© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

ГИДРИДЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ — СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ВОДОРОДА

УДК 541.44.412+546.09

В. Н. Вербецкий, С. В. Митрохин

Химический факультет
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
МГУ, Ленинские горы, Москва, 119992, Россия
Тел.: (495)-9391413, факс (495)-9328846, e-mail:mitrokhin@hydride.chem.msu.ru

Вербецкий Виктор Николаевич

Сведения об авторе: доктор хим. наук, заведующий лабораторией химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов.

Область научных интересов: химия гидридов металлов, химия высоких давлений.

Публикации: около 270 научных работ.

Митрохин Сергей Владиленович

Сведения об авторе: кандидат хим. наук, ведущий научный сотрудник химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, кафедра химической технологии и новых материалов.

Область научных интересов: химия гидридов металлов, химия высоких давлений.

Публикации: около 60 научных работ.

Scientific basis of hydrogen storage by intermetallic compounds are considered in the paper. The properties of various types of hydrogen storage alloys and main directions of their practical applications are reviewed.

© 2005 Научно-технический центр «TATA»

Аккумулирование водорода интерметаллическими соединениями

История исследований взаимодействия водорода с металлами и изучения водородных соединений металлов — гидридов — насчитывает около 150 лет. В 1866 г. Грэм впервые обнаружил, что палладий способен окклюдировать значительные количества водорода при комнатной температуре и давлении около 1 атм [1]. Первые сообщения о способности металлических сплавов и интерметаллических соединений (ИМС) к образованию водородных соединений относятся к 1958 г., когда Либовиц показал, что соединение ZrNi легко и обратимо взаимодействует с водородом с образованием гидрида $ZrNiH_3$ [2]. Однако датой рождения новой области — химии гидридов ИМС — считается открытие способности соединения $SmCo_5$ [3] и других интерметаллидов типа AB_5 [4] и AB_2 [5] образовывать богатые водородом гидридные фазы, содержащие от 1,5 до 2,5 масс. % водорода.

Процесс образования гидрида можно условно разделить на четыре основные стадии:

1) физическая адсорбция молекул водорода на поверхности металла;

2) диссоциация молекул водорода на активных центрах металлической поверхности;

3) диффузия атомов водорода внутрь металлической матрицы, в результате которой атомы

Статья поступила в редакцию 10.11.2005. The article has entered in publishing office 10.11.2005.

водорода располагаются в пустотах металлической решетки (если это размещение носит статистический характер, то образуется твердый раствор водорода в металле — α-фаза);

4) упорядоченное размещение водорода в пустотах металлической матрицы и образование гидрида (β-фаза).

Скорость взаимодействия водорода с ИМС разительно отличается от случая индивидуальных металлов. Эта особенность сразу же выдвинула гидриды ИМС в качестве перспективных материалов для хранения и транспорта водорода. Большинство ИМС, нашедших практическое применение, абсорбируют водород с очень высокой скоростью при комнатной температуре и небольшом давлении. На первом этапе, как правило, реакция лимитируется скоростью образования и роста зародышей гидридной фазы, на втором — скоростью диффузии водорода через образовавшийся слой гидрида к поверхности непрореагировавших частиц.

Процесс образования гидридной фазы легко проследить на экспериментально получаемых изотермах «давление – концентрация» (рис. 1).

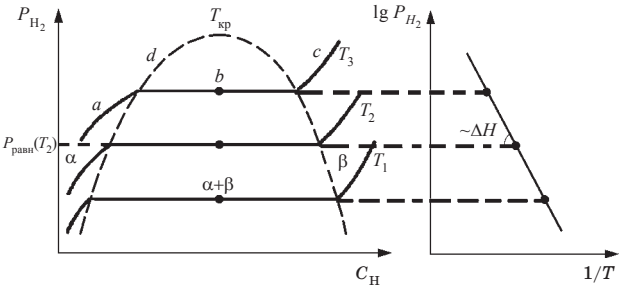

Рис. 1. *PCT*-диаграмма состояния системы металл – водород

На начальном участке (*a*) давление как функция концентрации водорода в твердой фазе возрастает достаточно быстро. Этот участок соответствует образованию твердого α-раствора водорода в металле, растворимость водорода описывается законом Сивертса: $C_H = kP^{1/2}$ (C_H — концентрация водорода). При определенных значениях давления и концентрации α-раствор становится насыщенным и дальнейшее растворение водорода приводит к образованию β-гидридной фазы по реакции:

$$M + H_2 \rightarrow MH_\alpha + H_2 \leftrightarrow MH_\beta.$$

На изотермах стадии образования гидрида соответствует горизонтальный участок *b* — плато α↔β-перехода. В соответствии с правилом фаз, образование β-гидрида является инвариантным равновесием и в идеальном случае происходит при постоянном давлении. Окончание горизонтального участка соответствует полному образованию гидридной фазы. Дальнейшее повышение давления с ростом концентрации соответствует растворению водорода в гидридной фазе (участок *c*). Куполообразная пунктирная линия (*d*) соответствует границе двухфазной (α+β)-области на *PCT*-диаграмме. С повышением температуры ($T_3 > T_2 > T_1$) равновесное давление ($P_{равн}$) увеличивается. Одновременно предельная концентрация водорода в α-растворе, как правило, увеличивается, а протяженность плато уменьшается. По достижении критической температуры ($T_{кр}$) двухфазная область исчезает.

Изотермы, приведенные на рис. 1, позволяют также рассчитать термодинамические характеристики реакции взаимодействия водорода с металлами, ИМС или сплавами. При давлении ниже 100 атм значения летучести и давления водорода практически совпадают. Если принять энтальпию реакции, не зависящей от температуры в узком интервале (~100 град.), тогда давление газообразного водорода над твердой фазой как функцию температуры можно описать уравнением Вант-Гоффа:

$$RT \ln P = \Delta H - T\Delta S,$$

где R — универсальная газовая постоянная, или

$$\ln P = A/T - B \ (A = \Delta S/R;\ B = \Delta H/R).$$

Если равновесное давление образования (разложения) гидридной фазы определять как давление в точке середины плато, то логарифмическая зависимость давления от обратной температуры имеет линейный вид (см. рис. 1). Реакция образования интерметаллического гидрида — это экзотермический процесс, тогда как разложение гидридной фазы сопровождается поглощением тепла.

Важной особенностью *PC*-изотерм для реальных систем является наличие гистерезиса давления (рис. 2). Поглощение водорода протекает всегда при более высоком давлении, чем его выделение, что можно объяснить проявлением остаточной пластической деформации в результате скачкообразного изменения объема

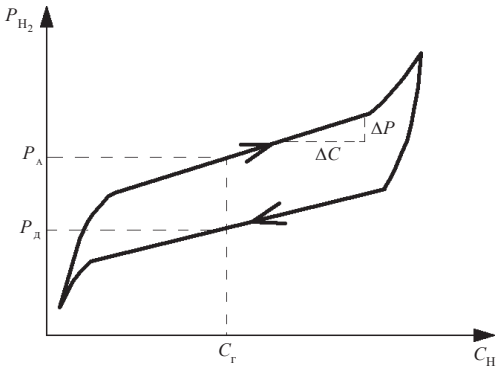

Рис. 2. Гистерезис и наклон плато на *PC*-изотермах

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

металлической решетки при обратимом переходе от насыщенного α-раствора к β-гидриду. Обычно гистерезис оценивается коэффициентом $K_г$, представляющим собой отношение логарифмов давлений абсорбции и десорбции при некоторой концентрации: $K_г = \ln(P_А/P_д)$.

Идеальные *PC*-изотермы, в соответствии с правилом фаз, имеют строго горизонтальный участок («плато») в области фазового α↔β-превращения. В реальных системах абсолютная горизонтальность плато довольно часто отсутствует (рис. 2), причем для разных типов интерметаллических соединений степень отклонения от горизонтальности различна. Количественно мера отклонения («наклон плато») обычно определяется как $K_н = d(\ln P)/d(\ln C)$.

Проникновение водорода вглубь металлической решетки при гидрировании и занятие им позиций в межатомных пустотах связано с существенным увеличение объема решетки. Обычно это увеличение составляет ~25 %, а в случае $CeRu_2$ и $ThMn_2$ достигает 37 % [6]. Поскольку большинство интерметаллических соединений это очень твердые, но хрупкие сплавы, столь существенное изменение объема приводит к их быстрому диспергированию в процессе поглощения водорода. При проведении многократного гидрирования – дегидрирования королек сплава превращается в тонкодисперсный порошок с размером частиц 1–10 мкм.

В зависимости от температуры, при которой равновесное давление разложения гидридной фазы составляет приблизительно 1 атм, гидриды ИМС подразделяются, с точки зрения их практического применения, на низкотемпературные 250–370 К и высокотемпературные > 370 К. К первой группе относятся интерметаллические соединения и сплавы типа AB_5, AB_2 (A=Ti) и FeTi. Ко второй группе относятся сплавы магния, AB_2 (A=Zr) и *bcc*-сплавы.

С точки зрения практического использования бинарные интерметаллические соединения не всегда пригодны для целей аккумулирования водорода, так как в большинстве случаев значения равновесного давления поглощения или выделения водорода не удовлетворяют условиям конкретной технической задачи. В настоящее время получение соединений с необходимыми свойствами достигается при использовании тройных и более сложных составов, т. е. путем замены одного или нескольких компонентов другими металлами. Такая замена в пределах одного структурного типа интерметаллида позволяет достаточно плавно изменять равновесное давление, не меняя сорбционную емкость.

Особенности систем ИМС–H_2:

– высокое массовое содержание водорода в гидриде (масс. %);

– экзо (эндо)-термичность реакции абсорбции (десорбции) изотопов водорода;

– изменение объема металлической матрицы в процессе абсорбции – десорбции водорода;

– обратимая и селективная абсорбция водорода;

Эти особенности определили и основные области практического применения гидридов интерметаллических соединений:

1. Стационарное хранение водорода.
2. Мобильное хранение и транспорт водорода.
3. Гидридные компрессоры.
4. Геттеры водорода, отделение и очистка водорода.
5. Разделение изотопов водорода.
6. Тепловые насосы и рефрижераторы.
7. NiMH-батареи.
8. Гидридное диспергирование.

Практическая реализация научных разработок с использованием металлогидридных технологий относится к началу 70-х гг. XX века. Хранение водорода в интерметаллических гидридах основано на возможности ИМС поглощать или выделять значительные количества водорода при небольшом изменении внешних условий — давления и температуры. В табл. 1, 2 приводятся сравнительные данные для различных видов топлив и способов хранения водорода.

Таблица 1

Свойства топлив

Параметр	Водород	Метан	Бензин
Нижняя теплотворная способность, кВт·ч·кг$^{-1}$	33,33	13,9	12,4
Температура самовоспламенения, К	858	813	601–774
Температура пламени, К	2318	2148	2473
Пределы воспламенения в воздухе, об. %	4–75	5,3–15	1,0–7,6
Нижняя энергия воспламенения, мВ·с$^{-1}$	0,02	0,29	0,24
Скорость распространения пламени в воздухе, м·с$^{-1}$	2,65	0,4	0,4
Коэффициент диффузии в воздухе, см^2·с$^{-1}$	0,61	0,16	0,05
Токсичность	Нет	Нет	Высокая

Первым относительно крупным хранилищем водорода явился демонстрационный водородный гидридный аккумулятор с водяным теплообменом, созданный в Брукхэвенской Национальной Лаборатории (США), в котором в качестве вещества – аккумулятора водорода использовали ИМС FeTi (сплав AB-типа). Аккумулятор общим весом 570 кг позволял хранить 6,4 кг водорода под давлением до 37 атм [7, 8].

Малоразмерные аккумуляторы водорода (10–2500 л водорода) в настоящее время производятся рядом фирм США, Германии и Японии: Ergenics [9], GfE [10], JMC New Material [11]. В СССР и России аналогичные системы хранения разрабатывались в ИПХФ РАН, ИОНХ РАН и ЦНИИЧермет и в настоящее время произво-

Таблица 2

Различные способы хранения водорода

Способ хранения	Удельная емкость			Рабочая температура, К	Давление, МПа
	кгH_2·дм$^{-3}$	кВт-ч·кг$^{-1}$	кВтч·дм$^{-3}$		
Жидкий	71	33,3	2,36	20,4	0,1–0,4
Газ в стальном баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в армированном алюминиевом баллоне	9–18	33,3	0,15–0,3	210–330	10–20
Газ в баллоне из композиционных материалов	18	33,3	0,3	210–330	20
Гидриды					
Низкотемпературные	96	0,58	3,2	>260	0,1–3
Высокотемпературные	81–101	1,05–2,3	2,7–3,4	>500–600	0,1–3

дятся МГУ (совместно с Московским заводом полиметаллов) и ИПМаш НАНУ (Харьков).

Активное развитие направления мобильного хранения водорода и его транспортировки в 70–80 гг. имело место, в основном благодаря работам концерна Daimler-Benz. Наиболее крупным проектом был демонстрационный «Berlin Fleet», включавший 5 легковых бензоводородных автомобилей и 5 грузовых [12]. В качестве рабочего вещества использовался сплав AB_2-типа – $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$. В СССР подобные работы проводили МГУ-ЗИЛ (грузовик ЗИЛ-130, сплав АВ-типа, рис. 3), НАМИ и ИПМаш АН УССР (автомобиль «Волга», микроавтобус РАФ, автопогрузчик — сплав AB_5-типа).

Рис. 3. Первый в СССР грузовой автомобиль ЗИЛ-130 на бензоводородном топливе

В настоящее время в качестве концепций развития топливных систем для автотранспорта рассматривается два направления. В первом — источником энергии служат NiMH-батареи, в которых в качестве электрода используются ИМС типа AB_5. Во втором — используются топливные элементы, позволяющие получать электроэнергию, необходимую для движения, за счет реакции водорода с кислородом, запасенными на борту автомобиля.

Сплавы AB_5-типа

Большинство ИМС-абсорбентов водорода типа AB_5 (А — РЗМ, Ca; В — 3*d*-переходный металл) кристаллизуется в структурном типе $CaCu_5$. Интенсивные исследования по разработке материалов для систем хранения и транспорта водорода начались после открытия уникальной способности ИМС $LaNi_5$ абсорбировать водород:

$$LaNi_5 + H_2 \leftrightarrow LaNi_5H_{6,5}.$$

Реакция протекает с очень высокой скоростью при небольшом давлении и комнатной температуре. Система $LaNi_5$–H_2 (рис. 4 [13]) стала модельной в химии гидридов ИМС.

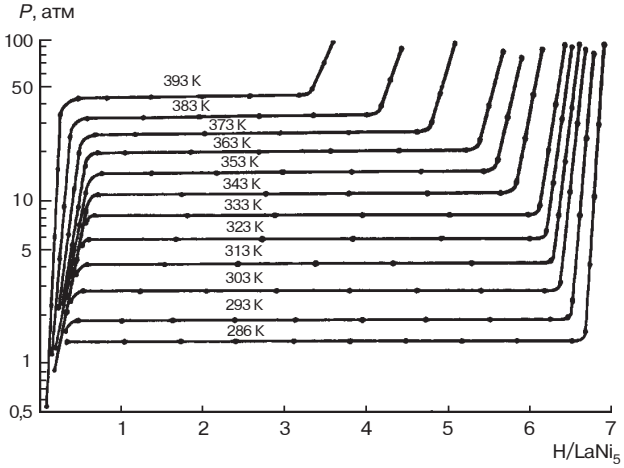

Рис. 4. Изотермы десорбции водорода в системе $LaNi_5$–H_2

Кристаллическая структура AB_5 приведена на рис. 5 [14]. Водород в этой структуре занимает, как правило, тетраэдрические пустоты 4(*h*), 6(*m*), 12(*n*) и 12(*o*). В то же время, в зависимости от состава ИМС, обнаруживаются некоторые структурные модификации интерметаллической решетки. Так, по последним данным [15], в случае $LaNi_5$ происходит образование сверхструктуры путем удвоения по оси *c*, в результате чего структурный тип матрицы меняется с $P6/mmm$ на $P6_3mc$.

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

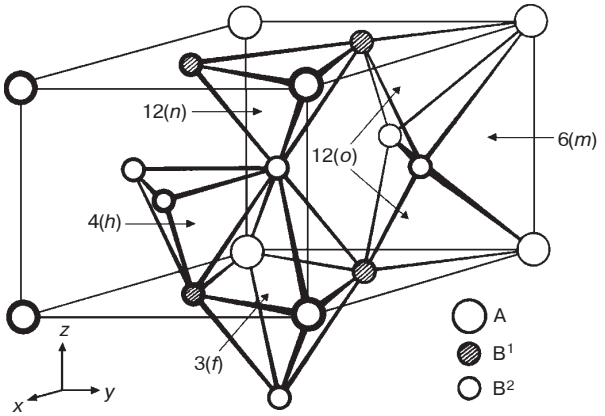

Рис. 5. Структура $CaCu_5$

В единице объема $LaNi_5H_{6,5}$ содержится в 1,5 раза больше водорода, чем в жидком водороде. При низких температурах или высоких давлениях состав гидрида приближается к $LaNi_5H_9$, т. е. концентрация водорода соответствует значению, получаемому из кристаллохимического анализа при занятии водородом 6 тетраэдрических и 3 октаэдрических пустот [9].

Следует отметить, что если на начальном этапе исследования в качестве А-компонента использовали индивидуальные РЗМ, то в настоящее время все прикладные разработки основаны на более дешевом промежуточном продукте промышленного получения РЗМ — мишметалле (Mm). Варьируя составом В-компонента, частично замещая никель кобальтом, железом, алюминием, марганцем, кремнием, оловом и т. д., ученые создают сплавы – абсорбенты водорода со структурой $CaCu_5$ с необходимыми технологическими характеристиками [16].

Помимо высокой концентрации водорода в гидридах (до 1,5 масс. %), одним из наиболее полезных практических свойств ИМС AB_5 оказалась «прогнозируемость» термодинамических характеристик гидридов. Для этого ряда изоструктурных соединений установлены зависимости (рис. 6), в большинстве своем линейные, энтальпии образования и давления диссоциации гидридной фазы от объема элементарной ячейки ИМС, объема междоузлий, межатомных расстояний. Все это позволило создать целый спектр сплавов – абсорбентов водорода с разной стабильностью соответствующих гидридов, т. е. с давлением диссоциации от 0,1 до 50 атм при комнатной температуре.

Еще одной особенностью ИМС со структурой $CaCu_5$ является наличие у них области гомогенности, соответствующей составам общей формулы $AB_{4,8-5,4}$. Увеличение содержания компонента В в области гомогенности приводит к росту давления диссоциации гидридной фазы (рис. 7), что дает дополнительную возможность регулирования свойств материалов [17].

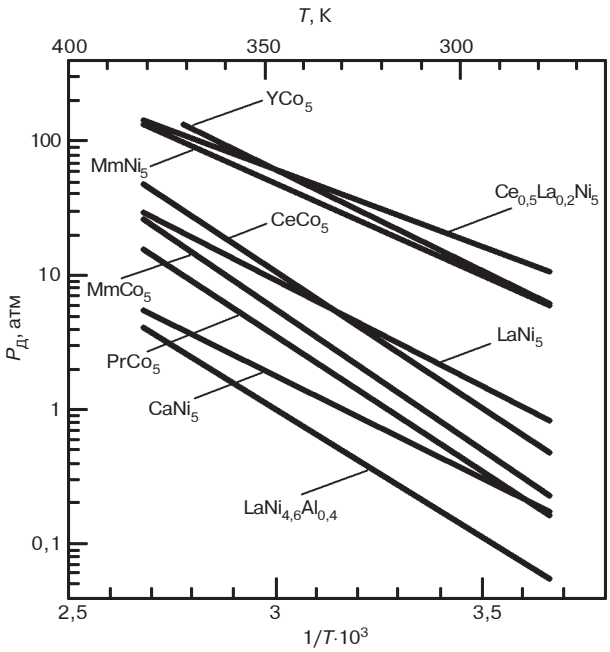

Рис. 6. Зависимость $\lg P = A + B/T$ для гидридов типа AB_5

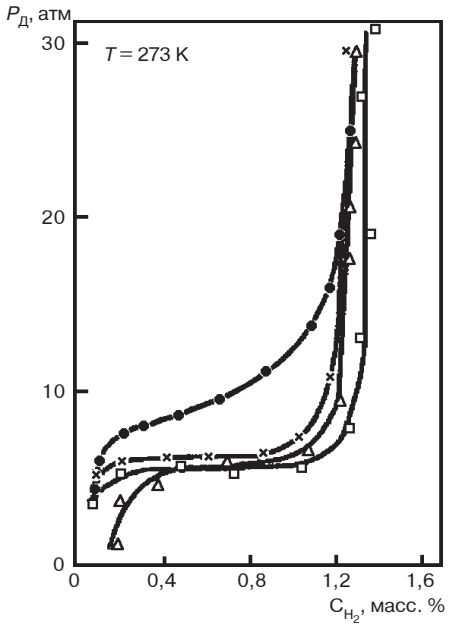

Рис. 7. Зависимость равновесного давления от концентрации водорода при различных значениях избытка мишметалла в системах $MmNi_{5\pm\delta}$–H_2: ● — 1 % Mm; × — 5 % Mm; □ — 10 % Mm; △ — 15 % Mm (избыток в шихте)

Чрезвычайно важным практическим свойством ИМС типа AB_5 является их достаточно высокая стойкость по отношению к примесям, содержащимся в водороде. Следы кислорода и влаги, всегда в том или ином количестве присутствующие в водороде, при проведении многократных циклов «абсорбция – десорбция» водорода не отравляют активную поверхность ИМС, а приводят к постепенному уменьшению водородоемкости вследствие образования оксидов металлов. Можно предположить, что именно благодаря перечисленным свойствам ИМС типа AB_5 преимущественно использовались в науч-

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

ных проектах при создании источников чистого водорода, компрессоров, рефрижераторов, модельных установок преобразования солнечной и ветровой энергии, аккумулирования тепла.

Фазы Лавеса

Первые представители группы интерметаллических соединений, состав которых может быть выражен общей формулой AB_2, были описаны Фриауфом [18] и Лавесом [19] и получили название фаз Лавеса. Главное условие их образования — компоненты должны быть типичными металлами с соотношением атомных радиусов $r_a/r_b = 1{,}04...1{,}68$. Фазы Лавеса — одна из наиболее многочисленных групп интерметаллических соединений и среди них было обнаружено большое число таких, которые способны образовывать гидридные фазы [5, 20, 21].

На начальном этапе исследований шло накопление экспериментальных данных по основным сорбционным свойствам различных, в первую очередь цирконийсодержащих, фаз Лавеса — сорбционной емкости, термодинамическим параметрам реакции с водородом, кристаллической структуре гидридов, их электронному строению [22–28]. Водородаккумулирующие свойства некоторых фаз Лавеса приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства некоторых гидридов бинарных и тернарных фаз Лавеса

Гидрид	H/AB_2	Содержание водорода масс. %	Объемная плотность, г·см$^{-3}$	Источник
$ZrCr_2$	4,1	1,9	0,11	[14]
ZrV_2	4,8	2,4	0,125	[16]
$ZrMo_2$	4,0	1,4	0,06	[17]
$ZrFe_2$	0,2	0,01	~ 0	[14]
$ZrCo_2$	0,3	0,07	~ 0	[14]
ZrMoFe	3,0	1,2	0,07	[14]
$ZrV_{1,5}Al_{0,5}$	3,5	1,6	0,084	[16]
ZrVAl	2,3	1,2	0,06	[16]
ZrVFe	4,5	2,0	0,116	[16]
ZrVCo	4,5	2,0	0,122	[16]
ZrVNi	2,9	1,4	0,086	[16]
$ZrV_{0,5}Ni_{1,5}$	3,0	1,1	0,076	[16]
ZrVCu	4,2	1,9	0,114	[16]
ZrVNb	5,7	2,3	0,133	[16]
ZrMoCr	3,0	1,0	0,071	[18]
$TiCr_{1,9}Al_{0,1}$	1,7	1,1	0,061	[19]

В полученных гидридах в основном довольно высокое содержание водорода, как массовое, так и объемное. Увеличение размеров элементарной ячейки достигало в ряде случаев 25 %, но несмотря на это все гидриды сохраняли структуру исходной металлической матрицы.

Кристаллохимические параметры ИМС, в частности фаз Лавеса, играют важную роль в прогнозировании водородсорбционных свойств этих соединений. Изучению структуры гидридов фаз Лавеса было посвящено достаточно большое количество работ [29–42]. На рис. 8 [6] представлена структура гексагональной фазы Лавеса и выделены межатомные пустоты, пригодные для внедрения атомов водорода. Водород преимущественно располагается в тетраэдрических пустотах, в огранку которых максимальный вклад вносят атомы активного к водороду компонента А (титана и циркония) — $[A_2B_2]$. В случае наиболее богатых водородом составов, например $ZrVNbH_{5,7}$, $ZrVFeH_{4,5}$, $ZrVCoH_{4,5}$ [6], возможно заполнение водородом и пустот $[AB_3]$. Пустоты, образованные только неактивным к водороду компонентом $[B_4]$, остаются не занятыми. На размещение водорода в междоузлиях решетки накладывается ряд ограничений. Размер пустоты (представленной в модели жестких сфер) должен быть больше 0,4 Å, минимальные межатомные расстояния металл – водород 0,2–0,3 Å, кратчайшее расстояние водород-водород не меньше 1,8–2,1 Å. Эти ограничения проявляются в том, что атомы водорода не могут одновременно находиться в тетраэдрических пустотах, имеющих общую грань. Согласно теоретическим расчетам возможного размещения атомов водорода с учетом перечисленных ограничений, предельный состав гексагональной гидридной фазы соответствует формуле $AB_2H_{6,3}$ [43]. Однако этот расчет не учитывает существенных объемных изменений решетки при внедрении водорода. Есть все основания полагать, что применение сверхвысокого давления водорода может привести к таким изменениям размеров элементарной ячейки, что центры изначально блокированных для водорода соседних пустот окажутся на расстоянии, превышающем указанные пределы, и станут доступными для внедрения водорода.

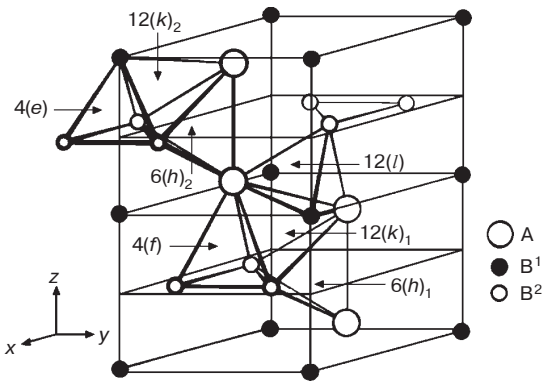

Рис. 8. Структура гексагональной фазы Лавеса

Многообразие двойных металлических систем, в которых обнаружено существование фаз Лавеса, позволяет получать путем смешения многокомпонентные металлические композиции, водородсорбционные свойства которых достаточно плавно изменяются с изменением соотношения составляющих атомов А и В, что приобретает особо важное значение с прикладной точки зрения. Примерами таких композиций могут служит упомянутый промышленный сплав состава $Ti_{0,98}Zr_{0,02}V_{0,43}Fe_{0,09}Cr_{0,05}Mn_{1,5}$ и сплавы системы Ti–Zr–Mn–V [44–47].

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

Важной особенностью фаз Лавеса на основе титана и циркония, содержащих марганец, является наличие необычно широкой (~10 ат. %) для этого класса интерметаллидов области гомогенности. Так, для системы Ti–Mn область существования фазы Лавеса соответствует нестехиометрическим составам $TiMn_x$, где $1{,}2 < x < 2{,}0$. Для $ZrMn_x$ этот диапазон смещается в сторону большего содержания марганца ($1{,}98 < x < 3{,}8$). Со структурной точки зрения нестехиометрические составы реализуются в том случае, когда атомы одного из компонентов занимают кристаллохимические позиции другого компонента:

$$AB_{2\pm x} \rightarrow (A_{1-y}B_y)B_2$$
$$AB_{2\pm x} \rightarrow A(B_{1-z}A_z)_2$$

В результате этого в одной металлической системе возможно образование ряда твердых растворов.

Исследование кристаллической структуры псевдобинарных ИМС с гексагональной структурой фаз Лавеса в системах Ti–Mn–V и Ti–Zr–Mn–V показало, что, в отличие от стехиометрических сплавов AB_2, в данном случае возможно образование более широкого спектра тетраэдрических пустот с различной огранкой. Это связано с тем, что в нестехиометрических сплавах позиции марганца частично заняты титаном. Кроме того, в качестве B-компонента выступает еще один гидридообразующий металл — ванадий. Таким образом, благодаря увеличению доли активных по отношению к водороду B-компонентов изменяется и соотношение между количеством межатомных пустот типа $[A_2B_2]$, $[AB_3]$ и $[B_4]$ и появляется дополнительная возможность заполнения водородом пустот типа $[A_3B]$ и $[A_4]$.

Исследование взаимодействия с водородом таких сплавов позволило изучить основные закономерности влияния состава ИМС на свойства гидридов и получить сплавы, аккумулирующие до 2 масс. % водорода (рис. 9, 10 [47]).

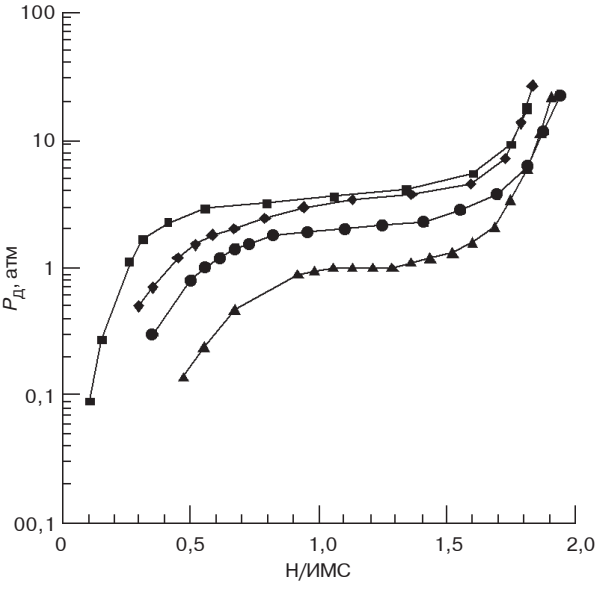

Рис. 9. Изотермы десорбции водорода при 293 К в системах: ● — $TiMm_{1,31}V_{0,07}$–H_2; ■ — $TiMm_{1,43}V_{0,43}$–H_2; ▲ — $TiMm_{1,2}V_{0,3}$–H_2; ◆ — $TiMm_{1,4}V_{0,7}$–H_2

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

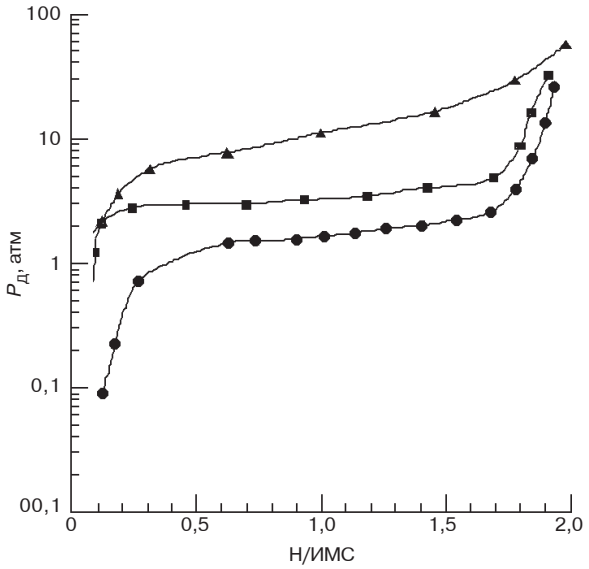

Рис. 10. Изотермы десорбции водорода при 20 °C в системах: ■ — $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})Mn_{1,57}V_{0,29}$–$H_2$; ● — $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})Mn_{1,56}V_{0,56}$–$H_2$; ▲ — $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})Mn_{2,04}V_{0,55}$–$H_2$

Как следует из рис. 9, 10, варьирование компонентов сплава изменяет равновесное давление десорбции водорода в области плато в широком интервале значений от 0,5 до 10 атм при комнатной температуре.

Прогнозирование водородсорбционных свойств ИМС типа AB_5 и фаз Лавеса

Наибольшее значение для прогноза водородсорбционных свойств имеют кристаллохимические параметры исходных сплавов и термодинамические характеристики реакции образования гидридов. Эти основные параметры, согласно закону Вегарда, монотонно изменяются в пределах однофазной области твердых растворов. Однако для сложных многокомпонентных композиций подобные оценки представляют собой достаточно трудную задачу, поскольку изменение содержания одного компонента влечет за собой изменение содержания всех остальных составляющих. Поэтому, имея достаточный экспериментальный массив данных этих параметров, можно, используя математические методы, аппроксимировать их некоторой функцией, которая описывает монотонную зависимость «состав – свойство». В нашей лаборатории была разработана модель расчета кристаллохимических и термодинамических характеристик многокомпонентных стехиометрических сплавов со структурой фаз Лавеса [47–51]. Было показано [47], что с достаточной достоверностью изменения таких свойств, как параметры элементарной ячейки сплавов, термодинамические характеристики реакции с водородом (ΔH и ΔS), могут быть описаны полиномом второй степени, в котором аргументами являются содержания образующих ИМС компонентов:

$$F(x) = Y_0 + \sum A_i x_i + \sum B_{ij} x_i x_j \qquad (j \geq i),$$

где: x — содержание компонентов в ИМС; Y_0 – свободный член бинома; A, B — коэффициенты.

Для определения коэффициентов такого полинома (A_i, B_{ij} ...) используются уже имеющиеся экспериментальные данные по соответствующим параметрам. Для получения более достоверных результатов в таких расчетах требуется как можно больше данных для граничных составов, которые позволяют расширить интервал интерполяции.

Эта модель была применена и проверена нами для нестехиометрических составов интерметаллидов со структурой фазы Лавеса С14 систем Ti–Mn–V и Ti–Zr–Mn–V.

Для определения коэффициентов A и B были использованы собственные экспериментальные данные.

Такой выбор объясняется тем, что результаты исследования различными авторами сорбционных свойств сплавов систем Ti–Zr–Mn–V даже одного состава существенно отличаются друг от друга, что, вероятно, связано с неодинаковыми условиями проведения эксперимента: различная чистота исходных металлов, различные методики приготовления сплавов и условия их термической обработки.

Для создания базы данных в первую очередь выбирались сплавы с максимальным содержанием каждого из компонентов. Минимальное число записей в базе для решения системы уравнений определяется по формуле:

$$N = 2i + (i^2 - i) / 2,$$

где i — независимые содержания титана, марганца и ванадия.

Для системы Ti–Mn–V $N = 5$, для системы Ti–Zr–Mn–V $N = 9$. В базу данных было включено 19 сплавов — 9 трехкомпонентных и 10 четырехкомпонентных.

После расчета коэффициентов полинома были рассчитаны параметры водородсорбционных свойств всех сплавов, которые исследованы нами экспериментально.

Для подтверждения применимости модели к нестехиометрическим сплавам были выбраны по два сплава из двух систем, расчетные значения равновесного давления десорбции которых значительно разнятся между собой. В дальнейшем эти сплавы были выплавлены, отожжены и изучены методом измерения *PCT*-изотерм. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных приводится в табл. 4.

Хорошая корреляция показывает, что модель применима и для нестехиометрических составов. С помощью полученных уравнений рассчитаны сорбционные характеристики для тех сплавов, прогидрировать которые в условиях эксперимента ($P < 80$ атм, $253 < T < 353$) не удалось. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Расчетные значения равновесного давления относятся к процессу десорбции водорода. Для того, чтобы инициировать процесс гидридообразования, давление в системе должно быть существенно выше равновесного давления абсорбции, которое в принципе не может быть меньше давления десорбции. Кроме того, как известно, базовый сплав $TiMn_2$ характеризуется необычно большим гистерезисом, наличие которого можно предположить и в наших системах. По-видимому, с этим связаны причины, по которым нам не удалось прогидрировать сплавы с такими высокими давлениями десорбции в наших условиях проведения эксперимента (< 100 атм).

По предложенной модели были рассчитаны сорбционные свойства сплавов систем Ti–Zr–Mn–V, описанных ранее в литературе. Как следует из табл. 6, литературные и расчетные значения энтальпии и энтропии диссоциации гидридных фаз, а также давлений диссоциации гидридных фаз при комнатной температуре вполне удовлетворительно сходятся между собой.

На рис. 11, 12 приводятся расчетные зависимости равновесного давления десорбции водорода от состава сплавов для всей области гомогенности фазы Лавеса в системе Ti–Mn–V.

Расчетные данные позволяют достаточно корректно предсказать водородсорбционные свойства как стехиометрических, так и нестехиометрических фаз Лавеса систем Ti–Zr–Mn–V.

Таблица 4

Кристаллографические и термодинамические параметры сплавов систем Ti–Mn–V и Ti–Zr–Mn–V

Сплав	Параметры ячейки, Å				Термодинамические параметры					
	Расчет		Эксперимент		Расчет			Эксперимент		
	a	*c*	*a*	*c*	ΔH, кДж/мольH_2	ΔS, Дж/К·моль	$P_д$, атм T = 295 К	ΔH, кДж/мольH_2	ΔS, Дж/К·моль	$P_д$, атм T = 295 К
$TiMn_{1,25}V_{0,5}$	4,909	7,993	4,887(2)	7,994(2)	36,4	124,0	1,1	37,0±1	117,9±2	1,3
$TiMn_{1,4}V_{0,7}$	4,881	7,984	4,889(2)	7,986(3)	34,2	123,5	2,5	34,6±2	113,0±2	3,1
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,3}V_{0,4}$	4,955	8,070	4,913(3)	8,140(3)	40,1	120,0	0,1	41,2±1	121,4±3	0,1
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,6}V_{0,4}$	4,865	7,981	4,880(1)	8,015(3)	30,0	116,5	6,1	32,7±1	125,9±3	4,5

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

Таблица 5

Кристаллографические и рассчитанные термодинамические параметры некоторых сплавов систем Ti–Mn–V и Ti–Zr–Mn–V

Сплав	Параметры ячейки, Å				Термодинамические параметры (расчет)		
	Эксперимент		Расчет				
	a	*c*	*a*	*c*	ΔH, кДж/мольH_2	ΔS, Дж/(К·моль)	$P_д$, атм T = 295 K
$TiMn_{1,8}V_{0,2}$	4,828(2)	7,916(1)	4,838	7,915	27,9	118,1	16,9
$TiMn_{1,8}V_{0,1}$	4,839(1)	7,920(2)	4,841	7,911	29,4	117,8	8,9
$TiMn_{1,85}V_{0,15}$	4,795(1)	7,875(1)	4,842	7,893	28,5	125,0	30,8
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{2,2}V_{0,1}$	4,839(2)	7,949(3)	4,877	7,913	31,1	131,4	22,4
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{1,9}V_{0,3}$	4,852(1)	7,940(1)	4,888	7,925	32,1	132,7	17,7
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{2,0}V_{0,45}$	4,900(2)	7,921(3)	4,864	7,947	29,2	123,6	19,5
$Ti_{0,9}Zr_{0,1}Mn_{2,1}V_{0,8}$	4,841(1)	7,962(1)	4,861	7,975	30,0	120,2	9,2

Таблица 6

Термодинамические параметры сплавов системы Ti–Mn–V

Состав сплава	Расчет			Литературные данные			Источник
	ΔH, кДж/мольH_2	ΔS, Дж/(К·моль)	$P_д$, атм T = 295 K	ΔH, кДж/мольH_2	ΔS, Дж/(К·моль)	$P_д$, атм T = 295 K	
$TiMn_{1,5}V_{0,6}$	31,4	119,8	4,96	36,1	134,5	4,28	[52]
$TiMn_{1,5}V_{0,4}$	29,8	116,3	10,4	26,3	109,4	11,25	[52]
$TiMn_{1,5}V_{0,2}$	30,3	113,4	5,61	26,5	104,6	5,83	[52]
$TiMn_{1,4}V_{0,62}$	33,6	122,2	2,65	28,6	107,1	3,35	[53]
$TiMn_{1,3}V_{0,6}$	35,2	123,8	1,71	35,2	119,3	0,97	[52]
$TiMn_{1,3}V_{0,4}$	34,3	119,3	1,42	32,3	114,0	1,68	[52]
$TiMn_{1,3}V_{0,2}$	34,2	113,6	0,77	32,4	109,1	0,93	[52]

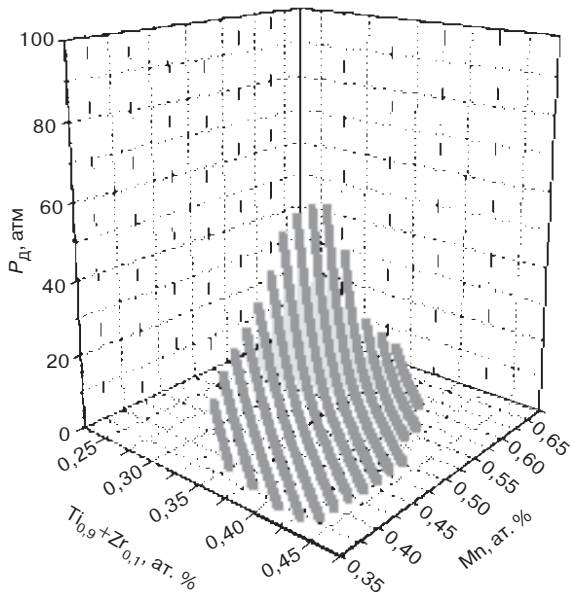

Рис. 11. Зависимость равновесного давления диссоциации гидридных фаз сплавов системы Ti–V–Mn со структурой фазы Лавеса от состава

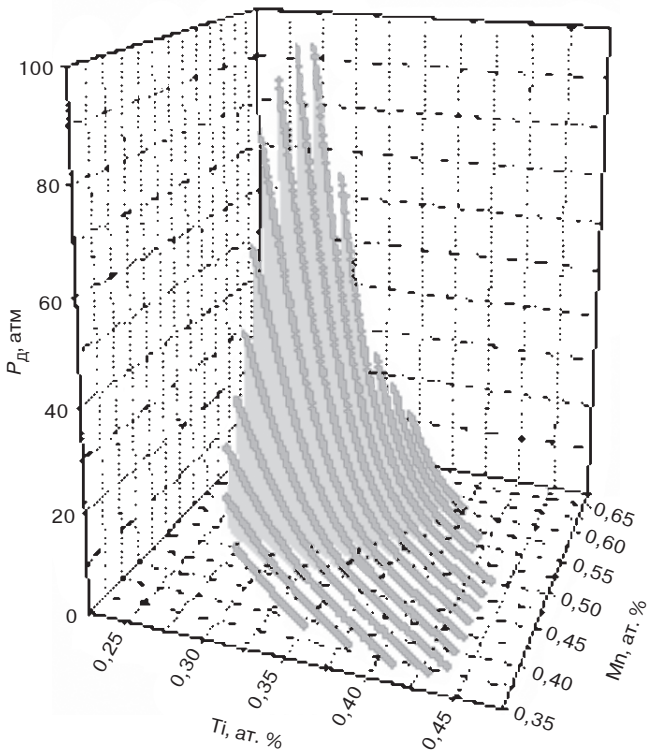

Рис. 12. Зависимость равновесного давления диссоциации гидридных фаз сплавов системы $(Ti_{0,9}Zr_{0,1})$–Mn–V со структурой фазы Лавеса от состава

Аналогичная база данных и программа расчета (рис. 13) была создана нами и для сплавов типа $LaNi_5$, что также позволяет конструировать на их основе материалы с заранее заданными свойствами.

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

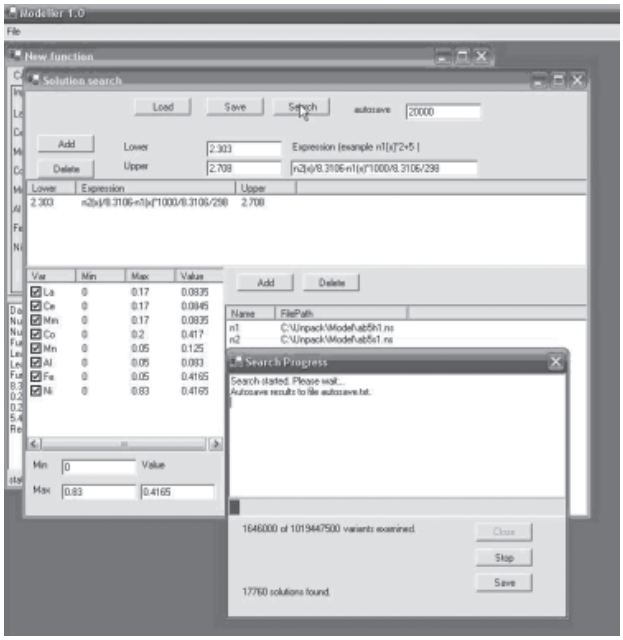

Рис. 13. Фрагмент работы программы расчета и выбора сплавов

Разработанная программа позволяет существенно экономить время и материалы для оптимизации композиций, предназначенных для конкретных задач аккумулирования водорода. Пример корреляции расчетных и экспериментальных значений равновесного давления разложения гидридных фаз на основе фаз Лавеса четырехкомпонентной системы Ti–Zr–Mn–V приведен на рис. 14 [47].

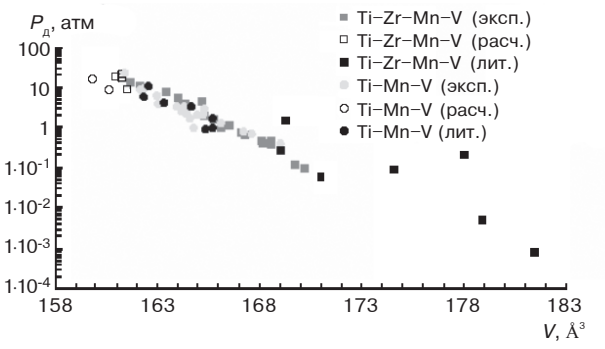

Рис. 14. Зависимость равновесного давления разложения гидридов от объема элементарной ячейки гексагональных фаз Лавеса при 295 К

Магний и магниевые сплавы

Среди абсорбентов водорода гидрид магния занимает особое положение. Это обусловлено двумя причинами: высоким количеством запасаемого водорода и возможностью проведения обратимого процесса $Mg + H_2 \Leftrightarrow MgH_2$.

Однако, несмотря на высокое содержание водорода в гидриде магния, он не нашел практического применения в качестве рабочего вещества в высокотемпературных системах аккумулирования водорода, так как скорость реакции магния с водородом даже при высоких температурах и давлениях очень мала и уменьшается в ходе процесса гидрирования из-за образования на поверхности частиц магния плотной корки его гидрида. В некоторой степени эта проблема — повышение скорости и степени превращения магния — была решена нами на основе сплавов магния с редкоземельными металлами [54–56]. В предварительных исследованиях было показано, что все ИМС и сплавы магния с РЗМ реагируют с водородом по следующей схеме:

$$Mg_nLn \xrightarrow{H_2} Mg + LnH_{3-x} \xrightarrow{H_2} MgH_2 + LnH_{3-x}$$

По данным послойного РФА и металлографии на первом этапе реакция протекает на небольшой глубине образца, распространяется по границам зерен, вдоль которых происходит выделение игольчатых кристаллов РЗМ. На втором этапе реакционная зона распространяется по границам зерен вглубь образца; происходит его растрескивание, расслаивание слоев и взаимодействие с водородом дисперсной фазы магния. В двухфазных сплавах системы Mg-РЗМ на начальном этапе реакция начинается на участках поверхности, содержащих наиболее богатые лантаноидом ИМС. В доэвтектических сплавах гидрирование протекает в следующей последовательности:

ИМС
↓
дисперсные зерна Mg
↓
крупные зерна Mg первой кристаллизации

Совокупность полученных нами результатов позволяет сделать вывод, что гидриды РЗМ являются своеобразными катализаторами реакции гидрирования магния — донорами атомарного водорода. Магниевая составляющая в активированных образцах начинает абсорбировать водород уже при комнатной температуре. В общем виде механизм гидрирования магния в присутствии гидрида лантаноида можно представить схемой (рис. 15):

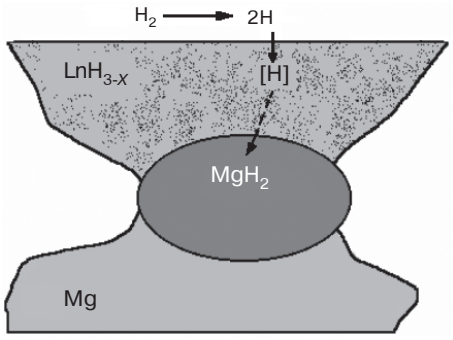

Рис. 15. Схема механизма гидрирования магния в присутствии гидрида лантаноида

Для уточнения механизма реакции каталитического влияния гидридов РЗМ был проведен формально-кинетический анализ экспериментальных зависимостей процесса гидрирования продуктов превращения сплавов магния различно-

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «TATA»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

го состава. Установлено, что кривые гидрирования для всех изученных образцов характеризуются максимальной начальной скоростью. Скорость реакции возрастает с увеличением температуры и давления водорода. Все изученные кинетические зависимости имеют двухстадийный характер. Определено, что на первой стадии скорость гидрирования лимитируется процессом зародышеобразования гидрида магния на дисперсных зернах магния, на второй — процесс гидрирования лимитируется уже диффузией водорода. Переход к диффузионному контролю в рассматриваемых процессах обусловлен двумя факторами:

- образованием на границах раздела Mg/LnH_3 слоя гидрида магния с низкой водородопроницаемостью;
- перекрыванием внутренних пор и микротрещин в результате объемного расширения фаз при гидрировании.

С целью определения наиболее эффективных магниевых материлов для аккумулирования водорода нами было исследовано взаимодействие его со сплавами следующих систем: Mg–Ca–M (M = Al, Cu, Zn, Ni, Ce); Mg–Ln–Al; Mg–Ln–Ni (Ln = La, Ce, Sc, Y, Mm). Наилучшие результаты показали сплавы Mg–Ln–Ni. Синергетический эффект никеля проявляется как в образовании дополнительных центров зародышеобразования на межфазной границе Mg/Mg_2NiH_4, так и в появлении новых центров диссоциации хемосорбированного водорода на кластерах никеля. Проведенные исследования показали, что сплавы Mg–Ln–Ni гидрируются практически полностью уже при 423 К, что не наблюдалось ни для чистого магния, ни для его двойных сплавов с РЗМ или никелем. На изотермах десорбции для всех прогидрированных сплавов в полном соответствии с фазовым составом присутствуют два плато, соответствующие разложению гидрида магния и Mg_2NiH_4. Значения энтальпии разложения гидридов в области плато и значения давления их диссоциации не отличаются заметно от аналогичных термодинамических параметров индивидуальных соединений, что вкупе с данными рентгенографии свидетельствует о практическом отсутствии взаимной растворимости компонентов.

На рис. 16 приведены кривые поглощения водорода магниевыми сплавами, прошедшими предварительную активацию и содержащими 7–23 % мишметалла и 22–26 % никеля.

Как видно, степень поглощения достигает значений, близких к 1, за несколько минут даже при температуре 423–473 К. С точки зрения оптимальных количества запасаемого водорода и температуры реакции, наиболее перспективны эвтектические сплавы систем Mg–Mm(Ce)–Ni состава 6–9 % Mm(Ce), 19–20 % Ni. Суммарное влияние гидрида РЗМ и Mg_2Ni в условиях дисперсной эвтектической структуры дает возможность проводить абсорбцию водорода при 200–260 °С и его десорбцию с очень высокой скоростью при 340–350 °С. Обратимое количество запасаемого водорода в таком материале составляет 5,0–5,7 масс. %.

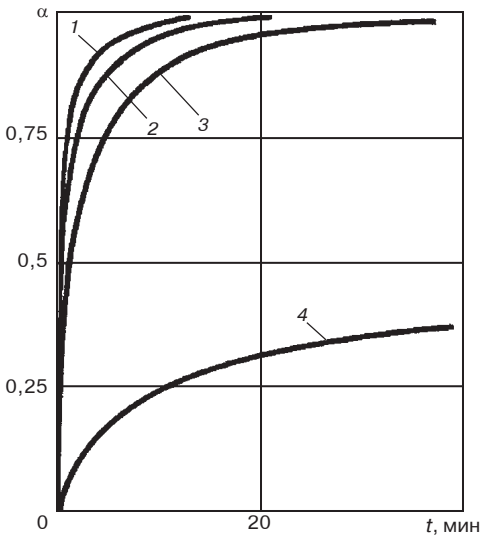

Рис. 16. Степень поглощения водорода α-активированными сплавами Mg–Mm–Ni (*1*, *2* – 473 К; *3* – 423 К) и магнием (*4* – 618 К)

Диспропорционирование ИМС

Реакция диспропорционирования (гидрогенолиза) ИМС, приводящая к их распаду термодинамически более предпочтительна, чем образование их гидридов. С одной стороны, это явление негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках металлогидридных устройств, использующих принцип аккумулирования водорода, но с другой — может быть использовано в порошковой металлургии или для получения металлических катализаторов и материалов, аккумулирующих водород в более мягких условиях.

Своеобразие поведения ИМС при обработке водородом определяется сочетанием целого ряда факторов, прежде всего термодинамических, кинетических и структурных. В связи с этим, хотя и возможно говорить о предпочтительности того или иного направления реакции, точный их прогноз не всегда возможен. Фактический материал, полученный в настоящей работе при изучении реакций диспропорционирования, позволяет выделить некоторые общие закономерности их протекания, которые могут быть использованы для прогнозирования устойчивости новых соединений и определения оптимальных эксплуатационных характеристик изучаемых систем. В табл. 7 представлены ИМС, их гидриды и продукты реакции диспропорционирования при различных *PT*-условиях. Как следует из полученных данных, на начало реакции диспропорционирования существенное влияние оказывает температура, а одним из факторов, определяющих направление реакции,

Таблица 7

Влияние давления и температуры на реакцию диспропорционирования гидридов и ИМС [57–68]

Соединение	Условия		Продукты реакции	Условия		Продукты реакции
	P_{H_2}, атм	T, К		P, атм	T, К	
Ti_3Al	>10	673	$TiH_2 + TiAl_3$			
Ti_2Al, TiAl	1500	673–873	$TiH_2 + TiAl_3$			
Ti_2Ni	50 50	523 623	$TiNiH_{1,4} + TiH_2$ $TiH_2 + TiNi_3$	Вакуум	>680	$TiNi + TiH_2$
Ti_2Co	50	800	$TiCoH_{1,4} + TiH_2$	Вакуум	773	$TiCo + TiH_2$
TiFe	1000	400–600	$TiH_2 + Fe$			
$Ti_4FeH_{8,8}$ (ГЦК)	< 1 30 кбар*	600 900	$TiH_2 + TiFe$ $TiH_2 + Fe$		950	β-Ti + TiFe
$ZrNiH_3$	30кбар*	1373	$ZrH_2 + ZrNi_3$			
Zr_2CoH_5	30–35 кбар*	873	$ZrH_2 + ZrCoH_3$			
$ZrCoH_3$	20–50 кбар*	1373	$ZrH_2 + ZrCo_2$			
$RNiH_{3,7}$	< 1	723	$RH_3 + RNi_5$	Вакуум	223	$RH_2 + R_2Ni_7$
$ErNiH_{3,4}$	< 1	813	$ErH_3 + ErNi_3$	Вакуум	933	ErNi
$LaNi_5$	200–900	623–773	$LaNi_nH_x$ (слабо кристаллли-ческая фаза) + Ni			
$LaCo_5$	200–600	623–773	$LaH_3 + Co$			
$LaNi_3Mn_2$	50	573	LaH_3 + (Ni,Mn)			
R_3Ni (R — Gd, Er, Ho, Dy)	10	293–378	$RNiH_x + RH_2$			
Y_3Ni	10	293	$YH_3 + YNi_5$			
R_3Co (R — Gd, Er, Ho)		293–393	$RH_3 + Co$			
RCuAl (R — Dy, Ho, Er)	10	273–773	$RH_3 + R(Cu,Al)_5$			
La_3Al	10	253–273	$LaH_3 + LaAl_{2,4}$			
Ce_3Al	1	253–293 293–393	$Ce_3AlH_{8,4}$ (рентгеноаморфн.) $CeH_3 + CeAl_2$	Вакуум	493	$CeH_3 + CeAl_2$
Y_2Al	1–10	195	$Y_2AlH_{4,5}$ (рентгеноаморфн.)	Вакуум	500	$YH_3 + Al$
R_2Al (R — Pr, Ho, Er)	1–10	500 195	$RH_3 + RAl_2$ $R_2AlH_{4,6}$ (рентгеноаморфн.)	Вакуум	450	RH_3 кр + RAl_2 (рентгеноаморфн.)
Y_3Al_2	1–10	500	$YH_3 + Al$			
Ho_3Al_2	1–20	500	$HoH_3 + HoAl_2$			
Er_3Al_2	1–20	500	$ErH_3 + Al$			
YAl	1–20 1–20	500 298	$YH_3 + Al$ $YH_3 + YAl_2$			
ScAl	1–20	298	$ScH_2 + ScAl_2$			
LaAl	1–20	298 393	$LaAlH_3$ (рентгеноаморфн.) $LaH_3 + LaAl_{2,4}$			
CeAl, PrAl	1–10	195 500	$LnAl_2 + LnH_3$ (рентгеноаморфн.) $LnAl_2 + LnH_3$			
YAl_2	10–20	500	$YH_3 + Al$			
$LaAl_2$	10–20	630	$LaH_3 + LaAl_{2,4}$			
Sm_2Fe_{17}	1–10	700	$SmH_2 + Fe$			
$Nd_2Fe_{14}B$	1–10	773	$NdH_3 + Fe + Fe_2B$			

* твердофазное превращение в условиях квазистатических давлений.

является давление водорода. Кроме того, если абсорбция водорода протекает с высокой скоростью, реакцию диспропорционирования может вызывать саморазогрев образца. Необходимо также отметить, что в отличие от ИМС, претерпевающих распад в мягких условиях, гидриды, если их удается синтезировать, достаточно стабильны и диспропорционируют лишь при нагревании до 373–573 К. При этом для протекания реакции диспропорционирования необходима достаточно высокая концентрация водорода в металлической матрице.

Распад ИМС разного типа начинается при отношении Н/ИМС > 1 (рис. 17) [69–71]. Обобщим данные табл. 7. Кроме хорошо известных ИМС [72, 73], обогащенных неактивным по отношению к водороду металлом (RH_x, T и RT_y), в реакции диспропорционирования, в зависимости от P и T, могут образовываться следующие продукты реакции:

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «TATA»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

$RT_n + H_2 \rightarrow RT_nH_x$
$\downarrow$
$RH_{2m} + T$; $RH_{2m} + TH_2$; $RH_{2m} + RT_y$; $RH_{2m} + RT_yH_x$
RT_nH_z рентгеноаморфн.
RH_{2m} кристал. + RT_y рентгеноаморфн.
RH_{2m} кристал. + RT_yH_z рентгеноаморфн.
RH_{2m} рентгеноаморфн. + RT_y кристал.
RH_2 кристал. + TH_2 рентгеноаморфн.

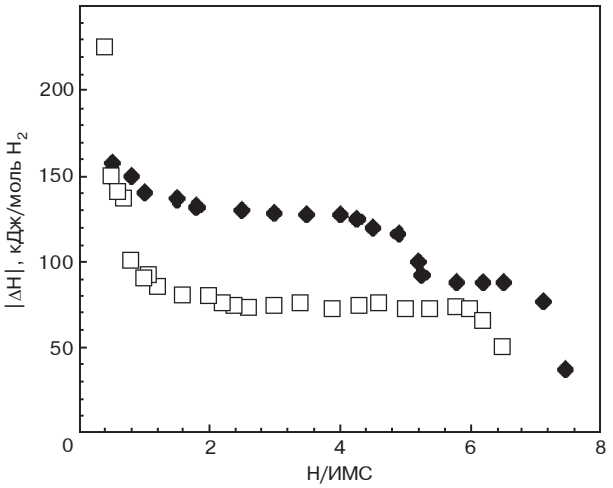

Рис. 17. Зависимость дифференциальных энтальпий гидрирования от концентрации водорода: ◆ — Ce_3Al (498 К); □ — $CeMg_2$ (453 К)

Наиболее простой вариант — образование неактивного по отношению к водороду индивидуального металла — наблюдается лишь в тех случаях, когда в системе R–T нет более богатых компонентом T-соединений или когда образование RT_y кинетически затруднено из-за структурных особенностей исходного ИМС. Многообразие направлений реакции диспропорционирования можно проследить на примере ИМС-систем Y(РЗМ)-Al составов R_3Al, R_2Al, R_3Al_2, RAl, RAl_2 [62]. Все соединения иттрия при абсорбции водорода диспропорционируют с образованием его гидрида и алюминия. В случае лантана водород стабилизирует образование довольно неустойчивой фазы $LaAl_{2,4}$. Все остальные соединения, за исключением Er_3Al_2, диспропорционируют с образованием наиболее термодинамически выгодного соединения RAl_2. Что касается Er_3Al_2, то здесь проявляется особенность его кристаллической структуры, связанная с наличием коротких контактов Al–Al.

Как видно из табл. 8 и схемы, образование рентгеноаморфных продуктов — еще одно направление деструкции металлической матрицы, которое сопровождает или предшествует распаду образца. В этом случае наблюдается как образование гидрида ИМС в рентгеноаморфном состоянии, так и рентгеноаморфных продуктов его дальнейшего распада.

Следует отметить еще ряд особенностей реакции диспропорционирования: образование в ряде случаев при абсорбции водорода гидридов RH_{2m} не с максимальной концентрацией водорода; достаточно высокую растворимость в них второго металлического компонента; пассивность по отношению к водороду образующихся ИМС.

Сплавы для металлогидридных электродов

Еще одна стремительно развивающаяся область применения сплавов–абсорбентов водорода — создание более эффективных аккумуляторных батарей с электродами на их основе (МН-электродов). Ni-МН аккумуляторы не содержат токсичных веществ, герметичны и просты в эксплуатации, по удельным характеристикам значительно превосходят Ni-Cd аккумуляторы и способны конкурировать с литий-ионными аккумуляторами.

Таблица 8

Реакции диспропорционирования ИМС магния и кальция в атмосфере водорода [69, 74–77]

ИМС	Условия		Продукты реакции	Условия		Продукты реакции
	P, атм	*T*, К		*P*, атм	*T*, К	
$CaAl_2$	>10	573	$CaH_2 + Al$			
$YbMg_2$	40	573	$MgH_2 + MgYbH_4$			
$CaMg_2$	>5	573	$MgH_2 + MgCaH_4$			
$Ca_2Mg_6Zn_3$	>10	473…573	$MgH_2 + MgZn_2 + MgCaH_4$			
Mg_2Cu	>10	>573	$MgH_2 + MgCu_2$			
$Mg_{17}Al_{12}$	>30	>573	$Mg_2Al_3 + MgH_2 \rightarrow Al + MgH_2$			
$Mg_2Ni_{2-x}Cu_x$	>10	>473	$MgH_2 + MgCu_2 + Mg_2NiH_4$			
$LnMg_n$	1-10	>600	$LnH_3 + MgH_2$	Вакуум	>600	$LnH_2 + Mg$
$LnMg_2$		273…293	$LnMg_2H_6$ (рентгеноаморфн.)			
			LaMg2H6 кр.	Вакуум	550	$LaMg_3 + LaH_{2,5} + Mg$
LnMgCu (Ln-La,Ce)	1–10	273…463	MgH_2, $MgCu_2$ (рентгеноаморфн.) + LnH_3	Вакуум	500…600	$Mg + MgLn_2 + LnH_2$
	1–10	463…493	Рентгеноаморфн. продукт			$Mg + MgLn_2 + LnH_2$

© 2005 Научно-технический центр «TATA»

Принцип действия никель–металлогидридного (Ni-MH) аккумулятора описывается следующими процессами.

Во время заряда аккумулятора под действием электрического тока на отрицательном металлогидридном электроде (MH-электроде) происходит поглощение сплавом водорода, образующегося в процессе разложения воды:

$$M + H_2O + e^- = MH + OH^-$$

На положительном никель-оксидном электроде происходит окисление гидрооксида никеля:

$$Ni(OH)_2 + OH^- = NiOOH + H_2O + e^-$$

Во время разряда аккумулятора протекают обратные реакции, сопровождающиеся возникновением электрического тока:

на катоде:
$$MH + OH^- = M + H_2O + e^-;$$

на аноде:
$$NiOOH + H_2O + e^- = Ni(OH)_2 + OH^-.$$

В общем виде процессы, лежащие в основе работы Ni-MH аккумулятора, описываются суммарным уравнением:

$$M + Ni(OH)_2 \underset{\text{Разряд}}{\overset{\text{Заряд}}{\Leftrightarrow}} MH + NiOOH$$

В выпускающихся в настоящее время Ni-MH-аккумуляторах электроды изготавливаются из сплавов типа $LaNi_5$. Теоретическая разрядная емкость таких материалов достигает 400 мА·ч/г, однако реальная разрядная емкость лишь 290–320 мА·ч/г. Применение сплавов – абсорбентов водорода со структурой фаз Лавеса в качестве материала для электрода дает возможность значительно увеличить их разрядную емкость — теоретическое значение которой составляет 490–540 мА·ч/г. С этой целью нами были исследованы электрохимические и водородсорбционные свойства сплавов состава $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Ni_yV_{0,5}Mn_x$, где $y = 0{,}8\ldots1{,}4$; $x = 0{,}1\ldots1{,}7$ [78–80]. На основании проведенных исследований был установлен ряд закономерностей, связывающих свойства сплава с его структурой, соотношением и содержанием основных компонентов. На рис. 18 представлены разрядные характеристики сплавов $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Ni_{1,1}V_{0,5}Mn_x$.

Как видно из рис. 18, потенциал плато кривых разряда уменьшается при увеличении содержания марганца, что хорошо коррелирует со снижением устойчивости гидридов на основе этих сплавов.

Среди исследованных образцов наилучшими электрохимическими характеристиками обладают сплавы $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Ni_{1,0}V_{0,5}Mn_{0,8}$ и $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Ni_{1,1}V_{0,5}Mn_{0,1}$, а их разрядная емкость на 35 % превышает емкость коммерциализированных сплавов типа $LaNi_5$.

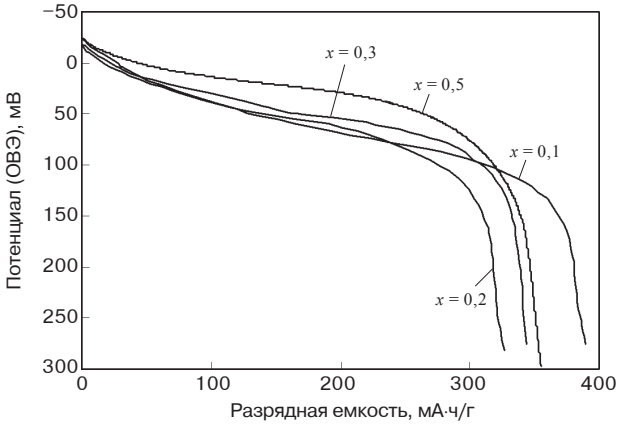

Рис. 18. Разрядные кривые на основе сплавов $Zr_{0,5}Ti_{0,5}Ni_{1,1}V_{0,5}Mn_x$ при 293 К. ОВЭ — обратимый электрод

Интерметаллические соединения R_2T_{17}, RT_{12} и RT_{13}

Как и следовало ожидать, внедрение водорода в решетку ИМС оказывает существенное влияние на их магнитные свойства, связанное как с изменением электронных характеристик, так и со значительным объемным расширением металлической матрицы. Логично было исследовать возможность внедрения и других легких атомов, в результате чего было обнаружено, что аналогичное влияние на свойства ИМС оказывает и внедрение азота. В последние годы большинство исследований в этой области было посвящено ИМС редкоземельных металлов состава R_2T_{17}, RT_{12} ($RFe_{11}T$) и RT_{13} (T — Ti, Fe, Co, Ni, V, Mo, Al) [81–93]. При этом необходимо отметить, что с точки зрения разработки новых перспективных магнитных материалов наибольший интерес представляют соединения с большим содержанием железа, а именно — R_2Fe_{17} и $RFe_{11}T$. Структура интерметаллических соединений R_2T_{17}, RT_{12} и RT_{13} показана на рис. 19 [93].

Взаимодействие водорода и азота с ИМС состава R_2T_{17} описывается следующими схемами:

$$R_2T_{17} + H_2 \rightarrow R_2T_{17}H_5,$$
$$R_2T_{17} + N_2 \rightarrow R_2T_{17}N_3.$$

Образование гидридов и нитридов не сопровождается изменением структуры металлической матрицы, происходит лишь увеличение объема элементарной ячейки на 3–7 %. Однако кинетика взаимодействия водорода и азота с ИМС существенно различается. Если внедрение водорода происходит равномерно по всему образцу при комнатной температуре или небольшом нагреве, то азотирование протекает только лишь при 673–773 К. При этом поверхность образца R_2T_{17} покрывается прочной пленкой нитрида, и скорость реакции резко замедляется. Как правило, для дальнейшего протекания реакции необходимо тщательное измельчение образца или азотирование при непрерывном механическом

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «TATA»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

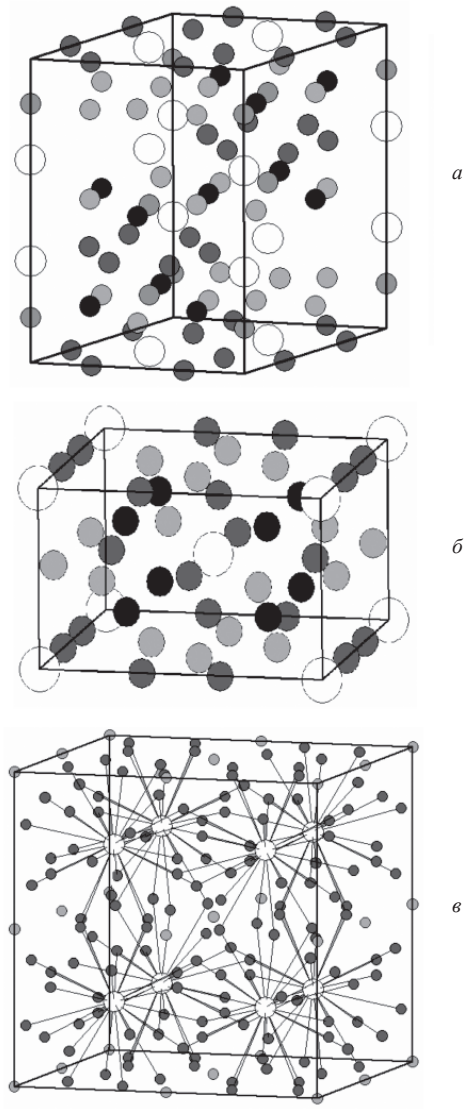

Рис. 19. Структура интерметаллических соединений R_2T_{17}(*а*), RT_{12}(б) и RT_{13}(*в*). Полые шары — R, затемненные — T

помоле. Но есть и другой путь — гидридное диспергирование, т. е. предварительное гидрирование – дегидрирование образца, что приводит к образованию мелких частиц с чрезвычайно развитой поверхностью, и затем уже его азотирование.

В гидридах на основе R_2T_{17} водород располагается в двух типах пустот — тетраэдрических, образованных двумя атомами R и двумя атомами T, и октаэдрических, образованных двумя атомами R и четырьмя атомами T. На основании этих данных можно было предположить, что для R_2Fe_{17} возможно образование и смешанных гидридонитридов. Действительно, длительная выдержка в водороде предварительно синтезированного нитрида позволила получить такое соединение — $Sm_2Fe_{17}N_3H$ [68]. Увеличение объема элементарной ячейки при образовании гидридов и нитридов и, соответственно, увеличение межатомных расстояний, прежде всего Fe–Fe, приводит к значительному росту температуры Кюри. При этом, если в гидридах сохраняется исходный тип магнитокристаллической анизотропии типа «легкая ось», то внедрение азота вызывает противоположное по знаку изменение параметров кристаллического поля. Значения температуры Кюри нитридов $R_2Fe_{17}N_3$ выше, чем у таких известных магнитных материалов, как Nd–Fe–B (568 К [92]), а магнитная анизотропия составляет более 20 Тл [93].

При взаимодействии водорода с ИМС $RFe_{11}T$ образуются гидриды и нитриды, в основном состава $RFe_{11}TH$ и $RFe_{11}TN$. В отличие от соединений R_2T_{17} подрешетка железа в соединениях $RFe_{11}Ti$ обладает одноосной анизотропией. Внедрение водорода и азота приводит к увеличению объема элементарной ячейки без изменения исходной структуры и значения намагниченности насыщения. При этом, как видно из рис. 20, также происходит увеличение температуры Кюри, причем в случае нитридов на 200–250 градусов.

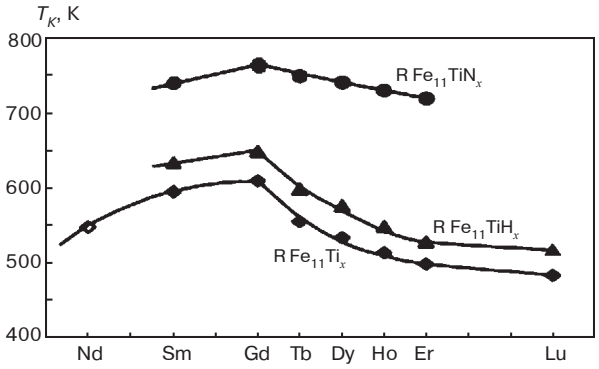

Рис. 20. Температура кюри (T_K) для соединений $RFe_{11}Ti$, $RFe_{11}TiH_x$, $RFe_{11}TiN_x$

Особенности занятия водородом и азотом пустот в структурах R_2Fe_{17} и $RFe_{11}Ti$ по-разному сказываются на магнитной анизотропии этих соединений, и этот эффект рассмотрен достаточно подробно [92].

ИМС состава RT_{13} кристаллизуются в структурном типе $NaZn_{13}$ и производном от него $Ce_2Ni_{17}Si_9$. Эти ИМС характеризуются очень высокой температурой Кюри. Интересно также отметить, что в бинарной системе РЗМ-3d-переходный металл существует только одно такое соединение – $LaCo_{13}$. Взаимодействие его с водородом и азотом описывается следующими уравнениями:

$$LaCo_{13} + H_2 \rightarrow LaCo_{13}H_3,$$
$$LaCo_{13} + N_2 \rightarrow LaCo_{13}N_3$$

и протекает с очень малой скоростью только при 573–773 К.

В настоящее время получен также ряд гидридов и нитридов на основе тернарных ИМС, например $LaCo_{11}Al_2H_3$, $LaCo_{11}Al_2N_3$, $CeNi_{8,5}Si_{4,5}H$, $CeNi_{0,5}Si_{4,5}N_{0,5}$. Структурный тип металлической матрицы при внедрении водорода и азота, также как и в предыдущих случаях, не меняется, а

© 2005 Научно-технический центр «TATA»

увеличение объема элементарной ячейки составляет 4 % для гидридов и 10% для нитридов. Водород и азот по-разному влияют на магнитные свойства $LaCo_{13}$: внедрение водорода вызывает рост намагниченности, а внедрение азота — уменьшение. Структура и физико-химические свойства гидридов и нитридов на основе ИМС RT_{13} изучены в гораздо меньшей степени, чем для R_2T_{17} и RT_{12}, и их исследование будет нами продолжено.

Высокие давления — путь к синтезу необычных гидридов

Уже одни из первых работ с применением высоких давлений [94, 95] показали, что твердофазный синтез в условиях высоких квазигидростатических давлений (ВКГД) и синтез с использованием высоких газовых давлений (ВГД) водорода — это наиболее эффективные способы получения новых гидридов с высоким содержанием водорода.

Исследования с применением ВКГД позволили значительно расширить число гидридов, в образовании которых принимают участие металлы, не только не образующие друг с другом ИМС, но и даже несмешивающиеся в расплавленном состоянии. Структура и свойства некоторых таких гетерометаллических гидридов, а также превращения гидридов в условиях высоких давлений рассмотрены в работах [96–102].

В условиях ВКГД был синтезирован гидрид Mg_3MnH_7 [78], структура которого приведена на рис. 21.

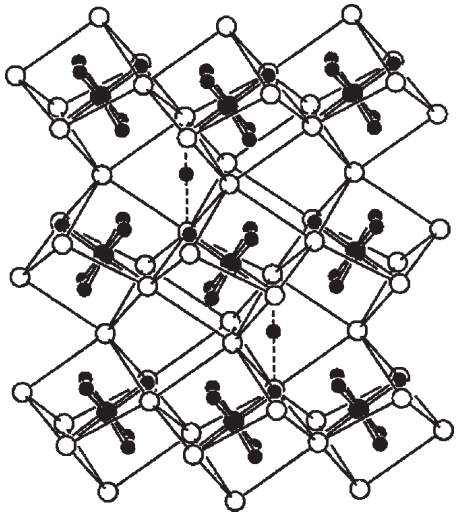

Рис. 21. Структура $Mg_{13}MnH_7$

В структуре этого гидрида впервые было обнаружено существование комплексного иона $[MnH_6]^{5-}$, изоэлектронного комплексу $[FeH_6]^{5-}$ с 18-электронной оболочкой. Комплекс $[MnH_6]^{5-}$ находится внутри куба, образованного атомами магния, а дополнительный гидридный анион расположен в пирамидальной пустоте, образованной катионами магния. Mg_3MnH_7 — гидрид красно-кирпичного цвета с содержанием водорода 5,2 масс. %. При нормальном давлении он разлагается на металлические магний и марганец с выделением водорода при температуре выше 523 К.

Образование гетерометаллического гидрида с участием таких «разнородных» металлов, как магний и тантал, установлено при анализе образцов, полученных при выдержке смесей гидридов магния и тантала в условиях ВКГД [83]. Новый гидрид имеет красно-коричневый цвет. Состав и структура к настоящему времени не установлены. Поскольку гидрид магния белого цвета, а гидрид тантала — черного, то окраска косвенно свидетельствует об образовании аниона $[TaH_x]$. В условиях ВКГД в этой системе была обнаружена также и взаимная растворимость MgH_2 и TaH. Растворение гидрида тантала в гидриде магния приводит к уменьшению объема элементарной ячейки, что соотносится со значениями металлических радиусов магния и тантала. При этом атомы тантала в решетке гидрида магния занимают упорядоченное положение, о чем свидетельствует появление сверхструктурных линий на рентгеновском спектре.

Результаты исследования взаимодействия в условиях ВКГД смесей CaH_2–Ni и CaH_2–Co дают основания предположить, что были синтезированы новые гидриды $CaNiH_3$ и $CaCoH_3$ с перовскитной структурой [104]. Для выявления положений атомов кальция и никеля в структуре $CaNiH_3$ рассчитывали интенсивность рефлексов для разных моделей расположения катионов по позициям. В качестве исходных данных использовали координаты атомов структуры $CaTiO_3$, в которой в позициях атомов титана расположили никель, а в позициях атомов кислорода — атомы водорода. Другие варианты размещения катионов приводили к заметному расхождению вычисленных и экспериментальных значений интенсивностей рефлексов. При вычислении значений интенсивности вклад водорода не учитывали. При таком размещении атомов в структуре $CaNiH_3$ рассчитанные межатомные расстояния металл – водород сравнимы с аналогичными расстояниями в бинарных и ряде тернарных гидридов.

Таким образом, анализируя результаты [96, 99, 100] и полученные нами данные, можно сделать вывод, что большинство из известных гетерометаллических гидридов можно отнести к комплексным соединениям. Как видно из табл. 9, комплексный гидридный анион характеризуется очень широким спектром структурных конфигураций.

К настоящему времени в большинстве работ с использованием ВГД было исследовано взаимодействие водорода с ИМС со структурами фаз Лавеса, $CeNi_3$ и $PuNi_3$. Из полученных результатов можно выделить работы, в которых были синтезированы гидриды ИМС ($TiMn_2$, $ZrFe_2$, $ZrCo_2$), не взаимодействующие с водородом при небольших давлениях [105–107].

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «TATA»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

Таблица 9

Конфигурации комплексного аниона в гетерометаллических гидридах

Конфигурация	Анион
Октаэдр Искаженный октаэдр	$[MnH_6]^{5-}$, $[RuH_6]^{5-}$, $[RuH_6]^{4-}$, $[OsH_6]^{4-}$, $[MgH_6]^{4-}$, $[CaH_6]^{4-}$, $[ReH_6]^{3-}$, $[AlH_6]^{3-}$, $[IrH_6]^{3-}$, $[RhH_6]^{3-}$, $[BaH_6]^{2-}$, $[SrH_6]^{2-}$, $[EuH_6]^{2-}$, $[NiH_6]^{2-}$, $[FeH_6]^{4-}$, $[CoH_6]^{2-}$, $[PtH_6]^{2-}$
Тетраэдр	$[NiH_4]^{2-}$, $[CuH_4]^{2-}$, $[ZnH_4]^{2-}$, $[CdH_4]^{2-}$, $[MgH_4]^{2-}$, $[MnH_4]^{2-}$, $[AlH_4]^{2-}$, $[GaH_4]^{1-}$
Квадрат	$[RhH_4]^{3-}$, $[PtH_4]^{2-}$, $[PdH_4]^{2-}$
Квадратная пирамида	$[CoH_5]^{4-}$, $[IrH_5]^{4-}$
Тип «седло»	$[CoH_4]^{5-}$, $[IrH_4]^{5-}$, $[RuH_4]^{4-}$
Линейная	$[PdH_2]^{2-}$
Т-образная	$[RuH_3]^{6-}$,$[PdH_3]^{3-}$
Биядерный комплекс	$[Pt_2H_9]^{5-}$
Кубооктаэдр Искаженный кубооктаэдр	$[EuH_{12}]^{10-}$
Пентагональная бипирамида	$[OsH_7]^{3-}$, $[RuH_7]^{3-}$
Ромбододекаэдр Усеченный октаэдр	$[OsH_8]^{3-}$
Тригональная призма с тремя шапками	$[ReH_9]^{2-}$, $[TcH_9]^{2-}$

Однако наиболее интересный результат — обнаружение устойчивости гидридов, синтезированных в условиях ВГД при нормальных условиях, обусловленной, правда, разными причинами, был получен для ИМС $TiCr_2$ и для ИМС РЗМ со структурой $CeNi_3$ и $PuNi_3$.

При исследовании системы $TiCr_2$–H_2 при давлении водорода до 2000 атм [108, 109] не было выявлено значительной разницы в поведении двух модификаций $TiCr_2$ (C14 и C15). Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системе $TiCr_2$(C15)–H_2 представлены на рис. 22 [109].

При давлении водорода до 100 атм процесс абсорбция – десорбция является полностью обратимым. При более высоких давлениях при комнатной температуре абсорбция водорода $TiCr_{1,8}$ носит монотонный характер, т. е. с повышением давления растет концентрация водорода в твердой фазе. При 195 К картина резко меняется.

После образования описанного в литературе гидрида низкого давления примерного состава $TiCr_2H_3$ в интервале давлений водорода 1800–2000 атм (для кубической модификации C15) и в интервале давлений 1200–1500 атм (для гексагональной модификации C14) на изотерме абсорбции наблюдается еще одно плато, свидетельствующее об образовании новой гидридной фазы примерного состава — $TiCr_2H_{5,0}$. Однако водород из этой фазы — гидрида высокого давления, как видно из изотерм десорбции (см рис. 22), практически не выделяется. Таким образом, гидрид, синтезированный в условиях ВГД, более устойчив, чем гидрид, синтезированный при низком давлении водорода, и выделяет водород с высокой скоростью при нормальном давлении лишь при нагревании. Рентгенографические исследования гидридов, образующихся в системе $TiCr_2$–H_2, позволили дать объяснение этому эффекту. Оказалось, что реакция

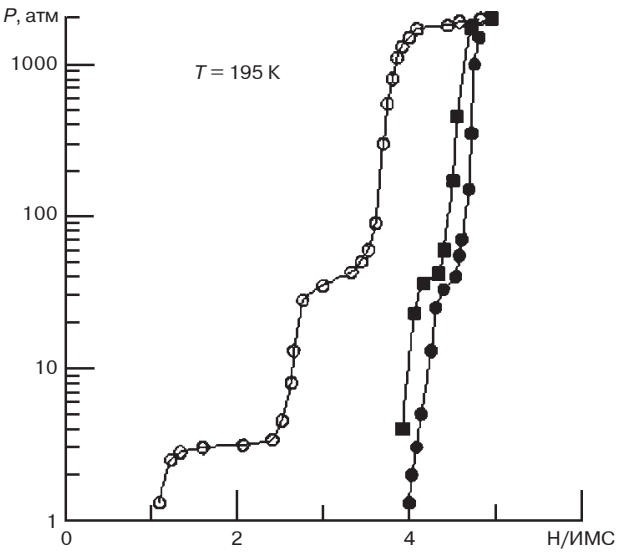

Рис. 22. Изотермы адсорбции – десорбции водорода в системе $TiCr_{1,8}$(C15)–H_2: ○ — абсорбция, 1-й цикл; ● — десорбция, 1-й цикл; ■ — абсорбция, 2-й цикл

$$TiCr_{1,8} + H_2 \rightarrow TiCr_{1,8}H_3$$

при невысоких давлениях типична для многих ИМС и сопровождается объемным расширением металлической решетки (15–17 %) без изменения структурного типа, а образование гидрида высокого давления:

$$TiCr_{1,8}H_3 + H_2 \rightarrow TiCr_{1,8}H_5$$

сопровождается перестройкой структуры металлической подрешетки. Дополнительное внедрение водорода при высоком давлении приводит к образованию гидрида с флюоритной структурой, характерной для многих бинарных гидридов металлов, и формулу гидрида высокого давления можно представить в виде $(Ti,Cr)H_{2-\delta}$.

Очень интересный результат был получен при исследовании процесса разложения гидридов высокого давления $(Ti,Cr)H_{2-\delta}$ со структурой флюорита. Оказалось, что гидриды «помнят» структуру ИМС, из которого они были синтезированы (эффект памяти структуры), а именно — при их разложении образуется $TiCr_2$, соответственно со структурой C14 или C15. При этом необходимо отметить, что область термической стабильности модификации C14 лежит выше 1273 К.

Эффект стабилизации гидридов, синтезированных в условиях ВГД, был обнаружен также при исследовании взаимодействия водорода с ИМС состава RT_3 (R — РЗМ, T = Fe,Co,Ni), кристаллизующихся в структурных типах $CeNi_3$ и $PuNi_3$ [110–114]. Изотермы абсорбция – десорбция во-

дорода для ИМС, кристаллизующихся в структурном типе $CeNi_3$, представлены на рис. 23, 24 [111].

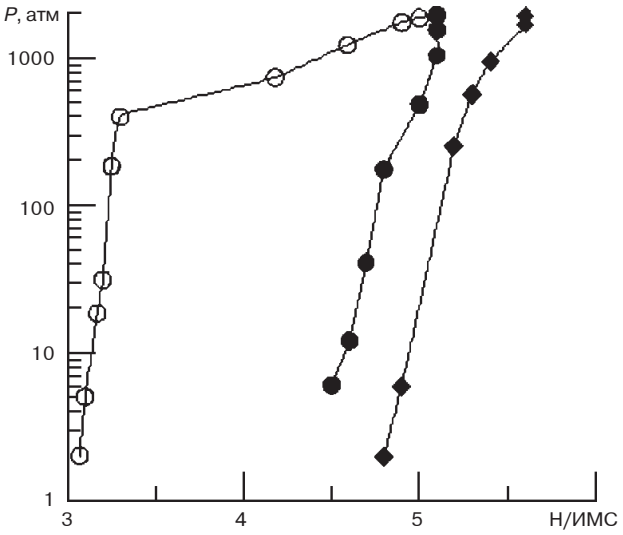

Рис. 23. Изотермы давление – состав в системе $CeNi_3$–H_2: ○ — абсорбция, 293 К; ● — десорбция, 293 К; ■ — абсорбция, 195 К

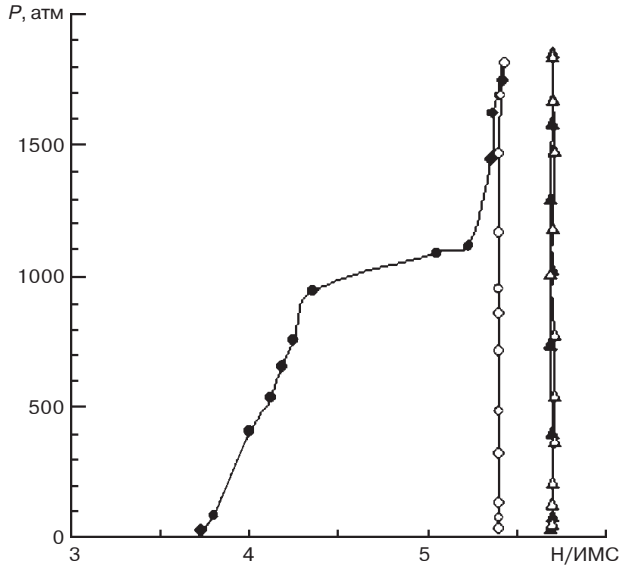

Рис. 24. Изотермы давление – состав в системе $CeNi_3Co$–H_2: ◆ — абсорбция, 293 К; ◇ — десорбция, 293 К; ▲ — абсорбция, 223 К; △ — десорбция, 223 К

Как видно, при комнатной температуре после образования при низком давлении гидрида $RT_3H_{3,2\text{-}3,5}$ в области давлений 650–700 атм для $CeNi_3$ и 950–1200 атм для $CeNi_2Co$ на изотерме абсорбции водорода наблюдается плато, соответствующее образованию новой гидридной фазы с максимальным составом при комнатной температуре $CeNi_3H_{5,1}$ и $CeNi_2CoH_{5,4}$. Здесь, как и в случае с $TiCr_2$, мы сталкиваемся с необычным эффектом — гидрид высокого давления оказывается устойчивым и при нормальном давлении водород практически не выделяет. Синтез при более низких температурах позволяет получить еще более насыщенные водородом гидриды состава $RT_3H_{5,7}$.

Несколько иначе протекает взаимодействие водорода с ИМС, кристаллизующимися в структурном типе $PuNi_3$. На изотерме абсорбции водорода в этих системах нет характерных участков, указывающих на образование новых гидридных фаз. Однако при этом содержание водорода в гидриде значительно увеличивается — $RT_3H_{5,7\text{-}6,1}$. При снижении давления часть водорода выделяется, однако разница в составах гидридов высокого давления и низкого давления остается значительной. Рентгенографическое исследование гидридов на основе ИМС со структурным типом $CeNi_3$ и $PuNi_3$ не позволяет пока сделать определенные выводы о структуре как гидридов низкого, так и гидридов высокого давления, и эффекте устойчивости гидридов, синтезированных в условиях ВГД. На данном этапе исследований можно лишь предположить, что при высоком давлении водород внедряется в пустоты нового типа, возникающие в металлической подрешетке в структуре гидридов низкого давления.

В заключение необходимо еще раз подчеркнуть, что высокие давления в химии гидридов ИМС — достаточно новое направление исследований, и в этой области нас ожидает очень много интересных результатов.

Литература

1. T. Graham. Phil. Trans. Royal. Soc., 156, 415, (1866).

2. G. G. Libowitz, H. F. Hayes and T. R. P.Gibb. J. Phys. Chem., 62, 76, (1958).

3. H. Zijlstra and F. F. Westendorp. Solid State Comm., 7, 857, (1969).

4. J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers and H.C.A.M.Bruning. Philips Research Reports, 25, 133, (1970).

5. A. Pebler, E. A. Gulbransen. Trans. Met. Soc. AIME, 239, 1593, (1967).

6. В. А. Яртысь, В. В. Бурнашева, К. Н. Семененко. Успехи химии, 52, 529, (1983).

7. G. Strickland et al. Proc. Hydrogen Economy Miami Energy Conf., 1974, P. S9.

8. C. Carpetis. Int. J. Hydrogen Energy, 7, 191, (1982).

9. http://www.ergenics.com

10. http://www.gfe-online.de/en/eproduktprogramm.html.

11. http://www.jmcusa.com/mh1.html

12. K. Feucht et al. Int. J. Hydrogen Energy, 13, 243, (1982).

13. К. Н. Семененко, В. П. Малышев, Л. А. Петрова, В. В. Бурнашева, В. К. Сарынин. Изв. АН СССР, Неорганич. материалы, 13, 2009, (1977).

14. V. A. Yartys, V. V. Burnasheva, K. N. Semenenko, N. V. Fadeeva and S. P. Solov'ev. Int. J. Hydrogen Energy, 7, 957, (1982).

15. C. Lartigue, A. Percheron-Guegan, J.-C. Achard and J.-L. Soubeyroux. J. Less-Common Metals, 113, 127, (1985).

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»
© 2005 Научно-технический центр «TATA»

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

16. http://hydpark.ca.sandia.gov

17. V. N. Verbetsky, R. A. Sirotina and E. A. Umerenko. Int. J. Hydrogen Energy, 21, 935, (1996).

18. J. B. Friauf, J. Amer. Chem. Soc., 49, 3107, (1927).

19. F. Laves, H. Witte. Metallwirtschaft, 14, 645, (1935).

20. К. Н. Семененко, В. Н. Вербецкий, С. В. Митрохин, В. В. Бурнашева. Ж. неорганич. химии, 25, 1731, (1980).

21. D. Shaltiel, I. Jacob and D. Davidov. J. Less-Common Metals, 53, 117, (1977).

22. С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий, Е. Ю. Снегов, К. Н. Семененко. Вестник МГУ, Сер. Химия, 21, 606, (1980).

23. К. Н. Семененко, В. Н. Вербецкий, В. А. Пильченко. Вестник МГУ, Сер. Химия, 27, 332, (1986).

24. С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий, К. Н. Семененко. Вестник МГУ, Сер. Химия, 22, 418, (1981).

25. С. В. Митрохин, С. Ю. Зиневич. Изв. АН СССР, Металлы, 5, 182, (1988).

26. В. Н. Вербецкий, М. В. Лотоцкий, С. В. Митрохин, К. Н. Семененко. Вестник МГУ. Сер. Химия, 24, 414, (1983).

27. В. А. Яртысь, С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий, К. Н. Семененко. Ж. неорганич. химии 37, 32, (1992).

28. Е. А. Жураковский, С. Г. Поруцкий, С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий, В. И. Трефилов. Доклады АН СССР, 283, 1347, (1985).

29. D. Fruchart, J. Souberoux and R. Hempelmann. J. Less-common metals, 99, 307, (1984).

30. L. Pontonnier, S. Miraglia, D. Fruchart. J. Alloys and Compounds 186, 241, (1992).

31. H. Mayer, K. Alasafi, O. Bernauer. J. Less-common metals, 88, L7, (1982).

32. Ю. З. Нозик, Р. П. Озеров, К. Хенниг. Структурная нейтронография. Т. 1, Москва, Атомиздат, 1979.

33. В. А. Яртысь, В. В. Бурнашева, Н. В. Фадеева, С. П. Соловьев, К. Н. Семененко. Кристаллография, 27, 900, (1982).

34. В. А. Яртысь, В. В. Бурнашева, К. Н. Семененко. Ж. неорганич. химии, 29, 615, (1984).

35. J.-J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fisher. Solid State Comm. 31, 47, (1979).

36. В. А. Яртысь, С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий, К. Н. Семененко. Ж. неорганич. химии, 37, 32, (1992).

37. J. L. Soubeyroux, L. Pontonnier, S. Miraglia, O. Isnard, D. Fruchart, E. Akiba, H. Hayakawa, S. Fujitani, I. Yonezu. Z. Phys. Chem., 179, 187, (1993).

38. E. Rönnebro, D. Noreus, M. Tsukahara and T.Sakai. // J. Alloys and Compounds, 293–295, 169, (1999).

39. J. Souberoux, D. Fruchart, A. Biris. J. Alloys and Compounds. 293–295, 88, (1999).

40. G. Triantafillidis, L. Pontonnier, D. Fruchart, P. Wolfers and J. Soubeyroux. J. Less-common metals, 172–174, 183, (1991).

41. J. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan and F. Bouree-Vigneron. // J. Alloys and Compounds, 217, 283, (1995).

42. O. Canet, M. Latroche, F. Bouree-Vigneron, A. Percheron-Guegan. J. Alloys and Compounds, 210, 129, (1994).

43. D. P. Shoemaker, C. B. Shoemaker. J. Less-Common Metals, 68, 43, (1979).

44. Т. Н. Безуглая, С. В. Митрохин, В. Н. Вербецкий. // Альтернативная энергетика и экология. 2000. № 1, С. 153.

45. S. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, V. N. Verbetsky J. Alloys and Compounds, 330–332, 146, (2002).

46. S. V. Mitrokhin, T. N. Bezuglaya, T. A. Zotov, A. G. Fridman,V. N. Verbetsky. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, NATO Science Series II, 71, 89, (2002).

47. T. N. Smirnova, S. V. Mitrokhin, V. N. Verbetsky. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, NATO Science Series II, 82, 107, (2002).

48. R. A. Sirotina, S. V. Mitrokhin, M. A. Zakharova, V. N. Verbetsky. J. Alloys and Compounds, 202, 41, (1993).

49. S. V. Mitrokhin, V. N. Verbetsky. Int. J. Hydrogen Energy, 21, 981, (1996).

50. S. V. Mitrokhin, V. N. Verbetsky. Int. J. Hydrogen Energy, 22, 219, (1997).

51. S. V. Mitrokhin, V. N. Verbetsky. J. Alloys and Compounds, 253–254, 201, (1997).

52. A. Klyuch, M. Ron. A model for enthalpy calculation of C14 Laves Ti-Mn-V hydride formation. Proc. Int. Symp. Metal Hydrogen Systems, Les Diablerets, Switzerland, 25–30 August 1996, p. F1:24p.

53. G. Sandrock. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. // J. Alloys and Compounds. 293-295, (1999), P. 877–888. J. M. D.Coey. J. Magn and Magnetic Materials, 200, 405, (1999).

54. Кулиев С. И., Клямкин С. Н., Вербецкий В. Н., Гасан-заде А. А., Семененко К. Н. Взаимодействие с водородом сплавов магний-мишметалл-никель. Изв. АН СССР, Металлы, 1, (1988), С. 173–176.

55. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. Взаимодействие магниевых сплавов с водородом. // 7-я Всемирная конференция по водородной энергетике, 25–29 сентября 1988 г., 2, (1988), С. 1209–1216.

56. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. Взаимодействие с водородом магниевых сплавов, содержащих РЗМ. // Сб. «Магниевые сплавы для современной технологии», М.: Наука, 1992, С. 159–168.

57. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Иоффе М. И. Гидрогенолиз ИМС $LaNi_5$ и $LaCo_5$ при высоких давлениях и температурах. // Вестник МГУ, № 6, 560, (1979).

© 2005 Научно-технический центр «TATA»

58. Семененко К.Н., Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие Ti_2Ni с водородом. // Ж. неорганич. химии, 26, 2603, (1981).

59. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Зонтов В. С., Иоффе М. И., Цуцуран С. В. Взаимодействие ИМС титана с водородом. // Ж. неорганич. химии, 27, 1359, (1982).

60. Вербецкий В. Н., Зонтов В. С., Семененко К. Н. Взаимодействие Ti_2Co с водородом. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 23, 498, (1982).

61. Вербецкий В. Н., Кулиев С. И., Гасан-Заде А. А. Гидрогенолиз интерметаллического соединения Y_3Ni. // Вестник МГУ, серия 2, Химия, 25, 21, (1984).

62. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Курбанов Т. Х., Алыев Б. Ч., Гасан-Заде А. А. Взаимодействие с водородом ИМС РЗМ с алюминием. // Ж. неорганич. химии, 30, 1133, (1985).

63. Вербецкий В. Н., Каюмов Р. Р., Семененко К. Н. Взаимодействие с водородом двойных соединений La, Ce, Er, с никелем. // Изв. АН СССР, Металлы, № 6, 179, (1991).

64. Вербецкий В. Н., Каюмов Р. Р., Семененко К. Н. Взаимодействие с водородом с сплава Ti_4Fe. // Изв. АН СССР, Металлы, № 1, 199, (1991).

65. Мовлаев Э. А., Сиротинкин С. П., Вербецкий В. Н. Гидрогенолиз $ZrNiH_3$ в условиях высоких давлений. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 35, 285, (1994).

66. Вербецкий В. Н., Мовлаев Э. А. Превращения гидридов ZrCo и Zr_2Co в условиях высоких давлений. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 37, 91, (1996).

67. Митрохин С. В., Шлычков А. П., Вербецкий В. Н. Взаимодействие с водородом соединений диспрозия, гольмия, и эрбия. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 37, 294, (1996).

68. Менушенков В. П., Саламова А. А., Вербецкий В. Н. Взаимодействие Sm_2Fe_{17} с водородом и азотом. // Металлы, № 1, 95, (1996).

69. Вербецкий В. Н., Савченкова А. П., Сытников А. Н. Взаимодействие $CeMg_2$ с водородом. // Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 25, 34, (1989).

70. Яковлева Н. А., Вербецкий В. Н. Калориметрическое изучение реакции гидрирования Ce_3Al. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 33, 516, (1992).

71. Сиротина Р. А., Каюмов Р. Р., Вербецкий В. Н. Калориметрическое исследование взаимодействия ErNi с водородом. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 33, 597, (1992).

72. Семененко К. Н., Бурнашева В. В. Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 18, 618, (1977).

73. Shilov A. L., Kost M. E., Kuznetsov N. T. // J. Less-Common Metals, 147, 185, (1989).

74. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В. Взаимодействие с водородом сплавов системы магний-лантан. // ДАН АН СССР, 258, 362, (1981).

75. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В., Сытников А. Н. Взаимодействие с водородом ИМС и сплавов, содержащих магний. // Вестник МГУ, Серия 2, Химия, 24, 16, (1983).

76. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Кулиев С. И., Гасан-Заде А. А. Взаимодействие в системе магний-кальций-алюминий-водород. // Ж. неорганич. химии, 28, 2948, (1983).

77. Вербецкий В. Н., Клямкин С. Н. Взаимодействие $LaMg_2$ с водородом. // Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 23, 1303, (1987).

78. T. A. Zotov, O. A. Petrii , V. N. Verbetsky. The investigation of hydrogen absorption and electrochemical properties of alloys Ti- Zr-Ni –V-Mn with Laves phases in nonstoichiometric region. // NATO Science Series:II: Mathematics, Physics and Chemistry Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, Alushta, Crimea, Ukraine, 16-22 September, 2001, 82, (2002), P. 229–234

79. T. A. Zotov, V. N. Verbetsky, T. Y. Safonova, O. A. Petrii. Nonstoichiometric Ti-Zr-Ni-V-Mn alloys: the effect of composition on hydrogen sorption and electrochemical characteristics. // J. Solid State Electrochemistry, 7, (2003), P. 645–650.

80. T. A. Zotov, V. N. Verbetsky, O. A. Petrii, T. Y. Safonova. Study of Structure, Hydrogen Absorption and Electrochemical Properties of Ti-Substoichiometric Laves Phase Alloys. // NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, 172, (2003), P. 569–578. O. Isnard, S. Miraglia, M. Guillot, D. Fruchart. J. Alloys and Comnpounds, 275-277, 634, (1998).

81. D. Fruchart, O. Isnard, S. Miraglia, J.-L. Soubeyroux. // J. Alloys and Comnpounds, 231, 188, (1995).

82. S. A. Nikitin, E. A. Ovtchenkov, A. A. Salamova, A. Yu. Sokolov, V. N. Verbetsky. // J. Alloys and Compounds, 261, 15, (1997).

83. S. A. Nikitin, I. S. Tereshina, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova. // In Proc. X Int. Symp. Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, September 4, Dresden, Germany, 183, (1998).

84. S. A. Nikitin, E. A. Ovtchenkov, I. S. Tereshina, A. A. Salamova, V. N. Verbetsky. // J. Magn. and Magnetic Materals, 195, 464, (1999).

85. S. A. Nikitin, I. S. Tereshina, N. Yu. Pankratov, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova. // J. Alloys and Compounds, 291, 8, (1999).

86. S. A. Nikitin, I. S. Tereshina, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova, B. A. Lazoryak, V. A. Morozov. // J. Alloys and Compounds, 293-295, 247, (1999).

87. С. А. Никитин, Е. А. Овченков, И. С. Терешина, А. А. Саламова, В. Н. Вербецкий. // Металлы, № 2, 111, (1999).

88. I. S. Tereshina, S. A. Nikitin, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova. // J. Alloys and Compounds, 336, 36, (2002).

89. S. A. Nikitin, I. S. Tereshina, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova. // J. Alloys and Compounds, 316, 46, (2001).

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»

90. Никитин С. А., Терешина И. С., Вербецкий В. Н., Саламова А. А. // Металлы, № 1, 86, (2001).

91. S. A. Nikitin, I. S. Tereshina, E. A. Ovtchenkov, V. N. Verbetsky, A. A. Salamova. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides. // NATO Science Series II, 71, 23, (2002).

92. R. H. J. Buschow. // Rep. Prog. Phys. 54, 1123, (1991).

93. K. Noguchi, K. Machida, M. Nishimura, G. Adachi. // Int. Workshop Rare-Earth Magnets and Their Applications. Frankfurt, 915, (1998).

94. J. F. Lakner, F. Urile, S. A. Steweard. // J. Less-Common Metalls, 72, 87, (1980).

95. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Калашников Я. А., Тимофеева Н. В., Иоффе М. И. // Вестник. МГУ, 19. 718, (1978).

96. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Ступников В. А. Вестник МГУ, 22, 204, (1981).

97. K. Yvon. Chimia, 52, 613, (1998).

98. M. Bortz, B. Bertheville, K. Yvon, E. A. Movlaev, V. N. Verbetsky, F. Fauth. // J. Alloys and Compounds, 279, L8, (1998).

99. M. Olofsson-Martensson, U. Haussermann, J. Tomkinson, D. Noreus. // J. Am. Chem. Soc., 122, 6960, (2000).

100. W. Bronger, G.Auffermann. // Chem. Mater., 10, 2723, (1998).

101. V. N. Verbetsky. Hydrogen Material Science and Chemistry of Metal Hydrides, NATO Science Series II, 71, 245, (2002).

102. V. N. Verbetsky, E. A. Movlaev. // J. Alloys and Compounds, 253–254, 38, (1997).

103. Вербецкий В. Н., Мовлаев Э. А. Неорганические материалы, 37, 43, (2001).

104. Вербецкий В. Н., Мовлаев Э. А., Лазоряк Б. И. // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 39, 58, (1998).

105. S. M. Filipek, I. Jacob, V. Paul-Boncour, A. Percheron-Guegan, I. Marchuk, D. Mogilyanski, J. Pielaszek. Polish Journal of Chemistry, 75, 1921, (2001).

106. Клямкин С. Н., Карих А. А., Демидов В. А., Вербецкий В. Н. // Неорганические материалы. 29, 1233, (1993).

107. S. N. Klyamkin, V. N. Verbetsky, V. A. Demidov. // J. Alloys.Compounds, 205, L1, (1994).

108. J. R. Johnson, J. J. Reilly, F. Reidinger, L. M. Corliss, J. M. Hastings. // J. Less-Common Metals, 88, 107, (1982).

109. Клямкин С. Н., Демидов В. А., Вербецкий В. Н. // Вестик МГУ, сер. 2, Химия, 34, 412, (1993).

110. S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, V. N. Verbetsky. // Int. J. Hydrogen Energy, 24, 149, (1999).

111. Лушников С. А., Клямкин С. Н., Вербецкий В. Н. // Неорганические материалы, 37, 457, (2001).

112. S. A. Lushnikov, S. N. Klyamkin, V. N. Ver-betsky. // J. Alloys and Compounds, 330-332, 574, (2002).

113. Терешина И. С., Лушников С. А., Вербецкий В. Н. // Вестник МГУ, сер. 2, Химия, 42, 426, (2001).

94. V. N. Verbetsky, S. N. Klyamkin, A. Yu. Kovriga, A. P. Bespalov. Int.J.Hydrogen Energy, 21, 997, (1996).

© 2005 Scientific Technical Centre «TATA»

© 2005 Научно-технический центр «ТАТА»