

## МИКРОСТРУКТУРА ВОДОРОДСОРБИРУЮЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА МАГНИЯ С НИКЕЛЕМ

© П. В. Фурсиков<sup>1</sup>, В. Н. Фокин<sup>1</sup>, Э. Э. Фокина<sup>1</sup>, С. А. Можжухин<sup>1</sup>, А. А. Арбузов<sup>1</sup>,  
А. Н. Лапшин<sup>1</sup>, И. И. Ходос<sup>2</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Н. Н. Семенова, д. 1

<sup>2</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 6

E-mail: fpv@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 13 сентября 2022 г.

После доработки 14 сентября 2022 г.

Принята к публикации 30 октября 2022 г.

*Методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной микродифракции с использованием эффекта радиолиза и серии калибровочных изображений просвечивающей электронной микроскопии, полученных для однофазных образцов  $MgH_2$  при различном времени экспозиции, проведено исследование топологических особенностей микроструктуры порошковых водородсорбирующих композитов на основе эвтектического сплава  $Mg_{89}Ni_{11}$ . Установлено, что после нескольких циклов гидрирование–дегидрирование композит сохраняет высокодисперсную микроструктуру: на участках образцов композитов с площадью поперечного сечения  $1 \text{ мкм}^2$  совместно присутствуют зерна гидридообразующих фаз  $Mg$  и  $Mg_2Ni$ , находящиеся в непосредственном контакте, что способствует улучшению водородсорбирующих характеристик композита.*

Ключевые слова: магний; металлгидрид; композит; микроструктура; электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0044461822080072; EDN: NXPCMQ

Магний может использоваться при создании технологий обратимого хранения водорода благодаря высокому содержанию водорода в гидриде  $MgH_2$  (7.6 мас%) [1–3]. Однако широкому применению чистого магния для этих целей препятствуют высокая энтальпия образования фазы  $MgH_2$  (около  $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ H}_2$ ), плохая теплопроводность  $MgH_2$  и низкая скорость процессов сорбции–десорбции водорода в магнии, обусловленная высоким энергетическим барьером (около  $1 \text{ эВ}$ ) диссоциации молекулы  $H_2$  на поверхности металла и медленной диффузией водорода в фазе  $MgH_2$  [4].

Ранее мы показали, что существенного улучшения водородсорбционных свойств магниевых материалов можно добиться за счет формирования порошковых композитов на основе магния, в которых зерна гидридообразующих фаз имеют малый размер (менее  $1 \text{ мкм}$ ) [1], а также за счет введения в состав композитов добавок, одновременно являющихся катализатором процессов диссоциации молекул водорода на поверхности гидридообразующих фаз и обеспечивающих в порошковых композитах хороший теплообмен [5]. Примером такого композита может служить материал [6], приготовленный на основе порошков

сплавов магния с никелем, представляющих собой эвтектическую смесь фаз Mg и интерметаллида Mg<sub>2</sub>Ni с высокодисперсной микроструктурой.

Фазы различных интерметаллидов, содержащих никель, в том числе LaNi<sub>5</sub> и Mg<sub>2</sub>Ni [7–11], способствуют увеличению скорости взаимодействия с водородом фазы магния. Это происходит за счет того, что данные интерметаллические соединения, имеющие на поверхности каталитические центры, облегчающие диссоциацию молекул H<sub>2</sub> на атомы, обеспечивают возможность транспорта атомов H через поверхность раздела активной фазы интерметаллида и фазы магния. Вследствие этого водородсорбционные свойства композитов на основе эвтектических сплавов Mg–Ni во многом зависят от таких характеристик микроструктуры, как размер и взаимное расположение зерен фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni в частицах композитов. Так, более эффективному проявлению каталитических свойств Mg<sub>2</sub>Ni в процессах взаимодействия композитов с водородом благоприятствует высокодисперсная микроструктура эвтектического сплава Mg–Ni, поскольку в сплавах с такой микроструктурой фазы магния и интерметаллида имеют большую площадь контакта.

Цель работы — исследование микроструктуры гидрированных порошковых композитов на основе эвтектического сплава Mg–Ni.

### Экспериментальная часть

Для получения образцов MgH<sub>2</sub> использовали порошок Mg чистотой 99.95 мас% с размером частиц 200 мкм (Sigma-Aldrich, кат. № 25,398-7). Для получения композитов Mg–Ni был использован эвтектический сплав Mg (чистота 99.95 мас%) с Ni (чистота 99.99%) с элементным составом Mg<sub>89</sub>Ni<sub>11</sub> (процедура выплавки и характеристики сплава детально описана в [6]). Для приготовления композитов сплав предварительно измельчался в стружку в сухом боксе (MBRAUN) в атмосфере аргона (высш. сорт, содержание воды и кислорода не более 0.0001%, ООО «Центрогаз»).

Порошковые водородсодержащие образцы гидрида магния и композитов Mg–Ni были получены механической обработкой в планетарной шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch) при 400 об·мин<sup>-1</sup> и давлении водорода в размольном стакане 30 атм. Время помола составляло 10 ч, соотношение массы мелющих стальных шаров и массы материала — 50:1. Использовался высокочистый водород (99.999%), выделяемый при нагревании лабораторного метал-

логидридного аккумулятора на основе интерметаллического соединения LaNi<sub>5</sub>.

Синтезированные образцы подвергались 7 циклам десорбции–сорбции водорода, проводимым на лабораторной установке типа Сивертса. Сорбция проводилась при 300°C и 10 атм H<sub>2</sub> в течение 30 мин, десорбция — при 350°C и 1 атм H<sub>2</sub> в течение 30 мин. По окончании циклов десорбции–сорбции печь установки выключали, и автоклав с образцом остывал до комнатной температуры в течение 3 ч под давлением водорода в системе 10 атм.

Фазовый состав наводороженных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на порошковых дифрактометрах ДРОН-УМ-2 (завод «Буревестник») и ARL X'TRA (Thermo Scientific) при комнатной температуре (CuK<sub>α</sub>-излучение, 2θ = 20–80°). Согласно данным рентгенофазового анализа, порошковые образцы гидрида магния содержат лишь одну кристаллическую фазу α-MgH<sub>2</sub> (структурный тип рутила); порошковые образцы композитов Mg–Ni содержат кристаллические фазы α-MgH<sub>2</sub> со структурным типом рутила и псевдовысокотемпературного гидрида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> с разупорядоченной кубической структурой [6].

Поскольку порошковые рентгенограммы композитов Mg–Ni характеризуются высоким уровнем фона, в особенности в области малых углов дифракции, и низким отношением сигнал/шум, для удобства визуального восприятия и детального анализа рентгенограмм дифракционные пики на них аппроксимировали наборами функций типа pseudo-Voigt2 с соответствующим вычетом фона.

Микроструктуру образцов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной микродифракции с использованием электронного микроскопа JEM-2100 (JEOL) при ускоряющем напряжении 200 кВ.

### Обсуждение результатов

Исследование микроструктуры гидрированных образцов магниевых сплавов при помощи просвечивающей электронной микроскопии осложнено тем, что в гидридных фазах образца происходит довольно быстрая потеря водорода вследствие частичного неупругого взаимодействия падающего пучка электронов с образцом и низкого значения парциального давления водорода в камере просвечивающего электронного микроскопа [12]. Разложение (радиолиз) фазы MgH<sub>2</sub> также обычно сопровождается появлением на электронных микродифрактограммах

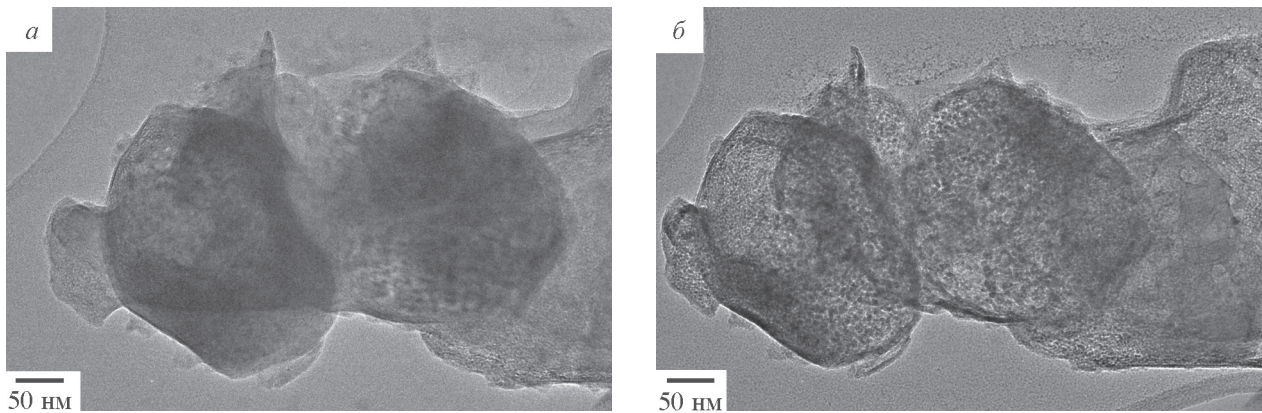


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц  $\text{MgH}_2$ .

*a* — изображение однофазного образца, полученное непосредственно после размещения образца в камере просвечивающего электронного микроскопа; *b* — изображение образца, полученное после 2 мин воздействия пучком электронов.

колец, соответствующих фазе  $\text{MgO}$  [13], вследствие наличия в камере микроскопа следов атмосферных газов. Для замедления деградации образца и во избежание появления оксида используют специальные

камеры низкой температуры [13] и сверхвысокий вакуум.

В данной работе был применен другой подход, который позволяет не только обойтись без использо-

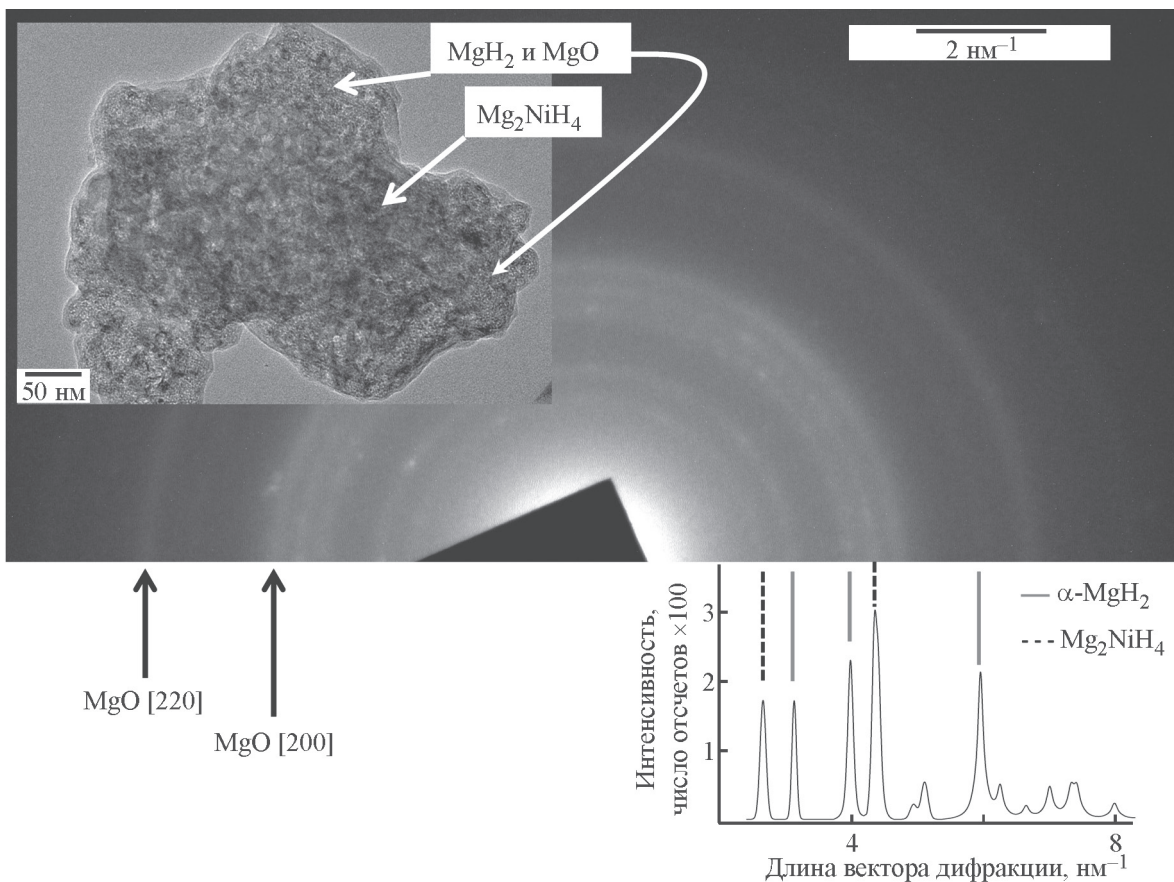


Рис. 2. Электронная микрофотография (вставка) и электронная микродифрактограмма гидрированного композита, полученные после 2 мин воздействия пучком электронов.

Стрелками отмечены первые два основных кольца, соответствующие фазе  $\text{MgO}$ . Для отождествления остальных колец дана рентгенограмма гидрированного композита.



вания вышеупомянутых сложных и дорогостоящих экспериментальных устройств для просвечивающей электронной микроскопии, но и выявить распределение фаз Mg и Mg<sub>2</sub>Ni в частицах порошкового композита в масштабах меньших, чем пространственное разрешение электронного микронзондирования. Для этого с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии и электронной микродифракции были проведены калибровочные исследования порошкового однофазного образца гидрида магния α-MgH<sub>2</sub>.

В ходе калибровочных исследований использовались образцы толщиной ~90 мкм. Известно [14], что для образцов α-MgH<sub>2</sub> такой толщины значение характеристической дозы электронного облучения с энергией 200 кэВ (т. е. такой дозы, после воздействия которой в образце остается 1/e, или 37% от исходного количества α-MgH<sub>2</sub>) составляет 6·10<sup>4</sup> электронов/нм<sup>2</sup>. Учет данного значения характеристической дозы, а также значений плотности тока в плоскости нахождения образца, в камере использованного в данной работе просвечивающего электронного микроскопа и площади фокусировки электронного пучка (при толщине образца, приблизительно равной той, которая применялась в работе [14]) позволил оценить характеристическое время экспозиции образцов (~2 мин), в течение которого еще не происходит полной эрозии фазы α-MgH<sub>2</sub> (рис. 1).

Электронные микрофотографии эродированных частиц гидрида магния были использованы при исследовании микроструктуры частиц гидрированно-го композита. На изображениях образца композита, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2), визуально различимы два типа областей, находящиеся в непосредственном контакте: одна соответствует фазе гидрида интерметаллида (соответственно Mg<sub>2</sub>Ni, когда композит дегидрирован), другая — фазам гидрида магния (Mg, когда композит дегидрирован) и оксида магния. Данные, полученные методом электронной микродифракции (рис. 2) с участка образца с площадью поперечного сечения ~1 мкм<sup>2</sup>, свидетельствуют о совместном присутствии на данном участке фаз MgH<sub>2</sub> и Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Вследствие малых размеров и низкой степени кристалличности образующихся при радиолизе образца фаз и их продуктов взаимодействия с газами в камере микроскопа, соответствующая им дифракционная картина будет весьма диффузна, что не позволяет четко выделить на электронограммах рефлексы, соответствующие данным фазам. Исключением здесь является фаза MgO (характеризующаяся гранцентрированной кубической структурой): соответствующие ей первые два

основных дифракционных кольца хорошо различимы на электронограммах (рис. 2).

## Выводы

Эффект радиолиза фазы гидрида магния можно использовать для исследования микроструктуры магниевых порошковых композитов, в которых зерна гидридообразующих фаз имеют размер менее 1 мкм. Пучок электронов в камере просвечивающего электронного микроскопа выступает в качестве травителя, позволяя добиться фазового контраста на микрофотографиях исследуемого гетерофазного образца. Для правильной интерпретации такого изображения предлагается предварительно проводить серию исследований отдельно приготовленных в схожих условиях водородсодержащих однофазных металлгидридных образцов, соответствующих тем водородсодержащим металлгидридным фазам, которые присутствуют в гетерофазном металлгидридном композите.

## Благодарности

Исследования методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии и электронной микродифракции выполнены с использованием оборудования Аналитических центров коллективного пользования Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН и Научного центра РАН в Черноголовке.

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (Мегагрант, Соглашение № 075-15-2022-1126).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

П. В. Фурсиков — постановка задачи; В. Н. Фокин — синтез водородсодержащих образцов композитов; Э. Э. Фокина — обработка и анализ данных рентгенофазового анализа; С. А. Можжухин — подготовка образцов для исследований; А. А. Арбузов — синтез образцов гидрида магния; А. Н. Лапшин — обработ-

ка изображений просвечивающей электронной микроскопии и данных электронной микродифракции; И. И. Ходос — проведение исследований методами просвечивающей электронной микроскопии и электронной микродифракции; Б. П. Тарасов — анализ литературы и обсуждение результатов.

### Информация об авторах

Фурсиков Павел Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5602-2258>

Фокин Валентин Назарович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4364-598X>

Фокина Эвелина Эрнестовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1360-6621>

Можжухин Сергей Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3212-840X>

Арбузов Артем Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1722-8322>

Лапшин Александр Николаевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2363-2612>

Ходос Игорь Иванович, д.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8588-309X>

Тарасов Борис Петрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1062-3063>

### Список литературы

- [1] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Mozhzhuhin S. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Lototskiy M. V., Yartys V. A. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 29212–29223. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.033>
- [2] Baran A., Polański M. Magnesium-based materials for hydrogen storage – A Scope review // *Materials*. 2020. V. 13. N 18. ID 3993. <https://doi.org/10.3390/ma13183993>
- [3] Ouyang L., Liu F., Wang H., Liu J., Yang X.-S., Sun L., Zhu M. Magnesium-based hydrogen storage compounds: A Review // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 832. ID 154865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154865>
- [4] Фурсиков П. В., Тарасов Б. П. Водородсорбирующие магниевые сплавы и композиты // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 2. С. 193–199 [Fursikov P. V., Tarasov B. P. Hydrogen sorbing magnesium alloys and composites // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 2. P. 193–199. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2058-y>].
- [5] Tarasov B. P., Arbuzov A. A., Volodin A. A., Fursikov P. V., Mozhzhuhin S. A., Lototskiy M. V., Yartys V. A. Metal hydride — graphene composites for hydrogen based energy storage // *J. Alloys Compd.* 2022. V. 896. ID 162881. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162881>
- [6] Фурсиков П. В., Слепцова А. М., Можжухин С. А., Арбузов А. А., Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Ходос И. И., Тарасов Б. П. Фазовый состав и микроструктура водородсорбирующих композитов эвтектического сплава Mg–Ni с графеноподобным материалом // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 5. С. 789–795. <https://doi.org/10.31857/S0044453720050076> [Fursikov P. V., Sleptsova A. M., Mozhzhukhin S. A., Arbuzov A. A., Fokin V. N., Fokina E. E., Khodos I. I., Tarasov B. P. Phase composition and microstructure of Mg–Ni eutectic alloy with graphene-like material for hydrogen adsorption // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 5. P. 1011–1016. <https://doi.org/10.1134/S0036024420050076>].
- [7] Семенов К. Н., Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. Влияние гидрида РЗМ на взаимодействие магния с водородом // *Изв. АН СССР. Сер. Металлы*. 1987. № 2. С. 220–222.
- [8] Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н., Семенов К. Н. Взаимодействие сплавов Mg–РЗМ с водородом // *Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы*. 1984. Т. 20. № 7. С. 1126–1131.
- [9] Тарасов Б. П., Клямкин С. Н., Фокин В. Н., Борисов Д. Н., Яковлева Н. А., Щур Д. В., Шилкин С. П. Аккумуляция водорода в композитах Mg–La(Mm)–Ni + La(Mm)Ni<sub>5</sub> // *Альтернатив. энергетика и экология*. 2003. № 1. С. 42 [Tarasov B. P., Klyamkin S. N., Fokin V. N., Borisov D. N., Yakovleva N. A., Shchur D. V., Shilkin S. P. Hydrogen accumulation in composites of Mg–La(Mm)–Ni + La(Mm)Ni<sub>5</sub> // *Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology*. 2003. N S2. P. 38].
- [10] Tran X. Q., McDonald S. D., Gu Q. F., Nogita K. In-situ synchrotron X-ray diffraction investigation of the hydriding and dehydriding properties of a cast Mg–Ni alloy // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 636. P. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.044>
- [11] Grigorova E., Tzvetkov P., Todorova S., Markov P., Spassov T. Facilitated synthesis of Mg<sub>2</sub>Ni based composites with attractive hydrogen sorption properties // *Materials*. 2021. V. 14. ID 1936. <https://doi.org/10.3390/ma14081936>
- [12] Paik B., Jones I. P., Walton A., Mann V., Book D., Harris I. R. MgH<sub>2</sub> → Mg phase transformation driven by a high-energy electron beam: An in situ transmission electron microscopy study // *Philos. Mag. Lett.* 2010. V. 90. P. 1–7. <https://doi.org/10.1080/09500830903272892>
- [13] Danaie M., Mitlin D. TEM analysis and sorption properties of high-energy milled MgH<sub>2</sub> powders // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 476. P. 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.078>
- [14] Surrey A., Schultz L., Rellinghaus B. Electron beam induced dehydrogenation of MgH<sub>2</sub> studied by VEELS // *Adv. Struct. Chem. Imaging*. 2016. V. 2. N 1. ID 7. <https://doi.org/10.1186/s40679-016-0022-1>