

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО  
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА

---

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

КОВРИГА АНДРЕЙ ЮРЬЕВИЧ

УДК 546.3-19,831,821,665,663,657,655,621,76,74,72,71.11

СИНТЕЗ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ  
И СВОЙСТВА ГИДРИДОВ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ  
ТИТАНА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ.

(02.00.01 - Неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 1997

Работа выполнена на Химическом факультете Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова.

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ: кандидат химических наук, ведущий научный  
сотрудник В.Н. Вербецкий

кандидат химических наук,  
доцент Клямкин С.Н.

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ: доктор химических наук Шилов А.Л.

кандидат химических наук,  
доцент Серопегин Ю.Д.

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ: Институт новых химических проблем РАН.

Защита состоится " " сентября 1997 года в часов  
на заседании диссертационного совета К 053.05.59 по присуждению ученой степени  
кандидата химических наук в Московском государственном университете им М.В.  
Ломоносова по специальности 02.00.01 - неорганическая химия, химические науки по  
адресу: 119899, ГСП, Москва, В - 234, Воробьевы горы, МГУ, Химический факультет,  
аудитория .

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета  
МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан " 18 " августа 1997 года.

Ученый секретарь  
специализированного Совета  
кандидат химических наук  
доцент

Л.А. Кучеренко

**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.**

Актуальность темы. Гидриды интерметаллических соединений представляют большой интерес в качестве объектов исследования, обусловленный, прежде всего, широкими возможностями их практического использования в различных областях науки и техники. Металлогидридная технология позволяет решать важные экологические проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды (водородная энергетика и элементы питания), и промышленной безопасностью технологических процессов.

Исследование взаимодействия интерметаллических соединений с водородом наряду с большой практической значимостью вызывают несомненный научный интерес. Гидриды представляют собой соединения внедрения, в которых атомы водорода занимают пустоты металлической решетки. При этом, как правило, происходит увеличение объема металлической матрицы с сохранением структурного типа исходного соединения. Подобный механизм протекания реакции делает возможным прогнозирование водородсорбционных характеристик на основе тщательного кристаллохимического анализа структуры исходных интерметаллических матриц. В основу такого анализа закладываются такие факторы, как электронная природа и гидридообразующая способность компонентов ИМС, размер и взаимное расположение пустот в исходной матрице и ряд других.

Анализ имеющихся сведений о взаимодействии водорода с интерметаллическими соединениями показывает, что использование более жестких условий синтеза, таких как высокое газовое давление и низкие температуры, является одним из путей получения гидридов с повышенным содержанием водорода. В то же время дополнительное внедрение водорода, инициированное высоким давлением, для некоторых ИМС с определенной структурой и химическим составом способно вызывать качественное изменение характера и направления гидридообразования. Гидриды, образующиеся в условиях высокого давления, могут существенно отличаться от исходных ненасыщенных гидридов кристаллической структурой и целым комплексом физико-химических свойств. До настоящего времени систематическое исследование гидридов такого типа не проводилось. Исследования в этой области могут расширить представления о влиянии водорода на кристаллическую структуру и фазовые превращения в гидридах ИМС.

Работа выполнена на кафедре Химии и физики высоких давлений Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в соответствии с планом научно-

исследовательских работ по теме "Водородные соединения металлов" в рамках Федеральной целевой программы НТР, № Государственной регистрации 01.960.009464.

**Цель работы.** Исследование взаимодействия с водородом при давлениях до 2000 атм интерметаллических соединений на основе титана и редкоземельных металлов, кристаллизующихся в структурных типах  $MgZn_2$ ,  $CeNi_3$ ,  $PuNi_3$ ,  $Mn_5Si_3$  и  $Mo_2NiB_2$ , сравнительная характеристика гидридных фаз, синтезированных в условиях высокого и низкого давления, оценка эффективности метода высокого давления для получения новых гидридных материалов.

**Научная новизна работы.** В работе впервые проведено систематическое исследование взаимодействия с водородом соединений  $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.8-y}Fe_y$  ( $x=0, 0.1, 0.3$ ;  $y=0, 0.1$ ) и  $ZrCr_2$ . Установлено, что в зависимости от давления водорода, температуры и состава исходных ИМС в системах возможно образование трех гидридных фаз со структурами  $MgZn_2$ ,  $CaF_2$  и  $W$ . Синтезированы новые гидриды в системах  $RNi_3-H_2$  ( $R=Ce, Er$ ). Обнаружен эффект повышения стабильности богатых водородом фаз, образующихся в условиях высоких давлений. На основе исследования структуры, термической стабильности и магнитных свойств показано различие гидридов, синтезированных в условиях высокого и низкого давления водорода. Впервые исследованы реакции гидридообразования в системах  $R_2Ni_2Al-H_2$  ( $R=Nd, Dy$ ). Синтезированы и рентгенографически охарактеризованы новые гидридные фазы.

**Практическая ценность.** Обнаруженный в работе эффект увеличения стабильности богатых водородом гидридных фаз при их синтезе в условиях высокого газового давления может служить основой нового подхода к созданию перспективных энергоемких материалов.

**Апробация работы.** Результаты работы были доложены на Международных симпозиумах по металл-водородным системам (Int. Symp. "Metal-Hydrogen Systems" Фудзидзида, Япония, 1994 г. и Ле-Диаблерет, Швейцария, 1996 г.), Международной конференции молодых ученых "Ленинские горы- 95" (Москва, МГУ, 1995 г.) и Международной конференции " Водородное материаловедение и химия гидридов металлов" (Кацивели, Украина, 1995 г.).

**Публикации.** Основное содержание работы отражено в 4 публикациях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы.

Во введении обосновывается актуальность работы, определяются цели исследования.

В литературном обзоре обобщены исследования взаимодействия ИМС с водородом в условиях высокого давления и проведен анализ некоторых структурных типов с позиций эффективности применения данного метода для получения новых гидридных фаз.

В экспериментальной части первый раздел посвящен аппаратурному оформлению работы. Приведены методики приготовления и отжига сплавов, изучения их взаимодействия с водородом, рентгенофазового анализа, высокотемпературной вакуумной экстракции водорода, пассивации гидридных фаз и магнитных измерений. В последующих разделах представлены экспериментальные результаты по взаимодействию с водородом соединений  $Ti_{1-x}Zr_xCr_{1.8-y}Fe_y$  (второй раздел),  $RNi_{3-x}Mn_x$  (R- Er,Ce) (третий раздел),  $Ti_5Si_3$  и  $Ti_4ZrSi_3$  (четвертый раздел),  $R_2Ni_2Al$  (R- Nd, Dy) (пятый раздел) и их обсуждение.

Диссертация изложена на страницах машинописного текста, иллюстрирована 50 рисунками, содержит 44 таблицы, 122 наименования цитируемой литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

### 1. Методика эксперимента.

В качестве исходных компонентов использовали следующие металлы: титан иодидный (чистота 99.99 %), хром электролитический (99.9 %), железо марки Армо (99.98 %), цирконий иодидный (99.99 %), эрбий (99.9 %), церий (99.85 %), никель электролитический (99.99 %), марганец электролитический (99.9 %), неодим (99.9 %), диспрозий (99.9 %), алюминий марки АВ- 000 (99.98 %), кремний кристаллический (99.98 %). ИМС получали сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере чистого аргона (1-1.2 атм). Гомогенизирующий отжиг сплавов  $ErNi_3$ ,  $CeNi_3$  и  $CeNi_{2.2}Mn_{0.8}$  проводили в запаянных кварцевых ампулах при остаточном давлении аргона менее  $10^{-2}$  мм.рт.ст. Для предотвращения взаимодействия с кварцем сплав заворачивали в танталовую фольгу.

Гидрирование сплавов проводили в специальной установке в интервале температур 195-293 К и давлений 0.01-2000 атм. В работе использовали водород, полученный десорбцией из гидридных фаз на основе  $LaNi_5$  и ТВЖ-2 (чистота

99.9999 %). Для создания давлений выше 160 атм в установке применена система "поршень- цилиндр", сжатие водорода осуществлялось с помощью насоса УНГР-2500. Температуру в системе поддерживали с точностью  $\pm 1$  К и контролировали термометром с ценой деления 0.5 К. Контроль давления осуществляли датчиками давления типа "Сапфир" Д- 100 (рабочий диапазон до 1000 атм, класс точности 0.2) и Д-250 (2500 атм, 0.2), образцовыми манометрами МО-100 (100 атм, 0.4) и МО-160 (160 атм, 0.4) и образцовым вакуумметром ВО (ниже 1 атм, 0.4). Состав образующихся гидридных фаз рассчитывали по модифицированному применительно к области высоких давлений уравнению состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса. Синтезированные гидридные фазы пассивировались кислородом воздуха и  $\text{SO}_2$  при температуре жидкого азота и СО при давлении 70 атм и температуре 293 К. Контроль состава гидридов и изучение термодесорбции проводили методом высокотемпературной вакуумной экстракции водорода.

Рентгенофазовый анализ исходных соединений и продуктов гидрирования проводили методом порошка на дифрактометре ДРОН-2 с использованием  $\text{CuK}\alpha$  излучения и Ni-фильтра. В качестве внутреннего стандарта применяли кристаллический кремний.

Измерения намагниченности в статических магнитных полях до 13.5 кЭ проводили при температурах от 80 К до 350 К на высокочувствительном маятниковом магнитометре. Массу образцов определяли с точностью 0.05 мг, а погрешность, связанную с положением образца в поле Н, не превышала 0.5 %. Ток компенсации измеряли с помощью цифрового вольтметра В7-21 с точностью до 0.5 мкА.

## 2. Исследование взаимодействия с водородом ИМС $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Cr}_{1.8-y}\text{Fe}_y$ ( $x= 0, 0.1, 0.3; y= 0, 0.1$ ) и $\text{ZrCr}_2$ .

Изотермы "давление- состав" для исследованных образцов в интервале давлений от 1 до 2000 атм и при температурах 293 К и 195 К представлены на рисунках 1-3. При 293 К поглощение водорода для всех соединений на основе  $\text{TiCr}_{1.8}$  не сопровождается ярковыраженными фазовыми превращениями, на что указывает отсутствие характерных участков на изотермах во всем интервале давлений. Взаимодействие с водородом в этих условиях носит полностью обратимый характер.

При понижении температуры до 195 К для соединений  $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Cr}_{1.8}$ ,  $\text{TiCr}_{1.70}\text{Fe}_{0.1}$  и  $\text{ZrCr}_2$  обратимость взаимодействия сохраняется и изменение сорбционной емкости

невелико. Рентгенофазовый анализ гидридов состава  $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Cr_{1.8}H_{3.5}$ ,  $TiCr_{1.7}Fe_{0.1}H_{3.3}$  и  $ZrCr_2H_{4.5}$ , синтезированных при давлении 2000 атм, температуре 195 К и подвергнутых пассивации показал, что продукты реакции являются однофазными и сохраняют гексагональную структуру типа  $MgZn_2$  исходных соединений (таблица 1).

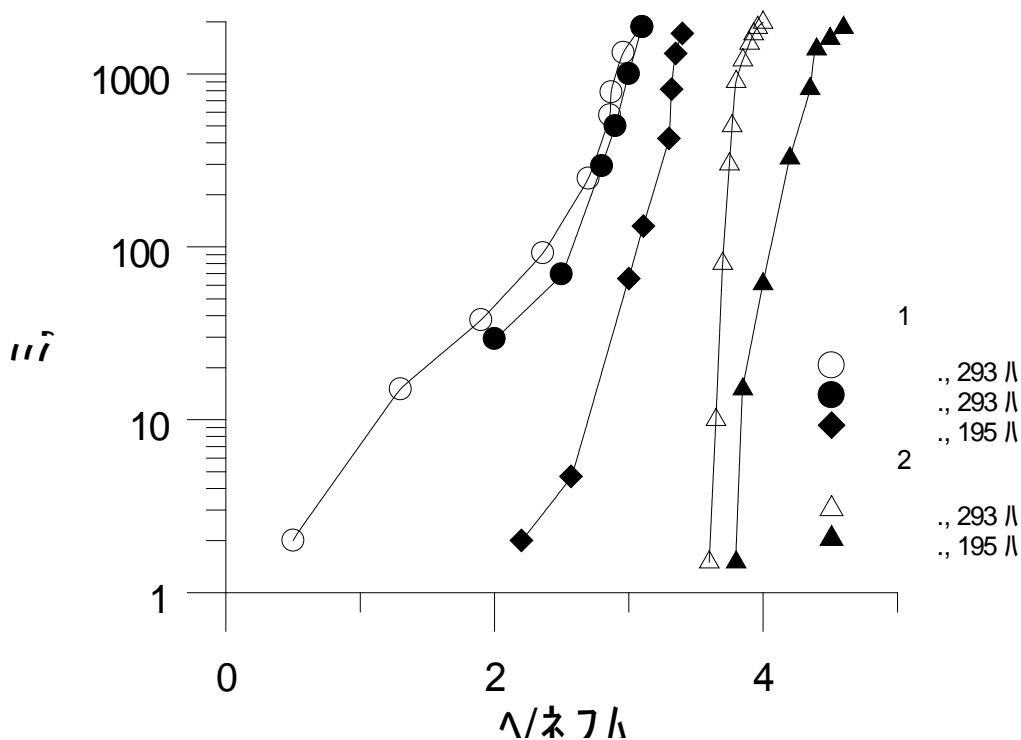


Рисунок 1. Изотермы "давление- состав" в системах:  
1 -  $TiCr_{1.7}Fe_{0.1} - H_2$ , 2 -  $ZrCr_2 - H_2$ .

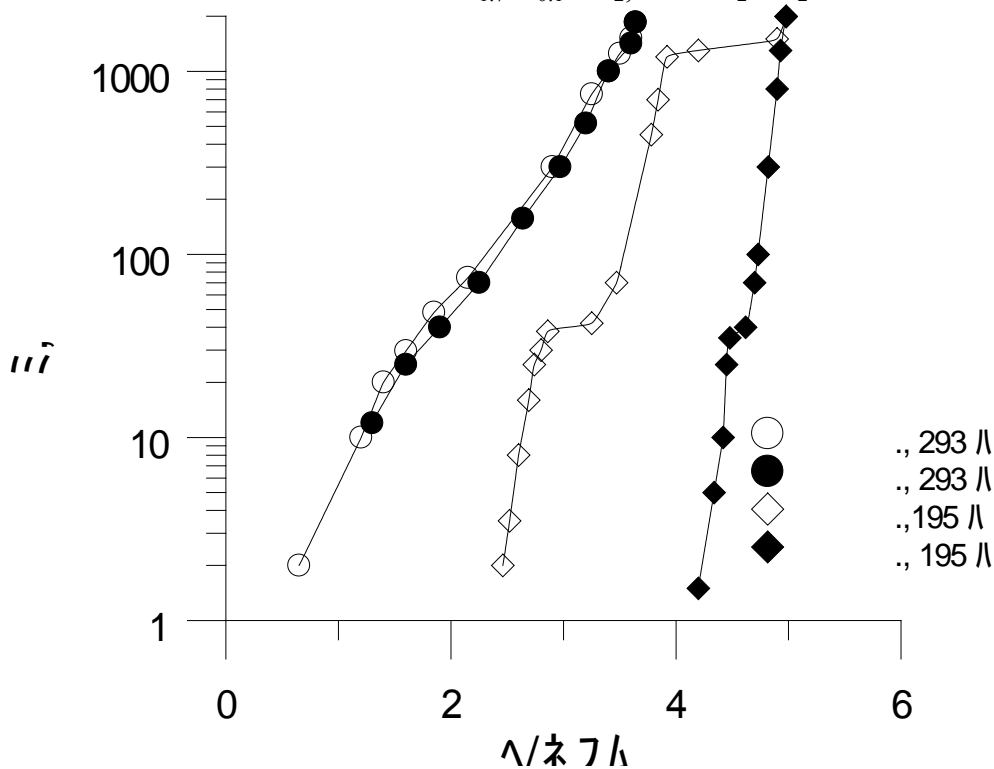


Рисунок 2. Изотермы "давление- состав" в системе  $TiCr_{1.8} - H_2$ .

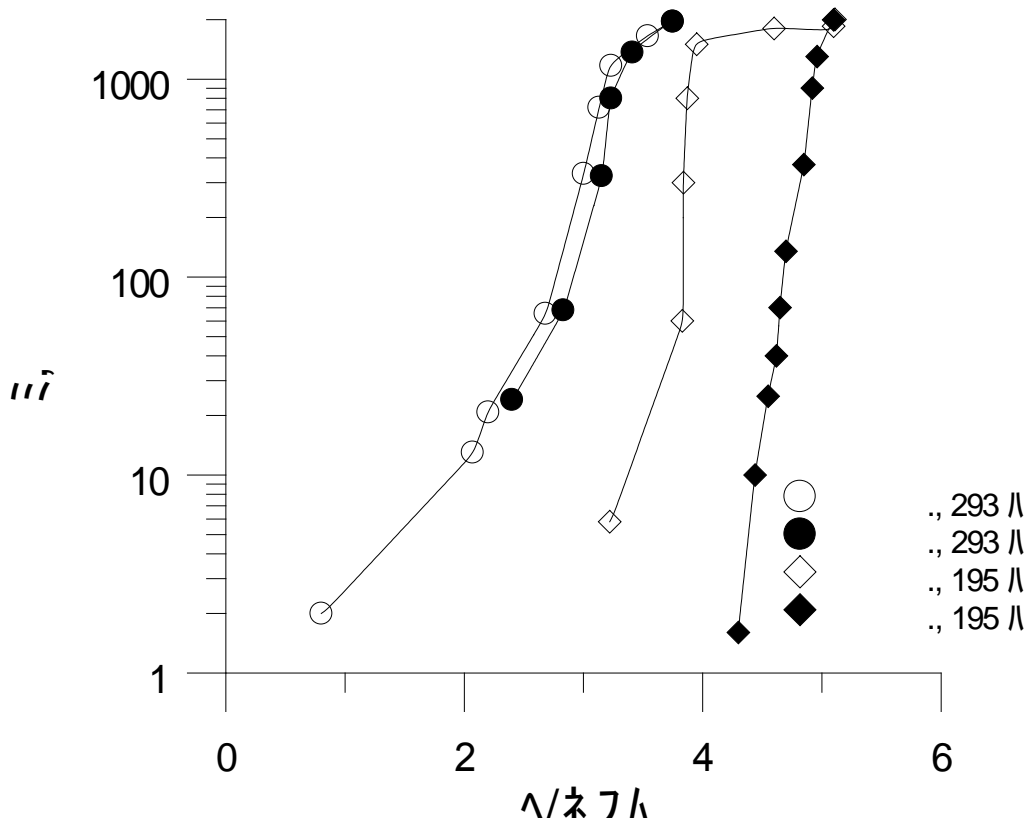


Рисунок 3. Изотермы "давление- состав" в системе  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.8} - H_2$ .

Таблица 1.

Рентгенофазовый анализ гидридных фаз ИМС на основе  $TiCr_{1.8}$  и  $ZrCr_2$ .

№	Состав гидроида после пассивации	H/ИМС ( <i>in situ</i> )	Кол-во фаз	Стр. тип	Периоды решетки		$\Delta V / V_0, \%$
					a, E	c, E	
1*	$TiCr_{1.8}H_{3.40}$	3.65	1	MgZn <sub>2</sub>	5.210(4)	8.506(8)	20.5
2**	$TiCr_{1.8}H_{4.50}$	5.00	2	MgZn <sub>2</sub>	5.147(3)	8.486(5)	17.1
				CaF <sub>2</sub>	4.259(6)		30.3
3**	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.8}H_{5.10}$	5.10	2	MgZn <sub>2</sub>	5.248(2)	8.668(6)	22.0
				CaF <sub>2</sub>	4.295(5)		30.7
4**	$Ti_{0.7}Zr_{0.3}Cr_{1.8}H_{3.50}$	4.00	1	MgZn <sub>2</sub>	5.314(2)	8.734(6)	22.0
5**	$TiCr_{1.7}Fe_{0.1}H_{3.30}$	3.40	1	MgZn <sub>2</sub>	5.186(1)	8.545(3)	20.2
6**	$ZrCr_2H_{4.50}$	4.60	1	MgZn <sub>2</sub>	5.505(3)	8.989(6)	27.9

\* - гидрид синтезирован при  $T = 293$  K,  $p = 2000$  атм.



\*\* - гидрид синтезирован при  $T = 195 \text{ K}$ ,  $p = 2000 \text{ атм}$ .

В системах  $\text{TiCr}_{1.8} - \text{H}_2$  и  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8} - \text{H}_2$  при этой температуре в области давлений выше 1200 атм происходит значительное дополнительное поглощение водорода, характеризующееся медленной скоростью протекания реакции. Для достижения равновесного состояния была применена длительная - до 20 дней выдержка. На изотермах абсорбции этому процессу отвечает область плато протяженностью около 1 Н/ИМС, причем при десорбции водорода этот участок на изотерме не воспроизводится, что свидетельствует о необратимости этого фазового превращения (рисунки 2,3).

Качественное изменение характера взаимодействия в системе  $\text{TiCr}_{1.8} - \text{H}_2$  подтверждается и данными рентгенографических исследований. Гидриды, синтезированные при температуре 293 К также, как и в вышеописанных системах, сохраняют гексагональную структуру типа  $\text{MgZn}_2$ . Абсорбция водорода в условиях низкой температуры (195 К) и высокого давления (более 1200 атм) приводит к кардинальной перестройке исходной металлической матрицы с образованием гранецентрированной кубической гидридной фазы структурного типа  $\text{CaF}_2$  (таблица 1).

Образование фазы флюоритного типа наблюдается также и при взаимодействии с водородом соединения  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}$  при температуре 195 К и давлении выше 1500 атм. Сопоставление изотерм абсорбции и десорбции (рисунки 2,3) и результатов рентгенофазового анализа (таблица 1) указывает на полную тождественность превращений в системах  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8} - \text{H}_2$  и  $\text{TiCr}_{1.8} - \text{H}_2$ . Период решетки фазы со структурой  $\text{CaF}_2$  в цирконийсодержащем гидриде несколько больше, чем в соответствующей гидридной фазе на основе  $\text{TiCr}_{1.8}$ , однако рассчитанное нами объемное расширение обеих фаз практически одинаково. Также необходимо отметить, что в условиях синтеза для обеих систем нам не удалось достигнуть 100 % -го выхода фазы высокого давления.

Исследование стабильности синтезированных гидридов при комнатной температуре и атмосферном давлении показало, что в случае  $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{4.5}$  в течение 10 дней происходит потеря 70 % абсорбированного водорода, что позволяет предположить метастабильный характер фазы флюоритного типа. По данным РФА (таблица 2) такое выделение водорода обусловлено частичной его десорбцией из гидридной фазы, сохраняющей структуру фазы Лавеса, и разложением фазы высокого

давления типа  $\text{CaF}_2$  с образованием новой фазы структурного типа W и ОЦК координацией атомов в металлической решетке и (таблица 2).

Таблица 2.

Рентгенографическое исследование продуктов разложения гидридных фаз.

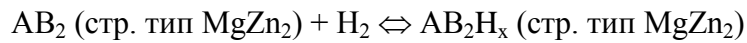
№	Состав	Стр. тип	Периоды решетки		Состав исходного гидрида и условия разложения
			a, Е	c, Е	
1	$\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{1.40}$	$\text{MgZn}_2$ W	4.976(2) 3.091(5)	8.190(5)	$\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{4.50}$ , T= 293 К, p= 1 атм, 10 дней
2	$\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{1.20}$	$\text{MgZn}_2$ W	4.989(3) 3.087(6)	8.093(5)	$\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{4.50}$ , T= 373 К, p= 0.1 атм
3	$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{3.90}$	$\text{MgZn}_2$ $\text{CaF}_2$	5.089(4) 4.274(6)	8.294(5)	$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{5.10}$ , T= 293 К, p= 1 атм, 60 дней
4	$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{1.60}$	$\text{MgZn}_2$ W	4.977(4) 3.096(5)	8.175(5)	$\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{5.10}$ , T= 423 К, p= 0.1 атм

Для цирконийсодержащего гидрида  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{5.1}$  даже 60-дневная выдержка при нормальных условиях не приводит к изменению фазового состава и потеря водорода, не превышающая 24 %, обусловлена десорбцией водорода из фазы типа  $\text{MgZn}_2$  (№ 4, таблица 2). В то же время изучение термодесорбции гидридов, синтезированных в условиях высокого давления, показало, что при нагреве в вакууме протекающие фазовые превращения аналогичны для обеих систем: их разложение протекает через промежуточную стадию образования гидридной фазы типа вольфрама. Более высокая стабильность цирконийзамещенного образца, отмеченная выше, проявляется также и в повышении температуры начала разложения с 373 К ( $\text{TiCr}_{1.8}\text{H}_{4.50}$ ) до 423 К ( $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}\text{H}_{5.10}$ ). Следует отметить, что полная десорбция водорода при температуре 973 К приводит к восстановлению структуры исходного ИМС для обоих соединений.

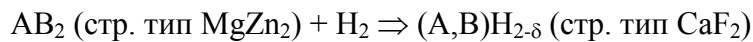
На основании проведенных исследований нами предлагаются следующие схемы превращений при реакции с водородом для исследованных соединений на основе  $\text{TiCr}_2$ :

1.  $\text{TiCr}_{1.8}$ ,  $\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{1.8}$

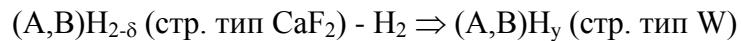
T = 293 К, P ≤ 2000 атм



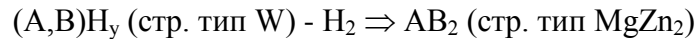
$$T = 195 \text{ K, } P \geq 1200 \text{ атм}$$



$$T \geq 373 - 423 \text{ K, } P = 0.1 \text{ атм}$$

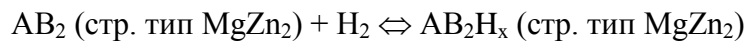


$$T = 973 \text{ K, } P = 0.1 \text{ атм}$$



## 2. $TiCr_{1.7}Fe_{0.1}$ , $Ti_{0.7}Zr_{0.3}Cr_{1.8}$ , $ZrCr_2$

$$T = 195 - 293 \text{ K, } P \leq 2000 \text{ атм}$$



ГЦК гидриды  $(A,B)H_{2-\delta}$  структурного типа  $CaF_2$ , образующиеся в системах  $TiCr_{1.8}-H_2$  и  $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.8}-H_2$ , изоструктурны бинарным гидридам титана ( $TiH_2$ ) и хрома ( $CrH_{2-x}$ ). Учитывая известные структурные данные по аналогичной гидридной фазе на основе кубической модификации  $TiCr_{1.8}$  (стр. тип  $MgCu_2$ ), можно рассматривать синтезированные нами в условиях высоких давлений соединения как псевдобинарные дигидриды  $(Ti,Cr)H_{2-\delta}$  и  $(Ti,Zr,Cr)H_{2-\delta}$  с статистическим распределением атомов титана, циркония и хрома.

Фазы  $(A,B)H_y$ , обнаруженные нами при термическом разложении дигидридов  $(A,B)H_{2-\delta}$ , изоструктурны образующемуся в двойной металлической системе титан-хром высокотемпературному твердому раствору с объемноцентрированной кубической решеткой типа W. Сопоставление периодов решетки фаз  $(Ti,Cr)H_y$  и  $(Ti,Zr,Cr)H_y$  ( $a = 3.09 \text{ \AA}$ ) и фазы твердого раствора стехиометрии  $Ti_{34}Cr_{66}$  ( $a = 3.02-3.03 \text{ \AA}$ ), соответствующей соединению  $TiCr_{1.8}$ , указывает на наличие растворенного водорода в  $(A,B)H_y$ .

Необходимо отметить, что рассмотренные выше закономерности фазовых превращений при абсорбции-десорбции водорода, сопровождающиеся перестройкой металлической матрицы от ГПУ (стр. тип  $MgZn_2$ ) к ГЦК (стр. тип  $CaF_2$ ) и ОЦК (стр. тип W), являются уникальными для систем ИМС- $H_2$ . Причем даже незначительное изменение химического состава исходного соединения оказывает значительное влияние на протекание данных превращений.

Так, 5 % замещение хрома на железо полностью подавляет образование фазы со структурой  $\text{CaF}_2$ . В случае же замещения титана на цирконий подобный эффект наблюдается при 30 % замещении.

### 3. Исследование взаимодействия с водородом $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ и $\text{Ti}_4\text{ZrSi}_3$ .

Силициды редкоземельных металлов, кристаллизующиеся в структурном типе  $\text{Mn}_5\text{Si}_3$ , способны поглощать до 7 ат.Н/ф.е. При абсорбции водорода в этих системах происходят значительные искажения исходной металлической матрицы, приводящие к образованию нового карбидоподобного соединения иного структурного типа. В тоже время силицид титана, кристаллизующийся в том же структурном типе, абсорбируют не более 0.7 Н/ф.е. при давлениях до 100 атм.

Исследование влияния частичного замещения титана в  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  на цирконий, а также применения высокого давления водорода (до 2000 атм) на характер гидридообразования было проведено при температурах 293 и 195 К. Установлено, что введение циркония практически не сказывается на абсорбционной способности соединения в области давлений до 100 атм (таблица 3). Однако, при повышении давления до 2000 атм содержание водорода в  $\text{Ti}_4\text{ZrSi}_3\text{H}_x$  возрастает на 38%, в то время как для  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_x$  сорбционная емкость в этом диапазоне давлений практически не меняется. Несмотря на отмеченное дополнительное растворение водорода максимальный состав синтезированных гидридных фаз не превышает  $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{H}_{0.85}$  и  $\text{Ti}_4\text{ZrSi}_3\text{H}_{1.10}$ . Рентгенографическое исследование показало, что образование этих фаз не приводит к изменению структурного типа исходных соединений и сопровождается незначительным увеличением объема элементарной ячейки.

Таблица 3.

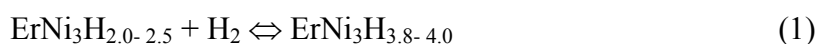
Содержание водорода в  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  и  $\text{Ti}_4\text{ZrSi}_3$  при температуре 293 К.

P, атм	ат. Н/ ф.е.	
	$\text{Ti}_5\text{Si}_3$	$\text{Ti}_4\text{ZrSi}_3$
1	0.40	0.45
100	0.75	0.80
600	0.75	0.85
1200	0.80	0.90
1500	0.80	0.95
1990	0.85	1.10

Для интерпретации полученных результатов был использован подход, основанный на оценке "деформируемости" кристаллической решетки. В качестве критерия "деформируемости", как известно, может быть использована величина отклонения межатомных расстояний в структуре соединения от суммы соответствующих металлических радиусов. Кристаллохимический анализ позволил определить, что для соединений данного структурного типа связи металл-кремний вносят основной вклад в жесткость структуры. Расчеты, проведенные нами для соединения  $Ti_5Si_3$ , показали, что межатомные расстояния титан-кремний в структуре значительно меньше суммы атомных радиусов ( $d_{Ti-Si} = 2.58 \text{ \AA}$ ,  $r_{Ti} + r_{Si} = 2.80 \text{ \AA}$ ), в то время как, например, в  $Y_5Si_3$ , поглощающем 7 ат.Н/ф.е., соответствующие величины практически равны ( $d_{Y-Si} = 3.18 \text{ \AA}$ ,  $r_Y + r_{Si} = 3.15 \text{ \AA}$ ). Сравнение приведенных данных указывает на сильное уменьшение "деформируемости" исследованной структуры при переходе от редкоземельного металла к титану, что и может обуславливать установленную нами для силицидов на основе титана незначительную растворимость водорода и образование гидридов даже при давлениях 2000 атм.

#### 4. Исследование взаимодействия с водородом ИМС $RNi_{3-x}Mn_x$ (R- Er, Ce, x= 0; 0.8).

На рисунке 4 представлены изотермы "давление- состав" в системе  $ErNi_3-H_2$  в интервале давлений до 20 атм и температур от 223 до 293 К. При низких температурах нами впервые для данной системы было обнаружено фазовое превращение, которому отвечают плато на изотермах абсорбции и десорбции. Данное превращение, соответствующее образованию тетрагидридной фазы, полностью обратимо, характеризуется ярковыраженным гистерезисом и может быть описано следующим уравнением:



На основе экспериментальных зависимостей " $\lg p - 1/T$ " были рассчитаны термодинамические параметры реакции (1):  $\Delta H_{дес.} = 23.8 \pm 0.5 \text{ кДж/ моль}$ ,  $\Delta S_{дес.} = 103 \pm 2 \text{ Дж/ моль}\cdot\text{К}$ .

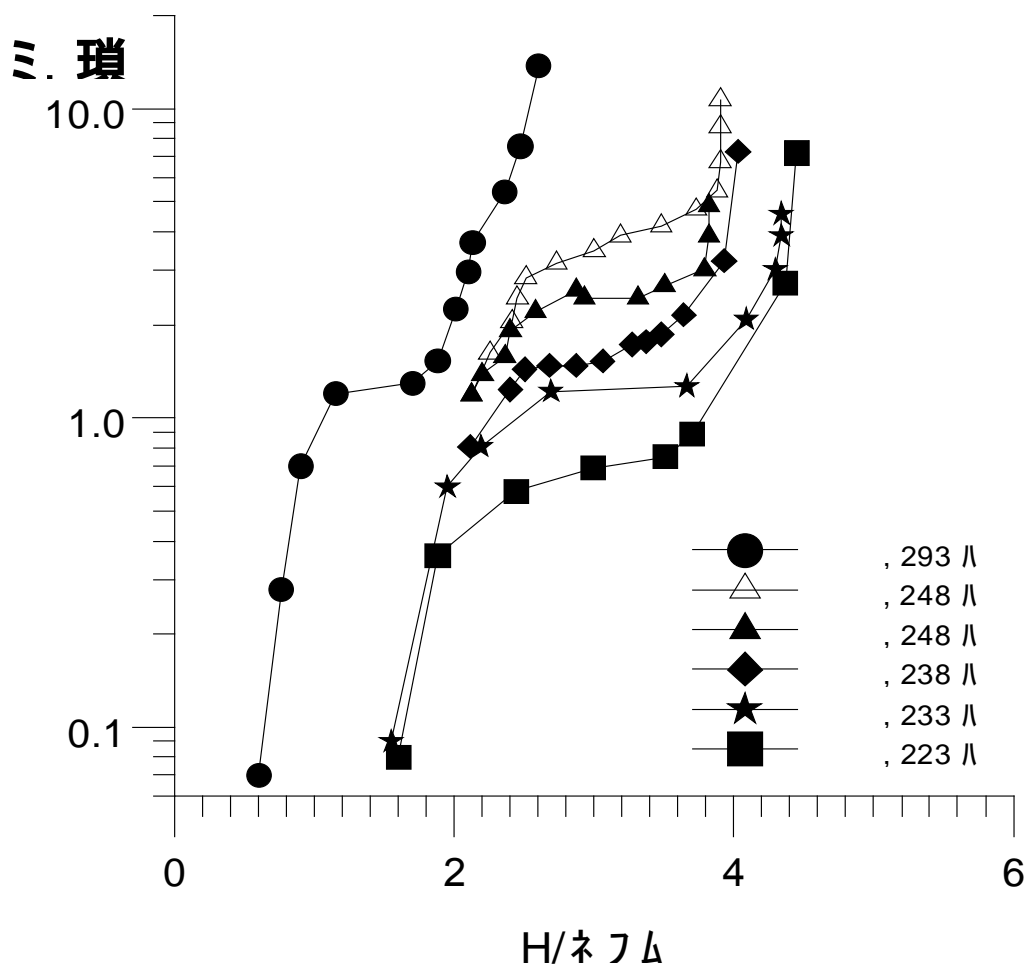


Рисунок 4. Изотермы "давление - состав" в области низких давлений в системе  $\text{ErNi}_3\text{-H}_2$ .

Реакцию с водородом в условиях высоких давлений проводили при температурах 293 и 223 К. Изотермы "давление- состав" в системе  $\text{ErNi}_3\text{-H}_2$  представлены на рисунке 5. При повышении давления абсорбционная емкость возрастает на 75 % и достигает состава 5.6 Н/ИМС при 2000 атм. При этом дополнительное поглощение водорода протекает уже при комнатной температуре, а увеличение состава гидрида при понижении температуры не превышает 0.5 Н/ИМС.

Важной особенностью исследованной реакции является значительная необратимость абсорбции водорода в области высоких давлений. При нормальных условиях содержание водорода в гидриде после воздействия высокого давления на 2 Н/ИМС, т.е. в 3 раза, больше, чем в образце, синтезированном по стандартной методике. Обнаруженный эффект, таким образом, характеризует повышение стабильности богатой водородом фазы, синтезированной при высоком давлении.

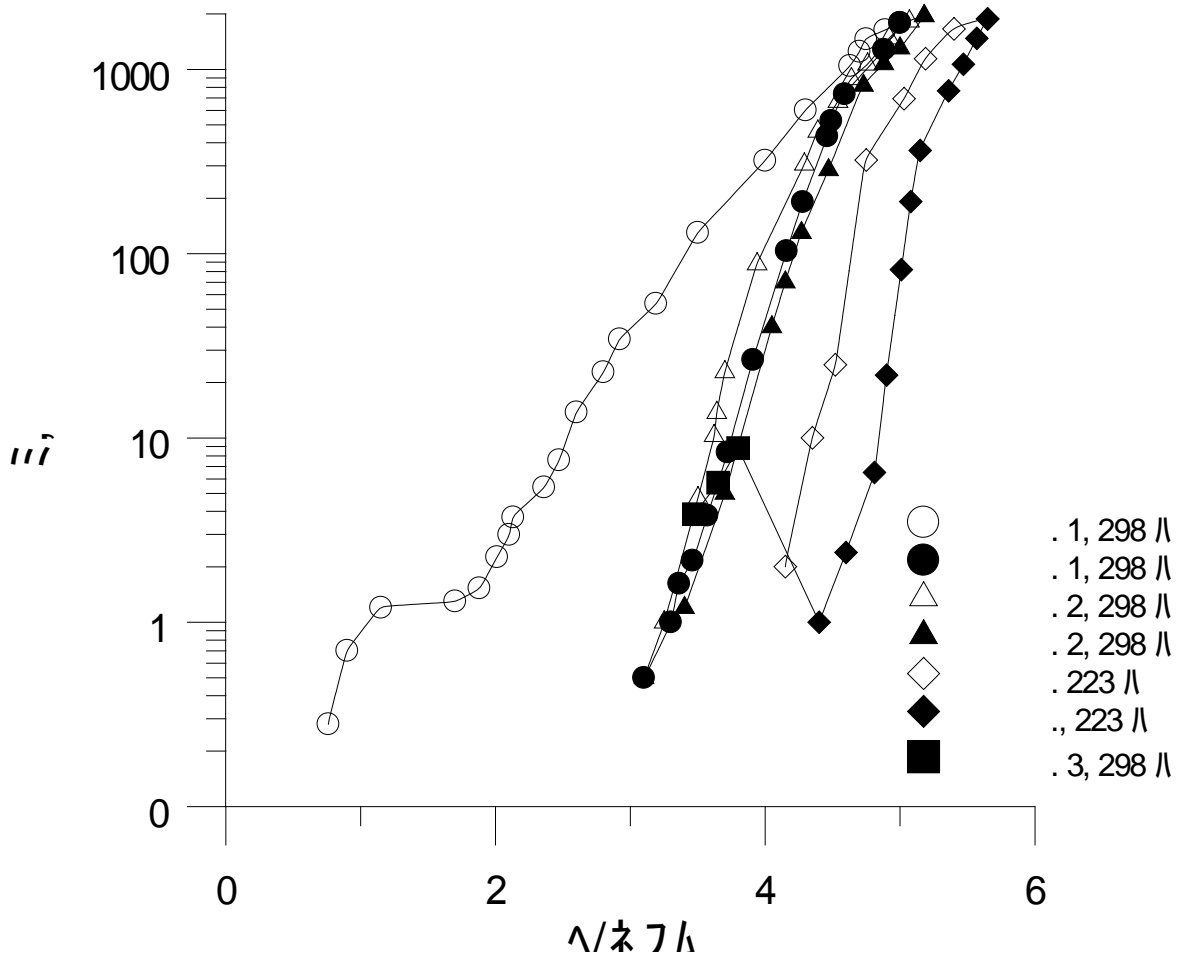


Рисунок 5. Изотермы "давление - состав" в системе  $\text{ErNi}_3 - \text{H}_2$ .

В системе  $\text{CeNi}_3-\text{H}_2$  состав гидрида практически не претерпевает изменений при повышении давления до 400 атм (рисунок 6). В области давлений 400- 2000 атм зафиксировано образование новой фазы, для которой характерна еще более ярко выраженная необратимость абсорбции, чем в случае соединения эрбия. Из гидридной фазы, синтезированной при высоком давлении, при десорбции выделяется лишь 10 % абсорбированного водорода.

В случае соединения  $\text{CeNi}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}$  частичное замещение никеля на марганец приводит к тому, что поглощение основного количества водорода до состава  $\text{CeNi}_{2.2}\text{Mn}_{0.8}\text{H}_{4.0}$  происходит уже при давлениях меньше 1 атм. Отмеченная закономерность может быть связана с увеличением объема элементарной ячейки и, соответственно, размера пустот металлической матрицы на 3.2 %. В то же время, варьирование данного параметра не оказывает влияние на максимальное содержание водорода в конечном продукте гидрирования, равное 5.6 Н/ИМС при давлении 2000 атм и температуре 195 К.

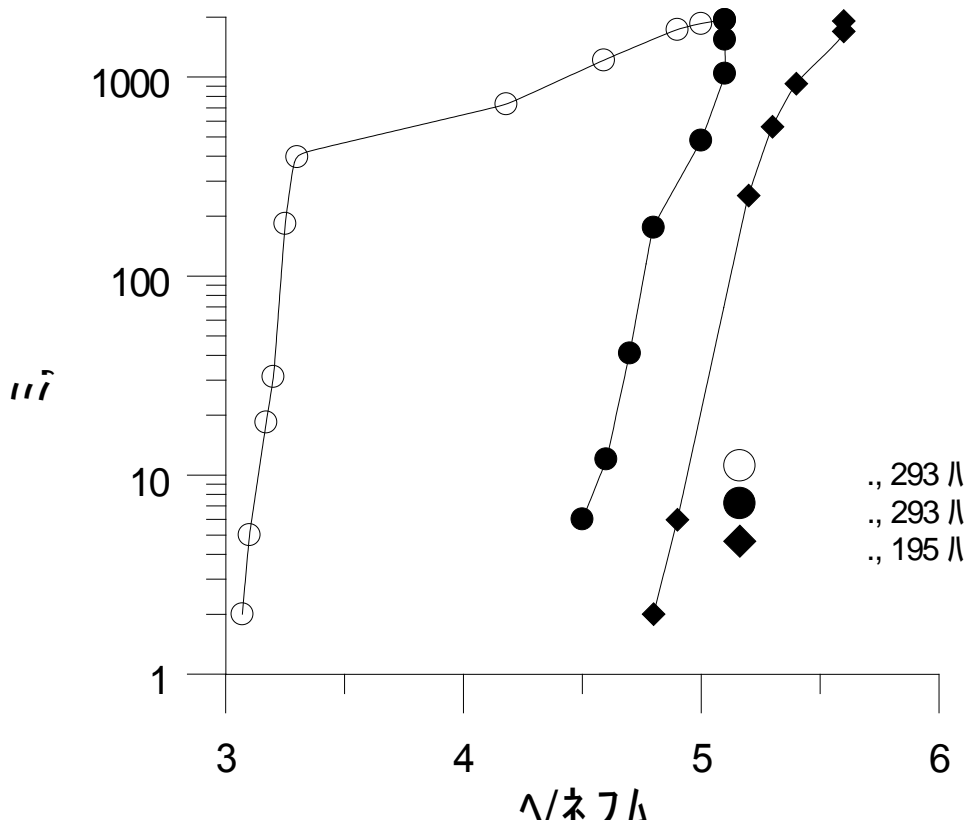


Рисунок 6. Изотермы "давление - состав" в системе  $CeNi_3 - H_2$ .

Для сравнения свойств гидридов, синтезированных в условиях высокого и низкого давления, были проведены их рентгенографический анализ и магнитные исследования. Предварительно, с целью выбора максимально эффективного способа фиксации гидридных фаз было изучено влияние различных способов пассивации на устойчивость гидрида при нормальных условиях. Основные результаты этих экспериментов представлены в таблице 4. Ни один из использованных методов не позволил на 100 % блокировать выделение водорода, в то же время, отмечено значительное уменьшение скорости десорбции в ряду: воздух  $\rightarrow$  CO  $\rightarrow$  SO<sub>2</sub>. Пассивирование диоксидом серы при температуре жидкого азота позволяет сохранять состав гидридной фазы практически неизменным в течение длительного времени. Обработанные таким образом образцы были использованы для дальнейшего изучения особенностей структуры и магнитных свойств.

Результаты РФА синтезированных гидридов представлены в таблицах 5 и 6. Переход от фазы низкого давления  $ErNi_3H_{4.7}$  к фазе высокого давления  $ErNi_3H_{4.9}$  сопровождается уменьшением параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки (рисунок 7). При этом удельное увеличение объема элементарной ячейки на один внедренный



атом водорода уменьшается с 5.7 до 4.3 Е. Такое резкое изменение структурных параметров, не характерное для систем ИМС-водород, указывает на качественное различие гидридов  $\text{ErNi}_3\text{H}_x$ , синтезированных в условиях высокого и низкого давления.

Таблица 4.

Зависимость степени разложения гидридных фаз от времени при различных методах пассивации.

Время, сут.	Н/ИМС						
	$\text{ErNi}_3\text{H}_x$			$\text{CeNi}_3\text{H}_x$			
	воздух	CO	SO <sub>2</sub>	воздух	CO	SO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
0	4.50	4.90	4.70	5.60	3.50	3.50	5.50
0.5	3.65	4.30	4.60	3.65	2.10	2.15	5.20
1	2.60	3.60	4.50	2.40	1.00	1.80	5.10
3	2.15	3.00	4.20	2.00	0.45	1.20	4.70
7	1.00	1.15	3.80	1.80		0.70	4.60
10	0.70	1.00	3.70	1.70		0.60	4.55

Таблица 5.

Рентгенофазовый анализ гидридов  $\text{ErNi}_3$ .

H/ $\text{ErNi}_3$	a, Е	c, Е	V, Е <sup>3</sup>	$\Delta a/a_0$ , %	$\Delta c/c_0$ , %	$\Delta V/V_0$ , %
0	4.944(2)	24.25(1)	513.2	0	0	0
серия гидридов высокого давления						
1.2	4.951(2)	24.92(1)	529.0	0.1	2.8	3.1
2.7	5.111(3)	25.88(2)	585.5	3.4	6.7	14.1
3.5	5.170(2)	26.21(1)	606.6	4.6	9.1	18.2
4.8	5.235(2)	26.58(1)	630.9	5.9	9.6	22.9
4.9	5.212(3)	26.45(2)	622.3	5.4	9.1	21.2
серия гидридов низкого давления						
3.7	5.179(3)	26.27(1)	610.3	4.8	8.4	19.1
4.5	5.244(2)	26.73(1)	636.4	6.2	10.3	24.2
4.6	5.273(3)	26.79(2)	640.0	6.7	10.5	25.9
4.7	5.283(2)	26.85(2)	649.0	6.9	10.7	26.7

Таблица 6.

Рентгенофазовый анализ гидридов CeNi<sub>3</sub>.

H/CeNi <sub>3</sub>	a, E	c, E	V, E <sup>3</sup>	$\Delta a/a_0$ , %	$\Delta c/c_0$ , %	$\Delta V/V_0$ , %
0	4.954(2)	16.49(1)	350.5	0	0	0
серия гидридов низкого давления						
0.70	4.951(2)	16.50(2)	350.2	-0.06	0.02	-0.08
2.40	4.902(2)	21.52(2)	447.8	-1.05	30.50	27.80
2.80	4.889(3)	21.56(1)	446.3	-1.30	30.70	28.35
3.50	4.901(2)	21.75(2)	452.5	-1.07	31.90	29.10
серия гидридов высокого давления						
1.70	4.798(2)	21.50(3)	428.7	-3.15	30.40	22.30
2.00	4.808(2)	21.44(2)	429.3	-2.95	30.00	22.50
4.70	4.868(2)	22.14(2)	454.3	-1.70	34.25	29.60
5.20	4.906(2)	22.34(2)	465.8	-1.00	35.50	32.90
5.60	4.945(3)	22.41(2)	474.6	-0.20	35.90	35.40

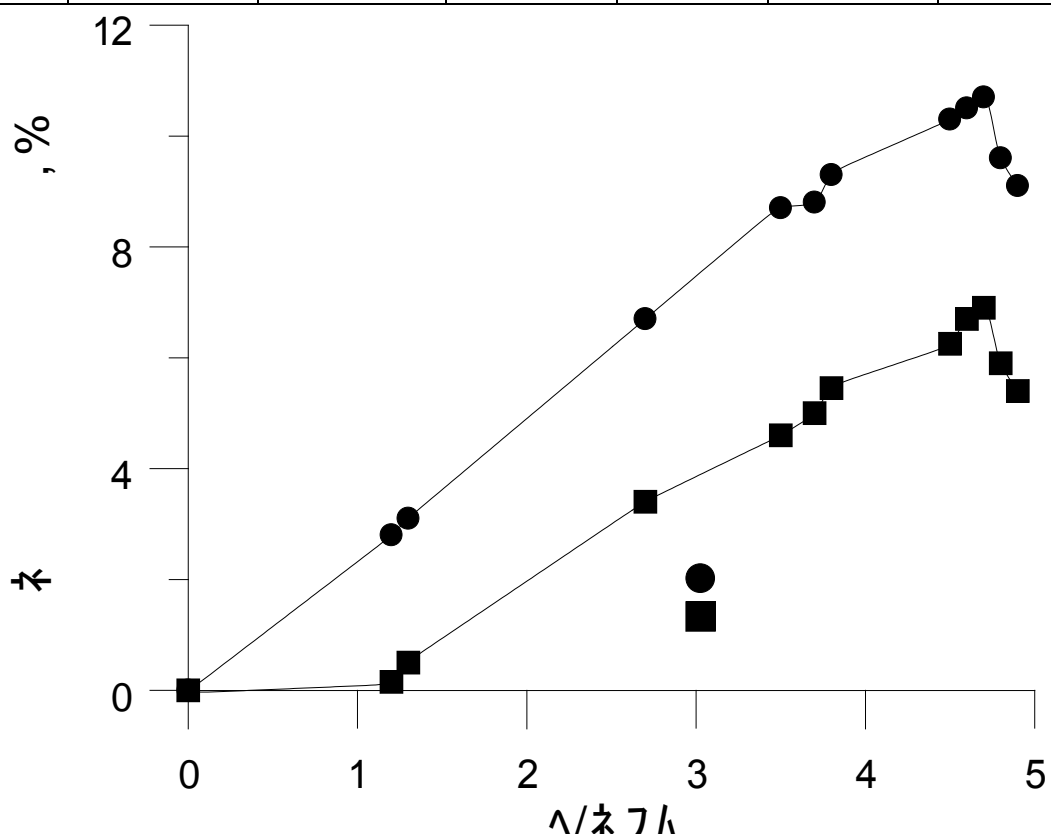


Рисунок 7. Зависимость изменения периодов решётки от содержания водорода в гидридных фазах  $\text{ErNi}_3$ .

В системе  $\text{CeNi}_3\text{-H}_2$  также отмечено существенное различие свойств гидридов, образующихся при высоком и низком давлениях. При переходе от  $\text{CeNi}_3\text{H}_{3,50}$  к  $\text{CeNi}_3\text{H}_{5,60}$  удельное увеличение объема на 1 ат.Н уменьшается с 4.9 до 3.7 Е. Кроме того, по данным РФА по мере выделения водорода из гидрида высокого давления происходит заметное уменьшение периода  $a$ , тогда как в случае гидрида низкого давления этот параметр при десорбции практически не изменяется (рисунок 8).

По-видимому, столь резкое отличие фаз высокого и низкого давления в исследованных системах вызвано тем, что в системах  $\text{RNi}_3\text{-H}_2$  при достижении определенного уровня давлений водород внедряется в пустоты нового типа, образующиеся в результате сильного анизотропного расширения металлической подрешетки гидрида. Учитывая повышенную устойчивость гидрида высокого давления можно предположить, что величина энергии связи дополнительно внедренного в пустоты этого типа водорода больше соответствующей величины для гидридов низкого давления.

Для более полной характеристики гидридов были проведены измерения удельной намагниченности соединений в зависимости от содержания водорода, из которых были рассчитаны эффективный магнитный момент и парамагнитная температура (таблица 7).

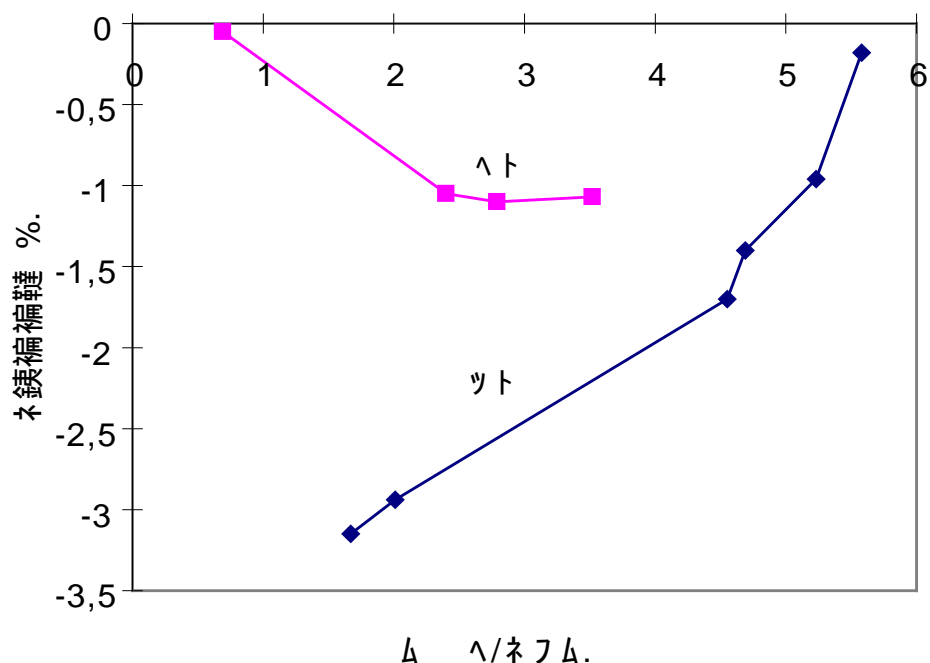


Рисунок 8. Изменение периода  $a$  в зависимости от содержания водорода для гидридных фаз  $\text{CeNi}_3$  высокого и низкого давления.

Исследования показали, что в случае  $\text{CeNi}_3$  магнитные свойства ИМС по мере сорбции водорода кардинально изменяются. Магнитная восприимчивость  $\text{CeNi}_3$  не зависит от температуры, что является свойством парамагнетиков Паули. Это может быть связано с тем, что атомы церия имеют электронную конфигурацию ионов  $\text{Ce}^{4+}$ , имеющих пустую  $f$ -оболочку, и потому немагнитных. В гидридах наблюдается линейное увеличение обратной магнитной восприимчивости с температурой, что характеризует соединения как парамагнетики Кюри-Вейсса. Это может быть связано с появлением на атомах церия магнитного момента вследствие перехода  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ , в результате чего на  $f$ -оболочке церия появляется один электрон, и связанный с ним эффективный магнитный момент.  $\mu_{\text{эфф}}$ , определенный нами в результате исследований гидридных фаз  $\text{CeNi}_3$  различного состава, возрастает с увеличением содержания водорода, что можно объяснить ростом эффективного заряда  $f$ -оболочки атомов церия. При этом наблюдаются слабые антиферромагнитные взаимодействия атомов церия, о чём свидетельствует небольшое отрицательное значение парамагнитной температуры.

Таблица 7.

Магнитные характеристики  $\text{ErNi}_3$ ,  $\text{CeNi}_3$  и их гидридов.

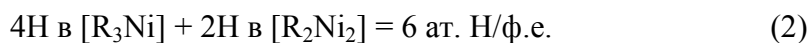
Соединение	Периоды решетки, Е	$\mu_{\text{эфф}}, \mu_{\text{b}}$	$\theta_{\text{p}}, \text{K}$
$\text{ErNi}_3$	$a=4.944, c=24.25$	9.83	0.94
$\text{ErNi}_3\text{H}_{0,8}$	$a=4.971, c=24.34$	9.39	0.78
$\text{ErNi}_3\text{H}_{4,8}$	$a=5.235, c=26.58$	8.95	-14.5
$\text{CeNi}_3$	$a=4.954, c=16.49$	$\chi=1,8^*$	-
$\text{CeNi}_3\text{H}_{3,5}$	$a=4.901, c=21.75$	1.25	-17.93
$\text{CeNi}_3\text{H}_{5,5}$	$a=4.945, c=22.41$	1.57	-26.46

В системе  $\text{ErNi}_3 - \text{H}_2$  не происходит сильного изменения магнитных свойств (таблица 7). В общем, для всех гидридов  $\text{ErNi}_3\text{H}_x$  наблюдается небольшое уменьшение

эффективного магнитного момента по отношению к исходному ИМС, что, скорее всего, связано со снижением d-момента атомов никеля. Одновременно уменьшается парамагнитная температура, что является следствием ослабления обменных взаимодействий атомов никеля и РЗМ за счет объемного расширения решетки.

### 5. Исследование взаимодействия с водородом ИМС структурного типа $Mo_2NiB_2$ .

Взаимодействие с водородом соединений  $R_2Ni_2Al$  (R-РЗМ), кристаллизующихся в структурном типе  $Mo_2NiB_2$ , ранее не исследовалось. Нами был проведен кристаллохимический анализ структуры соединений  $R_2Ni_2Al$ , который показал, что наиболее предпочтительными для внедрения водорода являются пустоты, представленные в таблице 8. Разнообразие типов пустот, различающихся своей конфигурацией, размером и огранкой, позволяет предположить, что в зависимости от условий синтеза характер заполнения пустот может меняться. Наиболее вероятная схема заполнения водородом пустот в структуре интерметаллической матрицы соединений  $R_2Ni_2Al$ :



В то же время, при заполнении водородом пустот, в огранке которых содержатся атомы алюминия, возможна следующая схема:

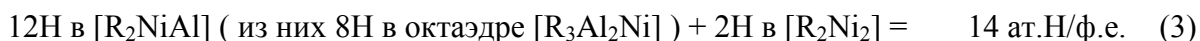


Таблица 8.

Характеристика пустот в структуре соединения  $R_2Ni_2Al$ .

Тип пустоты	Огранка	Кол- во пустот в эл.ячейке	Возможное кол-во ат.Н/ф.е.	Координаты
тетраэдр	$[R_2NiAl]$	16	8	x y z, x 0 z
октаэдр	$[R_3Al_2Ni]$	8	4	x y 0
тетраэдр	$[R_3Ni]$	8	4	x y 1/2
тетраэдр	$[R_2Ni_2]$	4	2	0 1/2 z, 1/2 y 1/2

Такая схема отвечает максимально возможному составу гидридной фазы, однако реализация этой схемы может быть затруднена с учетом известного эффекта

подавления водородсорбционных характеристик при введении алюминия в состав ИМС.

Исследование взаимодействия соединений  $R_2Ni_2Al$  с водородом при различных условиях проводилось для ИМС  $Nd_2Ni_2Al$  и  $Dy_2Ni_2Al$ . Отработка методики синтеза показала, что только снижение температуры до 195 К и гидрирование мелкими порциями водорода при давлении 1 атм подавляет протекание реакции гидрогенолиза и приводит к образованию кристаллических индивидуальных соединений. При давлении 1 атм и температуре 195 К нами синтезированы гидриды  $Nd_2Ni_2AlH_{6.0}$  и  $Dy_2Ni_2AlH_{7.0}$ . Применение высокого давления привело к дополнительному поглощению 1 Н/ИМС для соединения неодима.

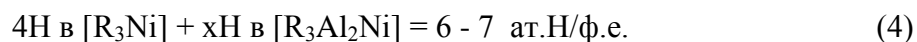
Рентгенографический анализ синтезированных гидридов, результаты которого приведены в таблице 9, указывает на то, что внедрение водорода вызывает значительные изменения в структуре исходного соединения. Индексирование дифрактограмм показало, что хорошее соответствие достигается при допущении четырехкратного увеличения элементарной ячейки с сохранением ОЦР структуры (пр. группа  $I\ mmm$ ). При этом допущении увеличение объема металлической матрицы, вызванное внедрением водорода, составляет около 15 % на формульную единицу ИМС.

Таблица 9.

Рентгенографические характеристики исходных ИМС и синтезированных гидридов.

ИМС и гидриды	Периоды решетки			V, Å <sup>3</sup>
	a, Å	b, Å	c, Å	
$Nd_2Ni_2Al$	5.489(2)	8.514(3)	4.255(2)	198.8
$Nd_2Ni_2AlH_{6.0}$	7.330(4)	16.92(2)	7.385(4)	915.9
$Nd_2Ni_2AlH_{7.0}$	7.335(4)	16.91(2)	7.388(3)	916.0
$Dy_2Ni_2Al$	5.490(2)	8.567(3)	4.270(2)	200.9
$Dy_2Ni_2AlH_{7.0}$	7.337(5)	16.92(2)	7.386(4)	916.7

На основании полученных нами результатов можно предположить, что при взаимодействии с водородом соединений  $R_2Ni_2Al$  (где R- Nd, Dy) происходит заполнение пустот в структуре ИМС по схеме (4), являющейся промежуточной между представленными выше:



где  $x=2$  в случае гидрида  $Nd_2Ni_2AlH_{6.0}$  и  $x=3$  для гидрида  $Nd_2Ni_2AlH_{7.0}$ , синтезированного в условиях высокого давления, и  $Dy_2Ni_2AlH_{7.0}$ .

## ВЫВОДЫ.

1. Методом построения изотерм "давление - состав" в области давлений до 2000 атм и при температурах от 195 до 293 К исследовано взаимодействие с водородом интерметаллических соединений на основе титана и редкоземельных металлов, кристаллизующихся в структурных типах  $MgZn_2$ ,  $CeNi_3$ ,  $PuNi_3$ ,  $Mn_5Si_3$  и  $Mo_2NiB_2$ . Синтезированы новые гидриды ИМС этих структурных типов, изучено влияние пассивации на их устойчивость, исследована структура, термическая стабильность и магнитные свойства.

2. Установлено, что в зависимости от температуры и давления водорода в системе  $TiCr_{1.8}-H_2$  возможно образование трех гидридных фаз со структурами  $MgZn_2$ ,  $CaF_2$  и  $W$ .

Впервые исследовано влияние замещения компонентов в  $TiCr_{1.8}$  на характер взаимодействия с водородом при высоких давлениях. Показано, что замещение хрома на железо, а также титана на цирконий в количестве более 10 ат. % подавляет образование гидридной фазы со структурой флюорита.

3. В системах  $RNi_3-H_2$  (R- Ce, Er) впервые синтезированы гидриды состава  $RNi_3H_{5.6}$ . Установлено, что гидриды, полученные в условиях высоких давлений характеризуются повышенной устойчивостью.

В исследованных системах зафиксировано образование промежуточных тетрагидридных фаз, рассчитаны термодинамические параметры реакции  $ErNi_3H_2 \leftrightarrow ErNi_3H_4$ . Проведено сравнительное рентгенографическое и магнитное исследование гидридов  $RNi_3H_x$  и сделано предположение о том, что в гидридах, полученных в условиях высокого и низкого давления, водород занимает кристаллографические позиции различного типа.

4. Установлено, что в системах  $Ti_{5-x}Zr_xSi_3$  ( $x= 0;1$ )-  $H_2$  применение высокого давления не приводит к трансформации металлической матрицы и максимальное поглощение водорода отвечает образованию только моногидридной фазы.

5. Впервые исследовано взаимодействие с водородом соединений  $R_2Ni_2Al$  (R- Nd, Dy) стр. типа  $Mo_2NiB_2$ . Синтезированы новые гидриды, образование которых сопровождается сильным искажением исходной решетки. На основе кристаллохимического анализа предложены варианты заполнения атомами водорода межатомных пустот интерметаллической матрицы.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. S. Mitrokhin, A. Kovriga, V. Verbetsky, "Titanium-based Laves phase hydrides with high dissociation pressure. "Proc. Int. Symp. "Metal-Hydrogen Systems", Fujiyoshida, Japan, 1994, FrA4.
2. V.N. Verbetsky, S.N. Klyamkin, A.Yu. Kovriga, A.P. Bernalov, "Hydrogen interaction with  $RNi_3$  (R-rare-earth) intermetallic compounds at high gaseous pressure." Int. Conf. "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides", Ukraine, 1995, p. 91.
3. V.N. Verbetsky, S.N. Klyamkin, A.Yu. Kovriga, A.P. Bernalov, "Hydrogen interaction with  $RNi_3$  type intermetallic compounds at high gaseous pressure." Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 21 (1996), № 11/12, p. 997-1000.
4. A.Yu. Kovriga, S.N. Klyamkin, V.N. Verbetsky, V.V. Trubitsin, E.A. Ovchenkov, V.A. Yartys, "New phase transformations in the  $TiCr_{1.8}-H_2$  and  $RENi_3-H_2$  systems." Proc. Int. Symp. "Metal-Hydrogen Systems", Les Diablerets, Switzerland, 1996, F1:07o.