

УДК 546.112+546.881+546.76

ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $V_{1-x}Cr_x$ ($x = 0.1-0.5$)

© 2013 г. В. Н. Вербецкий, Т. А. Зотов, А. В. Татаринцев, Э. А. Мовлаев

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**e-mail: Verbetsky@hydride.chem.msu.ru*

Поступила в редакцию 20.04.2012 г.

Изучено взаимодействие водорода со сплавами системы ванадий–хром. Построены изотермы абсорбции и десорбции водорода, определены области существования гидридных фаз и рассчитаны значения ΔH и ΔS . По данным рентгенографического исследования установлено образование трех гидридных фаз – с ГЦК-, ОЦТ- и ГПУ-структурами.

DOI: 10.7868/S0002337X13020188

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ванадий и его сплавы, взаимодействуя с водородом, образуют богатые водородом гидридные фазы [1–3] и являются перспективными материалами для систем хранения и транспорта водорода. Количество сорбированного водорода и термическая стабильность этих гидридов существенно зависят от соотношения компонентов в сплаве. Можно отметить, что наибольшее количество работ посвящено исследованию взаимодействия водорода со сплавами системы Ti–V–Cr [4–6]. В то же время изучению закономерностей взаимодействия водорода с бинарными сплавами ванадия и хрома, являющихся основой для конструирования многокомпонентных сплавов, посвящено мало работ. Впервые влияние хрома на водородсорбционные свойства ванадия были отмечены в [7]. В работе [8] при исследовании взаимодействия водорода со сплавами $V_{1-x}Cr_x$ ($x = 0-0.2$) было показано, что введение хрома приводит к увеличению давления десорбции водорода, а сплав, содержащий 20% хрома, уже не взаимодействует с водородом при давлении до 7 МПа.

Целью настоящей работы явилось исследование взаимодействия водорода со сплавами ванадий–хром с применением техники высоких давлений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплавы были приготовлены из чистых металлов в электродуговой печи в атмосфере аргона.

Рентгеновская съемка образцов проводилась на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_{α} -излучение) с графитовым монохроматором на отраженном рентгеновском пучке. Уточнение дифракционных профилей проводилось методом Ритвелда с помощью программы Rietan 2000 [9].

Водородсорбционные свойства исследовались в диапазоне температур от -50 до $200^{\circ}C$ и давлени-

ний от 1000 Па до 200 МПа на установке и по методике, описанной в [10]. Термодинамические функции – изменение энтальпии и энтропии реакции ИМС с водородом – вычислялись по уравнению Вант–Гоффа с использованием фугитивности соответствующих давлений диссоциации гидридов при различных температурах после проведения 2–3 циклов абсорбции–десорбции водорода.

Рентгенографическое исследование продуктов гидрирования включало изучение так называемых стабильных фаз–гидридов, устойчивых при комнатной температуре и низком давлении водорода, и фаз высокого давления–гидридов, образующихся при давлениях водорода выше 0.1 МПа. В первом случае образец для рентгенофазового анализа извлекался из автоклава при комнатной температуре и пассивировался октаном. В случае исследования фаз высокого давления предпринимался ряд процедур, описанных в работах [10, 11], которые включали в себя охлаждение автоклава под давлением водорода до температуры жидкого азота, сброс давления, обязательное пассивирование образца воздухом при температуре жидкого азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, сплавы $V_{1-x}Cr_x$ при $x = 0.1-0.5$ имеют объемноцентрированную кубическую (ОЦК) решетку, период которой линейно уменьшается при увеличении содержания хрома (таблица), что хорошо согласуется с данными [12]. Из результатов, полученных при исследовании взаимодействия водорода со сплавами V–Cr, прежде всего необходимо отметить, что, в отличие от чистого ванадия, все исследованные образцы сплавов реагировали с водородом при комнатной температуре. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в исследованных образцах представлены на рис. 1.

Структура и водородсорбционные свойства сплавов V–Cr

Исходный сплав	Период решетки, Å	Стабильный гидрид, период решетки, Å	Гидрид высокого давления, период решетки, Å	Содержание водорода, мас. % (давление, МПа)	Обратимая водородо-емкость, мас. %	$P_{абс/дес}$, МПа (20°C)	ΔH , кДж/моль H_2 / ΔS , Дж/(К моль H_2)
V [13,14]	3.030	$VH_{0.9}$ ОЦТ: $a = 6.04, c = 6.72$	$VH_{2.1}$ ГЦК: $a = 4.24$	3.9 (10)	2.2		41/142
$V_{0.9}Cr_{0.1}$	3.0211(1)	$V_{0.9}Cr_{0.1}H_{0.7}$ ОЦТ: $a = 6.0335(2), c = 6.7026(4)$	$V_{0.9}Cr_{0.1}H_{1.9}$ ГЦК: $a = 4.2585(4)$	3.6 (56)	2.3	2.9/1.55	33.6/137
$V_{0.8}Cr_{0.2}$	3.0055(2)	$V_{0.8}Cr_{0.2}H_{0.6}$ ОЦТ: $a = 5.9627(6), c = 6.622(2)$	$V_{0.8}Cr_{0.2}H_{1.0}$ ГЦК: $a = 3.9519(9)$	1.9 (90)	0.7	12.0/3.5	26.3/120
$V_{0.7}Cr_{0.3}$	2.9928(2)	$V_{0.7}Cr_{0.3}H_{0.5}$ ОЦТ: $a = 5.9758(6), c = 6.340(1)$	$V_{0.7}Cr_{0.3}H_{1.0}$ ГПУ: $a = 2.736(1), c = 4.721(3);$ ГЦК: $a = 3.933(2)$	1.9 (70)	0.9	17.0/2.13	33.3/134
$V_{0.6}Cr_{0.4}$	2.9677(1)	$V_{0.6}Cr_{0.4}H_{0.3}$ ОЦТ: $a = 5.9494(6), c = 6.223(1)$	$V_{0.6}Cr_{0.4}H_{0.95}$ ГПУ: $a = 2.735(1), c = 4.674(2)$	1.8 (70)	1.2	13.0/3.26	29.5/129
$V_{0.5}Cr_{0.5}$	2.9504(2)		$V_{0.5}Cr_{0.5}H_{0.9}$ ГПУ: $a = 2.731(1), c = 4.630(3)$	1.8 (200)	1.7	34.0/6.6	25.4/122

Заметное взаимодействие с водородом сплавов $V_{1-x}Cr_x$ в первом цикле гидрирования при комнатной температуре начинается при различных давлениях водорода. Так, для того чтобы начал реагировать с водородом сплав $V_{0.9}Cr_{0.1}$, требуется давление ниже 5 МПа. Тогда как для гидрирования сплавов $V_{1-x}Cr_x$ с $x = 0.2, 0.3$ и 0.4 требуется давление над образцом не менее 15 МПа. Однако сплав $V_{0.5}Cr_{0.5}$ начинает взаимодействовать с водородом при давлении около 10 МПа. Таким образом, становится понятно, почему сплавы $V_{1-x}Cr_x$ (при $x > 0.15$), исследованные в [8] при давлениях до 7 МПа, не взаимодействовали с водородом.

Гидридообразование в системе $V_{1-x}Cr_x-H_2$ (рис. 1) при x от 0.1 до 0.4 протекает в две стадии и характеризуется появлением устойчивой гидридной фазы и гидридной фазы с высоким давлением диссоциации. Область существования устойчивой гидридной фазы уменьшается от $H/M = 0.7$ при $x = 0.1$ до $H/M = 0.3$ при $x = 0.4$. В то же время образование только одной гидридной фазы и практически полная обратимость реакции абсорбции–десорбции водорода наблюдается в системе $V_{0.5}Cr_{0.5}-H_2$.

Водородоемкость сплавов существенно различается (рис. 1, таблица). В то время как сплав $V_{0.9}Cr_{0.1}$ имеет максимальную водородную емкость, сопоставимую с VH_2 , емкость, сплавов с большим содержанием хрома не превышает 1 Н/М. Наибо-

лее резкий скачок в изменении водородной емкости наблюдается при переходе от сплава $V_{0.9}Cr_{0.1}$ к сплаву $V_{0.8}Cr_{0.2}$.

Зависимость равновесного давления абсорбции и десорбции водорода в области плато при высоком давлении от состава сплава представлена на рис. 2. Зависимость имеет нелинейный и, на первый взгляд, противоречивый характер. Прежде всего потому, что снижение равновесного давления десорбции водорода при увеличении содержания негидридообразующего компонента (увеличении содержания хрома с 20 до 30%) является необычным фактом.

Результаты проведенного нами рентгенографического исследования гидридов низкого и высокого давления (таблица) позволили устранить это противоречие. РФА гидридов, образующихся при низком давлении водорода ($V_{0.9}Cr_{0.1}H_{0.7}$, $V_{0.8}Cr_{0.2}H_{0.6}$, $V_{0.7}Cr_{0.3}H_{0.5}$, $V_{0.6}Cr_{0.4}H_{0.3}$), показал, что все они имеют объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) структуру, аналогичную гидриду ванадия состава V_2H . Основной фазой продуктов гидрирования образцов $V_{0.9}Cr_{0.1}$ и $V_{0.8}Cr_{0.2}$ при высоком давлении водорода является фаза с гранцентрированной кубической (ГЦК) структурой, подобная дигидриду ванадия (VH_2). Гидриды высокого давления примерного состава $V_{0.6}Cr_{0.4}H$ и $V_{0.5}Cr_{0.5}H_{0.9}$ имеют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) кристаллическую ре-

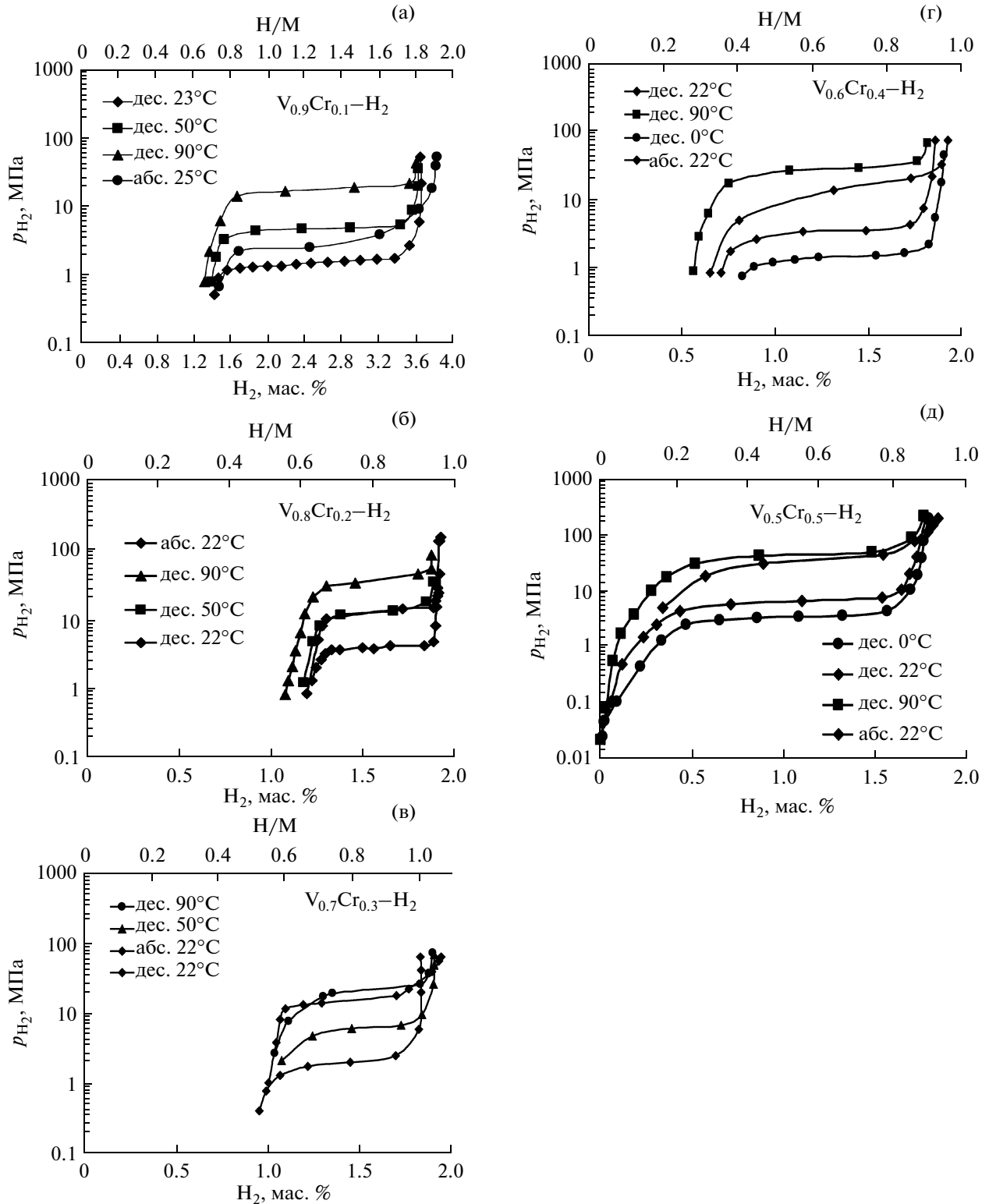


Рис. 1. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системе $V_{1-x}Cr_x-H_2$ ($x = 0.1-0.5$).

шетку, аналогичную решетке гидроксида хрома CrH [15]. РФА продуктов гидрирования при высоком давлении образца $V_{0.7}Cr_{0.3}$ показал наличие двух фаз: ГПУ (70%) и ГЦК (30%). Присутствие

ГЦК-фазы в этом образце можно объяснить тем, что при высоких давлениях и низкой температуре происходит образование гидроксида со структурой ГЦК, подобно тому, как это происходит в системе

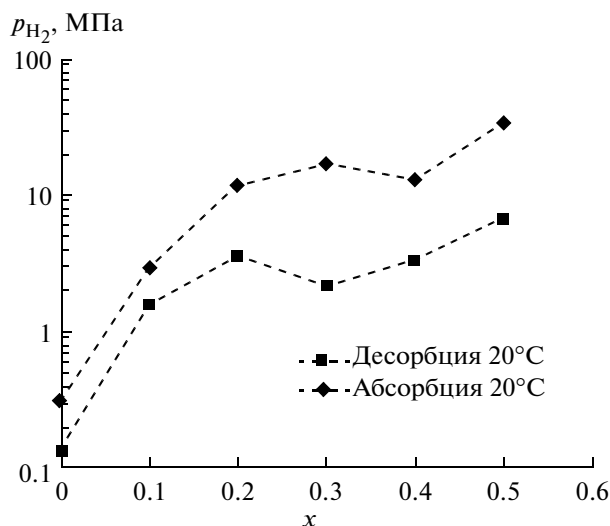


Рис. 2. Зависимости равновесного давления поглощения и выделения водорода в системе $V_{1-x}Cr_x-H_2$.

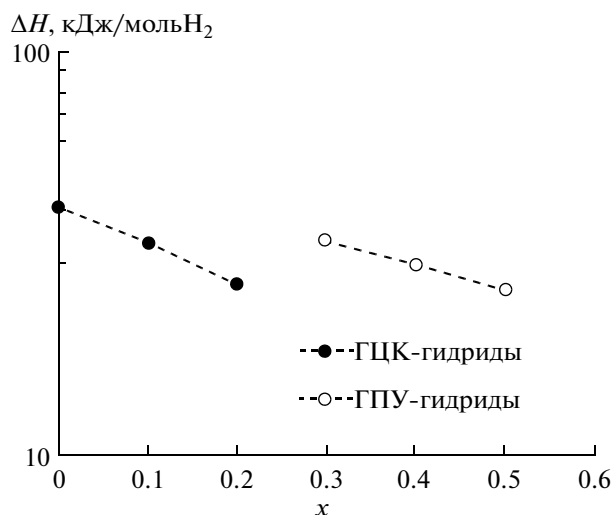


Рис. 3. Зависимости изменения энтальпии десорбции водорода в системе $V_{1-x}Cr_x-H_2$.

$Cr-H_2$: гидрид хрома CrH_x имеет ГПУ-решетку при $x < 0.5$, а при $x > 0.55$ образуется твердый раствор между ГЦК- и ГПУ-фазами. Таким образом, гидридная фаза высокого давления примерного состава $V_{0.7}Cr_{0.3}H$ является переходной между гидридами высокого давления $V_{0.8}Cr_{0.2}H$ и $V_{0.6}Cr_{0.4}H$ [15]. Результаты рентгенографического исследования гидридов позволяют правильно интерпретировать зависимость, представленную на рис. 2, — нелинейная зависимость давления диссоциации гидридов от состава сплавов объясняется образованием в системе $V_{1-x}Cr_x-H_2$ при высоком давлении гидридов с различной структурой. Этот вывод подтверждает и зависимость ΔH реакции десорбции водорода в области плато гидридами с ГЦК- и ГПУ-структурами, представленная на

рис. 3. Если при $x < 0.2$ мы наблюдаем закономерное уменьшение значения ΔH с увеличением содержания хрома, то гидриды с ГПУ-структурой при $x > 0.2$ по своим свойствам больше соответствуют гидриду хрома, стабилизированному ванадием.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00883).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandrock G. A Panoramic Overview of Hydrogen Storage Alloys from a Gas Reaction Point of View // J. Alloys Compd. 1999. V. 293–295. P. 877–888.
2. Вербецкий В.Н., Зонтов В.С. Взаимодействие водорода со сплавами систем титан–ванадий–никель // Журн. неорганической химии. 1985. Т. 30. № 3. С. 589–592.
3. Сиротина Р.А., Вербецкий В.Н. Исследование взаимодействия сплава $Ti_{0.2}V_{0.8}$ с водородом калориметрическим методом // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1995. Т. 36. № 1. С. 70–73.
4. Sung-Wook Cho, Chang-Suck Han, Choong-Nyeon Park, Etsuo Akiba. The Hydrogen Storage Characteristics of Ti–Cr–V Alloys // J. Alloys Compd. 1999. V. 288. P. 294–298.
5. Takuya Tamura, Takashi Kazumi, Atsunori Kamegawa et al. Protium Absorption Properties and Protide Formations of Ti–Cr–V Alloys // J. Alloys Compd. 2003. V. 356–357. P. 505–509.
6. Takahiro Kuriwa, Takahiro Maruyama, Atsunori Kamegawa, Masuo Okada. Effects of V Content on Hydrogen Storage Properties of V–Ti–Cr Alloys with High Desorption Pressure // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 9082–9087.
7. Reilly J.J., Wiswall R.H. The Effect of Minor Constituents on the Properties of Vanadium and Niobium // Hydrogen Met. Int. Meeting. Julich. 1972. V. 1. P. 39–64.
8. Lynch J.F., Reilly J.J., Millot F. The Absorption of Hydrogen by Binary Vanadium-Chromium Alloys // J. Phys. Chem. Solids. 1978. V. 39. P. 883–890.
9. Izumi F. Rietveld Analysis and MEM-Based Whole-Pattern Fitting under Partial Profile Relaxation // J. Rigaku. 2000. V. 17-1. P. 34–45.
10. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. Synthesis and Properties of AB₅-Type Hydrides at Elevated Pressures // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 603–605.
11. Sivov R.B., Zotov T.A., Verbetsky V.N. et al. Synthesis, Properties and Mössbauer study of $ZrFe_{2-x}Ni_x$ Hydrides ($x = 0.2-0.8$) // J. Alloys Compd. 2011. V. 509S. P. S763-S769.
12. Smith J.F., Bailey D.M., Carlson O.N. The Chromium-Vanadium System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1982. V. 2. № 4. P. 469–473.
13. Maeland A.J. Investigation of the Vanadium-Hydrogen System by X-ray Diffraction Techniques // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 8. P. 2197–2200.
14. Reilly G.G., Wiswall R.H. The higher Hydrides of Vanadium and Niobium // Inorgan. Chem. 1970. V. 9. № 7. P. 1678–1682.
15. Venkatraman M., Neumann J.P. The Cr–H (Chromium-Hydrogen) System // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. № 6. P. 672–677.