

DOI: 10.53403/9785951505156\_2022\_104

# Прямой синтез пленки гидрида интерметаллида $Mg_2NiH_4$ из гидрида $MgH_2$ на подложке Ni

А. П. Войт, Д. А. Зайцев, И. Е. Габис

Санкт-Петербургский государственный университет

voytalexey@mail.ru

*Исследован синтез пленки гидрида интерметаллида  $Mg_2NiH_4$  на поверхности пластин никеля с использованием гидрида магния при давлениях выше равновесных для разложения обоих гидридов. Использование этого метода позволило получать сплошные и равномерные покрытия из  $Mg_2NiH_4$  на поверхности никеля. Изучены зависимости толщины получаемого покрытия от температуры и длительности синтеза. Обнаружена линейная зависимость роста пленки от времени и получена оценка энергии активации данного процесса – 41,8 ккал/моль.*

## Введение

Исторически первый способ получения  $Mg_2NiH_4$  описан в работе [1], где использовался обычный способ гидрирования интерметаллида  $Mg_2Ni$  при температурах до 350 °С и давлениях до 30 атм. Но кинетика у данного способа медленная. Для ускорения скорости формирования применяются разные методы. В работе [2] использовался помол в шаровой мельнице двух исходных металлов, что приводило к формированию мелкого порошка интерметаллида, который гидрируется быстрее, чем стружка. В работе [3] делался помол смеси никеля и гидрида магния, что позволяло получить еще более мелкодисперсную смесь, которая затем подвергалась циклам разложения и гидрирования и обладала лучшими показателями кинетики за счет мелкодисперсности порошка. В работах [4–7] использовался оригинальный метод «hydriding combustion synthesis» при нагреве смеси компонентов в водороде.

В некоторых из упомянутых работ в качестве исходных компонентов используются гидрид магния и никель. Но при рассмотрении цепи химических реакций в большинстве случаев происходит синтез с промежуточным разложением гидрида магния:  $2MgH_2 + Ni \rightarrow 2H_2 + 2Mg + Ni \rightarrow 2H_2 + Mg_2Ni \rightarrow Mg_2NiH_4$ .

В нашей лаборатории ранее был исследован способ синтеза гидрида интерметаллида из гидрида магния и никеля без промежуточного разложения гидрида магния. Прессованная смесь порошков выдерживалась при температуре 450 °С в атмосфере водорода при давлении от 60 до 100 бар, превышающем равновесные давления формирования обоих гидридов, что препятствовало как разложению гидрида магния, так и формированию интерметаллида  $Mg_2Ni$ . При выдержке достаточно длительное время в смеси компонентов обнаруживался гидрид интерметаллида. Таким образом, наблюдался прямой синтез без промежуточных стадий:  $2MgH_2 + Ni \rightarrow Mg_2NiH_4$ .

Отметим, что скорость такого способа заметно ниже, чем с использованием промежуточного разложения, и практическое применение его неочевидно. Но исследование закономерностей может иметь научный интерес.

В данной работе представлено дальнейшее развитие данных исследований, где один из исходных компонентов – никель – использовался не в виде порошка, а в виде полос металлопроката.

## Цели и описание эксперимента

Основная цель данных исследований – это попытка упростить геометрию взаимодействующих компонентов. Сделана замена тяжело моделируемой системы двух смешанных порошков на более простую: порошок плюс плоская пластина. Мы надеемся, что такая замена в будущем позволит построить более адекватную математическую модель и, как следствие, получить более надежные параметры изучаемых процессов.

**Процедура синтеза.** Никелевый прокат (толщина 0,15 мм, чистота 99,97 %) нарезался на полосы шириной от 3 до 5 мм, полосы промывались спиртом и подвергались вакуумному отжигу при температуре 550–600 °С в течение около получаса. Далее полоса сгибалась пополам (с зазором), погружалась в автоклав и засыпалась порошком  $MgH_2$  так, чтобы никель контактировал только с порошком и не касался стенок автоклава (рис. 1). Автоклав присоединялся к установке высокого давления, откачивались остатки воздуха. Далее напускалось давление водорода ( $\approx 60$  бар), превышающее равновесное давление формирования как гидрида  $MgH_2$ , так и  $Mg_2NiH_4$ . Далее включался нагрев автоклава до заданной условиями эксперимента температуры. Начиная с момента достижения уставочной температуры, производился отсчет заданной длительности эксперимента. По окончании периода заданной длительности нагрев выключался, происходило остывание автоклава с образцом. Пример измеренных температуры и давления в одном из экспериментов показан на рис. 1. Отметим, что видимый на графике рост давления в точности соответствует нагреву газа в автоклаве и свидетельствует об отсутствии разложения гидридов магния или интерметаллида.

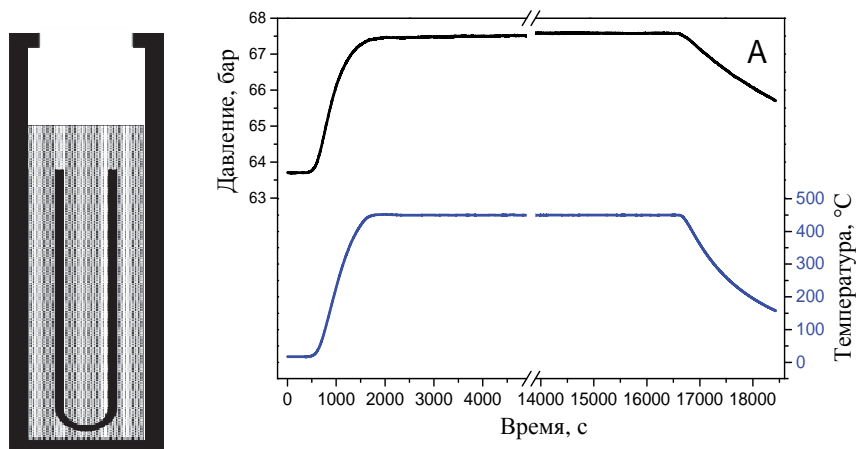


Рис. 1. Расположение никелевого образца в порошке гидрида магния (слева) и пример изменения температуры и давления в ходе синтеза покрытия из  $Mg_2NiH_4$  на поверхности никеля (справа)

**Измерение толщины покрытия.** Основным методом для измерения толщины покрытия был выбран метод дегазации в вакууме как наиболее доступный в наших условиях. После синтеза покрытия полоса никеля нарезалась на куски разного размера, затем куски по одному помещались в вакуумную установку, далее регистрировался поток выделяющегося водорода при их линейном нагреве. Исходя из измеренных площади образца, количества выделившегося водорода и плотности  $Mg_2NiH_4$  вычислялась толщина покрытия.

Для контроля были сделаны оценки толщины по фотографиям СЭМ поперечного шлифа и поверхности с сильно деформированной (растянутой) никелевой подложкой (рис. 2). Значения толщины, полученные двумя методами, близки, расхождение не превышает 20 %.

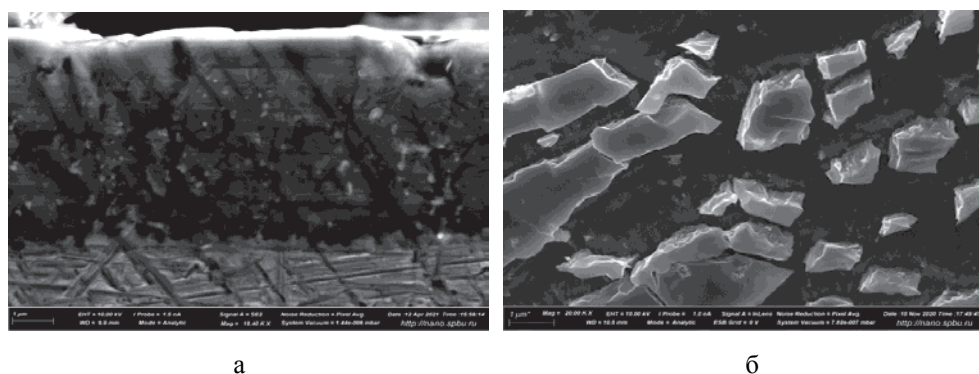


Рис. 2. СЭМ поперечного шлифа покрытия на никеле, внизу более светлая подложка никеля, на ней слой  $Mg_2NiH_4$  (а); поверхность, полученная при пластической деформации подложки (б). Видно, что гидрид  $Mg_2NiH_4$  растрескался при растяжении подложки

**Определение кристаллической структуры покрытия.** Был проведен рентгенофазовый анализ трех образцов, полученных при температуре 450 °С и длительности синтеза 1, 3 и 9 ч. Результат представлен на рис. 3.

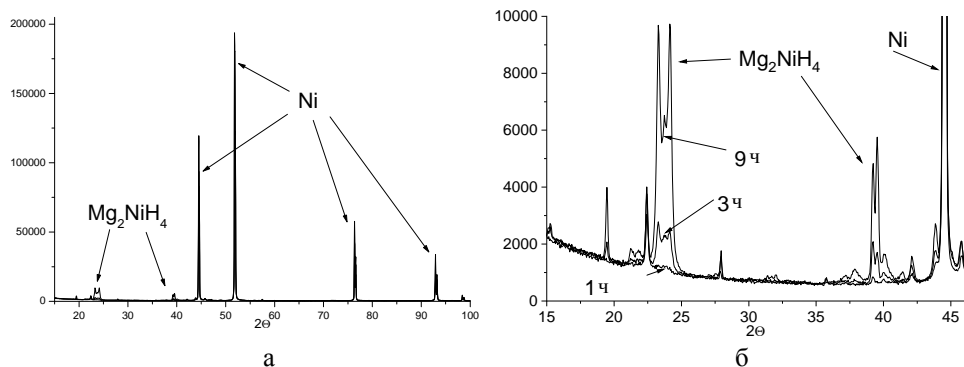


Рис. 3. Рентгенограммы трех образцов (а); эти же данные в увеличенном масштабе (б)

Так как глубина проникновения рентгеновского пучка значительно превышает толщину покрытия, то и основной вклад в спектр дает никелевая подложка. При этом наблюдаются и пики, соответствующие структуре гидрида Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>. Отметим, что интенсивность этих пиков растет пропорционально толщине покрытия, полученной по результатам ТДС: 0,05/0,29/1,3 микрон.

## Результаты

Были проведены детальные измерения зависимости толщины покрытия от времени синтеза при температуре 450 °С, а также несколько измерений при температурах 400 и 475 °С. Результаты измерений представлены на рис. 4.

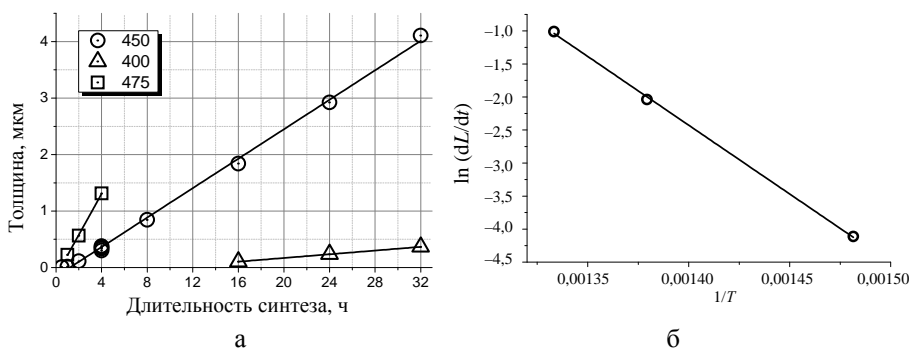


Рис. 4. Экспериментальные зависимости толщины покрытия от температуры и времени синтеза и их аппроксимации (а); аррениусовская зависимость скорости роста пленки от температуры (б)

Видно, что зависимость толщины покрытия от времени можно представить как линейный рост после некоторого инкубационного периода. Проведя аппроксимацию экспериментальных результатов, мы получили такие параметры, как длительность инкубационного периода и скорость роста при разных температурах. Результаты представлены в таблице.

Температура, °С	400	450	475
Длительность инкубации, ч	9,6	1,2	0,4
Скорость роста, микрон/ч	0,0164	0,130	0,364

Далее зависимость скорости роста от температуры была оценена по уравнению Аррениуса (графический результат представлен на рис. 4) и получена энергия активации процесса роста 41,8 ккал/моль.

После обнаружения линейной зависимости толщины покрытия от времени было сделано несколько попыток изучить влияние состояния поверхности никелевой пластины на рост покрытия. Были протестированы следующие модификации поверхности: механическая полировка, шерохование и электролитическое травление поверхности. Во всех случаях после модификации проводилась процедура вакуумного отжига. Затем в автоклав закладывались два образца одновременно: один с модифицированной поверхностью, второй с исходной поверхностью. Далее проводился синтез покрытия в течение 4 ч при температуре 450 °С, после чего сравнивалась толщина полученного покрытия на двух образцах. Обнаружено, что независимо от типа модификации поверхности никелевой пластины толщина получаемого покрытия на исходной и обработанной поверхности получается одинаковой с погрешностью до 10 %. Аналогично не обнаружено различия в скорости роста при использовании никелевого проката от трех разных производителей.

## Выводы

Полученные результаты не позволяют построить полное объяснение механизмов роста пленки гидрида интерметаллида на никелевой подложке, но позволяют надежно исключить два процесса из числа подозреваемых в лимитировании кинетики роста покрытия  $Mg_2NiH_4$ .

Вначале обратим внимание на практически линейный рост покрытия на временах до 32 ч и толщин до 5 микрон. Этот факт говорит о том, что кинетика роста не может лимитироваться диффузией компонентов в пленке, так как в противном случае наблюдалось бы замедление скорости роста при увеличении диффузионной длины в растущей пленке.

Второй процесс, который можно исключить, это адсорбция водорода и магния на поверхности никеля. Так как поверхность разной шероховатости и полученная при разных условиях производства проката дает одинаковую скорость роста покрытия, следовательно, процессы адсорбции/десорбции компонентов на поверхности  $Mg_2NiH_4$  происходят с достаточно быстрой скоростью, чтобы не быть лимитирующими.

Остаются два возможных процесса, которые могут лимитировать скорость роста пленки. Либо это процессы на границе раздела *подложка – покрытие* ( $\text{Ni-Mg}_2\text{NiH}_4$ ) при ее движении вглубь пластины, либо это процесс переноса магния из порошка  $\text{MgH}_2$  к поверхности  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ .

Разработанный способ получения гидрида  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  в виде плоской пленки позволит в дальнейшем значительно упростить изучение и моделирование процессов выделения водорода из такого объекта по сравнению с выделением водорода из гидрида в порошковой форме.

## Благодарности

Авторы выражают благодарность за проведение измерений ресурсным центрам СПбГУ «Нанотехнологии» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

## Список литературы

1. Relly J. J., Wiswall R. H. The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  // *Inorg. Chem.* 1968. Vol. 7. N. 11. P. 2254–2256.
2. Chen Yu-An, Yang Li-Ling, Lin Jia-Jing, Cheng Ji, Pan Fu-Sheng. Hydriding/dehydriding properties of Mg-Ni-based ternary alloys synthesized by mechanical grinding // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2010. Vol. 20.
3. Polanski M. et al.  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  synthesis and decomposition reactions // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2013. Vol. 38. P. 4003.
4. Akiyama T., Isogai H., Yagi J. Combustion synthesis of magnesium nickel // *Int. J. Self-propagating High-temperature Synth.* 1995. Vol. 4(1). P. 69–77.
5. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi. Activation behaviors of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  at different hydrogen pressures in hydriding combustion synthesis // *Int. J. of Hydrogen Energy.* 2001. Vol. 26. P. 1035.
6. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Activity and capacity of hydrogen storage alloy  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  produced by hydriding combustion synthesis // *J. of Alloys and Compounds.* 2001. Vol. 316. P. 118–123.
7. Liquan Li, Tomohiro Akiyama, Jun-ichiro Yagi Effect of hydrogen pressure on the combustion synthesis of  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  // *Intermetallics.* 1999. Vol. 7. P. 201–205.