

УДК 546.3-19'56'46'41'11

ВЕРВЕЦКИЙ В. П., СЫТНИКОВ А. Н., СЕМЕНЕЦКО Е. В.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ  
СИСТЕМЫ Mg—Ca—Cu

Исследовано взаимодействие с водородом сплавов системы Mg—Ca—Cu. Проведен рентгенофазовый анализ исходных образцов и соответствующих гидридных фаз. Изучены сравнительные характеристики скоростей абсорбции и десорбции водорода магниевыми сплавами. Сделан вывод о каталитическом эффекте добавок кальция и меди.

Способность некоторых интерметаллических соединений магния поглощать водород в значительно более мягких условиях, чем чистый металл, позволяет рассматривать их в качестве перспективных веществ хранения водорода. К таким веществам относятся прежде всего  $Mg_2Cu$  и  $Mg_2Ca$ , взаимодействие которых с водородом изучено достаточно подробно [1, 2]. Авторами работы [3] было также показано каталитическое влияние меди на процесс гидрирования магниевых сплавов. В настоящей работе исследовано взаимодействие с водородом магниевых сплавов системы Mg—Ca—Cu, ограниченных разрезом  $Mg_2Ca—Mg_2Cu$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

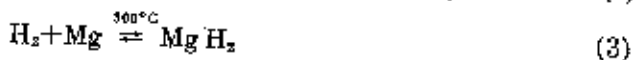
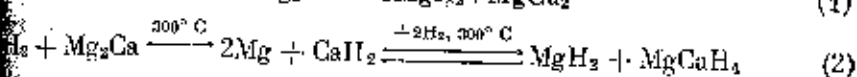
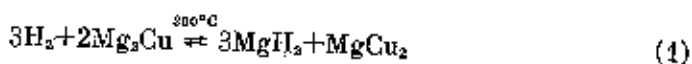
Исходные сплавы готовили сплавлением шихты из чистых металлов в индукционной печи под слоем флюса  $LiCl—KCl$ . Полученные образцы анализировали на содержание меди и кальция. Рентгенофазовый анализ исходных и продуктов их гидрирования проводили на дифрактометре ДД-1 (Cu-анод, Ni-фильтр). Химический и фазовый состав сплавов приведен в таблице. Результаты рентгенофазового анализа сплавов согласуются с данными, приведенными в работе [4].

Исследование взаимодействия образцов с водородом проводили на установке, описанной в работе [5]. Для гидрирования навеску предварительно очищенную от окисной пленки и обезжиренную с помощью органических растворителей, механически измельчали в атмосфере сухого аргона и помещали в реактор из нержавеющей стали. Полученные порошки имели размер частиц от 0,1 до 0,5 мм в диаметре. Далее проводили вакуумирование образца до давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. сначала при комнатной температуре, а затем в течение 30 мин при  $350^\circ C$ . После этого проводили 6–7 циклов гидрирования при 30–60 атм  $H_2$  и дегидрирования при  $350^\circ C$  до давления  $10^{-2}$  мм рт.ст. Температуру в автоклаве поддерживали с точностью  $\pm 3^\circ$  и контролировали хромель-алюмелевой термопарой. Количество и скорость абсорбции водорода определяли по изменению давления в калиброванной системе. Для сопоставления полученных результатов гидрированию подвергали практически одинаковые навески сплавов (1 г) при постоянном давлении водорода (35 атм). Содержание водорода в продуктах гидрирования контролировали методом высокотемпературного вакуумного пиролиза. Изучение скорости десорбции водорода образцами проводили при постоянном давлении (1 атм). Выделяющийся водород собирали в приемник — стеклянную вакуумированную емкость большого объема, соединенную с вакуумметром. По изменению давления в приемнике строили кривые десорбции водорода.

Характеристики исходных сплавов и продуктов их гидрирования

Состав сплава, ат.%			Фазовый состав сплава		Масс. % абсорбированного водорода	Теоретическое количество сорбированного водорода, %
Mg	Ca	Cu	до гидрирования	после гидрирования		
67,1	27,0	5,9	Mg <sub>2</sub> Ca Mg <sub>2</sub> Cu Mg	MgCaH <sub>4</sub> MgH <sub>2</sub> Mg, Mg <sub>2</sub> Cu MgCu <sub>2</sub>	5,0	5,6
67,3	17,6	15,1	Mg <sub>2</sub> Ca Mg <sub>2</sub> Cu Mg	MgH <sub>2</sub> , MgCu <sub>2</sub> MgCaH <sub>4</sub> MgCu, Mg	4,4	4,5
67,3	7,1	25,6	Mg <sub>2</sub> Cu Mg <sub>2</sub> Ca Mg	MgH <sub>2</sub> MgCu <sub>2</sub> MgCaH <sub>4</sub>	3,3	3,4
66,6	6,0	27,4	Mg <sub>2</sub> Cu Mg <sub>2</sub> Ca	MgH <sub>2</sub> MgCu <sub>2</sub> MgCaH <sub>4</sub> , Mg <sub>2</sub> Cu	2,9	3,2
97,5	0,4	2,1	Mg Mg <sub>2</sub> Cu	Mg MgH <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu	5,1	7,2
93,1	1,2	5,7	Mg Mg <sub>2</sub> Cu Mg <sub>2</sub> Ca	MgH <sub>2</sub> , Mg	5,2	6,5
87,8	2,0	10,2	Mg Mg <sub>2</sub> Cu Mg <sub>2</sub> Ca	MgCu <sub>2</sub> , CaH <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu MgH <sub>2</sub> MgCu <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu, Mg	5,0	5,6
87,5	6,0	6,5	Mg Mg <sub>2</sub> Cu Mg <sub>2</sub> Ca	MgH <sub>2</sub> MgCu <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> Cu, CaH <sub>2</sub>	5,4	6,1
80,0	14,0	6,0	Mg Mg <sub>2</sub> Ca Mg <sub>2</sub> Cu	MgH <sub>2</sub> , Mg <sub>2</sub> Cu, MgCaH <sub>4</sub> , Mg MgCu <sub>2</sub>	4,5	6,0
66,7	-	33,3	Mg <sub>2</sub> Cu	MgH <sub>2</sub> MgCu <sub>2</sub>	2,6	2,6
66,7	33,3	-	Mg <sub>2</sub> Ca	MgH <sub>2</sub> MgCaH <sub>4</sub> Mg	5,9	6,4
100	-	-	Mg	MgH <sub>2</sub>	3,7	7,6

Результаты исследования взаимодействия сплавов с водородом приведены в таблице. Как видно из результатов РФА, гидрирование исследуемых сплавов сопровождается взаимодействием с водородом компонентов согласно известным реакциям:



Ниже приведены новые соединения при гидрировании сплавов Mg - Ca - Cu. Интересно отметить, что в образцах № 6, 7, 8 образование гидроксида MgCaH<sub>4</sub> не наблюдалось. Десорбция водорода при 300°C приводит к образованию магния, Mg<sub>2</sub>Cu и гидроксида кальция. Следует отметить, что все исследованные сплавы поглощают значительные количества водорода, однако его содержание несколько ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из предположения о количественном поглощении водорода по реакциям (1) - (3). Как показывает РФА, продукты гидрирования, а именно содержание водорода по сравнению с рассчитанным для полного гидрирования магния и ИМС Mg<sub>2</sub>Cu, присутствующих в сплавах.

Как видно из реакций (1)–(3), к недостаткам изученному следует отнести также и образование при гидрировании ИМС не взаимодействующего с водородом, а при дегидрировании — кальция, не выделяющего водород в исследуемом интервале  $p$  и  $t$ .

Сравнительная характеристика скорости поглощения водорода ми системы Mg — Ca — Cu и магнием показана на рис. 1. Приведенные кинетические кривые соответствуют образцам, прошедшим 6–7 абсорбция — десорбция водорода. Сорбционные характеристики

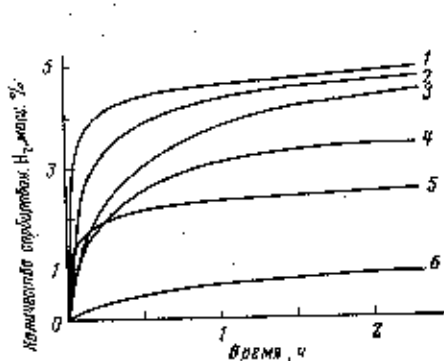


Рис. 1

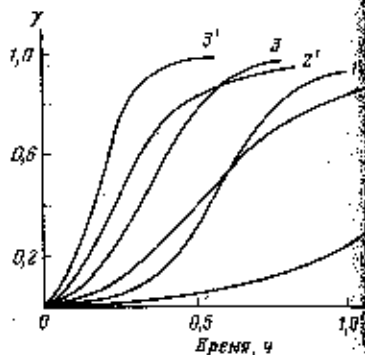


Рис. 2

Рис. 1. Кривые поглощения водорода сплавами системы Mg — Ca — Cu при 150° С (1 — спл. № 8; 2 — № 7; 3 — № 5; 4 — магний; 5 — № 1) и 150° С (6 — № 8).

Рис. 2. Кинетика десорбции водорода ( $p=1$  атм) сплавами  $Mg_2Ca$  (1 — 333° С; 2 — 344° С),  $Mg_{71.5}Ca_{8.5}Cu_{1.5}$  (3 — 333° С; 4 — 344° С).

несколько меньше, чем приведенные в таблице, так как они относятся к «обратно связанному» водороду (без учета образования кальция). Из рис. 1 видно, что в первые минуты реакции скорости поглощения водорода весьма высоки и заметно превосходят скорость поглощения чистым магнием. Увеличение содержания кальция и меди приводит к возрастанию скорости сорбции водорода и абсорбционной емкости сплава, что видно на примере составов № 5, 7, 8. Дальнейшее увеличение содержания «легирующих» металлов приводит к снижению процента аккумулированного водорода из-за уменьшения содержания основного гидридообразующего компонента, в сплаве. Уменьшение температуры синтеза приводит к снижению скорости реакции, которая при 200° С становится очень низкой и соизмеримой со скоростью поглощения водорода чистым магнием. Сравнивая сорбцию водорода сплавами Mg — Ca — Cu и чистым магнием, необходимо отметить несомненный каталитический эффект добавок кальция и меди. По-видимому, это объясняется как относительно высокой скоростью протекания реакций гидрирования ИМС  $Mg_2Cu$  и  $Mg_2Ca$ , «иницилирующих» реакцию гидрирования ИМС, так и обеспечением «чистой» поверхности магниевой компоненты, образующейся в восстановительной атмосфере.

Десорбция водорода из гидридных фаз (рис. 2) носит автокаталитический характер, что выражается в сигмоидной форме кривых разложения. При повышении температуры индукционный период уменьшается, эндотермических реакций разложения связывают с изменением кинетического режима. Оценочная величина энергии активации реакции разложения  $Mg_2Cu$ ,  $Mg_2Ca$  и сплава  $Mg_{71.5}Ca_{8.5}Cu_{1.5}$  составляет около 19–20 ккал/моль  $H_2$  по сравнению с 29–30 ккал в случае разложения  $MgH_2$  [6].

#### Литература

1. Reilly J. J., Wiswall R. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, № 12, p. 2220.
2. Kei N., Yoshitiko I., Schutshiro G. J. Ceram. Soc. Japan, 1978, v. 86, № 990.
3. Genossar I., Rudman P. S. Z. phys. Chem. (BRD), 1979, B. 116, S. 215.
4. Myles K. M. J. Less-Com. Metals, 1970, v. 20, № 2, p. 149.
5. Семеновко К. П., Вербецкий В. Н. и др. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 1.
6. Stander C. M. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 93, p. 221.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в