

УДК 541.44+546.821.73

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ Ti_2Co С ВОДОРОДОМ

В. Н. Вербецкий, В. С. Зютов, К. Н. Семенов

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Возможность использования интерметаллических соединений (ИМС) титана в качестве веществ, аккумулирующих водород, в литературе обсуждалась неоднократно [1, 2]. Вещества — аккумуляторы водорода должны удовлетворять определенным требованиям, одними из которых, наряду с абсорбционной емкостью по водороду, является обратимость ИМС к реакции гидрогенолиза.

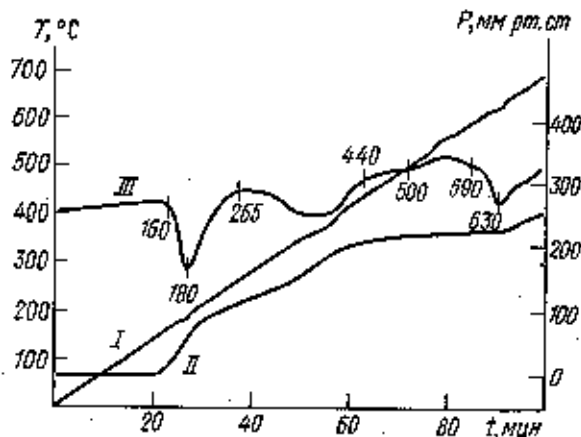
Соединение Ti_2Co обратимо взаимодействует с водородом при температуре $200^\circ C$ и давлении 39,5 атм, образуя гидрид состава $Ti_2CoH_{3,2}$. Гидрид имеет структуру исходного ИМС ($E9_3$), но параметр элементарной ячейки увеличивается от $a=11,295$ до $a=11,889$ Å для гидрида указанного выше состава [3].

Поскольку данные о термической стабильности гидридов титана, образующихся в системе Ti_2Co-H_2 , в литературе отсутствуют, были изучены превращения, протекающие в этой системе при температурах, превышающих 200° , и давлениях водорода от 10^{-3} до 1 атм.

Результаты

Эксперимент и обсуждение. Методика подготовки образцов и их гидрирования описана в работе [3]. Исходное ИМС Ti_2Co было получено сплавлением компонентов, взятых в стехиометрическом отношении (чистота металлов 99,9%) в вакууме в атмосфере аргона.

Термограмма разложения $Ti_2CoH_{3,2}$: I — температура, II — давление десорбции водорода, III — начальная температура эксперимента.

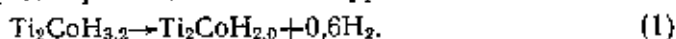


Гидрид подвергался гомогенизирующему отжигу при 800° в течение 2 часов. Рентгенофазовый анализ показал наличие только одной фазы ($E9_3$) с параметром элементарной ячейки $a=11,28$ Å. Гидрид ИМС под давлением 55 атм и комнатной температуре (25°) при нагревании превращается в гидрид состава $Ti_2CoH_{3,6}$. При давлении 1 атм полученный гидрид соответствовал формуле $Ti_2CoH_{3,2}$.

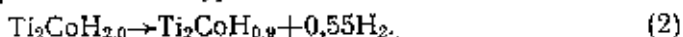
Термографическое изучение гидрида $Ti_2CoH_{3,2}$ проводилось на установке, описанной в работе [4]. Скорость нагрева образца составляла 7 град/мин. Содержание водорода в образцах гидрида и процесс его разложения определялось методом полного пиролиза в вакууме до температуры 1000° и непосредственно по показаниям датчика давления установки ДТА. Термограмма разложения гидрида приведена на рисунке. Результаты рентгенофазового анализа при

Образец	Валовая формула гидрида	Фазовый состав
Гидрид	$Ti_2CoH_{3,2}$	$E9_3$ $a = 11,92 \text{ \AA}$
После пиролиза после I эндозффекта в интервале 160—265°C	$Ti_2CoH_{2,0}$	$E9_3$ $a = 11,58 \text{ \AA}$ $E9^c$ $a = 11,70 \text{ \AA}$ $E9_3$ $a = 11,90 \text{ \AA}$
После пиролиза после II эндозффекта в интервале 265—440°C	$Ti_2CoH_{0,9}$	$E9_3$ $a = 11,40 \text{ \AA}$
После пиролиза после экзозффекта в интервале 440—590°C	$Ti_2CoH_{0,7}$	$E9_3$ $a = 11,38 \text{ \AA}$ $TiCo$ $a = 3,00 \text{ \AA}$ TiH_2 $a = 4,44 \text{ \AA}$
После окончания пиролиза	$Ti_2CoH_{0,05}$	$E9_3$ $a = 11,32 \text{ \AA}$

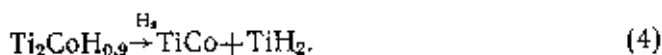
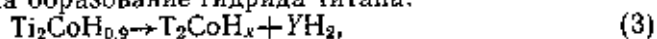
Данные рентгенофазового анализа продуктов термического разложения $Ti_2CoH_{3,2}$ приведены в таблице. Точность определения параметров составила $\pm 0,05\%$ от определяемой величины. Пиролиз $Ti_2CoH_{3,2}$ сопровождается тремя эндотермическими и одним экзотермическим эффектами. Первая стадия разложения с сопутствующим ей эндозффектом происходит в интервале температур 160—265°C. Десорбция водорода происходит согласно уравнению:



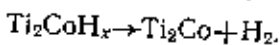
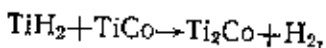
Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных после этой стадии разложения, десорбции водорода приводит к образованию фаз $E9_3$ и $E9^c$. Одновременное существование нескольких фаз, вероятно, объясняется неизотермическими условиями проведения процесса разложения. После описанной выше стадии пиролиза происходит эндотермическое превращение с сопутствующей ему десорбцией водорода в интервале температур 265—440°C по уравнению:



В результате этой реакции является одна фаза со структурой $E9_3$ (см. табл.). В интервале температур 440—590°C происходит превращение, сопровождаемое слабо выраженным экзотермическим эффектом. При этом происходит незначительное уменьшение содержания водорода в образцах. В продуктах пиролиза после этой стадии разложения обнаружены фазы Ti_2Co и $TiCo$ с интенсивностью основного пика на дифрактограмме около 30% по отношению к интенсивности основного пика фазы $E9_3$ (см. табл.). Процесс превращения можно описать уравнениями (3) и (4) с учетом того, что одновременно происходит частичный гидрогенолиз гидридной фазы $Ti_2CoH_{0,9}$ и десорбция водорода. Водород, выделяющийся при десорбции, расходуется на образование гидроксида титана:



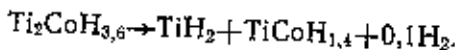
В дальнейшем при температуре выше 600° (максимум эфф. 630°) происходит эндотермическое превращение, которому соответствует десорбция водорода из образца. Происходящие при этом реакции можно было бы описать уравнениями:



После полного пиролиза в продуктах реакции обнаружена только фаза $E9_3$ (см. табл.).

На основании данных рентгенофазового анализа продукта можно предположить существование четырех гидридных фаз в системе Ti_2CoH_2 . Это фазы составов $\text{Ti}_2\text{CoH}_{2,2}$ ($a=11,92 \text{ \AA}$) и $\text{Ti}_2\text{CoH}_{2,1}$ ($a=11,40 \text{ \AA}$) и еще двух фаз с параметрами $a=11,58$ и $a=11,60$ соответственно. Представляет интерес сравнение наших данных с результатами, полученными для системы $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{H}_2$ в изотермических условиях. Известно [5], что при взаимодействии Ti_2Ni с водородом происходит увеличение объема элементарной ячейки без изменения типа решетки (сохраняется структура $E9_3$). Авторами этой работы на основании зависимости «состав — давление» и результатов рентгенофазового анализа, сделано предположение о существовании в системе $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{H}_2$ четырех гидридных фаз: $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,5}$ ($a=11,90 \text{ \AA}$), $\text{Ti}_2\text{NiH}_{2,4}$ ($a=11,80 \text{ \AA}$), $\text{Ti}_2\text{NiH}_{1,6}$ ($a=11,60 \text{ \AA}$), $\text{Ti}_2\text{NiH}_{0,5}$ ($a=11,50 \text{ \AA}$). Как видно из данных таблицы, фазы с близкими параметрами решетки обнаружены и в системе $\text{Ti}_2\text{Co}-\text{H}_2$.

Для выявления влияния давления водорода на направление гидрогенолиза гидрид состава $\text{Ti}_2\text{CoH}_{3,6}$, полученный при 520°, был нагрет до температуры 520°. Валовой гидрида после прогрева под давлением отвечал формуле $\text{Ti}_2\text{CoH}_{1,4}$. Рентгенофазовый анализ показал наличие двух фаз: TiH_2 и $\text{TiCoH}_{1,4}$. О существовании $\text{TiCoH}_{1,4}$ сообщалось в работе [6]. Прошедшие при этом процессы описываются уравнением:



Как и следовало ожидать, в условиях, близких к равновесным, процесс гидрогенолиза под давлением водорода при 520° 2 ч, не идет до конца с образованием наиболее стабильных продуктов. Продуктами гидрогенолиза, наряду с TiH_2 и $\text{TiCoH}_{1,4}$, являются TiCo_2 или Co , однако наибольшим тепловым эффектом является образование Ti_2Co ($\Delta H = -28,4$ ккал/моль), TiCo ($\Delta H = -20,1$ ккал/моль), TiCo_2 ($\Delta H = -26,3$ ккал/моль) [7]; TiH_2 ($\Delta H = -29,5$ ккал/моль) [8]; $\text{TiCoH}_{1,4}$ ($\Delta H = -32,0$ ккал/моль) [6]. Согласно прогнозу [9], эта реакция и протекает в первую очередь, что мы подтвердили экспериментально.

Следует отметить важность реакции (5) для порошковой гидрометаллургии. Получение порошков металлических сплавов, содержащих титан, облегчается их предварительным гидрогенолизом. При последующем спекании происходит десорбция водорода из гидрида титана и регенерация исходного сплава. Температура спекания, как и в исследованном нами случае образования Ti_2Co , по-видимому, значительно ниже температур плавления исходных сплавов.

Таким образом, ИМС Ti_2Co абсорбирует значительные количества водорода (до 2,1%), но высокие температуры десорбции (водорода)

руется на 60% лишь при 440°) и склонность к гидрогенолизу не позволяют рекомендовать его в качестве аккумулятора водорода. На основании данных рентгенофазового анализа и ДТА можно предположить существование четырех гидридных фаз в системе $\text{Ti}_2\text{Co}-\text{H}_2$. Это фазы составов $\text{Ti}_2\text{CoH}_{3,2}$ и $\text{Ti}_2\text{CoH}_{0,9}$, и фазы с параметрами элементарных ячеек $a=11,58$ и $a=11,70$ Å соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pous Ode, Lutz H. M.—Proc. 2nd World Hydrogen Conf., Zürich, 1978, 1525—1541. 2. Buchner H. B., Stohrer H., Bernaur O.—Proc. 2nd Hydrogen Conf., Zürich, 1978, 7A, S. 1543—1560. 3. Kurt Hiebl, Engelberger, Helmut Bittner.—Monatsh. Chem., 1979, 110, N 4, p. 869. 4. Семенов К. Н., Вербцкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В.—1990, 25, с. 1731. 5. Mintz M., Hadary Z.—J. Less-Common Metals, 1979, 61, 6. Osuni Yasuaki, Suzuki Hiroshi, Kato Akihiko, Nakajima Tori, Miyake Yoshizo.—J. Chem. Soc., Jap., Chem. and Ind. Chem., 1979, p. 855. 7. Kaufman Larry, Nesor Harvey.—CALPHAD, 1978, 2, 8. Stalinski B., Bieganski Z.—Bull. Acad. polon. Sci. Ser. Sci. 1979, 10, p. 247. 9. Семенов К. Н., Бурнашева В. В.—Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1977, 18, № 5, с. 618.

Поступила в редакцию
21.09.81

ВЕСТН. МГУ. СЕР. 2. ХИМИЯ. 1982, Т. 23, № 5

0131.33.34

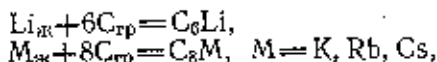
ТЕЗ СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ ГРАФИТА С НЕКОТОРЫМИ ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Адресь, В. З. Мордкович, К. Н. Семенов

Лития и физики высоких давлений)

За последнее время опубликовано большое число работ, посвященных синтезу соединений графита с щелочными [1, 2, 3], щелочноземельными [4] и редкоземельными [5] металлами, однако влияние давления на процесс внедрения металла в «щели» между графитовыми сетками практически не исследовано. Можно отметить лишь работы Эрльда с сотрудниками [6—8], в которых для получения соединений внедрения графита (СВГ) с металлами спрессовывали при комнатной температуре порошок графита и металла под давлением 10—20 кбар и затем полученную таблетку нагревали в вакуумной атмосфере аргона. Таким образом, роль давления, как, например, в реакции с литием [6], сводилась, по-видимому, к увеличению площади стелени контакта между измельченным металлом и графитом. В дальнейшем образец отжигался в течение суток при температуре выше температуры плавления лития. Уместно напомнить, что с литием образуются при 200° при простом перемешивании графита с расплавленным литием без предварительного

давления. Видно из данных таблицы [9], при атмосферном давлении реакции соединения соединений внедрения графита с щелочными металлами, протекающие по следующим схемам:



сопровождаются значительными объемными эффектами. Поскольку эти эффекты сопровождаются уменьшением объема, можно было ожидать, что при высоком давлении в сочетании с высокими температурами будет