (1) Mg; (2) МС Mg-5 вес.% MgF<sub>2</sub>; (3) МС Mg-5 вес.% CrCl<sub>3</sub>; (4) МС Mg-5 вес.% NaF; (5) МС Mg-5 вес.% NaCl.

Во втором и последующих циклах для всех исследованных МС Mg-соль наблюдались довольно высокие скорости гидрирования и дегидрирования (Рис. 2) и достигалось содержание водорода на уровне 5,5÷6 вес.% (за исключением МС Mg-MgF<sub>2</sub>).

Сравнение энергии активации ( $E_a$ ) гидрирования чистого магния ( $89\pm 96$  кДж/моль [2-3]) с экспериментально полученными значениями  $E_a$  для гидрирования активированных образцов механических сплавов подтверждает предположение о каталитической активности CrCl<sub>3</sub>.  $E_a$  гидрирования МС Mg-5 %CrCl<sub>3</sub> составила  $70\pm 2$  кДж/моль. Значение  $E_a$  гидрирования МС Mg-5%NaF оказалось выше ( $79\pm 2$  кДж/моль). И почти одинаковое с чистым магнием значение  $E_a = 90\pm 4$  кДж/моль для гидрирования МС Mg-5%MgF<sub>2</sub> свидетельствует о том, что MgF<sub>2</sub> не проявляет каталитической активности при гидрировании магния.

Создание более сложных механических сплавов, например, содержащих соль и металл-катализатор, приводит к дальнейшему улучшению их свойств по отношению к процессам аккумулялирования водорода.

### Выводы

Механическое сплавление магния с добавками неорганических солей приводит к измельчению металла и одновременной модификации его поверхности, что улучшает кинетические характеристики процессов гидрирования

Влияние различных солей различно и зависит от их природы.

Разработка оптимальных составов механических сплавов с добавками солей может привести к значительному улучшению кинетических характеристик гидрирования сплавов на основе магния, а также, вероятно, и сплавов других гидридообразующих металлов.

### Литература

1. Gerasimov K.B., Goldberg E.L., Ivanov E.Yu. On the kinetic model of magnesium hydriding. J. Less-Common Met. 1987;131: 99-107.
2. Герасимов К.Б. Обратимое взаимодействие магния с водородом. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н., Новосибирск, 1986 г.
3. Fernández J.F., Sánchez C.R. Rate determining step in the absorption and desorption of hydrogen by magnesium J. Alloys Comp. 2002;340:189-198.