

Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическими методами

И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев

Институт химии твердого тела и переработки минерального сырья

Сибирского отделения Российской академии наук

630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, факс (383)232–2847

TOSOH SMD

3515 Grove City Road, Grove City, OH 43123, USA, Fax 1(614)875–0031

Обобщены данные по гидрированию механических сплавов и интерметаллидов, образующихся в процессе механического сплавления и механической обработки. Показано, что механохимические методы позволяют решить ряд проблем, возникающих при гидрировании металлов и сплавов, синтезировать новые гидриды и нанокмпозиционные материалы. Обсужден механизм гидрирования механических сплавов.

Библиография — 98 ссылок.

Оглавление

I. Введение	75
II. Магниево-титановые системы	76
III. Гидрирование FeTi и LaNi ₅ , прошедших механическую обработку	82
IV. Образование гидридов непосредственно в процессе механической обработки	83
V. Заключение	84

I. Введение

Разнообразие практических задач, связанных с аккумуляцией водорода и использованием гидридов металлов и интерметаллических соединений (ИМС) в различных технологиях, способствует развитию исследовательских работ, направленных на поиск новых металлородородных систем с определенными структурными, кинетическими и термодинамическими характеристиками.

Работы такого плана заключаются в использовании сплавов и твердых растворов на основе известных гидридообразующих металлов и ИМС, а также композиционных материалов из гидридообразующих компонентов с инертными по отношению к водороду связками.¹ Наиболее перспективными с точки зрения хранения водорода считаются LaNi₅, TiFe, магний и его сплавы.^{2,3} Традиционные способы получения таких материалов — сплавление и методы порошковой металлургии. При этом одной из существенных проблем является проблема активации образцов, обычно покры-

тых слоем оксидов и гидроксидов, которые препятствуют хемосорбции водорода на поверхности, что приводит к длительным индукционным периодам и низкой скорости реакции при первом гидрировании. Для достижения наибольшей скорости реакции необходимо проведение нескольких циклов гидрирования и дегидрирования (циклирования), в результате которых происходит диспергирование сплава и формирование его микроструктуры, играющей существенную роль при дальнейшем циклировании и в значительной степени влияющей на скорость реакции и количество поглощенного водорода.

Кроме того, традиционные методы получения сплавов в основном ограничены кругом термодинамически устойчивых соединений и твердых растворов.

Механохимические методы (механическое сплавление, механическое воздействие т. д.) обработки порошков металлов осуществляются в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Главным результатом такой обработки является пластическая деформация материала в условиях, фиксирующих его метастабильное состояние. С помощью этих методов можно синтезировать метастабильные фазы: аморфные фазы,⁴ пересыщенные твердые растворы, нестехиометрические интерметаллические соединения,⁵ квазикристаллы^{6,7} и композиты с различной микроструктурой и разным составом, включая не взаимодействующие между собой компоненты.⁸ Такие фазы часто обладают необычными физико-химическими свойствами и повышенной реакционной способностью,^{8,9} и, как показано в настоящем обзоре, механическое сплавление может быть перспективным методом для получения материалов, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к водороду.

Констанчук И.Г. Кандидат химических наук, научный сотрудник ИХТТИМС СО РАН. Телефон: (383)232–9600.

Иванов Е.Ю. Доктор химических наук, сотрудник TOSOH SMD, USA. Тел: (1-614)875–7912, факс: (1-614)875–0031.

Болдырев В.В. Академик, директор ИХТТИМС СО РАН. Телефон: (383)232–1550.

Область научных интересов авторов: химия твердого тела, механохимия, гидрирование металлов и сплавов.

Дата поступления 10 марта 1997 г.

II. Магниево-водородные системы

1. Проблемы, возникающие при гидрировании магния и его сплавов

Магний и его сплавы являются перспективными материалами для аккумулирования водорода. По стехиометрии содержание водорода в гидриде магния составляет 7.6 мас.% (табл. 1), что превышает его содержание в других известных гидридах, а также в газовых баллонах.^{10, 11} Однако относительно высокая термическая стабильность гидрида магния (равновесное давление водорода 0.1 МПа достигается при температуре ~ 560 К), недостаточные высокие скорости гидрирования магния и дегидрирования MgH_2 , длительный процесс активации, а также неполное превращение магния в гидрид (что снижает содержание водорода до 5 мас.%), обусловили появление ряда исследований, направленных на поиск возможностей улучшения указанных характеристик.

К настоящему времени установлено, что образование гидрида магния связано с процессами зародышеобразования и роста зародышей MgH_2 . Для большинства систем металл-водород характерно образование на первой стадии взаимодействия водорода с металлом твердого раствора водорода в металле, в котором кристаллизуются зародыши гидридной фазы.¹² Для магния образование твердых растворов водорода не столь характерно, вернее, концентрации таких растворов невелики.^{13–15} Зародыши гидрида появляются на поверхности частиц магния, и после их перекрывания скорость реакции контролируется диффузионными процессами. Происходит «диффузионное торможение», вследствие чего полного превращения магния в гидрид магния не происходит. Обычно в первом цикле гидрирования степень превращения не превышает 0.9, а в последующих — 0.6–0.7.^{16–18}

Кинетические характеристики процессов гидрирования магния в первом цикле и в последующих существенно отличаются. Поверхностный слой оксида магния, всегда присутствующий перед первым гидрированием на исходных частицах металла, препятствует образованию зародышей гидрида магния, так как диссоциативной адсорбции водорода на нем не происходит.¹⁹ Поэтому скорость гидрирования магния в первом цикле определяется процессами разрушения оксидной пленки и возникновением металлической поверхности, способной хемосорбировать водород.^{19–21} В работе²² предложена модель первого цикла гидрирования магния, учитывающая динамику разрушения оксидной пленки и кинетику роста зародышей.

Во время активации циклированием происходит отслаивание оксидной пленки и начальная скорость реакции определяется процессом диссоциативной хемосорбции водорода на чистой поверхности металла, а рост зародышей происходит за счет поверхностной диффузии в слое хемосорбированного водорода.²³ Увеличение числа зародышей при

увеличении ΔP (разности между давлением водорода в реакторе и равновесным давлением водорода для гидрида магния при заданной температуре), которое является движущей силой реакции, или введение катализаторов ускоряет начальный этап гидрирования, приводит к более быстрому формированию сплошного слоя гидрида и выходу на диффузионный режим при меньших степенях превращения.²⁴ В экспериментах по движению метки Киркендалла было показано, что диффундирующими частицами являются атомы или ионы водорода.²⁵

Скорость процесса разложения гидрида магния определяется динамикой образования и роста зародышей металлического магния.²³ Лимитирующей стадией реакции является десорбция водорода с поверхности твердого продукта реакции — металлического магния, в связи с этим большую роль играет величина поверхности раздела Mg/MgH_2 .

Таким образом, скорость гидрирования магния на начальной стадии и скорость разложения гидрида магния определяются процессами адсорбции (или десорбции) водорода на поверхности металла (при первом гидрировании — образованием металлической поверхности), скоростями образования и роста зародышей продукта реакции, а после создания сплошного слоя MgH_2 при гидрировании — скоростью диффузии водорода через гидрид. Следовательно, изменений кинетического режима реакций гидрирования и дегидрирования можно добиться, регулируя эти стадии.

Большинство работ, посвященных улучшению кинетических и термодинамических характеристик магния при взаимодействии с водородом, основаны на использовании его сплавов с другими металлами. Правда, следует отметить, что в случае магния выбор таких металлов ограничен, так как энтальпия смешения магния со многими элементами периодической системы имеет положительное значение.

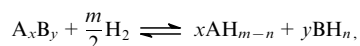
К настоящему времени известны только два интерметаллида магния, обратимо поглощающих водород, — Mg_2Ni и $Mg_{51}Zn_{20}$; им соответствуют гидриды — Mg_2NiH_4 (см.²⁶) и $Mg_{51}Zn_{20}H_y$ ($y = 90–95$).²⁷ Перспективным для аккумулирования водорода считается гидрид Mg_2NiH_4 , так как он взаимодействует с водородом с высокой скоростью при температурах 473–573 К и $P_{H_2} \approx 0.5–1.0$ МПа,²⁸ хотя он проигрывает магнию по водородной емкости (см. табл. 1). В условиях, обеспечивающих быстрый отвод тепла, и при достаточно высоких давлениях водорода на начальной стадии гидрирования Mg_2Ni лимитирующим является процесс хемосорбции водорода на поверхности ИМС с эффективной энергией активации 14.0 ± 0.8 кДж·моль⁻¹.²⁹ Однако из-за высокой скорости реакций гидрирования и дегидрирования процессы тепло- и массопереноса играют значительную роль и могут стать лимитирующими, особенно при использовании данного ИМС в технологических масштабах. Проблемы тепло- и массопереноса пытаются решить созданием композиционных материалов, включающих инертные металлические наполнители,³⁰ но это еще больше снижает водородную емкость аккумулятора.

Таблица 1. Характеристики систем хранения водорода.^{10, 11}

Способ хранения	Содержание водорода,		Плотность гидрида, г·см ⁻³	Запасенная энергия,		Скорость гидрирования
	мас. %	10 ²² ат·см ⁻³		кДж·г ⁻¹	кДж·см ⁻³	
H ₂ , газ, 20 МПа, 300 К	1.2 ^a	0.9	—	142.7	2.13	—
H ₂ , жидкий	≤ 12 ^a	4.2	—	142.7	9.96	—
LaNi ₅ H ₆	1.4	5.5	6.2	2.0	13.04	Высокая
TiFeH ₂	1.9	6.3	5.5	2.7	14.93	»
MgH ₂	7.6	6.6	1.5	10.8	15.64	Низкая
MgNiH ₄	3.6	5.8	2.7	5.1	13.75	Высокая
Бензин	—	—	—	48	38	—

^a С учетом массы системы хранения

При взаимодействии с водородом ИМС магния и ряда элементов, таких как редкоземельные металлы, Cu, Al, Ca, происходит распад интерметаллида с образованием смеси двух гидридов или гидрида и металла (или другого ИМС). Этот процесс получил название гидрогенолиза,^{31,32} в общем случае он может быть представлен уравнением



где А, В — элементы, составляющие ИМС; $n = 0$, если второй элемент не образует гидрида.

Гидрогенолиз может быть обратимым, как в случае Mg_2Cu ,³³ и необратимым, как в большинстве ИМС магния с редкоземельными металлами и Al.^{11,32,34–40} Обратимость процесса определяется соотношением теплот образования бинарного гидрида и исходного ИМС. Механизм гидрогенолиза детально не исследован. Полного разделения образовавшихся в результате гидрогенолиза гидридов или гидрида и металла (ИМС) не происходит. Такой материал представляет собой частицы с развитой поверхностью контакта между составляющими их компонентами,^{35,36} что определяет реакционную способность данных частиц в последующих циклах гидрирования – дегидрирования.

Среди систем, подвергающихся гидрогенолизу, основное внимание уделяется ИМС магния с редкоземельными металлами. Образующийся в результате гидрогенолиза нестехиометрический гидрид LnH_x играет роль «водородного насоса», облегчающего поставку водорода к поверхности магния, что ускоряет процесс гидрирования.^{35–37,41} Однако существенного улучшения кинетики дегидрирования таких реакционных смесей по сравнению с чистым MgH_2 не происходит.^{34–36,40} Для ускорения процессов дегидрирования необходимо введение элементов, облегчающих десорбцию водорода и зародышеобразование металлической фазы, например *d*-металлов.^{34,37,42–44} Такие добавки в результате циклирования образуют отдельную фазу. После прохождения гидрогенолиза материал представляет собой практически многофазную систему, для которой характерны особенности, присущие многофазным сплавам.

Двух- и многофазные системы представляют собой сплавы магния с другими элементами, состав которых не соответствует стехиометрическому составу интерметаллидов. Это могут быть сплавы с Ni, Cu, редкоземельными и некоторыми другими металлами.

Продуктом гидрирования сплавов магния с редкоземельными металлами, как и при гидрогенолизе ИМС, является смесь бинарных гидридов. Отличия образующихся композиций заключаются прежде всего в особенностях микроstructures и величине межфазной границы магний/гидрид лантаноида, которая при распаде нестехиометрического сплава, как правило, оказывается меньше, чем при гидрогенолизе ИМС, что приводит к уменьшению скоростей взаимодействия таких систем с водородом.

Сплавы Mg–Ni и Mg–Cu являются двухфазными системами, содержащими магний и ИМС Mg_2Ni или Mg_2Cu . Гидрирование этих сплавов может проводиться в двух вариантах: в условиях, когда гидрируются обе фазы, и в условиях, когда гидрируется один магний, а интерметаллид является только катализатором. Но в обоих случаях диссоциативная адсорбция водорода происходит на кластерах *d*-элемента, образующихся в результате процессов сегрегации,[†] имеющих место при гидрировании – дегидрировании. В настоящее время на основании результатов исследования поверхности сплавов методами ферромагнитного резонанса,⁴⁵ рентгенофотоэлектронной и оже-спектроскопии^{46,47} приняты модель строения поверхности сплава и схема начальной стадии гидрирования, объясняющая ката-

литическое действие переходных металлов.^{47–49} Суть ее заключается в следующем.

1. При активации материала в циклах гидрирование – дегидрирование происходит диспергирование образца с образованием новой чистой поверхности.

2. При взаимодействии со следами кислорода и воды на поверхности образуются кластеры *d*-элемента; эту стадию называют окислительной сегрегацией.

3. На кластерах *d*-элемента происходит процесс диссоциативной хемосорбции водорода.

4. Образовавшиеся атомы водорода по межфазной границе металл/оксид диффундируют вглубь материала.

Развитие реакции, как уже отмечалось, во многом зависит от микроstructures образца, в частности, от величины поверхности раздела фаз магний/катализатор и соответственно от размера частиц магния в сплаве.

Размер кристаллитов магния определяет его степень превращения в гидрид. Под действием каталитических добавок процессы зародышеобразования ускоряются, это приводит к более быстрому формированию сплошного слоя гидрида и переходу к диффузионному контролю реакции.²⁴ В случае больших частиц магния такие процессы замедляют и практически полностью останавливают реакцию задолго до полного превращения. С уменьшением размера частиц в сплаве уменьшается доля непрореагировавшего магния и увеличивается содержание водорода.

Таким образом, основными задачами при создании двух- и многокомпонентных материалов для аккумуляции водорода являются: во-первых, выбор катализатора и определение его оптимальной концентрации, при которой за заданное время достигается максимальное содержание водорода; во-вторых, создание микроstructures образца, обеспечивающей максимальную величину поверхности раздела фаз магний/катализатор.

Кроме того, для всех сплавов существует проблема активации. Скорость первого гидрирования определяется быстротой разрыва оксидной пленки, скоростями образования и роста зародышей гидрида магния. Влияние добавок чаще всего сводится к уменьшению индукционного периода и увеличению скорости первого гидрирования по сравнению с такими же характеристиками для чистого магния,^{17,24,50,51} однако длительность первого цикла остается слишком большой.

2. Взаимодействие с водородом механических сплавов магния

Новый подход к созданию двух- и многокомпонентных систем, взаимодействующих с водородом, был предложен в работах^{52–55}. Он заключается в использовании методов механического сплавления. Уже на начальной стадии обработки смеси порошков металлов (в течение ~ 5 мин) в центробежных планетарных мельницах образуются композиты, имеющие значительную поверхность раздела входящих в них фаз, аналогичную поверхности раздела фаз, получающейся в результате гидрогенолиза ИМС, но сама стадия гидрогенолиза исключается. Такие композиты были названы механическими сплавами (МС). На рис. 1 приведена типичная (довольно пористая) структура частицы механического сплава с равномерно распределенными в матрице магния частицами металла-катализатора.⁵⁵ Исследования таких материалов методом РФА не показало образования ни интерметаллидов, ни твердых растворов.

Процессы гидрирования и дегидрирования механических сплавов изучались на системах Mg–Ce;⁵⁶ Mg–Fe, Mg–Co, Mg–Ti, Mg–V, Mg–Nb, Mg–Cr, Mg–C, Mg–Si;^{52–54,57–59} Mg–Ni;^{29,52,53,60–63} Mg–TiO₂;^{64–66} Mg–V₂O₅, Mg–Cr₂O₃;⁶⁶ Mg–MnO₂, Mg–Fe₂O₃, Mg–NiO;⁶⁷ Mg–MmM'₅ (MM'₅ — ИМС типа LaNi₅, Mm — мишметалл, M' = Ni с примесями Al, Co и Mn);⁶⁸ Mg–FeTi⁶⁹ и др.

[†] Процессы сегрегации обусловлены присутствием в водороде следов кислорода и воды.

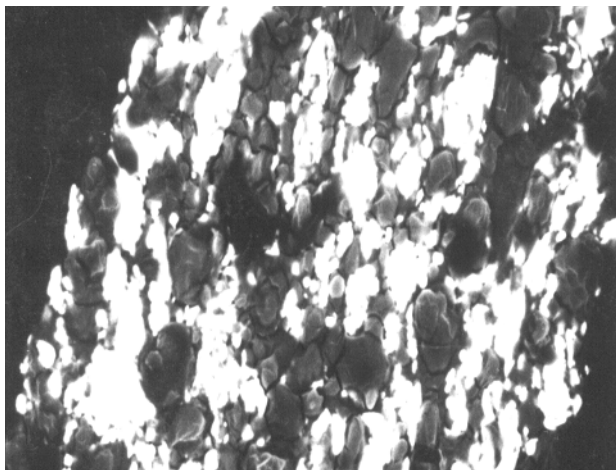


Рис. 1. Частица механического сплава Mg–Ni на разломе (изображение в Ni K_{α} -излучении).

Как видно, механическое сплавление позволило значительно расширить круг исследуемых систем, включив смеси, не сплавляющиеся традиционными способами, такие как Mg–Fe, Mg–Ti, Mg–Nb, Mg–Cr, имеющие положительную энтальпию смешения компонентов, а также смеси магния с оксидами, приготовить из которых композиты с равномерным распределением компонентов традиционными методами сплавления также очень трудно.

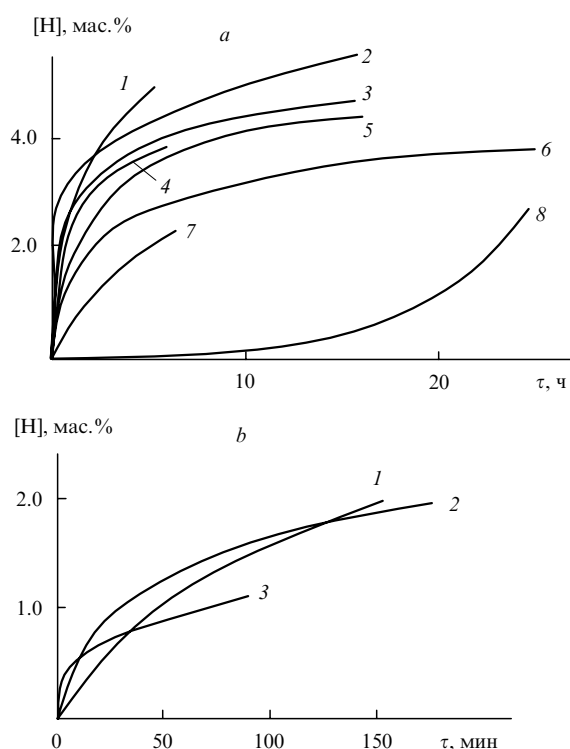


Рис. 2. Кинетика первого гидрирования магния и его механических сплавов.

a: $T = 625$ К и $P_{H_2} = 1.5$ МПа; 1 — Mg + 5 мас.% Co; 2 — Mg + 5 мас.% Nb; 3 — Mg + 5 мас.% Fe; 4 — Mg + 50 мас.% C; 5 — Mg + 8 мас.% Ce; 6 — Mg + 5 мас.% Ti; 7 — Mg + 5 мас.% Si; 8 — металлический магний, размер частиц 20 мкм;
b: $T = 615$ К и $P_{H_2} = 1.5$ МПа; 1 — Mg + 8 мас.% Fe; 2 — Mg + 10 мас.% Fe_2O_3 ; 3 — Mg + 10 мас.% NiO.

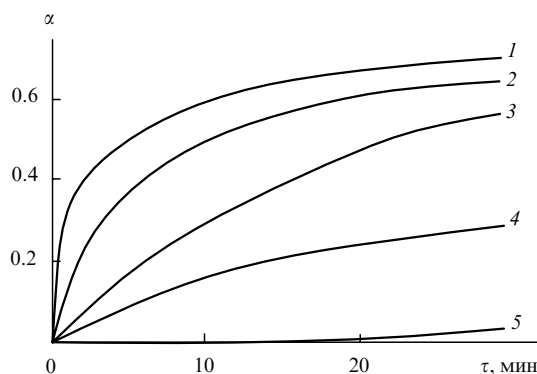


Рис. 3. Кинетика первого гидрирования механических сплавов магния с никелем.

[Ni], мас.%; 1 — 60, 2 — 53, 3 — 35, 4 — 1; 1–4 — при $P_{H_2} = 1.8$ МПа, $T = 583$ – 593 К; 5 — обычный сплав Mg с 25 мас.% Ni при $P_{H_2} = 2.1$ МПа, $T = 673$ К.

Природа добавок к магнию, используемых в механических сплавах, может быть различна. Так, перечисленные выше добавки можно разбить на шесть групп.

1. Ni — образует с магнием интерметаллид Mg_2Ni , способный поглощать и выделять водород.

2. Ce, Nb, Ti — образуют гидриды CeH_3 , NbH_2 и TiH_2 , которые за счет изменения стехиометрии могут служить «водородными насосами».

3. MmM' и $FeTi$ — интерметаллиды, обратимо поглощающие водород в более мягких условиях, чем магний.

4. Fe, Co, Cr — металлы-катализаторы, в исследуемых экспериментально условиях самостоятельно не образуют гидридов.

5. Si, C — образуют с магнием соединения с преимущественно ковалентными связями.

6. Оксиды металлов.

Все типы каталитических добавок существенно ускоряют первое гидрирование по сравнению с гидрированием чистого магния^{52, 67} (рис. 2). Характер действия добавок (кроме Si и C), по-видимому, аналогичен и заключается в ускорении стадии хемосорбции водорода на поверхности катализатора. Причем механические сплавы Mg–Ni гидрируются в первом цикле быстрее соответствующих обычных сплавов Mg–Ni (рис. 3).⁶¹

Скорость первого гидрирования зависит от природы катализатора и его концентрации, но практически во всех исследованных системах реакция начинается с максимальной скорости (см. рис. 2, 3). Это означает, что в отличие от традиционных сплавов в механических сплавах поверхность катализатора доступна водороду.

Исследование методом РФЭС^{29, 71} поверхности МС показало, что она покрыта слоем органических загрязнений и кислородсодержащих соединений магния. Толщина этого слоя невелика и на процесс гидрирования он, вероятно, влияния не оказывает. На рис. 4 представлены профили концентраций элементов для МС магния, содержащих 50 мас.% Ni. В поверхностном слое (3–5 нм) не обнаружено ни металлического магния, который появляется на глубине около 40 нм, ни никеля, который появляется на глубине ~ 4–10 нм в окисленном состоянии и на глубине 40 нм — в металлическом состоянии. Наличие кислорода по всей глубине слоя свидетельствует о разрушении поверхностной пленки MgO и ее диспергировании в матрице. Углеродсодержащие примеси также проникают в объем при механическом сплавлении.

Химическое состояние элементов в приповерхностном слое МС значительно отличается от их состояния в исходных металлах. На глубине 40 нм форма линии никеля $2p_{3/2}$

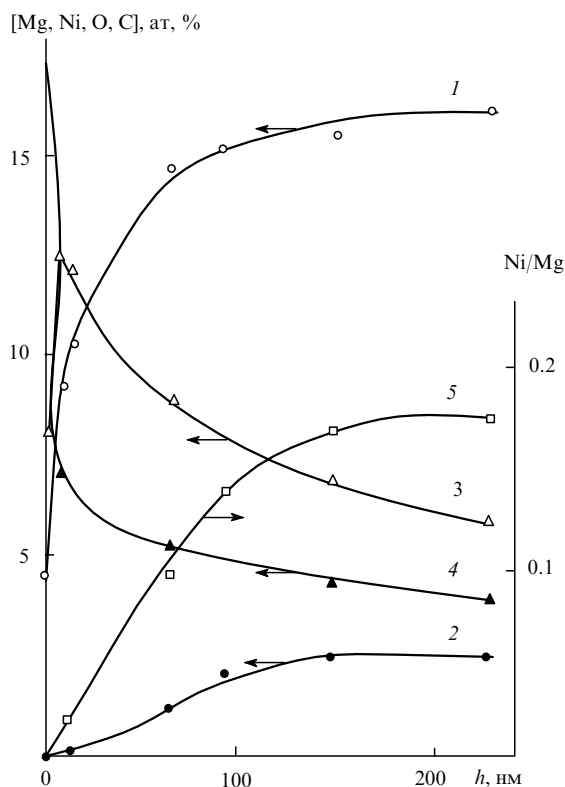


Рис. 4. Зависимость химического состава от глубины травления (h) для механического сплава Mg с 50 мас.% Ni. 1 — Mg, 2 — Ni, 3 — O, 4 — C, 5 — Ni/Mg.

соответствует металлическому никелю и никелю, имплантированному в инертную матрицу в виде изолированных атомов. Кроме того, обнаружен перенос заряда с магния на несвязывающие уровни атомов никеля. Часть магния при этом находится в состоянии, которому можно приписать формальную степень окисления +1. Химическое состояние кислорода также отличается от его состояния в исходных металлах и MgO, что, вероятно, обусловлено дефектностью поверхностного слоя МС.^{29,71} Образовавшиеся благодаря химическому взаимодействию Mg и Ni в ходе механического сплавления атомы никеля, обладающие избыточной электронной плотностью, являются активными катализаторами диссоциации водорода. Атомы никеля, вероятно, присутствуют не только в поверхностном слое, но и в объеме образца, образуя при диспергировании никеля в матрице пересыщенный твердый раствор.

По-видимому, аналогичной структурой поверхности обладают и другие МС магния с металлами и ИМС, даже те, у которых энтальпия смешения положительна. Косвенным подтверждением этого может служить тот факт, что начальная скорость гидрирования механических сплавов Mg–Fe и Mg–Ni линейно зависит от квадрата концентрации катализатора в МС.⁵⁹

Таким образом, в механических сплавах происходит разупорядочение поверхностного слоя, разрыв оксидной пленки, диспергирование катализатора. Разупорядочение поверхностного слоя делает катализатор доступным для водорода, что является основной причиной быстрого первого гидрирования МС по сравнению со сплавами и смесями того же состава.^{29,71}

Следует отметить, что такая структура поверхности вполне стабильна в течение длительного времени: начальная скорость гидрирования МС, хранившихся на воздухе в течение 9–12 месяцев, не отличается от скорости свежеприготовленных МС.²⁹

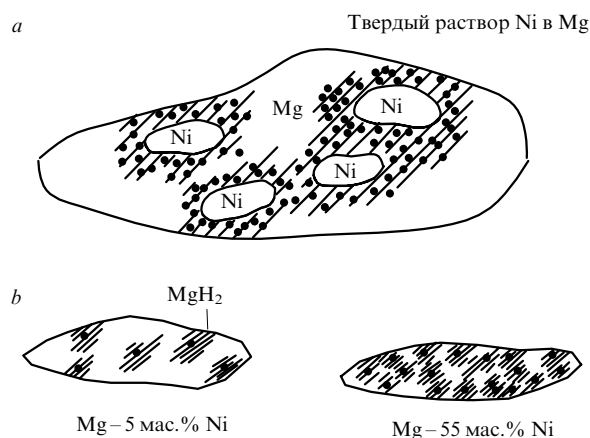


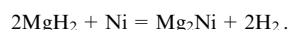
Рис. 5. Модель микроструктуры механического сплава Mg–Ni (a) и иллюстрация влияния концентрации Ni на степень превращения магния в гидрид (b).

Высокую реакционную способность механических сплавов магния с оксидами переходных металлов также объясняют присутствием на поверхности МС металлических частиц и частично восстановленных оксидов металлов, которые образуются в процессе механической обработки.^{64–67} Эффективность действия оксида металла в качестве катализатора зависит от легкости его восстановления.⁶⁶

В большинстве исследованных систем (за исключением Mg–Ce, а также — в особых экспериментальных условиях, о которых речь пойдет ниже, — Mg–Fe и Mg–Co) продуктом реакции первого гидрирования был гидрид магния (вторая фаза — катализатор). Степень превращения магния в гидрид в таких МС, так же как в двухфазных сплавах, зависит от их микроструктуры. На рис. 5 представлена модель микроструктуры, качественно отражающая начальный этап гидрирования: MgH_2 образуется вокруг частиц катализатора. Слой гидрида является труднопроницаемым для водорода, поэтому с увеличением толщины слоя реакция замедляется. При повышении концентрации катализатора толщина гидридного слоя, которая определяется расстоянием между частицами катализатора, уменьшается, и степень превращения возрастает. Однако при этом содержание водорода (мас.%) в сплаве уменьшается из-за большой атомной массы катализатора. Экспериментально установлено,^{59,63} что оптимальное содержание катализатора находится в интервале 2–25 мас.%.

В последующих циклах МС сохраняют высокую скорость гидрирования и дегидрирования (рис. 6, 7) и достаточно высокую емкость по водороду.⁵²

При проведении трех–четырех циклов гидрирование–дегидрирование для механического сплава Mg–Ni образуется интерметаллид Mg_2Ni , в основном по реакции⁶¹



И в дальнейшем кинетические характеристики этой системы не отличаются от аналогичных характеристик обычной двухфазной системы Mg–Ni или интерметаллического соединения Mg_2Ni .^{29,63}

Кинетические характеристики механического сплава Mg–Ce при циклировании также сопоставимы с кинетическими характеристиками гидрирования и дегидрирования смесей $Mg-CeH_x$, полученных в результате гидрогенолиза (рис. 8).⁵⁶ Это свидетельствует о том, что величина поверхности раздела фаз в МС имеет один порядок с величиной межфазных границ в смесях, полученных в результате гидрогенолиза.

Что же касается МС из термодинамически несмешивающихся компонентов, то при проведении повторяющихся

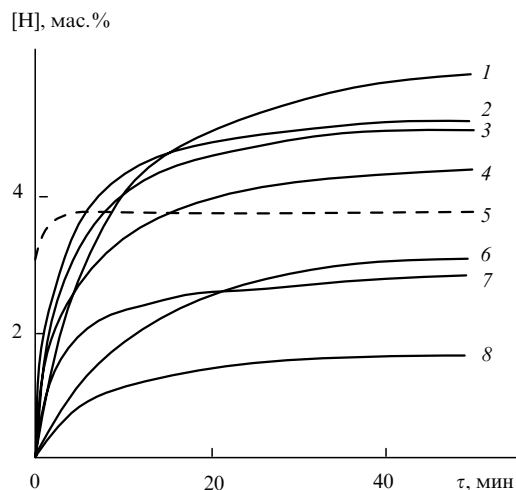


Рис. 6. Кинетика гидрирования для 5-го цикла, $P_{H_2} = 1.5$ МПа, $T = 625$ К.

1 — Mg, размер частиц 20 мкм; механический сплав: 2 — Mg + 5 мас.% Nb, 3 — Mg + 5 мас.% Fe, Co или Ni, 4 — Mg + 5 мас.% Ti, 7 — Mg + 5 мас.% Si, 8 — Mg + 50 мас.% C, 5 — интерметаллическое соединение Mg_2Ni , 6 — Mg, размер частиц равен размеру частиц механического сплава ($P = 0.7$ МПа, $T = 583$ К).

циклов гидрирования–дегидрирования можно было бы ожидать быстрого разрушения образца вследствие расслаивания системы. Однако, как оказалось, такие МС довольно устойчивы при циклировании. Механический сплав Mg–Fe сохраняет свою водородную емкость почти до 70 цикла, скорость гидрирования при этом даже постепенно возрастает,⁵⁹ а механический сплав Mg– TiO_2 сохраняет свои кинетические характеристики по крайней мере до 39 цикла⁶⁴ (данные о более длительном циклировании не опубликованы).

В работах^{59, 72} показано, что в системе Mg–Fe при гидрировании и дегидрировании происходят сложные конкурирующие процессы, включающие спекание и диспергирование образца. Водород, диссоциируя на железе, диффундирует в объем образца по межфазным и межзерненным границам,

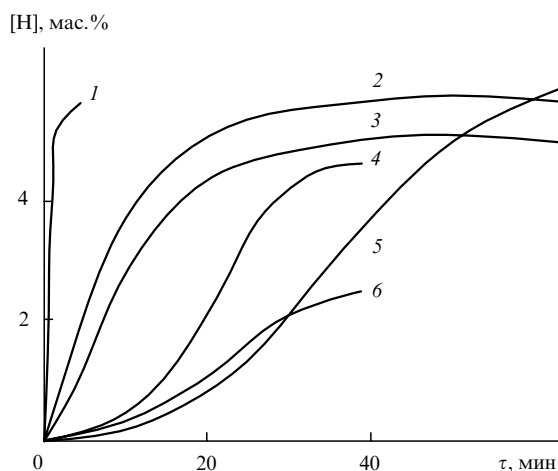


Рис. 7. Кинетика дегидрирования, $P = 0.1$ МПа.

Механический сплав: 1 — Mg + 5 мас.% Ni, $T = 615$ К, 2 — Mg + 5 мас.% Fe, $T = 625$ К, 3 — Mg + 5 мас.% Nb, $T = 625$ К, 4 — Mg + 5 мас.% Ti, $T = 625$ К, 6 — Mg + 5 мас.% Si, $T = 621$ К, 5 — Mg, размер частиц 20 мкм, $T = 625$ К.

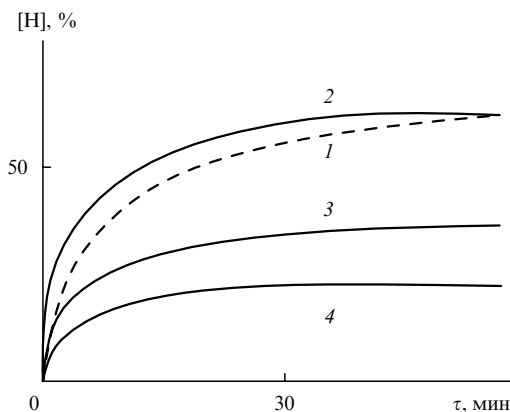
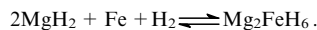


Рис. 8. Кинетика гидрирования при $T = 603$ К и $P_{H_2} = 1.9$ МПа.

1 — механический сплав Ce + 25Mg; 2 — $CeMg_{12}$; смесь: 3 — Mg + 10 мас.% $LaNi_5$; 4 — Ce + 12Mg.

образуя на границе раздела фаз Mg/Fe адсорбционный слой, в котором наблюдается достаточно высокая подвижность атомов как водорода, так и металлов. В отдельных экспериментах по отжигу контактной пары Mg/Fe с использованием микронзондового анализа была показана принципиальная возможность диффузии железа по поверхности магния в атмосфере водорода.^{59, 72} Это способствует увеличению площади контакта Mg/Fe и повышению скорости гидрирования. По достижении определенной концентрации водорода в адсорбционном слое на межфазной границе Mg/Fe кристаллизуется тройной гидрид состава Mg_2FeH_6 , образование которого с заметной скоростью обнаружено при $T \geq 615$ К. При давлениях водорода, превышающих равновесные давления над MgH_2 , параллельно и часто с большей скоростью идет каталитическое гидрирование магния. Синтез Mg_2FeH_6 может проходить также по реакции



Но так как равновесное давление водорода для Mg_2FeH_6 ниже, чем для гидроксида магния⁵⁷ (рис. 9), синтез последнего

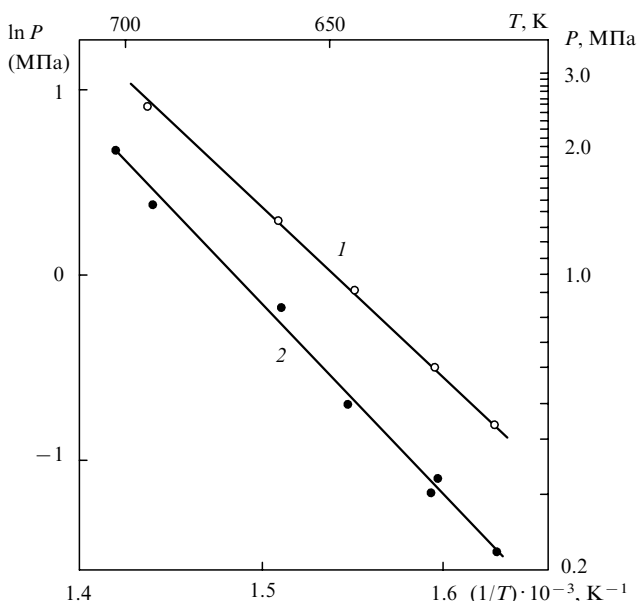


Рис. 9. Температурная зависимость равновесных давлений водорода над гидридными фазами MgH_2 (1) и Mg_2FeH_6 (2).

Таблица 2. Кристаллографические данные для новых тройных гидридов и интерметаллида магния.

Соединение	Ячейка	Параметр ячейки, нм	Ссылки
Mg ₂ FeH ₆	Кубическая, <i>Fm3m</i>	$a = 0.6443$ $a = 0.6442 \pm 0.0002$	74 59
Mg ₂ CoH _x , (низкотемпературная модификация) ^a	Тетрагональная	$a = 0.4477 \pm 0.0001$, $c = 0.6612 \pm 0.0001$, $a = 0.4480(2)$, $c = 0.6619(3)$	59 75
Mg ₂ CoH _x , (высокотемпературная модификация)	Кубическая	$a = 0.644$ при температуре ~ 480 K	59
Mg ₃ CoH ₅	Орторомбическая	$a = 0.4675 + 0.0002$, $b = 0.8073 + 0.0003$, $c = 1.0091 \pm 0.0003$, $Z = 4$	59
«Mg ₂ Co»	Кубическая	$a = 1.143 + 0.001$	58, 59

^a Температура обратимого фазового перехода из низкотемпературной в высокотемпературную модификацию Mg₂CoH_x равна 470 K, ΔH фазового перехода составляет ~ 2 кДж·моль⁻¹.^{58, 59}

удалось провести непосредственно из элементов. Подробно эта реакция описана в работах^{59, 72}.

По-видимому, аналогичные процессы происходят и при гидрировании механического сплава Mg–Co. Данная система не относится к несмешивающимся, однако в ней известен только один интерметаллид MgCo₂, который в обычных условиях гидрирования не поглощает водород. При гидрировании механических сплавов в этой системе обнаружены два гидрида — Mg₂CoH_x ($x = 4–5$) и Mg₃CoH₅,^{58, 59} для которых, как и для Mg₂FeH₆, была показана возможность синтеза из элементов (без промежуточной стадии образования гидрида магния). При разложении тройных магний-кобальтовых гидридов образуется ранее неизвестное ИМС с кубической структурой, состав которого близок к Mg₂Co. Это соединение взаимодействует с водородом уже при комнатной температуре с образованием твердых растворов, а при повышенных температурах — с образованием тройных гидридов (табл. 2).

Следует отметить, что из-за отсутствия в системах Mg–Fe и Mg–Co гидридообразующих ИМС долгое время не могли обнаружить существование тройных магний-железных и магний-кобальтовых гидридов. Ивон с сотр.⁷³, рассматривая гидрид Mg₂NiH₄ как комплексное соединение, состоящее из катиона Mg²⁺ и аниона [NiH₄]⁴⁻, и считая, что в таких комплексных соединениях должно выполняться правило 18 электронов, определяющее содержание лиганда (в данном случае H), предсказал возможность существования гидридов Mg₂FeH₆ и Mg₂CoH₅. Целенаправленная работа авторов по синтезу таких гидридов привела к определенным успехам в 1984–1985 гг.^{74, 75} В это же время гидриды были обнаружены при гидрировании механических сплавов.⁷⁶ Из-за отсутствия метода, позволяющего создавать материал с большой поверхностью раздела фаз Mg/Fe и Mg/Co, авторы работ^{74, 75} вынуждены были использовать спрессованную смесь порошков металлов. При этом реакция проводилась неделями в жестких условиях, и все-таки полного превращения таких смесей в гидрид получить не удалось. Не смогли они также выделить и идентифицировать ни второй существующий в системе Mg–Co гидрид Mg₃CoH₅, ни интерметаллическое соединение Mg₂Co.

Тройные гидриды магния с железом и магния с кобальтом были опробованы в качестве катализаторов гидрирования непредельных углеводородов. Такие катализаторы при гидрировании ряда непредельных углеводородов проявляют

Таблица 3. Каталитические характеристики тройных гидридов и традиционных катализаторов.⁵⁹

Катализатор	Степень превращения, %	Избирательность, %
<i>Гидрируемое соединение — ацетилен</i>		
Mg ₂ CoH _x	44	100 (по C ₂ H ₄)
Pd/Al ₂ O ₃	21	90
<i>Гидрируемое соединение — бутadiен</i>		
Mg ₂ FeH ₆	51–55	99.2–99.7
Pt–S/Al ₂ O ₃	23	100
Pd–S/Al ₂ O ₃	36	72

каталитическую активность, сравнимую с активностью катализаторов на основе платиновых металлов, и высокую селективность в процессах частичного восстановления ацетиленовых производных, а также соединений с несколькими ненасыщенными связями (табл. 3).^{59, 77}

Процессы гидрирования и дегидрирования МС, содержащих, например, два и более ИМС, могут быть сложнее. При циклировании в зависимости от состава МС возможно взаимодействие между компонентами, их разложение и образование других фаз, которые могут быть как гидридообразующими, так и не образующими гидридов. Так, в работе⁷⁸ при исследовании процессов гидрирования МС состава 66.6 мас.% La₂Mg₁₇ + 33.3 мас.% LaNi₅ было показано, что в результате нескольких циклов гидрирование–дегидрирование La₂Mg₁₇ и LaNi₅ разлагаются с образованием Mg, Mg₂Ni и LaH_x ($x = 2.00–2.99$), затем в зависимости от используемых температуры и давления водорода при гидрировании водород поглощается либо магнием, либо магнием и Mg₂Ni, а LaH_x служит «водородным насосом». Причем после 20 циклов образец представлял собой конгломерат из всех этих фаз с размером гранул ~ 0.2 мкм. И хотя такие МС имеют меньшую водородную емкость по сравнению с чистым La₂Mg₁₇, скорости их гидрирования и дегидрирования уже в первых циклах выше и при прочих равных условиях зависят от продолжительности и интенсивности механической обработки. Так, МС, полученный в наиболее жестких условиях (при ускорении 130 м·с⁻² в течение 25 мин), поглощает 3.5 мас.% водорода (90% от полной емкости) менее чем за 1 мин при 523 K и выделяет это же количество в течение 6 мин, в то время как в тех же условиях чистому La₂Mg₁₇ требуется 2.5 ч для абсорбции 4.9 мас.% водорода (также 90% от полной емкости) и 3 ч для его десорбции.⁷⁸ Авторы работы⁷⁸ объясняют это небольшими размерами частиц МС (~ 10 мкм), их многофазным составом и каталитическим действием одного или двух компонентов. На основании этого сделан вывод, что проблема улучшения кинетических характеристик гидрирования и дегидрирования может быть решена с помощью создания аналогичных композиционных материалов.

3. Гидрирование Mg₂Ni, полученного в результате механического сплавления и механической обработки

Интерметаллид Mg₂Ni с высокой скоростью взаимодействует с водородом при 473–573 K и давлениях водорода 0.5–1.0 МПа, однако для него существует проблема активации. Для активации необходимо проведение 10–20 циклов гидрирование–дегидрирование,⁷⁹ в процессе которых происходит диспергирование материала и образование металлической поверхности. Этим трудностям удается избежать, если подвергнуть Mg₂Ni механической обработке или же синтезировать его путем механического сплавления, используя ту же процедуру, что и при получении МС, но увеличивая время обработки. В статьях^{80, 81} показано, что в результате механического сплавления смеси порошков Mg и Ni получается

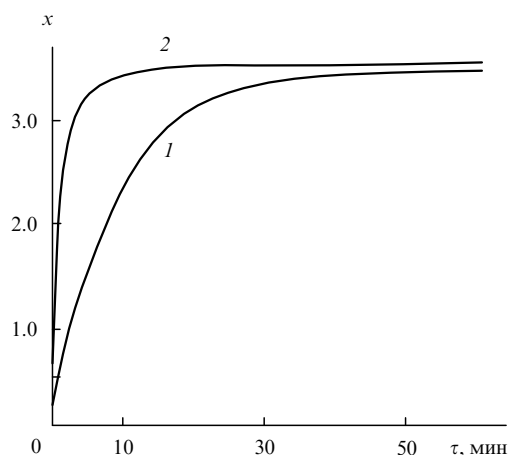


Рис. 10. Кинетика гидрирования нанокристаллического Mg_2Ni , полученного механическим сплавлением при $T = 573 \text{ K}$, $P = 1.16 \text{ МПа}$.

1 — первый цикл; 2 — второй и последующие циклы; по оси ординат отложены значения x в формуле Mg_2NiH_x .

нанокристаллический Mg_2Ni с размерами кристаллитов порядка 20–30 нм. Такой материал быстро взаимодействует с водородом, и воспроизводимые скорости гидрирования достигаются уже во втором цикле (рис. 10). Если же в процессе механического сплавления к реакционной смеси добавить небольшое количество палладия (менее 1 мас. %), то модифицированный таким образом Mg_2Ni поглощает водород при комнатной температуре (рис. 11).^{80–83} Аналогичный результат был получен в работе⁸⁴ без добавления палладия. Но в этом случае гидрирование Mg_2Ni проводили сразу же после механической обработки, не подвергая его воздействию воздуха (рис. 12). Механическая обработка подразумевает практически такую же процедуру, что и механическое сплавление, за исключением того, что исходным материалом является не смесь порошков металлов, а интерметаллид, полученный традиционным сплавлением. Как видно из рисунка, скорость реакции и количество поглощенного водорода увеличиваются при увеличении продолжительности механической обработки, что, видимо, связано с постепенным диспергированием образца и возникновением чистой металлической поверхности в процессе такой обработки. Правда, при комнатной температуре процесс гидрирования не проходит до конца; содержание водорода соответствует формуле Mg_2NiH_x ($x \approx 2$). Видимо, это обусловлено тем, что при понижении температуры после образования на поверхности частиц слоя гидроксида лимитирующей

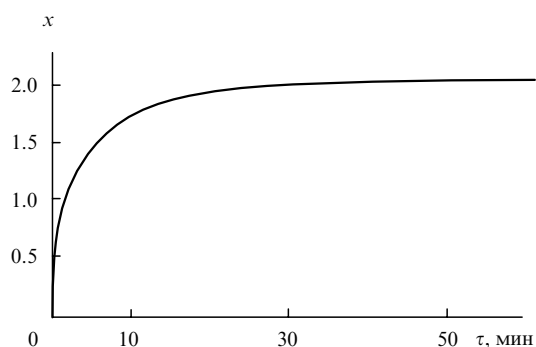


Рис. 11. Кинетика поглощения водорода нанокристаллическим Mg_2Ni , модифицированным Pd, в процессе механического сплавления (комнатная температура, $P_{\text{H}_2} = 1.2 \text{ МПа}$, без активации). По оси ординат отложены значения x в формуле Mg_2NiH_x .

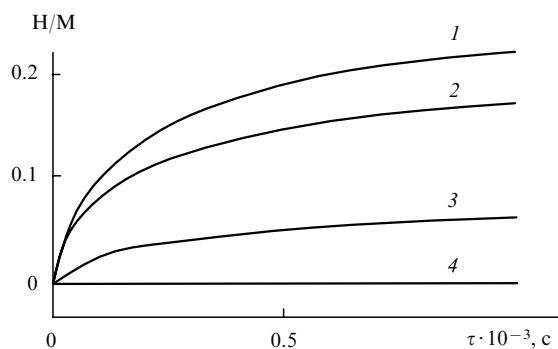


Рис. 12. Кинетика поглощения водорода Mg_2Ni (285 K, $P_{\text{H}_2} = 2 \text{ МПа}$) после его механической обработки в атмосфере аргона в течение 30 (1), 5 (2), 1 мин (3) и без обработки (4). По оси ординат отложено атомное отношение водорода и металлов в Mg_2NiH_x .

стадией становится диффузия водорода через этот слой, скорость которой при комнатной температуре может быть небольшой. Происходит «диффузионное торможение», аналогичное тому, что наблюдается при гидрировании магния. Кроме того, при $T < 515 \text{ K}$ Mg_2NiH_4 существует в виде низкотемпературной модификации, структура которой представляет собой моноклинное искажение кубической высокотемпературной модификации,⁸⁵ обычно получающейся в результате гидрирования при температурах выше точки фазового перехода. Для объяснения этого факта требуются дополнительные исследования.

III. Гидрирование FeTi и LaNi₅, прошедших механическую обработку

По сравнению с магниевыми системами LaNi_5 и FeTi являются низкотемпературными аккумуляторами водорода. Они поглощают водород при комнатной температуре, но для коммерческих поликристаллических образцов, покрытых кислородсодержащими соединениями, как правило, необходима предварительная активация. Например, для FeTi процедура активации состоит в нагревании образца в вакууме до 673–723 K и последующем отжиге в водороде при давлении $\sim 0.7 \text{ МПа}$, затем охлаждении до комнатной температуры и увеличении давления водорода до 3.5–6.5 МПа.⁸⁶ Данная процедура повторяется несколько раз для того, чтобы получить воспроизводимые результаты по гидрированию.

Активация LaNi_5 протекает значительно легче, чем в случае FeTi, но она также необходима и состоит в длительной выдержке образца при высоком давлении водорода (порядка 5.0 МПа) при комнатной⁸⁷ или повышенной температуре ($\sim 623 \text{ K}$) в вакууме.⁸⁸

Механическая обработка этих интерметаллидов в шаровых мельницах позволяет исключить или упростить процедуру активации. На рис. 13 представлены кинетические кривые поглощения водорода для механически обработанного FeTi.⁸⁴ После механической обработки был исключен контакт образца с воздухом. Как видно, в этом случае гидрирование начинается с максимальной скорости, а степень превращения зависит от продолжительности обработки. Если же в интервале между механической обработкой и гидрированием образец находился на воздухе, то активация необходима, но она проходит значительно легче, чем для обычных сплавов: достаточно прогревания образца в вакууме при 673 K в течение получаса.⁸⁹

При модифицировании FeTi небольшим количеством палладия (путем добавления во время механической обработки) не требуется ни отжига образца, ни предварительной

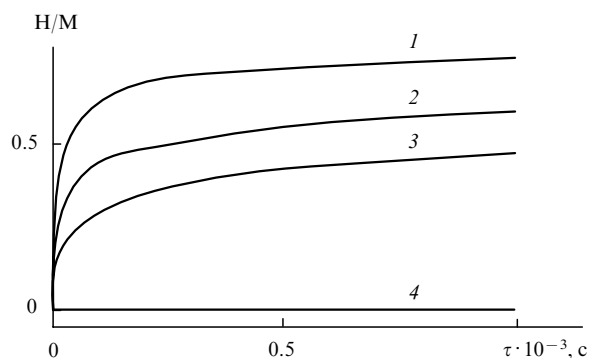


Рис. 13. Кинетика поглощения водорода для FeTi (283 К, $P_{H_2} = 2$ МПа), механически обработанного в атмосфере аргона в течение 24 (1), 3 ч (2), 30 мин (3), и без обработки (4). По оси ординат отложено атомное отношение водорода и металлов в $FeTiH_x$.

его выдержки в водороде. Такой образец сразу поглощает водород при комнатной температуре.^{81, 83, 90}

Авторы работы⁹¹ получили изотермы «давление–состав» при комнатной температуре и без предварительной активации образцов для аморфного и нанокристаллического FeTi, образовавшихся в результате механического сплавления. Было показано, что форма изотерм очень «чувствительна» к микроструктуре образцов и значительно изменяется после их отжига. Релаксация структурных дефектов и механических напряжений в результате отжига приводит к уменьшению растворимости водорода в обоих случаях и к изменению протяженности и наклона плато на изотерме нанокристаллического FeTi. Форма изотермы адсорбции для исходного нанокристаллического порошка свидетельствует о значительном вкладе аморфной составляющей. Это в сочетании с электронно-микроскопическими наблюдениями и данными РФА позволило авторам работы⁹¹ сделать следующий вывод: микроструктура частиц нанокристаллического FeTi, образовавшегося в результате механического сплавления, представляет собой нанокристаллиты с сильно разупорядоченной междолинной областью, доля которой в общем объеме материала составляет 20–30%. Подчеркнем, что эти данные прямо

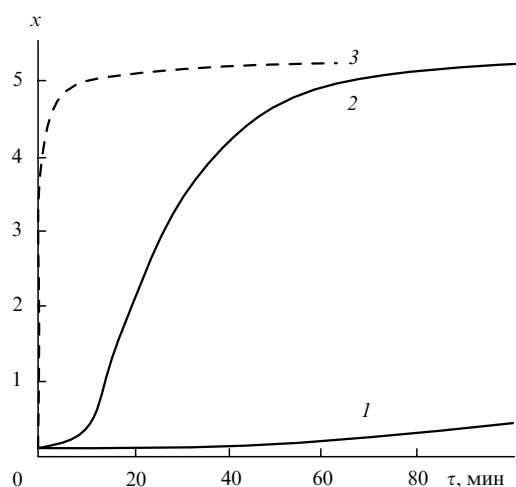


Рис. 14. Кинетика гидрирования механически обработанного $LaNi_5$ при $T = 313$ К и $P_{H_2} = 1.5$ МПа. 1 — образец, хранившийся на воздухе в течение нескольких месяцев; 2 — образец непосредственно после механической активации; 3 — образец, модифицированный палладием; по оси ординат отложены значения x в формуле $LaNi_5H_x$.

свидетельствуют о влиянии степени разупорядоченности и механических напряжений на характер адсорбции водорода в образце. Во время предварительной активации, необходимой при гидрировании не модифицированных палладием интерметаллидов, релаксационные процессы уже, как правило, успевают пройти, что мешает однозначной интерпретации результатов.

Для $LaNi_5$ получены аналогичные кинетические результаты.^{81, 83} На рис. 14 представлены кинетические кривые гидрирования механически обработанных образцов $LaNi_5$, один из которых гидрировался сразу после механической обработки, другой хранился длительное время на воздухе, а третий был получен с добавлением палладия.

Таким образом, в процессе механической обработки интерметаллидов Mg_2Ni , FeTi и $LaNi_5$ образуется металлическая поверхность, на которой происходит диссоциативная адсорбция водорода. Однако при контакте таких образцов с воздухом поверхность быстро окисляется и кинетические характеристики гидрирования ухудшаются. Модифицирование в процессе механической обработки таких интерметаллидов палладием (одним из лучших катализаторов диссоциативной адсорбции водорода) позволяет проводить гидрирование при комнатной температуре без предварительной активации.

IV. Образование гидридов непосредственно в процессе механической обработки

Образование гидридов металлов возможно в процессе механической обработки.^{92–96} Для этого механическая обработка проводится в атмосфере водорода при повышенных давлениях. Таким образом были синтезированы и охарактеризованы с помощью РФА, дифференциально-термического и электронно-микроскопического анализов бинарные гидриды составов $TiH_{1.9}$, $ZrH_{1.66}$ и MgH_2 .^{92–95} Следует отметить, что обычно магний поглощает водород в заметных количествах только при температурах, превышающих 573 К, в то время как при проведении процесса гидрирования одновременно с механической обработкой образование гидрида магния происходит без нагрева. К настоящему времени остается неясным, какой из факторов является определяющим при образовании гидридов в процессе механической обработки в атмосфере водорода. Это может быть дробление, пластическая деформация, образование свежей металлической поверхности, локальное повышение температуры при соударении мелких тел и т. д. Наиболее вероятно, что все эти процессы вносят свой вклад в образование гидридов.

Известно, что механохимические процессы являются неравновесными и часто протекают через метастабильные состояния. Так происходит и при гидрировании $ZrNi$ во время его механической обработки в атмосфере водорода.⁹⁶ В этом случае процесс включает в себя стадии, отличные от стадий традиционного гидрирования, а именно последовательное образование гидридных фаз $ZrNiH$ и/или $ZrNiH_3$ с последующей их аморфизацией, а затем разложение аморфной фазы на ZrH_2 и метастабильный гидрид $a-Zr_{1-\delta}NiH_x$. В результате в зависимости от используемого давления водорода, которое варьируется от 0.1 до 1.0 МПа, образуются композиционные частицы, состоящие из аморфной ($a-Zr_{1-\delta}NiH_x$) и кристаллической ($a-ZrNiH_3$ и/или ZrH_2) гидридных фаз. Вследствие большей хрупкости гидридных фаз по сравнению с $ZrNi$ размер частиц, образующихся в результате механической обработки в атмосфере водорода оказывается значительно меньше (0.5–1 мкм при давлении водорода 1.0 МПа), чем размер частиц, получаемых в аналогичных условиях в атмосфере аргона (50 мкм).

С учетом сказанного выше авторы работы⁹⁶ сделали вывод, что метод механической обработки в атмосфере водорода может быть перспективным при создании аккумуля-

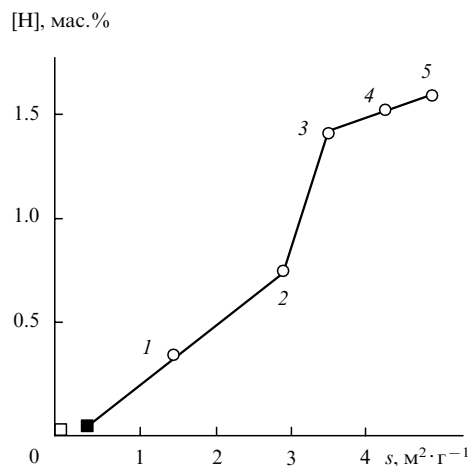


Рис. 15. Корреляция между удельной поверхностью образцов (s), полученных в результате гидрирования Mg_2Ni в процессе механической обработки, и содержанием в них водорода.
 τ , мин: 1 — 5, 2 — 15, 3 — 60, 4 — 300, 5 — 4800.

лирующих водород материалов с очень большой поверхностью раздела между аморфной и кристаллической фазами, а также жестких магнитов с анизотропными наноразмерными зернами, которые могут быть получены в результате последовательного проведения гидрирования, аморфизации и дегидрирования с одновременной кристаллизацией.

При проведении механической обработки Mg_2Ni в атмосфере водорода при давлении 1.0 МПа в шаровой планетарной мельнице марки «Fritsch P7» со скоростью вращения $400 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ также зафиксировано поглощение водорода.⁹⁷ По данным РФА полученные образцы соответствовали α -фазе — твердому раствору водорода в интерметаллиде $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$. Данный интерметаллид обычно образуется на начальных стадиях гидрирования, а при превышении концентрации водорода начинается образование Mg_2NiH_4 .⁹⁸ Однако при гидрировании в процессе механической обработки количество поглощенного водорода значительно превышало значение, соответствующее формуле $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0.3}$. Например, после обработки в течение 80 ч это количество достигало 1.6 мас. % ($\text{Mg}_2\text{NiH}_{1.8}$) без заметного изменения рентгенограмм. При этом наблюдалась корреляция между величиной удельной поверхности образца и содержанием водорода в нем (рис. 15). Авторы работы⁹⁷ связывают этот эффект не только с измельчением образца, но и с образованием в процессе механической обработки нанокристаллического композиционного материала, состоящего из кристаллических частиц и разупорядоченной фазы на границах зерен, в которой водород может занимать больше мест, чем в кристаллической фазе. Толщина такой разупорядоченной фазы, по-видимому, составляет всего несколько нанометров и не фиксируется на рентгенограммах.

По нашему мнению, результаты работы⁹⁷ не исключают принципиальной возможности образования в процессе механической обработки и гидрида Mg_2NiH_4 , поскольку для проведения исследований использовался аппарат с малой энергонапряженностью «Fritsch P7». Вероятно, что в более жестких условиях (более мощные мельницы, более высокое давление водорода) процесс гидрирования может быть доведен до стадии образования тройного гидрида, который, видимо, будет представлять собой некую метастабильную фазу. Во всяком случае образование на границах зерен пересыщенного твердого раствора водорода в Mg_2Ni , обнаруженное в работе⁹⁷, свидетельствует о различии процессов традиционного гидрирования и гидрирования в ходе механической обработки уже на начальных стадиях.

V. Заключение

На основании приведенного выше обзора литературных данных по взаимодействию механических сплавов и интерметаллидов, прошедших механическую обработку, с водородом можно сделать следующие выводы.

Механическое сплавление является перспективным методом для получения материалов, обладающих высокой реакционной способностью по отношению к водороду.

По сравнению с традиционными методами получения сплавов и интерметаллидов механическое сплавление требует значительно меньших затрат времени и энергии. Нет необходимости в высоких температурах. В зависимости от аппаратного оформления процесс механического сплавления занимает от нескольких минут до нескольких часов, при этом получают однородные материалы или композиты с достаточно равномерным распределением фаз, в то время как при обычном сплавлении, как правило, необходимо проведение специального гомогенизирующего отжига в течение длительного времени. Это особенно важно при получении сплавов металлов с сильно различающейся плотностью.

Механические сплавы, образующиеся на ранних этапах механического сплавления, представляют собой метастабильные системы с большой поверхностью раздела фаз, где осуществляется «атомарный» контакт металлов и возможно их химическое взаимодействие. Это взаимодействие заключается или в переносе электрона с одного элемента на другой, что увеличивает каталитическую активность металла-катализатора, или в восстановлении оксидов, используемых в качестве второй фазы в магниевых системах, и создании за счет этого центров адсорбции водорода.

Сильно разупорядоченная специфическая структура поверхности МС с по-атомно диспергированным в приповерхностном слое катализатором обуславливает высокую скорость гидрирования МС уже в первом цикле. Такая структура устойчива по отношению к кислороду, и не требуется никаких специальных условий при работе с образцами на воздухе.

Возможность варьировать микроструктуры в процессе механического сплавления позволяет изменять скорость реакции и водородную емкость МС.

Методом механического сплавления можно создавать композиты из не взаимодействующих между собой компонентов, что способствует синтезу новых гидридов и ИМС при взаимодействии таких МС с водородом.

В результате механохимического синтеза или механической обработки интерметаллидов получается материал с размерами частиц в нанометровом диапазоне и чистой металлической поверхностью, исключающей необходимость его активации перед гидрированием. Несмотря на то что эта поверхность подвержена быстрому окислению, активация таких материалов после их контакта с воздухом проходит все же значительно легче, чем обычных ИМС. Если же на поверхности ИМС создать каталитические центры адсорбции водорода, например введением в процессе механического сплавления небольшого количества палладия, то, как и в случае Mg_2Ni , FeTi и LaNi_5 , удастся достичь высоких скоростей гидрирования при комнатной температуре и без предварительной активации.

Показана возможность образования некоторых гидридов непосредственно в процессе механической обработки в атмосфере водорода. При этом вследствие неравновесного характера механохимических процессов возможно образование метастабильных гидридных фаз и нанокompозитов, что открывает новые перспективы в синтезе материалов.

Конечно, механическое сплавление не решает всех проблем, связанных с гидрированием металлов и сплавов, и еще не все возможности механического сплавления использованы. Большая часть исследований была посвящена магниевым системам, для которых механическое сплавление

является эффективным и часто практически безальтернативным (в случае несмешивающихся компонентов) способом получения материалов с высокой реакционной способностью по отношению к водороду. Работы с другими системами только начинаются, хотя для них уже показана возможность решения проблем активации с помощью механической обработки. Перспективными представляются исследования синтеза нанокompозитов с помощью механического сплавления, которые могли бы обладать хорошей реакционной способностью и высокой водородной емкостью. К сожалению, следует отметить, что к настоящему времени в литературе недостаточно полно освещены вопросы, связанные с циклированием МС и механически обработанных ИМС, мало внимания уделено процессам дегидрирования. Мы надеемся, что эти проблемы в будущем найдут своих исследователей.

Литература

1. Р.Висволл. В кн. *Водород в металлах*. Т. 2. (Под ред. Г.Алефельда, И.Фелькля). Мир, Москва, 1981. С.241
2. Р.Висволл. В кн. *Водород в металлах*. Т.2. (Под ред. Г.Алефельда, И.Фелькля). Мир, Москва, 1981. С.241
3. G.J.Douglas, O.N.J.Derek. *Mater. Sci.*, **18**, 321 (1983)
4. A.W.Weeber, H.Bakker. *Physica B*, **153**, 93 (1988)
5. E.Ivanov, T.Grigorieva, G.Golubkova. In *Proceedings of the Second Japan-Soviet Symposium on Mechanochemistry*. Tokyo, 1988. P.219
6. E.Ivanov, I.Konstanchuk, B.Bokhonov, V.Boldyrev. *React. Solids*, **7**, 167 (1989)
7. J.Eckert, L.Schultz, K.Urban. *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 117 (1989)
8. Пат. 4264362 США (1981)
9. G.Heinike. *Tribochemistry*. Akademie Verlag, Berlin, 1984
10. Р.А.Андреевский. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **14**, 1563 (1978)
11. B.Darriet, M.Pezat, P.Hagenmuller. *Entropie*, **116/117**, 31 (1984)
12. M.Mintz, J.Bloch. *Progr. Solid State Chem.*, **16**, 163 (1985)
13. В.И.Шаповалов, Н.П.Сердюк. *Изв. вузов. Цв. металлургия*, (1), 69 (1982)
14. Z.D.Porovic, G.R.Pierey. *Met. Trans.*, **6A**, 1915 (1975)
15. W.Tetsuo, H.Jenc, K.Bynzo. *J. Jpn. Inst. Light Met.*, **26**, 76 (1976)
16. L.Belkbir, E.Joly, N.Gerard. *Int. J. Hydrog. Energy*, **6**, 285 (1981)
17. M.H.Mintz, Z.Gavra, Z.Hadary. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 765 (1978)
18. C.M.Stander. *Z. Phys. Chem. Neue Folge.*, **104**, 229 (1977)
19. A.S.Pedersen, J.Kjoller, B.Larsen, B.Vigeholm. In *Proceedings of the 5-th World Energy Conference, Canada, 1984*. (Eds J.N.Veziroglu, J.B.Taylor). Pergamon Press, New York, 1984. P.1229
20. B.Vigeholm, J.Kjoller, B.Larsen, A.S.Pedersen. In *Proceedings of the 5-th World Energy Conference, Canada, 1984*. (Eds J.N.Veziroglu, J.B.Taylor). Pergamon Press, New York, 1984. P.1455
21. B.Vigeholm, J.Kjoller, B.Larsen. *Powder Met. Int.*, **12**, 136 (1980)
22. К.Б.Герасимов, Е.Л.Гольдберг, Е.Ю.Иванов. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (17), 66 (1985)
23. К.В.Герасимов, Е.Ю.Иванов. *Mater. Lett.*, **3**, 497 (1985)
24. К.Б.Герасимов, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (2), 27 (1985)
25. Z.Lutz, J.Genossar, P.S.Rudman. *J. Less-Common Met.*, **73**, 113 (1980)
26. J.J.Reilly, R.H.Wiswall. *Inorg. Chem.*, **6**, 2254 (1968)
27. G.Bruzzzone, G.Costa, M.Ferretti, G.L.Olcese. *Int. J. Hydrog. Energy*, **8**, 459 (1983)
28. H.M.Lutz, R.Schmitt, F.Stiffens. *Thermochim. Acta*, **24**, 369 (1978)
29. А.А.Степанов. Дис. канд. хим. наук. ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1987
30. М.М.Антонова. *Соединения магния — аккумуляторы водорода. (Препринт)*. ИПМ им. И.Н.Францевича АН Украины, Киев, 1993
31. К.Н.Семенов, В.В.Бурнашева, В.Н.Вербецкий. *Докл. АН СССР*, **270**, 1404 (1983)
32. К.Н.Семенов, В.Н.Вербецкий, А.В.Кочуков, А.Н.Сытников. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **24**, 16 (1983)
33. J.J.Reilly, R.H.Wiswall. *Inorg. Chem.*, **6**, 2220 (1967)
34. М.Пеза, Б.Даррье, Е.Ю.Иванов, П.Хагенмюллер. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (7), 3 (1983)
35. Е.Ю.Иванов, Б.Даррье, М.Пеза, В.В.Болдырев, П.Хагенмюллер. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (7), 8 (1983)
36. E.Y.Ivanov, M.Pezat, B.Darriet, P.Hagenmuller. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 60 (1983)
37. М.Хруссанова, М.Пеза, В.Дарриет, Р.Хагенмюллер. *J. Less-Common Met.*, **86**, 153 (1982)
38. В.Н.Вербецкий, С.Н.Клямкин, К.Н.Семенов. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1126 (1984)
39. J.F.Nachman, D.A.Rohy. In *Proceedings Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Miami-Beach, FL*. (Ed. T.N.Veziroglu). Pergamon Press, New York, 1982. P. 557
40. J.M.Boulet, N.Gerard. *J. Less-Common Met.*, **89**, 151 (1983)
41. К.Н.Семенов, В.Н.Вербецкий, В.А.Кочуков. *Докл. АН СССР*, **258**, 362 (1981)
42. М.Хруссанова, М.Терсиева, Р.Пешев, К.Петров. *Int. J. Hydrog. Energy*, **10**, 591 (1985)
43. В.В.Кароник, Д.Н.Казанов, Р.А.Андреевский, О.П.Богацкова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, 1644 (1984)
44. К.Н.Семенов, В.Н.Вербецкий, А.Н.Сытников. *Вест. МГУ. Сер. 2, Химия*, **25**, 509 (1984)
45. D.Shaltiel, Th.Waldkirch, L.Schlapbach, F.Stucki. *J. Phys. F*, **11**, 471 (1981)
46. A.Seiler, L.Schlapbach, Th.Waldkirch. *J. Less-Common Met.*, **73**, 193 (1980)
47. L.Schlapbach, D.Shaltiel, P.Oelhafen. *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1235 (1979)
48. W.E.Wallace, R.F.Karlicek, H.Imamura. *J. Phys. Chem.*, **83**, 1708 (1979)
49. J.Genossar, P.S.Rudman. *Z. Phys. Chem. Neue Folge.*, **116**, 215 (1979)
50. M.H.Mintz, S.Mulkiely, Z.Gavra, Z.Hadari. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1949 (1978)
51. N.Shamir, M.H.Mintz, J.Bloch. *J. Less-Common Met.*, **92**, 253 (1983)
52. Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук, А.А.Степанов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **286**, 385 (1986)
53. Е.Иванов, В.Дарриет, И.Констанчук, А.Степанов, К.Герасимов, Р.Хагенмюллер. *Mater. Sci. Monogr.*, **28B**, 787 (1985)
54. Е.Иванов, И.Констанчук, А.Степанов, В.Болдырев. *J. Less-Common Met.*, **131**, 25 (1987)
55. Е.Ю.Иванов. Дис. д-ра хим. наук. ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1990
56. Е.Ю.Иванов, Б.Даррье, А.А.Степанов, К.Б.Герасимов, И.Г.Констанчук. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (15), 30 (1984)
57. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, М.Пеза, В.Дарриет, В.В.Болдырев, Р.Хагенмюллер. *J. Less-Common Met.*, **131**, 181 (1987)
58. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, А.А.Степанов, Т.И.Самсонова. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (3), 93 (1989)
59. И.Г.Констанчук. Дис. канд. хим. наук. ИХТТИМС СО АН СССР, Новосибирск, 1990
60. А.А.Степанов, Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук, В.В.Болдырев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (5), 48 (1986)
61. А.Степанов, Е.Иванов, И.Констанчук, В.Болдырев. *J. Less-Common Met.*, **131**, 89 (1987)
62. M.Y.Song, E.Ivanov, B.Darriet, M.Pezat, P.Hagenmuller. *Int. J. Hydrog. Energy*, **10**, 169 (1985)
63. M.Y.Song, E.Ivanov, B.Darriet, M.Pezat, P.Hagenmuller. *J. Less-Common Met.*, **131**, 71 (1987)
64. М.Хруссанова, М.Терзиева, Р.Пешев, Е.Иванов. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 405 (1987)
65. Р.Пешев, М.Хруссанова, Д.Чакаров, М.Терзиева, Т.Маринова. *Mater. Res. Bull.*, **24**, 207 (1989)
66. М.Хруссанова, М.Терзиева, Р.Пешев, И.Констанчук, Е.Иванов. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **164**, 1261 (1989)
67. М.Хруссанова, М.Терзиева, Р.Пешев, И.Констанчук, Е.Иванов. *Mater. Res. Bull.*, **26**, 561 (1991)

68. M.Terzieva, M.Khrussanova, P.Peshev, D.Radev. *Int. J. Hydrog. Energy*, **20**, 53 (1995)
69. S.S.Sai Raman, O.N.Srivastava. *J. Alloys Compd.*, **241**, 167 (1996)
70. Liang Guoxian, Wang Erde, Fang Shoushi. *J. Alloys Compd.*, **223**, 111 (1995)
71. А.А.Степанов, А.И.Боронин. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, (5), 44 (1986)
72. И.Г.Констанчук, А.А.Степанов. *Журн. физ. химии*, **63**, 3123 (1989)
73. K.Yvon, J.Schefer, F.Stucki. *Inorg. Chem.*, **20**, 2776 (1981)
74. J.-J.Didisheim, P.Zolliker, K.Yvon, P.Fisher, J.Schefer, M.Gubelman, A.F.Williams. *Inorg. Chem.*, **23**, 1953 (1984)
75. P.Zolliker, K.Yvon, J.Schefer. *Inorg. Chem.*, **24**, 4177 (1985)
76. Е.Ю.Иванов, И.Г.Констанчук, Ю.Т.Павлюхин. В кн. *Тез. докл. XV Чугаевского совещания по химии комплексных соединений*. КГУ, Киев, 1985. С. 497
77. В.В.Молчанов, А.А.Степанов, И.Г.Констанчук, Р.А.Буянов, В.В.Болдырев, В.В.Гойдин. *Докл. АН СССР*, **305**, 1406 (1989)
78. K.J.Gross, P.Spatz, A.Züttel, L.Schlapbach. *J. Alloys Compd.*, **240**, 206 (1996)
79. J.-P.Darnandery, B.Darriet, M.Pezat. *Int. J. Hydrog. Energy*, **8**, 705 (1983)
80. L.Zaluski, A.Zaluska, J.O.Ström-Olsen. *J. Alloys Compd.*, **217**, 245 (1995)
81. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schulz. *Mater. Sci., Forum*, **225, 227**, 853 (1996)
82. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schutz. In *Abstracts of Reports of the International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-95)*. Quebec, 1995. O-A-7.3
83. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schulz. *J. Alloys Compd.*, **217**, 295 (1995)
84. K.Aoki, H.Aoyagi, A.Matezawa, T.Masumoto. *J. Alloys Compd.*, **203**, L7 (1994)
85. P.Zolliker, K.Yvon, J.D.Jorgensen, F.J.Rotella. *Inorg. Chem.*, **25**, 3590 (1986)
86. J.J.Reilly, R.H.Wiswall. *Inorg. Chem.*, **13**, 218 (1974)
87. F.D.Manchester, D.Khatamian. *Mater. Sci. Forum*, **31**, 261 (1988)
88. В.Н.Фокин, Б.П.Тарасов, И.И.Коробов, С.П.Шилкин. *Координац. химия*, **18**, 526 (1992)
89. L.Zaluski, S.Hosatte, P.Tessier, D.H.Ryan, J.O.Ström-Olsen, M.L.Trudeau, R. Schulz. *Z. Phys. Chem.*, **183**, 45 (1994)
90. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schutz. In *Abstracts of Reports of the International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-95)*. Quebec, 1995. P-A-7.3
91. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schulz. *Mater. Sci. Forum*, **225, 227**, 875 (1996)
92. Y. Chen, J.S. Williams. In *Abstracts of Reports of the Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, and Nanocrystalline Materials (ISMANAM-95)*. Quebec, 1995. P-A-7.2
93. Y. Chen, J.S. Williams. *J. Alloys Compd.*, **217**, 181 (1995)
94. Y. Chen, J.S. Williams. *Mater. Sci. Forum*, **225, 227**, 545 (1996)
95. Y. Chen, J.S. Williams. *Mater. Sci. Forum*, **225, 227**, 881 (1996)
96. S. Orimo, H. Fujii, T. Yoshino. *J. Alloys Compd.*, **217**, 287 (1995)
97. S.Orimo, H.Fujii. *J. Alloys Compd.*, **232**, L16 (1996)
98. S.Hayashi, K.Hayamuzu, O.Yamamoto. *J. Phys. Chem. Solids*, **45**, 555 (1984)

HYDROGEN INTERACTION WITH ALLOYS AND INTERMETALLIC COMPOUNDS PREPARED BY MECHANOCHEMICAL METHODS

I.G.Konstanchuk, E.Yu.Ivanov, V.V.Boldyrev

Institute of Solid State Chemistry and Mineral Processing,

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

18, ul. Kutateladze, 630128 Novosibirsk, Russian Federation, Fax: +7(383)232-2847

TOSOH SMD, 3515 Grove City Road, Grove City, OH 43123, USA, Fax: (1-614)875-0031

The published data on hydrogenating properties of mechanical alloys and intermetallic compounds obtained by mechanical alloying or mechanical treatment are surveyed. The mechanochemical methods are shown to be effective in solving a number of problems connected with metal and alloy hydrogenation as well as in synthesis of new hydrides and nanocomposite materials. A mechanism of hydrogenation of mechanical alloys is discussed.

Bibliography — 98 references.

Received 10th March 1997