

FIRST HYDRIDING OF MAGNESIUM MECHANICALLY ALLOYED WITH NaF OR NaCl ADDITIVES

Ivanov E.Yu.⁽¹⁾, Konstanchuk I.G.^{*}, Bokhonov B.B.

⁽¹⁾ 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

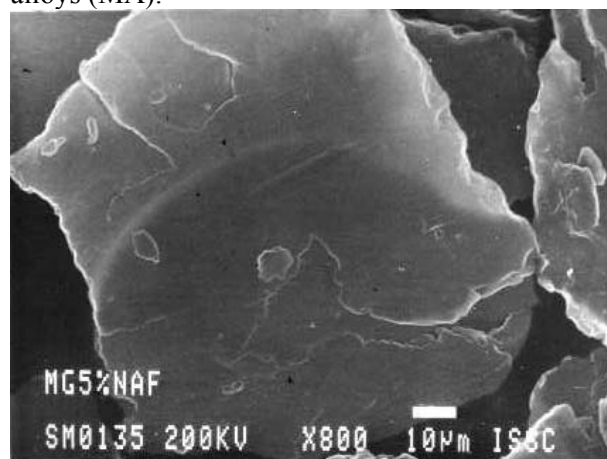
INTRODUCTION

The most of the hydrogen storage alloys and intermetallic compounds are usually covered with compact oxide layers, which prohibit hydrogen chemisorption. This leads to a low reaction rate at first hydriding and necessity of preliminary activation of materials. This is especially true for magnesium and magnesium-based alloys. According to one of the most reliable models proposed in [1], the overall kinetics of first hydriding of magnesium is determined by the statistical cracking of an oxide layer (owing to different coefficients of thermal expansion of Mg and MgO) and hydride nucleation on the metal sites formed. A long induction period and sigmoid shape of the kinetic curve are characteristic of first hydriding of magnesium. The various types of catalytic additives for acceleration of the dissociative adsorption of hydrogen such as metals, non-metals and oxides have been used in many research works with the aim to improve hydriding properties of magnesium. Recently, we have found that mechanical alloying of magnesium with the addition of inorganic salts also has a positive influence on hydrogen storage characteristics of magnesium. The action was found to be different for each investigated salt. A more detailed kinetic and electron microscopy study of first hydriding of magnesium preliminary mechanically alloyed with the addition of NaF or NaCl salt has been performed in this work with the aim to clarify the role of inorganic salts, particularly those which are not considered as catalysts for hydrogen chemisorption, in improving hydriding properties of magnesium.

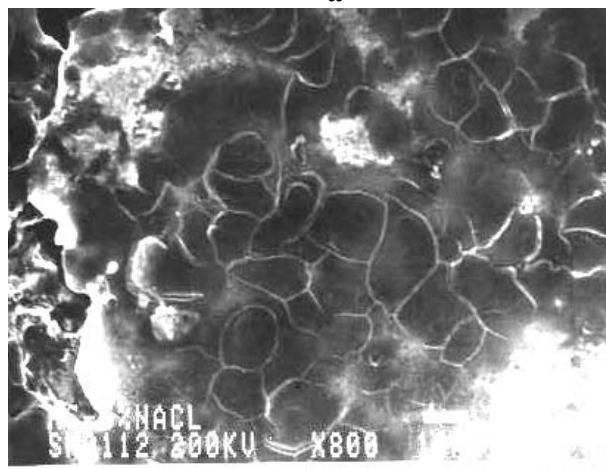
RESULTS AND DISCUSSION

Mechanical alloying of magnesium with addition of the NaF or NaCl inorganic salt leads to comminution of the magnesium particles. Moreover, they modify the magnesium surface by changing its chemical and physical state in a different way. The Mg-NaF particles had quite a flat surface whereas the surface of the Mg-NaCl mechanical alloy particles looked like a

cobblestone pavement (Fig. 1), the particles shape being in the form of flakes for both mechanical alloys (MA).



a



b

Fig.1. SEM image of particles of Mg-5%NaF (a) and Mg-5%NaCl (b) after mechanical alloying for 5 min.

The kinetic curves of the first hydriding the Mg-NaF and Mg-NaCl mechanical alloys have different shapes, which gives evidence that there are different ways of development of the hydriding reaction in these two cases (Fig. 2). The analysis of the kinetic curves along with the examination of samples at different degrees of transformation with scanning electron microscopy (SEM) and X-ray

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

diffraction (XRD) analyses revealed the following peculiarities of first hydriding in these two cases:

The action of NaCl consists in a local destruction of the oxide layer on the magnesium surface, facilitating hydride nucleation processes.

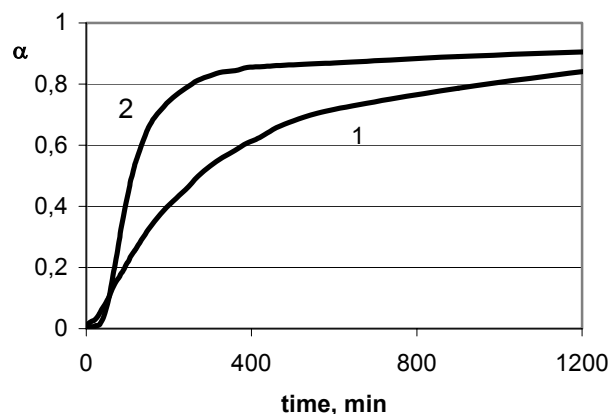


Fig.2. The kinetic curves of first hydriding at $T=623\text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=1.5\text{ MPa}$. 1 - MA Mg-5wt. % NaF; 2 - MA Mg-5wt.% NaCl; α - degree of transformation of Mg into hydride.

The nucleation of MgH_2 , which proceeds only on definite locations having a broken oxide layer (Fig. 3), is easier in the case of MA Mg-NaCl and the induction period is absent. The sigmoid shape of the kinetic curve in the case of the Mg-NaCl mechanical alloy is also characteristic of reactions, which are determined by processes of nucleation and growth.

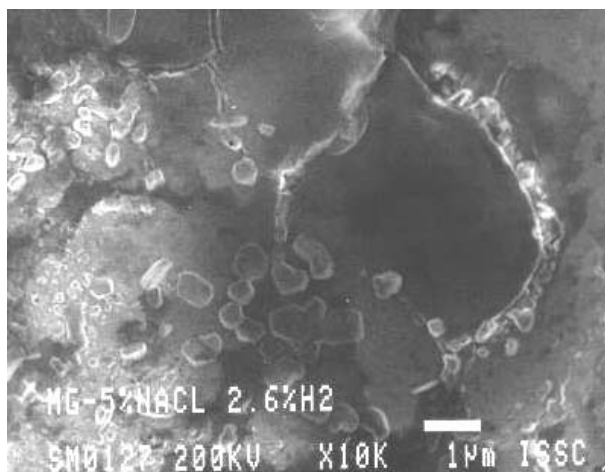


Fig. 3. SEM images of MA Mg-5%NaCl hydrided up to $\alpha=0.34$

The action of NaF is more complex and includes the formation of NaMgF_3 ternary fluoride on the particle surfaces at the very beginning of the

hydriding process. This ternary fluoride plays an active role in the process of first hydriding serving as supplier of hydrogen to the magnesium. This leads to the formation of a subsurface hydrogen adsorbed layer, which manifests itself as initial period of gas absorption on the kinetic curve. MgH_2 nucleates and grows in this layer. The formation of magnesium hydride is accompanied by the recrystallization processes, which seem also to be stimulated by the presence of fluorine-contained compounds. Separate quite large and almost spherical crystallites of MgH_2 are observed on the particle surface (Fig. 4) up to degree of transformation $\alpha\sim 0.6$. The hydride layer is exhausted at the expense of recrystallization process and diffusion retardation arises at later stages of the reaction.

The final stages of hydriding of the MA Mg-NaF and MA Mg-NaCl seem to be similar and determined by diffusion of the reactant through the hydride layer. The differences consist in the compactness of the hydride layer achieved at definite degrees of transformation.

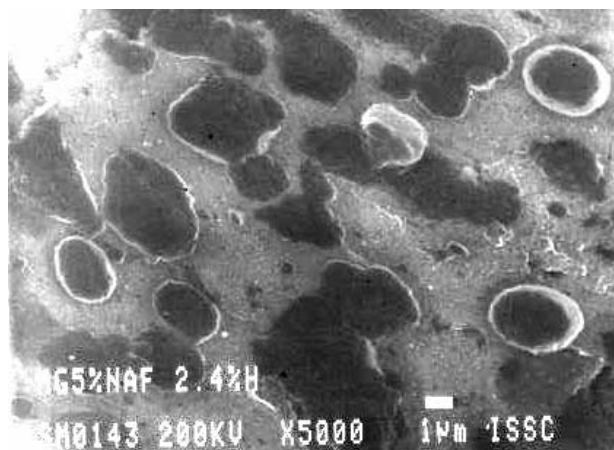


Fig. 4. SEM images of MA Mg-5%NaF hydrided up to $\alpha=0.32$

CONCLUSIONS

The mechanical alloying of magnesium with NaF or NaCl salt addition accelerates the hydriding processes even without any other catalyst addition.

The action of NaCl consists in a local destruction of the oxide layer on the magnesium surface, facilitating hydride nucleation processes.

The action of NaF is more complex and includes the formation of a ternary fluoride on the particle surfaces at the very beginning of the hydriding process. This changes the kinetics of the first hydriding significantly.

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.

ПЕРВЫЙ ЦИКЛ ГИДРИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СПЛАВОВ МАГНИЯ С ДОБАВКАМИ NaF ИЛИ NaCl

Иванов Е.Ю.⁽¹⁾, Констанчук И.Г.*, Бохонов Б.Б.

⁽¹⁾ 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

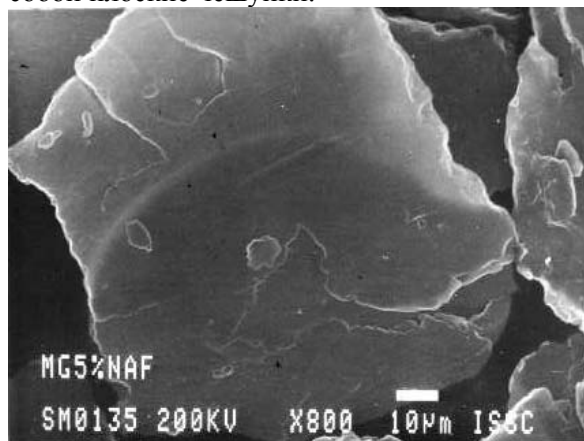
Как правило, поверхность большинства гидридообразующих сплавов и интерметаллидов покрыта плотным оксидным слоем, препятствующим диссоциативной адсорбции водорода. Это приводит к низким скоростям гидрирования в первом цикле и необходимости проведения специальной активации образцов. Такое поведение особенно характерно для магния и его сплавов. Согласно одной из наиболее достоверных моделей [1] кинетика гидрирования магния в первом цикле определяется процессами растрескивания оксидной пленки (за счет разницы коэффициентов термического расширения Mg и MgO) и зародышеобразования гидрида на образовавшейся металлической поверхности. Характерными чертами первого гидрирования магния являются длинный индукционный период и сигмоидный вид кинетических кривых.

Для ускорения процессов диссоциативной адсорбции водорода при гидрировании магния используют различные каталитические добавки, такие как металлы, неметаллы и оксиды металлов. Недавно авторами этой работы было обнаружено, что механическое сплавление магния с неорганическими солями также положительно влияет на его гидрирование, причем действие каждой исследованной соли оказалось различным. В данной работе проведены более детальные кинетические и электронно-микроскопические исследования процессов первого гидрирования магния, прошедшего предварительную механохимическую обработку с добавками NaF или NaCl, с целью выяснения роли неорганических солей (особенно не являющихся катализаторами диссоциативной адсорбции водорода) в улучшении сорбционных характеристик магния.

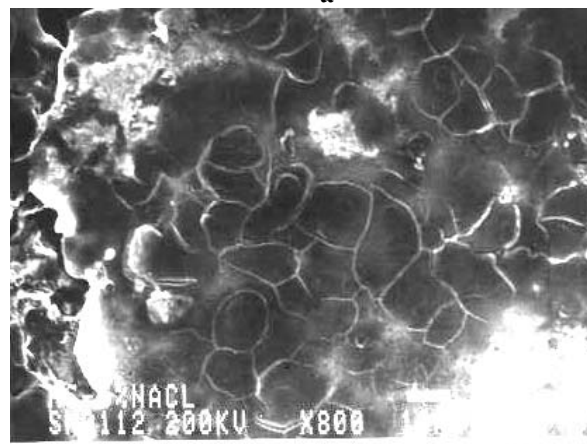
Результаты и обсуждение

Наряду с измельчением магния в ходе механического сплавления с добавками NaF или NaCl происходит модификация его

поверхности. Как видно на микрофотографиях, частицы механического сплава (МС) Mg-NaF имеют довольно гладкую поверхность, в то время как поверхность частиц МС Mg-NaCl напоминает бульжную мостовую (Рис. 1). В обоих случаях форма частиц представляет собой плоские чешуйки.



а



б

Рис.1. СЭМ микрофотографии частиц Mg-5%NaF (а) и Mg-5%NaCl (б) после 5 мин. механического сплавления.

Кинетические кривые первого гидрирования МС Mg-NaF и МС Mg-NaCl имеют различную форму (Рис. 2), свидетельствуя о различном развитии реакции. На основании анализа кинетических кривых и исследования образцов при различных степенях превращения в гидрид с помощью сканирующей электрон-

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

ной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазового анализа выявлены следующие особенности гидрирования в этих двух случаях:

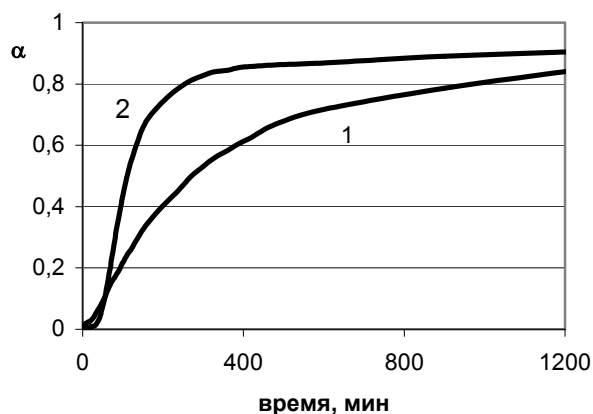


Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования в первом цикле при $T=623\text{ K}$, $P_{\text{H}_2}=1,5\text{ МПа}$. 1 - МС Mg-5вес.%NaF; 2 - МС Mg-5вес.% NaCl; α - степень превращения магния в гидрид.

NaCl локально нарушает оксидный слой на поверхности магния, но не удаляет его полностью. Зародышеобразование MgH_2 , которое возможно только на определенных местах с разрушенным оксидным слоем (Рис. 3), осуществляется легче в случае МС Mg-NaCl чем чистого Mg, и индукционный период отсутствует. Сигмоидный вид кинетической кривой первого гидрирования МС Mg-NaCl также характерен для реакций, определяющихся процессами зародышеобразования и роста зародышей.

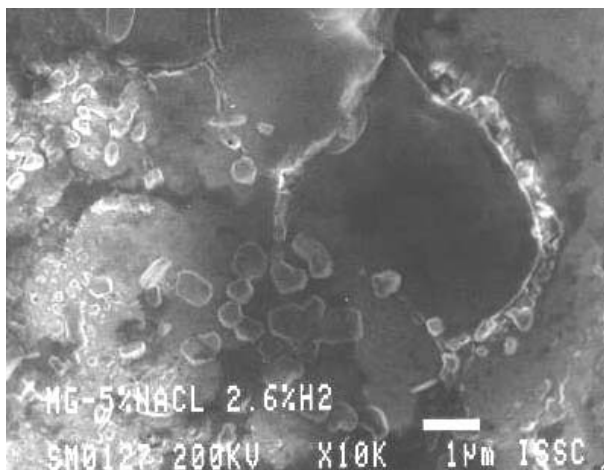


Рис. 3. СЭМ микрофотография МС Mg-5вес.%NaCl, прогидрированного до $\alpha=0.34$

В случае NaF на начальных стадиях гидрирования наблюдается образование фторида состава NaMgF_3 . Этот фторид играет активную роль в процессе гидрирования, служа поставщиком водорода к металлической

поверхности магния. Это приводит к образованию приповерхностного адсорбционного слоя водорода, что проявляется как начальный период газопоглощения на кинетической кривой. Зародышеобразование и рост зародышей MgH_2 происходит в этом слое. Образование гидроксида магния сопровождается процессами рекристаллизации, вероятно, также связанными с присутствием фтор-содержащих соединений. Отдельные довольно большие и почти сферические кристаллиты MgH_2 наблюдаются на поверхности частиц (Рис. 4) вплоть до степени превращения $\alpha\sim 0.6$. Гидридный слой истощается за счет рекристаллизационных процессов, и диффузионные затруднения начинаются на более поздних степенях превращения.

Конечные стадии гидрирования МС Mg-NaF и МС Mg-NaCl, по-видимому, протекают аналогично. Различие заключается только в плотности слоя гидроксида, образовавшегося на определенных степенях превращения.

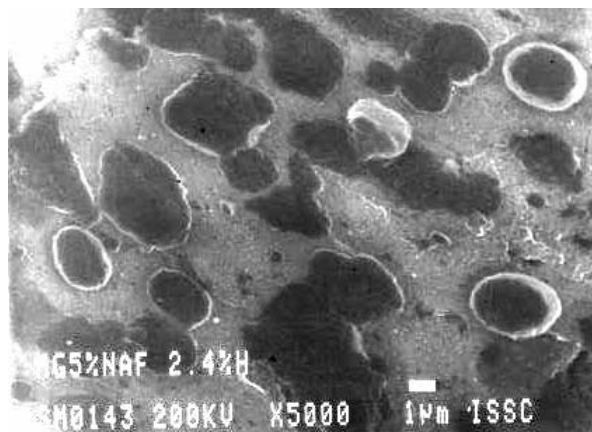


Рис. 4. СЭМ микрофотография МС Mg-5вес.%NaF, прогидрированного до $\alpha=0.32$

Выводы

Механическое сплавление магния с добавками NaF или NaCl положительно влияет на процесс его гидрирования даже без использования традиционных катализаторов.

Действие NaCl заключается в локальном разрушении оксидного слоя на поверхности магния и облегчении тем самым процесса зародышеобразования гидроксида при первом гидрировании.

Действие NaF сложнее и включает образование NaMgF_3 на начальных стадиях гидрирования, что существенно изменяет кинетику реакции в первом цикле.

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.