

N 26

УДК 546.3-19 46 11

СЕМЕНЕНКО Е. П., ВЕРБЕЦКИЙ В. Н., КУЛИЕВ С. И.,
ГАСАН-ЗАДЕ А. А., КУРВАНОВ Т. Х.

ГИДРИРОВАНИЕ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Исследовано взаимодействие с водородом магниевых сплавов, содержащих никель и ряд гидридообразующих металлов. Методом РФА изучены составы исходных образцов и образующихся гидридных фаз. Показано, что скорость гидрирования изученных сплавов зависит от природы и количества катализитических добавок. Наибольшей скоростью гидрирования при сравнительно низких температурах обладают сплавы систем $Mg - Ce - Ni$ и $Mg - Y - Ni$.

Установлено, что фаза на основе интерметаллического соединения YNi_2 , присущая сплавам системы $Mg - Y - Ni$, при гидрировании претерпевает следующее превращение $YNi_2 \rightarrow YH_2 + Mg_2NiH_4$.

Гидрид магния, содержащий до 7,65 масс.% водорода, представляет большой практический интерес в качестве аккумулятора водорода. Однако прямой синтез гидрида магния из элементов требует применения больших давлений и температур, сложной технологической аппаратуры. Исходя из этого, более перспективным представляется применение интерметаллических соединений (ИМС) и сплавов магния, гидрирование которых протекает в гораздо более мягких условиях.

В настоящее время довольно подробно изучены реакции взаимодействия с водородом Mg_2Ni [1], Mg_2Cu [2], сплавов $Mg - PZM$ [3, 4]. ИМС Mg_2Ni реагирует с водородом с образованием тройного гидрида Mg_2NiH_4 , во всех остальных случаях происходит гидрогенолиз исходных фаз с образованием гидрида магния и других соединений.

В работе [5] изучалось взаимодействие с водородом сплавов, полученных сплавлением компонентов в стехиометрическом соотношении $CeMg_{12}Me$, где $Me = Ni, Cu, Zn$. Найдено, что скорость сорбции водорода примерно одинакова для $CeMg_{12}$ и изученных сплавов, а скорость десорбции водорода из образца, содержащего никель, значительно выше. В работе [6] исследовано взаимодействие с водородом сплавов $CeMg_{12}Me$, где $Me = V, Cr, Mn, Fe, Co$. Авторами отмечено, что скорость гидрирования сплавов не отличается от скорости гидрирования $CeMg_{12}$ в присутствии d -элементов, а скорость десорбции водорода резко увеличивается. Однако в цитируемых выше работах не отмечается, как зависят равновесные давления образующихся гидридных фаз от природы и количества катализитических добавок, влияние их на скорость взаимодействия с водородом при не столь высоких температурах.

С целью изучения возможности варьирования этих параметров нами исследовано взаимодействие с водородом магниевых сплавов, содержащих никель и ряд гидридообразующих металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сплавы готовили сплавлением шихты из магния и предварительно полученных сплавов с переходными металлами в тигельной печи под слоем флюса $KCl - LiCl$. РФА полученных образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 ($CuK\alpha$, Ni-фильтр). Методика проведения эксперимента описана в работе [7]. Скорость гидрирования образцов после активации определяли по изменению давления водорода во времени. Для получения

Состав исходных сплавов и продуктов гидрирования

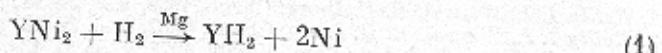
Номер сплава	Содержание компонентов, масс. %					Фазовый состав сплава	Количество полющенно-го водорода, масс. %	Фазовый состав продуктов гидрирования
	Mg	Sc	Y	Sc	Ca			
1	75	8,1			16,9	Mg, Mg ₂ Ni, Mg ₁₂ Ce	6,0	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , CeH ₃
2	50	16,2			33,8	Mg, Mg ₂ Ni, Mg ₁₂ Ce	4,2	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , CeH ₃
3	75		5,8		19,2	Mg, Mg ₂ Ni, YNi ₂	6,0	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , YH ₂
4	50		11,6		38,4	Mg, Mg ₂ Ni, YNi ₂	4,1	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , YH ₂
5	75			3,3	21,7	Mg, Mg ₂ Ni, ScNi ₂	6,0	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄
6	50			6,6	43,4	Mg, Mg ₂ Ni, ScNi ₂	4,4	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄
7	75			3,00	22,0	Mg, Mg ₂ Ni, Mg ₂ Ca	6,1	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , MgCaH _{3,72}
8	50			6,0	44,0	Mg, Mg ₂ Ni, Mg ₂ Ca	4,2	MgH ₂ , Mg ₂ NiH ₄ , MgCaH _{3,72}

корректных и сопоставимых результатов использовали практически однотиповые навески сплавов и начальные давления водорода в системе.

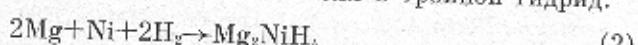
Состав исходных сплавов и результаты исследования их взаимодействия с водородом приведены в таблице. По данным РГА, магниевые сплавы, содержащие церий и никель в различном соотношении, реагируют с водородом в соответствии с их фазовым составом — продуктами гидрирования являются гидриды церия, магния и Mg₂NiH₄.

На изотермах десорбции этих образцов присутствуют два плато, отвечающие разложению гидрида магния и Mg₂NiH₄.

Взаимодействие иттрийсодержащих сплавов с водородом протекает с образованием аналогичных продуктов. По данным РГА, продуктами гидрирования этих образцов являются дигидриды магния, иттрия и Mg₂NiH₄. Однако сам процесс гидрирования включает стадию гидрогенолиза интерметаллического соединения (ИМС) YNi₂, присущуюющего в исходном сплаве, по-видимому, по схеме:



с последующим свидетельствованием выделившегося никеля в тройной гидрид:



Трудно объяснимым является факт образования дигидрида иттрия при гидрогенолизе YNi₂, а не тригидрида. Вероятно, присутствие магния оказывает влияние на характер гидрирования иттрия; интересно отметить, что взаимодействие индивидуального соединения YNi₂ с водородом не сопровождается его гидрогенолизом [8]. На изотермах десорбции этих образцов также наблюдаются два плато, отвечающие разложению гидрида магния и Mg₂NiH₄.

В сплавах системы Mg—Sc—Ni интерметаллическое соединение ScNi₃, присутствующее в образцах 5, 6, не претерпевает реакции гидрогенолиза, хотя образование ScNi₂H_x методом РГА из-за сильного падения пиков нельзя подтвердить с большой достоверностью. Однако отсутствие на дифрактограммах отражений гидрида скандия также свидетельствует в пользу этого утверждения.

Как видно из таблицы, взаимодействие сплавов систем Mg—Ca—Ni с водородом протекает по уже известной реакции гидрогенолиза ИМС Mg₂Ca [9] и с образованием фазы MgCaH_{3,72}. На изотермах десорбции этих образцов наблюдаются три плато, отвечающие разложению MgH₂, Mg₂NiH₄ и MgCaH_{3,72}.

Во всех исследованных образцах теплоты фазовых превращений в области плато и равновесные давления диссоциации не отличались заметно от литературных данных, что свидетельствует о практическом отсутствии растворимости в MgH₂ и Mg₂NiH₄ металлических компонентов сплава. Однако характер процесса гидрирования и, вероятно, энергия активации реакции сильно зависит от наличия тех или иных компонентов системы.

Как видно из рис. 1 и 2, наибольшей скоростью гидрирования характеризуются образцы, содержащие церий и иттрий. Это, вероятно, объяс-

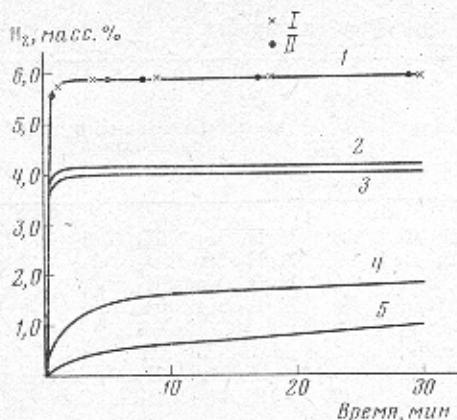


Рис. 1. Кривые гидрирования образцов после активации. 1 — образцы I (I), 3 (II) ($200^{\circ}C$); 2 — образец 2; $150^{\circ}C$; 3 — образец 4, $150^{\circ}C$; 4 — образец 3, $100^{\circ}C$; 5 — образец 1, $100^{\circ}C$

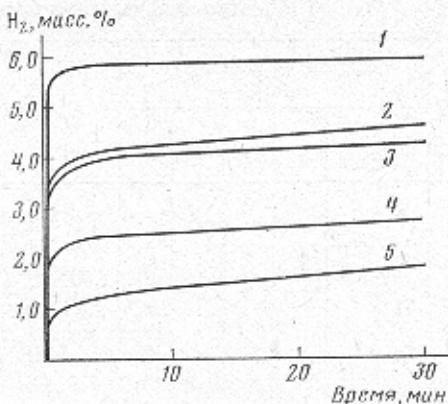


Рис. 2. Кривые гидрирования образцов после активации. 1 — образец 5, $300^{\circ}C$; 2 — образец 7, $300^{\circ}C$; 3 — образец 6, $300^{\circ}C$; 4 — образец 6, $150^{\circ}C$; 5 — образец 8, $200^{\circ}C$

няется влиянием нескольких факторов. Прежде всего, гидрогенолиз ИМС $CeMg_{12}$ и YNi_2 способствует большему увеличению поверхности металлического порошка, а образование гидридов иттрия и церия — доноров атомарного водорода — дополнительно усиливает этот эффект. В подтверждение этого обстоятельства образцы, содержащие гидрид $MgCaH_{5.72}$ — гидрид ионного типа — характеризуются наименьшей скоростью взаимодействия с водородом.

Литература

1. Reilly J. J., Wiswall R. H. Inorg. Chem., 1968, v. 7, № 11, p. 2254.
2. Reilly J. J., Wiswall R. H. Inorg. Chem., 1967, v. 6, № 12, p. 2220.
3. Seishi Y., Hideo K. J. Less-Com. Metals, 1977, v. 55, p. 139.
4. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 258, с. 362.
5. Darriet B., Hbika A., Perat M. J. Less-Com. Metals, 1980, v. 75, № 1, p. 43.
6. Perat M., Hbika A., Darriet B. Mat. Res. Bul., 1980, v. 15, p. 139.
7. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, № 7, с. 1731.
8. Бурнашева В. В., Иванов А. В., Семененко К. Н. Ж. неорган. материалы, 1978, т. 14, № 7, с. 1302.
9. Ket N., Yoshihiko J. J. Ceram. Soc. Japan, 1978, v. 86, p. 67.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.VI.1983