

К.Н. СЕМЕНЕНКО, В.В. БУРНАШЕВА, В.Н. ВЕРБЕЦКИЙ
**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДОРОДА
 С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

(Представлено академиком Н.М. Жаворонковым 28 X 1982)

На рубеже 70-х годов [1—3] была открыта удивительная способность интерметаллических соединений, образованных переходными и редкоземельными металлами, а также титаном и магнием, обратимо и с высокой скоростью поглощать водород при 25—50 °С. В этом состоит принципиальное отличие интерметаллических соединений от индивидуальных металлов, для которых поглощение водорода с заметной скоростью наблюдается лишь при 200—300 °С и, как правило, не приводит к получению продуктов стехиометрического состава.

Ответ на вопрос о причинах чрезвычайно высокой скорости гидрирования интерметаллических соединений по сравнению с индивидуальными металлами представляет очевидно большой практический интерес, так как понимание этих причин несомненно приблизит нас к возможности создания таких металлических матриц, которые могли бы служить совершенными аккумуляторами водорода и гетерогенными катализаторами реакций гидрирования.

Было бы, однако, неправильно считать, что работы в этой области имеют только прикладное значение. Поскольку общие закономерности, определяющие характер взаимодействия водорода с металлической матрицей, по-видимому, остаются неизменными как для индивидуальных металлов, так и для интерметаллических соединений, причины столь удивительных различий следует искать в химических и структурных особенностях, отличающих интерметаллические соединения от индивидуальных металлов, являющихся их компонентами.

Рассмотрим общую схему взаимодействия водорода с металлической фазой. Это взаимодействие можно разбить на четыре стадии:

I. Физическая адсорбция водорода на поверхности металла, в первом приближении зависящая только от P и T газа.

II. Хемосорбционные процессы — взаимодействие адсорбированной молекулы с активными центрами поверхности, переход молекулы в более высокое энергетическое состояние, в пределе — ее химическая диссоциация и насыщение "атомами" водорода "поверхностного" слоя металла.

III. Диффузия "атомов" водорода из поверхностного слоя в объем матрицы — металла или интерметаллического соединения с образованием так называемой α -фазы или твердого раствора "атомарного" водорода.

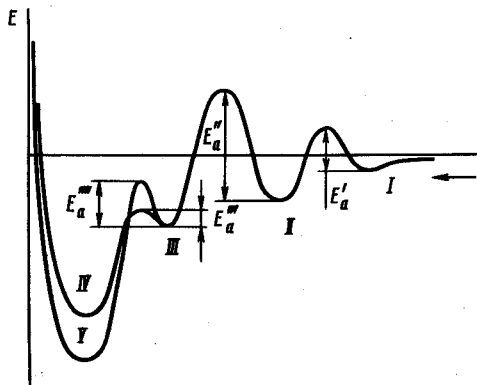
IV. Упорядочение твердого раствора в момент его "насыщения" и образование собственно гидрида β -фазы.

Схематически это представлено на рис. 1.

Очевидно, что гидридная фаза будет легко образовываться только в том случае, если энергии активации E_a' , E_a'' и E_a''' будут достаточно низкими.

Сразу же оговорим одно очень важное обстоятельство. При обсуждении I и II стадии этого процесса мы сталкиваемся с той трудностью, что любые экспериментальные данные, относящиеся к взаимодействию водорода с металлической поверхностью, всегда относятся к р е а л ь н о м у водороду, который практически невозможно очистить от следов O_2 и H_2O , и к р е а л ь н ы м металлам, поверхность которых всегда, в большей или меньшей степени пассивирована — или активирована? —

Рис. 1. Схема взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением: E_a' , E_a'' , E_a''' , E_a'''' — энергии активации соответственно перехода из сорбированного в хемосорбированное состояние, образования α -раствора, образования β -фазы, реакции гидрогенолиза; I — физическая сорбция молекулы H_2 , II — хемосорбированное состояние H_2 , III — α -раствор, IV — β -гидрид, V — продукты реакции гидрогенолиза



окисными пленками. В связи с этим имеет смысл рассмотреть и идеальную схему, а затем оценить характер и степень возмущений, которые могут внести в нее реальные условия.

При малых давлениях на поверхности металла происходит физическая адсорбция молекул водорода.

Увеличение давления в приповерхностном слое и изменение температуры постепенно меняет характер взаимодействия и при некоторых критических величинах межмолекулярных контактов может произойти диссоциативная хемосорбция молекул водорода и насыщение поверхностного слоя матрицы "атомарным" водородом. Рассмотрим факторы, которые могут влиять на величины E_a'' и E_a''' , определяющие легкость диффузии "атомов" водорода из поверхностного слоя в объем матрицы. Диффузия водорода в глубь решетки всегда связана с ее искажением (деформацией). Очевидно, что малое значение E_a'' может иметь место только в том случае, если это искажение или деформация будет относительно небольшой.

Для этого необходимо: во-первых, чтобы взаимное расположение металлических атомов в гидридной фазе практически не отличалось бы от взаимного расположения в исходной металлической матрице или, в крайнем случае, чтобы металлическая подрешетка в гидриде производилась бы от матрицы путем минимального искажения; во-вторых, чтобы решетка — матрица обладала бы достаточным количеством легко деформируемых пустот, пригодных для размещения в них "атомов" водорода; необходимым условием для этого является эластичность, "деформируемость" матрицы, качественным показателем которой может служить превышение части межатомных расстояний $M \dots M$ над суммой соответствующих металлических радиусов.

Нейтроннографические исследования примерно 50 гидридных фаз на основе интерметаллических соединений с различной структурой показали [4, 5], что в отличие от индивидуальных металлов, взаимодействие которых с водородом всегда, за единичными исключениями, связано с изменением типа упаковки металлических атомов — например переходом от ГПУ к ОЦК или тетрагонально искаженной ОЦК, — структура исходного интерметаллического соединения при гидрировании во всех случаях практически не изменяется — происходит лишь увеличение объема на 10–20%.

Второе условие удовлетворяется в силу особенностей строения любого интерметаллического соединения, структуры которых всегда содержат больший выбор различных пустот, чем структура индивидуального металла. Эти пустоты различаются не только по объему, но и по своей огранке. У атома водорода всегда есть возможность "выбора" таких пустот, которые деформируются легче или, иначе, в ограни-

ке которых присутствуют длинные по сравнению с суммой металлических радиусов связи М...М.

Эта возможность реализуется во всех исследованных до настоящего времени структурах. Таким образом, ситуация, возникающая в системах интерметаллическое соединение — водород, оказывается весьма благоприятной для невысокого значения E_a'' и E_a''' , и, следовательно, для быстрой и незатрудненной диффузии атомов водорода в объем металлической фазы. Эту стадию взаимодействия можно рассматривать с позиций образования "ненасыщенного" раствора водорода в металле.

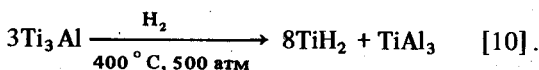
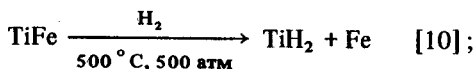
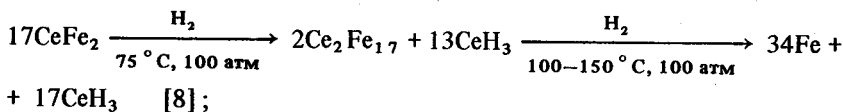
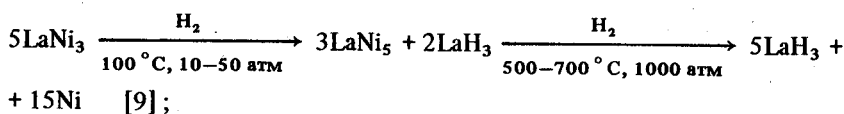
Действительно, неоднократно отмечалось, что при образовании α -фазы растворимость водорода в металлах и интерметаллических соединениях как правило подчиняется закону Сиверса. Распределение атомов водорода в металле на этом этапе носит статистический характер и не связано с заполнением определенных кристаллографических положений, которые можно отождествлять с определенными "энергетическими уровнями". "Ненасыщенный" раствор водорода в металле может быть концентрированным или разбавленным — это обстоятельство не имеет существенного значения для анализа рассматриваемой модели, так как концентрация водорода в матрице на этом этапе лишь определяет область существования α -фазы, а не ее природу. Взаимодействие атомов водорода, статистически распределенных в матрице, на стадии образования α -раствора между собой минимально.

Граница α -фазы — появление собственно гидрида, β -фазы, соответствует переходу от статистического распределения атомов водорода к упорядоченному. Происходит "кристаллизация" атомарного водорода с образованием "водородной подрешетки" или многоатомных "водородных кластеров", в которых межатомные расстояния Н...Н, как правило, близки к 2 Å [4, 5]. По-видимому, упорядочение атомов водорода и возникновение "кластеров" можно рассматривать как заполнение тех или иных кристаллографических положений, или определенных "энергетических уровней". Возникновение "кластера" — это образование новой кристаллической фазы и, следовательно, инвариантность равновесия в системе интерметаллическое соединение—водород. С этой точки зрения, деформация подрешетки металла в матрице при абсорбции водорода не является процессом, определяющим число фаз в системе — эта деформация всего лишь следствие образования "водородного кластера".

Однако образование "кластеров" и фазы β -гидрида не является конечным результатом реакции взаимодействия интерметаллического соединения с водородом.

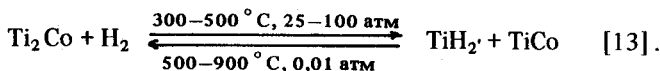
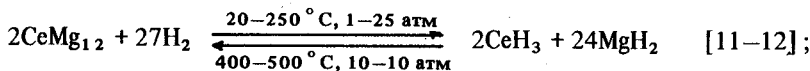
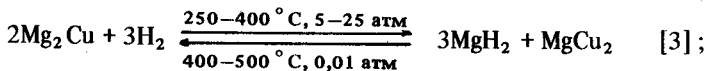
В 1977 г. было показано [6] и в дальнейшем подтверждено на большом числе изученных экспериментально примеров [7–9], что в общем случае термодинамически более выгодным вариантом реакции взаимодействия интерметаллических соединений с водородом является гидрогенолиз или разложение исходной матрицы с образованием бинарного гидрида и элиминированием переходного металла или, в качестве промежуточной стадии, гидрида интерметаллического соединения, обогащенного переходным металлом по сравнению с исходным. Экспериментально установлено, что гидрогенолизу всегда предшествует растворение в металлической матрице некоторого количества водорода, абсолютное содержание которого сильно различается для различных интерметаллических соединений и в отдельных случаях — например для соединений магния — может быть весьма малым.

Гидрогенолизу благоприятствует невысокая теплота образования исходного интерметаллического соединения и, напротив, значительная теплота образования бинарного гидрида. Примеры некоторых реакций гидрогенолиза приведены ниже.



Очевидно, что преодоление активационного барьера E_a'''' связано лишь с температурой и давлением, при которых происходит реакция взаимодействия интерметаллического соединения с водородом.

Сразу же следует обратить внимание на одно очень интересное обстоятельство. В принципе, при повышении температуры вероятность гидрогенолиза увеличивается, но не исключена и иная ситуация, связанная с тем, что величина ΔG реакции гидрогенолиза может изменять свой знак при изменении температуры в относительно небольшом интервале. В этом случае гидрогенолиз легко происходит при низких температурах, а при повышении, наоборот, термодинамически более выгодным оказывается взаимодействие бинарного гидрида с переходным металлом. Примеры таких обращенных реакций гидрогенолиза приведены ниже.



Нетрудно видеть, что "обращенный" гидрогенолиз может служить эффективным методом порошковой металлургии, позволяющим получать интерметаллические соединения в "стерильных", не содержащих окислительных примесей в газовой фазе, условиях.

Рассматриваемая схема не претендует на исчерпывающее и количественное описание процесса взаимодействия водорода с металлической фазой, хотя бы в силу перечисленных в начале сообщения причин, отличающих реальный металл от "идеального". Кроме того, в работе совершенно не затрагиваются вопросы, связанные с механизмом диссоциативной хемосорбции водорода в поверхностном слое металла или интерметаллического соединения.

Тем не менее нам кажется, что на настоящем этапе развития химии гидридов интерметаллических соединений даже качественная картина взаимодействия во-

дорода с полиметаллической матрицей может оказаться полезной, если она не находится в противоречии с экспериментальными данными и позволяет наметить пути дальнейшего исследования в этой новой и интересной области неорганической химии.

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
Институт новых химических проблем
Академии наук СССР, Черноголовка Московской обл.

Поступило
12 XI 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kuipers F.A.* — Phil. Res. Rep. Suppl., 1973, № 2, p. 1.
2. *Reilly J.J., Wiswall R.H.* — Inorg. Chem., 1974, vol. 13, p. 218.
3. *Reilly J.J., Wiswall R.H.* — Ibid., 1967, vol. 6, p. 2220.
4. *Яртысь В.Я., Бурнашева В.В., Семенов К.Н.* — Усп. хим., 1982, вып. 2.
5. *Yartys V.Y., Burnasheva V.V., Semenenko K.N. et al.* — Int. J. Hydr. Energy, 1982, vol. 8, № 2.
6. *Семенов К.Н., Бурнашева В.В.* — Вестн. МГУ. Химия, 1977, т. 18, № 15, с. 618.
7. *Бурнашева В.В., Иванов А.В., Семенов К.Н.* — Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1978, т. 14, № 7, с. 1302.
8. *Бурнашева В.В., Иванов А.В.* — ЖНХ, 1982, т. 27, вып. 4, с. 1067.
9. *Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Иоффе М.И.* — Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 20, № 6, с. 560.
10. *Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С., Иоффе М.И.* — ЖНХ, 1982, т. 27, № 6, с. 1359.
11. *Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Кочуков А.В.* — ДАН, 1981, т. 258, № 2, с. 362.
12. *Darriet B., Pezat M., Hbika A., Hagenmuller P.* — Mater. Res. Bull., 1979, vol. 14, p. 377.
13. *Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С.* — ЖНХ, 1981, т. 26, № 4, с. 563.