

Шифр роботи: МАГНІЙ-ГІДРИД

**Твердий розчин  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  як новий воденьсорбційний матеріал для  
накопичувачів водню та металогідридних акумуляторів**

## План

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| АНОТАЦІЯ .....                                                        | 3  |
| 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....                                           | 4  |
| 1.1 Подвійні системи.....                                             | 4  |
| 1.1.1 Система Li-Al .....                                             | 4  |
| 1.1.2 Система Li-Mg.....                                              | 5  |
| 1.1.3 Система Al-Mg .....                                             | 5  |
| 1.2 Споріднені потрійні системи .....                                 | 6  |
| 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ .....                      | 7  |
| 2.1 Виготовлення та термічна обробка сплавів.....                     | 7  |
| 2.2 Рентгенівські методи аналізу .....                                | 7  |
| 2.3 Скануюча електронна мікроскопія.....                              | 8  |
| 2.4 Термічний аналіз .....                                            | 8  |
| 2.5 Газове гідрування сплавів .....                                   | 8  |
| 2.6 Електрохімічні методи дослідження сплавів .....                   | 9  |
| 2.7 Полуменева фотометрія.....                                        | 9  |
| 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....                                     | 10 |
| 3.1 Дослідження потрійної системи Mg-Li-Al .....                      | 10 |
| 3.2 Гідрування сплавів Mg-Li-Al .....                                 | 13 |
| 3.2.1 Газове гідрування $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ .....                 | 13 |
| 3.2.2 Термічний синтез гідриду .....                                  | 18 |
| 3.2.3 Електрохімічне гідрування фази $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ .....    | 20 |
| 3.3. Структурні особливості гідридів $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}H_x$ ..... | 24 |
| ВИСНОВКИ.....                                                         | 30 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                       | 31 |

## Анотація

### Актуальність

Поряд з традиційними матеріалами у сучасному виробництві широко впроваджують сплави на основі легких металів таких як магній, літій, алюміній та інші. Вони використовуються в атомній, авіаційній, автомобільній, металургійній промисловостях. Літій також застосовується у виробництві анодів для високоенергоємних літій-іонних хімічних джерел струму на основі неводних і твердих електролітів [1-4] питома енергоємність яких може сягати 250 Втгод/кг, а магній та алюміній також як легуючі домішки до різних матеріалів для покращення їх механічних характеристик, підвищення корозійної стійкості та для створення надлегких сплавів. Останім часом проводяться інтенсивно дослідження хімічних джерел струму на основі магнієвих електродів [5-8] з метою використання їх в металогідридних та магній-іонних акумуляторах. Окремі сплави потрійної системи Li–Mg–Al досліджувалися, як матеріали з покращеними механічними властивостями. З цією метою досліджено область потрійної системи, із переважаючим вмістом алюмінію, а також магнію [9-11].

**Мета** нашої роботи полягає у синтезі та комплексному дослідженні сплавів твердого розчину  $Mg_{1-x-y}Li_xAl_y$  ( $0 < x, y < 0.12$ ) як нових воденьсорбційних матеріалів для сучасних накопичувачів водню та електродів металогідридних акумуляторів.

**Завдання:** Синтез сплавів твердого розчину  $Mg_{1-x-y}Li_xAl_y$  ( $0 < x, y < 0.12$ ), термічна обробка, вивчення їх фазового складу та дослідження діаграми фазових рівноваг в області існування твердого розчину; газове гідрування сплаву  $Mg_{1-x-y}Li_xAl_y$  ( $x=y=0.12$ ); вивчення електрохімічних властивостей сплаву  $Mg_{1-x-y}Li_xAl_y$  ( $x=y=0.12$ ) та встановлення областей практичного застосування; термічний аналіз сплавів; вивчення кристалічної структури сплавів твердого розчину та утворених гідридів; кристалохімічний аналіз досліджуваних фаз з метою встановлення взаємозв'язків і спорідненості між ними та раніше відомими та їх властивостями.

## Літературний огляд

### 1.1 Подвійні системи

У цьому розділі приводяться літературні дані про подвійні системи, які обмежують потрібну систему Li-Mg-Al.

#### 1.1.1 Система Li-Al

Систему Li-Al вивчали автори [12-14], а найповніші дані про неї містяться в роботі [15]. В цій системі утворюються чотири сполуки, але існування  $\text{LiAl}_3$ , яка є метастабільною на діаграмі стану не виявлено. Кристалографічні характеристики сполук подано в таблиці 1.1. Діаграму стану системи зображено на рисунку 1.1. Сполуки  $\text{Li}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  мають вузькі області гомогенності, а для фази LiAl максимальна область гомогенності простягається від 46 до 53 ат.% Li. Максимальна розчинність Al в Li становить 11.8 ат.% при 600 °C.

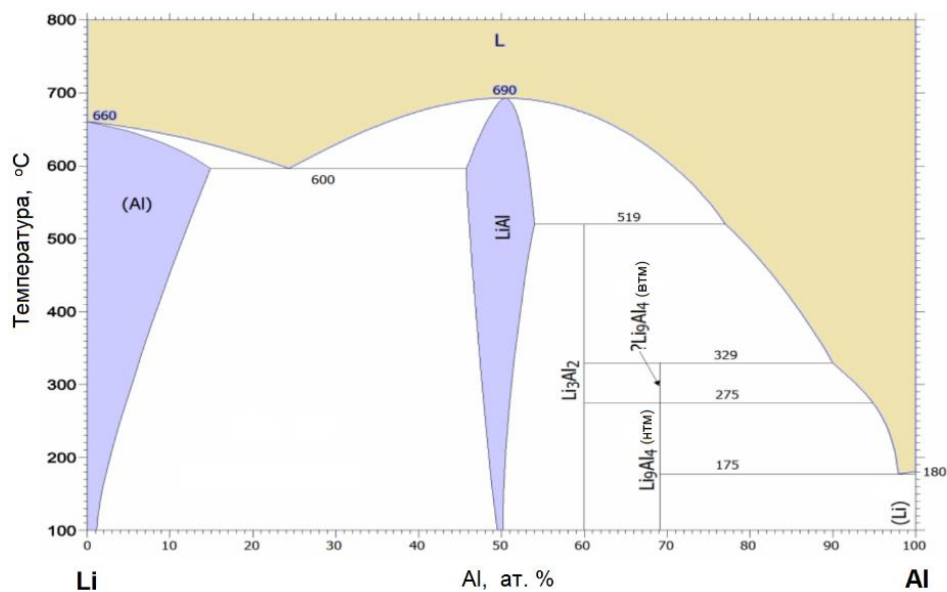


Рис. 1.1. Діаграма стану системи Li-Al

Таблиця 1.1.

Кристалографічні характеристики сполук системи Li-Al

| Сполука                  | Стр. тип                 | Пр. гр.      | Символ<br>Пірсона | Періоди ґратки, нм |          |          | Літера<br>-тура |
|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------------|--------------------|----------|----------|-----------------|
|                          |                          |              |                   | <i>a</i>           | <i>b</i> | <i>c</i> |                 |
| LiAl                     | NaTl                     | <i>Fd-3m</i> | <i>cF16</i>       | 0.6377             | -        | -        | 16              |
| $\text{Li}_3\text{Al}_2$ | $\text{Li}_3\text{Al}_2$ | <i>R-3m</i>  | <i>hR15</i>       | 0.4508             | -        | 1.4259   | 16              |
| $\text{Li}_9\text{Al}_4$ | $\text{Li}_9\text{Al}_4$ | <i>C2/m</i>  | <i>mS26</i>       | 1.89352            | 0.44988  | 0.54288  | 16              |
| $\text{LiAl}_3$          | $\text{AuCu}_3$          | <i>Pm-3m</i> | <i>cP4</i>        | 0.401              |          |          | 16              |

### 1.1.2 Система Li-Mg

Узагальнена діаграма стану системи Mg-Li за даними авторів [17] показано на рис. 1.2, В цій системі утворюються твердий розчин Li у Mg з максимальною розчинністю до 17 ат.% Li при 588 °C та твердого розчину Mg у Li з максимальною розчинністю до 75.5 ат.% Mg при 588 °C. Згідно роботи [18] в системі утворюється також метастабільна фаза  $\text{Li}_3\text{Mg}_5$  із тетрагональною структурою ( $I4/m$ ,  $a = 0.685$ ,  $c = 0.970$  нм).

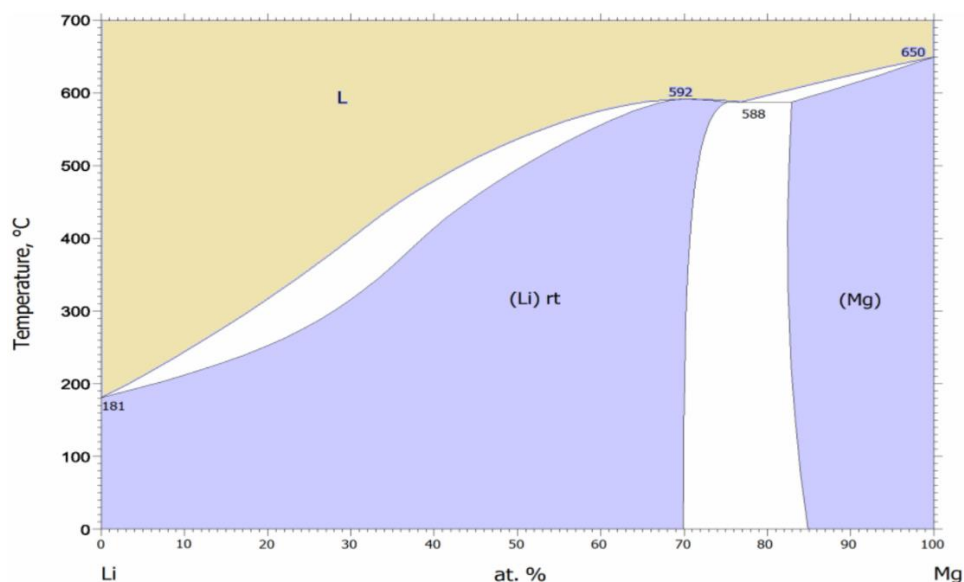


Рис. 1.2 Діаграма стану системи Li-Mg

### 1.1.3 Система Mg-Al

Фазова діаграма Mg-Al зображена на рисунку 1.3 узагальнена за даними робіт [19-21]. В таблиці 1.2 приведені кристалографічні характеристики сполук, які утворюються в цій системі. В системі утворюється три бінарні фази  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_{23}\text{Al}_{30}$  і  $\text{Mg}_{28}\text{Al}_{45}$ . Сполука  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  утворюється з розплаву при температурі 460 °C і має область гомогенності максимальна ширина якої складає 10 ат.% при температурі 450 °C. Сполука  $\text{Mg}_{23}\text{Al}_{30}$  утворюється при 370 °C за перитектоїдною реакцією і при 320 °C ця фаза розкладається евтектоїдно. Фаза  $\text{Mg}_{28}\text{Al}_{45}$  з незначною областю гомогенності утворюється при 450 °C за перитектичною реакцією  $\text{L} + (\text{Al}) \leftrightarrow \text{Mg}_{28}\text{Al}_{45}$

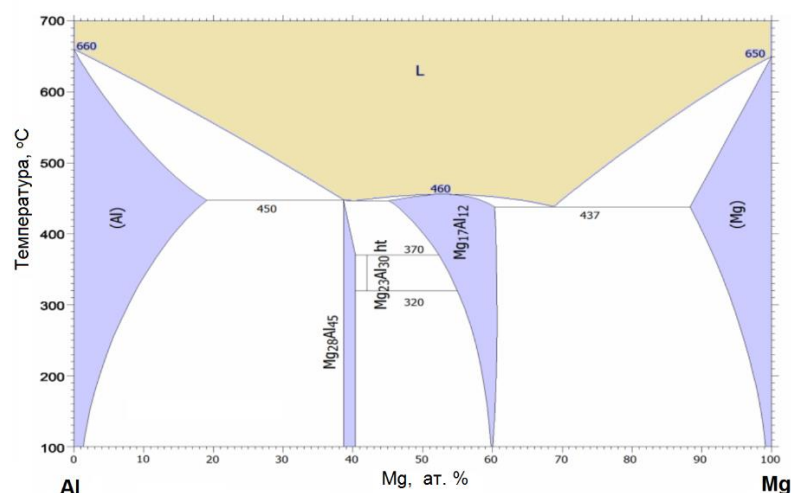


Рис. 1.3. Діаграма стану Al-Mg

Таблиця 1.2.

Кристалографічні характеристики сполук системи Mg-Al

| Сполука                           | Стр. тип                          | Пр. гр.                   | Символ<br>Пірсона | Періоди ґратки, нм |          |          | Літера<br>-тура |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------|----------|----------|-----------------|
|                                   |                                   |                           |                   | <i>a</i>           | <i>b</i> | <i>c</i> |                 |
| MgAl <sub>2</sub>                 | HfGa <sub>2</sub>                 | <i>I4<sub>1</sub>/amd</i> | <i>tI24</i>       | 0.4132             | -        | 2.6602   | 16              |
| Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> | Mg <sub>17</sub> Al <sub>12</sub> | <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i> | <i>hP12</i>       | 0.573              | -        | 0.954    | 16              |
| Mg <sub>23</sub> Al <sub>30</sub> | Mg <sub>23</sub> Al <sub>30</sub> | <i>R-3m</i>               | <i>hR159</i>      | 1.28254            | -        | 2.17478  | 16              |
| Mg <sub>28</sub> Al <sub>45</sub> | Mg <sub>28</sub> Al <sub>45</sub> | <i>Fd-3m</i>              | <i>cF1832</i>     | 2.8239             | -        | -        | 16              |

## 1.2 Споріднені потрійні системи

Серед споріднених систем діаграма фазових рівноваг повністю досліджена для системи Li-Mg-Si і описана в роботі [22]. В цій системі на розрізі Mg<sub>2</sub>Si – Li<sub>21</sub>Si<sub>5</sub> утворюється ряд проміжних фаз які мають унікальні воденьсорбційні властивості. У сплавах Li-Mg-Si значне збільшення поглиненого водню з 6.0 ваг. % H<sub>2</sub> до 8.8% ваг. % H<sub>2</sub> спостерігається зі збільшенням вмісту літію з 8.3 ваг.% H<sub>2</sub> до 37.6 ваг.% H<sub>2</sub>. Максимальне поглинання водню до 8.8 ваг.% H<sub>2</sub> спостерігається для сплаву Li<sub>70</sub>Mg<sub>10</sub>Si<sub>20</sub> (τ<sub>2</sub> фаза), що вище, ніж для більшості відомих оборотних гідридів металів, таких як рідкісноземельні, титану, цирконію та сплавів магнію.

## **2 Методика експериментального дослідження**

### **2.1 Виготовлення та термічна обробка сплавів**

Для виготовлення сплавів використовувались метали наступної чистоти: Al-0.9999, Li-0.982, Mg-0.999 масових часток основного компоненту Зразки виготовляли шляхом сплавлення шихти, яка складалася із наважок чистих компонентів (точність зважування до 0.01 г), в індукційній печі у танталовому контейнері в атмосфері очищеного аргону.

Контроль маси сплавів проводили шляхом порівняння маси шихти з масою сплаву. При втратах в процесі плавки менших 0,03 масової частки сплаву склад зразку приймали рівним складу шихти. Сплави зберігались під шаром індиферентного масла, попередньо очищеного та зневодненого.

Гомогенізуючий відпал проводили при температурі 200 °C протягом 500 годин. Сплави, поміщені в танталові контейнери, запаювались у кварцові ампули з попередньою евакуацією повітря. Відпал проводили у муфельній печі типу МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю  $\pm 5$  °C. Відпалені сплави гартували у холодній воді, не розбиваючи ампули. Контроль гомогенності і рівноважності зразків здійснювали рентгенографічно.

### **2.2 Рентгенівські методи аналізу**

Основним методом дослідження був рентгенівський аналіз – метод вивчення внутрішньої будови твердих тіл з допомогою рентгенівського випромінювання. Цей метод дає можливість не тільки встановити наявність тих чи інших фаз, але і визначити їх кристалічну структуру.

Рентгенівський фазовий аналіз використовувався для встановлення фазових рівноваг. Аналіз проводили за дифрактограмами, знятими на дифрактометрах URD-6 (випромінюванням  $\text{CuK}_\alpha$ ), STOE STADI P (випромінюванням  $\text{CuK}_\alpha$ ) шляхом порівняння їх з теоретичними дифрактограммами для чистих компонентів і бінарних та деяких тернарних сполук.

Для вивчення і уточнення кристалічної структури сполук за методом порошку аналіз проводився за дифрактограмами, одержаними в кроковому режимі зйомки. За порошковими даними проводилося уточнення координат атомів та ізотропних температурних поправок. Оцінка достовірності вибраної моделі перевірялась згідно значення R-фактора :

$$R = \frac{\sum |I_{\text{спост.}}(hkl) - I_{\text{розн.}}(hkl)|}{\sum I_{\text{спост.}}(hkl)},$$

де  $I_{\text{спост.}}(hkl)$  – спостережувані інтенсивності;

$I_{\text{розн.}}$  – розраховані інтенсивності.

Структура вважалась правильно визначеною при значенні  $R \leq 0.15$ . Всі розрахунки, пов'язані з розшифровкою і уточненням структур сполук проводились за методом Рітвельда (програма FullProf) [23].

### 2.3 Скануюча електронна мікроскопія

Мікроструктурне дослідження сплавів проведене за допомогою скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) з рентгенівським мікроаналізатором (електронний мікроскоп TESCAN з мікроаналізаторами WDS/EDX). Об'ємна локальність методу складає 0.1-0.3 мкм<sup>3</sup>, абсолютна локальна чутливість – 10<sup>-12</sup>-10<sup>-15</sup> г, точність визначення – 0.025-0.030 ат. %.

### 2.4 Термічний аналіз

Для встановлення температури можливих фазових перетворень використовувався метод диференційного термічного аналізу (DTA), та диференційної скануючої калориметрії (DSC). Для виконання експерименту використовувалась система “DTA Netzsch 404S”. Помір температури здійснювали за допомогою Pt–Pt/Rh термопар. DTA–поміри проводилися в режимі нагрівання/охолодження з швидкістю 10 °С/хв. Похибка вимірювання становить ±5 °С. Теплові ефекти на кривих нагрівання/охолодження добре узгоджувались між собою. Після DTA всі зразки досліджувалися рентгенографічно та металографічно.

## **2.5 Газове гідрування сплавів**

Вимірювання абсорбції та десорбції водню сплавами були проведені з використанням апаратури IMI-COR (Hiden Isochema, Англія) з манометричним аналізатором, який дозволяє використовувати метод Сівертса до тисків до 200 бар в діапазоні температур від 25 °C до 500 °C.

## **2.6 Електрохімічні дослідження сплавів**

Електрохімічні дослідження сплавів проводилося з метою створення на їх основі нових гідрогенсорбційних матеріалів, а також високоенергоємних електродних матеріалів для металогідридних та літій-іонних акумуляторів.

Всі електрохімічні вимірювання були проведені за допомогою електрохімічної станції CH Instruments (США). Дослідження ефективності електрохімічного гідрування проводились в прототипах Swagelok (США), які складаються з композитного аноду, що містить 0.2 г сплаву змішаного із 15 % за вагою вугільного порошку. У якості катоду був використаний електрод на основі  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Між електродами знаходився сепаратор замочений 6М розчином КОН у якості електроліта.

## **2.7 Полуменева фотометрія**

Літій неможливо визначити за допомогою рентгенівських спектральних мікроаналізаторів, тому його вміст у сплавах визначали за допомогою полуменевої фотометрії (Carl Zeiss модель Flapho-4 полуменевий фотометр, Німеччина). Для експериментального визначення вмісту літію сплав масою до 150 мг попередньо розчиняли в 20 мл 1М HCl, а потім виготовлений розчин досліджували за допомогою полуменевого фотометру Flapho-4 із інтерференційним фільтром (671 нм). Виміряне значення вмісту літію у виготовленому розчині було в одиницях мг/л, і тому ми здійснювали перерахунок у атомні відсотки.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

#### 3.1 Дослідження потрійної системи Mg–Li–Al

Для дослідження багатих магнієм сплавів потрійної системи Mg–Li–Al при 200°C виготовлені та досліджено 18 сплавів. На основі фазового аналізу багатих магнієм Mg–Li–Al сплавів, відпалених при 200°C, побудовано ізотермічний перетин частини діаграми стану системи (рис. 3.1). Було виявлено існування областей двох протяжних твердих розчинів  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  та  $\text{Mg}_{17-x}\text{Li}_{x+y}\text{Al}_{12-y}$ . Дифрактограми та мікрофотографії скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) для деяких сплавів обох твердих розчинів представлені на рис. 3.2 а,б. Область гомогенності твердого розчину  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  простягається до складу  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ , що певною мірою співпадає з літературними даними, згідно з якими максимальна розчинність Li та Al в твердому розчині  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  описується складом  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{16}\text{Al}_8$  [24, 25].

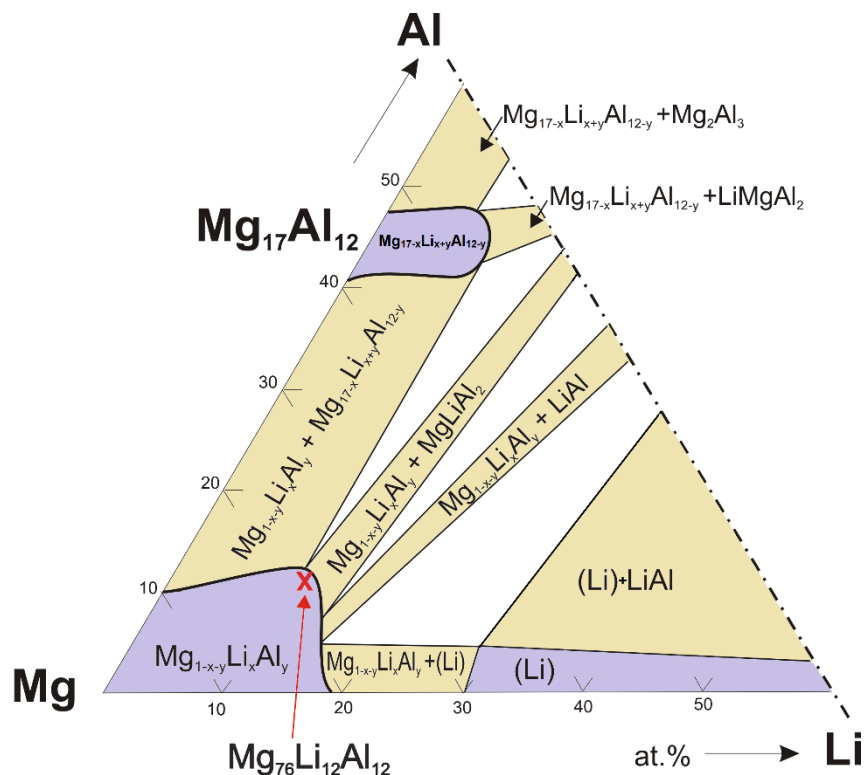


Рис. 3.1 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи Mg–Li–Al при 200 С в області багатій магнієм.

Кристалічна структура твердого розчину  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  ( $0 < x, y < 12$ ) в області гомогенності – гексагональна щільна упаковка (*hcp*). Розмір елементарної комірки зменшується при заміщенні атомів магнію літієм та алюмінієм (рис.3.3а-в), наприклад, для зразків з перерізу Mg -  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  об'єм елементарної комірки зменшується з  $V=46.484(3) \text{ \AA}^3$  до  $V=43.882(2) \text{ \AA}^3$ .

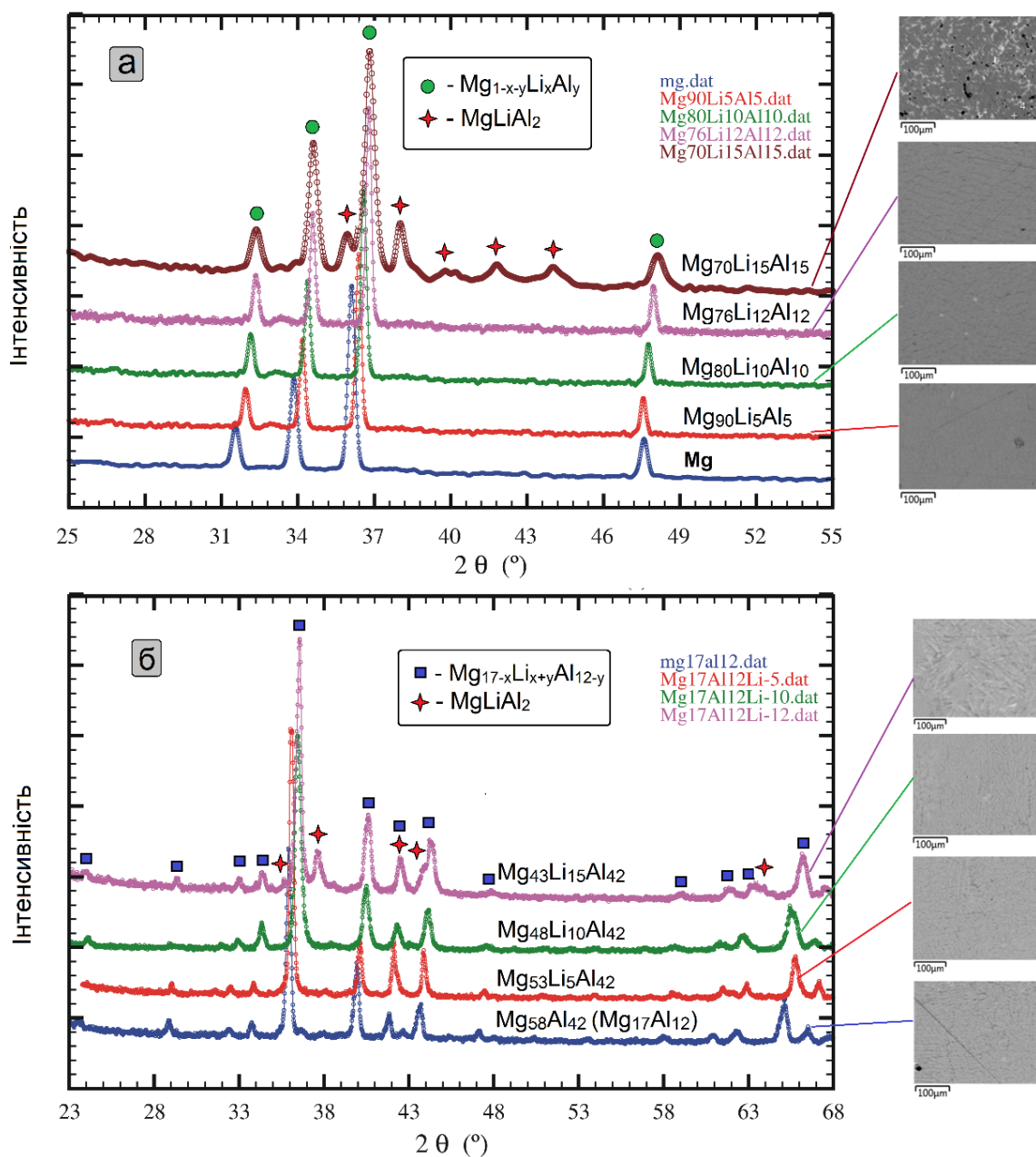


Рис. 3.2 – Дифрактограми та мікрофотографії СЕМ для деяких сплавів з твердих розчинів  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  та  $\text{Mg}_{17-x}\text{Li}_{x+y}\text{Al}_{12-y}$

Це відносне зменшення об'єму ( $\Delta V / V(\text{Mg})$ ) майже на 5% добре співпадає з відносним зменшенням атомного радіусу літію в порівнянні з

магнієм ( $\Delta r / r_{\text{Mg}} = 5\%$ ) та відносним зменшенням атомного радіусу алюмінію порівняно з магнієм ( $\Delta r / r_{\text{Mg}} = 10\%$ ). Синтезований сплав номінального складу  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  має дійсний склад  $\text{Mg}_{77.1(2)}\text{Li}_{12.3(3)}\text{Al}_{10.6(2)}$ , який визначали з використанням рентгеноспектрального мікропробного аналізу (РСМА) та полуменевої фотометрії (ПФ). Співвідношення Mg та Al у сплаві визначали з даних РСМА, а вміст Li отримували з даних полуменевої фотометрії. Різниця в складі становить менше, ніж 1,4 %, що є незначним відхиленням для інтерметалідів. У сплавах  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  при  $x, y > 0.12$  починають з'являтися зерна іншої фази, наприклад твердого розчину на основі бінарної сполуки  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ . Максимальна розчинність літію в цій бінарній фазі досягає 10 ат.%. Параметр решітки  $\text{Mg}_{17-x}\text{Li}_{x+y}\text{Al}_{12-y}$  зменшується з додаванням Li (рис.3.3г). Твердий розчин  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  знаходиться в рівновазі з тернарною фазою  $\text{MgLiAl}_2$ , яка має гігантську кубічну кристалічну структуру ( $a = 20.20 \text{ \AA}$ ) [26].

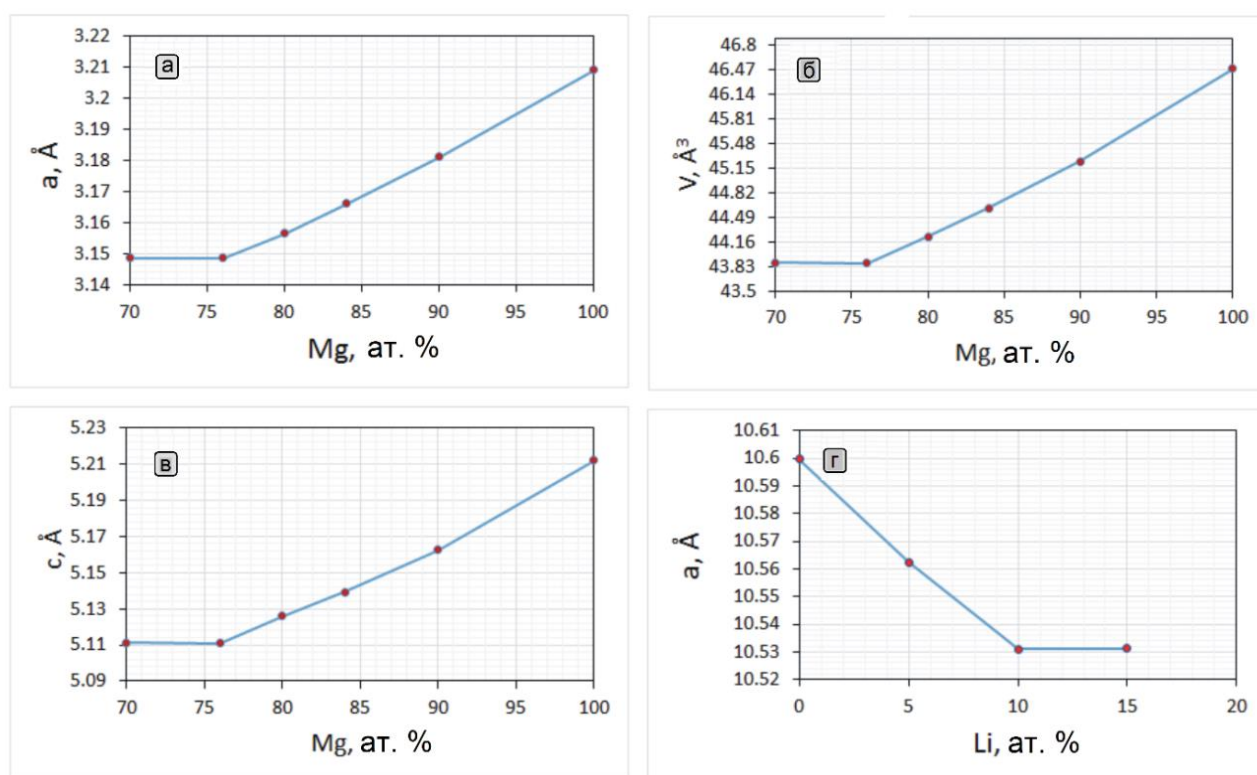


Рис. 3.3 – Зміни розмірів елементарних комірок для твердих розчинів  $\text{Mg}_{100-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  (а-в) та  $\text{Mg}_{17-x}\text{Li}_{x+y}\text{Al}_{12-y}$  (г).

## 3.2 Гідрування сплавів Mg–Li–Al

### 3.2.1 Газове гідрування $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$

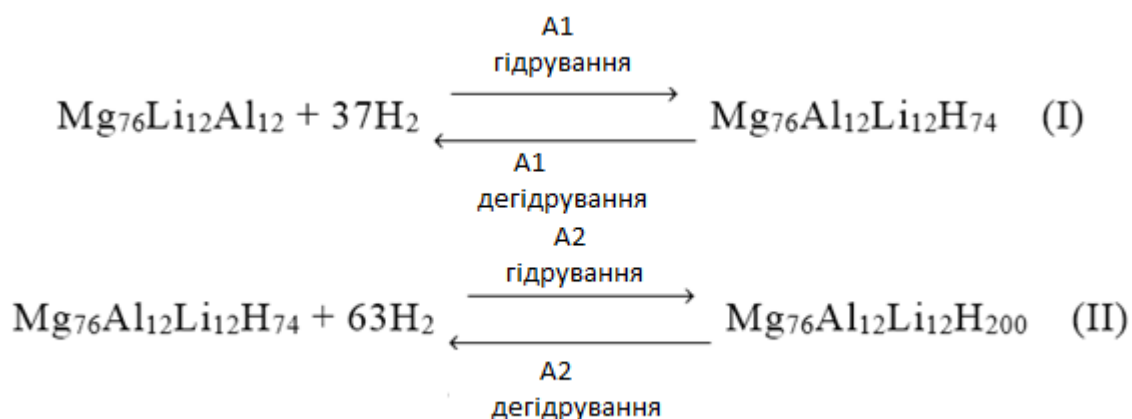
Кількість поглинутого водню визначали із залежностей тиск-склад-температура (P-C-T). Розчинність водню в інтерметалідах пропорційна квадратному корінню парціального тиску газу в термодинамічній рівновазі і описується відповідно до закону Сіверца. PC-ізотерми абсорбції/десорбції водню для сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  вимірювали в інтервалі температур від 350 °C до 450 °C, а тиск водню був в межах від 0,01 до 60 бар (рис. 3.4а-с). Під час взаємодії сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  з воднем спостерігалось формування двох гідридних фаз. Перша гідридна фаза утворюється шляхом включення атомів водню у структуру вихідної гексагональної фази (*hcp*). Плато рівноважного тиску  $P_{eq} \approx 10.5$  бар (при 350 °C),  $P_{eq} \approx 19.9$  бар (при 400 °C) та  $P_{eq} \approx 46.7$  бар (при 450 °C) для всіх кривих поглинання (синій колір) відповідає формуванню гексагональної фази твердого розчину  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  ( $0 < x < 74$ ) та позначено як A1 (рис.3.4а-с). Рівноважне плато має протяжність до 3.2% (при 350 °C), до 3.0 ваг.% (при 400 °C) і до 1.7 ваг.% (при 450 °C) ємності водню, що вказує на зменшення розчинності водню в гексагональній фазі при підвищенні температури.

Друге плато, довжина якого зростає з температурою, відповідає утворенню ромбічної гідридної фази  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_x$  ( $74 < x < 200$ ). Ці плато позначені на рис. 3.4а-с як A2.

Формування твердого розчину з максимальною гідрогенсорбційною ємністю 3.2% (при 350 °C) підтверджено рентгеноструктурним аналізом, який показує, що обидва, як литий сплав  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  (Рис.3.5а), так і гідрований при 350 °C  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  до  $x = 74$  (Рис.3.5б) мають гексагональну структуру, а зсув дифракційних рефлексів свідчить про збільшення об'єму елементарної комірки гідрованої фази з  $V = 43.879 \text{ \AA}^3$  (для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ ,  $a = 3.1485 \text{ \AA}$  та  $c = 5.1111 \text{ \AA}$ ) до  $V = 46.815 \text{ \AA}^3$  (для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{74}$ ,  $a = 3.2173 \text{ \AA}$  та  $c = 5.2224 \text{ \AA}$ ). Зразки  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  після гідрування до  $x = 200$  при 350 °C (рис.3.5в) містять тільки ромбічну гідридну

фазу. На Рис.3.7г показані дифрактограми гідрованих сплавів при температурах 350 °С, 400 °С та 450 °С, для яких ємність водню відповідає величині Н/М кінця протяжності плато *A1* та *A2*. Це переконливо підтверджує, що на першій стадії гідрування (стадія *A1*) структура є гексагонально щільною упаковкою (*hcr*), а подальше гідрування (стадія *A2*) супроводжується перетворенням *hcr* в ромбічну структуру.

Подальше гідрування, коли вміст водню збільшується ( $x > 74$ ), призводить до розкладу гексагонального твердого розчину та утворення ромбічної металгідридної фази  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{200}$ . Ці процеси гідрування  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  можуть бути описані такими загальними реакціями:



Під час гідрування сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  при температурі 450 °С фаза гексагонального твердого розчину  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  утворюється лише до вмісту водню 1.7 ваг.% (рівноважний тиск  $P_{eq} \approx 46,7$  бар). Для другого плато  $P_{eq} \approx 51,0$  бар і це плато рівноважного тиску відповідає формуванню гідридної ромбічної фази  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  ( $74 < x < 200$ ), а ємність водню досягає 8.2 ваг.%, що відповідає формулі гідриду  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{200}$ .

Важливо зазначити, що гексагональна гідридна фаза  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{74}$  не повністю трансформується в ромбічну фазу  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{200}$  під час гідрування, і тому кінцевий матеріал містить суміш цих двох гідридних фаз.

*РС*-ізотерми десорбції водню для гідрованого сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ , виміряного при температурах 350, 400 і 450 °С, наведено на Рис. 3.4а-в (червоний колір). Отримані ізотерми за формою не характерні для систем

метал-водень.

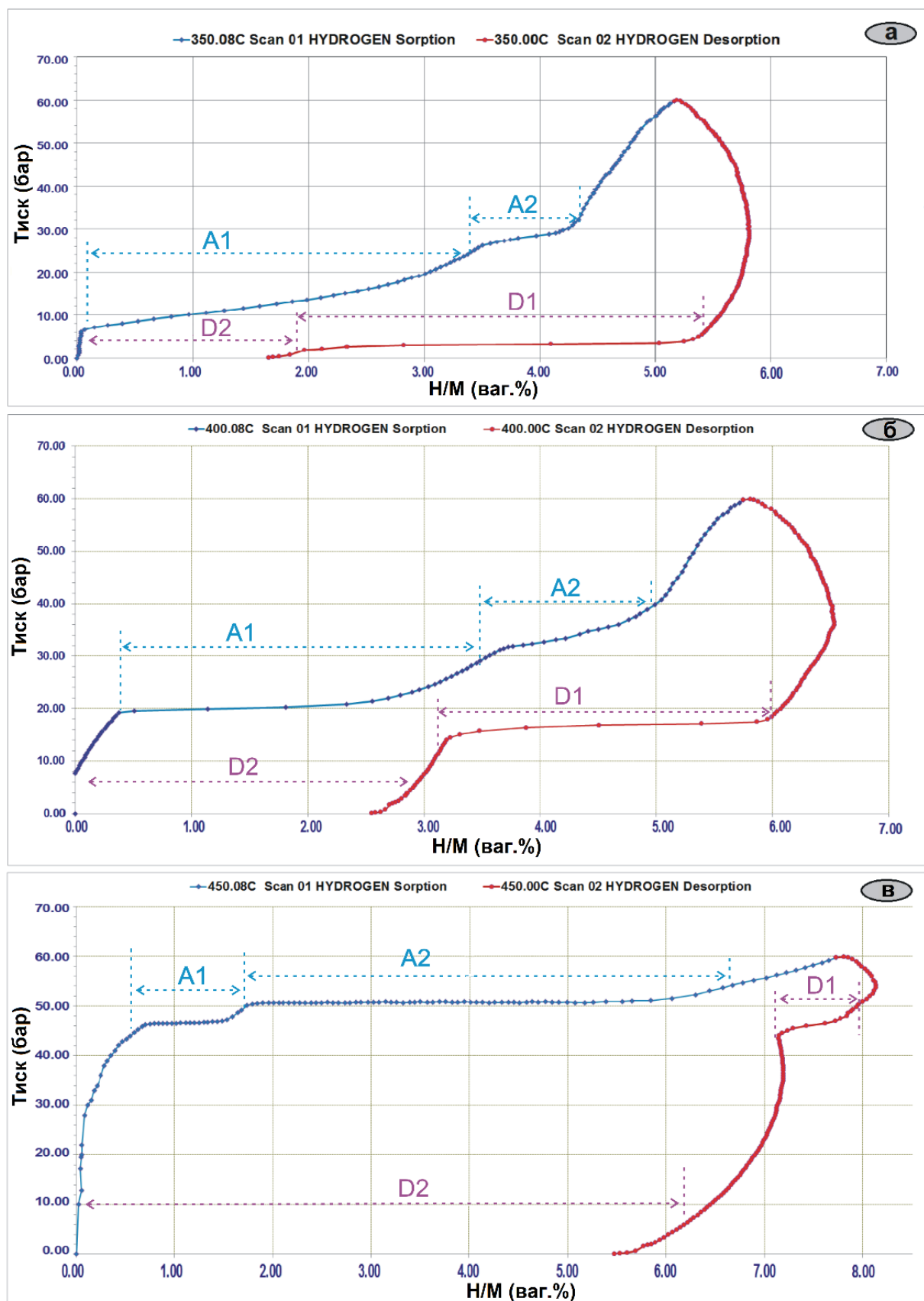


Рис. 3.4. Ізотерми абсорбції/десорбції водню для сплаву  $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}$ .

Основна відмінність полягає у відсутності плато на ділянках  $D2$  (Рис. 3.4а-в) при значеннях менше 2% (для кривої при 350 °C), 3% (для кривої при 400 °C) та 7 ваг % (для кривої при 450 °C), що зазвичай відображає наявність стабільної металгідридної фази в досліджуваному матеріалі. Слід зазначити, що на початку процесів десорбції для всіх трьох температур видно плато першої стадії десорбції (позначене як  $D1$ ) при  $P_{eq} \approx 4.5$  бар (при 350 °C),  $P_{eq} \approx 16.8$  бар (при 400 °C) ) і  $P_{eq} \approx 45.6$  бар (при 450 °C), які відповідають десорбції водню з гексагонального твердого розчину  $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}H_x$ . Важливо зазначити, що підвищення температури десорбції від 350 до 450 °C призводить до збільшення рівноважного тиску і зменшує протяжність плато, що свідчить про зменшення оборотної ємності водню. Графік залежності  $\ln P_{eq}$  від  $1000/T$  для трьох температур представлений на рис. 3.6. Рівноважний тиск водню використовувався для розрахунку ентальпії розкладання гідридів на основі рівняння ізотерми адсорбції Вант Гоффа. Ентальпія десорбції водню з гідрованого сплаву  $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}H_x$  становить  $|\Delta H| = 86,82$  кДж/(моль  $H_2$ ), і вона вища ентальпії десорбції водню з чистого  $MgH_2$  ( $|\Delta H| = 76$  кДж/(моль  $H_2$ ) [25]), але майже вдвічі менше, ніж ентальпія десорбції водню з чистого  $LiH$  (190 кДж/(моль  $H_2$ ) [26]). Це відображає міцність метал-водневого зв'язку в гідриді  $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}H_x$ .

Ентальпія десорбції водню, визначена нами для  $Mg_{76}Li_{12}Al_{12}H_x$ , дуже добре співвідноситься з даними відомого літій-магнійгідриду  $Li_{70}Mg_{10}Si_{20}H_x$   $|\Delta H| = 99,0$  кДж/(моль  $H_2$ ) [27]. Цей магній гідрид одержується внаслідок гідрування тернарної фази  $\tau_2$ , яка утворюється в системі Li–Mg–Si. Для інших сплавів цієї системи відомо, що зі збільшенням вмісту літію з 30 ат.% до 70 ат.% , кількість поглинутого водню зростає із 6 до 8.8 ваг.%.

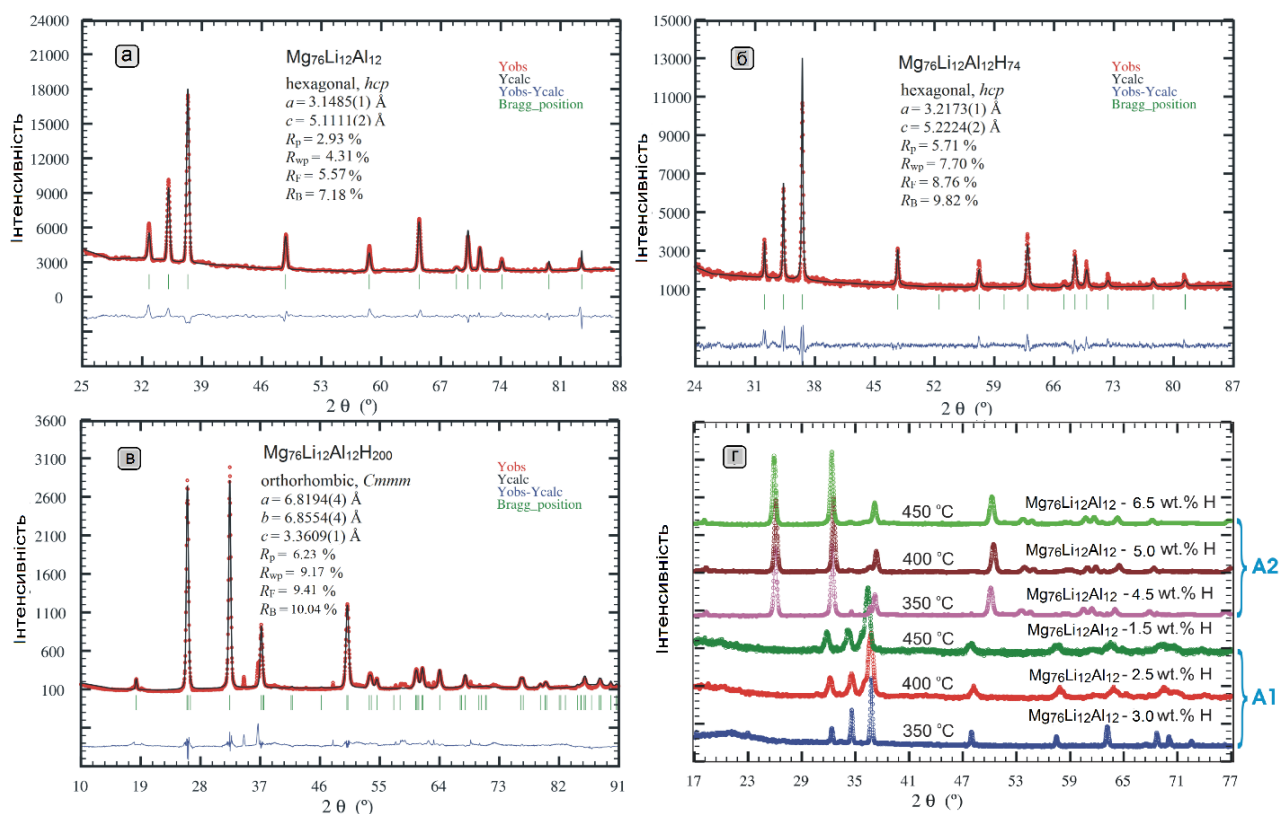


Рис. 3.5. Спостережена, розрахована та різницева (нижня лінія) дифрактограми для сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  перед (а), після гідрування при  $350^\circ\text{C}$  до складу  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{74}$  (б) та  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_{200}$  (в). Дифрактограми гідрованих сплавів при температурах  $350^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  та  $450^\circ\text{C}$ , для яких ємність водню Н/М відповідає кінцевим значенням протяжності плато *A1* та *A2* (г).

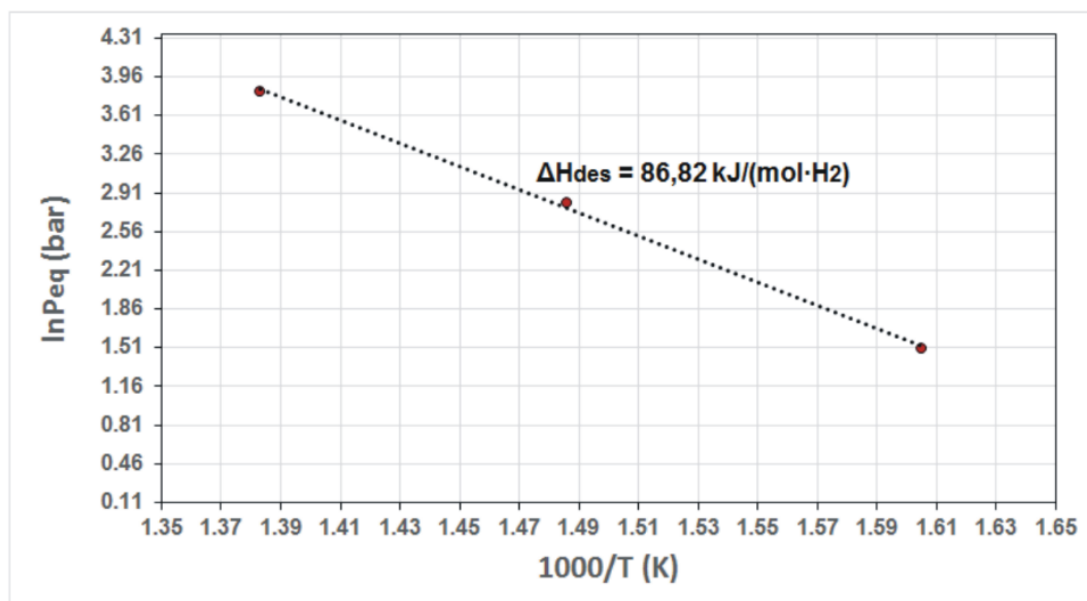
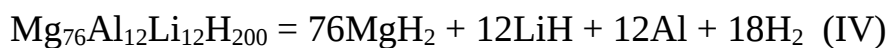
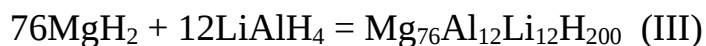


Рис.3.6. Рівняння ізотерми Вант-Гоффа для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  ( $0 < x < 74$ ) (реакція I).

### 3.2.2 Термічний синтез гідриду

Криві диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) для термічно синтезованих гідридів  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  і  $\text{MgH}_2$  показують зниження температури десорбції почетвірного гідриду у порівнянні з магній гідридом (рис. 3.7а). Перший більший пік десорбції водню який пов'язаний із десорбцією водню з  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  спостерігається при більш низькій температурі (410 °C). Менший пік десорбції водню спостерігається при тій же температурі, що і пік десорбції водню з бінарного гідриду  $\text{MgH}_2$  (440 °C). Поява другого піку вказує на те, що додатково до процесу десорбції при цій температурі є процес розкладання багатокомпонентного гідриду з утворенням бінарного гідриду. Утворення почетвірного гідриду і його розклад можна записати, відповідно, як:



Розклад почетвірної гідридної фази було підтверджено також за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгеноспектральним мікропробним аналізом (СЕМ/РСМА) зразка, спеченого при 250 °C (рис. 3.7б) і після ДСК (рис. 3.7в), де зразок нагрівали до 500 °C. Додатково до основної фази з'являється фаза алюмінію (світло-сіра) після вимірювання ДСК.

Рентгенівські дані (Рис. 3.8а) вказують на утворення гідридної фази (реакція III) із кристалічною структурою такою ж, як і при газовому гідруванню (стадія A2) і яка є подібною з тетрагональною структурою  $\text{MgH}_2$  [28]. На порошковій дифрактограмі жодних дифракційних рефлексів, відповідних гексагональній фазі, не спостерігається. Порошкова дифрактограма після розкладання гідридної фази представлена на Рис. 3.8б, яка демонструє вказаний механізм розкладу гідриду, згідно реакції IV.

Подібні  $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$  композити були приготовані іншим способом, зокрема, шляхом механічного помолу і були описані в [28]. Поліпшення умов зберігання водню у  $\text{MgH}_2\text{-LiAlH}_4$  композиті і сплаві  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x$

спостерігалися при додаванні каталізаторів  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [29, 30] відповідно.

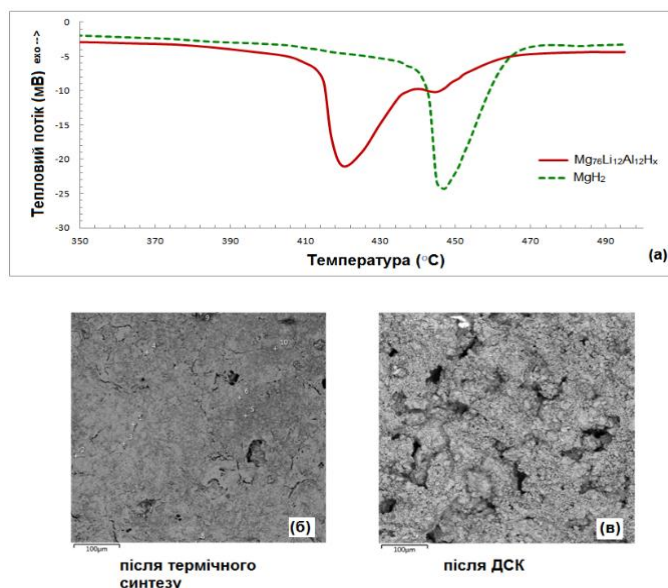


Рис. 3.7. ДСК криві для обох зразків  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  і  $\text{MgH}_2$  (а), вторинні електронні зображення (СЕМ) для сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  після спікання (б) і після ДСК (в).

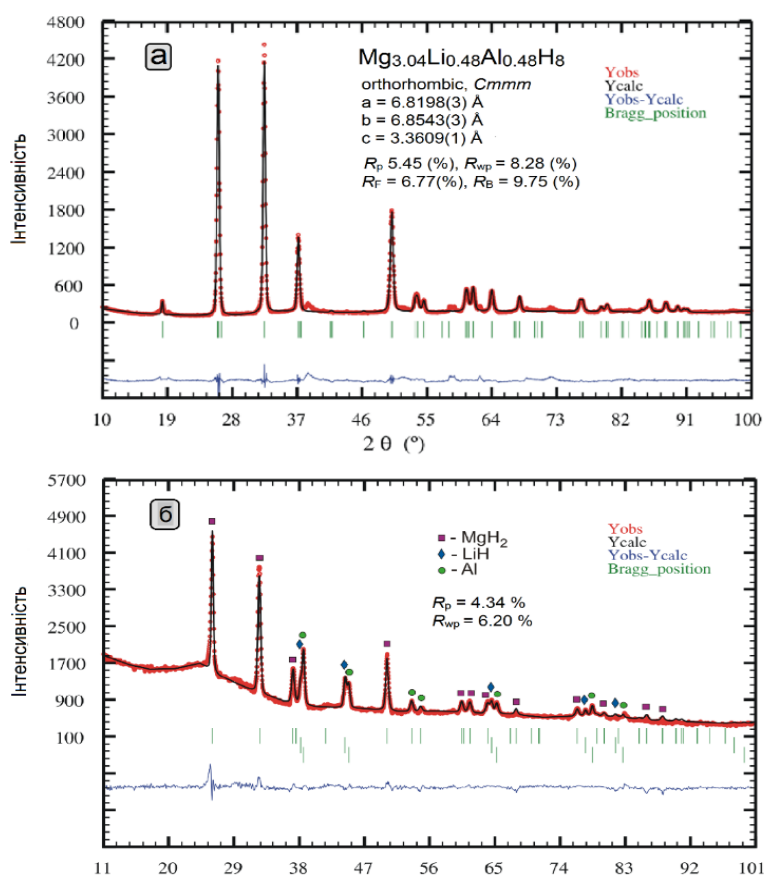
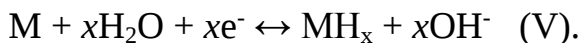


Рис. 3.8. Рентгенівські порошкові дифрактограми термічно синтезованого гідриду  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$  (а) та після його розкладу (б).

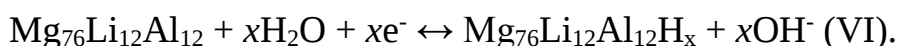
### 3.2.3 Електрохімічне гідрування фази $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$

Чистий металічний магній та сплав  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  майже не взаємодіють хімічно з водою та з розчином електроліту КОН при кімнатній температурі. Загальна електрохімічна реакція гідрування/дегідрування сплаву або магнієвого електроду (М) може бути представлена наступним чином:



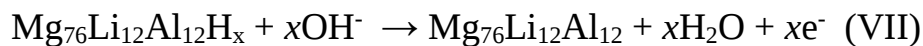
На рис. 3.9а показані гальваностатичні криві заряд/розряд (для 25 циклів) для електродів із металевого Mg та з сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  в 6М КОН, використовуючи значення зарядного струму ( $i_{\text{зар}} = 2 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ,  $t_{\text{зар}} = 900 \text{ с}$ ) та розряд ( $i_{\text{розр}} = 1 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ ). Як видно на рис.3.9а із зростанням кількості циклів, область плато для електроду із сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  збільшується, що означає, що час розрядки збільшується, і, таким чином, при циклічному процесі ємність електродів сплаву збільшується в порівнянні з металевим Mg-елекτροдом. Максимальна гідрогенсорбційна ємність цієї фази досягає 3.2 ваг.% H, що відповідає 865 мА·год/г і це майже втричі перевищує загальноприйняті АВ<sub>5</sub>-матеріали у комерційних NiMH батареях [31, 32]. Типова крива гальваностатичного розряду для електрода  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  із протиелекτροдом Hg/HgO представлена на Рис. 3.11б.

На рис.3.10а показані циклічні вольтамперограмні (ЦВА) криві для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  та магнієвого електродів в 6 М розчині КОН. У катодній ділянці вольтампелограми спостерігається розширений пік при потенціалі майже -0.6 В, що, ймовірно, пов'язано з адсорбцією атомів водню на поверхні електродів. Електрохімічну реакцію для електрода із сплаву можна записати наступним чином:



Збільшення площі цього піка для електрода  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  у порівнянні з магнієвим електродом свідчить про його більшу ємність. Всі потенціали адсорбційного піку зміщуються до більш позитивного значення з збільшенням числа циклів, і цей зсув, мабуть, пов'язаний з активацією

матеріалу. Пік, що спостерігається при -0.3 В в анодній ділянці, пов'язаний з десорбцією атомів водню з поверхні електродів відповідно до реакції:



Аналіз циклічних вольтамперограм (рис.3.10а) та криві потенціометричної поляризації (рис.3.10б) показує, що випробуваний сплав та Mg пасивуються у 6М розчині КОН, а їх діапазон пасивації простягається від -0.20 В до +0.60 В. Потенціал корозії ( $E_{\text{кор.}}$ ) для Mg-електрода дорівнює -0.40 В і зміщується до -0.45 В для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ . Густина корозійного струму ( $i_{\text{кор.}}$ ), визначена методом екстраполяції логарифмічних кривих Тафеля, дорівнює  $9.6 \cdot 10^{-5}$  та  $6.2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> для Mg та  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  електродів відповідно.

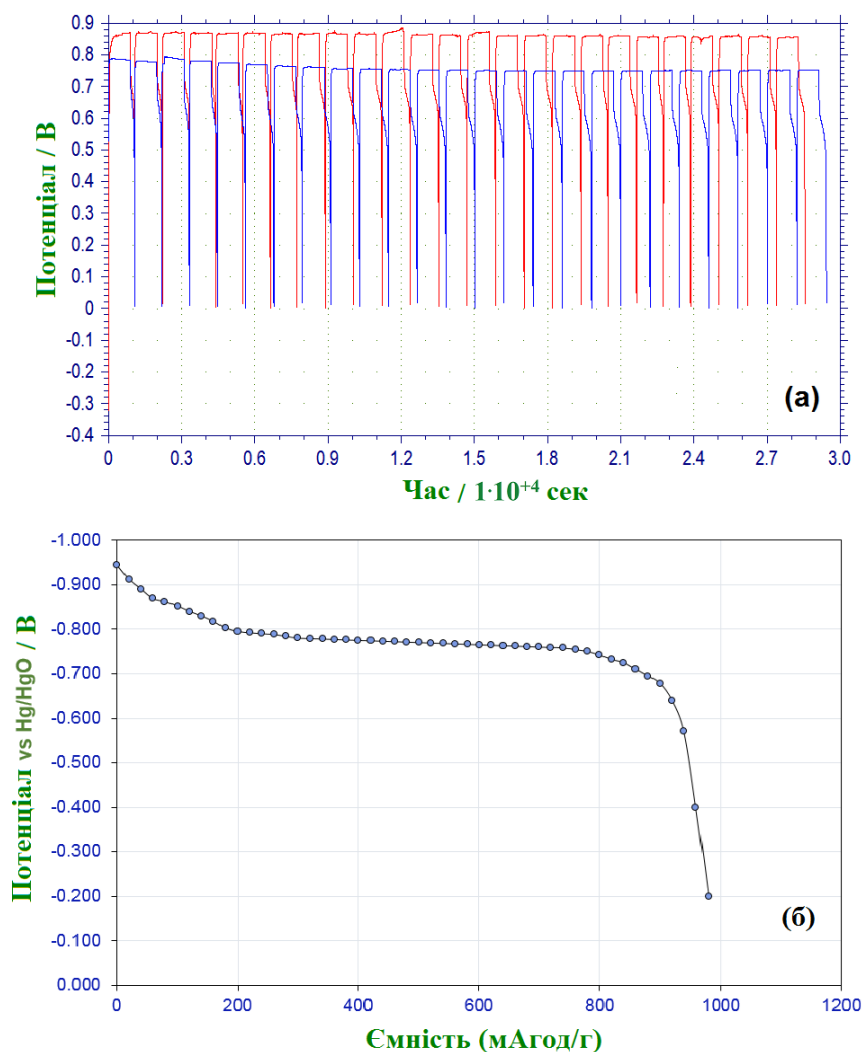


Рис. 3.9 Гальваноциклічні криві заряду/розряду (а), Перша розрядна крива відносно Hg/HgO при густині розрядного струму 30  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  для  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  (б).

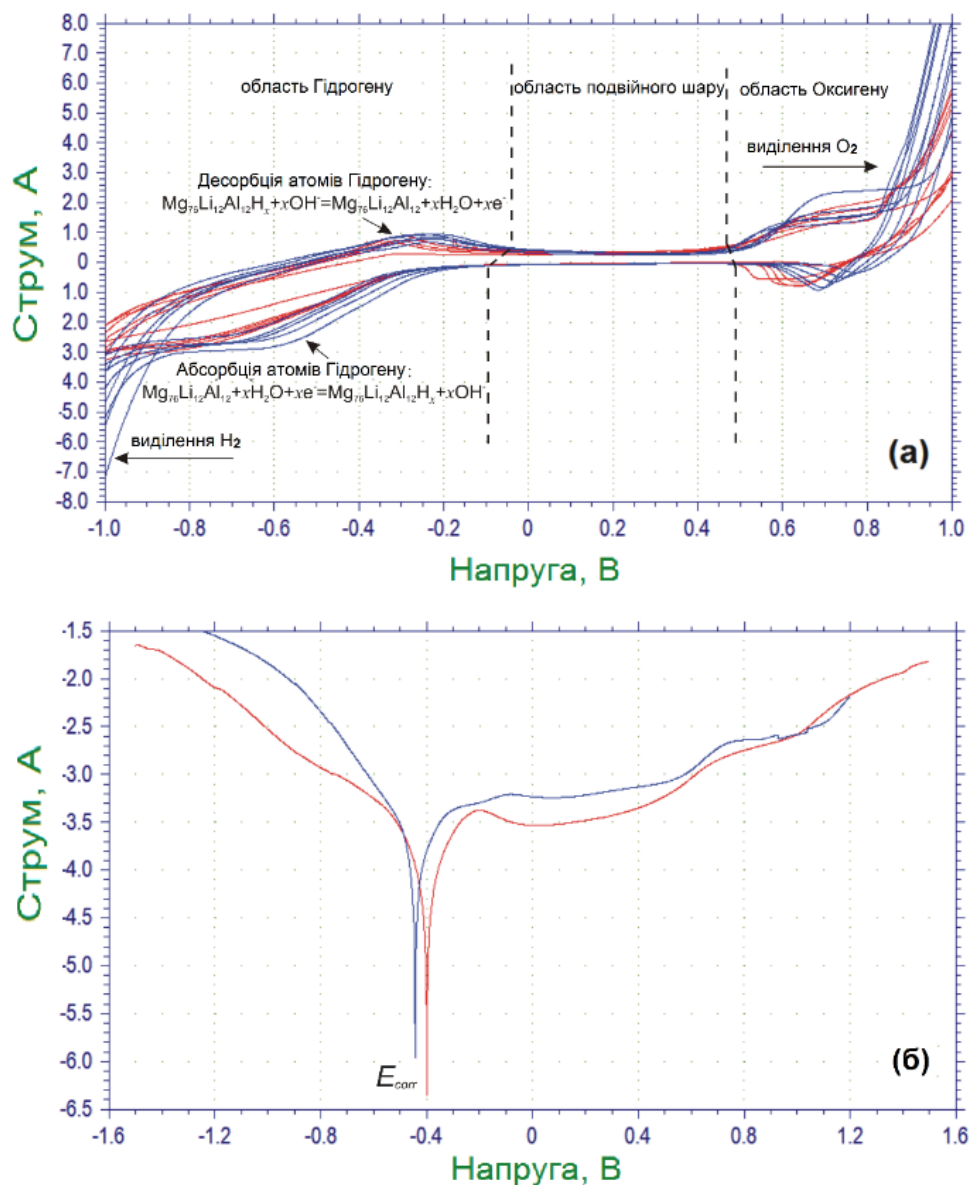


Рис. 3.10 ЦВА (а), потенціо-динамічні поляризаційні криві (б) електродів із Mg (синя) і сплаву Mg<sub>76</sub>Li<sub>12</sub>Al<sub>12</sub> (червона)

Відповідно до літературних даних відомо, що додавання невеликої кількості літію до магнієвих або алюмінієвих сплавів значно покращує їх корозійну стійкість завдяки ущільненню структури [33, 34]. Ми не спостерігали суттєвих змін у складі електродів під час тривалого циклювання, про що свідчать результати рентгенівської дифракції та електронного зондового мікроаналізу (РСМА). Оскільки РСМА не дає можливості визначати літій, його вміст визначається за допомогою полуменевої фотометрії. Відповідно до цих методів початковий склад

сплаву визначався як  $\text{Mg}_{76.8(1)}\text{Li}_{11.5(2)}\text{Al}_{11.7(1)}$ , а після 20 циклів електрохімічного гідрування сплав мав склад  $\text{Mg}_{76.7(1)}\text{Li}_{11.4(3)}\text{Al}_{11.9(1)}$ .

На рис.3.11а показані електрохімічні спектри імпедансу (EIS) електродів із Mg та  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ . Зменшення півкола свідчить про зменшення опору при перенесенні заряду ( $R_{ct}$ ). Як показано на рис.3.11б, діаметри півкол для електрода із сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  є меншими, ніж для Mg, що свідчить про полегшення реакції переносу заряду для електрода  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$ . Згідно з діаграмою Найіквіста для електрода  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  з еквівалентною схемою моделі вставкою (рис.3.11б), на величину півкола впливає опір перенесення заряду ( $R_{ct}$ ) та ємність подвійного електричного шару ( $C_{dl}$ ) на границі електрод-електроліт. Опір електроліту під час електрохімічної реакції характеризує величина  $R_e$ , яка практично однакова для обох електродів (1.24 Ом). Прямая лінія при вищих значеннях  $Z$  пов'язана з дифузійним імпедансом Варбурга ( $Z_w$ ). Допасована величина  $R_{ct}$ , отримана для електрода з тернарного сплаву, становила близько 12.91 Ом. Прямая лінія при низькій частоті являє собою дифузію водню в сплаві.

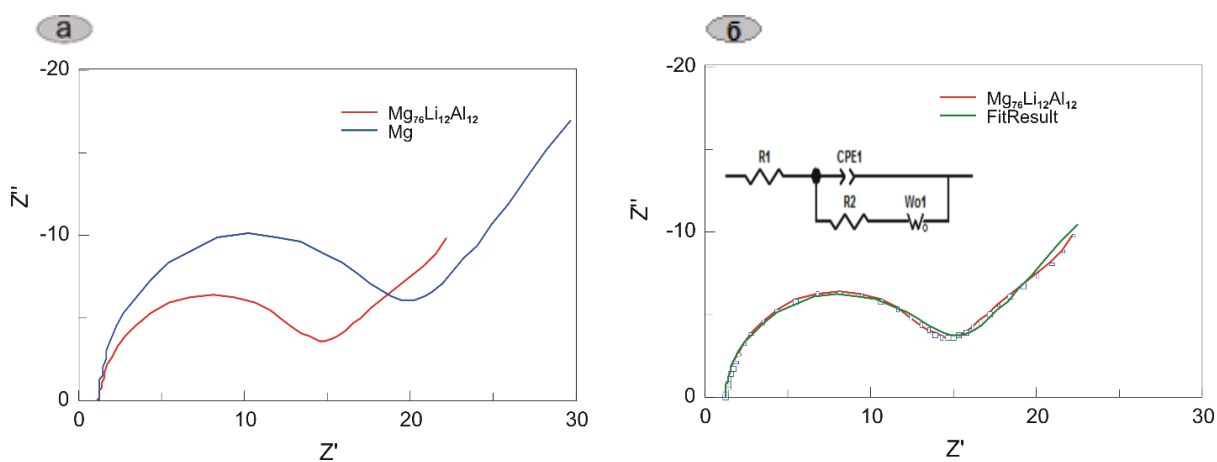


Рис. 3.11 Електрохімічна імпедансна спектроскопія електродів із Mg і сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  (а) та допасування результатів ЕІС до еквівалентної електричної схеми (вставка) для електрода  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  в 6 М розчині КОН (б).

Аналіз поверхні досліджених електродів СЕМ / ЕДС показує, що після початкових циклів електрохімічного гідрування/дегідрування розпо-

чинається роздрібнення матеріалів, але їх склад майже не змінюється (рис.3.12).

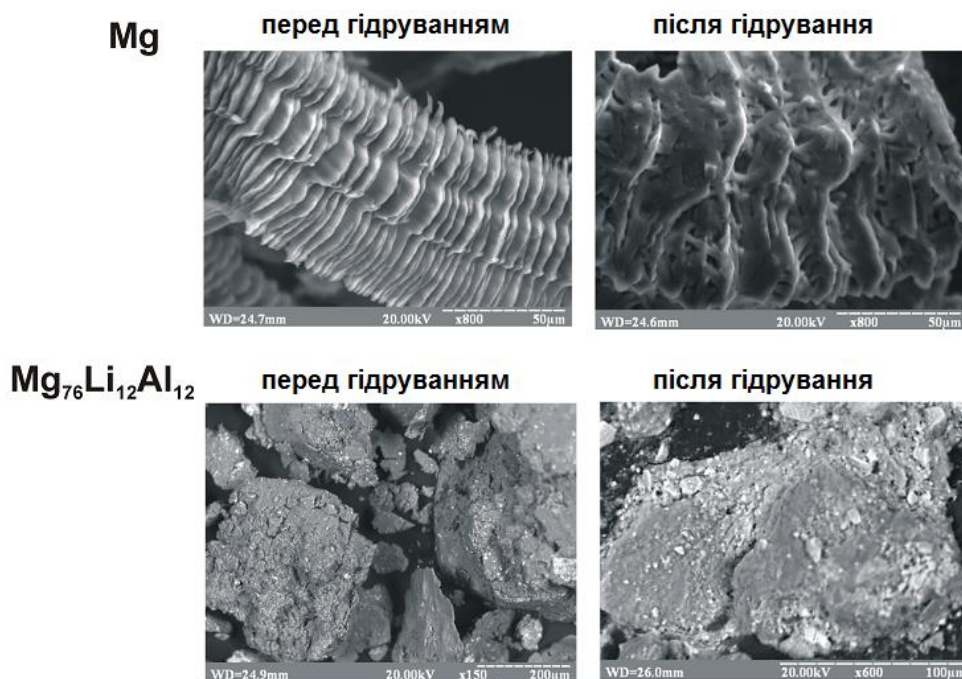


Рис. 3.12 Вторинні електронні зображення (СЕМ) для Mg та сплаву Mg<sub>76</sub>Li<sub>12</sub>Al<sub>12</sub> до і після гідрування.

Крім того, рентгенівські дані свідчать, що структура електрохімічно гідрованого зразка є гексагональною і відповідає твердому розчину Mg<sub>76</sub>Li<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>H<sub>x</sub> (0 < x < 74). Ромбічна гідридна фаза Mg<sub>76</sub>Al<sub>12</sub>Li<sub>12</sub>H<sub>200</sub> електрохімічно не утворюється.

### 3.3 Структурні особливості гідридів Mg<sub>76</sub>Li<sub>12</sub>Al<sub>12</sub>H<sub>x</sub>

Сплав Mg<sub>76</sub>Li<sub>12</sub>Al<sub>12</sub> із області існування твердого розчину Mg<sub>1-x-y</sub>Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub> (0 < x, y < 0.12) має гексагональну щільну упаковку типу Mg і уточнені кристалографічні дані наведені в таблиці 3.1. У цій фазі атоми магнію частково заміщені атомами літію і алюмінію. Газове гідрування при 350 °C до складу Mg<sub>76</sub>Al<sub>12</sub>Li<sub>12</sub>H<sub>74</sub> (3,2 мас.% H), а також електрохімічне гідрування викликає перехід гексагональної структури з просторовою групою *P6<sub>3</sub>/mmc* (Mg-тип) в структуру з просторовою групою *P-6m2* (TiCdS<sub>2</sub>-тип).

Таблиця 3.1.

Кристалографічні дані та експериментальні деталі структурних уточнень для тестованих зразків  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}\text{H}_x$

|                                                                                                  |                                                         |                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                         |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Емпірична формула                                                                                | $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$            | $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{74}$                                                                                 | $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{200}$                                                                                                              |
| Структурна формула ( $Z=1$ )                                                                     | $\text{Mg}_{1.52}\text{Al}_{0.24}\text{Li}_{0.24}$      | $\text{Mg}_{1.52}\text{Al}_{0.24}\text{Li}_{0.24}\text{H}_{1.48}$                                                                         | $\text{Mg}_{3.04}\text{Al}_{0.48}\text{Li}_{0.48}\text{H}_{8.0}$                                                                                                        |
| Склад в ат.% з РСМА (Mg, Al) і полуменевої фотометрії (Li)                                       | $\text{Mg}_{76.8}\text{Li}_{11.5}\text{Al}_{11.7}$      | $\text{Mg}_{43.8}\text{Al}_{6.8}\text{Li}_{6.9}\text{H}_{42.5}$                                                                           | $\text{Mg}_{24.7}\text{Al}_{4.3}\text{Li}_{4}\text{H}_{67}$                                                                                                             |
| 2 $\theta$ область, град.; число точок                                                           | 25-87;<br>3443                                          | 16-87;<br>4001                                                                                                                            | 10-100;<br>3001                                                                                                                                                         |
| Крок, град.; час поміру в точці, с                                                               | 0.02<br>20                                              | 0.03;<br>20                                                                                                                               | 0.03;<br>20                                                                                                                                                             |
| Симетрія                                                                                         | гексагональна                                           | гексагональна                                                                                                                             | ромбічна                                                                                                                                                                |
| Просторова група                                                                                 | $P6_3/mmc$                                              | $P-6m2$                                                                                                                                   | $Cmmm$                                                                                                                                                                  |
| Структурний тип                                                                                  | Mg                                                      | $\text{TlCdS}_2$                                                                                                                          | власний тип                                                                                                                                                             |
| Символ Пірсона                                                                                   | $hP2$                                                   | $hP4$                                                                                                                                     | $oS12$                                                                                                                                                                  |
| Періоди елементарної комірки:<br>$a$ , Å<br>$b$ , Å<br>$c$ , Å<br>$V$ , Å <sup>3</sup>           | 3.1485(1)<br>3.1485(1)<br>5.1111(2)<br>43.877(2)        | 3.2173(1)<br>3.2173(1)<br>5.2224(2)<br>46.815(3)                                                                                          | 6.8198(3)<br>6.8543(3)<br>3.3609(1)<br>157.11(1)                                                                                                                        |
| Фактори розбіжності<br>$R_p$ , (%), $R_{wp}$ , (%)<br>$\chi^2$ , (%)<br>$R_F$ , (%), $R_B$ , (%) | 2.93, 4.31<br>1.88<br>5.57, 7.18                        | 5.72, 7.70<br>2.67<br>9.97, 10.15                                                                                                         | 5.45, 8.28<br>1.71<br>6.77, 9.75                                                                                                                                        |
| Атом / ПСТ: координати                                                                           | 1.52Mg+0.24Li+<br>0.24Al / 2c:<br>$x=1/3, y=2/3, z=1/4$ | 0.76Mg+0.24Al /<br>1d:<br>$x=1/3, y=2/3, z=1/2$ ;<br>0.76Mg+0.24Li /<br>1a:<br>$x=0, y=0, z=0$ ;<br>1.48H / 2i:<br>$x=2/3, y=1/3, z=0.25$ | 1.52Mg+0.48Li / 2a:<br>$x=0, y=0, z=0$ ;<br>1.52Mg+0.48Al /<br>2c:<br>$x=1/2, y=0, z=1/2$ ;<br>4H1 / 4i:<br>$x=0, y=0.3035, z=0$<br>4H2 / 4h:<br>$x=0.1956, y=0, z=1/2$ |

У гідриді  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{74}$  із структурною моделлю  $\text{TlCdS}_2$  положення атома Tl (1d) займає статистична суміш Mg/Al, положення атома Cd (1a)

займає статистична суміш Mg/Li і положення S атомів (2i) частково займають атоми гідрогену. Для числа формульних одиниць  $Z = 1$ , склад цього гідриду є  $\text{Mg}_{1.52}\text{Al}_{0.24}\text{Li}_{0.24}\text{H}_{1.48}$ . Елементарна комірка і координаційні многогранники атомів показані на Рис. 3.13а. Атоми Mg/Al укладені в кубооктаедр, в якому чотири грані центровані атомами гідрогену. Координаційні поліедри навколо атомів Mg/Li також кубооктаедр, але в цьому випадку п'ять граней центруються атомами гідрогену.

Атоми гідрогену розташовані в октаедрі  $[\text{H}(\text{Mg}/\text{Al})_3(\text{Mg}/\text{Li})_3]$ . Упаковка цих октаедрів в елементарній комірці показана на Рис. 3.13б.

При газовому гідруванні сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  вище ніж  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , та при термічному синтезуі з суміші  $\text{MgH}_2$  і  $\text{LiAlH}_4$  спостерігалось утворення нової ромбічної фази  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{200}$ . Для числа формульних одиниць  $Z = 1$ , склад цього гідриду є  $\text{Mg}_{3.04}\text{Al}_{0.48}\text{Li}_{0.48}\text{H}_{8.00}$ . Цей гідрид кристалізується в просторової групі *Cmmm*, де атоми Mg/Al і Mg/Li утворюють статистичні суміші і займають різні положення  $2c$ . Атоми гідрогену розташовані в двох  $4i$  та  $4h$  положеннях мають трикутну координацію. Аналогічна координація є типова для тетрагонального гідриду  $\text{MgH}_2$  і теоретично згенерованої впорядкованої структури  $\text{Mg}_{10}\text{LiAlH}_{24}$  [30] (Рис. 3.14). Спроба уточнити теоретично згенеровану модель структури з використанням дифракційних даних порошку була невдалою.

Розрахунок електронної структури на ромбічній гідридній фазі виконувався за допомогою програми TB-LMTO-ASA4.7 з скалярним релятивістським гамільтоніаном та апроксимацією атомних сфер [35]. Для розрахунку електронних енергій використовувалась функціональність теорії щільності (DFT), яка базується на наближенні локальної густини (LDA) [36]. Для оцінки різних орбітальних взаємодій також були розраховані густина станів (DOS), заселеності орбіталей Гамільтона (COHP) та інтегровані значення COHP (iCOHP) [37]. Всі графіки, що стосуються розрахунків електронної структури, були сформовані програмою wxDragon [38].

Структура гідриду  $\text{Mg}_{3.04}\text{Al}_{0.48}\text{Li}_{0.48}\text{H}_{8.00}$  сильно розупорядкована, про що свідчить наявність статистичних сумішей в атомних позиціях, тому в усередненій структурі можна вибрати дві підкомірки " $\text{MgH}_2$ " та " $(\text{LiAl})\text{H}_2$ " з фракційним співвідношенням відповідно 7:1. Були виконані обчислення електронної структури для обох підкомірок. Найбільша функція локалізації електронів в кристалічному просторі спостерігається навколо атомів гідрогену в обох структурних моделях (рис. 3.15). Мінімальна функція локалізації електронів спостерігалася навколо Mg та Li/Al атомів. Ці значні відмінності в значеннях функцій електронної локалізації вказують на наявність іонних взаємодій між атомами гідрогену та металів.

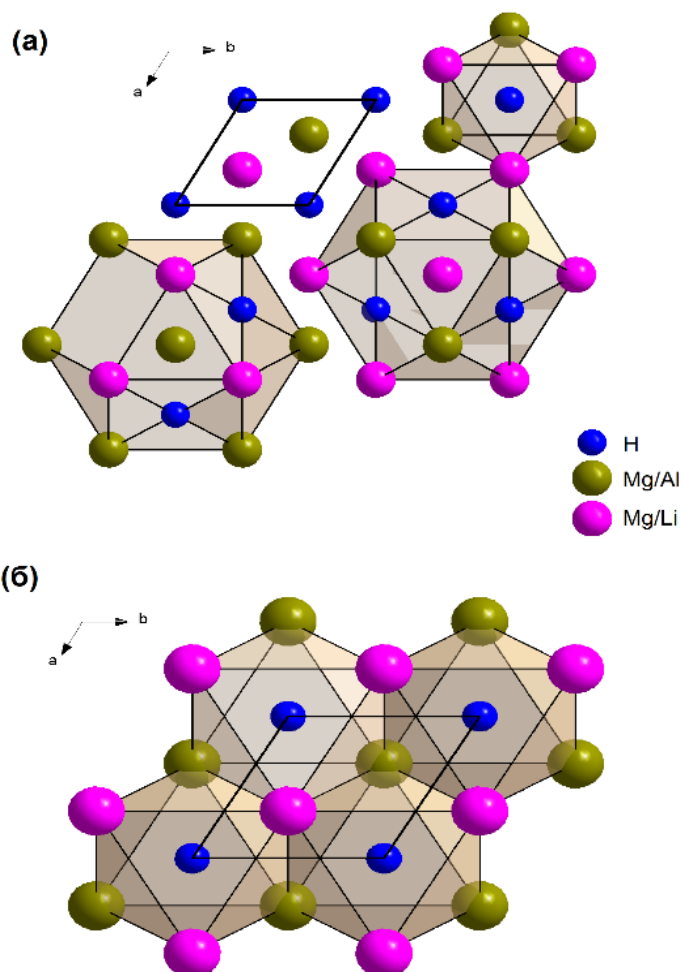


Рис. 3.13 Елементарна комірка (а) і упаковка координаційних многогранників атомів (б) у структурі гідриду  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{74}$

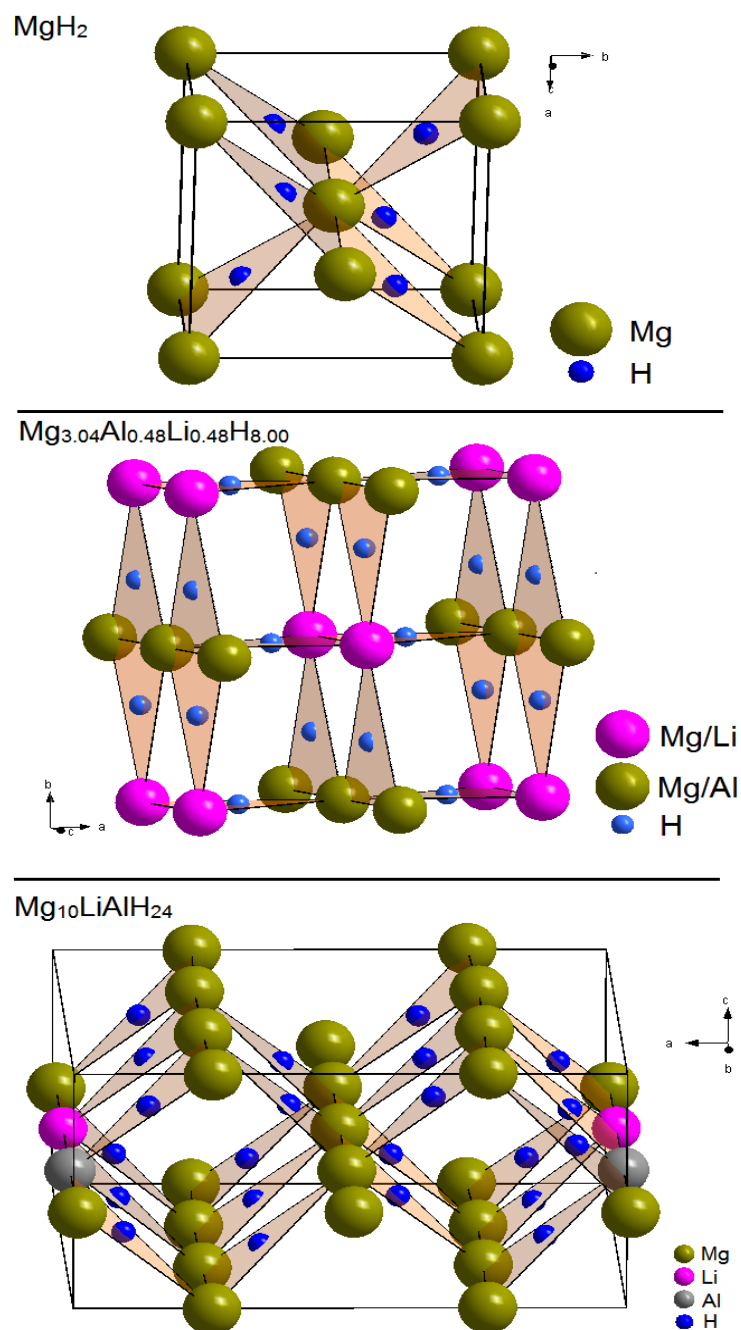


Рис. 3.14 Елементарні комірки і упаковка координаційних многогранників атомів гідрогену у структурах відповідних гідридів.

Для отримання кількісної оцінки міцності зв'язків між атомами гідрогену та різними типами атомів металів використовували кристалічні орбітальні заселеності Гамільтона (CONP) та інтегровані розрахунки CONP (iCONP). Згідно значень iCONP можна зробити висновок, що найсильніші взаємодії є між атомами H-H ( $d = 2.076 \text{ \AA}$  та  $-i\text{CONP} = 1.943 \text{ eV}$ ), атомами H-Mg ( $d = 2.080 \text{ \AA}$  та  $-i\text{CONP} = 0.948 \text{ eV}$ ) та

атомами H-Li ( $d = 2.080 \text{ \AA}$  та  $-i\text{CONP} = 0.154 \text{ eV}$ ). Сумарні криві DOS моделей гідридів " $\text{MgH}_2$ " та " $(\text{LiAl})\text{H}_2$ " показують на рівні Фермі псевдощільнини протяжність  $2.803 \text{ eV}$  та  $3,401 \text{ eV}$  відповідно, що вказує на напівпровідникові властивості. Наявність незначної густини станів на рівні Фермі для " $(\text{LiAl})\text{H}_2$ " вказує на напівметалеву (металоїдну) поведінку. Отримані нами результати добре узгоджуються з літературними даними [39]. Розрахунки густини станів та електронної щільності заряду для кристалографічних площин  $(0\ 0\ 1)$  та  $(1\ 0\ 1)$  для сполук  $\text{MgH}_2$  та  $\text{LiH}$  свідчать про наявність сильних іонних зв'язків. Сполуки  $\text{MgH}_2$  та  $\text{LiH}$  – це напівпровідники. Значення розрахункової ширини забороненої зони для  $\text{MgH}_2$  та  $\text{LiH}$  складають  $3,372 \text{ eV}$  та  $2,769 \text{ eV}$ , відповідно.

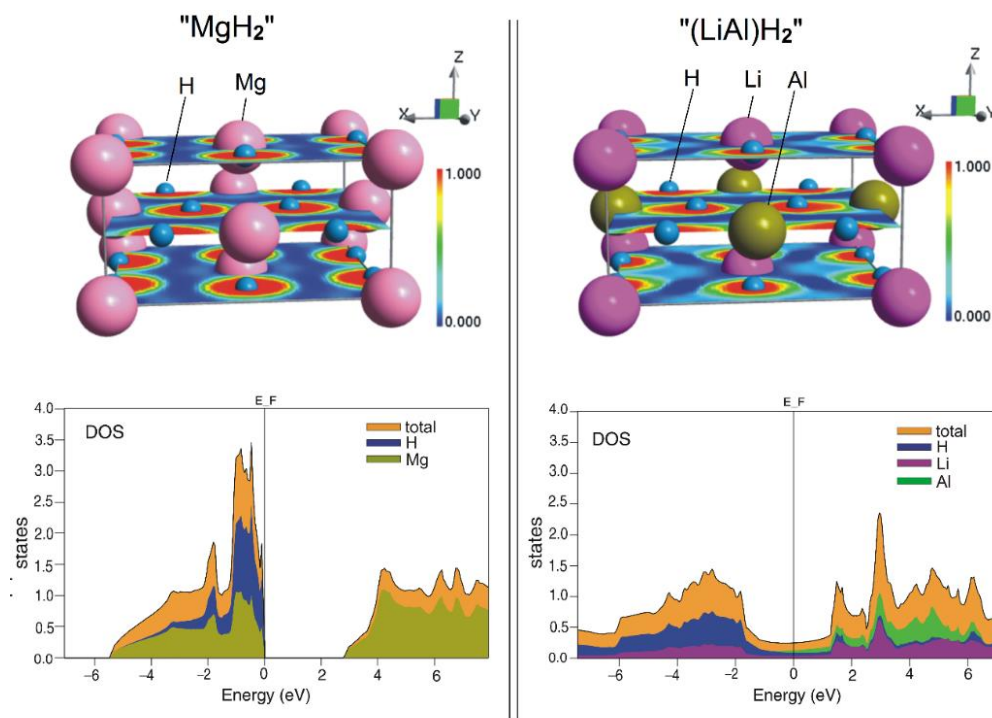


Рис. 3.15 Розподіл функції локалізації електронів (ELF) та густина станів (DOS) для підкомірок  $\text{MgH}_2$  і  $(\text{LiAl})\text{H}_2$ .

## ВИСНОВКИ

1. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного аналізів, скануючої електронної мікроскопії досліджено фазові рівноваги у потрійній системі Mg–Li–Al та побудовано ізотермічний переріз діаграми стану цієї системи при 200 °С в області багатий магнієм.
2. При температурі відпалу в системі Mg–Li–Al підтверджено існування твердого розчину заміщення  $\text{Mg}_{1-x-y}\text{Li}_x\text{Al}_y$  ( $0 < x, y < 0.12$ ), який має гексагональну щільну упаковку атомів.
3. Газове гідрування при 350 °С до складу  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{74}$  (3,2 мас.% H), а також електрохімічне гідрування викликає перехід гексагональної структури з просторовою групою  $P6_3/mmc$  (Mg-тип) в структуру з просторовою групою  $P-6m2$  (TlCdS<sub>2</sub>-тип).
4. При газовому гідруванні сплаву  $\text{Mg}_{76}\text{Li}_{12}\text{Al}_{12}$  вище ніж 400 °С, та при термічному синтезі з суміші  $\text{MgH}_2$  і  $\text{LiAlH}_4$  спостерігалось утворення нової ромбічної фази  $\text{Mg}_{76}\text{Al}_{12}\text{Li}_{12}\text{H}_{200}$ . Цей гідрид кристалізується в просторової групі  $Cmmm$ , де атоми Mg/Al і Mg/Li утворюють статистичні суміші і займають різні положення  $2c$ . Атоми водню розташовані в двох  $4i$  та  $4h$  положеннях мають трикутну координацію.
5. Одержані результати газового та електрохімічного гідрування дозволяють рекомендувати досліджений сплав як абсорбційний матеріал для накопичувачів водню, та як електрод у металогідридному акумуляторі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Handbook of Battery Materials. / J.O.Besenhard. // Wiley-VCH. – 1999. – P. 618
2. Modern Batteries an Introduction to Electrochemical Power Sources. Second Edition. / C.A.Vincent, B.Scrosati. // Arnold. – 1997. – P. 333
3. Maintenance-free batteries. / D.Berndt. // Research studies press. – 1993. – P. 360
4. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. / Chen J. // Materials 6. – 2013. – P. 156–183
5. Mg-rechargeable batteries: an on-going challenge. Energy Environ. / Yoo H.D, Shterenberg I., Gofer Y., Gershtinsky G., Pour N., Aurbach D.// Sci. 6. – 2013. – P. 2265–2279
6. On the way to rechargeable Mg batteries: The challenge of new cathode materials. Levi E., Gofer Y., Aurbach D. // ChemMater 22. – 2010. –P. 860–868.
7. Beilstein Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives. / Mohtadi R., Mizuno F. // J Nanotechnol 5:1291–1311
8. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries. / Singh N., Arthur T.S., Ling C., Matsui M., Mizuno F.// Chem Commun 49.– 2014. –P. 149–151
9. The Al-Li-Mg System (Aluminum-Lithium-Magnesium) / Goel, N.C., Cahoon, J.R. // Bull. Alloy Phase Diagrams, 11. – 1990. –P. 528–546
10. Calorimetric Studies of Liquid Al-Li-Mg Alloys / Moser, Z., Agarwal, R., Sommer, F., Predel, B. // Z. Metallkd. 82. –1991. –P. 317–321
11. Ghosh, G., “Aluminium-Lithium-Magnesium”, MSIT Ternary Evaluation Program, in MSIT Workplace, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart; Document ID: 10.12175.1.20, (1993)
12. The Al-Li (Aluminum-Lithium) System / McAlister, A.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams, 3(2). –1982–P. 177–183
13. Investigation of the Melting Equilibria of the Magnesium-Lithium-Aluminum Alloys. Part IV. Melting Equilibria of the Binary System Magnesium - Lithium / Schuermann, E., Voss, H.-J. // Giessereiforschung, 33(2). –1981. –P. 43–46
14. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys / Hiroaki Okamoto// ASM International. – 2000. – P. 76
15. Binary Alloys Phase Diagrams. / Massalsky T.B. // Ohio: Asm. International.Metal Park. –1986. –V. 1–3. –1950.

16. Crystallographic Data for Intermetallic Phases. / Willars P. // ASM International. Materials Park. – 1997. – Vol. 1-2. – 1886.
17. The Li-Mg (Lithium-Magnesium) System / Nayeb-Hashemi, A.A., Clark, J.B., Pelton, A.D. // Bull. Alloy Phase Diagrams, 5(4). – 1984. – P. 365-374
18. On the Ordered Structure Proposed for  $\text{Li}_3\text{Mg}_5$  / F.H. Herbstein and B.L. Averbach // Acta Crystallogr., 9. – 1956. – P. 91-92
19. Commensurately Modulated Stable States Related to the  $\beta$ -Phase in Mg-Al Alloys / Donnadieu, P., Harmelin, M., Seifert, H.J., Aldinger, F. // Philos. Mag. A, 78. – 1998. – P. 893-905.
20. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Central Part of the Mg-Al Phase Diagram / Liang, P., Sung, H.-L., Donnadieu, P., Harmelin, M.G., Quivy, A., Ochinnikov, P., Effenberg, G., Seifert, H.J., Lukas, H.L., Aldinger, F. // Z. Metallkd., 89. – 1998. – P. 536-540.
21. Lukas, H.-L., Lebrun, N., “Al-Mg (Aluminium-Magnesium)”, MSIT Binary Evaluation Program, in MSIT Workplace, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International Services, GmbH, Stuttgart; to be published, (2003).
22. High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li-Mg-Si system / V. Pavlyuk, G. Dmytriv, I. Chumak, O. Gutfleisch, I. Lindemann, H. Ehrenberg // Int. J. Hydr. Energy. – 2013. – Vol. 38. – P. 5724–5737
23. J. Rodriguez –Carvajal, Program FullProf.2k (Version 2.90 – Sep2004 – LLB JRC).
24. The Al-Li-Mg System (Aluminum-Lithium-Magnesium) / N.C. Goel, J.R. Cahoone // Bulletin of Alloy Phase Diagrams 11(6) – 1990. – P. 528-546.
25. Phase Equilibria in the Solid Condition of the Aluminum-rich side of the Magnesium-Rich Corner of the Ternary System of Aluminum-Lithium-Magnesium. Part IV. Phase Equilibria in the Solid Condition of the Ternary System of Aluminum-Lithium-Magnesium / E. Schuermann, I.K. Geissler // Giessereiforschung 32(2) – 1980. – P. 170–174.
26. Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys (ed. F.D. Manchester). / J.J. Sangster and A.D. Pelton // ASM International, Materials Park – 2000. – P. 74–81.
27. High hydrogen content super-lightweight intermetallics from the Li-Mg-Si system / V. Pavlyuk, G. Dmytriv, I. Chumak, O. Gutfleisch, I. Lindemann and H. Ehrenberg // Int. J. Hydrogen Energy, 38 – 2013. – P. 5724–5737.
28. Int. J. Hydrogen Energy / I. Milanovic, S. Milosevic, L. Matovic, R. Vujasin, N. Novakovic, R. Checchetto, J. Grbovic Novakovic // Int. J. Hydrogen Energy, 38. – 2013. – P. 12152–12158.

- 29.Q. Wan, P. Li, Z. Li, F. Zhai, X. Qu, A.A Volinsky// *J. Phys. Chem. C* – 2013. – Ch. 117(51), P.26940–26947.
- 30.J.J. Liang J.// *Alloys Compd.* –2007. – Ch. 446/447, P. 72-79.
- 31.The correlation between composition and electrochemical properties of metal hydride electrodes. / Reilly JJ, Adzic GD, Johnson JR, Vogt T, Mukerjee S, McBreen. J // *J. Alloys and Compd*, 293-295. –1999. – P.569 – 582.
- 32.Electrochemical hydrogenation properties of  $\text{LaNi}_{4.6}\text{Zn}_{0.4-x}\text{Sn}_x$  alloys./ Dymek M, Rozdzyńska-Kielbik B, Pavlyuk VV, Bala H // *J. Alloys and Compd*, 644. – 2015. –P. 916–922
- 33.Effects of Li addition on the corrosion behaviour and biocompatibility of Mg(Li)–Zn–Ca metallic glasses. Adding Li significantly improves the corrosion resistance of Mg–Li–Zn–Ca alloys. / Meifeng H, Hao W, Kunguang Z. Deng P, Fang L // *J Mater Sci*, 53–2018. –P.9928-9942
- 34.Corrosion of aluminum alloys containing lithium./ Niskanen P., Sanders TH, Rinke, JG, Marek M // *Corrosion Science*, 22. –1982. –P. 283-304
- 35.The TB-LMTOASA program, version 4.7/ G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen// Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, Germany. – 1998. –P. 1–29.
- 36.A local exchange-correlation potential for the spin polarized case / U. von Barth, L. Hedin// *J. Phys. C5*. –1972. –P. 1629–1642.
37. Crystal orbital Hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculations/ R. Dronskowski, P.E. Blöchl// *J. Phys. Chem.* 97. –1993. – P. 8617–8624.
- 38.B.Eck,wxDragon1.6.6,Aachen,1994-2010,available at (<http://www.ssc.rwth-aachen.de>).
- 39.MgH<sub>2</sub> and LiH metal hydrides crystals as novel hydrogen storage material: Electronic structure and optical properties /A.H. Reshak// *Int. J. Hydrogen Energy*\_38(27). –2013. –P. 11946-11954.