

На правах рукописи



Сивов Роман Борисович

**ГИДРИДЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ СО СТРУКТУРОЙ
ФАЗ ЛАВЕСА С ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ ДИССОЦИАЦИИ**

Специальность:

02.00.21 – химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и Кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель:

доктор химических наук

Вербецкий Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук

Мордкович Владимир Зальманович

кандидат химических наук

Нестеренко Сергей Николаевич

Ведущая организация:

Объединенный Институт Высоких Температур РАН


Защита состоится **13 мая 2011 года** в 16 часов 00 минут на заседании Диссертационного Совета Д 501.002.05 по химическим и физико-математическим наукам при Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Факультет наук о материалах, Лабораторный корпус Б (д. 1, стр. 73), ауд. 235.

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

Автореферат разослан 13 апреля 2011 года.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета Д 501.002.05,
кандидат химических наук



Еремина
Елена Алимовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интенсивное развитие исследований взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями (ИМС) переходных металлов определяется как возможностью расширения и углубления фундаментальных знаний в области неорганической химии и химии твердого тела, так и широким спектром практического применения гидридов.

Возможность использования гидридов ИМС в качестве эффективных материалов для водородной энергетики связана с задачей получения интерметаллидов с широким диапазоном регулируемых водородсорбционных свойств. Знания фундаментальных термодинамических и структурных характеристик гидридных фаз необходимы для прогноза отношения ИМС к водороду, что приобретает в настоящее время особую актуальность, поскольку позволяет существенно сократить объем экспериментальных исследований и вести целенаправленный поиск новых материалов для металлгидридных технологий.

При обычных методах исследования водородсорбционных свойств с использованием давлений до 100 – 150 атм далеко не все интерметаллиды способны реагировать с водородом или достичь своей максимальной водородной емкости. Поэтому применение высокого газового давления водорода в широком интервале температур является единственно возможным методом изучения свойств систем ИМС-Н₂ с высокими давлениями абсорбции и десорбции водорода, сведения о которых в настоящее время в литературе немногочисленны. Этот метод открывает широкие возможности синтеза гидридов с максимально высоким содержанием водорода, позволяет проводить измерения изотерм абсорбции и десорбции водорода в условиях высоких давлений и осуществить реакцию с водородом интерметаллидов, считавшихся ранее негидридообразующими.

До относительно недавнего времени гидриды ИМС с высоким давлением диссоциации представляли исключительно научный интерес. Однако в последние годы исследования, направленные на осуществление возможности хранения водорода при высоком давлении, становятся все более популярными, т.к. был разработан новый тип баллонов для хранения и транспортировки водорода, сжатого до 350 – 800 атм [1, 2]. Это так называемые Al-CFRP-аккумуляторы (aluminium - carbon fiber reinforced plastic), которые представляют собой алюминиевый сосуд, помещенный в усиленную углеродными волокнами пластиковую оболочку. В настоящее время исследуются баллоны, способные вмещать до 0.113 кг Н₂/кг (11.3 масс.% Н₂). Тем не менее, низкое объемное содержание водорода в таких системах высокого давления является главным их недостатком.

В случае использования водородсорбционных сплавов для хранения водорода их объемная водородная емкость в несколько раз превышает аналогичную величину для баллонов высокого давления со сжатым газом и составляет не менее 90 кг Н₂/м³ ИМС, но при этом массовое содержание водорода в гидридах не очень большое. В работах [1, 2] предложена идея

совместить высокую объемную водородную емкость металлгидридных накопителей водорода с высокой массовой водородной емкостью алюмо-композитных баллонов высокого давления. По расчетам, хранение водорода в таких «гибридных» металлгидридных аккумуляторах является самым оптимальным способом. Изменяя степень заполнения баллонов гидридом, можно варьировать соотношение массы и объема аккумулятора в конкретных практических ситуациях, что все больше привлекает внимание автомобильных и энергетических компаний [2] и переводит гидриды ИМС с высоким давлением диссоциации в разряд перспективных материалов.

В качестве **объектов исследования** в данной работе были выбраны ИМС титана и циркония со структурой фаз Лавеса. Варьированием в них концентрации замещающих компонентов можно в значительных пределах изменять стабильность гидридных фаз и, соответственно, реализовать широкий интервал давлений абсорбции и десорбции водорода при заданной температуре практически без уменьшения водородной емкости. Таким образом, представляется важным провести систематическое исследование влияния частичного замещения железа, циркония и титана другими металлами на водородсорбционные характеристики $ZrFe_2$ и $TiFe_2$. Для этого было приготовлено 38 сплавов общей формулы $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$, где $R = Y, Dy$; $B = Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$; $x = 0.0 - 1.0$; $y = 0.0, 0.1$; $z = 0.0 - 0.5$; $\alpha = 1.9 - 2.5$, и исследовано их взаимодействие с водородом.

Цель работы: установление закономерностей влияния состава на водородсорбционные свойства ИМС $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$ со структурой фаз Лавеса.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Получить однофазные образцы ИМС с широким интервалом концентраций замещающих компонентов и охарактеризовать их кристаллическую структуру и элементный состав.
- Изучить водородсорбционные свойства интерметаллидов и рассчитать величины энтальпии и энтропии диссоциации гидридов.
- Провести нейтронографическое и мёссбауэровское исследования некоторых гидридов с высоким давлением диссоциации для установления взаимосвязей состав-структура-водородсорбционные свойства.

В качестве **методов исследования** были использованы: рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия, локальный рентгеноспектральный микроанализ, метод измерения изотерм абсорбции и десорбции водорода в координатах давление – состав гидрида (РС-изотермы) на установке высокого давления (до 3000 атм), нейтронография и мёссбауэровская спектроскопия.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, которые выносятся на защиту:

- В результате исследования взаимодействия ИМС $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$ с водородом установлены зависимости между составом интерметаллидов и их водородсорбционными свойствами.

- Показано, что варьированием стехиометрии интерметаллидов на основе $ZrFe_2$ и $TiFe_2$ можно изменять их водородсорбционные свойства.
- Установлено, что легирование иттрием и диспрозием оказывает каталитическое действие на реакцию взаимодействия $ZrFe_2$ с водородом.
- Исследование систем $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y-H_2$, $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z-H_2$ и $TiFe_{2-x-y}Cr_xV_y-H_2$ показало, что с ростом концентрации титана резко увеличиваются давления абсорбции и десорбции водорода, в то время как повышение содержания алюминия и ванадия приводит к обратному эффекту. Высоким концентрациям титана и алюминия в ИМС соответствуют низкие величины водородной емкости.
- Впервые методом порошковой нейтронной дифракции изучена структура дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$. Показано, что атомы дейтерия в структуре кубической фазы Лавеса данных дейтеридов занимают только позиции 96g.
- Установлено значительное влияние абсорбции водорода на сверхтонкие магнитные взаимодействия в $ZrFe_{2-x}Ni_x$.

Практическая значимость.

- Анализ водородсорбционных свойств исследованных ИМС, в том числе информация о величинах давлений абсорбции и десорбции водорода при различных температурах, значениях энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор, позволяет прогнозировать характеристики псевдобинарных ИМС на основе $ZrFe_2$ и $TiFe_2$ для получения образцов с заданными свойствами.
- Широкий диапазон давлений абсорбции и десорбции водорода, высокое давление десорбции при низких температурах и относительно большая водородная емкость позволяют использовать целый ряд исследованных интерметаллидов в качестве рабочего вещества металлгидридных аккумуляторов и термосорбционных компрессоров водорода.

Работа выполнена на Факультете наук о материалах и в Лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ Кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова при поддержке проектов РФФИ № 09-08-01075 и № 10-03-00883.

Мёссбауэровские исследования ИМС и гидридов проведены совместно с к.х.н. Похолком К.В. на Кафедре радиохимии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Нейтронографические исследования дейтеридов выполнены в НИЦ «Курчатовский институт» под руководством профессора Соменкова В.А.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований, выполненных непосредственно автором в 2008 – 2011 годах. Автор лично провел синтез ИМС, исследовал их водородсорбционные свойства методом измерения изотерм абсорбции и десорбции водорода, обработал и интерпретировал полученные

экспериментальные данные, в том числе результаты мёссбауэровских и нейтронографических исследований.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XV – XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2008 – 2010), IV Международная школа «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами – IHISM-08» (Нижний Новгород, 2008), VI Научная молодежная школа «Возобновляемые источники энергии – ВИЭ-08» (Москва, 2008), Международная конференция «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Рейкьявик, Исландия, 2008), XI Международная конференция «Мёссбауэровская спектроскопия и ее применения» (Екатеринбург, 2009), XI Международная конференция «Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials» (Ялта, Украина, 2009), III Международный симпозиум по водородной энергетике (Москва, 2009), Международная конференция «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications» (Москва, 2010).

Публикации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 21 работе, в том числе в 9 статьях в научных журналах и сборниках и одной заявке на изобретение, а также в 11 тезисах докладов на всероссийских и международных научных конференциях. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 150 страницах машинописного текста, проиллюстрирована 137 рисунками и 37 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 108 ссылок. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, определяются цель и объекты исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы.

В **литературном обзоре** систематизированы данные о водородсорбционных свойствах ИМС со структурой фаз Лавеса. Особое внимание уделяется исследованиям, проведенным при высоком давлении водорода. Отдельно рассмотрены структурные характеристики гидридов и магнитные сверхтонкие взаимодействия в интерметаллидах и соответствующих гидридных фазах. В заключении сформулированы основные нерешенные проблемы в этой области и поставлены задачи исследования.

Экспериментальная часть состоит из четырех глав. В первой главе приведены методики приготовления исходных сплавов, проведения физико-химических исследований и описано аппаратное оформление. Во второй главе представлены и объяснены результаты исследования структуры, фазового состава и водородсорбционных свойств ИМС $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$. Третья глава посвящена результатам нейтронографических исследований дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$.

В четвертой главе приведены результаты мёссбауэровских исследований сверхтонких магнитных взаимодействий в $ZrFe_{2-x}Ni_x$ ($x = 0.2 - 0.8$) и их гидридах.

Взаимосвязь состава, структуры и водородсорбционных свойств интерметаллидов рассматривается в **обсуждении результатов**.

Приложение составляют дифрактограммы исследованных в работе ИМС и их гидридов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента

Образцы были приготовлены сплавлением шихты на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. В качестве исходных компонентов использовались металлы следующей чистоты: иодидные цирконий (99.99%) и титан (99.99%), железо марки АРМКО (99.98%), электролитические ванадий (99.99%), хром (99.99%), марганец (99.9%), кобальт (99.99%), никель (99.99%), медь (99.99%), молибден (99.99%), алюминий (99.99%), иттрий (99.6%) и диспрозий (99.7%). Для компенсации «угара» навески иттрия, диспрозия, хрома и марганца брались с небольшим избытком, величина которого определялась экспериментально. Плавка проводилась в атмосфере очищенного аргона под давлением 1 – 1.5 атм. Дополнительная очистка аргона от примесей кислорода и азота достигалась расплавлением технического титана перед началом плавки. С целью получения однородных по составу сплавов образцы переплавляли 3 – 4 раза. Для исследований использовались только те образцы, у которых потеря массы после плавки не превышала 0.1%.

Для получения гомогенных образцов сплавы подвергали отжигу, который проводился в запаянных кварцевых ампулах. Продолжительность отжига составляла 240 ч при температуре 1173 К. После отжига сплавы были закалены путем погружения ампулы в холодную воду.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных ИМС и гидридных фаз на их основе проводили в камере Гинье Huber G670 ImagePlate (излучение $Cu K_{\alpha 1}$) и на дифрактометре ДРОН-3М (излучение $Cu K_{\alpha 1}$). Зафиксировать гидридные фазы, полученные при высоком давлении водорода, стало возможным благодаря их продолжительной пассивации на воздухе при 78 К. Гидрид вынимался из жидкого азота непосредственно перед РФА. Время анализа было коротким, но достаточным для получения качественных дифрактограмм гидридных фаз. Результаты РФА гидридов были использованы при построении РС-изотерм для учета изменения объема образца при гидрировании. Уточнение дифракционных профилей проводилось по методу Ритвельда с использованием программы RIETAN-2000. Точность определения периодов решетки составляла $\pm(0.01 - 0.05)\%$, массового соотношения фаз $\pm(5 - 10)\%$.

Состав некоторых ИМС и их гомогенность контролировали с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP. Локальный рентгеноспектральный

микроанализ (ЛРСМА) проводили с использованием системы Oxford INCA Energy +. Ошибка количественного зондового анализа составляла $\pm 5\%$.

Гидрирование ИМС и исследование их водородсорбционных свойств проводили на установке высокого давления (до 3000 атм) типа Сивертса. Перед гидрированием образец взвешивали и помещали в автоклав. После вакуумирования и термостатирования подавали водород из металлгидридного аккумулятора в буферную емкость (буфер) и регистрировали давление и температуру водорода в ней. Затем соединяли буфер с автоклавом. Реакция взаимодействия ИМС с водородом обычно протекает в течение 15 – 30 мин. После окончания реакции регистрируются давление и температура в автоклаве с образцом. Далее в буфере создается более высокое давление, и процедура повторяется.

Для измерения изотерм десорбции водорода проводили отбор калиброванных порций водорода из автоклава в вакуумированный буфер. Равновесие в системе считали достигнутым, если изменения давления не происходило в течение 15 – 30 мин.

Расчет количества поглотившегося или выделившегося водорода проводили с использованием модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса, предложенного Хеммесом [3]:

$$(p + a(p)/V^\alpha) \cdot (V - b(p)) = RT \quad (1)$$

где a и b – коэффициенты, зависящие от давления ($p > 1$ бар); p – давление, бар; T – температура, К; V – объем системы, $\text{см}^3/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $82.06 \text{ см}^3 \cdot \text{бар}/\text{моль} \cdot \text{К}$.

Уравнение (1) справедливо при температурах от 100 до 1000 К и давлениях от 1 до 10^6 бар. Ошибка определения величины давления составляла $\pm 0.2\%$ при давлениях 1 – 250 атм и $\pm 0.5\%$ при давлениях 250 – 3000 атм. Ошибка определения содержания водорода составляла ± 0.1 Н/ИМС (± 0.05 масс.% H_2) при массе образца ИМС ~ 15 г.

Величины энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор рассчитывались по уравнению Вант-Гоффа (2) с использованием значений фугитивности (летучести) водорода f , соответствующих экспериментально измеренным давлениям p (p – равновесное давление диссоциации гидридной фазы при температуре T , которое соответствует середине области фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор) при нескольких температурах:

$$RT \ln(f_p) = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (2)$$

Летучести были определены по формуле (3), исходя из реальных молярных объемов водорода, полученных из уравнения (1):

$$RT \ln(f_p) = RT \ln p - \int_0^p (V_{id} - V_{real}) dp \quad (3)$$

Для определения структуры дейтеридов $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{D}_{3.4}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{D}_{3.6}$ проводилось исследование методом порошковой нейтронной дифракции. Транспортировка дейтеридов и измерения проводились в тонкостенных

алюминиевых цилиндрических контейнерах диаметром 5 мм и длиной 30 мм в жидком азоте во избежание разложения дейтеридных фаз. Съёмка осуществлялась на суперпозиционном нейтронном дифрактометре «ДИСК» с длиной волны нейтронов $\lambda = 1.668 \text{ \AA}$ в полном диапазоне углов 2θ с шагом 0.08789° , для анализа использовались данные в интервале углов $10^\circ - 100^\circ$. Уточнение структурных параметров по нейтронограммам проводилось по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf.

Мёссбауэровское исследование ИМС и гидридов проводилось на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением Ms-1104Em. В качестве источника использовался $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Съёмка мёссбауэровских спектров осуществлялась при температурах 78 и 298 К. Все химические сдвиги приведены относительно спектра $\alpha\text{-Fe}$, измеренного при 298 К. Ошибка в определении химического сдвига, видимого квадрупольного смещения и ширины спектральных линий в результатах эксперимента составляла $\pm 0.05 \text{ мм/с}$. Ошибка в определении сверхтонкого магнитного поля на ядрах железа составляла $\pm 5 \text{ кЭ}$. Обработка мёссбауэровских спектров проводилась с помощью программы MossW, которая позволяет описывать экспериментальные спектры с помощью комбинаций синглетов, мультиплетов и распределений сверхтонких магнитных полей $P(H)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав, структура и водородсорбционные свойства ИМС

Системы $\text{ZrFe}_x\text{-H}_2$

Для интерметаллида ZrFe_2 характерна широкая область гомогенности: 27.7 – 34.3 ат.% циркония ($\text{ZrFe}_{1.9} - \text{ZrFe}_{2.6}$). При изменении стехиометрии закономерно должно происходить изменение водородсорбционных свойств ИМС, поэтому в работе были исследованы сплавы из области гомогенности ZrFe_2 : $\text{ZrFe}_{1.9}$ ($\text{ZrFe}_{1.97}\text{Zr}_{0.03}$), ZrFe_2 и $\text{ZrFe}_{2.5}$ ($\text{Zr}_{0.86}\text{Fe}_{0.14}\text{Fe}_2$).

Как показали результаты измерений РС-изотерм (рис. 1, табл. 1), с увеличением содержания железа в системе $\text{ZrFe}_x\text{-H}_2$ повышаются давления абсорбции и десорбции водорода, что коррелирует с уменьшением объема элементарных ячеек ИМС, и происходит уменьшение гистерезиса давлений (рис. 2).

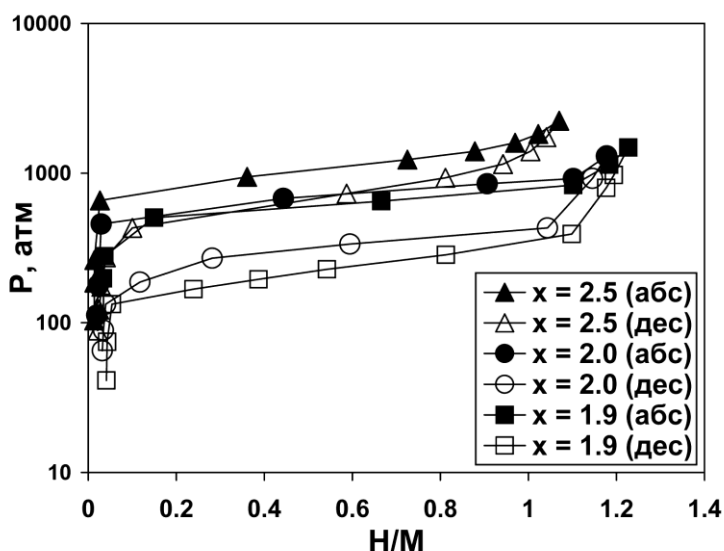


Рис. 1. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 295 К в системах $\text{ZrFe}_x\text{-H}_2$.

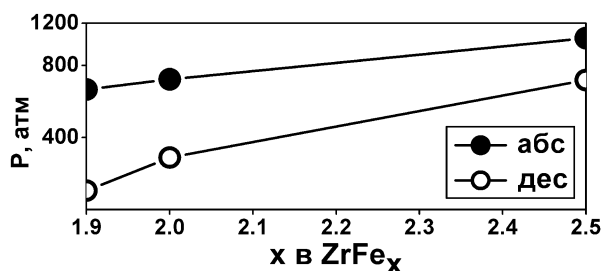


Рис. 2. Зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато при 295 К в системах $ZrFe_x-H_2$ от состава ИМС.

С ростом концентрации железа снижается водородная емкость интерметаллидов, выраженная в масс.% H_2 , а величина энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор уменьшается линейно (табл. 1).

Таблица 1.

Водородсорбционные свойства ИМС $ZrFe_x$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	Н/М / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ (К·моль H_2)
$ZrFe_{1.9}$	600	850/200	635/240	0.97	1.2 ₁₄₈₀ /1.80	21.8±0.5	121±4
$ZrFe_2$	900	1170/275	700/330	0.75	1.2 ₁₃₀₀ /1.74	21.2±0.6	122±4
$ZrFe_{2.5}$	1100	1580/680	1040/695	0.40	1.1 ₂₂₄₀ /1.63	18.3±0.7	120±5

Условные обозначения в таблице 1 и следующих таблицах:

P_0 – давление начала реакции гидрирования при 295 К в первом цикле.

P_1 абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато при 295 К в первом цикле гидрирования.

P_e абс/дес – равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато при 295 К в третьем и последующих циклах гидрирования.

Системы $ZrFe_{1.8}M_{0.2}-H_2$ и $ZrFe_{2-x}Ni_x-H_2$

С целью исследования влияния замещения железа другими переходными металлами в $ZrFe_2$ на его водородсорбционные свойства в качестве металлов-заместителей были отобраны ванадий, хром, марганец, кобальт, никель, медь и молибден. В настоящей работе было исследовано замещение 10% железа, что позволило, не изменяя резко водородсорбционные свойства $ZrFe_2$, надежно проследить выявленные зависимости. Таким образом, исследованы водородсорбционные свойства псевдобинарных ИМС $ZrFe_{1.8}M_{0.2}$ ($M = V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$).

РФА показал однофазность всех образцов (кубическая фаза Лавеса C15 – Cr, Mn, Co, Ni, Cu, гексагональная фаза Лавеса C14 – Mo), за исключением $ZrFe_{1.8}V_{0.2}$, в котором наряду с фазой C15 (69 масс.%) присутствует и фаза C14. Следует отметить, что, несмотря на двухфазный состав сплава, на изотермах десорбции водорода в системе $ZrFe_{1.8}V_{0.2}-H_2$ нельзя отчетливо выделить два плато, соответствующие фазам C15 и C14 (рис. 3), поэтому при расчете величин энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор с условной долей допущения мы рассматривали образец как однофазный.

Все синтезированные интерметаллиды реагируют с водородом (табл. 2). На изотермах десорбции водорода для образцов с хромом, никелем, медью и молибденом (рис. 3) можно выделить два плато, отвечающие двум гидридным фазам различного состава (β_1, β_2). Для подтверждения нашего предположения на данных изотермах проведены прямые линии, демонстрирующие две области

плато с разными наклонами. При 295 К состав гидридов первой гидридной фазы (β_1) может быть примерно выражен как $ZrFe_{1.8}Cr_{0.2}H_{1.3}$, $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}H_{1.2}$, $ZrFe_{1.8}Cu_{0.2}H_{1.4}$ и $ZrFe_{1.8}Mo_{0.2}H_{1.4}$.

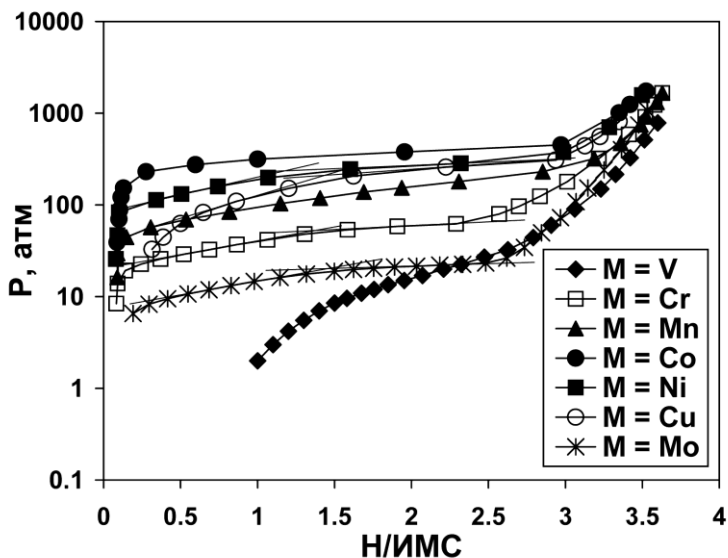


Рис. 3. Изотермы десорбции водорода при 295 К в системах $ZrFe_{1.8}M_{0.2}-H_2$.

рост значения энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор.

Замещение железа в $ZrFe_2$ меньшим по размеру кобальтом приводит к повышению давлений абсорбции и десорбции водорода и уменьшению величины энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор. Это подтверждает данные о меньшей стабильности гидрида $ZrCo_2$ по сравнению с гидридом $ZrFe_2$, полученные в работе [4].

Водородная емкость, выраженная в масс.% H_2 , при замещении железа в $ZrFe_2$ ванадием, хромом и марганцем немного возрастает относительно исходного интерметаллида. Это объясняется тем, что емкости ZrV_2 , $ZrCr_2$ и $ZrMn_2$ превышают емкость $ZrFe_2$, и тем, что молекулярная масса ИМС уменьшается.

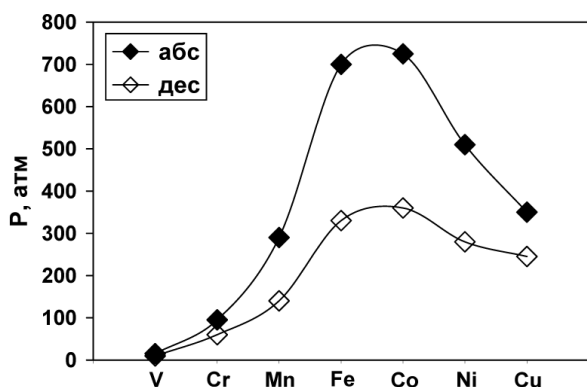


Рис. 4. Зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато при 295 К в системах $ZrFe_{1.8}M_{0.2}-H_2$ от замещающего компонента.

Анализ водородсорбционных свойств ИМС $ZrFe_{1.8}M_{0.2}$ показал, что замещение атомов железа в $ZrFe_2$ атомами с большим размером (ванадий, хром, марганец, молибден) приводит к увеличению объема элементарной ячейки и, как следствие, к уменьшению давлений абсорбции и десорбции водорода (табл. 2). Давление, необходимое для первоначального гидрирования, также снижается в несколько раз относительно $ZrFe_2$. В данном случае закономерен и

рост значения энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор. Замещение железа в $ZrFe_2$ меньшим по размеру кобальтом приводит к повышению давлений абсорбции и десорбции водорода и уменьшению величины энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор. Это подтверждает данные о меньшей стабильности гидрида $ZrCo_2$ по сравнению с гидридом $ZrFe_2$, полученные в работе [4].

Водородная емкость, выраженная в масс.% H_2 , при замещении железа в $ZrFe_2$ ванадием, хромом и марганцем немного возрастает относительно исходного интерметаллида. Это объясняется тем, что емкости ZrV_2 , $ZrCr_2$ и $ZrMn_2$ превышают емкость $ZrFe_2$, и тем, что молекулярная масса ИМС уменьшается. При замещении железа кобальтом, медью и молибденом емкость образцов уменьшается, что связано с увеличением молекулярной массы интерметаллидов. На рис. 4 представлены зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато в системах $ZrFe_{1.8}M_{0.2}-H_2$ от замещающего компонента. Как видно, равновесные давления абсорбции и десорбции увеличиваются от ванадия к кобальту. Несмотря на то что объем элементарной ячейки ИМС с никелем и медью меньше, чем

у $ZrFe_2$, равновесные давления абсорбции и десорбции водорода в системах $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}-H_2$ и $ZrFe_{1.8}Cu_{0.2}-H_2$ также меньше аналогичных величин в системе $ZrFe_2-H_2$. Таким образом, зависимости давлений проходят через максимум для образца, содержащего кобальт, после чего давления уменьшаются.

Таблица 2. Водородсорбционные свойства ИМС $ZrFe_{1.8}M_{0.2}$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	Н/ИМС / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ (К·моль H_2)
$ZrFe_{1.8}V_{0.2}$	<10	15/10	13/12	0.08	3.6 ₈₀₀ /1.79	23.6±0.7	102±5
$ZrFe_{1.8}Cr_{0.2}$	100	60/30	50/35	0.36	1.3 ₇₀ /0.60	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 23.2±0.6	108±4
		105/55	90/60	0.41	3.6 ₁₆₆₀ /1.79	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 22.0±0.7	109±5
$ZrFe_{1.8}Mn_{0.2}$	300	380/120	290/140	0.73	3.6 ₁₇₀₀ /1.78	21.8±0.8	116±5
$ZrFe_2$	900	1170/275	700/330	0.75	3.5 ₁₃₀₀ /1.74	21.2±0.6	122±4
$ZrFe_{1.8}Co_{0.2}$	1000	940/325	725/360	0.70	3.5 ₁₇₃₀ /1.69	16.8±0.7	108±5
$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$	700	560/140	355/175	0.71	1.2 ₄₀₀ /0.60	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 22.6±0.5	120±4
		660/245	510/280	0.60	3.5 ₁₅₇₀ /1.72	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 20.8±0.8	119±5
$ZrFe_{1.8}Cu_{0.2}$	300	190/70	175/90	0.66	1.4 ₂₆₀ /0.65	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 23.6±0.5	117±4
		365/215	350/245	0.36	3.4 ₈₀₀ /1.65	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 19.3±0.4	112±3
$ZrFe_{1.8}Mo_{0.2}$	100	120/10	50/15	1.20	1.4 ₆₀ /0.60	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 27.3±0.7	114±5
		165/15	70/20	1.25	3.5 ₇₅₀ /1.62	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 25.4±0.7	112±5

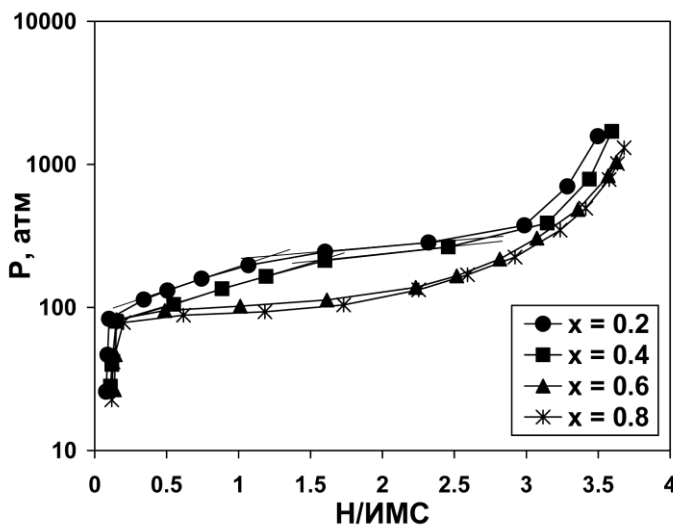


Рис. 5. Изотермы десорбции водорода при 295 К в системах $ZrFe_{2-x}Ni_x-H_2$.

При последовательном замещении железа в $ZrFe_2$ никелем происходит уменьшение объема элементарной ячейки, что должно приводить к уменьшению стабильности гидридных фаз. Однако, несмотря на это, давления абсорбции и десорбции водорода и давление первоначального взаимодействия образца с водородом ниже по сравнению с аналогичными величинами в системе $ZrFe_2-H_2$. Также при этом увеличиваются водородная емкость ИМС и гистерезис давлений (табл. 3).

На изотермах десорбции водорода в системе $ZrFe_{1.6}Ni_{0.4}-H_2$ (как и в системе $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}-H_2$) можно выделить два плато, отвечающие двум гидридным фазам различного состава (рис. 5). Для подтверждения нашего предположения на указанных изотермах проведены прямые линии,

Для исследования влияния замещения железа никелем в $ZrFe_2$ на его водородсорбционные свойства в работе дополнительно исследованы ИМС $ZrFe_{2-x}Ni_x$ ($x = 0.4, 0.6, 0.8$). Максимальное замещение железа никелем ($x = 0.8$) определяется диаграммой состояния Fe-Ni-Zr.

На рис. 5 представлены изотермы десорбции водорода в системах $ZrFe_{2-x}Ni_x-H_2$ ($x = 0.2 - 0.8$). В табл. 3 обобщены водородсорбционные свойства исследованных ИМС.

демонстрирующие две области плато с разными наклонами. В то же время на изотермах десорбции водорода в системах $ZrFe_{1.4}Ni_{0.6}-H_2$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}-H_2$ имеется одно наклонное плато (рис. 5), а водородсорбционные свойства обоих ИМС, включая энтальпию фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор и равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато, практически идентичны (табл. 3).

Присутствие двух плато на изотермах десорбции водорода в системах $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}-H_2$ и $ZrFe_{1.6}Ni_{0.4}-H_2$, бесспорно, затрудняет анализ влияния никеля на энтальпию фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор в системе $ZrFe_{2-x}Ni_x-H_2$ в целом. Однако, рассматривая полученные значения ΔH , можно сделать вывод, что замещение железа в $ZrFe_{2-x}Ni_x$ никелем мало влияет на величину энтальпии десорбции водорода (табл. 3).

Таблица 3. Водородсорбционные свойства ИМС $ZrFe_{2-x}Ni_x$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	H/ИМС / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ (К·моль H_2)
$ZrFe_2$	900	1170/275	700/330	0.75	3.5 ₁₃₀₀ /1.74	21.2±0.6	122±4
$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$	700	560/140	355/175	0.71	1.2 ₄₀₀ /0.60	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 22.6±0.5	120±4
		660/245	510/280	0.60	3.5 ₁₅₇₀ /1.72	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 20.8±0.8	119±5
$ZrFe_{1.6}Ni_{0.4}$	700	520/95	375/120	1.14	1.5 ₄₀₀ /0.73	$\beta_1 \rightarrow \alpha$ 22.0±0.5	115±4
		590/225	455/255	0.58	3.6 ₁₇₀₀ /1.74	$\beta_2 \rightarrow \beta_1$ 18.7±0.5	111±4
$ZrFe_{1.4}Ni_{0.6}$	600	650/95	350/120	1.07	3.6 ₁₀₅₀ /1.77	21.6±0.5	114±4
$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$	600	705/100	435/115	1.33	3.7 ₁₃₀₀ /1.80	21.7±0.8	114±5

Системы $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2-H_2$

Влияние замещения циркония редкоземельными металлами в $ZrFe_2$ на его водородсорбционные свойства в литературе не описано. Известно, что ИМС RFe_2 ($R = Y, Dy$) легко реагируют с водородом при давлении до 50 атм и температуре 323 – 373 К, образуя гидриды с содержанием водорода до 4.5 H/ИМС. Равновесные давления диссоциации полученных гидридов находятся в интервале $10^{-5} - 10^{-2}$ атм. В данной работе было исследовано взаимодействие сплавов $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$ ($R = Y, Dy$) с водородом. Диспрозий был выбран, потому что он имеет максимальную среди РЗМ растворимость в цирконии. Иттрий не относится к металлам с высокой растворимостью в цирконии, но имеет невысокую атомную массу, что перспективно с точки зрения повышения массового содержания водорода в гидридах.

РФА показал, что оба образца однофазны. Согласно данным ЛРСМА, общий состав сплавов $Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$ и $Zr_{0.9}Dy_{0.1}Fe_2$ соответствовал запланированному составу. Однако помимо основной фазы в образцах были обнаружены следы фаз состава RFe_2 , не проявившиеся на дифрактограммах.

Образцы начинают реагировать с водородом при давлении менее 50 атм. Этот эффект можно объяснить тем, что, вероятно, в первую очередь происходит взаимодействие с водородом фаз RFe_2 , следы которых присутствуют в обоих образцах, и таким образом снижается активационный барьер реакции основных фаз образцов.

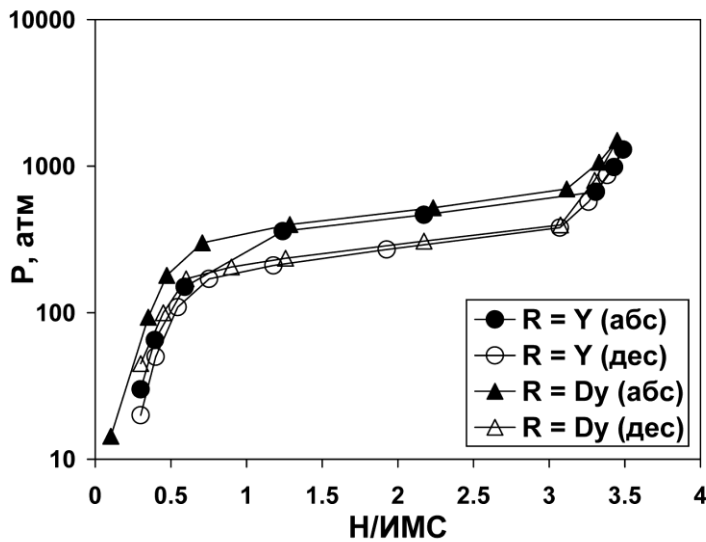


Рис. 6. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 295 К в системах $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2-H_2$.

давления десорбции водорода на плато при 295 К на ~25% для иттрия и на ~10% для диспрозия, что подтверждает наличие некоторой растворимости в системах $ZrFe_2 - RFe_2$ ($R = Y, Dy$).

Таблица 4. Водородсорбционные свойства $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	H/ИМС / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ К·моль H_2
$ZrFe_2$	900	1170/275	700/330	0.75	3.5 ₁₃₀₀ /1.74	21.2±0.6	122±4
$Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$	<50	400/230	390/255	0.42	3.5 ₁₃₀₀ /1.74	21.5±0.4	122±3
$Zr_{0.9}Dy_{0.1}Fe_2$	<50	500/270	480/290	0.50	3.5 ₁₅₀₀ /1.68	21.6±0.5	121±4

Системы $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$

В отличие от $ZrFe_2$, взаимодействие $TiFe_2$ с водородом до сих пор не осуществлено, поэтому исследование псевдобинарных ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$ интересно с фундаментальной точки зрения. При этом замещение циркония в $ZrFe_2$ титаном должно увеличить давления абсорбции и десорбции водорода, и, следовательно, расширить диапазон рабочих давлений гидридов, а также уменьшить молекулярную массу ИМС и, возможно, таким образом увеличить их водородную емкость.

Были исследованы водородсорбционные свойства $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Fe_2$ и $Zr_{0.6}Ti_{0.4}Fe_2$ (табл. 5). РФА показал, что образец $Zr_{0.8}Ti_{0.2}Fe_2$ однофазен (С15), в то время как $Zr_{0.6}Ti_{0.4}Fe_2$ двухфазен и состоит из 57% С14 и 43% С15. Таким образом, при замещении более 20% циркония в $ZrFe_2$ титаном сплавы становятся двухкомпонентными, что хорошо согласуется с диаграммой состояния Fe-Ti-Zr.

Следует отметить, что, несмотря на двухфазный состав сплава $Zr_{0.6}Ti_{0.4}Fe_2$, на изотермах абсорбции и десорбции водорода в системе ИМС- H_2 невозможно выделить два плато, соответствующие фазам С15 и С14 (рис. 7). Видимо, это происходит из-за кристаллографической родственности данных структур, что приводит к практически одинаковой энергии внедрения атомов

Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системах $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2-H_2$ ($R = Y, Dy$) приведены на рис. 6. Водородная емкость и величины энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор практически не изменяются при введении иттрия и диспрозия вместо циркония в $ZrFe_2$ (табл. 4). При этом легирование иттрием и диспрозием приводит к снижению равновесного

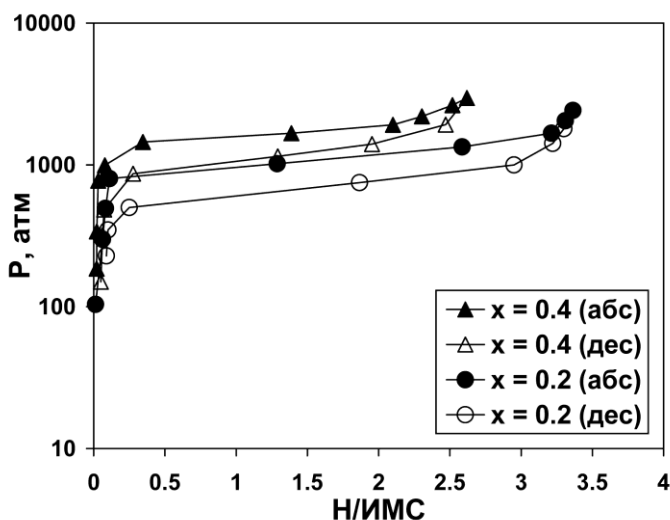


Рис. 7. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 295 К в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$.

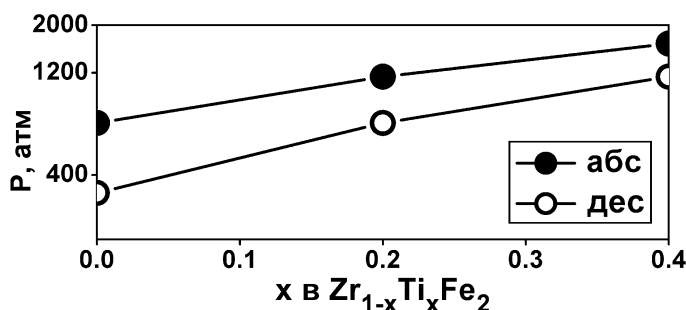


Рис. 8. Зависимости равновесных давлений абсорбции и десорбции водорода на плато при 295 К в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ от состава ИМС.

фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор практически линейно уменьшается с ростом концентрации титана, в то время как величина энтропии линейно возрастает (рис. 9, табл. 5). На основании имеющихся величин энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ (табл. 5) путем экстраполяции линейных зависимостей можно приблизительно оценить значения энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор в системе $TiFe_2-H_2$ (рис. 9), которые составили 14 кДж/моль H_2 и 134.5 Дж/(К·моль H_2) соответственно. В таком случае расчетное значение равновесного давления десорбции водорода на плато при 295 К составляет 3600 атм.

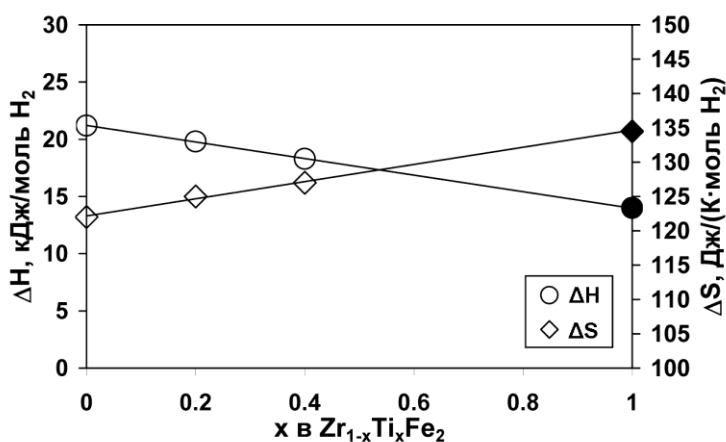


Рис. 9. Зависимости величин энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ от состава ИМС.

водорода в тетраэдрические пустоты и делает малоразличимыми давления абсорбции и десорбции водорода обеих гидридных фаз. Поэтому при расчете величин энтальпии и энтропии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор, как и в случае системы $ZrFe_{1.8}V_{0.2}-H_2$, с условной долей допущения мы рассматривали образец как однофазный.

С увеличением содержания титана в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ повышаются равновесные давления абсорбции и десорбции водорода на плато (рис. 8), а также давление, необходимое для начала реакции неактивированного образца с водородом (табл. 5). При этом происходит уменьшение гистерезиса давлений (рис. 8), а также наблюдается существенное снижение водородной емкости (табл. 5).

Величина энтальпии

Таблица 5. Водородсорбционные свойства ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	$H/ИМС /$ масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ К·моль H_2
$ZrFe_2$	900	1170/275	700/330	0.75	$3.5_{1300}/1.74$	21.2 ± 0.6	122 ± 4
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}Fe_2$	1700	1575/650	1150/700	0.50	$3.4_{2420}/1.74$	19.8 ± 0.5	125 ± 4
$Zr_{0.6}Ti_{0.4}Fe_2$	2000	1850/1080	1640/1150	0.35	$2.6_{2960}/1.40$	18.3 ± 0.4	127 ± 3
$TiFe_2$ (расч)	-	-	-/3600	-	-	14.0	134.5

Системы $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y-H_2$

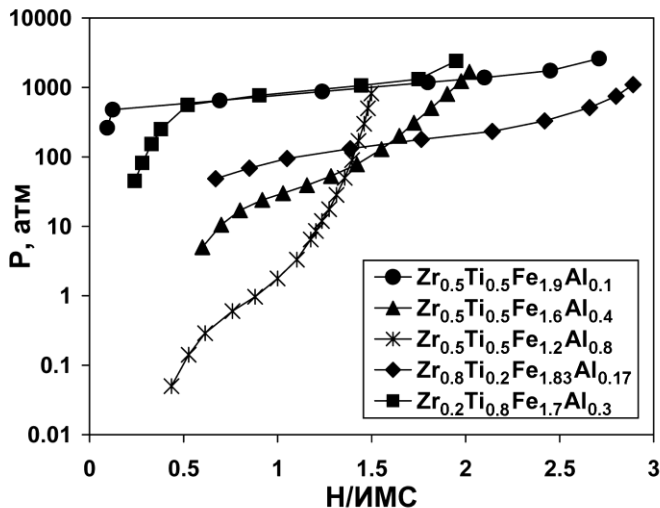


Рис. 10. Изотермы десорбции водорода при 295 К в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y-H_2$.

Как видно из табл. 5, давления абсорбции и десорбции водорода в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ достаточно высоки при больших концентрациях титана. Понизить давления можно, проведя дополнительное замещение железа алюминием, при этом также снизив молекулярную массу интерметаллидов. С этой целью были исследованы водородсорбционные свойства ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$ ($x = 0.2 - 0.8$; $y = 0.1 - 0.8$). Изотермы десорбции водорода в системах ИМС- H_2 представлены на рис. 10. Все синтезированные ИМС

абсорбируют водород (табл. 6), за исключением образца $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.8}Al_{0.2}$, который при 295 К не реагирует с водородом при давлении до 3000 атм.

Значительное замещение железа в $Zr_{1-x}Ti_xFe_2$ алюминием приводит к резкому понижению водородной емкости ИМС, а также к росту энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор и уменьшению давлений абсорбции и десорбции водорода. Также необходимо отметить, что в системах с высоким содержанием алюминия плато на изотермах десорбции водорода, отвечающее фазовому переходу β -гидрид \rightarrow α -раствор, имеет большой наклон. Такой вид изотерм был отмечен и в системах $ZrFe_{2-y}Al_y-H_2$ [5], что авторы связывают с понижением критической температуры ($T_{крит}$) фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор при повышении содержания алюминия в ИМС. Таким образом, можно сделать вывод, что величина $T_{крит}$ для исследованных систем $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y-H_2$ с наибольшим содержанием алюминия близка к 295 К.

На рис. 11 приведены зависимости равновесных давлений десорбции водорода на плато от содержания алюминия в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y-H_2$. Кружками на рисунке обозначена зависимость для систем $ZrFe_{2-y}Al_y-H_2$ по данным работы [5]. В этот ряд результатов добавлена точка, отвечающая равновесному давлению десорбции водорода на плато в системе $ZrFe_2-H_2$ (табл. 1). Как видно, она практически укладывается в линейную зависимость, полученную авторами [5]. Угловой коэффициент указанной прямой

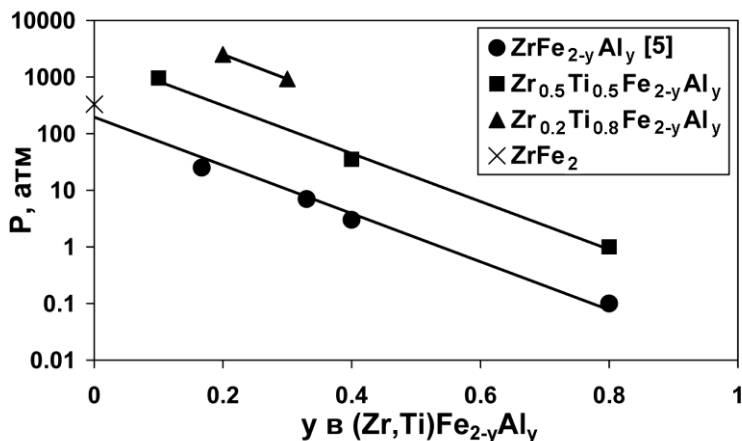


Рис. 11. Зависимости равновесных давлений десорбции водорода на плато при 295 К в системах $ZrFe_{2-y}Al_y-H_2$ [5], $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Fe_{2-y}Al_y-H_2$ и $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{2-y}Al_y-H_2$ от состава ИМС.

соответствующая давлению в системе $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.7}Al_{0.3}-H_2$, и точка, относящаяся к $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.8}Al_{0.2}-H_2$, полученная путем экстраполяции прямой с учетом параллельности первым двум линейным зависимостям (треугольники). Как видно, оценочное равновесное давление десорбции водорода на плато при 295 К в системе $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.8}Al_{0.2}-H_2$ равно 2500 атм, что, как было показано на практике, не дает возможности получить гидрид в условиях давлений до 3000 атм, по-видимому, из-за высокой величины давления водорода, необходимого для начала реакции гидрирования.

Таблица 6. Водородсорбционные свойства ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	H/ИМС / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ К·моль H_2
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}Fe_{1.83}Al_{0.17}$	<100	180/150	170/160	0.06	2.9 ₁₁₀₀ /1.50	20.4±0.8	112±5
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Fe_{1.9}Al_{0.1}$	1700	1200/900	1100/960	0.14	2.7 ₂₆₀₀ /1.50	16.0±0.5	117±4
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Fe_{1.6}Al_{0.4}$	<50	36/35	36/35	0.03	2.0 ₁₆₇₀ /1.20	23.3±0.5	108±4
$Zr_{0.5}Ti_{0.5}Fe_{1.2}Al_{0.8}$	<50	-/1	-/1	-	1.5 ₈₂₀ /0.95	32.5±0.7	110±5
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.7}Al_{0.3}$	1200	970/850	960/920	0.04	2.0 ₂₄₀₀ /1.25	16.8±0.5	118±4

Системы $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z-H_2$

Кроме замены железа на алюминий, для уменьшения давлений абсорбции и десорбции водорода в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_2-H_2$ с высоким содержанием титана, можно провести замещение железа в данных ИМС небольшим количеством ванадия, т.к. это эффективно понижающий давления абсорбции и десорбции водорода металл (табл. 2). Как было показано, введение никеля также понижает величины давлений (табл. 3). Кроме всего прочего, оба металла как минимум не уменьшают водородную емкость ИМС, а при больших концентрациях даже увеличивают ее. Таким образом, были исследованы водородсорбционные свойства псевдобинарных ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z$ ($x = 0.2 - 0.9$; $y = 0.2 - 0.6$; $z = 0.0 - 0.8$).

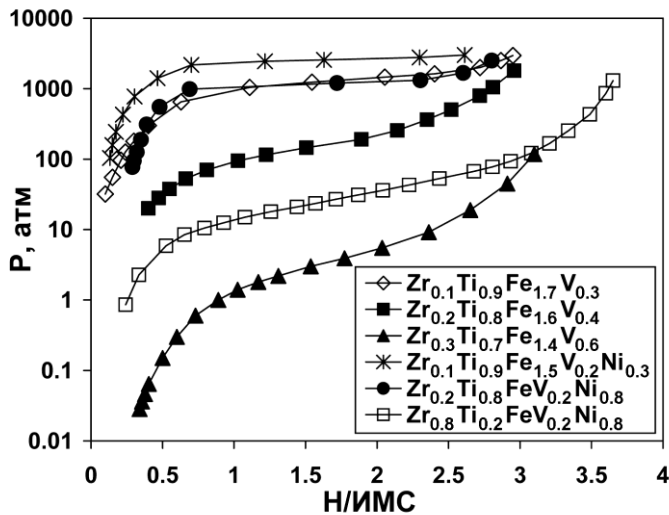


Рис. 12. Изотермы десорбции водорода при 295 К в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z-H_2$.

водорода (табл. 7). При этом величина энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор относительно мала. В системе $Zr_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{1.5}V_{0.2}Ni_{0.3}-H_2$ давления абсорбции и десорбции водорода при 295 К наибольшие по сравнению с давлениями во всех остальных исследованных в настоящей работе системах ИМС- H_2 . К тому же, $Zr_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{1.5}V_{0.2}Ni_{0.3}$ начинает взаимодействовать с водородом при 295 К только при достижении давления 2700 атм, а величина энтальпии фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор крайне низка ($\Delta H = 12.1$ кДж/моль H_2).

Высокой концентрации титана и железа в ИМС соответствует также и низкая водородная емкость образцов (табл. 7), в то время как большое содержание циркония, наоборот, благоприятно сказывается на емкости интерметаллидов, а $Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeV_{0.2}Ni_{0.8}$ образует гидрид с одним из самых больших содержаний водорода среди всех исследованных гидридов ИМС на основе титана и циркония (3.7 Н/ИМС). Стоит также отметить, что $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$ с такой же концентрацией никеля имеет то же значение водородной емкости (табл. 3).

Наличие в ИМС ванадия значительно понижает давление первоначального взаимодействия образцов с водородом, а увеличение его концентрации приводит к тому, что интерметаллиды начинают взаимодействовать с водородом при малых давлениях (табл. 7).

При одновременном замещении железа в ИМС ванадием и никелем трудно выделить влияние никеля на водородсорбционные свойства образцов. Однако, по-видимому, никель понижает давления абсорбции и десорбции водорода, также как и в системах $ZrFe_{2-x}Ni_x-H_2$, хотя он и имеет атомный радиус немного меньший, чем у железа. Вероятно, это связано с большей каталитической и гидридообразующей способностью никеля по сравнению с железом, и, несмотря на уменьшение объема элементарных ячеек, образцы, содержащие никель, легче взаимодействуют с водородом.

При высоких концентрациях циркония в интерметаллидах наблюдается увеличение гистерезиса давлений (табл. 7): среди систем $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z-H_2$

Все синтезированные ИМС абсорбируют водород (табл. 7), за исключением $Zr_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{1.8}V_{0.2}$, который при 295 К не реагирует с водородом при давлении до 3000 атм. Изотермы десорбции водорода в системах ИМС- H_2 приведены на рис. 12.

При больших концентрациях титана и железа в системах $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z-H_2$ наблюдаются высокие величины давления, необходимого для начала реакции ИМС с водородом, а также давлений абсорбции и десорбции

наибольшие величины гистерезиса характерны для $Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.4}V_{0.6}-H_2$ и $Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeV_{0.2}Ni_{0.8}-H_2$ с большим содержанием циркония.

Таблица 7. Водородсорбционные свойства ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}V_yNi_z$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	H/ИМС / масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ К·моль H_2
$Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.4}V_{0.6}$	<10	5/3	4/3	0.29	3.1 ₁₂₀ /1.83	29.1±0.6	108±4
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.6}V_{0.4}$	200	150/135	145/140	0.04	3.0 ₁₈₀₀ /1.79	19.3±0.6	107±4
$Zr_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{1.7}V_{0.3}$	1200	1360/1220	1320/1300	0.02	3.0 ₂₉₅₀ /1.80	14.5±0.7	116±5
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeV_{0.2}Ni_{0.8}$	<10	40/30	35/30	0.15	3.7 ₁₃₀₀ /1.86	23.2±0.5	106±4
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}FeV_{0.2}Ni_{0.8}$	500	1310/1150	1280/1210	0.06	2.8 ₂₅₀₀ /1.64	15.1±0.7	117±5
$Zr_{0.1}Ti_{0.9}Fe_{1.5}V_{0.2}Ni_{0.3}$	2700	2750/2330	2650/2530	0.05	2.6 ₃₀₀₀ /1.58	12.1±0.7	120±5

Системы $TiFe_{2-x-y}Cr_xV_y-H_2$

Как уже отмечалось, для системы $TiFe_2-H_2$, по-видимому, характерно очень высокое давление десорбции водорода (табл. 5). Однако представляется важным осуществить взаимодействие с водородом интерметаллидов, по составу как можно более близких к $TiFe_2$. С этой целью были исследованы водородсорбционные свойства псевдобинарных ИМС $TiFe_{2-x-y}Cr_xV_y$ ($x = 0.0 - 1.0$; $y = 0.0 - 0.6$). Ванадий и хром были выбраны в качестве металлов, эффективно понижающих давления абсорбции и десорбции водорода в системах водород-интерметаллид на основе циркония и титана (табл. 2, 7). Несмотря на это, $TiFe_{1.2}Cr_{0.8}$ и $TiFe_{1.8}V_{0.2}$ не взаимодействуют с водородом при 295 К и давлении до 3000 атм. В то же время $TiFeCr$ и $TiFe_{1.4}V_{0.6}$ начинают реагировать с водородом при давлениях 2000 и 250 атм соответственно. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системах ИМС- H_2 представлены на рис. 13.

Замещение железа в $TiFe_2$ ванадием резко снижает давления абсорбции и десорбции водорода в системах ИМС- H_2 . При этом также значительно понижается и давление, необходимое для начала реакции гидрирования.

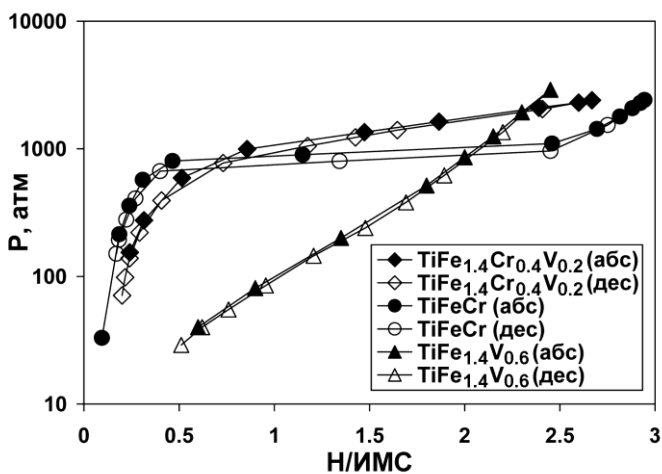


Рис. 13. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 295 К в системах $TiFe_{2-x-y}Cr_xV_y-H_2$.

Частичная замена железа в $TiFe_2$ на хром приводит к такому же, но менее выраженному результату. Сравнение водородсорбционных свойств $TiFeCr$ и $TiFe_{1.4}V_{0.6}$ показывает, что даже пятидесятипроцентное замещение железа хромом не приводит к такому сильному понижению давлений абсорбции и десорбции водорода, как в случае тридцатипроцентного замещения железа в $TiFe_2$ ванадием (табл. 5, 8).

В обоих случаях наблюдается увеличение энтальпии фазового

перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор по сравнению с расчетной величиной для системы $\text{TiFe}_2\text{-H}_2$, но в случае замещения ванадием, что логично, значение ΔH больше (табл. 5, 8). Такое изменение водородсорбционных свойств ИМС аналогично случаю замещения железа этими металлами в ZrFe_2 (табл. 2). Это объясняется большими размерами атомов ванадия и хрома по сравнению с атомами железа и большей их гидридообразующей способностью.

Как видно, замещение железа в TiFe_2 ванадием приводит к увеличению областей α - и β -растворов водорода в ИМС и гидриде соответственно по сравнению с замещением хромом (рис. 13). Протяженность плато фазового перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор при этом уменьшается, а его наклон резко увеличивается. Аналогичное поведение обнаружено и в системах $\text{ZrFe}_{1.8}\text{V}_{0.2}\text{-H}_2$ и $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{2-y}\text{V}_y\text{-H}_2$ (табл. 2, 7, рис. 3, 12). Данные результаты могут свидетельствовать о понижении $T_{\text{крит}}$ перехода β -гидрид \rightarrow α -раствор в системах ИМС- H_2 на основе титана и циркония при замещении железа ванадием, как это происходит при замещении алюминием (рис. 10) [5]. В случае замещения хромом такое поведение не обнаружено.

В системе TiFeCr-H_2 при высоком давлении водорода (до 3000 атм) не обнаружено образования гидрида со структурой флюорита (в отличие от системы $\text{TiCr}_{1.8}\text{-H}_2$), что подтверждает результаты, полученные при давлении 2000 атм в работе [6], где уже пятипроцентное замещение хрома в $\text{TiCr}_{1.8}$ железом приводило к подавлению образования разупорядоченной флюоритной гидридной фазы.

Таблица 8. Водородсорбционные свойства ИМС $\text{TiFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{V}_y$.

ИМС	P_0 , атм	P_1 абс/дес, атм	P_e абс/дес, атм	$\ln(P_e \text{ абс}/P_e \text{ дес})$	$H/\text{ИМС} /$ масс.% H_2	ΔH , кДж/моль H_2	ΔS , Дж/ К·моль H_2
TiFeCr	2000	1320/760	970/840	0.14	2.9 ₂₄₀₀ /1.87	17.2±0.5	119±4
$\text{TiFe}_{1.4}\text{V}_{0.6}$	250	270/240	260/250	0.04	2.5 ₂₉₀₀ /1.59	21.5±0.5	121±4
$\text{TiFe}_{1.4}\text{Cr}_{0.4}\text{V}_{0.2}$	2000	1525/1260	1365/1300	0.05	2.7 ₂₄₀₀ /1.68	14.0±0.6	114±4

Структура дейтеридов $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{D}_{3.4}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{D}_{3.6}$

Для определения структур дейтеридов $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{D}_{3.4}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{D}_{3.6}$ было проведено нейтронографическое исследование. Результаты предварительного рентгенографического анализа $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{H}_{3.5}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{H}_{3.7}$ показали, что при образовании гидридов металлическая решетка исходных ИМС расширяется изотропно, без изменения структурного типа (C15, пр.гр. $Fd\bar{3}m$). Согласно литературным данным [4], в кубической фазе Лавеса ZrFe_2 дейтерий занимает позиции 96g с тетраэдрическим окружением [Zr_2Fe_2]. В результате анализа структур полученных дейтеридов было установлено, что в случае псевдобинарных ИМС $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}$ дейтерием заполняются пустоты только такого типа (табл. 9). Уточнение структур $\text{ZrFe}_{1.8}\text{Ni}_{0.2}\text{D}_{3.4}$ и $\text{ZrFe}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{D}_{3.6}$ по нейтронографическим данным не выявило упорядоченного расположения как атомов дейтерия, так и атомов железа и никеля в кристаллической решетке дейтеридов. При обработке нейтронограмм также было установлено, что, помимо ядерной составляющей, в интенсивностях

рефлексов дейтеридов при 78 К имеется дополнительный вклад, обусловленный магнитной структурой и наиболее существенный на малых углах.

Рассчитанный состав дейтеридов (табл. 9) хорошо согласуется с содержанием водорода в гидридах, измеренным *in situ* на установке высокого давления (табл. 3), и не превышает величину ошибки определения содержания водорода в гидридных фазах в данной работе.

Ввиду того что периоды решеток дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ практически одинаковы, то и расстояния между металлическими атомами в структурах равны. Позиции дейтерия слегка смещены от положения центра тетраэдрической пустоты (0.3125, 0.3125, 0.125) преимущественно по оси *z*. Межатомные расстояния Zr1-D, Zr2-D и Fe,Ni-D в структуре обоих дейтеридов также практически не отличаются (табл. 10) и сравнимы с аналогичными расстояниями в ранее исследованных дейтеридах ZrD_2 (Zr-D 2.08 Å), $ZrCr_2D_{3.5}$ (Zr-D 2.06-2.07 Å), $YFe_2D_{2.6}$ (Fe-D 1.79 Å) и $LaNi_5D_6$ (Ni-D 1.55-1.67 Å).

Таблица 9.

Структурные параметры $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ ($a = 7.595(2)$ Å) и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ ($a = 7.603(1)$ Å).

Дейтерид	Атомы	Тип позиций	Заселенность	Координаты атомов		
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$	Zr	8 <i>a</i>	0.99(1)	0.125	0.125	0.125
	Fe	16 <i>d</i>	0.91(2)	0.5	0.5	0.5
	Ni	16 <i>d</i>	0.10(2)	0.5	0.5	0.5
	D	96 <i>g</i>	0.28(2)	0.314(2)	0.314(2)	0.131(3)
	$R_p=7.3\%$, $R_{wp}=9.4\%$, $R_B=4.9\%$, $R_M=6.9\%$, D/ИМС=3.38					
$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$	Zr	8 <i>a</i>	0.99(1)	0.125	0.125	0.125
	Fe	16 <i>d</i>	0.61(2)	0.5	0.5	0.5
	Ni	16 <i>d</i>	0.40(1)	0.5	0.5	0.5
	D	96 <i>g</i>	0.30(2)	0.314(1)	0.314(1)	0.132(2)
	$R_p=5.1\%$, $R_{wp}=6.6\%$, $R_B=3.8\%$, $R_M=6.4\%$, D/ИМС=3.62					

Таблица 10. Межатомные расстояния в $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$.

Атомы	<i>d</i> , Å	
	$ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$	$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$
Zr1-Zr2	3.29	3.29
Zr1,2-Fe,Ni	3.15	3.15
Fe,Ni-Fe,Ni	2.69	2.69
Zr1-D	2.03	2.03
Zr2-D	2.05	2.06
Fe,Ni-D	1.75	1.74

Каждая позиция 96*g* в структуре $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ имеет три соседние на расстояниях 1.21, 1.21 и 1.31 Å, а в структуре $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ - 1.22, 1.22 и 1.31 Å. Очевидно, что в случае заполнения атомом дейтерия центральной пустоты внедрение дейтерия в три соседние будет заблокировано. Таким образом, рассчитанные минимальные межатомные расстояния D-D

в структурах $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ составляют 1.97 и 1.96 Å соответственно.

Мёссбауэровское исследование $ZrFe_{2-x}Ni_x$ и их гидридов

С целью исследования влияния водорода на сверхтонкие магнитные взаимодействия в $ZrFe_{2-x}Ni_x$ было проведено мёссбауэровское исследование ИМС и их гидридов с высоким давлением диссоциации. Примеры мёссбауэровских спектров представлены на рис. 14 а-г.

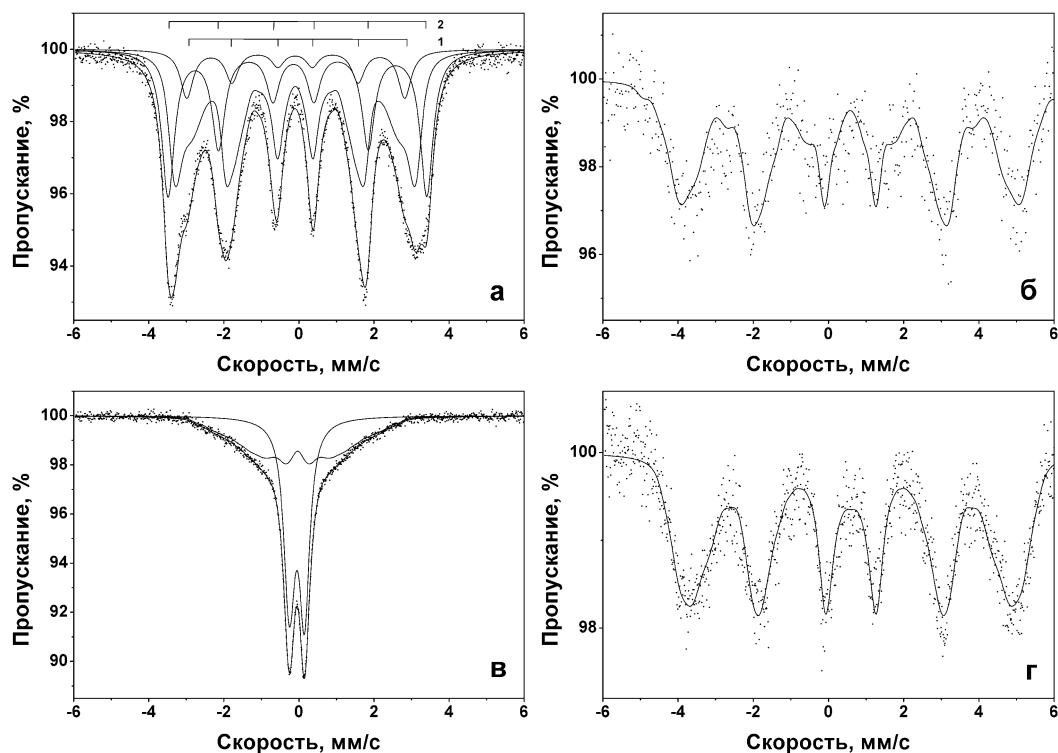


Рис. 14. Измеренные при 78 К мёссбауэровские спектры $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}$ (а), $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$ (в) и их гидридов: (б) и (г) соответственно.

Абсорбция водорода приводит к резкому увеличению химического сдвига более чем на 0.60 мм/с для всех гидридов относительно исходных ИМС. При 78 К величина химического сдвига для гидридов в среднем равна 0.58 мм/с и в пределах ошибки не зависит от содержания никеля в образцах. Резкое увеличение химического сдвига можно объяснить сложением двух факторов: 1) увеличение объема элементарной ячейки ИМС при гидрировании, как это показали структурные исследования; 2) дополнительное уменьшение плотности 4s-электронов атомов железа при поглощении водорода интерметаллидом, ввиду частичного переноса 4s-электронов от атомов железа в образующуюся низколежащую по энергии Fe-H зону. Такое увеличение химического сдвига также может свидетельствовать об относительном изменении типа связи в гидридах в сравнении с ИМС и появлении некоторой доли ионной связи в данных гидридах.

Среднее сверхтонкое магнитное поле на ядрах железа во всех исследованных гидридных фазах увеличивается относительно исходных ИМС $ZrFe_{2-x}Ni_x$. При этом величина поля (270 кЭ) при 78 К примерно одинакова

во всех гидридах, что может свидетельствовать об их близости к магнитному насыщению при этой температуре.

Перспективные ИМС для аккумуляирования и компримирования водорода

Обсуждая практическую сторону работы, следует отметить, что в результате исследования взаимодействия водорода с ИМС $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$ (где $R = Y, Dy$; $B = Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$; $x = 0.0 - 1.0$; $y = 0.0, 0.1$; $z = 0.0 - 0.5$; $\alpha = 1.9 - 2.5$) в настоящей работе можно выделить несколько интерметаллидов, которые, благодаря своим водородсорбционным свойствам, могут быть перспективны для практического применения в качестве рабочего материала в металлгидридных аккумуляторах и компрессорах высокого давления до 800 атм [1, 2], в которых для повышения или понижения давления водорода достаточно использования низкопотенциального тепла. Такие системы ИМС- H_2 должны обладать высокой водородной емкостью (в масс.% H_2), а также относительно высокими величинами давлений десорбции водорода даже при низких температурах (менее 273 К) и в то же время относительно низкими величинами давлений абсорбции водорода для возможности зарядки аккумулятора при температурах, близких к 295 К.

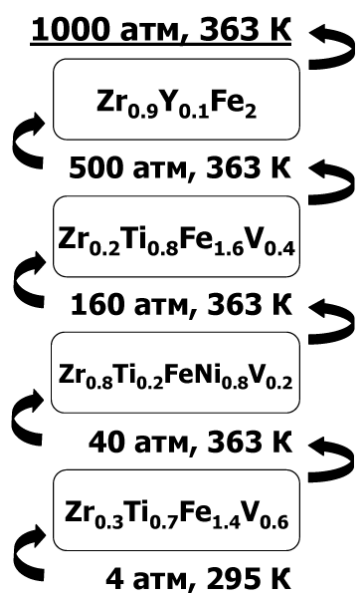


Рис. 15. Возможная схема стадий металлгидридного термокомпрессора для создания высокого давления водорода.

Учитывая вышеизложенные требования, в качестве перспективных материалов можно рассматривать следующие ИМС: $ZrFe_x$ ($x = 1.9, 2.0$), $Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$, $ZrFe_{2-x}Ni_x$ ($x = 0.6, 0.8$), $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.6}V_{0.4}$, $Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.4}V_{0.6}$, $Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeNi_{0.8}V_{0.2}$ (табл. 11).

На рис. 15 предложена возможная схема стадий металлгидридного термокомпрессора для создания высокого давления водорода, где в качестве рабочих материалов могут найти применение ИМС, впервые исследованные в настоящей работе.

Таблица 11. Перспективные ИМС для аккумуляирования и компримирования водорода.

ИМС	Р абс, атм (295 К)	Р дес, атм (363 К)	Р дес, атм (253 К)	Содержание водорода в гидриде, масс.% H_2
$Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.4}V_{0.6}$	4	40	0.4	1.83
$Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeNi_{0.8}V_{0.2}$	35	160	6	1.86
$Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.6}V_{0.4}$	145	500	40	1.79
$ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}$	435	520	30	1.80
$ZrFe_{1.4}Ni_{0.6}$	350	530	30	1.77
$ZrFe_{1.9}$	635	930	65	1.80
$Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$	390	970	70	1.74
$ZrFe_2$	700	1150	95	1.74

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследовано взаимодействие водорода с ИМС $Zr_{1-x-y}Ti_xR_y(Fe_{1-z}B_z)_\alpha$ (где $R = Y, Dy$; $B = Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Mo$; $x = 0.0 - 1.0$; $y = 0.0, 0.1$; $z = 0.0 - 0.5$; $\alpha = 1.9 - 2.5$) со структурой фаз Лавеса. Установлены зависимости содержания водорода и стабильности образующихся гидридов от состава исходных интерметаллидов. Для всех исследованных образцов рассчитаны величины энтальпии и энтропии диссоциации гидридов. Содержание водорода в гидридах изменяется в интервале 1.0 – 1.9 масс.% H_2 .
2. Исследование $ZrFe_x$ показало, что с увеличением содержания железа водородная емкость уменьшается от 1.80 ($x = 1.9$) до 1.60 ($x = 2.5$) масс.% H_2 , а величины давлений абсорбции и десорбции водорода при этом возрастают. Замещение 10% железа в $ZrFe_2$ кобальтом повышает давления абсорбции и десорбции водорода. Обратный эффект достигается при замещении железа такими металлами как ванадий, хром, марганец, никель, медь, молибден.
3. Впервые показано, что легирование $ZrFe_2$ иттрием и диспрозием оказывает каталитическое действие на его водородсорбционные свойства: сплавы состава $Zr_{0.9}R_{0.1}Fe_2$ реагируют с водородом при значительно более низком давлении без индукционного периода.
4. Установлено, что при увеличении содержания алюминия и титана в $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y}Al_y$ водородная емкость ИМС значительно уменьшается. Увеличение содержания титана приводит к увеличению давлений абсорбции и десорбции водорода, а при увеличении содержания алюминия давления абсорбции и десорбции водорода резко уменьшаются. Гистерезис давлений снижается при увеличении концентрации как титана, так и алюминия.
5. Исследование водородсорбционных свойств ИМС $Zr_{1-x}Ti_xFe_{2-y-z}V_yNi_z$ и $TiFe_{2-x-y}Cr_xV_y$ показало, что увеличение содержания титана и железа в них приводит к значительному уменьшению водородной емкости интерметаллидов. Давления абсорбции и десорбции водорода при этом резко возрастают.
6. Впервые методом порошковой нейтронной дифракции определена структура дейтеридов $ZrFe_{1.8}Ni_{0.2}D_{3.4}$ и $ZrFe_{1.2}Ni_{0.8}D_{3.6}$ с высоким давлением диссоциации. Установлено, что образование дейтеридов происходит без изменения кристаллической структуры исходных ИМС, а атомы дейтерия занимают только позиции 96g в структуре кубической фазы Лавеса C15.
7. Мёссбауэровское исследование гидридов $ZrFe_{2-x}Ni_x$ показало, что абсорбция водорода приводит к резкому увеличению химического сдвига более чем на 0.60 мм/с относительно сдвига для интерметаллидов, при этом также увеличиваются сверхтонкие магнитные поля на ядрах железа и температура ферромагнитного упорядочения.
8. ИМС $ZrFe_x$ ($x = 1.9, 2.0$), $Zr_{0.9}Y_{0.1}Fe_2$, $ZrFe_{2-x}Ni_x$ ($x = 0.6, 0.8$), $Zr_{0.2}Ti_{0.8}Fe_{1.6}V_{0.4}$, $Zr_{0.3}Ti_{0.7}Fe_{1.4}V_{0.6}$, $Zr_{0.8}Ti_{0.2}FeNi_{0.8}V_{0.2}$, гидриды которых характеризуются высокими величинами давлений диссоциации даже при низких температурах, могут быть использованы в металлогидридных аккумуляторах и компрессорах с рабочим давлением до 800 атм, где изменение давления водорода достигается с применением низкопотенциального тепла.

Список цитируемой литературы

- [1] Felderhoff M., Weidenthaler C., von Helmolt R., Eberle U. Hydrogen storage: the remaining scientific and technological challenges. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 2643 – 2653.
- [2] Katsuhiko H. Challenge of hydrogen fuel cell vehicle and hydrogen storage technologies toward the sustainable society. // Toyota Motor Corporation. StorHy. 4 June 2008.
- [3] Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 3571 – 3585.
- [4] 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 Compd. 2003. V. 356 – 357. P. 69 – 72.
- [5] Bereznitsky 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 Compd. 2003. V. 351. P. 180 – 183.
- [6] Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Verbetsky V.N. Effect of substitution on F.C.C. and B.C.C. hydride phase transformation in the $TiCr_2-H_2$ system. // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V. 24. P. 149 – 152.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

- 1) Zotov T.A., Sivov R.B., Mitrokhin S.V., Movlaev E.A., Verbetsky V.N. Hydrogen absorption properties $ZrFe_2$ and $ZrCo_2$ based alloys. // Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. 2008. P. 699 – 704.
- 2) Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Влияние легирования Y, Gd и Dy на водородсорбционные характеристики ИМС $ZrFe_2$. // Сборник докладов Четвертой международной Школы молодых ученых и специалистов "Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами". Саров. 2009. С. 201 – 208.
- 3) Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Хранение водорода при высоком давлении. // Материалы VI Всероссийской научной молодежной Школы "Возобновляемые источники энергии". М.: Университетская книга. 2008. Ч. 2. С. 63 – 68.
- 4) Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Водородсорбционные свойства сплавов $(Zr-Ti)(Fe-Al)_2$. // Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике. М.: Издательский дом МЭИ. 2009. С. 286-289.
- 5) Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Взаимодействие $ZrFe_2$, легированного Ti и Al, с водородом. // Неорганические Материалы. 2010. Т. 46. № 4. С. 429 – 434.
- 6) Сивов Р.Б., Зотов Т.А., Вербецкий В.Н. Новые сплавы-накопители водорода на основе $ZrFe_2$ с высоким давлением диссоциации гидридов. // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 5 (85). С. 13 – 20.
- 7) Sivov R.B., Zotov T.A., Verbetsky V.N. Hydrogen sorption properties of $ZrFe_x$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$) alloys. // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 1355 – 1358.

- 8) Sivov R.B., Zotov T.A., Verbetsky V.N., Filimonov D.S., Pokholok K.V. Synthesis, properties and Mössbauer study of $ZrFe_{2-x}Ni_x$ hydrides ($x = 0.2 - 0.8$). // J. Alloys Compd. (2011). doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.013.
- 9) Zotov T.A., Sivov R.B., Movlaev E.A., Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N. IMC hydrides with high hydrogen dissociation pressure. // J. Alloys Compd. (2011). doi:10.1016/j.jallcom.2011.01.198.
- 10) Заявка на изобретение № 2008148031. Вербецкий В.Н., Митрохин С.В., Мовлаев Э.А., Зотов Т.А., Сивов Р.Б. Сплавы для аккумулирования водорода и гидриды на их основе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Вербецкому В.Н. и благодарит к.х.н. Зотова Т.А. за плодотворное обсуждение полученных результатов.

Диссертант особо благодарит к.х.н. Похолка К.В. и к.х.н. Филимонова Д.С. (мёссбауэровская спектроскопия), профессора Соменкова В.А. и нач. отдела Глазкова В.П. (нейтронографические исследования) за помощь в проведении исследований и интерпретации результатов.

Автор выражает признательность коллективу Лаборатории энергоемких и каталитически активных веществ Кафедры химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова за поддержку, совместную работу и полезное обсуждение полученных результатов.