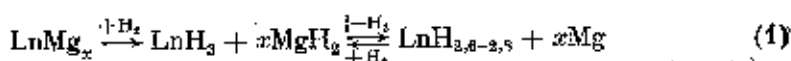


526.3-19.654.46+541.44

Вербцкий В. Н., Клямня С. Н.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ LaMg₂ С ВОДОРОДОМ

Интерметаллические соединения (ИМС) систем магний — р.з.м., являясь основой для создания высокоэффективных аккумуляторов во взаимодействии с водородом при 300–350° С с образованием гидридов лантана (Ln) и магния:



Соединений этих систем LaMg₂ выделяются своей способностью абсорбировать водород при комнатной температуре. Однако, данные литературы относящиеся к этому процессу, весьма противоречивы. Состав продуктов гидрирования ИМС LaMg₂ при комнатной температуре (20° С), полученный различными исследователями, изменяется от 4–4,5 ат. % ИМС (для CeMg₂ [1], LaMg₂, SmMg₂, NdMg₂, CeMg₂ [2]) по 1 ат. % ИМС (для CeMg₂, LaMg₂ [3], CeMg₂ [4]). Авторами установлено, что гидридные фазы LaMg₂H_{3,4} и CeMg₂H_{3,2} являются полиморфными, в [4] показано, что возможно образование и кристаллической фазы при гидрировании CeMg₂. Структура полученной фазы идентифицирована не была.

Для выяснения особенностей процессов, протекающих в системах LaMg₂ — H₂, в настоящей работе детально исследовано взаимодействие с водородом ИМС LaMg₂. Это соединение образуется по перитектической реакции при 626° С претерпевает превращение:



имеет кристаллическую структуру типа MgCu₂ (фаза Лавесса, C15) с параметром элементарной ячейки a=8,79 Å [5].

Сплавы, славляемые под флюсом KCl с LiCl, отливали и охлаждали в инертную атмосферу. Состав сплавов контролировали рентгенофазовым (РФА) и металлографическим анализами по методике [6]. Гидрирование проводили при температуре 20–350° С под давлением водорода (0,5–10⁵ Па на установке описанной в [7]. Предварительно образцы гидрировали при температуре 20° С (№ 1, 2) и 30–350° С (№ 3–7).

Таблица 1

Условия гидрирования и характеристика гидридных фаз на основе LaMg₂

№	t, °С	С, ат. % Н/моль	Фазовый состав продуктов гидрирования					
			LaMg ₂ H _x (x≅6) (тетр.)		LaMg ₂ H _y (y≅2) (куб.)	MgH ₂ (тетр.)		LaH ₃ (куб.)
			a, Å	c, Å	a, Å	a, Å	c, Å	a, Å
16	20	4,5	6,38	9,41	8,92	—	—	—
18	20	5,5	6,37	9,53	—	—	—	—
20	20	6,1	6,38	9,57	—	—	—	—
18	100	4,3	6,38	9,53	8,94	—	—	—
24	120	5,7	6,37	9,40	—	—	—	—
32	250	6,8	—	—	—	—	—	5,56
34	340	6,8	—	—	—	4,52	3,02	5,62

В таблице, С — количество поглощенного водорода.

Рентгенографическая характеристика интерметаллического соединения LaMg_2 и продуктов его гидрирования

LaMg_2					LaMg_2H_x (теор.)				
$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$1/d^2_{\text{эксп}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	hkl	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	$I, \%$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	hkl	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$
60	5,096	389	111	388	90	5,277	359	101	
90	3,121	1041	220	1041	100	3,267	937	112	
100	2,667	1422	311	1422	40	3,187	984	200	
15	2,538	1555	222	1552	85	2,849	1232	103	
10	2,201	2064	400	2060	90	2,790	1341	211	
15	2,014	2454	331	2457	10	2,060	1413	202	
30	1,787	3087	422	3402	10	2,392	1748	001	
30	1,692	3493	511	3491	10	2,254	1968	220	
			333		20	2,122	2221	213	
25	1,556	4143	440	4139	30	1,910	2741	204	
					35	1,859	2894	312	

$a=8,79 \text{ Å}$ $a=6,37 \text{ Å}, c=9,58 \text{ Å}$

LaMg_2H_y (уб.)					$\text{CeMg}_2\text{H}_{0.2}$ (теор.) [4]				
$I, \%$	$d_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$1/d^2_{\text{эксп}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	hkl	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	$I, \%$	$d_{\text{расч}}, \text{Å}$	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$	hkl	$1/d^2_{\text{расч}} \times 10^4, \text{Å}^{-2}$
60	5,187	375	111	375					
80	3,155	1008	220	1006	100	3,271	935	112	
100	2,698	1373	311	1374	60	3,137	984	200	
20	2,592	1488	222	1498	75	2,840	1240	103	
15	2,226	2001	400	1998	100	2,732	1342	211	
			511		12	2,249	1977	220	
40	1,723	3369	333	3372	15	2,118	2229	213	
					20	1,904	2758	204	
					30	1,852	2916	312	

$a=8,95 \text{ Å}$ $a=6,37 \text{ Å}, c=9,52 \text{ Å}$

Содержание водорода в гидридных фазах определяли методом вакуумной экстракции водорода (ВЭВ).

Условия гидрирования и характеристика продуктов реакции приведены в табл. 1. Описанная в [3] рентгеноаморфная гидридная фаза получена не была. Поглощению водорода 5,5–6,1 ат. H/моль ИМ 20–120°С соответствует образование кристаллической гидридной (в табл. 1 образцы № 2, 3, 5). Индексирование дифрактограммы этой фазы было проведено, исходя из предположения о том, что гидрирование кубической решетки исходного интерметаллида приводит к тетрагональному искажению. Рассчитанные на основе этого предположения значения межплоскостных расстояний в структуре термического гидрида LaMg_2H_x хорошо соответствуют экспериментальным данным (табл. 2). Увеличение объема элементарной ячейки при образовании LaMg_2H_x достигает 14%. Результаты аналогичной обработки рентгенограмм гидридных фаз, проведенной нами для дифрактограммы кристаллической гидридной фазы $\text{CeMg}_2\text{H}_{0.2}$, описанной в [4], свидетельствуют о идентичности обеих фаз. Сопоставление с данными о содержании водорода в образцах № 2, 3, 5 позволяет считать значение x в LaMg_2H_x близким к 6. Меньшая величина H/LaMg₂ в опытах № 1, 4 обусловлена не протеканием реакции. В этих случаях были получены двухфазные и

Характеристика десорбции водорода гидридными фазами LaMg_2

Фазовый состав продуктов гидрирования	$t_{\text{дес.}}^{\circ}\text{C}$	$p, \text{ Па}$	Фазовый состав продуктов десорбции
$\text{LaMg}_2\text{H}_x, \text{LaMg}_2\text{H}_y$	250	13	$\text{LaMg}_2\text{H}_x, \text{LaH}_3$ ($a=5,56 \text{ \AA}$)
LaMg_2H_x	280-350	13	Mg, LaH_3
LaMg_2H_x	280-350	665	$\text{LaMg}_2, \text{Mg}, \text{LaH}_3$
LaMg_2H_x	800-900	665	Mg, LaH_3

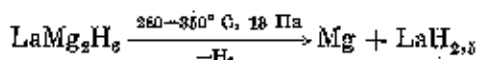
ряду с вышеописанной тетрагональной фазой LaMg_2H_x обнаружен с кубической решеткой, аналогичной решетке исходного ИМС, но с иным параметром (табл. 1, 2). Изменение объема элементарной ячейки при образовании кубической гидридной фазы LaMg_2H_y составляет 14%. Чтобы определить точное содержание водорода в LaMg_2H_y , не удалось, так как присутствует только в смеси с LaMg_2H_x . Величина y в LaMg_2H_y была оценена на основе допущения о том, что искажение решетки исходного ИМС при гидрировании ($\Delta V/V$) линейно зависит от количества поглощенного водорода ($\text{H}/\text{ИМС}$). В случае 14% изменения объема элементарной ячейки $\text{H}/\text{ИМС} \approx 6$ (фаза LaMg_2H_6), а 5% — $\text{H}/\text{ИМС} \approx 2$ (фаза LaMg_2H_2). По-видимому, образование тетрагонального гидрида проходит промежуточную стадию, которой и является кубический гидрид. Степень изменения этих фаз в продуктах реакции определяется степенью завершенности.

Только иначе протекает взаимодействие с водородом LaMg_2 при температуре 250°C . В этом случае на дифрактограмме продуктов реакции гидрирования были обнаружены лишь линии фазы типа LaH_3 , причем расширенные и смещенные в сторону меньших значений параметра элементарной ячейки a (табл. 1, № 6). В [6] было показано, что начальной стадией гидрогенолиза ИМС La_2Mg_3 при 325°C является образование лантана и магния с последующим гидрированием магния до MgH_2 . В том же случае разложение интерметаллической матрицы при поглощении водорода из-за более низкой температуры приводит к образованию лантана, а гидрид магния присутствует в виде релаксационно-аморфной фазы, частично растворен в LaH_3 . Действительно, присутствие некоторого количества магния в решетке гидрида лантана при величинах их атомных радиусов $R_{\text{Mg}}=1,60 \text{ \AA}$, $R_{\text{La}}=1,87 \text{ \AA}$ [5] должно приводить к уменьшению параметра элементарной ячейки, что и наблюдается в образце № 6 ($a=5,56 \text{ \AA}$, $a_{\text{р.э.п. лант}}=5,61 \text{ \AA}$ [8]).

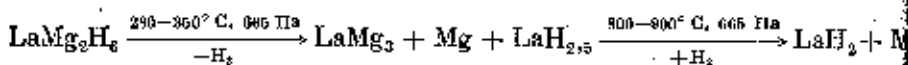
При 340°C реакция гидрирования LaMg_2 протекает по обычной для подобных систем магнией — р.з.м. схеме гидрогенолиза (уравнение (1)). Параметры элементарных ячеек гидридов лантана и магния согласуются с литературными, относящимися к составам LaH_3 и MgH_2 .

Десорбция водорода гидридными фазами LaMg_2 . В зависимости от условий гидрирования процесс десорбции в системе $\text{LaMg}_2 - \text{H}_2$ проходит по различным направлениям. В [3] определена температура полного необратимого разложения рентгеноаморфных гидридов $\text{LaMg}_2\text{H}_{x,y}$ и $\text{CeMg}_2\text{H}_{x,y}$ со скоростью 235°C . В настоящем исследовании выделение водорода было проведено при 250°C для образцов, содержащих смесь LaMg_2H_x и LaH_3 . При этом, как показал РФА, претерпевает превращение только кубический гидрид LaMg_2H_y — в результате его распада образуется описанная фаза типа LaH_3 с параметром элементарной ячейки $a=5,56 \text{ \AA}$. Этот результат косвенно подтверждает тот факт, что продукты гидрирования образцов № 1, 4 (табл. 3) действительно являются двухфазными, состоящими из кубического гидрида и лантана. Единственным гидридом повышенной сложности, как можно было бы ожидать, исходя из увеличенного количества линий на дифрактограмме, является гидрид лантана с искаженной решеткой и магниейсодержащей релаксационно-аморфной фазы.

При 280° С полностью разлагается и фаза LaMg_2H_x ($x \approx 6$). При введении процесса десорбции при постоянной температуре и давлении продуктами разложения являются магний и гидрид лантана:



При давлении ~685 Па в ходе дегидрирования образуется соединение LaMg_3 , гидрид лантана и магний, причем эта смесь устойчива до 800° С. Дальнейшее нагревание ведет к повторному поглощению водорода (т.е. реабсорбции), связанному с гидрогенолизом LaMg_3 :



Интересно отметить, что температура начала реабсорбции совпадает с температурой плавления ИМС LaMg_3 [5]. Аналогичный эффект, по-видимому, сопровождает десорбцию водорода из рентгеноаморфной фазы $\text{LaMg}_2\text{H}_{x,1}$, так как на кривой газовой выделенной в [3] также присутствует участок реабсорбции, который, однако, авторами не обсуждается.

ВЫВОДЫ

Установлено, что взаимодействие водорода с интерметаллическим соединением LaMg_2 при 20° С приводит к образованию двух тернарных ридных фаз — LaMg_2H_x ($x \approx 6$) с тетрагональной решеткой и LaH_2 ($y \approx 2$), относящейся к кубической структуре. Соотношение объемов определяется степенью завершенности реакции.

Формирование рентгеноаморфной фазы обусловлено, по-видимому, кинетическими особенностями протекания реакции и является возможной промежуточной стадией реакции гидрогенолиза.

Литература

1. Михеева В. И., Стерлядкина З. К. О гидрировании сплавов церия с магнием. Докл. АН СССР, 1981, Т. 141, № 1: С. 104.
2. Skattiel D. Hydride properties of AB_2 Laves phase compounds // J. Less-Common Metals, 1978, V. 62, P. 407.
3. Кост М. Е., Раевская М. В., Шилов А. Л., Ярополцова Е. И., Михеева В. И. Термическая устойчивость некоторых ИМС РЭМ со структурами фаз Лавеса // Исследования в области неорганической и физической химии, 1979, Т. 24, № 12: С. 3239.
4. Сытников А. Н. Взаимодействие водорода со сплавами магния, содержащими кальций и алюминий: Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.
5. Равкин Л. Л. Магниево-алюминиевые сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М.: МГУ, 1980, 192 с.
6. Вербецкий В. Н., Калужин С. Н., Семенов К. Н. Взаимодействие сплавов магния — р. з. м. с водородом. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы, Т. 20, № 7, С. 1126.
7. Семенов К. Н., Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Бурнашева В. В. Исследование взаимодействия с водородом интерметаллических соединений при кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавеса // Журн. неорг. химии, 1980, Т. 25, № 7, С. 1731.
8. Антонова М. М. Свойства гидридов металлов. Киев: Наук. думка, 1975.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 5.11.80