

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. КАРПЕНКА
АН УКРАЇНИ

На правах рукопису

Я Р Т И С Ь
Володимир Анатолійович

**НОВІ ВИСОКОЕФЕКТИВНІ ПОГЛИНАЧІ
ВОДНЮ НИЗЬКОГО ТИСКУ НА ОСНОВІ СПЛАВІВ
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ТА ЦИРКОНІЮ**

02.00.01 — Неорганічна хімія

Дисертація
на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук
(у формі наукової доповіді)



00814739 (W)

Робота виконана у Фізико-механічному інституті ім. Г. В. Карпенка АН України.

Офіційні опоненти: академік АН України, професор В. В. СКОРОХОД, член-кореспондент АН Киргизстану професор Р. О. АНДРІЄВСЬКИЙ, доктор хімічних наук, професор О. С. ЗАРЕЧНЮК.

Провідна установа — Інститут газу АН України (Київ).

Захист відбудеться 6 травня 1993 р. о 15 год. 30 хв. на засіданні Спеціалізованої ради Д.068.26.02 по хімічних науках у Львівському університеті ім. І. Франка за адресою: 290005, м. Львів, вул. Ломоносова, 6, хімічний факультет, ауд. № 2.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Львівського державного університету (вул. Драгоманова, 5).

Дисертація розіслана « 2 » квітня 1993 р.

Вчений секретар
Спеціалізованої ради
доктор хімічних наук

М. Г. МИСЬКІВ

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми

25-річчя, яке пройшло після відкриття наприкінці 60-х років унікальної для хімії зворотної реакції низькотемпературного акумулювання водню інтерметалічними сполуками (ІМС), охарактеризувалося бурхливим розвитком досліджень металогідридів та принесло цілий ряд принципово нових результатів у галузі хімії та фізики твердого тіла. Наявність у металічній матриці гідридів ІМС слабозв'язаного атомарного водню дозволяє не лише легко, без використання штучного джерела теплової енергії здійснювати цикл "утворення - розклад" гідриду, але й у "м'яких" умовах, при низьких температурах та тисках проводити хімічні процеси з участю водню (наприклад, утворення води, аміаку, метанолу, алканів, реакції ізотопного обміну та ін.), для яких характерною є наявність високих бар'єрів енергії активації. Гідриди ІМС як фази включення водню, утворення яких супроводжується значною зміною довжин міжатомних зв'язків метал - метал та електронної концентрації, характеризуються широким спектром зміни фізичних властивостей. Зокрема, гідридоутворення дозволяє індукувати перехід у надпровідний стан, фазовий перехід "парамагнетик - феромагнетик", отримувати порошкові матеріали з заданою ступінню кристалічності та дисперсності. Фундаментальні дослідження гідридів ІМС дали потужний імпульс розробкам, які спрямовані на практичне використання металогідридних матеріалів та технологій. Пріоритетні напрямки розробок, які вже у даний час знайшли широке практичне використання, пов'язані зі створенням акумуляторів спектральночистого водню та модульних пристроїв на їх основі, термосорбційних компресорів водню, паливних елементів, гідридним диспергуванням корозійноактивних та твердих сплавів. Чудова кінетика утворення та розкладу гідридів ІМС, яка спостерігається навіть при низьких робочих тисках водню 10^{-4} - 10^{-7} мм.рт.ст. та кімнатній температурі, дозволяє розв'язувати з їх допомогою важливе практичне завдання створення гетерів водню, що використовуються для підтримання в робочому об'ємі електрофізичних пристроїв тисків водню на заданому низькому рівні.

В даний час накопичений великий експериментальний матеріал, який стосується дослідження взаємодії двох- та багатокomпонентних

ІМС з воднем. Проте пошук металогібридних систем з покращеними техніко-експлуатаційними характеристиками має багато в чому емпіричний характер. Створення теоретичного підходу, за допомогою якого може бути оптимізоване коло перспективних сплавів - поглиначів водню, є важливим та актуальним. При цьому у якості факторів, які визначають активність сплавів по відношенню до водню, доцільно використовувати особливості будови вихідної металічної матриці, а саме число, розмір та огранку пустот у кристалічних структурах інтерметалічних сполук, а також "ступінь стиснення" міжатомних віддалей метал-метал¹⁾.

Аналіз літературних даних свідчить про те, що найбільший експериментальний матеріал по дослідженню взаємодії водню з бінарними ІМС був отриманий для сполук рідкісноземельних металів з залізом, кобальтом та нікелем. Безумовний науковий інтерес складає вивчення процесів гідридоутворення при взаємодії водню з ІМС, одним з компонентів яких поряд з РЗМ та перехідними металами є неперехідні елементи. Серед не вивчених раніше у якості поглиначів водню ІМС вказаного типу особливу зацікавленість викликають інтерметаліди, які утворюються у потрібних системах рідкісноземельний метал - перехідний метал- (В, Al, Ga). Цей інтерес обумовлений двома обставинами. По-перше, для таких систем характерним є утворення значної кількості тернарних ІМС з широким інтервалом зміни концентрацій компонентів у складі ІМС. Це дозволяє дослідити вплив хімічної природи неперехідного елемента - В, Al, Ga - на схильність ІМС до гідридоутворення. З другого боку, багатоманітність структур вихідних ІМС надає можливість вивчити вплив кристалохімічних особливостей будови ІМС на їх активність при взаємодії з воднем.

Важливим практичним та теоретичним завданням при створенні ефективних поглиначів водню є встановлення факторів, які впливають на активність взаємодії у системах ІМС - H_2 , та розробка на цій основі методів активування такої взаємодії. В якості базової системи для дослідження доцільно вибрати сплави Zr-V, які відомі своїми хорошими воденьгетерними властивостями. Активування сплавів Zr-V спрощується при їх легуванні металооксидами. Проте матеріалознавчі аспекти взаємодії Zr та V з оксидами, які пояснювали

¹⁾ К.Н.Семененко, В.А.Яртысь, В.В.Бурнашева. Доклади АН ССРС. - 1979. - Т.245. - С.1127-1130.

б причини покращення воденьгетерних властивостей, до даного часу вивчались неповно та несистематично, в зв'язку з чим проведення таких досліджень є важливим та актуальним.

Мета роботи

Встановити загальні закономірності будови гідридів інтерметалічних сполук та на основі концепції структурної зумовленості фізико-хімічних властивостей абсорбентів водню сформулювати критерії для направлено пошуку інтерметалідів - ефективних поглиначів водню. Дослідити взаємодію з воднем нових класів інтерметалічних сполук рідкісноземельних та перехідних металів з бором, алюмінієм та галієм зі структурами типів $Nd_2Fe_{14}B$, $Pr_5Co_2B_6$, $CeNi_3$, Ce_3Co_8Si , Ca_3Ag_8 та $Ce_3Ni_6Si_2$ та встановити вплив особливостей будови та хімічної природи неперехідного елемента на схильність до гідрування. Дослідити зв'язок між фазово-структурним станом легованих оксидами сплавів цирконію і ванадію та розробити на їх основі високоефективні поглиначі водню з покращеними характеристиками, зокрема з підвищеною воденьсорбційною ємністю та високою швидкістю поглинання водню. Розробити високоефективні методи отримання тонких порошоків прецизійних сплавів - матеріалів для виготовлення постійних магнітів.

Наукова новизна

Досліджена взаємодія водню з ІМС, які кристалізуються в структурах типів $Nd_2Fe_{14}B$, $Pr_5Co_2B_6$, Ca_3Ag_8 , Ce_3Co_8Si та $CeNi_3$. Вперше синтезовані 67 гідридів, для яких встановлені періоди кристалічної ґратки та визначена термічна стабільність. Досліджено вплив неперехідних елементів у складі ІМС - В, Al і Ga - на їх схильність до гідрування та сформульовані принципи підбору інтерметалідів - ефективних поглиначів водню.

Досліджено взаємодію розплаву Zr та V з 16 різними оксидами, в тому числі з оксидами бору, алюмінію, кремнію та оксидами 13 рідкісноземельних металів. Встановлено, що така взаємодія протікає за трьома різними схемами. Помітне покращення воденьгетерних характеристик отриманих полікомпонентних композицій є наслідком зміни фазово-структурного стану вихідних сплавів - утворення змішаного оксиду цирконію та ванадію.

Методом нейтронографії досліджено будову гідридних фаз - похідних втілення до структур ІМС типів $CaCu_5$, $MgCu_2$, $MgZn_2$, $MgNi_2$.

$CeNi_3$, $PuNi_3$, CrB та Ca_3Ag_8 і сформульовано загальні закономірності їх будови. В залежності від способу розширення вихідної металічної матриці ІМС при гідруванні запропоновано класифікувати кристалічні структури гідридів ІМС на "ізотропні" та "анізотропні". Для "ізотропних" структур визначено умови, при яких стає можливим втілення атомів водню у порожнечі, утворені атомами неактивних при гідридоутворенні металів або р-елементів. Для "анізотропних" структур встановлено істотно нерівномірне розширення структурних фрагментів, що їх складають, яке приводить до помітної зміни координаційної сфери атомів металів і є можливим наслідком заповнення однієї порожнечі двома атомами водню.

Основні положення, що виносяться на захист

1. Фізико-хімічні закономірності взаємодії водню з інтерметалічними сполуками рідкісноземельних і перехідних металів з бором, алюмінієм та галієм в залежності від кристалохімічних особливостей їх будови, хімічної природи неперехідних елементів і легуваних добавок.
2. Характер взаємодії розплаву цирконію та ванадію з оксидами рідкісноземельних елементів, бору, алюмінію і кремнію, що дозволив запропонувати на цій основі поглиначі водню низького тиску з покращеними експлуатаційними характеристиками - зниженою температурою активації та підвищеною воденсорбційною ємністю.
3. Закономірності будови гідридів інтерметалічних сполук. Класифікація структур гідридів ІМС на "ізотропні" та "анізотропні". Структурна аналогія між багатоконпонентними гідридами та галогенідами (оксигалогенідами).
4. Метод гідридного виробродиспергування як ефективний метод отримання тонких порошоків сплавів рідкісноземельних металів та насичених металогідридів.

Практична значимість

- запропоновані нові поглиначі водню низького тиску на основі алюмінійвмісних інтерметалічних сполук рідкісноземельних і перехідних металів зі структурами типу $Ce_3Ni_6Si_2$ та Ce_3Co_8Si ;
- запропонований новий гетер водню на основі сплаву $PuM-Fe-B$;
- розроблені методи підвищення ефективності сплаву на основі Zr і V як поглиначів водню низького тиску при формуванні на поверхні сплаву проширених для водню кисень- та борвмісних фаз. Завдяки цьому підвищується швидкість поглинання водню, збільшується їх

абсорбційна ємність за воднем та спрощується активування:

- розроблений високопродуктивний метод отримання гідридів ІМС при їх віброобробці у середовищі технічного родю;

- розроблений високоефективний метод отримання тонких порошоків сплавів Nd-Fe-B та Sm-Co - матеріалів для виготовлення постійних магнітів - при їх механохімічній обробці у середовищі водню. Використання отриманих таким методом порошоків дозволило помітно підвищити магнітні характеристики постійних магнітів - коерцитивну силу, залишкову намагніченість та магнітну енергію.

Апробація роботи

Окремі частини роботи були представлені та обговорені на 30 всесоюзних, міжреспубліканських і міжнародних конференціях, в тому числі на III і V Всесоюзних конференціях по хімії гідридів (Москва, 1978; Душанбе, 1991), Всесоюзних семінарах "Методи отримання, структура та властивості гідридів перехідних металів та їх сплавів" (Одеса, 1987, 1989), Міжгалузовому семінарі "Атомно-воднева енергетика і технологія" (Москва, 1980), II Всесоюзній робочій нараді з проблеми водню та його аномальних станів (Москва, 1981), III Всесоюзному семінарі "Водень в металах" (Донецьк, 1982), II Всесоюзному семінарі "Синтез, властивості та використання гідридів інтерметалічних сполук" (Москва, 1983), Всесоюзному семінарі "Матеріали для водневої технології та енергетики" (Львів, 1991), Міжнародному симпозиумі з систем метал-водень (Упсала, Швеція, 1992), I Міжнародному семінарі "Дифузійно-кооперативні явища в системах метал-ізотопи водню" (Донецьк, 1992), I і II Всесоюзних школах з нерозпилюваних гетерів (Протвіно, 1989, 1991), XI Міжнародному конгресі кристалографів (Варшава, 1978), III, IV і V Всесоюзних конференціях з кристалохімії інтерметалічних сполук (Львів, 1978, 1983, 1989), I, II і III Всесоюзних нарадах з кристалохімії неорганічних і координаційних сполук (Звенигород, 1977; Тбілісі, 1980; Новосибірськ, 1983), VI нараді з кристалохімії неорганічних та координаційних сполук (Львів, 1992), XVI Всесоюзній науково-технічній конференції "Порошкова металургія" (Свердловськ, 1989), IX та X Всесоюзних конференціях з постійних магнітів (Суздаль, 1988, 1991), Міжнародному симпозиумі з гігантських магнітострикційних матеріалів (Токіо, Японія, 1992).

Публікації

За матеріалами дисертації опубліковано 33 статей, тези 31 доповіді на міжнародних, всесоюзних та республіканських конференціях, отримано 4 авторських свідоцтва на винаходи.

ЗМІСТ РОБОТИ

При отриманні металогідридів і дослідженні їх фізико-хімічних властивостей використовували метод об'ємно-манометричних вимірювань, побудови ізотерм рівноважного тиску дисоціації, диференціального термічного аналізу, хімічного аналізу, рентгено- та нейтронографії. Зразки інтерметалічних сполук готували дуговою плавкою сплавлянням шихти з вихідних компонентів та наступним гомогенізуючим відпалом. Магнітні вимірювання проводились з використанням вібромагнетометра.

1. Дослідження взаємодії водню з інтерметалічними сполуками рідкісноземельних металів з перехідними металами і бором, алюмінієм, галієм, індієм та оловом

При виборі об'єктів для дослідження виходили з того, що найбільш перспективним з точки зору дослідження воденьсобційних властивостей є інтервал концентрацій РЗМ від 16,7 до 33,3 ат.%, у якому співвідношення між вмістом рідкісноземельного і перехідного металу змінюється в діапазоні від 1:5 до 1:2, що є характерним для бінарних ІМС рідкісноземельних і перехідних металів - ефективних абсорбентів водню. Заміщення частини атомів перехідних металів - заліза, кобальту і нікелю ($r = 0,1246-0,1274$ нм) - більшими за розміром атомами неперехідних елементів - алюмінію, галію, індію та олова ($r = 0,1411-0,1663$ нм) - супроводжується виникненням у кристалічних структурах ІМС великих за розміром порожнин, радіуси яких перевищують 0,04 нм та з кристалохімічної точки зору сприяє виявленню ІМС властивостей ефективних абсорбентів водню.

Гідриди ІМС $Nd_2Fe_{12.6}T_{1.4}B$ ($T = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) зі структурою типу $Nd_2Fe_{14}B$ (17, 19, 23, 39, 44, 50)

Для тернарних систем РЗМ-Fe-B характерним є утворення трьох інтерметалічних сполук, склад яких виражається формулами $R_2Fe_{14}B$.

$R_5Fe_2B_6$ і $R_5Fe_{16}B_{18}$. Найбільший інтерес з точки зору дослідження взаємодії з воднем викликають ІМС $R_2Fe_{14}B$ зі структурою типу $Nd_2Fe_{14}B$, які є основою для виготовлення високоенергетичних постійних магнітів.

Кристалохімічний аналіз структури типу $Nd_2Fe_{14}B$ показав, що завдяки нерівномірному розподілу атомів РЗМ, Fe і B в ній утворюються пустоти, наявність яких необхідна для прояву ІМС властивостей поглинача водню. В структурі $Nd_2Fe_{14}B$ може бути виділений кластер Nd_4Fe_{16} (рис.1), який складається з 22 з'єднаних гранями тетраедричних пустот чотирьох видів: 4 Nd_3Fe (один вид) і 18 Nd_2Fe_2 (три види). Максимальне число одночасно зайнятих пустот не може перевищувати 11: внаслідок блокування одночасного втілення атомів водню у тетраедричні пустоти зі спільною гранню. Це відповідає досягненню загального стехіометричного складу $H/Nd_2Fe_{14}B = 5,5$ і "локального" складу кластера $NdFe_4H_{3,75}$.

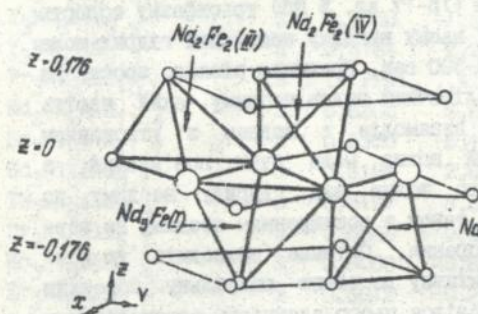


Рис.1. Кластер Nd_4Fe_{16} у структурі $Nd_2Fe_{14}B$. Показані 4 види тетраедричних пустот - Nd_3Fe (один вид) та Nd_2Fe_2 (три види).

Інтерметаліду $Nd_2Fe_{14}B$ при тискові 0,1 МПа властива низька швидкість гідридоутворення при взаємодії з воднем - насичений гідрид $Nd_2Fe_{14}BH_{3,1}$ утворюється лише після майже добової витримки ІМС у середовищі водню. Хоча атоми легуючих металів не приймають участі в утворенні кластерів Nd_4Fe_{16} , що заповнюються воднем при утворенні гідридної фази, ІМС $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}B$ ($T = Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$) зі структурами типу $Nd_2Fe_{14}B$ характеризуються суттєво різною активністю взаємодії з воднем, яка знаходить відображення у таких характеристиках процесу гідридоутворення як масовий вміст водню у гідридній фазі, термостабільність гідриду та кінетичні

параметри процесу наводнювання. Так, введення до складу ІМС Sc або V супроводжується збільшенням воденьсобоційної ємності на 39-58 % в порівнянні з гідриднов фазою $Nd_2Fe_{14}BH_{3,1}$, яка містить 0,29 % мас.Н. Sc-вмісний ІМС властиве різке зменшення індукційного періоду взаємодії з воднем (у 350 раз) - від півгодини до 5-10 сек. У випадку Si-вмісної ІМС найбільш помітно змінюється термостабільність гідридної фази - рівноважний тиск дисоціації гідриду при кімнатній температурі перевищує 0,1 МПа, тоді як гідрид $Nd_2Fe_{14}BH_{3,1}$ зберігає біля 30 % абсорбованого водню навіть при 870 К.

Проте легування не супроводжується помітною зміною швидкості гідридоутворення. Хоча остання може бути десятикратно збільшена для T = Mn та Cr, гідридоутворення у останньому випадку завершується лише через 2-2,5 години. В той же час, швидкість наводнювання може бути збільшена на два порядки при зміщенні складу сплавів з однофазної області існування ІМС $Nd_2Fe_{14}B$ (11,7 ат.% Nd) в збагачену неодимом (15-17 ат. % Nd) трьохфазну область $Nd + Nd_2Fe_{14}B + Nd_{1,1}Fe_4B_4$. У цьому випадку насичений гідрид-може бути отриманий протягом 250-300 сек. Причиною різкого зростання швидкості наводнювання є каталітичний вплив неодиму, який навіть при низьких тисках активно взаємодіє з воднем з утворенням тригідриду NdH_3 . Каталітичний вплив може бути пов'язаний з переносом активного атомарного водню від гідриду неодиму до границь зерен ІМС $Nd_2Fe_{14}B$, а також з розширенням неодиму на першій стадії процесу гідридоутворення. Останнє приводить до розтріскування сплаву і оголює активну до водню івентильну поверхню ІМС $Nd_2Fe_{14}B$, яка набуває внаслідок цього здатність взаємодіяти з воднем низького тиску.

Утворення гідридних фаз $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}BH_x$ приводить до розширення вихідних тетрагональних елементарних комірок структур ІМС на 2,8-5,1 %. Як видно з даних табл.1, це розширення відбувається як у площині базису, так і в напрямку $[001]$. Терморозклад утворених гідридів починається при кімнатній температурі і супроводжується десорбцією 20-25 % наявного водню. Найменш термостабільним є Sc-вмісний гідрид, який десорбує біля половини водню вже при кімнатній температурі. Проте повна десорбція водню з гідридів $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}BH_x$ не спостерігається навіть при 870 К. Вміст залишкового водню у найбільш термостабільних V- і Cr-вмісних гідридах при 870 К складає 42-56 %. Термодесорбція приводить до

Кристалографічні дані гідридів на основі ІМС зі структурами типів $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}(1)$, $\text{Pr}_5\text{Co}_2\text{B}_6(2)$, $\text{Ce}_3\text{Co}_8\text{Si}(3)$, $\text{CeNi}_3(4)$ і $\text{Ca}_3\text{Ag}_8(5)$

Гідрид	Структ. тип ІМС	a, нм	$\Delta a/a_0$, %	c, нм	$\Delta c/c_0$, %	$\Delta V/V_0$, %
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{BH}_{3,1}$	I	0,8831	1,32	1,2285	1,35	4,1
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{13,5}\text{Si}_{0,5}\text{BH}_{3,3}$	I	0,8857	0,95	1,2231	1,13	3,1
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{Sc}_{1,4}\text{BH}_{4,9}$	I	0,8892	1,37	1,2223	0,96	3,7
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{V}_{1,4}\text{BH}_{4,7}$	I	0,8863	1,06	1,2300	1,13	3,3
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{Cr}_{1,4}\text{BH}_{4,3}$	I	0,8901	1,59	1,2240	0,75	4,0
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{Mn}_{1,4}\text{BH}_{4,4}$	I	0,8939	1,96	1,2247	1,13	5,1
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{Co}_{1,4}\text{BH}_{3,5}$	I	0,8836	0,91	1,2227	1,05	2,9
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{12,6}\text{Ni}_{1,4}\text{BH}_{3,4}$	I	0,8840	0,99	1,2213	0,79	2,8
$\text{Nd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6\text{H}_{6,3}$	2	0,5456	0,33	2,494	3,61	4,2
$\text{Ce}_5\text{Fe}_2\text{B}_6\text{H}_{1,8}$	2	0,5409	0,67	2,477	1,35	2,8
$\text{Gd}_5\text{Fe}_2\text{B}_6\text{H}_{10,0}$	2	0,5420	0,02	2,307	-1,16	-1,2
$\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{3,9}$	3	0,5000	-1,01	1,725	6,22	4,1
$\text{Y}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{2,3}$	3	0,5164	2,20	1,746	7,50	12,3
$\text{Pr}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{10,2}$	3	$\text{PrNi}_{4,44}\text{Al}_{0,56}\text{H}_{4,49}$				$+\text{PrH}_2$
$\text{Nd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,4}$	3	0,5305	3,67	1,804	9,93	6,7
$\text{Sm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_{11,7}$	3	0,5350	6,17	1,772	9,25	23,2
$\text{Gd}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_8,7$	3	0,5185	2,65	1,761	8,10	13,8
$\text{Tb}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_6,9$	3	0,5197	3,05	1,755	8,27	13,4
$\text{Dy}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_5,7$	3	0,5066	0,54	1,730	6,66	7,8
$\text{Ho}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_5,4$	3	0,5000	-0,81	1,735	7,29	5,7
$\text{Er}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_2,7$	3	0,5012	0,28	1,715	6,19	6,8
$\text{Tm}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_x$	3	0,4980	-1,20	1,619	1,44	1,2
$\text{Lu}_3\text{Ni}_8\text{AlH}_x$	3	0,4964	-0,42	1,619	1,57	0,7
$\text{YCo}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{H}_{1,1}$	4	0,5180	2,53	1,674	3,78	9,1
$\text{YCo}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{H}_{2,0}$	4	0,5235	3,62	1,691	4,84	12,6
$\text{YCo}_{2,1}\text{Ca}_{0,9}\text{H}_{1,2}$	4	0,5251	2,32	1,669	2,62	7,4
$\text{YCo}_{2,1}\text{Ga}_{0,9}\text{H}_{2,0}$	4	0,5297	3,22	1,682	3,42	10,2
$\text{YCo}_{1,3}\text{Ga}_{1,2}\text{H}_{1,6}$	4	0,5242	2,10	1,652	2,86	7,2
$\text{GdCo}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{H}_{2,5}$	4	0,5292	3,22	1,724	4,80	11,7
$\text{GdCo}_{2,2}\text{Ga}_{0,8}\text{H}_{1,4}$	4	0,5261	2,25	1,681	2,56	7,2
$\text{GdCo}_{2,2}\text{Ga}_{0,8}\text{H}_{2,3}$	4	0,5309	3,19	1,700	3,72	10,4
$\text{GdCo}_{2,0}\text{Ga}_{1,0}\text{H}_{1,2}$	4	0,5259	2,20	1,671	3,85	8,5
$\text{GdCo}_{2,0}\text{Ga}_{1,0}\text{H}_{1,6}$	4	0,5272	2,44	1,660	3,17	8,3
$\text{TbCo}_{2,4}\text{Ga}_{0,6}\text{H}_{2,4}$	4	0,5278	3,29	1,707	4,40	12,2

DyCo _{2,4} Ga _{0,6} H _{2,1}	4	0,5228	3,14	1,712	4,84	11,6
HoCo _{2,4} Ga _{0,6} H _{2,2}	4	0,5228	3,46	1,709	5,10	12,5
ErCo _{2,4} Ga _{0,6} H _{2,2}	4	0,5211	3,35	1,704	4,99	12,2
Y ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{9,0}	5	0,9131	2,42	-	-	5,9
Sm ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{8,5}	5	0,9225	2,43	-	-	1,6
Gd ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{8,6}	5	0,9157	2,04	-	-	1,3
Tb ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{8,4}	5	0,9064	1,46	-	-	0,9
Dy ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{8,6}	5	0,9101	2,05	-	-	1,3
Ho ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{7,5}	5	0,9085	2,22	-	-	1,6
Er ₃ Ni ₆ Al ₂ H _{7,0}	5	0,9065	2,31	-	-	1,8
Y ₃ Ni ₆ Ti ₂ H _{6,7}	5	0,9096	2,03	-	-	6,2
Y ₃ Ni ₆ AlGaH _{6,9}	5	0,9102	2,10	-	-	6,3
Y ₃ Ni ₆ Ti ₂ H _{5,9}	5	0,9084	2,05	-	-	6,3
Sm ₃ Ni ₆ AlGaH _{7,6}	5	0,9172	1,98	-	-	6,1
Gd ₃ Ni ₆ AlGaH _{5,5}	5	0,9138	2,16	-	-	6,6
Tb ₃ Ni ₆ Ti ₂ H _{6,6}	5	0,9051	1,72	-	-	5,2
Tb ₃ Ni ₆ AlGaH _{6,2}	5	0,9047	1,66	-	-	5,1
Tb ₃ Ni ₆ Ti ₂ H _{6,2}	5	0,9083	1,87	-	-	-5,7
Dy ₃ Ni ₆ AlGaH _{6,6}	5	0,9065	1,98	-	-	6,1
Ho ₃ Ni ₆ AlGaH _{6,0}	5	0,9029	1,76	-	-	5,4
YNi _{3-x} Ti _x H _{1,0}	4	0,503	1,71	1,653	0,98	4,5
YNi _{3-x} Ti _x H _{2,4}	4	0,5124	1,97	1,651	0,98	5,0
YNi _{3-x} Ti _x H _{2,5}	4	0,5329	6,09	1,650	0,92	13,6
YNi _{3-x} Ti _x H _{2,1}	4	0,5116	1,71	1,650	0,79	4,3
PrNi _{3-x} Ti _x H _{3,7}	4	0,5227	3,10	1,666	4,52	11,1
NdNi _{3-x} Ti _x H _{3,3}	4	0,5212	3,52	1,665	2,40	10,2
SmNi _{3-x} Ti _x H _{2,7}	4	0,5180	3,04	1,663	2,15	8,5
GdNi _{3-x} Ti _x H _{1,9}	4	0,5156	2,02	1,661	3,68	7,9
TbNi _{3-x} Ti _x H _{2,1}	4	0,5262	2,43	1,655	4,48	9,6
TbNi _{3-x} Ti _x H _{2,2}	4	0,5271	3,78	1,674	4,36	12,6
TbNi _{3-x} Ti _x H _{2,2}	4	0,5359	5,53	1,654	1,16	12,7
DyNi _{3-x} Ti _x H _{2,3}	4	0,5286	3,12	1,672	4,83	11,5
HoNi _{3-x} Ti _x H _{2,1}	4	0,5216	2,98	1,672	4,32	10,6

Примітка: Середня точність визначення періодів ґратки для різних типів структур складе: а ± 0,5, с ± 0,9 пм (1); а ± 0,3, с ± 2 пм (2); а ± 0,4, с ± 3 пм (3,4); а ± 0,2 пм (5);
 T1 = (Al_{0,67}Ga_{0,33}); T2 = (Al_{0,50}Ga_{0,50}); T3 = (Al_{0,33}Ga_{0,67}).

отримання гідридних фаз, періоди гратки яких мають проміжні значення між величинами для насиченого гідриду і вихідної ІМС.

Дослідження магнітних властивостей показало, що заміщення заліза перехідними металами приводить до зменшення як поля анізотропії, так і питомої намагніченості (рис.2). Гідридоутворення супроводжується подальшим падінням H_A , проте одночасно відбувається невелике збільшення питомої намагніченості (на 10-15 %). При цьому температура Кюрі також зростає на 70-100 К.

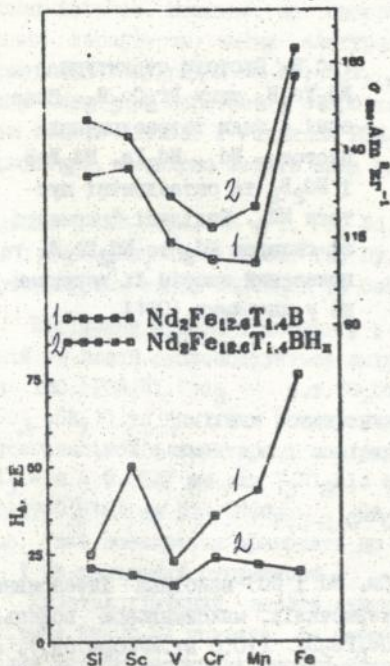


Рис.2. Питома намагніченість та поле анізотропії ІМС $Nd_2Fe_{12.6}T_{1.4}B$ ($T = Si, Sc, V, Cr, Mn, Fe$) та їх гідридів.

Гідриди ІМС $R_5Fe_2B_6$ ($R = Ce, Nd$ та Gd)
зі структуров типу $Pr_5Co_2B_6$ (23, 34, 39, 50)

Для структури типу $R_5Co_2B_6$, як і для розглянутої вище структури типу $Nd_2Fe_{14}B$, характерним є нерівномірне розташування атомів активного по відношенню до водню рідкісноземельного металу. Кристалохімічний аналіз, проведений на прикладі структури

$Nd_5Fe_2B_6$, показав, що вона може бути скомпонована з шарів складу Nd_3 та $Nd_2Fe_2B_6$. В структурі є 5 видів пустот (рис.3), в огранку яких не менше ніж 50 % внесок роблять атоми РЗМ, а саме октаедричні пустоти Nd_6 і тетраедричні пустоти Nd_4 , Nd_3Fe , Nd_2FeB і Nd_2B_2 . При заповненні найбільш вигідних для втілення атомів водню пустот Nd_6 і Nd_3Fe може бути отриманий гідрид зі стехіометричним складом $Nd_5Fe_2B_6H_6,0$.

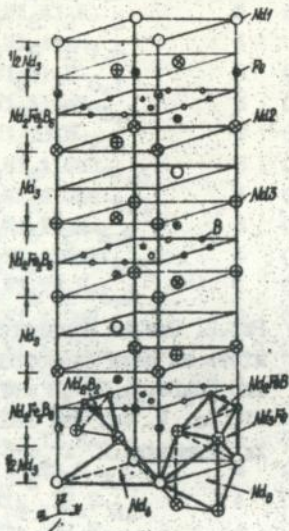


Рис.3. Пустоти структури $Nd_5Fe_2B_6$ типу $Pt_5Co_2B_6$. Показані 4 види тетраедричних пустот - Nd_4 , Nd_3Fe , Nd_2FeB і Nd_2B_2 та октаедричні пустоти Nd_6 . Виділені фрагменти зі складом Nd_3 та $Nd_2Fe_2B_6$ та показаний спосіб їх чергування у напрямку [001].

Серед ІМС РЗМ₅Fe₂B₆ (РЗМ = Ce, Nd і Gd) найбільш інтенсивно взаємодіє з воднем Nd-вмісний інтерметалід, максимальною воденьсорбційною ємністю володіє ІМС Gd₅Fe₂B₆ (10,0 ат.Н/форм.од.), а найменша абсорбційна ємність за воднем і найменша швидкість його поглинання характерні для сполуки церів. Сплави Nd + Nd₅Fe₂B₆ характеризуються істотним збільшенням швидкості насичення воднем металічної матриці. Гідридування супроводжується неоднаковим деформуванням вихідних тригональних елементарних комірок (див.табл. і) - їх розширенням лише у напрямку [100] (Nd), відсутність розширення структури у базисній площині і деяким її стисненням у напрямку [001] (Gd) або близьким до ізотропного розширенням для

ІМС $Ce_5Fe_2B_6$. Найменш термостабільним є Gd-вмісний гідрид, який починає розкладатися у вакуумі вже при кімнатній температурі. Проте навіть при 870 К металічна матриця зберігає близько 50 % абсорбованого водню. При цьому кристалічній ґратці властиві періоди, які є проміжними між періодами структур насиченого гідриду та вихідної ІМС.

На протидію до гідридів $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}BH_x$, утворення гідридних фаз $R_3M_5Fe_2B_6H_x$ приводить до значного зменшення температури Кюрі при практично незмінних величинах магнітних моментів на атомах металів. Можливо, що спостережена відмінність зумовлена різним характером зміни електронної структури ІМС внаслідок формування у гідридах $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}BH_x$ електронних рівнів нижче рівня Фермі при перекритті s-орбіталей атомів водню з 3d-орбіталами атомів заліза. У гідридах $R_3M_5Fe_2B_6H_x$ електронні рівні, що формуються, ймовірно лежать вище рівня Фермі.

Гідриди ІМС R_3Ni_8Al ($R = Y, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ та Lu) і $RCO_{3-x}Ga_x$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ та Er ; $x = 0,6-1,2$) зі структурами типів Ce_3Co_8Si та $CeNi_3$ [23,35,36,39,41,43,45,50]

Заміщення нікелю і кобальту у складі ІМС $R_3M(Ni,Co)_3$ на алюміній та галій супроводжується зміною типу структури (с.т. $PuNi_3$ для ІМС $R_3M(Ni,Co)_3$ - с.т. Ce_3Co_8Si ($CeNi_3$)) для ІМС R_3Ni_8Al ($RCO_{3-x}Ga_x$) та помітним розширенням структур в площині базису гексагональної елементарної комірки (наприклад, $a = 0,4976$ нм для YNi_3 - $a = 0,5047$ нм для Y_3Ni_8Al ; $a = 0,5039$ нм для $GdCo_3$ - $a = 0,5127-0,5152$ нм для $GdCo_{2,5-2,0}Ga_{0,5-1,0}$). Як вже відмічалось вище, таке розширення приводить до збільшення розмірів пустот у Al- і Ga-замішених структурах.

Кристалохімічний аналіз структури $CeNi_3$ та надструктури до неї типу Ce_3Co_8Si показує, що вони містять 12 видів тетраедричних і один вид октаедричних пустот (рис.4). Заповнення всіх пустот R_2T_2 з врахуванням правила блокування одночасного втілення атомів водню у сусідні пустоти зі спільною трикутною гранню дає максимальний стехіометричний склад гідридої фази $H/RT_3 = 4,67$.

Дослідження взаємодії з воднем ІМС R_3Ni_8Al показало, що швидкість першого поглинання водню істотно залежить від природи R3M. За швидкості гідридоутворення всі ІМС R_3Ni_8Al можуть бути поділені на три групи.

I група. Y-, Pr- та Nd-вмісні ІМС вже у вихідному "неактивовано-

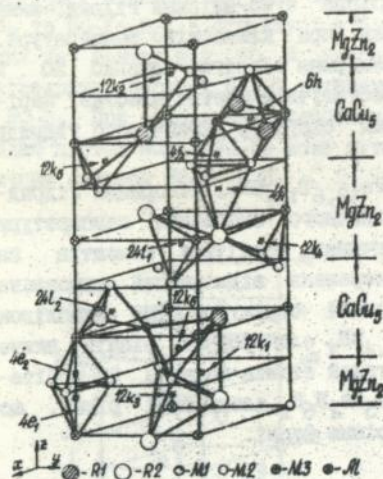


Рис.4. Пустоти структури $\text{R}_3\text{Ni}_8\text{Al}$ типу $\text{Ce}_3\text{Co}_8\text{Si}$. Показані 12 видів тетраедричних пустот - $12k_1, 12k_2, 24l_1, 12k_3, 12k_4, 12k_5, 12k_6, 4e_1, 4e_2, 4f_1, 4f_2$ і $24l_2$ та октаедрична пустота $6h$. Виділені фрагменти структур типів CaCu_5 та фези Лавеса MgZn_2 .

му" стані характеризуються високою швидкістю гідрування (час повного насичення воднем менший 1 години) (рис.5). У той же час, з літератури¹⁾ відомо, що для отримання гідридів ІМС RNi_3 необхідне застосування високих тисків водню (порядку 5 МПа) та тривала активація шляхом повторювання циклів "абсорбція-десорбція" водню. Масовий вміст водню у тетрагідридах $\text{RNi}_{2,27}\text{Al}_{0,33}\text{H}_{3,1-3,8}$, які отримують в процесі наводнювання, близький до 1,2 % мас.Н.

II група. Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, і Er-вмісні ІМС. Швидкість гідрування істотно менша, ніж у ІМС I групи. Так, повне насичення воднем сполуки $\text{TbNi}_{2,67}\text{Al}_{0,33}$ триває майже добу, а час гідрування на 50 % в декілька разів перевищує аналогічні показники для ІМС I групи. Масовий вміст водню у гідридах істотно зменшується при збільшенні порядкового номеру РСМ. Так, Gd- та Tb-вмісні ІМС утворюють тригідриди $\text{GdNi}_{2,67}\text{Al}_{0,33}\text{H}_{2,9}$ і $\text{TbNi}_{2,67}\text{Al}_{0,33}\text{H}_{2,3}$. При переході до Dy і Ho утворюються дигідриди $\text{DyNi}_{2,67}\text{Al}_{0,33}\text{H}_{1,9}$ і

¹⁾ А. Goudy, W.E. Wallace, R.S. Craig. *Adv. Chem. Ser.* - 1978. - V.167, - P.312-326; В.В.Бурнзшева, Б.П.Тарисов. *Д.неорг.хим.* - 1982. - Т.27. - С.2439-2440.

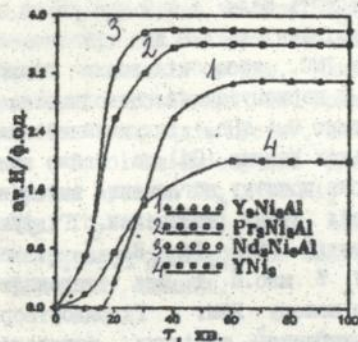


Рис.5. Кінетичні криві першого поглинання водню сполуками R_3Ni_8Al ($R = Y, Nd$ та Pr) при тисковій наводнювання $0,1 \text{ МПа } H_2$ у порівнянні з активованою ІМС YNi_3 при тисковій $0,5 \text{ МПа } H_2$.

$HoNi_{2,67}Al_{0,33}H_{1,8}$, а мінімальною воденьсорбційною ємністю характеризується сполука $ErNi_{2,67}Al_{0,33}$.

III група. Тm- та Lu-вмісні ІМС не взаємодіють з воднем при його тисковій $0,1 \text{ МПа}$. Утворення гідридів відбувається лише після попередньої "розкачки" ІМС при тисках водню $6-8 \text{ МПа}$.

Повна десорція водню з більшості гідридів відбувається при помірних температурах і завершується до 470 К , причому розклад йде в одну або в дві стадії. Інакше ведуть себе лише гідридні фази на основі Pr- та Nd-вмісних ІМС: Така відмінність пояснюється різним механізмом взаємодії водню з ІМС Pr і Nd з одного боку (гідрогеноліз) та інтерметалідів інших ІМС - з іншого (розширення вихідної металічної матриці).

Гідридоутворення супроводжується збільшенням об'єму елементарних комірок структур ІМС на $4,1-18,2 \%$ (див.табл.1). Збільшення об'єму, віднесене до одного абсорбованого атому водню, знаходиться в широкому інтервалі $(1,1-4,5) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3/\text{атом } H$. За характером деформації кристалічної ґратки при гідридоутворенні досліджені сполуки можна поділити на дві групи. Утворення нижчих моно- і ди-гідридів супроводжується анізотропним розширенням кристалічної ґратки лише у напрямку $[001]$. При утворенні вищих три- і тетрагідридів відбувається ізотропне розширення елементарних комірок структур ІМС.

Найбільший практичний інтерес серед ІМС $RNi_{2,67}Al_{0,33}$ як поглиначів водню низького тиску складає Y-вмісна сполука, яка при

взаємодії з воднем при тиску 0,1 МПа протягом декількох хвилин утворив насичений гідрид, що містить біля 1,2 % мас. Н та легко розкладається при незначному нагріванні до 470 К.

Як і у випадку Al-вмісних ІМС, абсорбція водню сполуками $RCo_{2,4}Ga_{0,6}$ відбувається вже у першому циклі наводнення при кімнатній температурі і тиску водню 0,1 МПа. Індукційний період взаємодії коливається від декількох хвилин (Gd) до майже однієї години (Er). Через 10-60 хв. після початку поглинання вміст водню у гідридах досягає 80-90 % від стану насичення. Гідрування завершується утворенням тригідридів $RCo_{2,4}Ga_{0,6}H_{2,2-2,5}$ вміст водню у яких складає біля 0,7 % мас. Н і має тенденцію до зменшення при зростанні атомного номеру РЗМ. Гідридування приводить до ізотропного розширення вихідних кристалічних структур, об'єм елементарних комірок яких зростає на 11,6-12,5 % (див. табл.1). В розрахунок на один абсорбований атом водню збільшення об'єму елементарної комірки становить біля $3 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ і має величину, характерну для більшості структур гідридів ІМС. Термостабільність гідридних фаз $RCo_{2,4}Ga_{0,6}H_x$ зменшується при збільшенні атомного номеру РЗМ. Терморозклад йде в одну (R = Gd і Er) чи дві стадії (R = Tb, Dy і Ho) в інтервалі температур 350-530 К.

Збільшення вмісту галію у складі інтерметалідів $(Y,Gd)Co_{3-x}Ga_x$ від $x = 0,6$ до 1,2 супроводжується подальшим падінням воденьсорбційної ємності (до 1,5 ат.Н/форм.од. для $x = 1,2$), істотним ускладненням активації, зменшенням швидкості абсорбції водню та зростанням термостабільності гідридів. Утворення гідридів у всіх випадках йде за схемою ізотропного розширення елементарних комірок структур ІМС. Хоча повторення циклів "гідрування-дегідрування" веде до помітного покращення кінетики абсорбції водню (швидкість гідридування істотно зростає, відсутній індукційний період взаємодії для другого та наступних циклів), проте поступове падіння воденьсорбційної ємності при циклюванні (ймовірно, внаслідок отруєння поверхні ІМС), є перешкодою на шляху практичного використання галійвмісних ІМС у якості акумуляторів водню.

Гідрида ІМС $R_3Ni_6Al_2$ та $R_3Ni_6Al_3$ зі структурами типу Ca_3Ag_8
123, 25, 29, 32, 33, 39, 501

У гетрійних системах РЗМ-Ni-(Al, Ga, Si) при складі $R_3Ni_6T_2$

(T = Al, Ga, Si) утворюються ІМС з ОПК структурою типу $Ce_3Ni_6Si_2$, яка є надструктурою до типу Ca_3Ag_8 . Структури ІМС $R_3Ni_6T_2$ мають особливості, які вказують на перспективність їх дослідження у якості поглиначів водню. Кристалохімічний аналіз вихідної структури, проведений на прикладі ІМС $Tb_3Ni_6Al_2$, вказав на наявність семи видів пустот, які з врахуванням їх розміру та форми є найбільш ймовірними для заповнення їх атомами водню: октаедричні пустоти Tb_6 і Tb_2Ni_4 та тетраедричні пустоти Tb_3Al , Tb_2Ni_2 , Tb_2Ni_1Al , $TbNi_3$ і Ni_4 (див.рис.6). Розрахунки показують, що максимальна абсорбційна ємність ІМС складає 12,5 атомів водню на формульну одиницю.

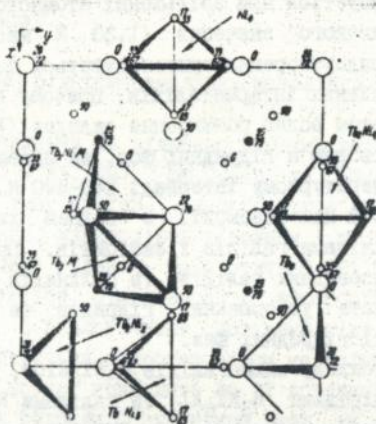


Рис.6. Пустоти в кристалічній структурі ІМС $Tb_3Ni_6Al_2$.

Характерною особливістю структур $Tb_3Ni_6T_2$ (T = Al, Ga, Si) є наявність підґратки з атомів нікелю, яка пронизує всю структуру та складається зі зв'язаних вершинами тетраедрів Ni_4 . Аналіз величин міжатомних віддалей Ni-Ni у структурах, проведений з використанням критерію "деформівної здатності" кристалічної ґратки, показує, що у всіх трьох структурах d_{Ni-Ni} істотно перевищують подвоєний радіус нікелю. Найбільш помітно це проявляється у структурі алюмініду, де міжатомні віддалі Ni-Ni на 3,5-22,6 % перевищують $2r_{Ni}$. За даними нейтронографічного дослідження в структурі $Tb_3Ni_6Al_2$ відбувається часткове взаємне заміщення атомів нікелю і алюмінію, що, очевидно, і пояснює спостережене "розширення" тетраедрів Ni_4 . З врахуванням викладених вище особливостей будови

алюмініду $Tb_3Ni_6Al_2$, можна очікувати, що вона буде легко деформуватися при абсорпції водню, а сам алюмінід буде проявляти високу активність в реакції гідридоутворення.

Крім тербію ІМС складу $R_3Ni_6Al_2$ утворять такі РЗМ як Y, Sm, Gd, Dy, Ho та Er (ІМС $Sm_3Ni_6Al_2$ і $Ho_3Ni_6Al_2$ отримані у даній роботі вперше). Для їх структур також характерним є істотне перевищення d_{Ni-Ni} подвоєного радіусу нікелю, яке дозволяє розраховувати на схильність ІМС $R_3Ni_6Al_2$ вступати у реакцію гідридоутворення.

ІМС $R_3Ni_6Al_2$ після незначного індукційного періоду (біля хвилини) активно взаємодіють з воднем, утворюючи при цьому гідриди з 7,0-9,0 ат.Н/форм.одиниць чи 0,8-1,3 % мас.Н. Вміст водню у складі металогідридів зменшується при збільшенні атомного номеру РЗМ і досягає найбільш високого значення (1,33 % мас.Н) для гідриду $Y_3Ni_6Al_2H_{9,0}$. Гідридоутворення супроводжується ізотропним розширенням ОІК ґратки вихідних інтерметалідів, причому в розрахунок на один абсорбований атом водню розширення складає $(1,3-1,8) \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$. Термодесорбція водню з гідридних фаз, як правило, проходить одностадійно у температурному інтервалі 340-470 К.

Значно менша активність при взаємодії з воднем характерна для ізоструктурних з алюмінідами галідів і силцидів. При переході від алюмінідів до відповідних галідів та силцидів помітно зменшується термостабільність утворених гідридів та зростає рівноважний тиск дисоціації гідридних фаз.

Дослідження фазового складу алюмогалідів R_3Ni_6AlGa , які проміжні по складу між алюмінідами $R_3Ni_6Al_2$ та галідами $R_3Ni_6Ga_2$, показало, що їх основною фазовою складовою є ІМС зі структурою типу Ca_3Ag_8 . Крім того, сплави містили 10-15 % домішкової фази складу $RNi_{3-x}(Al,Ga)_x$ зі структурою типу $CeNi_3$. Швидкість взаємодії алюмогалідів з воднем дещо менша ніж у відповідних алюмінідів. Крім того, заміщення 50 % алюмінію на галій супроводжується падінням воденьсорбційної ємності до 0,6-0,9 % мас.Н. Терморозклад гідридів проходить у вакуумі в температурному інтервалі 300-570 К, причому 2/3-3/4 абсорбованого водню виділяється при нагріві до 370 К. Термостабільність гідридів зменшується при збільшенні атомного номеру РЗМ та при зростанні вмісту галію у складі сплавів $R_3Ni_6Al_{2-x}Ga_x$ ($R = Y, Tb$; $x = 0,67; 1,00; 1,33$). Гідридоутворення супроводжується ізотропним розширенням обох структур типів Ca_3Ag_8 і $CeNi_3$. Як і у випадку ІМС $RCO_{3-x}Ga_x$.

цик্লівання "абсорбція-десорбція" водню приводить до поступового падіння воденьсорбційної ємності, що підтверджує висловлене раніше припущення про те, що це падіння пов'язане з наявністю галію у складі ІМС.

Нейтроннографічне дослідження дейтериду $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ показало, що атоми дейтерію заповнюють тетраедричні пустоти Tb_3Al , $TbNi_3$ і Ni_4 . При цьому пустоти Tb_3Al заповнені майже повністю - на 92 %, пустоти $TbNi_3$ - на 18,4 %, а пустоти Ni_4 - на 20,4 %. Заповнення атомами дейтерію тетраедричних пустот Ni_4 - найбільш цікава особливість дослідженої структури.

Легкість утворення і розкладу гідридних фаз на основі ІМС $R_3Ni_6Al_2$ дозволяє розглядати їх як перспективні поглиначі водню низького тиску.

Гідриди ІМС рідкісноземельних металів і нікелю з індієм і оловом
(23, 39, 41)

Не зважаючи на відносно високий вміст індію у ІМС R_2T_2In ($R = Ce, Nd$; $T = Ni, Cu$), Sm_2Cu_2In та $Sm_2Ni_{2-x}In$ ($x = 0,22$) зі структурою типу Mo_2FeB_2 (надструктура до типу U_3Si_2), вони достатньо активно взаємодіють з воднем і протягом 2-2,5 годин утворюють насичені гідриди, що містять 0,8-1,1 % мас.Н. Ni-вмісні ІМС характеризуються більш високою абсорбційною ємністю за воднем у порівнянні з аналогічними сполуками міді. Гідридування, яке не супроводжується гідрогенолізом металічної матриці, при втіленні атомів водню приводить до її істотної перебудови. При цьому утворюються гідриди, структури яких не зв'язані простими співвідношеннями зі структурами вихідних ІМС. Найбільш високою ємністю за воднем - 1,5 % мас.Н - володіє ІМС $Sm_2Ni_{2-x}In$ з дефектною зі нікелем структурою.

Індієвмісні ІМС взаємодіють з воднем навіть при низьких вмістах РЗМ (14,3 ат.% у ІМС RNi_3In), хоча це вимагає використання високих тисків активації. Гідридування супроводжується розширенням елементарної комірки структури ІМС ($NdNi_5In$) або гідрогенолізом з утворенням ІМС RNi_4In ($SmNi_5In$). Ізотропне розширення вихідної структури спостерігається також при утворенні гідриду $NdNiIn_{n-1}$ на основі ІМС зі структурою типу $ZrNiAl$.

Механізм взаємодії з воднем ІМС РЗМ-Ni-Sn, досліджений для РЗМ = Ce і Nd, відрізняється від In-вмісних ІМС. Nd-вмісні ІМС більш активні по відношенню до водню у порівнянні з Ce-вмісними.

Максимальною абсорбційною ємністю володіє ІМС $Nd_5Ni_{1,4}Sn_{1,6}$, яка абсорбує 1,3 % мас.Н (Н/форм.од. = 13,2). Взаємодія з воднем ІМС $Nd_5Ni_{1,4}Sn_{1,6}$, Nd_5Sn_3 та Ce_5Sn_3 відбувається за механізмом гідрогенолізу з утворенням гідриду РЗМ та β -Sn. Утворення гідридів $CeNi_5SnH_{1,1}$, $CeNiSnH_{1,3}$, $Ce_2NiSn_2H_{0,3}$ та $NdNiSnH_{1,3}$ характеризується низькою швидкістю взаємодії та супроводжується незначною зміною періодів кристалічної ґратки вихідних ІМС.

* * *

Таким чином, якщо розглядати вплив бору, алюмінію, галію, індію, кремнію та олова на воденьсорбційні властивості тернарних ІМС рідкісноземельних та перехідних металів з нерехідними елементами, то ймовірність виявлення ними властивостей поглиначів водню низького тиску зменшується у ряді Al-B-In-Ga-Si-Sn.

* * *

2. Фазово-структурний склад та взаємодія з воднем сплавів і ІМС на основі цирконію та ванадію [13, 14, 20, 21, 27, 31, 38]

За своїми експлуатаційними характеристиками багаті цирконієм сплави Zr-V і Zr-V-Fe є одними з найкращих гетерів водню. Ці сплави здатні ефективно абсорбувати водень в інтервалі від високих тисків до глибокого вакууму. Дослідження взаємодії водню зі сплавами системи Zr-V-Fe показало, що найвища швидкість абсорбції водню властива двофазним сплавам у області концентрацій цирконію ≥ 33 ат. %, ванадію в інтервалі 50,0 - 66,7 ат. % і заліза $\leq 16,7$ ат. %. Ці сплави складаються з активного абсорбента водню - інтерметаліду $Zr(V,Fe)_2$ зі структурою фази Лавеса та α -Zr, який каталітично наводнюється під його впливом. Максимальний вміст абсорбованого водню знаходиться в межах від 1,6 (65 ат.% Zr) до 2,3 (33 ат.% Zr) % за масою, зростаючи зі зменшенням вмісту цирконію та відповідним зростанням вмісту Лавес-фази у складі сплаву.

Висока активність ІМС зі структурою фази Лавеса при взаємодії з воднем може бути пояснена на основі дослідження особливостей їх кристалічної структури. За даними нейтронграфічного дослідження в гідрідах $ZrVFeD_{3,6}$, $ZrVCuH_{4,0}$ і $ZrVNbD_{5,4}$ на основі Zr- і V-вмісних ІМС зі структурою фази Лавеса типу M_3Zn_2 з 7 видів присутніх порожнин переважно заповнюються найбільші за розміра-

ми тетраедричні пустоти $Zr_2(V,Me)_2$ (89-97 % поглинутого водню), в огранку яких максимальний внесок роблять атоми більш реакційно-здатного по відношенню до водню елемента - цирконію. Таким чином, можна очікувати, що якщо в кристалічній структурі Zr-вмісної ІМС будуть міститися пустоти, в огранці яких половина і більше атомів будуть атомами цирконію, і, крім цього, розмір таких пустот буде більшим, ніж у структурах досліджених Лавес-фаз, то такі сполуки матимуть підвищену активність в реакції гідридоутворення. Таким вимогам відповідає структура фази Zr_3V_3O . Ії кристалохімічний аналіз вказав на наявність семи видів доступних для атомів водню пустот металічної матриці, а саме октаедричних пустот Zr_6 і тетраедричних пустот шести видів, в огранці яких вміст цирконію змінюється від 0 (V_4) до 75 % (Zr_3V). Вже у структурі вихідної ІМС радіус октаедричних пустот Zr_6 складає 0,0706 нм і помітно перевищує "порогове" для гідридоутворення значення 0,04 нм. При абсорбції відносно незначної кількості водню - приблизно п'яти атомів H на формульну одиницю Zr_3V_3O - відбувається розширення елементарної комірки структури ІМС, яке супроводжується збільшенням радіусів ще чотирьох видів пустот (два види пустот Zr_3V , один - Zr_2V_2 і один - ZrV_3) до $r_{II} \geq 0,04$ нм.

З іншого боку, перспективність дослідження в якості поглиначів водню кисеньвмісних сплавів на основі цирконію та ванадію визначається активністю взаємодії з воднем "нерозкачаних" сплавів. Дійсно, хоча безпосередньо після приготування активовані сплави Zr-V і Zr-V-Fe здатні активно абсорбувати водень після достатньо малого індукційного періоду, зберігання сплаву на повітрі приводить до помітного зменшення активності його взаємодії з воднем і навіть до його дезактивування. Це в значній мірі ускладнює практичне використання сплавів Zr-V у якості гетерних матеріалів. Експериментально виявлене спрощення активації сплавів Zr і V при введенні до складу шихти для виплавки оксидів РСМ¹⁾, не отримало до цього часу пояснення з матеріалознавчої точки зору. Це не дозволяє проводити направлений синтез матеріалів з оптимальними воденьсорбційними характеристиками.

Проведений нами аналіз можливих механізмів активації сплавів Zr і V дозволив запропонувати найбільш перспективні шляхи її по-

¹⁾S.Suzuki, M.Abe, T.Yamaguchi, S.Terazawa. Пат.США 4629720 від 16.12.86 р.

легшення та відповідного покращення воденьсорбційних характеристик. Такими шляхами могли б бути порушення щільності поверхневих оксидів за рахунок введення до сплаву добавок РЗМ як розкислювачів, або направлений синтез проникних для водню кисеньвмісних фаз.

У якості розкислювачів був досліджений вплив добавок скандію і лантану (кількість добавок до 5 мас.%). Легування, яке не змінює характеру фазових рівноваг в системі Zr-V-Fe і супроводжується лише деякою зміною періодів ґратки присутніх фаз (α -Zr і Лавес-фази), приводить до зростання воденьсорбційної ємності сплавів до 2,5 % мас. Н. Проте динаміка гідрування при цьому не покращується. Характеристика фазово-структурного стану сплавів на основі цирконію та ванадію та їх воденьсорбційних властивостей наведена в табл.2.

Дослідження взаємодії розплаву цирконію і ванадію з різними оксидами показало, що в цілому ряді випадків ця взаємодія супроводжується їх відновленням. Схема взаємодії залежить від хімічної природи оксиду, в першу чергу від його термодинамічної стабільності, а також від ступеню хімічної та кристалохімічної спорідненості цирконію та ванадію з одного боку та оксидуотворюючого елементу - з іншого. Була досліджена взаємодія в системах Zr-V-оксиди рідкісноземельних металів, бору, алмінію і кремнію.

Взаємодія в системах Zr-V-РЗМ_xO_y носить складний характер. В залежності від хімічної природи оксиду вона протікає наступним чином.

Схема I. Взаємодія розплаву Zr-V з оксидами La, Nd, Sm і Yb приводить до утворення змішаного оксиду Zr_3V_3O з ПЦК структурою типу Fe_3W_3O (η -фаза). При концентрації оксидів 10-20 мас.% додатково утворюються оксиди цирконію, а надлишок цирконію і ванадію присутній у сплавах у вигляді λ_2 -ZrV₂ і твердого розчину кисню в α -Zr.

Схема II. У випадку оксидів Ce, Pr, Tb і Dy відбувається їх відновлення. Відновником при цьому є цирконій, який окислюється до моноклінної модифікації ZrO₂ або до нестехіометричного субоксиду цирконію ZrO_x з ПЦК структурою. У продуктах взаємодії крім оксидів цирконію ідентифіковані твердий розчин кисню у α -Zr і λ_2 -ZrV₂.

Схема III. Розплав Zr-V не взаємодіє з оксидами деяких металів ітрієвої підгрупи, а саме з оксидами Y, Ho, Er і Lu. Зраз-

Таблиця 2

Характеристики базових та модифікованих сплавів на основі систем Zr-V та Zr-V-Fe

Модифікувача	Фазово-структурні характеристики сплаву (продукту гідрування)	Воденьсорбційні характеристики				
		Періоди гратки, нм		мас. % Н	інд. період, с	час гідрування, хв.
		а	с			
-	α -Zr	0,322-0,323	0,513-0,515			
	$(\epsilon\text{-ZrH}_x)$	(0,350-0,352)	(0,445-0,450)		10-	40-
	$\lambda_2\text{-Zr(V,Fe)}_2$	0,73-0,75	-	1,6-2,3	-120	-1200
	$(\lambda_2\text{-гідрид})$	(0,78-0,79)	(-)			
Sc, La	α -Zr	0,324-0,328	0,514-0,516			
	$(\epsilon\text{-ZrH}_x)$	(0,350-0,352)	(0,445-0,455)		240-	60-
	$\lambda_2\text{-Zr(V,Fe)}_2$	0,74	-	2,2-2,5	-1800	-600
	$(\lambda_2\text{-гідрид})$	(0,78)	(-)			
$R_2^{z}O_3$	α -Zr	0,323	0,513-0,515			
	$(\epsilon\text{-ZrH}_x)$	(0,352)	(0,445)		60-	
	$\lambda_2\text{-Zr(V,Fe)}_2$	0,74-0,75	-	2,2-2,4	-200	5-7
	$(\lambda_2\text{-гідрид})$ $(R_2^{z}O_3)$	(0,78-0,79)	(-)			
$R_x^{z}O_y$	α -Zr	0,324-0,325	0,515-0,520			
	$(\delta\text{-ZrH}_x)$	(0,480)	(-)		40-	
	$\lambda_2\text{-Zr(V,Fe)}_2$	0,744-0,745	-	2,2-2,5	-80.	4-5
	$(\lambda_2\text{-гідрид})$	(0,79-0,795)	(-)			
	ZrO_x (ZrO_2)	0,457	-			
$R_2^{z}O_3$	α -Zr	0,324-0,325	0,515-0,520			
	$(\delta\text{-ZrH}_x)$	(0,480)	(-)		20-	
	$\lambda_2\text{-Zr(V,Fe)}_2$	0,744-0,745	-	2,3-2,7.	-80	3-5
	$(\lambda_2\text{-гідрид})$	(0,79-0,795)	(-)			
	$\eta\text{-Zr}_3V_3O$	1,215-1,220	-			
	$(\eta\text{-гідрид})$	(1,27-1,30)	(-)			
	ZrO_x (ZrO_2)	0,457	-			

Al ₂ O ₃	α-Zr	0,325	0,520			
	(ε-ZrH _x)	(0,35)	(0,45)	0,8-1,4	120	15-30
	λ ₁ -Zr(V,Fe,Al) ₂	0,522-0,524	0,543-0,546			
	(λ ₁ -гідрид)	(0,847-0,853)	(0,87-0,89)			
	η-Zr ₃ V ₃ O	1,213-1,214	-			
(η-гідрид)	(1,24-1,25)	(-)				
	(ZrO ₂)					
B ₂ O ₃	α-Zr	0,325	0,520			
	(ε-ZrH _x)	(0,35)	(0,45)	2,4-2,7	5-20	1-3
	λ ₂ -Zr(V,Fe) ₂	0,74-0,75	-			
	(λ ₂ -гідрид)	(0,77-0,79)	(-)			
	η-Zr ₃ V ₃ O	1,205-1,219	-			
(η-гідрид)	(1,24-1,29)	(-)				
	(ZrO ₂)					
SiO ₂	α-Zr	0,325	0,520			
	(ε-ZrH _x)	(0,35)	(0,45)			30-
	λ ₂ -Zr(V,Fe) ₂	0,744-0,745	-	1,5-2,0	-50	2-5
	(λ ₂ -гідрид)	(0,79-0,795)	(-)			
	η-Zr ₃ V ₃ O	1,216	-			
(η-гідрид)	(1,266)	(-)				
KNO ₃	α-Zr	0,325	0,520			
	(ε-ZrH _x)	(0,35)	(0,45)			100-
	λ ₂ -Zr(V,Fe) ₂	0,744-0,745	-	1,8-2,0	-200	15-20
	(λ ₂ -гідрид)	(0,79-0,795)	(без термічної активації)			
	η-Zr ₃ V ₃ O	1,216	-			
(η-гідрид)	(1,301)	(-)				

Примітки: R^A = Y, Ho, Er, Lu; R^B = CeO₂, Pr₆O₁₁, Tb₄O₇.

Dy₂O₃; R^B = La, Nd, Sm, Yb.

ки модифікованих сплавів містять α-Zr, λ₂-ZrV₂ та вихідний оксид рідкісноземельного металу, який не провзаємодіє.

Легування сплавів Zr-V оксидами РСМ приводить до значного покращення воденьсорбційних характеристик базових сплавів: час абсорбції при тиску 50-100 кПа зменшується до 3-5 хвилин при підвищенні температури за воднем до 2,3-2,7 мас.%. Одночасно має місце тенденція до покращення динамічних характеристик абсорбції водню (зокрема, до зменшення індукційного періоду наводнення) при

зростанні глибини протікання взаємодії оксиду РЗМ з базовим сплавом, наприклад в ряду R=Y-Pr-Sm (рис.7). Продукти гідрування містять фази λ_2 -ZrV₂N_x, гідрид цирконію і, при наявності η -фази у вихідному сплаві, її гідрид η -Zr₃V₃OH_x. Як і у випадку базових сплавів, гідриди фази Лавеса та η -фази зберігають симетрію ґратки вихідної матриці при одночасному збільшенні її періодів. Для фази Лавеса величини зростання періоду а близькі до аналогічних значень для відповідних гідридів базових сплавів ($\Delta a/a_0=6,4-6,7\%$). У випадку η -фази вони мають аномально високі в порівнянні з літературними даними для гідридів Zr₃V₃OH_x значення ($\Delta a/a_0=5,9-7,3\%$).

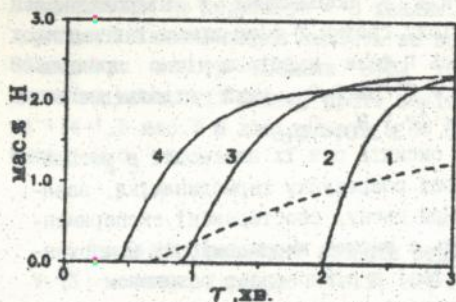


Рис.7. Динаміка абсорбції водню сплавами Zr₅₀V₅₀ легуваними добавками 10 мас.% оксидів ітрію(2), празеодиму (3) та самарію (4) у порівнянні з базовим сплавом Zr₅₀V₅₀ (1).

Оптимальним з точки зору збільшення воденсорбційної ємності і поліпшення динамічних характеристик абсорбції водню діапазоном вмісту легувачої добавки оксиду РЗМ є інтервал 5-10%.

Як і у випадку РЗМ = La, Nd, Sm і Yb, взаємодія розплаву Zr-V-Fe з оксидом алюмінію супроводжується відновленням останнього з утворенням трьохфазної композиції, що містить стабілізовану киснем η -фазу Zr₃V₃O, фазу Лавеса Zr(V,Fe,Al)₂ і цирконій або його діоксид. При цьому зростання вмісту оксиду алюмінію у складі шихти для виплавки сплавів Zr-V-Fe супроводжується зниженням ємності за воднем внаслідок блокувального впливу атомів алюмінію на заповнення сусідніх порождин. Змінюючи кількість добавки Al₂O₃, можна стабілізувати фазу Лавеса з гексагональною (λ_1) або кубічною (λ_2) структурою і одночасно з цим міняти співвідношення між компонентами (V,Fe,Al), а, отже, і цілеспрямовано керувати воденсорбційними характеристиками.

Подібним чином впливають і добавки оксиду кремнію. В цьому випадку також спостерігається відновлення оксиду з утворенням η -фази Zr_3V_3O . Збільшення вмісту SiO_2 в складі шихти, як і у випадку Al_2O_3 , приводить до різкого зменшення ємності за воднем. Причина спостережених змін, ймовірно, аналогічна до алюмінійвмісних сплавів. Кремній, як і алюміній, належить до р-елементів, яким властива низька активність в реакції гідридування.

Взаємодія розплаву $Zr-V-Fe$ або $Zr-V$ з B_2O_3 супроводжується відновленням останнього і входженням кисню і бору до складу η -фази. Свідченням цього є відсутність боридів цирконію, ванадію і заліза в складі продуктів взаємодії, незмінність періодів ґратки фаз $\alpha-Zr$ і $\lambda_2-Zr(V,Fe)_2$ у порівнянні з відповідними базовими сплавами та зміна періоду ґратки η -фази при зміні вмісту B_2O_3 у складі шихти. Присутність η -фази найбільш чітко проявляється у випадку сплаву $Zr_{50}V_{50} + 3,26\% B_2O_3$, який відповідає за стехіометричним складом формулі $Zr_3V_3B_{0,4}O_{0,6}$.

Різну реакційну здатність оксидів при їх взаємодії з розплавом $Zr-V$ можна пояснити на основі розрахунку термодинаміки взаємодії у системах $Zr-V$ -оксид. При цьому спостережені експериментально схеми взаємодії корелюють з тиском кисеньвмісних компонентів, які знаходяться у газовій фазі в рівновазі з розплавом $Zr-V$ при температурі 2270 К. Розрахункові значення сумарного тиску компонентів знаходяться в широкому інтервалі від 10^{-8} атм до 10^{-13} атм. При цьому висока реакційна здатність при взаємодії з цирконієм і ванадієм властива оксидам при рівноважному тиску $5 \cdot 10^{-11} \leq P_O \leq 10^{-8}$ атм (оксиди бору, кремнію, алюмінію, лантану, неодиму, самарію та ітербію), який перевищує аналогічне значення для системи $Zr-V-O$. Для оксидів металів ітрієвої підгрупи - ітрію, ербію, гольмію та лютецію рівноважні тиски кисеньвмісних компонентів $P_O \leq 10^{-12}$ атм мають більш низькі значення, ніж така ж величина для системи $Zr-V-O$. Це призводить до того, що $-AG$ для останньо згаданих систем $Zr-V-R_xO_y$ мають вищі значення, ніж для системи $Zr-V-O$. Тому оксиди РЗМ ітрієвої підгрупи не взаємодіють з базовими компонентами.

При $P_O(Zr-V-O) \sim P_O(Zr-V-R_xO_y)$ (оксиди церію, празеодиму, тербію і диспрозію) взаємодія протікає за схемою II.

Термостабільність гідридів легованих оксидами зразків істотно відрізняється від термостабільності гідридів базових сплавів. Наявність у гідридів кисеньвмісних сплавів двох гідридних фаз, що

розкладається при термолізі, приводить до збільшення числа піків газовиділення від одного для базових сплавів до трьох. При цьому гідрид γ -фази повністю розкладається вже при температурі 870 К, а для гідриду фази Лавеса характерним є поступове виділення водню у температурному інтервалі 470-870 К, яке не призводить проте до повного дегідування.

Сплави Zr-V-Fe, модифіковані невеликими кількостями B_2O_3 (1-3% мас.), мають найкращі воденсорбційні характеристики серед всіх досліджених аналогічних сплавів. Їх гідрування при тиску водню 50-100 кПа характеризується найменшим індукційним періодом (як правило, декілька секунд), тривалість всього процесу наводнення не перевищує 1-3 хвилин. При вмісті $B_2O_3 \sim 3$ мас.% досягається максимальна ємність за воднем - до 2,6-2,8 мас.% H. Збільшення вмісту добавки B_2O_3 істотно не відбивається на динаміці абсорбції водню, проте ємність за воднем при цьому падає до 1,4-1,5 мас.% H для сплавів з 5% B_2O_3 і до 0,6 мас.% H при вмісті B_2O_3 15%.

3. Деякі прикладні аспекти отримання та використання металогідридів [17-19, 22, 24, 26, 27, 40, 46]

В роботі досліджено процес гідридного диспергування феромагнітних самарійкобальтових та неодимзалізоборидних сплавів КС25ДЦ-Л, КС37-Л, КС60-Л і НЗОДББА-Л, які широко застосовуються в промисловості для виготовлення високоенергетичних постійних магнітів. Розроблена та впроваджена в умовах промислового виробництва технологія ГД цих сплавів, яка полягає у їх обробці при заданій температурі воднем низького тиску (0,1-0,5 МПа), наступному дегідуванню при температурах до 570 К та домолі окрихчених сплавів у середовищі органічного розчинника. Розроблено також дослідно-промислому установку гідридного диспергування з масов однократного завантаження 10 кг сплаву. Уже протягом перших 20 хвилин домолу середній розмір частинок різко зменшується від 35-40 до 4-7 мкм. При подальшому домолі спостерігається рівномірне зменшення середнього розміру частинок до 2,2-2,3 мкм (загальна тривалість процесу 20-50 хвилин). При продовженні віброобробки до $t = 70$ хв. $d_{сер.}$ далі зменшується до 1,8 мкм. При цьому крива розподілу розмірів частинок для $t = 70$ хв. характеризується наявністю одного піку, а всі частинки мають розмір менший 3 мкм. Така

обробка дозволяє отримувати тонкі порошки, які знаходяться в "ненапруженому" стані і містять в декілька разів менше кисню у порівнянні з традиційною технологією механічного помолу.

Очевидно, що необхідність додаткового домолу порошоків після обробки сплавів у водневому середовищі є суттєвим недоліком методу ГД. Інша значна проблема пов'язана з тим, що внаслідок екзотермічності процесу гідридоутворення при диспергуванні великих кількостей сплаву сповільнюються процеси тепломасопереносу. Це веде до суттєвого перегріву сплаву, внаслідок чого гідридоутворення сповільнюється і навіть зупиняється. Перспективним шляхом прискорення процесу отримання порошоків сплавів рідкісноземельних металів є суміщення гідридоутворення з помолу при вібромеханічній обробці сплавів у середовищі водню. Споживана у реакторі потужність, яка пропорційна квадрату амплітуди коливань і кубу частоти, має чіткий максимум при 60-70 %-ному завантаженні об'єму реактора кульками. Віброобробка приводить до розігріву сплаву, величина якого досягає декількох десятків градусів, і одночасно супроводжується порушенням щільності поверхневих оксидів. Це ініціює гідридоутворення, яке далі йде з великою швидкістю внаслідок постійного відділення одне від іншої частинок гідриду та непрореагованої ІМС. При оптимальних умовах проведення процесу (амплітуда вібрації 2-4 мм, частота 25-50 Гц, тиск водню 0,1-0,4 МПа) отримують порошки з вузьким фракційним складом, середній розмір частинок яких близький до 5 мкм. Для постійних магнітів, виготовлених з отриманих методом гідридного вібродиспергування порошоків, характерним є підвищення коерцитивної сили на 5-10%, залишкової намагніченості - на 15-20%, магнітної енергії - на 35-40%. Крім диспергування розроблена технологія дозволяє отримувати насичені металогідриди в кілограмових кількостях, використовуючи для цього технічний водень. Пріоритет запропонованого технічного рішення закріплений позитивними рішеннями по заявках на видачу АС № 4852882 та № 4857377.

При дослідженні абсорбції водню сплавом "несмакс" було встановлено, що в області тисків водню 0,1-1 Па за швидкістю поглинання водню він перевищує відомі воденьгетерні сплави (А.С. № 1639322). Це може знайти практичне застосування при створенні пристроїв з використанням металогідридних матеріалів.

Розроблені в дисертації склади абсорбентів водню на основі сплавів цирконію і ванадію з металооксидами здатні швидко

поглинати водень при істотно більш низьких тисках $P = 10^{-6}-10^{-4}$ Па вже при температурі активації 570 К, що на 100-200 К нижче, ніж у випадку базових нелегованих сплавів (рис.8). Одночасно з

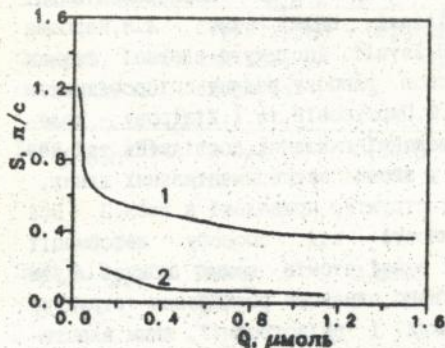


Рис.8. Швидкість поглинання водню низького тиску ($P_{H_2} = 10^{-4}$ Па) порошком сплаву $Zr_{50}V_{50} + 3,26\%$ V_2O_3 (1) у порівнянні з напиленим плазмою титаном (2).

цим легуванням оксидом бору сплавам цирконій-ванадій властива підвищена абсорбційна ємність і поліпшена динаміка поглинання водню (позитивне рішення по заявці на видачу АС № 4871201).

Максимальна воденьсорбційна ємність кисеньвмісних сплавів перевищує 50 л·Па/г і в три рази вища, ніж у напиленого плазмою титану. Мас-спектрометричне дослідження газів, які десорбуються гетером після його насичення воднем, показало практично повну відсутність активних газів (CO , N_2 , O_2 , H_2O). Єдиною газовою домішкою, яка присутня в помітних кількостях, є Ar . Ці властивості дозволяють розглядати сплави $Zr-V$ -металооксид у якості нових ефективних гетерів водню.

Використання розроблених за участю автора металогідридних елементів на основі сплавів $Zr-V-Fe$ в макетному джерелі від'ємних іонів водню дозволило істотно підвищити його газову і енергетичну ефективність, зокрема, збільшити вихід іонів H^- при зменшенні напруги запалювання та струму розряду.

4. Структурна хімія гідридів інтерметалічних сполук [1-16, 28-30, 33, 37, 47-49]]

Методом нейтронографії з використанням аналізу профілю ліній, а також розрахунку інтенсивностей піків нейтронограм була досліджена будова гідридних фаз - похідних втілення до 6 різних типів структур ($CaCu_5$ - $LaNi_5D_{6,C}$, $LaNi_4AlD_{4,1}$; $MgZn_2$ - $ZrMoFeD_{2,6}$,

ZrVFeD_{3,6}, ZrVCuD_{4,0}, ZrVNbD_{5,4}, TiFe_{1,16}V_{0,84}D_{1,9}, λ₁-ScFe₂D_{2,5}; MgCu₂-ZrCr₂D_{3,5}; MgNi₂-λ₃-ScFe₂D_{2,9}; PuNi₃-HoNi₃D_{1,8}; CeNi₃-CeNi₃H_{2,07}D_{1,03}; CrB-LaNiD_{3,7}; Ca₃Ag₈ (Ce₃Ni₆Si₂)-Tb₃Ni₆Al₂D_{0,3}; Tb₃Ni₆Al₂D_{0,5}; Tb₃Ni₆Al₂D_{6,5}). Експериментальні дослідження проводились у Філіалі НДФХІ ім. Л.Я.Карпова (Обнінськ), Інституті фізики АН Латвії, Інституті ядерної фізики АН Узбекистану. Автор виражає свою глибоку подяку співробітникам цих інститутів Н.В.Фадєєвій, С.Є.Циркуновій та І.Хідірову - колегам, які приймали участь у проведенні вказаних досліджень та надали значну практичну допомогу у зйомці експериментальних даних.

Характеристики досліджених структур приведені в табл.3. Всі досліджені структури в залежності від способу деформації металічної матриці при втіленні в неї атомів водню можуть бути поділені на "ізотропні" (приблизно однакове розширення структур у всіх кристалографічних напрямках) і "анізотропні", яким властиве значне розширення лише в одному кристалографічному напрямку.

Переважає більшість структур гідридів ІМС утворюється зі структур вихідних інтерметалідів за схемою ізотропного розширення елементарних комірок. Об'єм елементарних комірок структур ІМС збільшується при гідридоутворенні в середньому на 10-25 %. Серед досліджених в роботі "ізотропних" структур найбільш детально була вивчена будова гідридів на основі ІМС зі структурами фаз Лавеса. У їх випадку вихідна гранецентрована кубічна симетрія зберігається для ІМС зі структурою типу MgCu₂, а для ІМС з гексагональними структурами типів MgZn₂ і MgNi₂ гідридоутворення практично не змінює властиве їм відношення с/а (відповідно ~ 1,63 і 3,25).

Вихідні структури фаз Лавеса містять тетраедричні пустоти трьох видів, а саме R₂T₂, RT₃ і T₄. При низькому і середньому вмістах водню в металогідридах, близькому до H/RT₂ = 3,0, заповнюються лише пустоти R₂T₂ (структури TiFe_{1,16}V_{0,84}D_{1,9}, ZrMoFeD_{2,6}, λ₁-ScFe₂D_{2,5}, λ₃-ScFe₂D_{2,9} і ZrCr₂D_{3,5}). При підвищенні концентрації водню до складів, близьких до стану насичення, поряд з заповненням пустот R₂T₂ відсувається втілення атомів водню у менш переважні для заповнення з точки зору їх отранки (менший в порівнянні з пустотами R₂T₂ вміст найбільш активного гідридоутворюючого металу R - Sc, Ti, Zr) і розміру у вихідних структурах пустоти RT₃ і T₄. Спостережені закономірності можуть бути пояснені виходячи з аналізу величин міжатомних віддалей Me-H і розрхованих на їх основі радіусів пустот у

Характеристика кристалічних структур гідридних фаз за даними структурного нейтронографічного дослідження

Сполука, посилання	Структурний тип ІМС, ПГ симетрії	Періоди ґратки (нм)			К.ч. та к.м. атомів водню
		a	b	c	
$\text{LaNi}_5\text{D}_{6.0}$ [7]	CaCu_5 , $P321$	0,5410	-	0,4293	4, тетраедр LaNi_3 3, трикутник LaNi_2
$\text{LaNi}_4\text{AlD}_{4.1}$ [6]	CaCu_5 , $P321$	0,5300	-	0,4240	4, тетраедр $\text{LaNi}_2(\text{Ni,Al})$ 4, тетраедр $\text{La}_2(\text{Ni,Al})_2$
$\text{ZrMoFeD}_{2.6}$ [10]	MgZn_2 $P6_3/mmc$	0,5420	-	0,8826	4, тетраедр $\text{Zr}_2(\text{Mo,Fe})_2$ (два види)
$\text{ZrVFeD}_{3.6}$ [14]	MgZn_2 $P6_3/mmc$	0,5431	-	0,8863	4, тетраедр $\text{Zr}_2(\text{V,Fe})_2$ (три види) 4, тетраедр $\text{Zr}(\text{V,Fe})_3$
$\text{ZrVCuD}_{4.0}$ [14]	MgZn_2 $P6_3/mmc$	0,5468	-	0,8940	4, тетраедр $\text{Zr}_2(\text{V,Cu})_2$ (два види) 4, тетраедр $\text{Zr}(\text{V,Cu})_3$ 4, тетраедр $(\text{V,Cu})_4$
$\text{ZrVNbD}_{5.4}$ [14]	MgZn_2 $P6_3/mmc$	0,5690	-	0,9288	4, тетраедр $\text{Zr}_2(\text{V,Nb})_2$ (три види) 4, тетраедр $\text{ZrV}(\text{V,Nb})_2$
$\text{ScFe}_2\text{D}_{2.5}$ [16]	MgZn_2 $P6_5/mmc$	0,5223	-	0,8500	4, тетраедр Sc_2Fe_2 (чотири види)

TiFe _{1.16} V _{0.84} D _{1.9} (29)	MgZn ₂ P6 ₃ /mmc	0,5067	-	0,8280	4. тетраedr Ti ₂ (V,Fe) ₂ (два види)
ZrCr ₂ D _{3.5} [1]	MgCu ₂ Fd3m	0,7697	-	-	4. тетраedr Zr
ScFe ₂ D _{2.5} [15]	MgNi ₂ P6 ₃ /mmc	0,5256	-	1,695	4. тетраedr Sc ₂ Fe ₂ (шість видів)
CeNi ₃ H _{2.07} D _{1.03} (30)	CeNi ₃ P6 ₃ /mmc	0,4945	-	1,648	-
HoNi ₃ D _{1.8} (2)	PuNi ₃ R3m	0,4991	-	2,612	4. тетраedr Ho ₂ Ni ₂ 4. тетраedr HoNi ₃
LaNiD _{3.7} (5)	CrB Cmcm	0,3980	1,194	0,4870	5. тригональна спіраміда La ₃ Ni ₂ 4. тетраedr La ₃ Ni 6. октаedr La ₄ Ni ₂ (2. лінійна ко- ординац. Ni ₂)
Tb ₃ Ni ₆ Al ₂ D _{6.5} (28)	Ce ₃ Ni ₆ Si ₂ Im3m	0,9064	-	-	4. тетраedr Tb ₃ Al 4. тетраedr TbNi ₃ 4. тетраedr Ni ₄
Tb ₃ Ni ₆ Al ₂ D _{0.3-0.5} (33)	Ce ₃ Ni ₆ Si ₂ Im3m	0,8930	-	-	6. октаedr Tb ₆ 4. тетраedr TbNi ₂ 4. тетраedr Ni ₄

досліджуваних структурах. Як видно з наведених у табл.3 даних, вміст водню в досліджених металогідрідах на основі фаз Лавеса змінюється в широких межах від $H/RT_2 = 1,9$ до 5,4. Збільшення

концентрації водню супроводжується зростанням періодів елементарних комірок структур гідридних фаз. Одночасно зростають радіуси всіх трьох видів пустот металічної матриці. У випадку пустот R_2T_2 їх розмір перевищує 0,04 нм вже при низькому вмісті абсорбованого водню, який відповідає нижній межі вказаного вище інтервалу. Для пустот RT_3 та T_4 перевищення їх радіусами величини 0,04 нм має місце при високих вмістах водню (структури $ZrVFeD_{3,6}$, $ZrVCuD_{4,0}$ і $ZrVNbD_{5,4}$), що створює сприятливі з кристалохімічної точки зору умови для утворення стабільного металогідриду внаслідок формування хімічного зв'язку Me-H.

Для інших вивчених "ізотропних" структур також характерним є пріоритетне заповнення пустот з максимальним внеском активного по відношенню до водню гідридоутворюючого металу в їх огранку. Проте одночасно з цим спостерігається істотний вплив геометричного фактору ($r_{II} > 0,04$ нм) на послідовність заповнення пустот. Особливо яскравим прикладом, який ілюструє важливість геометричного фактору, є структура насиченого дейтериду на основі ІМС $Tb_3Ni_6Al_2$. В структурі ІМС $Tb_3Ni_6Al_2$ найбільш вигідними для втілення є октаедричні пустоти Tb_6 та тетраедричні пустоти Tb_3Al , Tb_2NiAl , $TbNi_3$ і Ni_4 . Радіус цих пустот знаходиться в інтервалі 0,032-0,073 нм і збільшується при гідридоутворенні до 0,035-0,087 нм. Розмір пустот зменшується в ряду $Tb_6-Ni_4-Tb_3Al-TbNi_3-Tb_2NiAl$. При цьому пустоти Ni_4 утворені найменшими за розмірами серед трьох видів металічних атомів - атомами нікелю, мають в структурі дейтериду розмір 0,046 нм, достатній для втілення в них атомів водню. Як вже відмічалось вище, нейтронграфічне дослідження вказало на те, що ці пустоти заповнюються поряд з двома іншими видами пустот. Таким чином, в структурі $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ при низьких тисках водню, які не перевищують 0,1 МПа, нікель приймає участь у гідруванні, що знаходить свій вияв в утворенні кластерів $\{DNi_4\}$. В той же час гідридоутворення у системі Ni-H має місце лише при надвисоких тисках водню порядку десятків кілобар. Суттєве полегшення заповнення пустот з атомів нікелю пояснюється тим, що вже у структурі вихідної ІМС d_{Ni-Ni} помітно перевищують подвоєний металічний радіус нікелю, що полегшує їх деформацію при утворенні гідриду.

Окремого обговорення вимагає значне (практично 100 %) заповнення пустот Tb_3Al , в огранку яких значний внесок робить р-елемент алуміній. Відомо, що введення алумінію замість нікелю до

складу ІМС $R3Mn15$ супроводжується поступовим падінням ємності за воднем $H/R3Mn15$ від 6 до 0 при досягненні складу RNi_2Al_3 (Th). Дослідження будови дейтериду $LaNi_4AlD_{4,1}$ вказало на впорядковане заміщення атомами алюмінію атомів нікелю у одній з двох неявних у кристалічній ґратці позицій, внаслідок чого відбувається блокування втілення атомів водню в пустоти $La_2(Ni,Al)_2$, центри яких розташовані на надто коротких відстанях від атому алюмінію (0,150 нм). Проте, у випадку пустот Tb_3Al в структурі $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ відстані Al-D складають 0,199 нм (і перевищують $r_{Al} + 0,04 = 0,183$ нм), внаслідок чого блокування втілення у них атомів водню відсутнє.

Ймовірно, що при надто великих відстанях від центру пустоти до утворюючих її атомів металів хімічний зв'язок металу з воднем не може бути утворений і, отже, такі пустоти мають залишатися вакантними у структурах гідридів. Так, в структурі $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ радіус октаедричних пустот Tb_6 складає 0,087 нм і вони не заповнені атомами водню. Аналогічна особливість встановлена також при дослідженні структур $Th_6Mn_{23}D_{16,2}$ та $Zr_3V_3OD_{1,86-4,03}$ (пустоти $Th_6^{1)}$ та $Zr_6^{2)}$.

Таким чином, аналіз експериментальних даних по дослідженню "ізотропних" структур гідридів ІМС дозволяє висловити припущення про те, що утворення стабільних гідридів ІМС можливе при виконанні умови $0,04 < r_{II} < 0,08$ нм внаслідок утворення хімічного зв'язку між атомом водню і атомами металів. Для структур, ґратка яких "стиснута" і радіуси пустот в них не перевищують нижньої межі вказаного інтервалу, гідридоутворення ускладнюється чи стає неможливим. Якщо ж пустота надто велика ($r > 0,08$ нм), то втілення в неї атому водню також не вигідне внаслідок помітного перевищення радіусом пустоти розміру атому водню.

Анізотропне розширення металічної матриці при гідридоутворенні властиве відносно невеликому числу структур ІМС. До них належать гексагональні (тригональні) структури інтерметалідів Rt_3 та R_2T_7 , які утворюються у подвійних системах R-M-Ni та R3M-Co. Серед досліджених методом нейтронграфії структур гідридів до

¹⁾ K. Hardman, J. J. Rhyne, K. Smith, W. E. Wallace. *J. Less-Common Met.* - 1980. - V. 74. - P. 97-102.

²⁾ F. J. Rotella, H. E. Flotow, D. M. Gruen, J. D. Jorgenson. *J. Chem. Phys.* - 1983. - V. 79. - P. 4522-4530.

"анізотропних" належать $\text{HoNi}_3\text{D}_{1,8}$ та $\text{CeNi}_3\text{H}_{3,1}$. В обох випадках гідридоутворення супроводжується розширенням металічної матриці лише у напрямку $[001]$. Проте для Ce-вмісної гідридної фази $\Delta c/c_0$ ($\sim 33\%$) більш ніж у чотири рази перевищує аналогічну величину для гідридної фази $\text{HoNi}_3\text{D}_{1,8}$ ($\sim 8\%$). Обидві структури ІМС, які належать до типів PuNi_3 та CeNi_3 , є гібридними структурами і можуть бути скомпоновані зі структур типів CaCu_5 і фази Лавеса. Гідридоутворення веде до рівномірного розширення фрагментів складу HoNi_2 і HoNi_5 . Причиною цього є заповнення атомами водню пустот Ho_2Ni_2 , половина яких належать до структурного фрагменту CaCu_5 , а інша половина - до фази Лавеса. Анізотропія розширення структури HoNi_3 призводить до неоднакової зміни розмірів різних видів пустот металічної матриці. При цьому найбільш помітно змінюються розміри тих пустот, в огранці яких є значна кількість між-атомних зв'язків М-М, розташованих під невеликим кутом до осі z елементарної комірки. Один з видів пустот такого типу з огранкою HoNi_3 , який розташований всередині фрагменту фази Лавеса, набуває найбільшого об'єму у структурі $\text{HoNi}_3\text{D}_{1,8}$ і заповнюється атомами водню в доповнення до пустот Ho_2Ni_2 .

Можна було очікувати, що суттєво більше за величиною анізотропне розширення металічної матриці в сполучі $\text{CeNi}_3\text{H}_{3,1}$ приведе до ще більш значної перебудови структури. Дослідження будови "нульової матриці" $\text{CeNi}_3\text{H}_{2,07}\text{D}_{1,03}$ показало, що для структури характерним є істотно нерівномірне розширення утворюючих її структурних фрагментів. Внаслідок зсуву плоских сіток з атомів нікелю для фрагменту зі стехіометрією CeNi_2 розширення перевищує 50%, в той час як фрагмент зі складом CeNi_5 збільшує свій об'єм лише на 10%. При цьому зростання об'єму фрагменту CeNi_2 істотно перевищує не лише середні значення для структур гідридів фаз Лавеса ($\Delta V/V_0 = 20-25\%$), але і граничні величини для структур гідридів ІМС.

Значне розширення частини структури $\text{CeNi}_3\text{H}_{2,07}\text{D}_{1,03}$ веде до зміни координаційної сфери атомів, що лежать всередині таких "деформованих" фрагментів. При цьому к.ч. атомів нікелю зменшується від 12 до 10 і навіть до 8, а атомів церію - від 16 до 13. Найбільше число видовжених зв'язків М-М представлено у огранці пустот CeNi_3 $4f_1$ і Ni_4 $4e_1$ - по три з шести. Розширення цих пустот відбувається вздовж осі z і є настільки істотним, що між атомами Ce і Ni виникає "канал" довжиною 0,29 нм, величина якого на під-

ставі стереохімічних міркувань дозволяє припустити можливість розміщення у ньому двох атомів водню - на відміну від вихідної структури ІМС, у якій в одній з пустот $4f_1$ а priori можна було очікувати розміщення не більше ніж одного втіленого атому Н. Подібний канал довжиною близько 0,2 нм виникає у кластері двох пустот $Ni_4 - 4e_1$ та $4e_2$ (див.рис.9). Внаслідок цього їх одночасне заповнення є принципово можливим, а справедливе для "ізотропних" структур правило блокування одночасного втілення у пустоті, які мають спільну трикутну грань (у данному випадку - грань Ni_3), виявляється невірним.

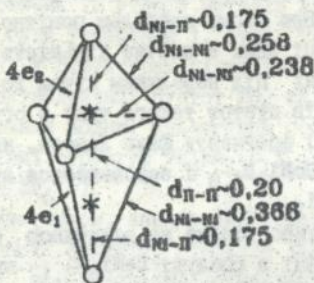


Рис.9. Кластер Ni_5 з двох пустот $Ni_4 - 4e_1$ та $4e_2$, кожна з яких з стереохімічних міркувань може бути заповнена атомами водню.

Висока дифузійна рухливість атомів водню спричиняє статистичне заповнення цими атомами кристалографічно еквівалентних пустот у металічній матриці. Зменшення цієї рухливості при пониженні температури супроводжується виникненням не лише ближнього, але і дальнього порядку в заповненні пустот. При цьому за даними експериментальних досліджень та квантово-хімічних розрахунків величини найкоротших міжатомних віддалей Н-Н не можуть бути істотно меншими 0,19-0,20 нм. Опис будови водневої підіграшки у структурах гідридів ІМС може базуватися припущенні про частково іонну природу гідридів. Таке припущення ґрунтується на даних порівняльного аналізу особливостей будови бінарних гідридів і галогенідів, який вказав на близьку спорідненість їх структур¹⁾. Спостережена у цілому ряді випадків структурна аналогія між гідридами та галогені-

1) С.Е. Messer, J. Solid State Chem. - 1970. - V.2. - P.144-155.

дами особливо яскраво виявляється при порівнянні структур бінарних гідридів та фторидів як наслідок утворення від'ємно заряджених іонів-гомологів - гідрид-іону H^- та фторид-іону F^- .

Успіхи, досягнуті за останні роки як у розвитку структурної хімії гідридів ІМС, так і при вивченні багатокomпонентних галогенідів, дозволяють значно розширити коло досліджуваних на предмет спорідненості водень- та галогенідвмісних структур та включити до нього сполуки, що містять атоми металів 2-3 видів. Порівняльний аналіз будови гідридів та галогенідів найбільш доцільний для тих випадків, коли склад металічної підґратки описується простими співвідношеннями між компонентами $M1:M2 = 1:1$ та $1:2$, а її будова відповідає розповсюдженню і добре вивченим у якості абсорбентів водню ІМС зі структурами типів $MoSi_2$, $MgCu_2$, $CoAl_2$, AlB_2 та CrB .

Завдяки тому, що утворення металогідридів у більшості випадків не супроводжується зміною симетрії структур ІМС, воднева підґратка може володіти симетрією вихідних структур або характеризуватися більш низькою симетрією. Аналіз наявних у літературі даних дозволяє зробити висновок про те, що структури впорядкованих гідридів ІМС характеризуються регулярною будовою водневої підґратки, наявність у неї власної симетрії та можуть бути поділені на трьохмірні каркасні з приблизно однаковими віддалами водень-водень у всіх трьох напрямках та двохмірні шаруваті, у яких плоскі сітки з атомів водню з найкоротшими віддалами $H-H \sim 0,2$ нм настільки віддалені одна від іншої, що твердження про існування просторового каркасу водневих атомів навряд чи можливе.

У структурах гідридів ІМС зустрічаються сітки, скомпоновані з трикутників, квадратів (прямокутників) і гексагонів. Шаруваті структури зустрічаються небагато рідше за каркасні і мають лише два представники: $Zr_2Pd_{1,7}$ (на основі ІМС зі структурою типу $MoSi_2$) та $TiCuD_{0,9}$ (похідна втілення до близькоспорідненої до типу $CuCl$ структури типу $TiCu$). Воднева підґратка обох структур може бути побудована з суттєво віддалених одна від іншої плоских сіток 4_4 . Серед структур галогенідів та оксидів спорідненими до структури $Zr_2Pd_{1,7}$ є структури La_2MoO_6 , $\gamma-Na_2UF_6$ та K_2NiF_4 , металічна підґратка яких побудована по типу $MoSi_2$.

Для каркасних структур в кожному конкретному випадку можуть бути виділені многогранники, з використанням яких можна побудувати весь просторовий каркас водневої підґратки. Найбільш часто зустрічаються многогранники у вигляді кубів, тетрагональних анти-

Характеристики структур $RfN(Hal)_n$, металічна підґратка
яких впорядкованя по типу CrB

Сполука	Пі симетрії, періоди ґратки, нм	Пустоти, які заповнюють атоми $N(Hal)$	Поліедри, які формують водневу підґратку (підґратку галогенід-іонів)
$RbLiCl_2$	Стст; $a=0,412$; $b=0,1441$; $c=0,721$;	$O Rb_4Li_2$ $ТБ Rb_3Li_2$	ТрПр, ТП, Т
$ZrN1H_3$	Стст; $a=0,353$; $b=1,048$; $c=0,430$;	$ТБ Zr_3N1_2$ $Т Zr_3N1$	ТрПр, ТП, Т
$CsBeF_3$	Ртпн; $a=0,4828$; $b=0,6004$; $c=1,2794$	$O Cs_4Be_2$ $Т Cs_3Be$	К, ТрПр, Т
$\beta-CeKF_4$	Ртпн; $a=0,629$; $b=0,380$; $c=1,559$;	$O Ce_2K_4$ $ТБ Ce_3K_2$ $Т Ce_3K$	ТрПр, ТП, Т
$LaN1D_{3,7}$	Стст; $a=0,398$; $b=1,194$; $c=0,487$;	$O La_4N1_2$ $ТБ La_3N1_2$ $Т La_3N1$	К, ТрПр, О, ТП
$BaMnF_4$	Стс2; $a=0,42216$; $b=1,5098$; $c=0,59845$	$O Ba_4Mn_2$ $ТБ Ba_3Mn_2$ $Т Ba_3Mn$	К, ТрПр, О, ТП

Примітки: К - куб, О - октаедр, ТрПр - тригональна призма,
ТБ - тригональна біпіраміда, ТП - тетрагональна
піраміда, Т - тетраедр.

призм, тригональних призм, октаєдрів та тетраєдрів. В будові "каркаєсних" гідридів та галогенідів (оксигалогенідів) існує тісний взаємозв'язок, а у ряді випадків - і ізоструктурність. Зокрема, для металічної матриці зі складом $M1:M2 = 1:2$ встановлена спорідненість структур $ZrBe_2D_{1,5}$, $ThNi_2D_{2,6}$, Cd_2GeO_4 і $BaTm_2F_8$ (тип AlB_2); Th_2AlD_4 і $Pb_2NH_4Br_5$ (тип $CuAl_2$); $ZrTi_2D_4$, $ZrCr_2D_{3,5}$, $MgAl_2O_4$ і $BaCd_2Cl_6$ (тип $MgCu_2$).

Серед каркаєсних структур зі складом $R:T = 1:1$ багаточисельні та добре вивчені гідриди, які є похідними втілення до типу CrB , що належить до числа структур з тригонально-призматичною координацією атомів T . Характеристика структур $RTH(Nal)_n$, яка включає дані про заповнені атомами $H(Nal)$ порожнечі металічної матриці та про формуючі водневу підґратку (підґратку галогенід-іонів) координаційні полієдри, наведена у табл.4. Втілення атомів водню у металічну матрицю ІМС $ZrNi$ та $LaNi$ супроводжується розташуванням їх поблизу основи тригональної призми (тригональної біпіраміди R_3T_2), поблизу центра грані тригональної призми (октаєдри R_5T та R_4T_2) та у міжпризмовому просторі (тетрагональна піраміда R_5 та тетраєдр T_4). Аналіз структур $RTHal_n$ показав, що мотив структурного типу CrB є достатньо стабільним і спостерігається серед галогенідів при зміні їх складу в широких межах від $n = 2$ до $n = 4$. Цей мотив є характерним для структур $RbLiCl_2$, $CsBeF_3$, $BaMnF_4$ та β - $CeKF_4$. Найбільш близько спорідненими між собою є структури $LaNiD_{3,7}$ і $BaMnF_4$, які можуть бути отримані одна з другої шляхом незначних зміщень атомів водню (фтору). Воднева підґратка (підґратка галогенід-іонів) цих структур компонується з координаційних многогранників у вигляді кубів, тригональних призм, тетрагональних пірамід, октаєдрів та тетраєдрів.

В И С Н О В К И

І. На основі даних кристалохімічного аналізу ряду структур ІМС, що утворюються у потрійних системах рідкісноземельних та перехідних металів з неперехідними елементами, як потенційних поглиначів водню як найбільш перспективні для дослідження вибрані сполуки $R_3M_3Ni_6Al_2$ та $R_3M_3Ni_6Al$ зі структурами типів $Ce_3Ni_6Si_2$ і Ce_3Co_6Si . Не зважаючи на низький вміст рідкісноземельного металу у складі ІМС $R_3M_2PM_4B$ зі структурою типу $Nd_2Fe_{1,4}B$ та високий вміст бору у складі ІМС $R_3M_5PM_2B_6$ зі структурою типу $Pr_5Co_2B_6$,

завдяки нерівномірному розподілу атомів рідкісноземельного металу в структурах вони з кристалохімічної точки зору також виявляють якості абсорбентів водню.

II. Досліджена взаємодія водню з новими класами ІМС - поглиначів водню, які кристалізуються у структурах типів $Nd_2Fe_{14}B$, $Pr_5Co_2B_6$, $Ce_3Ni_6Si_2$ та Ce_3Co_8Si . Ефективними абсорбентами водню є алумініди зі структурами типів $Ce_3Ni_6Si_2$ і Ce_3Co_8Si та двофазна композиція $Nd + Nd_2Fe_{14}B$. Абсорбційна ємність ІМС та термостабільність утворених гідридів зменшуються зі зростанням атомного номеру РЗМ. Гідридування супроводжується ізотропним або анізотропним розширенням елементарних комірок структур ІМС. Утворені металогідриди розкладаються при вакуумуванні в температурному інтервалі 300-570 К і можуть бути використані у якості поглиначів водню низького тиску.

III. Ймовірність прояву тернарними ІМС РЗМ-ІІІ-(В, Al, Si, Ga, In, Sn) якостей поглиначів водню залежить від хімічної природи перехідного елемента та зменшується у ряді Al-B-In-Ga-Si-Sn. Для ізоструктурних сполук при заміщенні Al = Ga = Si відбувається підвищення тиску дисоціації гідридів та зменшення абсорбційної ємності за воднем. Збільшення вмісту галію у складі ІМС, а також проведення циклів "абсорбція - десорбція" водню супроводжуються поступовим падінням воденьабсорбційної ємності.

IV. Встановлено, що помітне покращення воденьгетерних характеристик сплавів Zr-V може бути досягнуте при їх модифікуванні металооксидами внаслідок формування змішаного оксиду Zr_3V_3O . При цьому найбільш ефективним є одночасне введення до складу розплаву кисню та бору, внаслідок чого утворюється борооксид $Zr_3V_3(B,O)$. Це дозволяє підвищити ємність за воднем до 2,7-2,8 мг.г. та спростити активацію сплаву.

V. Розроблено способи активування взаємодії зодню зі сплавами і ІМС, які включають: а) хімічне активування шляхом створення на поверхні легкопроникних для водне кисеньвмісних шарів; б) механохімічну активацію взаємодії сплав - водень при гідромеханічній обробці у середовищі водню.

VI. На основі даних нейтронграфічного дослідження кристалічних структур гідридних фаз - похідних втілення до структурних типів ІМС $CaCu_5$, фаз Лавеса $MgZn_2$, $MgCu_2$, $MgNi_2$, $CeNi_3$, $PuNi_3$, CrB та Ca_3Ag_6 сформульовані загальні закономірності будови багатокон-

понентних гідридних фаз. Запропонована класифікація структур гідридів ІМС на "ізотропні" та "анізотропні" у відповідності зі способом деформації металічної матриці при гідридоутворенні та показано, що для них характерні різні особливості будови. Показано, що для структур впорядкованих гідридів ІМС властивою є регулярна будова водневої підґратки та наявність у неї власної симетрії.

VII. Розроблені та впроваджені у виробництво технологія і обладнання для гідридного диспергування феромагнітних сплавів РЗМ - матеріалів для виготовлення постійних магнітів підвищеної якості.

Основний зміст роботи викладений у наступних публікаціях 1980 - 1992 років:

1. Яртись В.А., Бурнашева В.В., Фадеева Н.В., Соловьев С.П., Семенов К.Н. Кристаллическая структура дейтерида $ZrCr_2D_{3,5}$ // Докл.АН СССР.- 1980.- Т.255, N 3.- С.582-586.
2. Соловьев С.П., Фадеева Н.В., Яртись В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. Нейтроннографическое исследование $HoNi_3D_{1,8}$ // Физика твердого тела.- 1981.- Т.23.- С.1226-1229.
3. Бурнашева В.В., Иванов А.В., Яртись В.А., Семенов К.Н. Гидридные фазы на основе интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса, содержащих скандий // Изв.АН СССР. Неорг.ан. материалы.- 1981.- Т.17 - С.980-984.
4. Burnasheva V.V., Yartys' V.A., Fadeeva N.V., Solov'ev S.P., Semenenko K.N. Crystal chemistry of hydrides on the basis of intermetallic compounds with the $CaCu_5$, $MgZn_2$, $MgCu_2$ and $PuNi_3$ - structure types // Acta Crystallographica.- 1982.- V.37A - P.C182.
5. Burnasheva V.V., Yartys' V.A., Fadeeva N.V., Solov'ev S.P., Semenenko K.N. Neutron diffraction investigation of $LaNiD_{3,7}$ // Acta Crystallographica.- 1982.- V.37A - P.C182.
6. Бурнашева В.В., Яртись В.А., Циркунова С.Е., Козлов Е.Н., Семенов К.Н. Нейтроннографическое исследование дейтерида $LaNi_4AlD_{4,1}$ // Кристаллография.- 1982.- Т.27. - 242-246.
7. Яртись В.А., Бурнашева В.В., Фадеева Н.В., Соловьев С.П., Семенов К.Н. К вопросу о структуре $LaNi_5D_{6,0}$ // Вестник МГУ. Сер.2. Химия. - 1982.- Т.23. - С.164-167.
8. Бурнашева В.В., Яртись В.А., Фадеева Н.В., Соловьев С.П.,

- Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование дейтерида $\text{LaNiD}_{3,7}$ // Ж.неорган.химии.- 1982.- Т.27. - С.1112-1116.
9. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Соловьев С.П., Фадеева Н.В., Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование кристаллической структуры дейтерида $\text{HoNi}_3\text{D}_{1,8}$ // Кристаллография.- 1982.- Т.27. - С.680-686.
 10. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Фадеева Н.В., Соловьев С.П., Семенов К.Н. Кристаллическая структура дейтерида $\text{ZrMoFeD}_{2,6}$ // Кристаллография.- 1982.- Т.27. - С.900-904.
 11. Yartys' V.A., Burnasheva V.V., Semenenko K.N., Fadeeva N.V., Solov'ev S.P. Crystal chemistry of $\text{RT}_2\text{H}(\text{D})_x$, $\text{RT}_5\text{H}(\text{D})_x$ and $\text{RT}_3\text{H}(\text{D})_x$ hydrides based on intermetallic compounds of CaCu_5 , MgCu_2 , MgZn_2 and PuNi_3 structure types// International Journal Hydrogen Energy.- 1982.- V.7, N 12.- P.957-965.
 12. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений// Успехи химии.- 1983.- Т.52, N 4.- С.529-562.
 13. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Пиркунова С.Е., Козлов Е.Н., Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование дейтеридов $\text{ZrVFeD}_{3,6}$, $\text{ZrVCuD}_{4,0}$ и $\text{ZrVNbD}_{5,4}$ // Изв.АН Латв.ССР. Сер.Физич.и техн.наук.- 1983.- N 5.- С.14-20.
 14. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Семенов К.Н. Кристаллические структуры гидридов на основе интерметаллических соединений ZrVT ($T = \text{Fe}, \text{Cu}, \text{Nb}$) со структурой типа MgZn_2 // Ж.неорган.химии.- 1984.- Т.29, N 3.- С.615-621.
 15. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Фадеева Н.В., Сарин В.А., Фькин Л.Е., Семенов К.Н. Кристаллическая и магнитная структура $\text{ScFe}_2\text{D}_{2,9}$ // Ж.неорган.химии.- 1986.- Т.31, N 2.- С.311-317.
 16. Яртысь В.А., Бурнашева В.В., Фадеева Н.В., Сарин В.А., Фькин Л.Е., Семенов К.Н. Нейтронографическое исследование дейтерида $\lambda_1\text{-ScFe}_2\text{D}_{2,5}$ // Ж.неорган.химии.- 1986.- Т.31, N 10.- С.2500-2503.
 17. Яртысь В.А., Штогрин А.И. Получение тонких порошков сплавов Nd-Fe-B методом гидридного диспергирования// Физико-химическая механика материалов.- 1988.- Т.24, N 4.- С.111-114.
 18. Яртысь В.А., Штогрин А.И., Растегаев В.С. Исследование свойств магнитов, изготовленных из сплавов Nd-Fe-B с применением метода гидридного диспергирования// Электротехника.- 1989.- N 11.- С.31-32.

19. Штогрин А.И., Яртысь В.А., Лотоцкий М.В., Шмалько Ю.Ф. Геттер водорода// Авт.свид.СССР N 1639022 от 01.12.1990 г. МКИ H01J7/18. Не публикуется.
20. Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В., Булик И.И., Новосад П.Б., Шмалько Ю.Ф. Сплавы на основі Zr-V-Fe - ефективні поглиначі водню// Физико-химическая механика материалов.- 1991.- Т.27, N 2. - С.26-36.
21. Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В. Материаловедческие аспекты создания новых высокоэффективных поглотителей водорода// Труды Второй Всесоюзной школы по нераспыляемым геттерам. Москва, 1991.- С.23-31.
22. Лотоцкий М.В., Шмалько Ю.Ф., Яртысь В.А., Завалий И.Ю., Строкач А.П., Афанасьев Ю.Ф. Цирконийсодержащие абсорбенты водорода низкого давления и их применение в физико-энергетических установках// Труды Второй Всесоюзной школы по нераспыляемым геттерам. Москва, 1991.- С.20-27.
23. Яртысь В.А. Новые абсорбенты водорода на основе интерметаллических соединений редкоземельных и переходных металлов с бором, алюминием, галлием, кремнием и оловом// V Всесоюзная конференция по химии гидридов. Тезисы докладов. Душанбе, 1991. - С.139.
24. Яртысь В.А., Булик И.И., Грицишин П.М., Штогрин А.И. Способ получения порошков сплавов редкоземельных металлов на основе железа и кобальта// Положительное решение по ф.1/9 от 13.05.1991 г. N 4852882/02 (N 250291) по заявке. Не публик.
25. Яртысь В.А., Павленко В.В. Дослідження взаємодії з воднем інтерметалічних сполук $Tb_3Ni_6M_2$ ($M = Al, Ga, Si$) зі структурою типу $Ce_3Ni_6Si_2$ // Физико-химическая механика материалов.- 1991.- Т.27, N 4.- С.22-25.
26. Яртысь В.А., Булик И.И., Грицишин П.М., Штогрин А.И. Способ получения гидридов интерметаллических соединений// Положительное решение по ф.1/9 от 07.08.1991 г. N 4857377(26) (N 266004) по заявке. Не публикуется.
27. Яртысь В.А., Лотоцкий М.В., Марушко Л.П., Яртысь А.А., Завалий И.Ю., Булик И.И., Шмалько Ю.Ф. Состав-поглотитель водорода// Положительное решение по ф.1/9 от 27.12.1991 г. N 4871201/26 (N 093334) по заявке.
28. Яртысь В.А., Павленко В.В., Кидиров И. Нейтронорафическое исследование дейтерида $Tb_3Ni_6Al_2D_{6,5}$ // Ж.неорганич.химии.-

- 1992.- Т.37, N 1.- С.26-31.
29. Яртъсь Е.А., Митрохин С.Ф., Бербецкий В.Н., Семененко К.Н. Кристаллическая структура $TiFe_{1,16}V_{0,84}D_{1,9}$ // Ж.неорганической химии.- 1992.- Т.37, N 1.- С.32-37.
30. Яртъсь В.А. Новые аспекты структуры химии гидридов интерметаллических соединений: "изотропные" и "анизотропные" структуры// Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.401-408.
31. Яртъсь В.А., Завалий И.Ю., Лотоцкий М.В. Абсорбенты водорода низкого давления на основе модифицированных оксидными добавками сплавов Zr-V и Zr-V-Fe// Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.409-423.
32. Яртъсь В.А., Павленко В.В. Исследование взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями $PtM_3Ni_6Al_2$ ($PtM = Y, Sm, Gd, Dy, Ho, Er$) со структурой типа Ca_3Ag_8 // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.424-427.
33. Яртъсь В.А., Павленко В.В., Хидиров И. Кристаллическая структура дейтеридов $Tb_3Ni_6Al_2D_x$ ($x = 0,3; 0,5$) на основе интерметаллида $Tb_3Ni_6Al_2$ со структурой типа Ca_3Ag_8 // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.428-435.
34. Яртъсь В.А., Штогрин А.И., Варташевич М.И. Взаимодействие с водородом и магнитные свойства интерметаллидов $R_5Fe_2B_6$ ($R = Ce, Nd, Gd$) со структурой типа $Pt_5Co_2V_6$ // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.436-440.
35. Яртъсь В.А., Булык И.И. Гидриды интерметаллических соединений PtM_3Ni_6Al ($PtM = Sm, Tm$ и Lu)// Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.441-444.
36. Яртъсь В.А., Булык И.И. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений $RCO_{2,4}Ga_{0,6}$ ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er$) со структурой типа $CeNi_3$ // Координационная химия.- 1992.- Т.18, N 4.- С.445-449.
37. Yartys' V.A. Structural chemistry of IMC hydrides: new aspects// Internat.Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.OTu.9.
38. Yartys' V.A., Zavalij I.Yu., Lototsky M.V., Riabov A.B., Shmalko Yu.F. Oxygen-, boron- and nitrogen-containing zirconium-vanadium alloys as hydrogen getters with enhanced properties// Internat.Symposium on metal-hydrogen systems.

- Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.PI.87.
39. Panasyuk V.V., Yartys' V.A. Intermetallic compounds of Rare Earth and transition metals with boron, aluminium, gallium and indium as new high effective low pressure hydrogen absorbers// Internat.Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.PI.91.
40. Shmalko Yu., Lototsky M., Solovei V., Strokach A., Afanasiev Yu., Yartys' V. Metal hydride technology of complex processing of hydrogen and its application in physical-energy plants// Internat.Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.PII.56.
41. Yartys' V.A., Bulyk I.I. Hydrogen interaction with intermetallic compounds of Rare Earth metals, cobalt and nickel with aluminium, gallium and indium// Internat. Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.PII.81.
42. Yartys' V.A., Pavlenko V.V. Hydrides of $REM_3Ni_5(Al,Ga)_2$ (REM = Y, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) intermetallic compounds: structure and properties// Internat.Symposium on metal-hydrogen systems. Fundamentals and applications. Proceedings. Uppsala, Sweden, 8-12 June 1992. P.PII.82.
43. Яртись В.А., Булик І.І., Наконечна О.В., Тарасов Б.П. Дослідження взаємодії з воднем інтерметалічних сполук R_3Ni_5Al (R = Y, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) зі структурою типу Ce_3Co_8Si // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 1992. Т.28, № 3.- С.37-44.
44. Яртись В.А., Штогрин А.І., Завалія І.Ю., Барташевич М.І., Кузьма Д.В. Дослідження взаємодії з воднем, магнітних та електрохімічних властивостей інтерметалічних сполук $Nd_2Fe_{12,6}T_{1,4}B$ (Т - перехідний метал І ряду) зі структурою типу $Nd_2Fe_{14}B$ // Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 1992.- Т.28, № 4.- С.69-75.
45. Yartys' V.A., Bulyk I.I., Sichevich O.M., Tomaszczuk N.I. Hydrogen absorption-desorption and crystallographic characteristics of $RCO_{3-x}Ga_x$ (R = Y, Gd; x = 0,6-1,2) intermetal-

- lices // J.Alloys and Compounds.- 1992.- V.189, N 1.- P.L27-L29.
46. Yartys' V.A., Shtogryn A.I., Bulyk I.I., Panasyuk V.V. Hydrogen vibrodecrepitation of rare-earth ferromagnetic alloys as the permanent-magnet and magnetostrictive materials// Internat. Symposium on giant magnetostrictive materials and their applications. Proceedings. Tokyo, Japan, 5-6 November 1992. P.12.
47. Яртись В.А. Новые аспекты структурной химии гидридов интерметаллических соединений// VI Совещание по кристаллохимии неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов. Львов, 1992.- С.245.
48. Yartys' V.A. New aspects of the structural chemistry of hydrides of intermetallic compounds// Z.Phys.Chem., 1993.
49. Яртись В.А. Новые аспекты структурной химии гидридов интерметаллических соединений: строение водородной подрешетки // Координационная химия.- 1993. Т.19, N 4.- С.251-260.
50. Яртись В.А. Інтерметалічні сполуки рідкісноземельних та перехідних металів з бором, алюмінієм та галієм як високоефективні поглиначі водню// Матеріалознавчий вісник ІТШ, 1993.

В. Яртись

Підписамо до друку 23.03.93. Формат 60x84/16. Друк офс. Папір офс.

Ум.-друк. арк. 2,79. Ум. фарб.-відб. 3.03. Обл.-вид. арк. 2,68. Тираж 100.

Зам. 2349.

Обласна книжкова друкарня 290000, Львів, Стефаника, 11.

Ab 27.075
AB 27.075