

## НОВЫЕ СПЛАВЫ-НАКОПИТЕЛИ ВОДОРОДА НА ОСНОВЕ $ZrFe_2$ С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ ГИДРИДОВ

*Р.Б. Сивов<sup>1</sup>, Т.А. Зотов<sup>2</sup>, В.Н. Вербетский<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Факультет Наук о Материалах, <sup>2</sup>Химический факультет  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119991 Москва, Ленинские горы, д. 1  
Тел.: (495) 9391413, факс: (495) 9328846  
E-mail: rsivov@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 25.05.10 Заключение совета экспертов: 27.05.10 Принято к публикации: 27.05.10

В работе проведен критический анализ литературных данных о водородсорбционных свойствах фаз Лавеса  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ). Экспериментально изучено влияние замещения железа в  $ZrFe_2$  другими металлами на взаимодействие с водородом на примере сплавов состава  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$ ). Установлено, что данные ИМС аккумулируют 1,6–1,8 масс.%  $H_2$  при комнатной температуре. Проведен анализ взаимосвязи водородной емкости и термодинамических функций от состава псевдобинарных ИМС. Исследованные сплавы на основе  $ZrFe_2$  являются перспективными материалами для металлгидридных компрессоров, которые могут создавать давление 300–800 атм в системах хранения и транспортировки водорода.

Ключевые слова: фазы Лавеса, ИМС, гидриды, высокое давление, водородсорбционные свойства, сплавы-накопители.

## NOVEL $ZrFe_2$ -BASED ABSORBING HYDROGEN ALLOYS WITH HIGH DISSOCIATION PRESSURE OF HYDRIDES

*R.B. Sivov<sup>1</sup>, T.A. Zotov<sup>2</sup>, V.N. Verbetsky<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Department of Materials Science, <sup>2</sup>Department of Chemistry,  
Lomonosov Moscow State University  
1 Leninskie Gory, Moscow, Russia, 119991  
Ph.: (495) 9391413, fax: (495) 9328846  
E-mail: rsivov@mail.ru

Referred: 25.05.10 Expertise: 27.05.10 Accepted: 27.05.10

The critical analysis of literary hydrogen sorption properties data of Laves phases  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) was carried out in present work. The influence of replacement of Fe by other metals in  $ZrFe_2$  on interaction with hydrogen for alloys  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$ ) was experimentally studied. It is established that these IMC absorb 1.6–1.8 wt.%  $H_2$  at room temperature. The analysis of correlation of hydrogen capacity and thermodynamic functions from composition of pseudobinary IMC was investigated. These  $ZrFe_2$ -based alloys are perspective materials for metal-hydrogen compressors which can produce 300–800 atm pressure in storage and hydrogen transportation systems.

Keywords: Laves phases, IMC, hydrides, high pressure, hydrogen sorption properties, absorbing hydrogen alloys.

### Введение

Исследованию взаимодействия фаз Лавеса  $AB_2$  на основе циркония ( $B =$  переходный металл) с водородом за последние 50 лет посвящено значительное количество работ, что объясняется относительно большой величиной водородной емкости интерметаллических соединений (ИМС) и сплавов на их основе, а также их устойчивостью к реакции гидрогенолиза вплоть до высоких температур. Применение высоких давлений водорода дает возможность синтезировать новые гидридные фазы и расширить наши представления о химии гидридов ИМС.

### Анализ литературных данных

В работах [1, 2] авторы изучали взаимодействие с водородом  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mo$ ) при давлении водорода от  $10^{-8}$  до 1 атм и температуре от 0 до 900 °С. Было обнаружено, что водородная емкость ИМС значительно уменьшается с увеличением количества d-электронов при перемещении вдоль ряда 3d-металлов. В то время как  $ZrV_2$  поглощает 4,8 атома водорода на формульную единицу ИМС (4,8 Н/ИМС),  $ZrFe_2$  и  $ZrCo_2$  абсорбируют менее 0,2 Н/ИМС. Авторы связали данный факт со свободной электронной концентрацией в образцах ( $N_e$ ) и соот-

несли водородную емкость с проявлением этого эффекта: чем выше концентрация электронов в ИМС, тем меньше количество водорода он абсорбирует.

Дальнейшие исследования, направленные в основном на различные комбинации переходных металлов, позволили получить большое количество псевдобинарных соединений  $AB_2$  на основе циркония с широким спектром свойств. В работе [3] авторы изучали системы  $Zr(Co_xM_{1-x})_2-H_2$  и  $Zr(Fe_xM_{1-x})_2-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn; 0 \leq x \leq 1$ ). Давление водорода в исследованиях достигало величины 70 атм. Основным выводом, к которому пришли авторы, заключался в том, что при последовательном замещении в  $ZrM_2$  металла  $M$  на железо и кобальт происходит уменьшение водородной емкости и увеличение равновесного давления десорбции водорода на плато ( $P_e$ ).

В этой же работе результаты исследования водородной емкости  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) были соотнесены с более ранними исследованиями. При сравнении были обнаружены некоторые расхождения с данными по водородной емкости из работ [1, 2]. Так,  $ZrMn_2$  и  $ZrCo_2$  поглощают значительно большее количество водорода, причем образец, содержащий марганец, имел и при давлении водорода 1 атм более 1 Н/ИМС.

На рис. 1 приведена зависимость водородной емкости от состава псевдобинарных ИМС в системах  $Zr(Fe_xM_{1-x})_2-H_2$  и  $Zr(Co_xM_{1-x})_2-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn; 0 \leq x \leq 1$ ). Сплошные кривые зависимостей приведены для простоты восприятия.

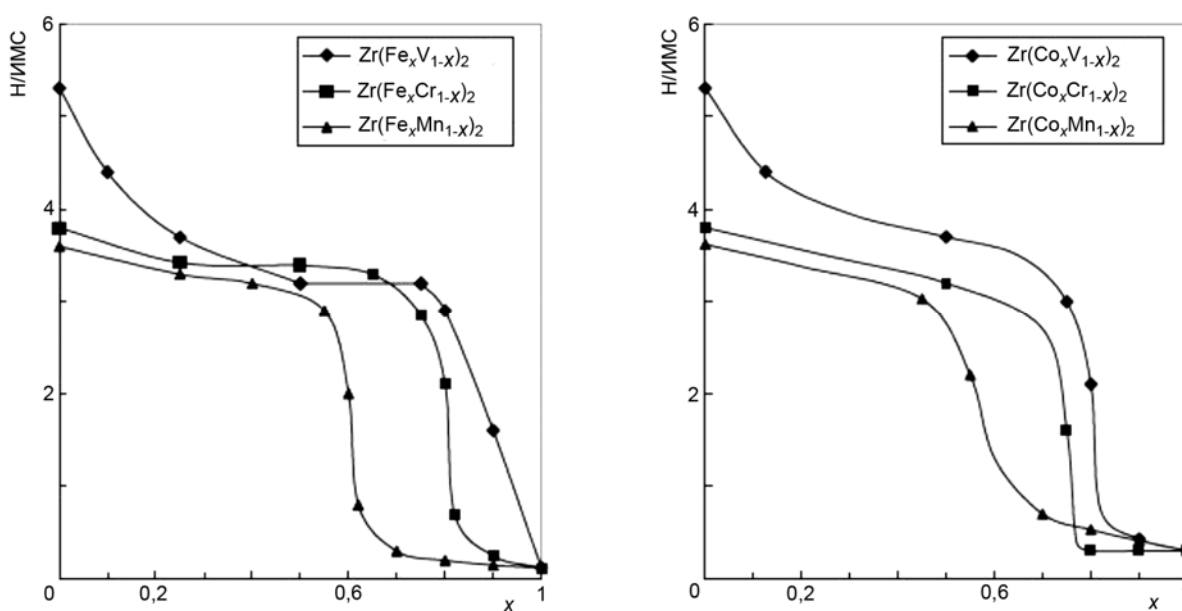


Рис. 1. Зависимость водородной емкости от состава псевдобинарных ИМС в системах  $Zr(Fe_xM_{1-x})_2-H_2$  и  $Zr(Co_xM_{1-x})_2-H_2$ , где  $M = V, Cr, Mn; 0 \leq x \leq 1$  [3]

Fig. 1. Dependence of hydrogen capacity from composition of pseudobinary IMC in systems  $Zr(Fe_xM_{1-x})_2-H_2$  and  $Zr(Co_xM_{1-x})_2-H_2$  where  $M = V, Cr, Mn; 0 \leq x \leq 1$  [3]

Основные характеристики экспериментальных данных, представленных на рис. 1, были подытожены авторами работы [3]:

1) величина водородной емкости уменьшается с увеличением  $x$ , т.е. с ростом содержания железа или кобальта;

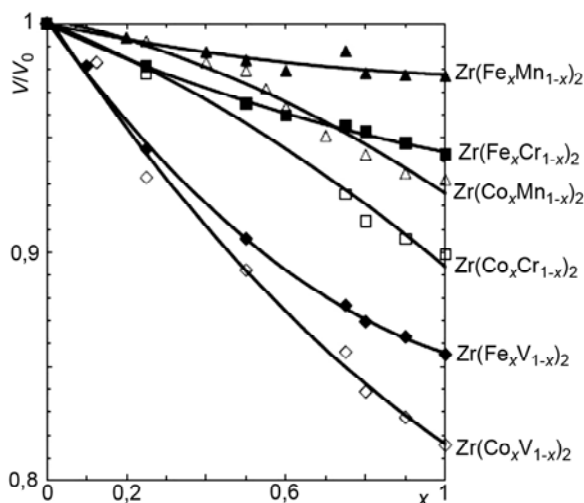
2) для образцов, содержащих ванадий, происходит резкое уменьшение водородной емкости при  $0 \leq x \leq 0,25$  и  $0,85 < x \leq 1$ , при  $0,25 < x < 0,75$  изменение водородной емкости незначительно;

3) для образцов, содержащих хром и марганец, отсутствует резкое уменьшение водородной емкости в начальной области  $x$ ; небольшое уменьшение водородной емкости наблюдается при достижении  $x \approx 0,6$ , далее (при движении к  $x = 1$ ) происходит резкое уменьшение водородной емкости практически до нуля;

4) при сравнении кривых для образцов, содержащих марганец и хром, видно, что для составов до  $x = 0,6$  различия между кривыми незначительны.

Авторы работы [3] для описания подобного поведения данных систем применили «правило обратной стабильности» [4], исходя из которого, чем более стабилен интерметаллид при нормальных условиях, тем более будет нестабилен гидрид данного ИМС в этих же условиях, и наоборот. В связи с тем, что с увеличением количества 3d-электронов в металле  $M$  происходит рост теплоты образования данного ИМС, при перемещении по ряду 3d-металлов происходит увеличение стабильности фаз Лавеса  $ZrM_2$  от ванадия к кобальту. Таким образом, можно предположить, что стабильность образующихся гидридов будет уменьшаться.

Зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки «гидридов» ( $V/V_0$ ) от состава ( $x$ ) псевдобинарных ИМС  $Zr(M_xV_{1-x})_2$ ,  $Zr(M_xCr_{1-x})_2$  и  $Zr(M_xMn_{1-x})_2$  ( $M = Fe, Co; 0 \leq x \leq 1$ ) представлена на рис. 2 [5]. Эта зависимость, по мнению авторов, для каждой из систем может быть описана квадратным уравнением  $V/V_0 = a_0 + a_1x + a_2x^2$ , где  $V$  – объем элементарной ячейки гидрида на формульную единицу,  $V_0 = V$  при  $x = 0$ ,  $a_0 = 1$ ,  $a_1, a_2$  – регулируемые параметры.



**Рис. 2.** Зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки «гидридов» от состава псевдобинарных ИМС  $Zr(M_xV_{1-x})_2$ ,  $Zr(M_xCr_{1-x})_2$  и  $Zr(M_xMn_{1-x})_2$  ( $M = Fe, Co; 0 \leq x \leq 1$ ) [5]

**Fig. 2.** Dependence of relative volume change of “hydrides” elementary cell from composition of pseudobinary IMC  $Zr(M_xV_{1-x})_2$ ,  $Zr(M_xCr_{1-x})_2$  and  $Zr(M_xMn_{1-x})_2$  ( $M = Fe, Co; 0 \leq x \leq 1$ ) [5]

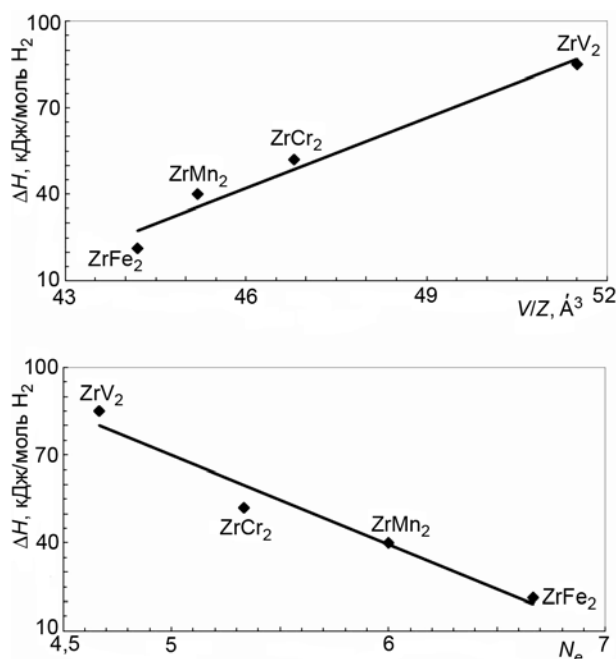
Однако следует отметить, что кривые на рис. 2 на самом деле отвечают не гидридам, а исходным ИМС, т.к. авторы [5] ошиблись при обработке результатов, полученных в [3], и приняли периоды решеток ИМС за периоды решеток гидридов. В связи с этим зависимость, построенная в [5], является малоинформативной и не соотносится с соответствующими гидридами.

Как уже было отмечено, до недавнего времени не было обнаружено значительное поглощение водорода ИМС  $ZrFe_2$  и  $ZrCo_2$ : при давлении 150 атм наблюдалось растворение водорода до 0,2 Н/ИМС для  $ZrFe_2$  и 0,35 Н/ИМС для  $ZrCo_2$  [1-3, 6]. Применение высокого давления позволило провести взаимодействие данных ИМС с водородом [7-9]. Величина давления в экспериментах достигала 15000 атм, температура – 150 °С. Было обнаружено, что при давлениях, меньших 3000 атм, ИМС не поглощают дейтерий, для протекания реакции необходимо приложить давление около 11000 атм и выдержать образец при этом давлении в течение трех недель при 100 °С. На основании экспериментальных данных по увеличению объема элементарной ячейки при абсорбции

дейтерия для  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn$ ) авторы оценили изменение объема на формульную единицу при поглощении одного атома дейтерия и рассчитали состав дейтеридов, который можно обозначить как  $ZrFe_2D_4$  и  $ZrCo_2D_2$ .

В работе [10] взаимодействие  $ZrFe_2$  с водородом было осуществлено при значительно более низких величинах давления. При комнатной температуре и давлении 1800 атм состав гидрида был определен как  $ZrFe_2H_{3,5}$ . Равновесное давление десорбции водорода на плато при комнатной температуре имеет значение  $P_e = 325$  атм.

Зависимости энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор от объема элементарной ячейки ИМС, приходящегося на формульную единицу, и от свободной электронной концентрации для  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe$ ) приведены на рис. 3. Для построения нами использованы величины, полученные калориметрическим методом для  $ZrV_2$  [11],  $ZrCr_2$  [12] и  $ZrMn_2$  [13, 14], как методом, позволяющим наиболее точно измерить термодинамические характеристики реакций. Величина энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор для  $ZrFe_2$  взята из работы [10]. Обе зависимости с изрядной долей достоверности возможно описать линейно, что позволяет соотнести недавно полученные термодинамические характеристики реакции гидрирования  $ZrFe_2$  с ранее известными для  $ZrV_2$ ,  $ZrCr_2$  и  $ZrMn_2$ .



**Рис. 3.** Зависимости энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор от объема элементарной ячейки, приходящегося на формульную единицу ИМС ( $V/Z$ ), и свободной электронной концентрации ( $N_e$ ) в системах  $ZrM_2-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe$ )

**Fig. 3.** Dependences of  $\beta$ -hydride  $\rightarrow$   $\alpha$ -solution phase transition enthalpies from elementary cell volume on formula unit ( $V/Z$ ) and free electronic concentration ( $N_e$ ) in systems  $ZrM_2-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe$ )

Таким образом, уточнение водородсорбционных характеристик  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe$ ) позволило построить для ряда 3d-металлов наглядные зависимости энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор от объема элементарной ячейки, приходящегося на формульную единицу ИМС, и свободной электронной концентрации, которые достаточно хорошо описываются линейными законами. Недавно полученные данные для  $ZrFe_2$  удовлетворительно соответствуют закономерностям и зависимостям для ранее изученных ИМС этого ряда.

Как уже было сказано выше, водородная емкость ИМС значительно уменьшается с увеличением количества d-электронов при перемещении вдоль ряда 3d-металлов. Интересно теперь сравнить зависимости водородной емкости ИМС  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) (Н/М – количество атомов абсорбированного водорода на один атом металла в  $ZrM_2$ ) от свободной электронной концентрации ( $N_e$ ), полученные более 40 лет назад и построенные на основании известных на данный момент величин (рис. 4).

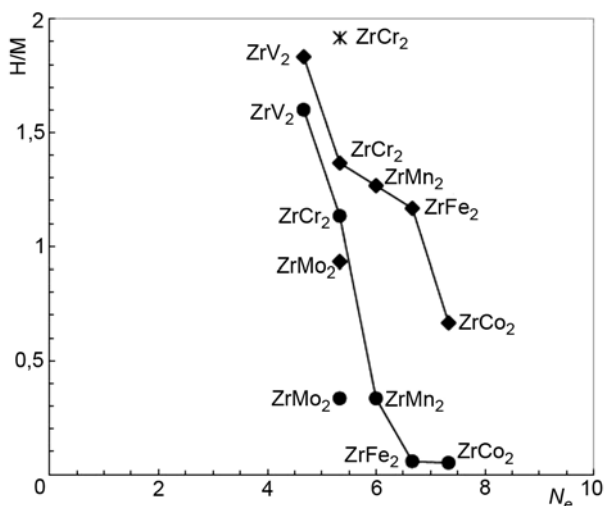


Рис. 4. Зависимость водородной емкости  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) от свободной электронной концентрации:

◆ – современные данные; ● – [1, 2]

Fig. 4. Dependence of hydrogen capacity of  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) from free electronic concentration:

◆ – modern data; ● – [1, 2]

В работе [15] были детально исследованы водородсорбционные характеристики  $ZrMo_2$  при давлении до 60 атм в области температур 173–294 К. Максимальная обнаруженная водородная емкость составила 2,8 Н/ИМС в отличие от работ [1–3], где она не превышала 1,1 Н/ИМС, что также отражено на рис. 4.

Как видно из рис. 4, обе зависимости имеют тенденцию к монотонному нелинейному уменьшению емкости с увеличением количества валентных электронов в сплаве. Но если ранее  $ZrFe_2$  и  $ZrCo_2$  считались негидридообразующими (следовательно, емкость уменьшалась практически до нуля при движении от ванадия к кобальту), то на данный момент

известно, что эти ИМС способны образовывать гидридные фазы при более высоких, чем 100 атм, давлениях, образуя гидриды состава  $ZrFe_2H_{3,5}$  и  $ZrCo_2H_2$ . Таким образом, зависимость, описывающая содержание водорода в гидриде от свободной электронной концентрации, при переходе от ванадия к кобальту уменьшается от 5,5 до 2 Н/ИМС. Очевидно, что емкость ИМС  $ZrMo_2$  выбивается из обеих зависимостей, приведенных на рис. 4. Мы связываем это с тем, что молибден расположен в периодической таблице в 4d-ряду и потому, несмотря на то, что электронная концентрация сплава совпадает с электронной концентрацией  $ZrCr_2$ , электронное строение ИМС может достаточно сильно отличаться от электронного строения  $ZrCr_2$  (3d-ряд).

На рис. 4 отдельной точкой (звездочка) также представлена величина водородной емкости  $ZrCr_2$ , полученная авторами работы [16] (5,75 Н/ИМС) при давлении 5000 атм. Можно предположить, что при очень высоких давлениях водорода емкость всех ИМС  $ZrM_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Mo$ ) будет близка к теоретически предсказанной для фаз Лавеса: 6,33 Н/ИМС для гексагональной и 6 Н/ИМС для кубической [17].

Результаты исследования равновесий в системе  $ZrFe_2-H_2$  [7–10] дают основу для создания новой группы гидридов ИМС – гидридов с высоким давлением диссоциации. В связи с этим представляется важным как с научной, так и с практической точки зрения изучение влияния замещения железа в  $ZrFe_2$  другими металлами. И если было понятно, что ванадий, хром и марганец будут понижать равновесное давление водорода (а кобальт – повышать), но в какой зависимости, то влияние никеля, меди и молибдена было предсказать затруднительно. Для изучения влияния замещения железа нами было исследовано взаимодействие водорода со сплавами состава  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$ ).

### Методика эксперимента

Образцы были приготовлены сплавлением шихты чистых металлов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением 1–1,5 атм. С целью гомогенизации образцы переплавлялись 3–4 раза. Далее образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение 240 часов при температуре 900 °С с последующей закалкой в холодной воде. Фазовый состав сплавов после отжига был определен методом рентгенофазового анализа (РФА). Уточнение дифракционных профилей проводилось с использованием метода Ритвельда.

Состав сплавов и их гомогенность также контролировали с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP (катод с полевой эмиссией). Рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) проводили с использованием системы Oxford INCA Energy+ (разрешение Si (Li) детектора 129 эВ на линии  $K_{\alpha}$  Mn 5,894 эВ).

Исследование водородсорбционных свойств ИМС проводилось методом построения изотерм абсорбции-десорбции водорода в координатах давление-состав на установке высокого давления до 3000 атм. Описание установки и методика проведения эксперимента изложены в работе [18].

Методом РФА были исследованы также и продукты гидрирования ИМС. Для пассивирования гидроксида контейнер с образцом охлаждался жидким азотом и выдерживался на воздухе не менее 1 часа. Образец вынимался из азота непосредственно перед РФА, при этом время анализа было максимально коротким, но достаточным для определения периодов решетки гидридных фаз. Результаты РФА гидридов были использованы при построении РС-изотерм (Pressure-Composition) для учета изменения объема образца при гидрировании.

### Экспериментальные результаты

В работе были исследованы водородсорбционные характеристики 7 ИМС ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub> (M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo). По данным РСМА, состав всех образцов соответствовал запланированному. Рентгенофазовый анализ показал однофазность всех образцов (кубическая фаза Лавеса C15 – Cr, Mn, Co, Ni, Cu, гексагональная фаза Лавеса C14 – Mo), за исключением ZrFe<sub>1,8</sub>V<sub>0,2</sub>, основной фазой в котором является кубическая фаза Лавеса C15 (68 масс.%). Рентгенографические данные исследованных образцов приведены в табл. 1. Видно, что замещение атомов железа более крупными атомами (V, Cr, Mn, Mo) закономерно приводит к увеличению периодов решетки фазы Лавеса, в то время как легирование ZrFe<sub>2</sub> кобальтом, никелем и медью уменьшает период решетки исходного ИМС.

Таблица 1  
Рентгенографические характеристики ИМС  
ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>

Table 1  
XRD data of ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>

ИМС	Фазовый состав	Периоды решетки	
		a, Å	c, Å
ZrFe <sub>1,8</sub> V <sub>0,2</sub>	C15 68% C14 32%	7,078(1) 5,021(1)	- 8,190(2)
ZrFe <sub>1,8</sub> Cr <sub>0,2</sub>	C15	7,074(1)	-
ZrFe <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub>	C15	7,071(1)	-
ZrFe <sub>2</sub> [19]	C15	7,070	-
ZrFe <sub>1,8</sub> Co <sub>0,2</sub>	C15	7,065(1)	-
ZrFe <sub>1,8</sub> Ni <sub>0,2</sub>	C15	7,058(1)	-
ZrFe <sub>1,8</sub> Cu <sub>0,2</sub>	C15	7,061(1)	-
ZrFe <sub>1,8</sub> Mo <sub>0,2</sub>	C14	5,021(1)	8,208(1)

Все синтезированные псевдобинарные ИМС реагируют с водородом (табл. 2). Водородная емкость ИМС ZrFe<sub>1,8</sub>V<sub>0,2</sub> составляет 3,6 Н/ИМС (1,79 масс.% H<sub>2</sub>). Образец начинает взаимодействовать с водородом при низких давлениях (<10 атм). Величины равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато в первом и последующих циклах различаются незначительно.

Абсорбция водорода сплавами ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub> (M = Cr, Mo) в первом цикле при комнатной температуре начинается при давлении ~100 атм. Для обоих образцов характерны невысокие давления абсорбции и десорбции водорода как в первом, так и в последующих циклах. Водородная емкость достигает величин 3,5 и 3,6 Н/ИМС для ZrFe<sub>1,8</sub>Mo<sub>0,2</sub> и ZrFe<sub>1,8</sub>Cr<sub>0,2</sub> соответственно.

Водородсорбционные характеристики ИМС ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>

Таблица 2

Hydrogen sorption properties of ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>

Table 2

ИМС	P <sub>0</sub> , атм	P <sub>1</sub> абс/дес, атм	P <sub>e</sub> абс/дес, атм	Н/ИМС/масс.% H <sub>2</sub>	ΔH, кДж/моль H <sub>2</sub>	ΔS, Дж/(К·моль H <sub>2</sub> )	ΔV/V, %
ZrFe <sub>1,8</sub> V <sub>0,2</sub>	< 10	-/-	-/12	3,6 <sub>800</sub> /1,79	23,6	102	24,8
ZrFe <sub>1,8</sub> Cr <sub>0,2</sub>	~ 100	90/50	80/55	3,6 <sub>1660</sub> /1,79	22,3	109	23,8
ZrFe <sub>1,8</sub> Mn <sub>0,2</sub>	~ 300	380/120	290/140	3,6 <sub>1700</sub> /1,78	21,8	116	28,0
ZrFe <sub>2</sub> [10]	800	1120/-	690/325	3,5 <sub>1800</sub> /1,72	21,3	121	24,3
ZrFe <sub>1,8</sub> Co <sub>0,2</sub>	~ 1000	940/325	725/360	3,5 <sub>1730</sub> /1,69	16,8	108	22,8
ZrFe <sub>1,8</sub> Ni <sub>0,2</sub>	~ 700	620/210	455/250	3,5 <sub>2100</sub> /1,72	21,5	120	23,7
ZrFe <sub>1,8</sub> Cu <sub>0,2</sub>	~ 300	325/180	-/215	3,4 <sub>900</sub> /1,65	19,6	112	25,0
ZrFe <sub>1,8</sub> Mo <sub>0,2</sub>	~ 100	145/15	65/20	3,5 <sub>1080</sub> /1,62	25,9	112	23,6

P<sub>0</sub> – давление начала реакции гидрирования в первом цикле; P<sub>1</sub> абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато в первом цикле гидрирования; P<sub>e</sub> абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато в третьем и последующих циклах гидрирования.

### Обсуждение результатов

ИМС  $ZrFe_{1,8}Mn_{0,2}$  при комнатной температуре взаимодействует с водородом при достижении давления 300 атм. Равновесное давление десорбции на плато значительно превышает аналогичные давления для  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mo$ ), но более чем в 2 раза меньше давления десорбции  $ZrFe_2$ . Водородная емкость составляет 3,6 Н/ИМС при давлении 1700 атм.

Давления абсорбции и десорбции водорода в системе  $ZrFe_{1,8}Co_{0,2}-H_2$  максимальные среди исследованных сплавов. Реагировать с водородом ИМС начинает при давлениях в области 1000 атм. Достижимая при 1730 атм водородная емкость составляет 3,5 Н/ИМС.

Несмотря на уменьшение периода решетки фазы Лавеса при замещении железа никелем,  $ZrFe_{1,8}Ni_{0,2}$  имеет более низкие величины давлений абсорбции и десорбции водорода и давления, необходимого для первоначального взаимодействия образца с водородом, по сравнению с  $ZrFe_2$ . Величина водородной емкости при этом остается неизменной – 3,5 Н/ИМС.

ИМС  $ZrFe_{1,8}Cu_{0,2}$  начинает реагировать с водородом при давлении 300 атм. Изотермы абсорбции и десорбции водорода имеют наиболее сильный наклон в области плато, что напоминает поведение процессов абсорбции и десорбции водорода в системе  $ZrFe_{2-x}Al_x$  [20]. Водородная емкость  $ZrFe_{1,8}Cu_{0,2}$  меньше, чем для других исследованных сплавов (3,4 Н/ИМС). Уменьшение емкости при легировании медью также имеет сходство с легированием  $ZrFe_2$  алюминием.

На рис. 5 приведены изотермы десорбции водорода при комнатной температуре для всех исследованных образцов.

Рентгенофазовый анализ гидридов ИМС  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Mo$ ) показал, что кристаллическая структура при поглощении водорода не изменяется. Как видно из табл. 2, величина  $\Delta V/V$  (относительное увеличение объема элементарной ячейки при гидрировании) составляет 23–28%, что объясняется практически одинаковым содержанием водорода в гидридах и небольшими отличиями в объемах элементарных ячеек исходных сплавов.

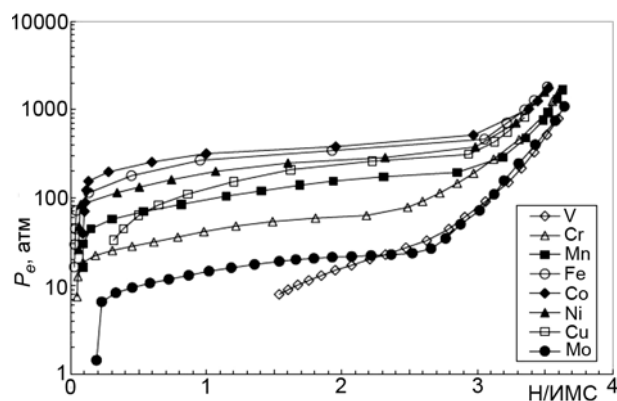


Рис. 5. Изотермы десорбции водорода при комнатной температуре в системах  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo$ )  
 Fig. 5. Hydrogen desorption isotherms in systems  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo$ ) at room temperature

При анализе полученных данных по водородсорбционным характеристикам ИМС  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  обнаружено, что легирование  $ZrFe_2$  металлами, более крупными по сравнению с железом (ванадий, хром, марганец, молибден), приводит к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, к уменьшению давлений абсорбции и десорбции водорода. Давление, необходимое для первоначального гидрирования, также снижается на 1–2 порядка относительно  $ZrFe_2$  (800 атм). В данном случае закономерен и рост энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор, что можно подтвердить, построив зависимости энтальпии образования гидридных фаз от состава сплавов для псевдобинарных ИМС  $ZrFe_xM_{2-x}$ , где  $M = V, Cr, Mn$  (рис. 6) по литературным [3, 10-14, 21] и экспериментальным данным, полученным в настоящей работе. Как видно, все они могут быть описаны линейными законами и экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, полученные по литературным данным. В свою очередь, это еще раз подтверждает тот факт, что термодинамические характеристики ИМС  $ZrFe_2$  не выбиваются из зависимости, построенных по ранее полученным данным (рис. 3).

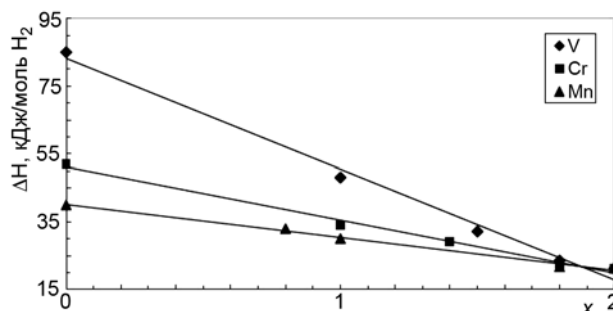


Рис. 6. Зависимость энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор от состава псевдобинарных ИМС в системах  $ZrFe_xM_{2-x}-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn$ )  
 Fig. 6. Dependence of  $\beta$ -hydride  $\rightarrow$   $\alpha$ -solution phase transition enthalpies from pseudobinary IMC composition in systems  $ZrFe_xM_{2-x}-H_2$  ( $M = V, Cr, Mn$ )

Замещение атомов железа в  $ZrFe_2$  на меньшие по размеру атомы кобальта приводит к значительному повышению давлений абсорбции и десорбции водорода и уменьшению энтальпии фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор. Это подтверждает данные, полученные в [7-9], о меньшей стабильности гидрида  $ZrCo_2$  по сравнению с гидридом  $ZrFe_2$ .

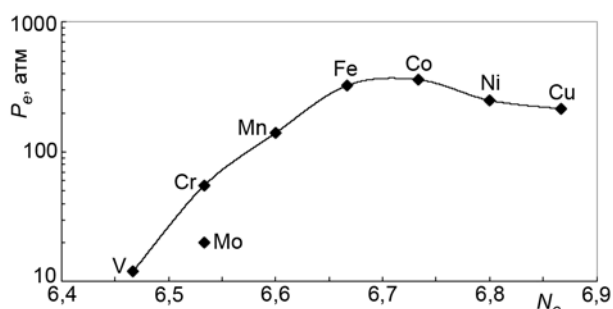
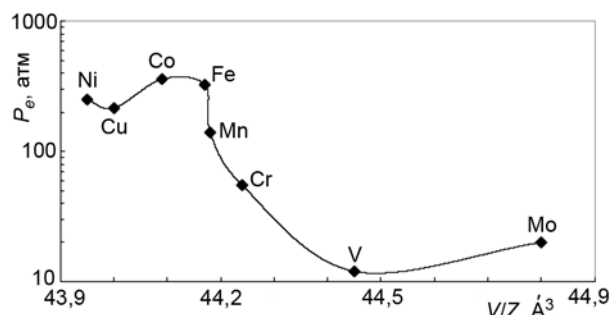
При легировании  $ZrFe_2$  никелем происходит уменьшение объема элементарной ячейки, что должно приводить к уменьшению стабильности гидридных фаз. Однако несмотря на это, энтальпия фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор для  $ZrFe_{1,8}Ni_{0,2}$  чуть больше, чем аналогичная величина для  $ZrFe_2$ , давления абсорбции и десорбции водорода и давление первоначального взаимодействия образца с водородом ниже по сравнению с  $ZrFe_2$ . На

данный момент нами не найдено обоснование этого факта. Скорее всего, это связано с каталитическими по отношению к водороду свойствами никеля.

Как показало исследование водородсорбционных свойств ZrFe<sub>1,8</sub>Cu<sub>0,2</sub>, его поведение сходно с поведением ZrFe<sub>2</sub>, в котором железо замещают на алюминий [20]. Связано это, по-видимому, с тем, что медь не является чисто d-элементом, проявляя свойства p-элементов. Это делает свойства ИМС, включающих медь, похожими на сплавы, содержащие p-элементы, в том числе алюминий. Возможно, что в данном случае, как и в случае с алюминием, при увеличении содержания меди происходит понижение критической температуры  $T_c$ , что приводит к возникновению сильного наклона изотерм абсорбции и десорбции водорода.

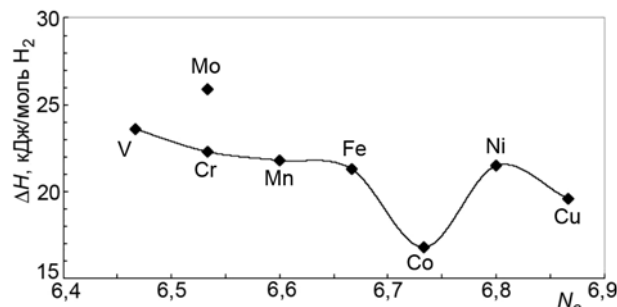
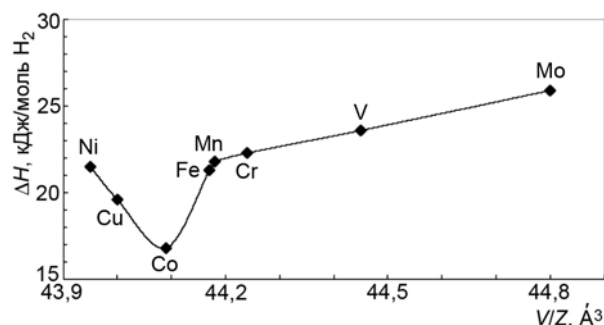
Водородная емкость при легировании ванадием, хромом и марганцем немного возрастает относительно незамещенного ZrFe<sub>2</sub>. Это согласуется с тем, что емкости ZrV<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub> и ZrMn<sub>2</sub> превышают емкость ZrFe<sub>2</sub>. При замещении железа на кобальт, никель, молибден емкость сплавов практически остается неизменной и составляет 3,5 Н/ИМС.

Рассмотрим зависимости равновесного давления десорбции водорода на плато при комнатной температуре от объема элементарных ячеек исследованных ИМС, приходящегося на формульную единицу ( $V/Z$ ), и от электронной концентрации в сплавах ( $N_e$ ) (рис. 7).



**Рис. 7.** Зависимости равновесного давления десорбции водорода на плато при комнатной температуре от объема элементарной ячейки, приходящегося на формульную единицу ( $V/Z$ ), и свободной электронной концентрации ( $N_e$ ) в системах ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>-H<sub>2</sub> ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo$ )

Как видно из рис. 7, равновесное давление диссоциации уменьшается для сплавов ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub> ( $M = Co, Mn, Cr, V$ ), у сплава с  $M = Mo$  оно также имеет достаточно низкое значение. Из этой монотонной зависимости несколько выбивается незамещенный ZrFe<sub>2</sub>, хотя его состав также может быть представлен как ZrFe<sub>1,8</sub>Fe<sub>0,2</sub>. Несмотря на то, что объем элементарной ячейки сплавов с никелем и медью меньше, чем у ИМС, легированного кобальтом, равновесное давление десорбции водорода на плато у них меньше аналогичного у кобальтового сплава. Зависимость давления проходит через максимум для образца, содержащего кобальт, при увеличении электронной концентрации, после чего давление уменьшается, несмотря на дальнейший рост электронной концентрации (рис. 7).



**Рис. 8.** Зависимости энthalпии фазового перехода β-гидрид → α-раствор от объема элементарной ячейки ИМС, приходящегося на формульную единицу ( $V/Z$ ), и свободной электронной концентрации ( $N_e$ ) в системах ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>-H<sub>2</sub> ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo$ )

**Fig. 8.** Dependences of β-hydride → α-solution phase transition enthalpies from elementary cell volume on formula unit ( $V/Z$ ) and free electronic concentration ( $N_e$ ) in systems ZrFe<sub>1,8</sub>M<sub>0,2</sub>-H<sub>2</sub> ( $M = V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo$ )

Если рассмотреть зависимости энthalпии фазового перехода β-гидрид → α-раствор от объема элементарных ячеек исследованных ИМС, приходящегося на формульную единицу, и от электронной концентрации в сплавах (рис. 8), то можно обнаружить, что обе они проходят через минимум, соответствующий ИМС, содержащему кобальт, затем энthalпия возрастает при движении к никелю и меди. Это логично с точки зрения поведения давления десорбции для данных сплавов (рис. 7), однако нелогично с точки зрения уменьшения объема элементарных ячеек образцов. Данный факт, как уже было упомянуто, можно объяснить каталитическими по отношению к водороду

свойствами никеля и р-свойствами, проявляемыми медью (аналогично действию алюминия). Никель также может аномально изменять водородсорбционные свойства сплавов ввиду сильно заполненной внешней d-оболочки, перескока 4s-электрона и усиливающегося влияния незаполненных 4p-оболочек.

### Заключение

Изучено взаимодействие с водородом псевдобинарных ИМС состава  $ZrFe_{1,8}M_{0,2}$  ( $M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$ ). Установлено, что данные интерметаллиды аккумулируют 1,6–1,8 масс.%  $H_2$  при комнатной температуре. Для всех исследованных систем ИМС- $H_2$  рассчитаны термодинамические функции фазового перехода  $\beta$ -гидрид  $\rightarrow$   $\alpha$ -раствор и объемные изменения металлической матрицы при образовании гидридов. На основе экспериментальных и литературных данных проведен анализ взаимосвязи водородной емкости и термодинамических функций от состава ИМС в ряду исследованных соединений. Равновесное давление десорбции водорода на плато для изученных гидридов лежит в интервале 10–360 атм. Исследованные сплавы на основе  $ZrFe_2$  могут найти применение в качестве материалов для металлургических компрессоров, которые с использованием только холодной и горячей воды могут создавать давление водорода 300–800 атм в системах его хранения и транспортировки.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 10-03-00883).

### Список литературы

1. Pebler A., Gulbransen E.A. Thermochemical and structural aspects of the reaction of hydrogen with alloys and intermetallic compounds of zirconium // *Electrochem. Technol.* 1966. Vol. 4. P. 211–215.
2. Pebler A., Gulbransen E.A. Equilibrium studies on the systems  $ZrCr_2-H_2$ ,  $ZrV_2-H_2$  and  $ZrMo_2-H_2$  between 0° and 900 °C // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1967. Vol. 239. P. 1593–1600.
3. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. Hydrogen absorption and desorption properties of  $AB_2$  Laves-phase pseudobinary compounds // *J. Less-Comm. Met.* 1977. Vol. 53. P. 117–131.
4. Van Mal H.H. Stability of ternary hydrides and some applications // *Philips Res. Rep. Suppl.* 1976. No. 1. P. 1–87.
5. Dorogova M., Hirata T., Filipek S.M. X-dependence of the volume of hydrides in the pseudo-binary compounds  $Zr(M_xV_{1-x})_2$ ,  $Zr(M_xCr_{1-x})_2$  and  $Zr(M_xMn_{1-x})_2$  ( $M = Fe$  and  $Co$ ) // *Solid State Comm.* 2003. Vol. 125. P. 587–589.
6. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Бурашова В.В. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений циркония, кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавеса // *ЖНХ.* 1980. Т. 25, № 7. С. 1731–1736.

7. Filipek S.M., Jacob I., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Marchuk I., Mogilyanski D., Pielaszek J. Investigations of  $ZrFe_2$  and  $ZrCo_2$  under very high pressure of gaseous hydrogen and deuterium // *Pol. J. Chem.* 2001. Vol. 75. P. 1921–1926.

8. Filipek S.M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Jacob I., Marchuk I., Dorogova M., Hirata T., Kaszkur Z. Synthesis of novel deuterides in several Laves phases by using high pressure of gaseous deuterium // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14. P. 11261–11264.

9. Paul-Boncour V., Bouree-Vigneron F., Filipek S.M., Marchuk I., Jacob I., Percheron-Guegan A. Neutron diffraction study of  $ZrM_2D_x$  deuterides ( $M = Fe, Co$ ) // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 356–357. P. 69–72.

10. Zotov T., Movlaev E., Mitrokhin S., Verbetsky V. Interaction in  $(Ti,Sc)Fe_2-H_2$  and  $(Zr,Sc)Fe_2-H_2$  systems // *J. Alloys Comp.* 2008. Vol. 459. P. 220–224.

11. Крупенченко А.В., Магомедбеков Э.П. Исследование устойчивости интерметаллических соединений типа  $ZrB_2$  ( $B = V, Cr, Mn$ ) при взаимодействии с водородом равновесно-калориметрическим методом // *ЖНХ.* 1992. Т. 37, Вып. 1. С. 174–181.

12. Крупенченко А.В., Магомедбеков Э.П., Ведерникова И.И. Калориметрическое исследование термодинамических свойств системы  $ZrCr_2$ -водород // *Ж. Физ. Химии.* 1990. Т. 64, № 11. С. 2897–2908.

13. Pedziwiatr A.T., Craig R.S., Wallace W.E., Pourarian F. Calorimetric enthalpies of formation and decomposition of hydrides of  $ZrMn_2$ ,  $ZrCr_2$  and related systems // *J. Solid State Chem.* 1983. Vol. 46. P. 336–341.

14. Anikina E.Yu., Verbetsky V.N. Investigation of  $ZrMn_{2+x}-H_2$  by means of calorimetric method // *J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 446–447. P. 443–446.

15. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Пильченко В.А. Взаимодействие с водородом  $ZrMo_2$  при низких температурах // *Вестн. Моск. Ун-та.* 1986. Сер. 2. Химия. Т. 27, № 3. С. 332–333.

16. Dorogova M., Hirata T., Filipek S. M., Bala H. Synthesis of a hexagonal hydride phase of  $ZrCr_2H_x$  ( $x = 5.75$ ) under high hydrogen pressure // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2002. Vol. 14. P. 11151–11156.

17. Shoemaker D.P., Shoemaker C.B. Concerning atomic sites and capacities for hydrogen absorption in the  $AB_2$  Friauf-Laves phases // *J. Less-Comm. Met.* 1979. Vol. 68. P. 43–58.

18. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. Synthesis and properties of  $AB_5$ -type hydrides at elevated pressure // *J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 446–447. P. 603–605.

19. Kai K., Nakamichi T., Yamamoto M. Crystal structures and magnetic properties of the intermetallic compound  $Fe_2Zr$  // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1968. Vol. 25. P. 1192.

20. Berezniysky M., Jacob I., Bloch J., Mintz M.H. Thermodynamic and structural aspects of hydrogen absorption in the  $Zr(Al_xFe_{1-x})_2$  system // *J. Alloys Comp.* 2003. Vol. 351. P. 180–183.

21. Zhang L.Y., Wallace W.E. Hydrogenation characteristics of the isoelectronic alloys  $ZrMn_2$ ,  $ZrCrFe$  and  $ZrVCo$  // *J. Solid State Chem.* 1988. Vol. 74. P. 132–137.

