

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



КЛЯМКИН Семен Нисонович

**НЕРАВНОВЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ И
ГИСТЕРЕЗИС СОРБЦИИ-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА В
ВОДОРОДАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛАХ**

02.00.21- химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА 2014

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	4
2. Литературный обзор	10
2.1. Гистерезис: основные понятия	10
2.2. Модельное описание гистерезиса в системах твердое тело-водород	16
2.2.1. Хемосорбционное взаимодействие с фазовым переходом в твердом теле	16
2.2.2. Гистерезис в процессах физической адсорбции	24
2.3. Экспериментальные наблюдения гистерезиса в системах твердое тело-водород	31
2.3.1. Металлогидридные системы	31
2.3.1.1. Влияние циклической абсорбции-десорбции водорода	32
2.3.1.2. Влияние температуры и термической предыстории	41
2.3.1.3. Водород в ультрадисперсных и наноструктурных металлогидридных материалах	48
2.3.1.4. Неравновесные состояния, возникающие при взаимодействии в металлогидридных системах	53
2.3.2. Гистерезисное поведение при физической адсорбции водорода	58
2.4. Заключение литературного обзора	66
3. Методика эксперимента	68
3.1. Приготовление объектов исследования	68
3.2. Исследование взаимодействия материалов с водородом	73
3.3. Анализ объектов исследования	81
4. Результаты и их обсуждение	87
4.1. Металлогидридные системы	88
4.1.1. Общая характеристика гидридообразующих интерметаллических соединений	88
4.1.2. Системы $Ce_{1-x}La_xNi_{5-y}M_y-H_2$ ($M=Cu, Co, Al, Sn$)	92
4.1.3. Системы $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}M_y$ ($M=Cr, Fe, Co, V$)	106
4.1.4. Системы $(TiFe)_{1-x}M_x$, где $M=Al, Cu, Cr, Mg, Mn, Zr$	109
4.1.5. Металлогидридные системы с неравновесными фазовыми состояниями в процессе абсорбции-десорбции водорода	111
4.1.6. Обсуждение результатов раздела 4.1	118
4.2. Водород в углеродных материалах	135

4.2.1. Упорядоченный мезопористый углерод (ОМС)	136
4.2.2. Фуллерит C ₆₀	141
4.2.3. Интеркалированные соединения графит-щелочной металл (К, Cs)	146
4.2.4. Обсуждение результатов раздела 4.2.	156
4.3. Водород в металл-органических координационных полимерах	160
4.3.1. Металл-органический координационный полимер MIL-101, допированный ионными кластерами	163
4.3.2. Система MIL-101 - LaNi ₅	171
4.3.3. Система MIL-101 - Pt/C	175
4.3.4. Обсуждение результатов раздела 4.3	184
4.4. Водород в клатратных гидратах	190
4.4.1. Система вода-водород	194
4.4.2. Водород в бинарных клатратных гидратах	199
4.4.3. Обсуждение результатов раздела 4.4.	207
5. Заключение	213
6. Выводы	215
7. Список литературы	217

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Водород, обладая уникальным комплексом физических и химических свойств, широко применяется в различных технологических процессах, при этом до 80% из более чем 50 млн. тонн производимого в год водорода потребляется в химической и нефтехимической промышленности [1]. В последние десятилетия все больший интерес привлекает использование водорода в качестве альтернативного энергоносителя. Максимальная из известных удельная энергоемкость (142 МДж/кг, что втрое больше, чем у традиционных жидких углеводородов), отсутствие вредных продуктов при окислении водорода кислородом, возможность проведения такого процесса в топливных элементах, т.е. путем прямого преобразованием химической энергии в электрическую с КПД более 50 % - все это обуславливает бурный рост исследований в области водородных энергетических технологий. Одна из ключевых проблем, сдерживающих практическое использование водорода во многих областях, связана с невысокой эффективностью его хранения и транспортировки [2]. Для ее повышения наряду с совершенствованием традиционных технологий, основанных на компримировании и сжижении, ведется активный поиск новых материалов, способных запасать водород в компактном связанном виде. К их числу относятся гидридообразующие металлы и интерметаллические соединения (ИМС), пористые адсорбенты различной природы, клатратные гидраты и другие [3-6]. Некоторые из этих материалов, в частности, металлгидридные, уже нашли применение в конкретных технических устройствах (Ni-MH аккумуляторы, компактные источники водорода и его изотопов, системы питания водородных топливных элементов малой мощности [4, 6]). Другие, например, пористые металл-органические координационные полимеры, находятся на стадии интенсивных исследований [7-9].

В качестве основных критериев, определяющих перспективы применения тех или иных материалов для хранения водорода, обычно рассматривают величину их сорбционной емкости, рабочие температуры и давления, кинетику взаимодействия [10]. В то же время, немаловажным является вопрос о степени равновесности и обратимости протекающих в системе процессов, поскольку при многократном циклическом поглощении и выделении водорода от этих параметров зависит величина непроизводительных энергетических потерь и, следовательно, энергетическая эффективность системы в целом. В ряде случаев, особенно для устройств с жесткими ограничениями по давлению и температуре, для термосорбционных компрессоров,

тепловых насосов, наличие заметного гистерезиса становится критическим фактором, определяющим их принципиальную работоспособность [11].

Выработка универсального подхода к описанию гистерезиса и неравновесных состояний, возникающих при взаимодействии водорода с твердофазными материалами, затрудняется тем, что такое взаимодействие - это комплекс разнообразных химических процессов. В их число в зависимости от природы материала входят поверхностная адсорбция, диффузия молекулярного или диссоциированного водорода в поверхностном слое и в объеме твердой фазы, фазовые превращения, сопровождающиеся существенной перестройкой кристаллической структуры, и, как следствие, возникновением значительных микронапряжений. В химии твердого тела гистерезис рассматривается как явление, присущее в той или иной степени всем фазовым переходам первого рода, связанным со скачкообразным изменением первых производных свободной энергии (объем, энтропия). К этому классу могут быть отнесены реакции гидридообразования в системах металл-водород с учетом определенной специфики, вносимой присутствием газовой фазы. Природа гистерезиса в процессах адсорбции на пористых материалах, несмотря на аналогии во внешних проявлениях, согласно классическим представлениям, иная и обусловлена определенным типом пористости и неоднородностью поверхности адсорбента. Доступный в научно-технической литературе массив экспериментальных данных и целый ряд теоретических моделей не позволяют, однако, количественно оценивать влияние на величину гистерезиса таких факторов, как температура, химический состав твердой фазы и различные способы ее предварительной обработки, многократное циклическое поглощение-выделение водорода. Отдельно следует отметить эффекты, возникающие в системах «водород-твердотельная матрица» при высоких давлениях (более 100-150 бар). Эта малоизученная область давлений представляет большой интерес для некоторых практических приложений (гибридные системы хранения, термосорбционные компрессоры [6, 11]). Эффективная сорбционная способность материалов в атмосфере сильно сжатого водорода, возможность новых фазовых превращений и неравновесных состояний в этих условиях требуют дополнительного экспериментального исследования.

Цель работы: анализ неравновесных состояний и гистерезиса сорбции-десорбции водорода водородаккумулирующими материалами различной природы в широком интервале температур и давлений.

Задачи работы:

- изучение фазовых состояний в процессе сорбции-десорбции водорода в гидридообразующих интерметаллических соединениях, углеродных материалах, металл-органических координационных полимерах и клатратных гидратах;

- определение влияния состава и структуры материалов, типа и способа введения допирующих компонентов, термобарических условий и цикличности проведения процесса на гистерезис сорбции-десорбции водорода;

- разработка методов модификации водородаккумулирующих материалов, направленной на повышение их функциональности.

Научная новизна. Разработана экспериментальная методика исследования взаимодействия в системах твердое тело-водород при давлениях до 2000 бар и температурах от 77 до 600 К, позволяющая проводить закалку и стабилизацию насыщенных водородом фаз с высоким давлением диссоциации для их последующего анализа.

Изучены фазовые превращения при взаимодействии с водородом более 40 бинарных и многокомпонентных интерметаллических соединений, кристаллизующихся в структурных типах CaCu_5 , MgCu_2 , MgZn_2 , CeNi_3 , PuNi_3 , CsCl . Построены изотермы абсорбции и десорбции водорода, рентгенографически охарактеризованы гидридные фазы с различным содержанием водорода. Определена зависимость гистерезиса от химического состава, условий предварительной обработки, температуры гидрирования. Для церийсодержащих ИМС предложен новый подход к количественной оценке гистерезиса, основанный на сравнительном структурном анализе исходных соединений.

Методами волюметрических и калориметрических измерений определены термодинамические параметры первого цикла абсорбции-десорбции водорода (далее в тексте - первый цикл гидрирования) интерметаллическими соединениями и показана их взаимосвязь со структурными изменениями в металлической матрице в процессе гидридообразования. Обнаружены уникальные явления колебательной динамики достижения квазиравновесных состояний и асимметричного гистерезиса в ходе первого цикла гидрирования.

В широком диапазоне температур и давлений изучено взаимодействие водорода с рядом углеродных материалов. Обнаружены аномально высокая водородсорбционная емкость для интеркалированных соединений калия и цезия в графит и заметные гистерезисные эффекты в области высоких давлений в случае фуллерита C₆₀.

При изучении взаимодействия водорода с пористыми металл-органическими координационными полимерами (МОКП, в англоязычной литературе MOF) впервые определены значения давления, отвечающие нулевой величине избыточной адсорбции, и проведена оценка плотности адсорбированного слоя в зависимости от метода модифицирующей обработки исходного МОКП. Показано, что введение катализатора диссоциативной хемосорбции водорода (платина на углеродном носителе) при определенной методике приготовления композитов меняет характер взаимодействия в изученных системах и существенно повышает эффективность сорбента в области высоких давлений.

Изучено фазовое поведение систем H₂O-H₂, D₂O-D₂, H₂O-тетрагидрофуран-H₂, H₂O-1,3-диоксолан-H₂ и 1,4-диоксан-H₂ в области давлений до 2000 бар. В тройных системах установлено резкое уменьшение гистерезиса для фазового перехода жидкость - клатратная гидратная фаза, свидетельствующее о кардинальном изменении его механизма по сравнению с бинарной системой вода-водород.

Практическая значимость. По результатам исследования широкого спектра металлгидридных систем предложены составы интерметаллических соединений, обеспечивающие минимизацию гистерезиса при взаимодействии с водородом и способные повысить энергетическую эффективность в системах аккумулирования водорода, термосорбционных компрессорах, тепловых насосах. Совместно с ОИВТ РАН разработана комбинированная система питания водородно-воздушного топливного элемента на основе алюмоводного генератора водорода и промежуточного металлгидридного накопителя водорода (Патент РФ №87573 от 10.10.2009). В ходе проведенных стендовых испытаний подтверждена работоспособность оптимизированного гидридообразующего сплава и системы в целом. В результате совместных исследований с НИТУ МИСИС выработаны оригинальные подходы, связанные с механоактивационной обработкой сплавов – накопителей водорода, позволяющие существенно повысить их технико-эксплуатационные характеристики (Ноу-Хау № 59-348-2013 ОИС от 10.09.2013 и Ноу-Хау № 60-348-2013 ОИС от 10.09.2013).

Экспериментальные результаты по исследованию поведения металл-органических координационных полимеров в атмосфере водорода в широком диапазоне температур и давлений могут быть основой для создания гибридных систем хранения водорода высокого давления, сочетающих технологию компримирования газа в облегченных композитных баллонах с адсорбцией на пористом активном наполнителе.

Результаты работы использованы в учебном процессе на химическом факультете МГУ имени М.В.Ломоносова в рамках спецкурсов «Вещество в условиях экстремального воздействия», «Материалы для новых энергоэффективных технологий», «Химия и актуальные проблемы альтернативной энергетики».

Личный вклад автора. Автором определены и сформулированы цель работы и основные пути ее достижения, разработаны и адаптированы к конкретным объектам экспериментальные методики. Экспериментальные исследования, обработка и обсуждение полученных результатов, подготовка их к публикации выполнены лично автором и студентами, аспирантами и соискателями при его непосредственном руководстве. Часть работ по приготовлению исходных соединений и материалов в рамках совместных исследований была проведена в ИМЕТ РАН, ИПХФ РАН, ИНХ СО РАН, НИТУ МИСИС. Нейтронографические и ИК-спектрометрические исследования, в обсуждении которых автор принимал непосредственное участие, выполнены в ОИЯИ и ИНХС РАН. Ряд термодинамических расчетов был проведен совместно с ИФТТ РАН.

Апробация. Основные результаты работы докладывались на 20 конференциях: Международный симпозиум по системам металл-водород. Фундаментальные и прикладные аспекты (Фудзиосида, 1994; Ле Дьяблере, 1996; Жеджианг, 1998; Нуза, 2000; Аннеси, 2002; Краков, 2004; Москва, 2010); Международная конференция по водородному материаловедению и химии гидридов металлов (Катцивели, 1995 и 1997; Алушта, 2001; Судак, 2003; Севастополь, 2005); Осенняя сессия французского общества металлургии и материалов, Париж, 1998; Международная конференция по взаимодействию изотопов водорода с конструкционными материалами, Саров, 2004; Физические проблемы водородной энергетики, Санкт-Петербург, 2006; Ежегодная конференция европейской исследовательской группы в области высоких давлений, (Прага, 2006; Валенсия, 2008); Международный симпозиум по метастабильным, аморфным и наноструктурированным материалам (ISMANAM Москва, 2012; Турин, 2013); Международная конференция по кластерам переходных металлов, Новосибирск, 2014.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 50 статей в международных и российских научных изданиях, получен 1 патент РФ и оформлено 2 ноу-хау.

Объем и структура работы. Диссертация изложена в 7 разделах на 246 страницах, содержит 91 рисунок и 29 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, описания экспериментальных методик, изложения результатов исследования и их обсуждения, общего заключения, выводов и списка литературы. Изложение результатов экспериментальных исследований структурировано в диссертации по типам изученных водородаккумулялирующих материалов.

Работа проводилась по плану НИР химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова, в рамках проектов РФФИ 96-03-32835, 98-03-32573, 98-03-32577, 99-03-32626, 03-03-32992, 05-03-08027, 06-03-33046, 07-03-00436, 09-03-01057, 09-03-12112, 11-03-12038, Государственных контрактов П-1356 и П-342, Соглашения №8197 с Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Гистерезис: основные понятия

Слово "гистерезис" происходит из древнегреческого языка и может быть переведено как "недостаток, отставание". В научный обиход этот термин в своем современном значении введен шотландским физиком Юингом в конце XIX-го века [12]. При исследовании магнитной индукции в металлах было установлено, что величина намагниченности не определяется однозначно напряженностью внешнего магнитного поля, и в случае циклического изменения поля зависимость имеет вид замкнутой петли (рис. 1).

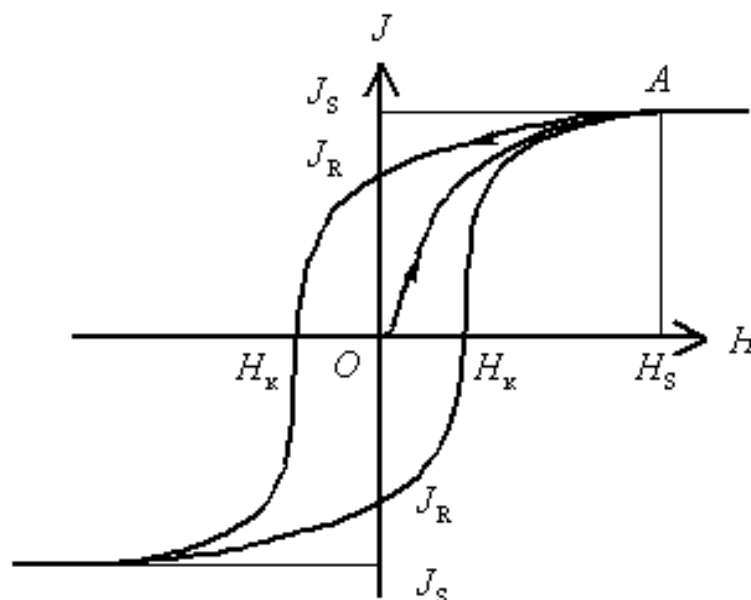


Рис. 1. Зависимость намагниченности ферромагнитного материала от напряженности магнитного поля.

Феномен гистерезиса был объяснен на основе представлений о микроскопических изотропных областях в материале - доменах, для каждой из которых характерно свое метастабильное состояние, изменяющееся под внешним воздействием. Эти метастабильные состояния варьируются от одного домена к другому, но в среднем отвечают конфигурации с минимумом внутренней энергии. Гистерезис же представляет собой совокупность всех метастабильных состояний доменов.

Применяя к эффекту "магнитной памяти" новый термин, Юинг предложил для гистерезиса определение в более общей форме:

"Когда две величины M и N связаны таким образом, что циклическое изменение N вызывает циклическое изменение M , и значение M в каждой точке процесса зависит не только от текущего значения N , но и от всех предшествующих изменений".

Математическая модель поведения магнитной системы с гистерезисом была разработана Прейзахом [13] и в более формализованном виде была развита математиком Красносельским - одним из основателей нелинейного анализа [14]. Зависимости, подобные по своему виду магнитному гистерезису, были обнаружены при исследовании различных физико-механических свойств материалов (электрический и упругий гистерезис) [15]. Термин "гистерезис" используется даже в биологии и экономике для обозначения эффекта памяти, связывающего реакцию объекта на внешнее воздействие процессов с его предысторией.

В химии и физике твердого тела гистерезис рассматривается как явление, в большей или меньшей степени присущее твердофазным структурным переходам первого рода, фазовым расслоениям, превращениям типа порядок-беспорядок, адсорбционным взаимодействиям. Подробно обсуждаются такого рода эффекты при фазовых переходах в неорганических солях (сульфатах, нитратах, галогенидах) [16, 17], окислительно-восстановительных реакциях в оксидных системах [18, 19], при адсорбции на пористых материалах [20-22]. Большой массив экспериментальных данных накоплен в отношении металлгидридных систем. Этот материал обобщен в обзорах [23-27] и будет подробно проанализирован ниже.

При рассмотрении гистерезиса необходимо четко разделять явления термодинамически детерминированные и связанные с кинетическими ограничениями. Давая свое определение, близкое к предложенному Юингом, авторы [20] вводят дополнительное уточнение: изменение независимой переменной должно происходить чрезвычайно медленно, лишь в этом случае можно говорить о воспроизводимом гистерезисном эффекте. Делается разделение между "искусственным" гистерезисом, обусловленным недостаточным для установления равновесия временем выдержки или какими-либо побочными процессами, и "постоянным", истинным гистерезисом, связанным непосредственно с механизмом взаимодействия твердое тело-газ. Для последнего случая может быть использован термин "квазистатический" [26].

Следует отметить, что в ряде технических областей к гистерезисным относят группу процессов, в которых наблюдается замедленный отклик того или иного устройства на быстрые изменения (обычно знакопеременные) внешнего параметра. Однако такие

процессы имеют совершенно иную природу и в рамках данной работы не рассматриваются.

Принципиальным остается вопрос о применимости термина "равновесие" к системам с характерным гистерезисным поведением. С одной стороны, неизменность во времени и воспроизводимость состояния вещества при циклическом изменении независимой внешней переменной свидетельствуют о стабильности системы. В работах [20, 26, 27] и в ряде других такие состояния обозначаются как равновесные. С другой стороны, наличие двух неидентичных состояний, отвечающих одному и тому же значению внешнего параметра, не позволяет говорить об истинном термодинамическом равновесии [28]. В дальнейшем в рамках данного обзора авторская терминология будет сохранена при цитировании литературных источников, хотя более корректным для рассматриваемого случая было бы использование термина "квазиравновесный".

Еще на один важный аспект обращают внимание авторы работ [20, 26]. Они проводят разделение между понятиями "гистерезис" и "пересыщение" (или "переохлаждение"), проиллюстрированное на рисунке 2. К последнему случаю относят метастабильные, нестационарные эффекты, которые количественно плохо воспроизводимы, например, плавление с последующей кристаллизацией из жидкой фазы (рис. 2б). Существенным является то, что метастабильное состояние, возникающее при пересыщении, не сохраняется при возвращении системы в равновесие. Для гистерезиса же обязательным условием является повторяемость, т.е. формирование воспроизводимого замкнутого контура при циклическом изменении независимой переменной (рис. 2а).

В ряде случаев оба эффекта - и гистерезис, и пересыщение - параллельно наблюдаются в одной и той же системе. Например, в работе [28] прецизионные измерения в процессе образования и разложения гидрида палладия позволили обнаружить метастабильные состояния на начальных стадиях фазовых превращений $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$, причем только на первом цикле абсорбции/десорбции водорода (рис.3). Авторы связывают их с пересыщением, возникающим из-за затрудненного зародышеобразования новой фазы. При повторном гидрировании высокая концентрация дислокаций в материале заметно облегчает зародышеобразование, и эффект пересыщения не регистрируется.

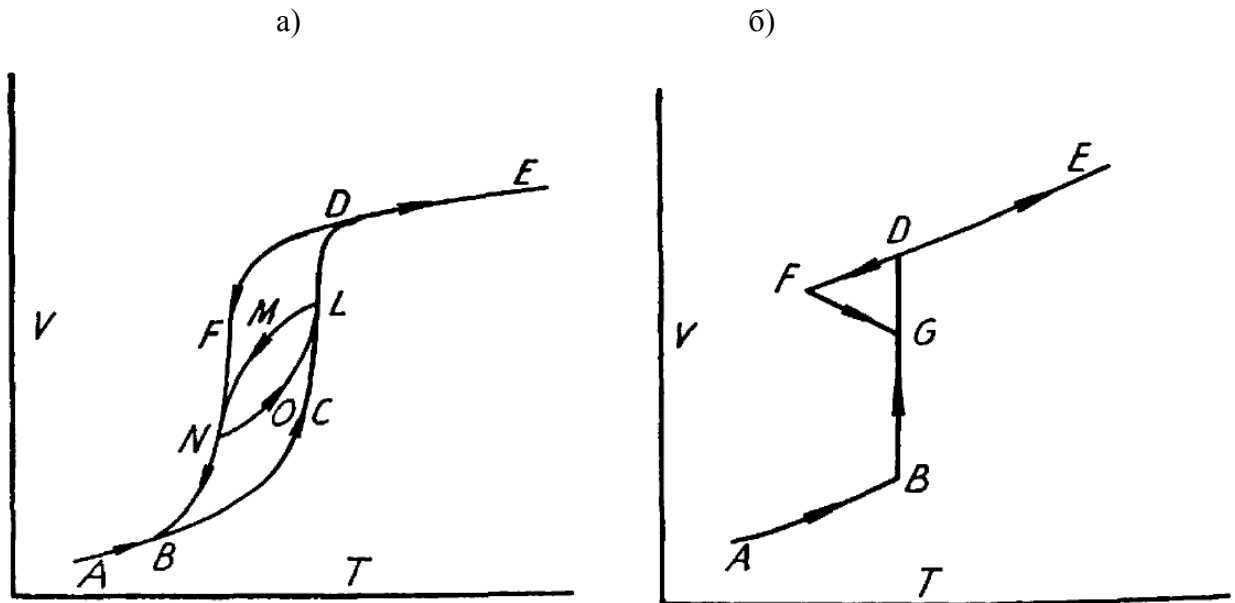


Рисунок 2. Различие между гистерезисом (а) и пересыщением (б), представленное в работе [20].

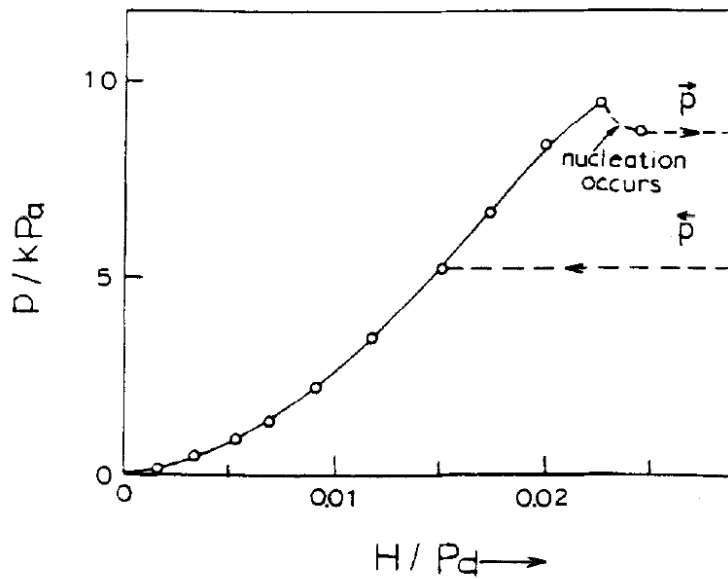


Рисунок 3. Пересыщение при зародышеобразовании и гистерезис в системе Pd-H [28].

Классифицируя гистерезис в химических превращениях, обычно разделяют рассматриваемые системы на замкнутые и открытые. В первом случае фазовый переход происходит в индивидуальном компоненте под действием температуры или давления без обмена веществом с окружающей средой, а во втором предполагается участие в реакции газовой (или жидкой) фазы и, таким образом, обмен веществом с окружающей средой. В

зависимости от используемых экспериментальных методов возможны следующие варианты регистрации гистерезиса:

- различие температуры фазового перехода в замкнутых системах при протекании прямого и обратного процесса взаимодействия твердое тело-газ в изобарическом режиме - *термический гистерезис*;

- различие давления для протекания барического фазового перехода или процесса абсорбции/десорбции в прямом и обратном направлении в изотермическом режиме - *гистерезис давлений*. Здесь необходимо добавить, что в открытых системах собственно гидростатическое давление становится термодинамическим фактором, влияющим на состояние твердого тела, только при очень высоких степенях сжатия и в большинстве случаев исключается из рассмотрения.

В большинстве исследований систем твердое тело-газ применяется второй вариант (изотермический режим), поскольку именно для него экспериментально легче реализовать квазистатическое состояние и, тем самым, исключить влияние кинетических факторов. В качестве количественного критерия гистерезиса в литературе используются различные параметры, включая разницу давлений, отвечающих прямой (p_a) и обратной (p_d) реакции, их отношение или логарифм отношения. Как показано в [29], наиболее корректным с термодинамической точки зрения является выражение (1), отражающее величину энергетических потерь в пределах полного цикла гистерезиса:

$$\Delta G_{\text{пот}} = 1/2 RT \cdot \ln(f_a/f_d), \quad (1)$$

где f_a и f_d - значения летучести водорода, соответствующие p_a и p_d и учитывающие отклонение газовой фазы от идеальности в экспериментальных условиях.

Кодама [30, 31] предложил альтернативный вариант количественной оценки гистерезиса. Он считает, что обычно используемые для расчета фактора гистерезиса величины p_a и p_d относятся к одной определенной температуре, что хотя и бывает полезным в некоторых случаях, не отражает полностью поведения системы и затрудняет сравнение между собой различных материалов в разных условиях. Основываясь на стандартном уравнении Вант-Гоффа (2)

$$\Delta G = RT \cdot \ln(p) = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

автор рекомендует несколько выражений, не привязанных к экспериментальной температуре:

1. $\Delta H_a - \Delta H_d$;
2. $\Delta S_a - \Delta S_d$;
3. $1/T_a^0 - 1/T_d^0 (\Delta H_a/\Delta S_a - \Delta H_d/\Delta S_d)$,

где ΔH_a , ΔH_d , ΔS_a , ΔS_d - изменения энтальпии и энтропии при абсорбции и десорбции водорода, соответственно, T_a^0 и T_d^0 - это температуры, при которых равновесное давление, рассчитанное из отношения $\Delta H/\Delta S$, равно 1 бар. Предпринятая попытка изменить традиционный подход к оценке гистерезиса без привязки к температуре представляется весьма интересной, однако не была поддержана другими исследователями в этой области.

2.2. Модельное описание гистерезиса в системах твердое тело-водород

2.2.1. Хемосорбционное взаимодействие с фазовым переходом в твердом теле

Авторы работы [26] утверждают, что явление гистерезиса в большей или меньшей степени присуще всем без исключения системам, претерпевающим фазовый переход первого рода, в том числе, и при взаимодействии твердое тело-газ. Скачкообразное изменение первых производных свободной энергии, которое сопровождает такой переход, неизбежно приводит к появлению промежуточных метастабильных состояний при температурах, недостаточных для высокой подвижности атомов кристаллической решетки. Обоснованность такого подхода подтверждают модельные расчеты, представленные в [32, 33]. С использованием теории среднего поля показано, что время жизни метастабильных состояний вблизи термодинамического равновесия стремится к бесконечности, и фазовый переход может иметь место только по достижении спинодали.

Теории, описывающие гистерезис при фазовых превращениях в системах твердое тело-водород, в наибольшей степени проработаны для случая гидридообразования при абсорбции водорода металлами и интерметаллическими соединениями. Основные предложенные подходы отражены в таблице 1.

Еще в 1937 году Уббелоде [27], анализируя гистерезис в системе Pd-H и отмечая очевидное отклонение от правила фаз Гиббса, предлагал ввести в рассмотрение дополнительные (к традиционным температуре и давлению) параметры, увеличивающие количество степеней свободы:

$$F = C - P + 2 + \sum \pi_i$$

К таким параметрам он отнес механическое напряжение в кристаллитах и степень упорядоченности гидридной фазы. Напряженное состояние возникает вследствие значительного изменения удельного объема твердой фазы при $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазовом переходе, а вариации в упорядоченности продукта реакции обусловлены наличием различных междоузельных позиций, в которых может локализоваться водород, и определенной, отличной от 100%, степенью их заполнения. В гидриде напряжения решетки, вызванные ее расширением, обуславливают рост давления абсорбции. При десорбции напряжение решетки и разупорядочение постепенно снижаются по мере выделения водорода и, следовательно, снижается равновесное давление.

Таблица 1. Классификация теорий происхождения гистерезиса в металлгидридных системах.

Авторы	Причина возникновения гистерезиса	Истинное значение $p_{\text{равн.}}$	Литература
Уббелодэ	Напряжения в гидриде	p_0	[27]
Портер	Межфазная граница	-	[18]
Лейчер	Перенасыщение фазы во время абсорбции и неполное выделение водорода при десорбции	-	[38]
Вагнер	$\mu_{\alpha M} = \mu_{\beta M}$	-	[56]
Абрахам с сотр.	Различия в размерах кристаллитов		[57]
Либовиц с сотр.	Образование метастабильного гидрида	p_0	[58, 59]
Эверетт и Нордон	Большое изменение объема при $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходе		[60]
Шолтус и Холл	Пластические деформации, возникающие во время абсорбции	p_0	[61]
Бирнбаум с сотр.	Пластические деформации, возникающие как во время образования гидрида, так и во время его разложения	Не совпадает ни с p_a , ни с p_0	[68]
Лундин и Линч	Эффекты напряжения решетки	Близко к p_0	[69]
Фланаган с сотр.	Образование дислокаций как при абсорбции, так и при десорбции	Среднее значение между p_a и p_0	[26, 28, 29]

Портер [18] обращает внимание на то, что в классическом термодинамическом анализе Гиббса предполагается а) идеальное состояние твердых фаз, т.е. их монокристалличность и бездефектность, и б) отсутствие какого-либо энергетического вклада за счет взаимодействия на межфазной границе твердое-твердое. Очевидно, что в реальных системах ни одно из этих условий не реализуется. Именно влиянием процессов на межфазной границе автор объясняет возникновение гистерезиса. Фазовый переход ($\alpha \rightarrow \beta$) в твердом теле протекает по механизму образования и роста зародышей, и межфазная граница на промежуточной стадии реакции имеет определенную конфигурацию с отвечающей ей избыточной свободной энергией системы. При изменении внешнего воздействия на противоположный обратный переход $\beta \rightarrow \alpha$ сопровождается новым зародышеобразованием и увеличением (по крайней мере, на начальном этапе)

межфазной поверхности (рис. 4). В такой ситуации термодинамические параметры прямой и обратной реакции неизбежно будут различными, что и выражается в отсутствии полной обратимости.

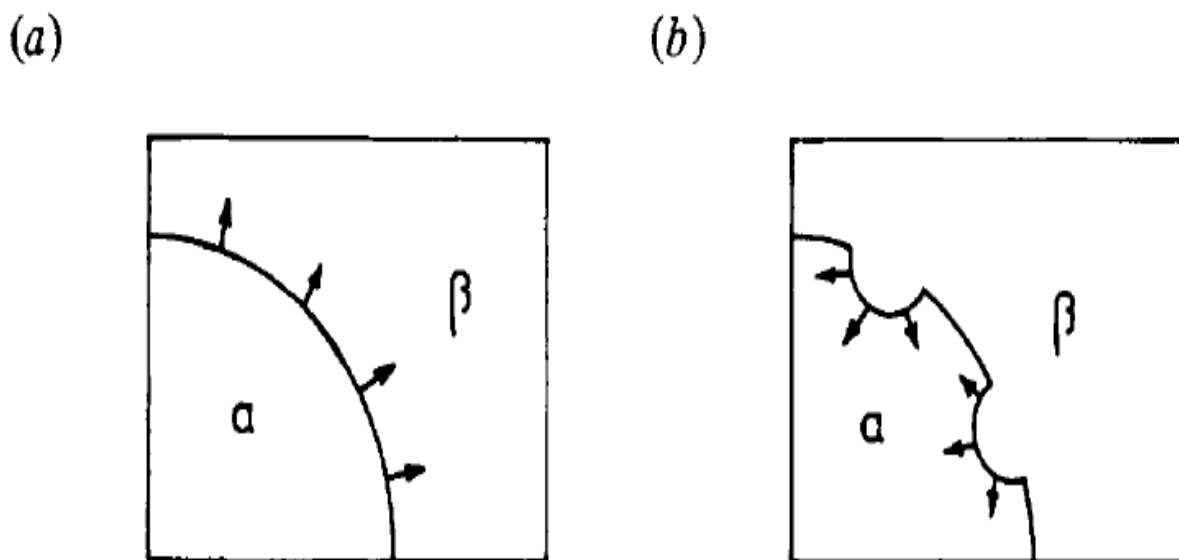


Рисунок 4. Схематичное изображение конфигурации межфазной границы в ходе $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ фазовых переходов [18].

Идея об определяющем влиянии межфазной границы на гистерезис была развита в [34]. Этот фактор вносит существенный вклад в суммарную свободную энергию системы на стадии образования и роста зародышей, причем независимо от того, насколько кардинальной перестройкой кристаллической структуры сопровождается абсорбция водорода. Более важным является размер формируемых зародышей, поскольку его уменьшение приводит к возрастанию удельной межфазной границы и, следовательно, к увеличению избыточной свободной энергии. Действительно, попытка объяснить гистерезис в простейшем предположении о плоской границе раздела [35] приводит к некорректному выводу: упругая энергия в процессе фазового перехода постоянно накапливается и достигает максимума при его завершении. В этом случае и гистерезис должен непрерывно увеличиваться по мере протекания реакции, чего в реальности не наблюдается.

Полуколичественное описание гистерезиса при абсорбции/десорбции газа кристаллической фазой с образованием фаз внедрения было получено в рамках термодинамической теории [36, 37]. В когерентной смеси двух фаз с различными содержанием и степенью упорядочения внедренного компонента (рис. 5) возникают

значительные пограничные напряжения. Эти напряжения формируют энергетический барьер, затрудняющий фазовое превращение, причем как в прямом, так и в обратном направлении. Важным в предложенной теории является заключение о постоянстве составов сосуществующих фаз вне зависимости от степени превращения.

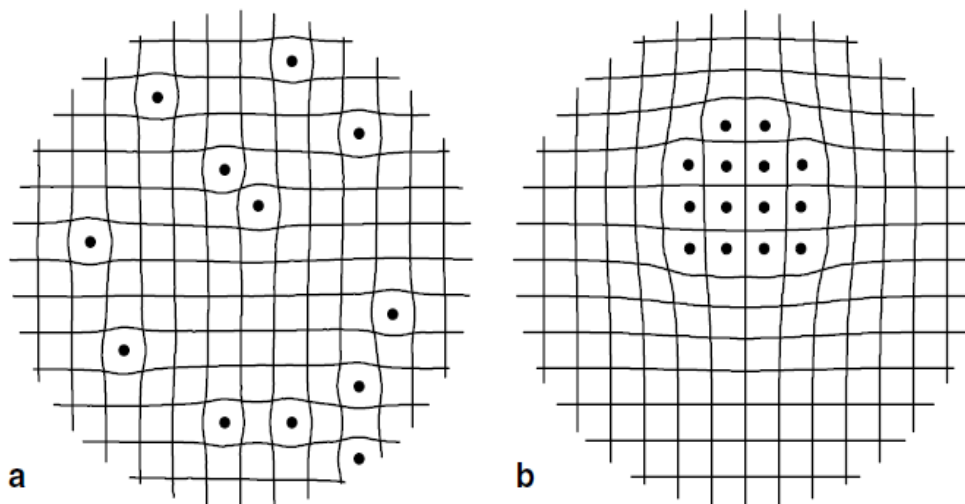


Рисунок 5. Схематическое представление фрагментов кристаллической решетки со статистическим распределением внедренных в междоузлия атомов (а) и с их сегрегацией при образовании второй фазы (b) [37].

Используя механико-статистический подход, в котором в расчет принимается энергия взаимодействия между атомами водорода в решетке сплава, Лейчер [38] предложил теорию, в которой α - и β -фазы определяются как метастабильные. Это выражается в том, что происходит повышение максимальной растворимости водорода в α -фазе при абсорбции и понижение минимальной растворимости водорода в β -фазе при десорбции.

Модель Лэйчера получила развитие в целом ряде последующих исследований по моделированию p - C - T диаграмм металлгидридных систем, результатом которых стало определение формы изотерм, положения плато абсорбции и десорбции, термодинамических параметров [39-51]. Использование функции распределения Гаусса позволило учесть особенности реальных систем, в частности наклон плато в двухфазной области [40] и зависимость этого параметра от температуры [41-43]. Авторы работ [44, 45] проводили расчеты в рамках модели решеточного газа и подтвердили спинодальный механизм фазового перехода при формировании гидридов и возникновение гистерезиса

как его следствие. Дальнейшее совершенствование модели и учет неомогенности реальных материалов дало хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных для целой группы многокомпонентных интерметаллических соединений [46-49]. Альтернативный подход к моделированию, предложенный в [50] и вводящий в рассмотрение особенности реакционной кинетики, указал на отсутствие связи между характером Н..Н взаимодействий и величиной гистерезиса. Авторы делают вывод о том, что определяющую роль в появлении гистерезиса играет не энтропийный фактор, а различие в энергетических состояниях твердой фазы в процессе поглощения и выделения водорода.

Сравнительный анализ эффективности различных модельных расчетов в описании особенностей фазовых переходов в реальных системах твердое тело-водород был проведен в [51]. В заключении отмечается, что наилучшие результаты продемонстрировала методика, разработанная в работах [41-43]: она включает расчет 12 параметров и дает хорошее совпадение с экспериментальными данными для различных групп гидридообразующих интерметаллических соединений.

Развитие в последние годы *ab initio* методов позволило существенно усложнить базовые расчетные модели и включить в рассмотрение такие факторы, как параметры кристаллической структуры твердой фазы и их возможное изменение под действием абсорбируемого газа, степень заполнения позиций в фазах внедрения, упругие свойства, фононные спектры и др. Расчеты, проведенные для металлгидридных систем в [52-55], позволили получить уточненные данные о термодинамической стабильности различных водородсодержащих фаз, однако, и они выполнены для строго стехиометрических гидридных соединений в условиях бездефектной структуры и при 0 К.

Вагнер [56] рассмотрел условия равновесия в двухфазной системе:

- равенство химических потенциалов водорода в каждой фазе;
- равенство химических потенциалов металла в каждой фазе.

Второе условие, как правило, не выполняется, т.к. подвижность металлических атомов низка при температурах, при которых проводится большая часть экспериментов. Таким образом, абсорбционный и десорбционный процессы протекают неравновесно. Учитывая этот фактор, правило фаз должно содержать только одну дополнительную степень свободы: $F = C - P + 1$.

В работе [57] была предложена теория гистерезиса, основанная на различии размеров кристаллитов α и β фаз, которые образуются в металлической матрице во время гидрирования или дегидрирования. Изменения в соотношении объемной и поверхностной

составляющих свободной энергии кристаллитов являются, по мнению авторов, источником различия в энтальпии прямой и обратной реакций, и, как следствие, разных равновесных давлений абсорбции и десорбции.

В [58, 59] для объяснения гистерезиса предложена теория, основанная на анализе дефектов кристаллической структуры металлической и гидридной фаз. Этот подход предполагает наличие в металлической решетке нестехиометрических вакансий. При выходе водорода из стехиометрического гидрида образуются водородные вакансии. По достижении состава, когда решетка насыщается вакансиями, дальнейшее выделение водорода ведет к появлению новой фазы и, таким образом, образуется двухфазная система. Следовательно, положение плато характеризует равновесное давление диссоциации нестехиометрического гидрида. В процессе гидрирования возможно образование метастабильного гидрида, который содержит меньше вакансий (имеет большее содержание водорода), чем стабильная гидридная фаза. Такому метастабильному состоянию из-за его меньшей устойчивости соответствует более высокое равновесное давление водорода.

Эверет и Нордон [60] исследовали явление гистерезиса в системе Pd-H₂, используя механико-статистический подход, описанный в работе [38]. Изучая зависимость изотерм абсорбции и десорбции для этой системы от различных параметров, они пришли к выводу, что энергия взаимодействия между водородом и металлической матрицей различна в α и β фазах. Также они предположили, что существование в равновесии этих фаз в широком диапазоне концентраций и давлений возможно связано с большим изменением объема, сопровождающим фазовый переход, и пришли к заключению, что не существует обратимых путей перехода между двумя фазами.

Шолтус и Холл [61] использовали для описания гистерезиса понятие внутренних напряжений. Из-за большого изменения объема при фазовом переходе возникают пластические деформации, т.е. гидрирование сопровождается образованием β фазы в условиях сжимающих напряжений (величину напряжений авторы оценили на уровне нескольких килобар) α -фазы, и десорбция происходит из пластически деформированной β -фазы. Процесс это неравновесный, что и приводит к появлению гистерезиса. Выделение даже малых количеств водорода вызывает уменьшение упругих напряжений. Таким образом, десорбция происходит при более низком давлении, которое и отвечает истинному равновесию. Авторы считают некорректной формулировку Уббелодэ [27] о том, что свободная энергия β -фазы есть функция механических напряжений в кристаллитах, т.к. эти напряжения связаны с количеством водорода в металлической

матрице и, таким образом, не могут быть включены в правило фаз в качестве независимой переменной.

Интересный подход предложен авторами [62, 63]. На основе данных (кинетических и микроскопических) о кинетике роста и форме зародышей новой фазы в процессе образования и разложения гидридов в металлах делается вывод о принципиально различном механизме этих процессов. Например, в системах Ni-H и Pd-H это проявляется в изменении даже макроскопической формы образцов, подвергнутых циклическому гидрированию-дегидрированию. Как следствие, имеет место иной характер деформационных искажений и иная величина результирующих упругих напряжений в материале, что и фиксируется в виде гистерезиса давлений. Иными словами, кинетические закономерности процесса взаимодействия водорода с твердым телом в значительной степени ответственны за термодинамическое поведение системы.

Модели гистерезиса, построенные на предположении о когерентности фаз с разным содержанием водорода, вызывают серьезные возражения в случае металлгидридных систем. Фланаган с соавторами [26], ссылаясь на большой массив экспериментальных данных, утверждают, что различие в удельных объемах гидридной и исходной металлической фазы слишком велико (в ряде случаев превышает 30%!) для сохранения когерентности при их взаимном превращении. Некогерентность фазового перехода в твердом теле требует введения учета не только упругих, но и пластических деформаций [64, 65]. Значительная часть энергии, затрачиваемой на пластическую деформацию в металлических материалах, переходит в тепло, и лишь малая часть запасается в виде дислокаций, что является одним из факторов, определяющих потерю энергии в ходе циклического поглощения/выделения водорода.

Шилов с соавторами [66, 67] предлагают разделение напряжений, возникающих при фазовом переходе, на две составляющие: гидростатические и анизотропные. Последние термодинамически нестабильны и должны релаксировать в результате пластической деформации. В рамках модели идеально упругопластического тела анизотропные компоненты напряжений, не достигающие предела текучести σ , сохраняются в материале в виде дефектов (дислокаций), однако при превышении этого предела релаксируют мгновенно с выделением тепла. Существенно, что такой механизм и, соответственно, рассеивание энергии в виде тепла, характерен для реакции в обоих направлениях, т.е. оба процесса, строго говоря, не могут считаться истинно равновесными. К такому же выводу ранее пришли Бирнбаум с сотрудниками [68]. Истинное равновесие наступает в отсутствии пластических и упругих деформаций, но, поскольку и прямая, и

обратная реакция вызывают деформационные искажения в твердой фазе, то ни давление абсорбции, ни давление десорбции не являются истинно равновесными.

Лундин и Линч [69] разработали теорию гистерезиса, основанную на атомистической модели. Основное внимание они уделяли изучению эффекта внедрения атомов водорода в пустоты металлической решетки и, как следствие, появлению напряжений в решетке ИМС. При абсорбции в α и β фазах появляются сильные напряжения, в то время как при десорбции они значительно меньше. Размеры пустот, тем не менее, меньше при абсорбции, чем при десорбции водорода. Учитывая, что чем больше размер пустот, тем более отрицательна величина свободной энергии гидридообразования и тем ниже давление на плато, авторы пришли к выводу, что напряжения в металлической матрице являются одним из определяющих факторов. Они предположили, что гистерезис обуславливается процессами, происходящими на атомном уровне, и, следовательно, размер частиц (или количество циклов абсорбции-десорбции водорода) мало влияет на его величину. Авторы также высказали предположение, что плато на изотерме десорбции наиболее близко к равновесным условиям.

Фланаган с сотрудниками [26, 28, 29], расширив модель Бирнбаума [57], совместили ее с теорией Вагнера [56]. Экспериментально было установлено, что концентрация дислокаций в твердой фазе одинакова и при внедрении, и при десорбции водорода, т.е. истинному равновесию должно отвечать давление, среднее между p_a и p_d .

Резюмируя рассмотренные в данном разделе модельные представления, можно отметить, что главным источником гистерезиса в системах, претерпевающих фазовых переход в твердом теле под действием абсорбируемого водорода, является перемещение межфазной границы. В этом смысле эффект имеет много общего с магнитным гистерезисом, где происходит движение магнитных доменов под действием внешнего поля. Результирующие деформационные искажения в кристаллической решетке, как упругие, так и пластические, определяют априорную необратимость таких процессов. Соппротивление движению межфазной границы, "внутреннее трение", требует для протекания реакции приложения дополнительной движущей силы и, таким образом, отклоняет систему от истинного равновесного состояния. Следствием неравновесности является производство энтропии и, в конечном итоге, энергетические потери при циклическом повторении процесса.

2.2.2. Гистерезис в процессах физической адсорбции

При схожих с описанными выше внешних проявлениях гистерезис в процессах физической адсорбции газов на пористых материалах имеет принципиально иную природу. В то же время, в классических работах Эверетта и Уиттона [20, 21] показано, что с точки зрения термодинамического анализа вполне обоснованным является единый подход к интерпретации гистерезиса в различных системах, включая магнитные. В основу такого подхода положена доменная модель Юинга [12]. Предполагается наличие в рассматриваемом материале большого числа независимых областей - доменов, по крайней мере, часть из которых может находиться в метастабильном состоянии. При этом домены настолько малы, что зафиксировать состояние каждого из них в отдельности не представляется возможным. Система в целом под переменным внешним воздействием не достигает минимума свободной энергии, поскольку часть доменов всегда находится в метастабильном состоянии. Важно отметить, что в рамках модели для проявления гистерезиса достаточно возникновения локальной метастабильности при проведении процесса только в одном направлении, но обязательным является наличие еще одной независимой переменной в дополнение к внешним контролируемым параметрам.

Остается открытым вопрос о природе доменов и их метастабильных состояний в молекулярных системах, в частности, при адсорбции газов на пористых телах. Различные механизмы адсорбционного взаимодействия, способные приводить к гистерезису, рассматриваются в [70-73]. Среди возможных причин гистерезиса в процессе адсорбции/десорбции рассматриваются поверхностные и объемные фазовые переходы в адсорбате, капиллярные эффекты в порах определенной геометрии, упругая и пластическая деформация адсорбента, наличие потенциального энергетического барьера для проникновения адсорбата в поры и другие.

Типы гистерезиса при адсорбционном взаимодействии классифицированы ИЮПАК (рис. 6). Каждый из четырех Н1 - Н4 выделенных типов ассоциирован с определенной текстурой адсорбента. Н1 характерен для пористых материалов с цилиндрической формой пор и их узким распределением по размерам. Н2 наблюдается в материалах с более сложной системой пор, где вероятны эффекты блокировки и перколяции. В случае Н3 в системе отсутствует насыщение даже в области высоких значений относительного давления. Это может быть связано с нежесткой агрегатной структурой, образованной плоскими двумерными частицами или группой щелевидных

пор. И, наконец, Н4 тип гистерезиса вероятен в материалах комбинированной структуры, обладающих и микро- и мезопорами.

Наиболее распространенным является вариант фазового перехода в адсорбате, связанный с капиллярной конденсацией. При определенном размере пор (обычно, от 2 до 50 нм, т.е. мезопор по стандартной классификации) взаимодействие между молекулами адсорбированного газа вызывает его переход в жидкую фазу при давлениях существенно более низких, чем давление насыщенного пара. Механизм капиллярной конденсации и его варианты подробно рассмотрены в работах [73]. Гистерезис при капиллярной конденсации может быть обусловлен как процессами на уровне отдельных пор определенной конфигурации, так и совместным влиянием системы пор со специфическим взаимным сопряжением [74-77] или сильно разупорядоченной, разнородной пористой структурой материала [78].

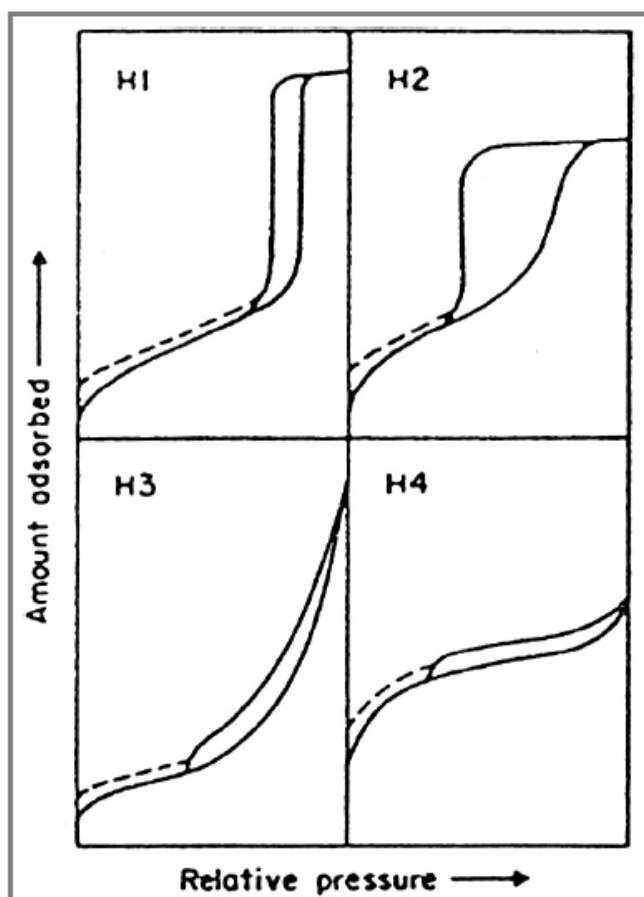


Рисунок 6. Н1-Н4 типы гистерезиса при адсорбции согласно классификации ИЮПАК.

Зависимость давления насыщенного пара от кривизны межфазной границы может быть выражена уравнением (3):

$$RT \cdot \ln(p/p_{\infty}) = V_1 [p_{\infty} - p \pm 2\sigma/r_m] \quad (3)$$

где V_1 - молярный объем жидкости, σ - поверхностное натяжение на границе жидкость/пар, r_m - радиус кривизны поверхности раздела жидкость/пар, p и p_{∞} - давление насыщенного пара на искривленной и плоской поверхности, соответственно [79]. При использовании этого классического уравнения Кельвина для случая капиллярной конденсации в слое адсорбата необходимо учитывать влияние энергетического потенциала стенок поры, т.е., в общем случае, силы взаимодействия с твердой поверхностью адсорбента могут существенно отличаться от сил поверхностного натяжения, что требует введения дополнительных поправок [80 - 83].

Изменение фазового состояния адсорбата может быть обусловлено не только капиллярной конденсацией, но твердофазными переходами. Так, при температурах ниже тройной точки CO_2 и N_2O на активированных углях формируют квази-твердую фазу адсорбата, структура которой на начальном этапе определяется структурой субстрата. После достижения определенной толщины адсорбированного слоя в нем происходит необратимый фазовый переход с образованием кристаллической решетки, присущей твердым CO_2 и N_2O в индивидуальном состоянии. Адсорбционный гистерезис в данном случае относится, по сути, к твердофазному переходу, инициированному изменением количества адсорбата [70].

К настоящему времени различные механизмы капиллярной конденсации детально исследованы и описаны во многих работах. Проблема, однако, состоит в том, что ни один из них не приложим в полной мере к системам твердое тело-водород. Адсорбционное взаимодействие для них обычно исследуется в диапазоне температур от 77 К и выше, а водород в этих условиях представляет собой сверхкритический флюид ($T_{\text{кр.}}=33,0$ К, $p_{\text{кр.}}=12,8$ бар). Очевидно, что ни о какой конденсации, даже капиллярной, при таком превышении критической температуры не может быть и речи.

При адсорбции на материалах определенной пористой структуры причиной гистерезиса может быть блокировка последовательно соединенных пор (каналов) и связанное с ней явление перколяции. К этому типу относят конфигурацию пор, называемую «чернильницей» (Рис.7).

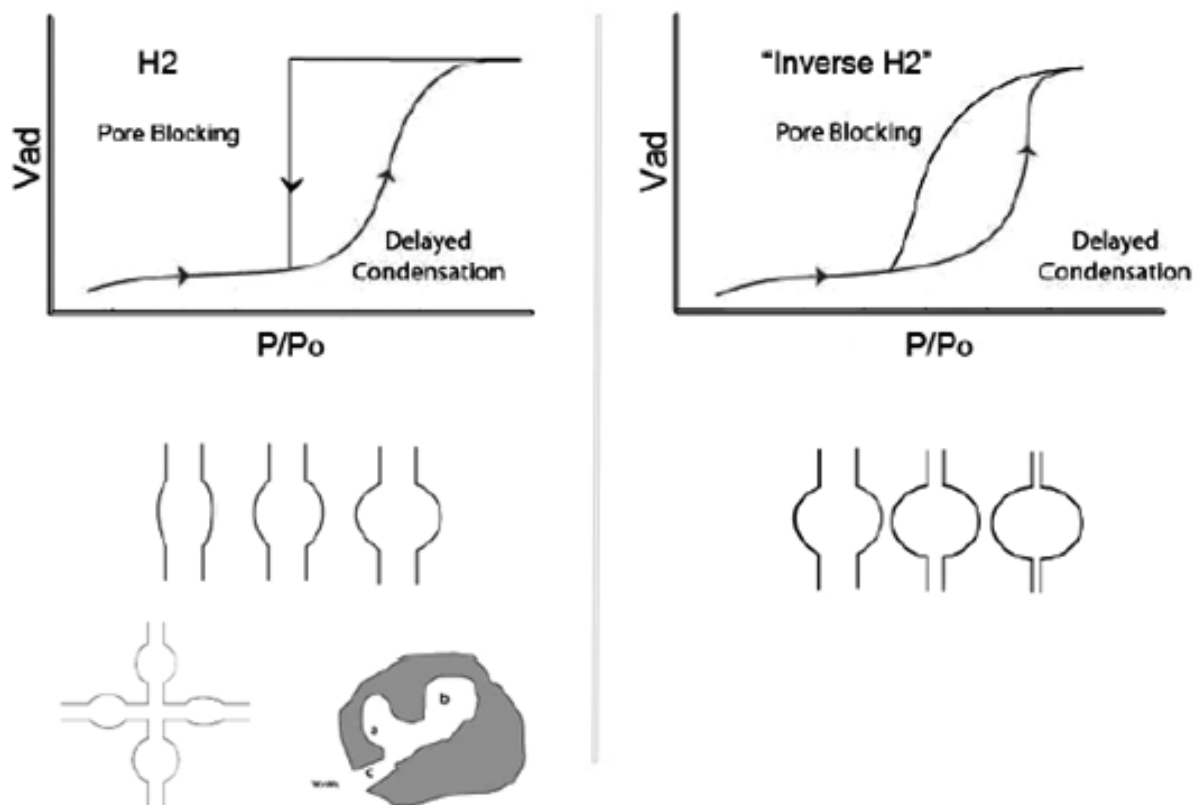


Рисунок 7. Схематическое изображение гистерезиса в порах типа «чернильница» [76].

Особенность взаимодействия адсорбат-адсорбент в такой системе состоит в том, что десорбция из объема пор может начаться только тогда, когда освобождается «горлышко». При сетевой организации пор вскрытие такого "горлышка" ассоциируется с порогом перколяции, открывающим большому количеству адсорбата выход к внешней поверхности. Регистрируемое давление десорбции зависит, таким образом, от размера «горлышка» и состояния соседних пор [84, 85]. По классификации ИЮПАК этот вид гистерезиса относится к общему типу H2.

Описанное выше поведение, детально изученное для многих систем, никогда не регистрировалось при адсорбции водорода. Действительно, стерические затруднения в узких каналах, вполне вероятные для крупных молекул, маловероятны для H_2 , чей эффективный диаметр составляет 0,25 нм. Как отмечает Брум [5], процессы физической адсорбции молекулярного водорода, как правило, полностью обратимы при любых экспериментальных температурах из-за отсутствия каких-либо фазовых превращений в адсорбате. Из рассмотрения (в данном разделе) следует исключить случаи чисто

кинетического торможения десорбционных процессов, не позволяющего достичь в разумное время равновесного состояния, а также влияние примесей активных по отношению к водороду компонентов, необратимо связывающих его посредством хемосорбционного взаимодействия. Причиной истинного термодинамического гистерезиса в результате могут быть инициированные адсорбентом изменения в твердой фазе адсорбата.

Авторы работ [86-88] рассматривают в качестве такой универсальной причины деформационные искажения пористой матрицы, возникающие под действием адсорбента. На основе серии параллельных измерений изотерм адсорбции/десорбции, теплот адсорбции и сопутствующей деформации адсорбента для различных систем твердое тело-газ делается вывод о прямой корреляции между формируемыми в твердой фазе напряжениями и величиной гистерезиса. Якубов [72], однако, оспаривает это заключение. По его мнению, деформированное состояние напрямую сказывается на изменении краевого угла и поверхностного натяжения и лишь косвенно влияет на адсорбционное взаимодействие через условия капиллярной конденсации. Действительно, среди многочисленных экспериментов в [76-78] отсутствуют данные для водорода, поскольку он не способен к капиллярной конденсации.

В отношении гистерезисного эффекта при физической адсорбции водорода на пористых материалах в литературе предложены альтернативные концепции, каждая из которых применима к определенному типу пористой структуры [89-91]. Канг с соавторами [90] провели сравнительные *ab initio* модельные расчеты для процесса адсорбции водорода по двум альтернативным механизмам. Один из них предполагал открытую поверхность адсорбента, не имеющую ограничений для доступа адсорбтива, а второй - комбинацию ультрамикропор.

В первом случае расчетные изотермы характеризуются полной обратимостью без какого-либо гистерезиса (рис. 8, пунктирные линии). Во втором случае перемещение молекул H_2 от поверхности к объему пор из-за их малого размера сильно затруднено и может проходить только скачкообразно от одной дискретной позиции в другую. Моделирование такой специфической динамики приводит к выраженному гистерезисному поведению (рис. 8, сплошные линии).

Следует отметить, что в основе своей данная модель перекликается с теорией адсорбционного гистерезиса, разработанной задолго до этого Эвереттом [20], который обосновал связь между наличием дискретных адсорбционных позиций и неполной обратимостью процесса адсорбции-десорбции. Расчетные изотермы, построенные в [90],

показали удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными для металл-органического координационного полимера Co(BDP)MOF и, по мнению авторов, именно такой механизм, связанный с ограниченной динамикой водорода в порах сверхмалого размера, реализуется в материалах различной природы, включая углеродные.

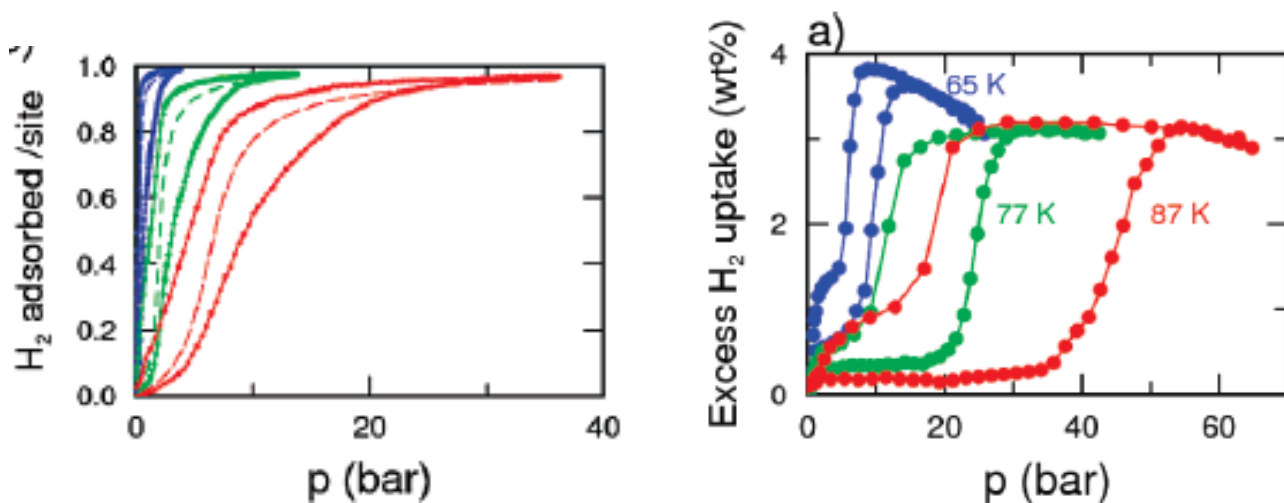


Рисунок 8. Изотермы адсорбции и десорбции водорода на Co(BDP) MOF, рассчитанные *ab initio* (слева) и измеренные экспериментально (справа) [90].

Альтернативный механизм гистерезисной адсорбции водорода установлен для другой группы металл-органических координационных полимеров (МОКП), которые в зависимости от присутствия гостевых молекул в полостях каркаса или внешнего термобарического воздействия могут иметь две различные конформации. За счет изменения угла между органическими линкерами, соединяющими металлические кластеры в узлах решетки, происходит скачкообразное увеличение (или уменьшение) размера пустот и объема элементарной ячейки (рис.9.). Такие соединения получили название "дышащие" (breathing) [91]. В процессе адсорбции по достижении определенной концентрации адсорбата происходит схлопывание каркаса, препятствующее десорбции при снижении внешнего давления газа, что и проявляется в выраженном гистерезисе при измерении изотерм.

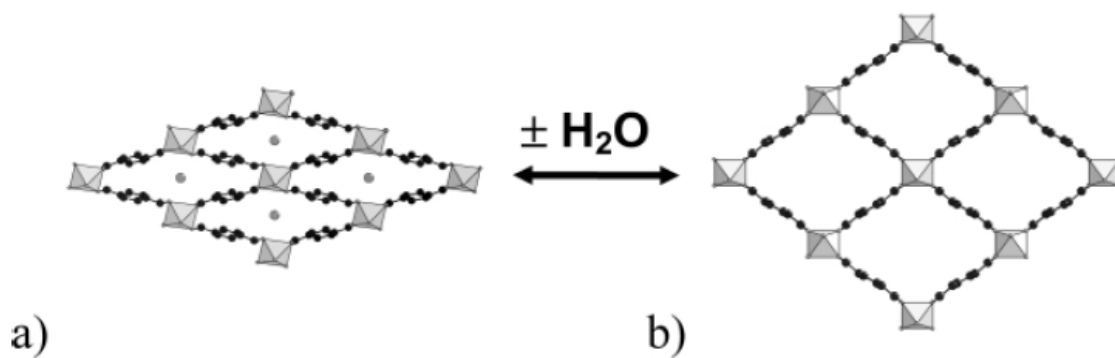


Рисунок 9. Схематичное изображение структуры MIL-53, демонстрирующей эффект расширения при удалении гостевых молекул воды [91].

Конкретные примеры гистерезиса в "дышащих" МОКП будут рассмотрены в разделе 2.3.2., здесь же необходимо подчеркнуть, что описанный механизм, сопровождающийся фазовым переходом в адсорбенте, во многом схож с превращениями в металлогидридных системах, несмотря на кардинальное различие в химической природе взаимодействия. В этом случае к описанию гистерезиса приложимы основные термодинамические подходы, обсуждавшиеся выше.

2.3. Экспериментальные наблюдения гистерезиса в системах твердое тело-водород

2.3.1. Металлогидридные системы

Первое систематическое исследование гистерезиса при взаимодействии металлов с водородом относится к системе Pd-H, его результаты были опубликованы в 1925 году [92]. Различие в равновесном давлении, отвечающем одинаковой концентрации водорода в палладии в зависимости от направления реакции и условий ее проведения, были зафиксированы методом прецизионных волюметрических измерений. В 1960 году появился первый обзор по этой теме [60], где цитируется 38 вышедших к тому времени работ. На протяжении десятилетий палладий был эталонным объектом для анализа гистерезисных явлений, и сейчас библиография только по этой узкой теме - гистерезис Pd-H - насчитывает около 130 публикаций (по данным Web of Science). Были детально изучены на разных стадиях гидрирования и дегидрирования структурные параметры палладия с использованием методов рентгенографии [93, 94] и нейтронографии [95, 96], электросопротивление [27, 97, 98], тепловые эффекты с применением калориметрии [99-101]. Была установлена зависимость гистерезиса от температуры, числа циклов абсорбции/десорбции, условий предварительной термообработки, размера частиц (включая сверхтонкие пленки и наноразмерные структуры [102-105]), присутствия легирующих компонентов и степени их упорядочения (Pt, Rh, Ir, Au, Cu, W, Mo и другие [106-110]). В работах [102, 110] достаточно подробно проанализировано влияние всех этих факторов на термодинамическое поведение системы Pd-H.

С 1970-х годов акцент в выборе объектов для изучения гистерезиса сместился в сторону интерметаллических соединений на основе редкоземельных металлов, титана, циркония. Это связано с обнаружением для большой группы ИМС общего состава AB₅ (A- PЗМ, B- Ni, Co) [112, 113], AB (A- Ti, B- Fe, Ni) [114, 115], AB₂ (A- Zr, B-Co, Fe, V, Cr, Mn) [116] способности поглощать и выделять значительное количество водорода в условиях, близких к нормальным. По своей сорбционной емкости и, естественно, доступности эти материалы заметно превосходили палладий и обладали реальной перспективой в практическом использовании для хранения водорода. При всей специфике бинарных и особенно многокомпонентных псевдобинарных ИМС [117] по сравнению с индивидуальными гидридообразующими металлами Pd, V, U, характер гистерезиса и связанных с ним неравновесных состояний, возникающих при взаимодействии с

водородом, имеет ряд общих закономерностей. В данном разделе представлен анализ влияния различных факторов на гистерезисное поведение металлгидридных систем.

2.3.1.1. Влияние циклической абсорбции-десорбции водорода

Уже в ранних исследованиях степени обратимости взаимодействия в системе Pd-H было отмечено, что для получения воспроизводимых зависимостей "давление-состав" необходимо проведение нескольких циклов абсорбции-десорбции водорода [27, 92, 93]. В дальнейшем для такой обработки используется термин «активация», а результирующее состояние материала - активированным. Корректное построение изотерм при первом гидрировании существенно осложнялось низкой скоростью реакции и высокой степенью неопределенности при фиксации достижения равновесного состояния [27]. Аналогичный вывод содержится в [118], где впервые опубликованы изотермы абсорбции и десорбции для системы $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$. Приведенные данные сопровождались уточнением: для инициирования гидрирования требуются многочасовая выдержка при комнатной температуре и приложение давления 50-60 атм., что многократно превышает равновесное значение абсорбции водорода при последующих циклах. В качестве возможной причины особого поведения в первом цикле отмечаются характерные для большинства ИМС охрупчивание и самопроизвольное измельчение - диспергирование, особенно выраженные при первом гидрировании.

Не вызывает сомнений, что эти процессы сильно неравновесные, а разрушение объемного кристаллического материала - процесс энергозатратный, и избыточное давление водорода можно рассматривать как своего рода энергетическую компенсацию. В то же время, представляется маловероятным, что диспергирование является основным фактором, определяющим термодинамическое поведение металлгидридных систем в ходе активации, ведь в случае палладия и его сплавов видимое разрушение металла при гидрировании не наблюдается, а характер изменения p - C - T зависимостей аналогичен.

Впоследствии экспериментальные затруднения при исследовании поведения гидридообразующих металлов и сплавов в ходе активации были преодолены и для ряда систем построены изотермы абсорбции и десорбции первых циклов. Авторы [111, 119-123] для палладия и твердых растворов на его основе отмечают две характерные особенности. Во-первых, при начальном гидрировании (и в меньшей степени дегидрировании) изотермы имеют заметно более выраженный наклон (рис.10а). Во-вторых, при переходе от первого цикла к последующим наблюдается существенное

снижение давления абсорбции, которое стабилизируется после 4-5 циклов. Одновременные изменения в давлении десорбции не столь заметны. Примечательно, что результирующее уменьшение гистерезиса определяется присутствием легирующих компонентов в палладию и температурой циклической обработки, но практически не зависит от состояния исходного материала: отожженные сплавы, быстрозакаленные и холоднокатаные ленты демонстрируют идентичное поведение [123]. Особое состояние в процессе активации авторы связывают с формированием в материале массива дислокаций, которое наиболее интенсивно протекает при взаимодействии с водородом неактивированного металла и проявляется, соответственно, в максимальной степени при первом гидрировании.

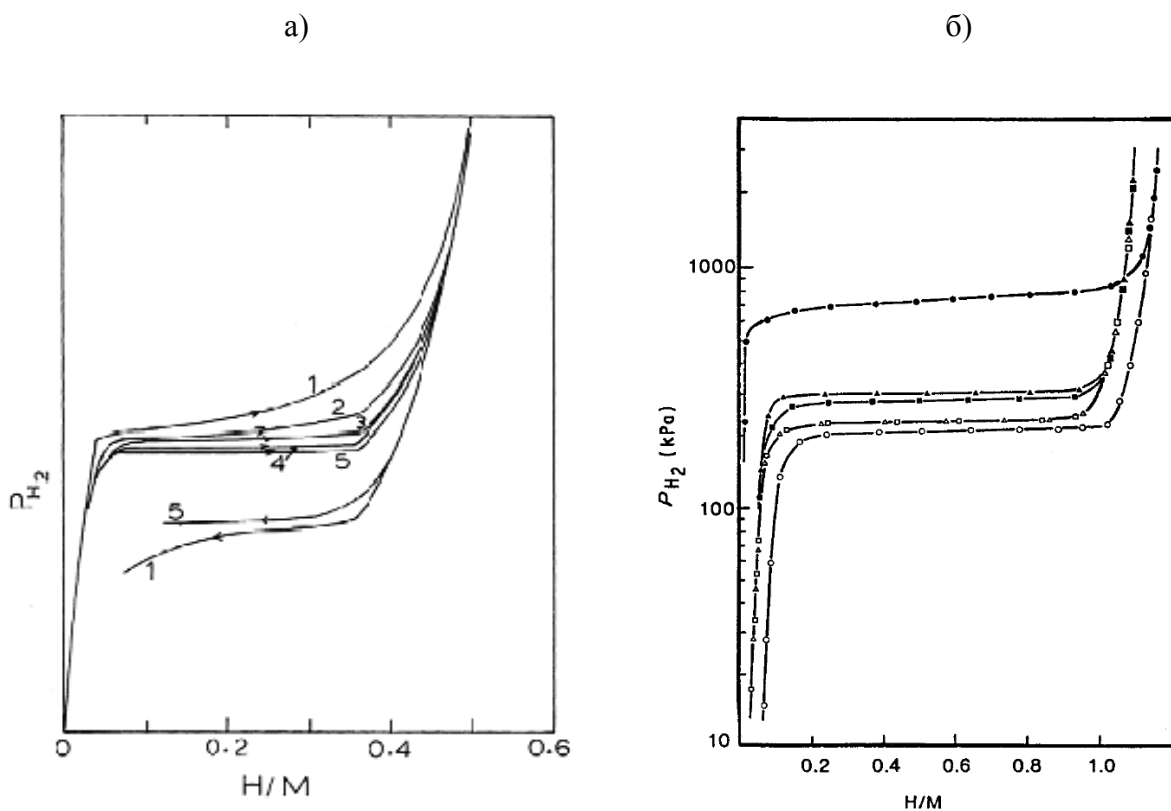


Рисунок 10. Изотермы абсорбции и десорбции для первых циклов в системах Pd-H (а) и LaNi₅-H (б) по данным [123] и [124]. Цифры на кривых (а) соответствуют номеру цикла; б) первый цикл - круги, второй - треугольники, третий - квадраты.

В работах [124, 125] на основе построенных изотерм рассчитаны величины гистерезиса - $1/2 RT \ln (p_f/p_d)$ - для LaNi₅, серии ИМС Zr(Fe_xCr_{1-x})₂ и твердых растворов (V,Nb) и (Nb,Fe,Cr). Показано, что в первом случае изменение гистерезиса с числом циклов абсорбции-десорбции выражено значительно больше, хотя общий вид зависимости сохраняется для всех систем (рис.11).

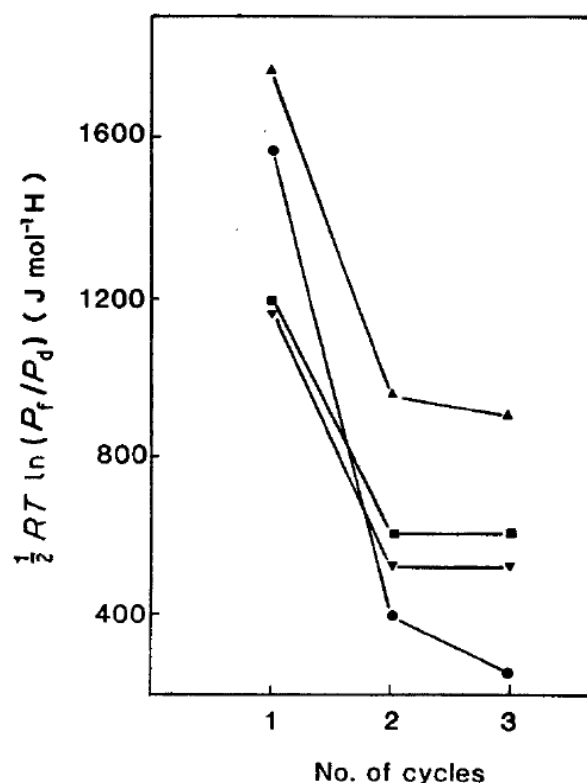


Рисунок 11. Зависимость фактора гистерезиса $1/2RT\ln(p_f/p_d)$ от числа циклов для LaNi_5 (круги) и $\text{Zr}(\text{Fe}_x\text{Cr}_{1-x})_2$ (треугольники, квадраты) [124].

В соответствии с существующими теоретическими представлениями авторы [124] обуславливают гистерезис и его изменение при активации пластическими деформациями и сопровождающей их необратимой диссипацией свободной энергии. Однако, как и в [118], источником переменных по величине напряжений предполагается диспергирование материала, меняющее механизм зародышеобразования в реакциях гидрирования и дегидрирования.

Правомерность такого заключения косвенно опровергается в [126, 127]. В качестве количественных параметров, характеризующих состояние кристаллической решетки металлической фазы при воздействии внедряемого водорода, предложено использовать размер областей когерентного рассеяния (ОКР) и величину микронапряжений ε , отражающую долю дефектных плоскостей в определенном кристаллографическом направлении. Констатируя образование микротрещин и уменьшение ОКР при первом гидрировании, авторы считают, что ключевую роль играет процесс формирования краевых дислокаций, проявляющийся в резком возрастании ε . Простой эксперимент позволил разделить влияние этих факторов. Образцы после нескольких циклов

гидрирования-дегидрирования были подвергнуты длительному отжигу. В результате ОКР остались практически неизменными, но заметно снижалась величина ε . Изотермы абсорбции и десорбции для отожженных материалов (и, соответственно, величина гистерезиса) оказались практически идентичны измеренным при первом гидрировании. Позднее выявленная корреляция между количеством циклов, микронапряжениями в кристаллической решетке и гистерезисом при абсорбции-десорбции водорода была подтверждена *in situ* нейтронографическими исследованиями [128, 129].

При сохранении общего характера изменений при активации, количественно наблюдаемые эффекты сильно зависят от химического состава сплава. Это отмечается как для твердых растворов [24, 111, 118-123, 125, 130], так и для многокомпонентных интерметаллических соединений [24, 130-134]. Несмотря на большой объем экспериментальных данных, универсальных закономерностей выявлено не было. Сравнивая поведение LaNi_5 и TiFe , Инуи с соавторами [131] указывают на более продолжительное (по количеству циклов) изменение параметров гистерезиса в последнем случае и связывают это с большей пластичностью TiFe . Повышенная пластичность проявляется в большей подвижности дислокаций и, как следствие, в способности компенсировать упругие напряжения, возникающие при $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ фазовых переходах. В работе [125] авторы обращают внимание на ускорение активации твердых растворов на основе ниобия при увеличении числа компонентов (Таблица 2). Строго говоря, различие элементного состава сравниваемых сплавов не дает весомых оснований для отнесения этого эффекта именно к количеству компонентов, а не к их химической природе.

Жубер и др. [132] провели аналогичное исследование для целого ряда интерметаллических соединений на основе LaNi_5 . Варьирование заместителей существенным образом сказывается на динамике сокращения гистерезиса в ходе первых циклов, но и в этом случае однозначных зависимостей выявлено не было. Ни изменение объема элементарной ячейки (т.е. величина деформационного искажения при гидридообразовании), ни возникающие в кристаллической матрице микронапряжения, ни размер частиц не определяют напрямую сравнительную амплитуду гистерезиса на 1-м и 6-м циклах (Таблица 3). Авторы делают вывод о том, что ключевым фактором являются физико-механические свойства материала, его предел упругости, сопротивление на разрыв, которые в присутствии водорода трудно контролируемы.

Таблица 2. Влияние циклической абсорбции-десорбции водорода на гистерезис в системах V-Nb-H, Nb-Fe-Cr-H и Zr-Fe-Cr-H [125].

Состав сплава	Т, К	Гистерезис в 1-м цикле, Дж/моль Н	Уменьшение гистерезиса по сравнению с первым циклом, %		
			2-й цикл	3-й цикл	5-й цикл
V _{0,3} Nb _{0,7}	318	4255	20	30	30
	370	2380	31	37	37
V _{0,2} Nb _{0,8}	318	1496	17	28	28
	370	1141	25	35	35
(Nb _{0,8} Fe _{0,2}) _{0,92} Cr _{0,08}	298	4867	19	19	19
	370	3520	22	22	22
(Nb _{0,93} Fe _{0,07}) _{0,93} Cr _{0,07}	298	3580	12	12	12
	370	2977	18	18	18
Zr(Fe _{0,75} Cr _{0,25}) ₂	318	1530	34	37	37
	370	1410	41	41	41

Таблица 3. Термодинамические параметры первого и шестого циклов абсорбции-десорбции, размер части G, общая плотность дислокаций ρ и микронапряжения E для систем LaNi_{5-x}M_x-H₂ [132].

Состав соединения	Гистерезис, Дж/моль Н		G, мкм	ρ, 10 ¹¹ см ⁻²	E, %
	1-й цикл	6-й цикл			
LaNi ₅	1410	350	22	2,5	11
LaNi _{4,6} Mn _{0,4}	1200	820	10	2,7	36
LaNi ₄ Mn	2710	570	11	3,8	64
LaNi _{4,7} Al _{0,3}	620	400	11	1,2	10
LaNi _{4,25} Co _{0,75}	1380	180	34	2,0	2
LaNi _{4,3} Mn _{0,4} Al _{0,3}	730	250	8	1,1	88
LaNi ₄ Fe	720	220	18	0,84	14
LaNi ₄ Cu	1280	400	9	0,35	69

Таким образом, наиболее выраженные изменения относятся именно к первому циклу (рис.12). К третьему - шестому циклу (в зависимости от состава) общий вид изотерм и абсорбции, и десорбции, а, значит, и амплитуда гистерезиса, стабилизируются и в дальнейшем практически не меняются.

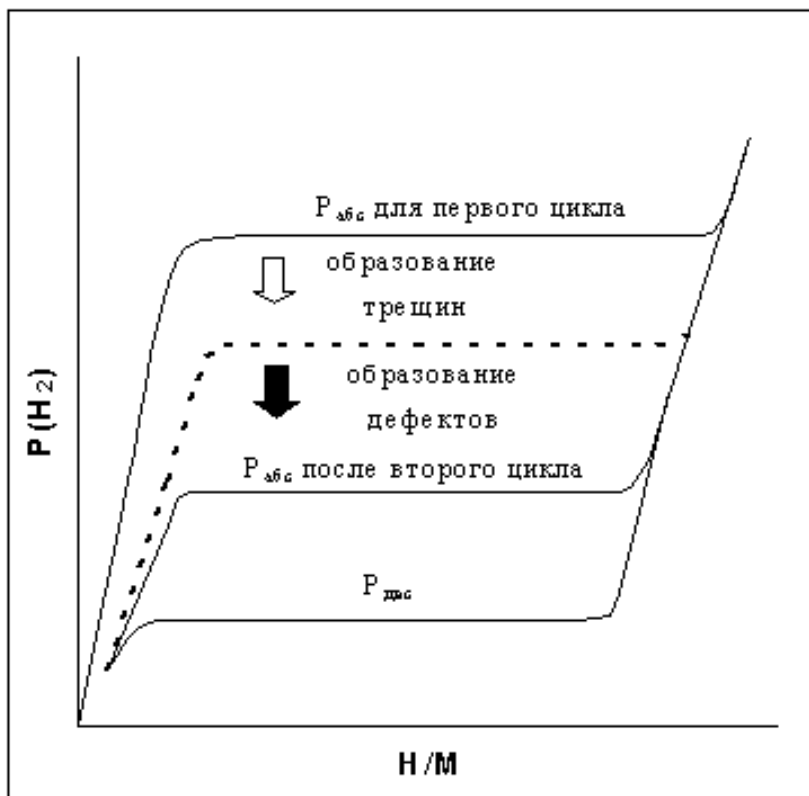
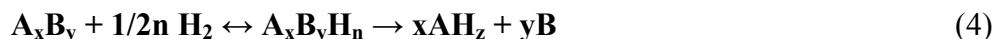


Рисунок 12. Схематическое изображение изменения равновесного давления абсорбции во время первого цикла абсорбции-десорбции водорода.

Отдельного рассмотрения требует поведение металлгидридных материалов в ходе длительного циклического гидрирования-дегидрирования (сотни и тысячи циклов). На большую практическую значимость этого вопроса обращают внимание многие исследователи [6, 135, 136]. Для ряда приложений, основанных на непрерывном циклическом функционировании, например, термосорбционных компрессоров [11], стабильность водородсорбционных характеристик в таких условиях является одним из ключевых факторов.

При анализе долговременной циклической стабильности необходимо учитывать принципиальное различие в термодинамике бинарных и интерметаллических гидридов. В первом случае образованию гидридной фазы отвечает абсолютный минимум свободной

энергии, т.е. она является термодинамически стабильной в истинном смысле. Для ИМС тернарную гидридную фазу следует рассматривать как промежуточное метастабильное состояние, поскольку минимуму свободной энергии соответствует полное диспропорционирование ИМС с образованием гидроксида активного по отношению к водороду компонента и второго металла в индивидуальном состоянии (так называемая реакция гидрогенолиза):



Гидрогенолиз является термодинамически наиболее выгодным вариантом взаимодействия интерметаллических соединений с водородом, поскольку $\Delta G_{обр.}$ ИМС существенно ниже соответствующего параметра бинарных гидридов. Чем ниже теплота образования интерметаллического соединения и, напротив, чем выше теплота образования бинарного гидроксида, тем больше вероятность разрушения металлической матрицы в атмосфере водорода [137].

О необратимых изменениях водородсорбционных свойств гидридообразующих материалов при длительном циклировании (более 100 циклов) впервые сообщается в работе [138] для системы $(La_{0,9}Eu_{0,1})Ni_{4,6}Mn_{0,4}-H_2$. Авторы отмечают постепенное уменьшение сорбционной емкости, сопровождающееся образованием гидроксида лантана и никеля, и связывают этот эффект с частичным диспропорционированием интерметаллического соединения под действием содержащихся в водороде примесей. По всей видимости, фактор термодинамической нестабильности интерметаллических гидридов, о котором шла речь выше, в данном случае тоже играет немаловажную роль. Гуделл [135] основной причиной циклической нестабильности $LaNi_5$ считает накопление дефектов и постепенное разупорядочение кристаллической решетки.

В работе [139] при исследовании $MmNi_{4,5}Al_{0,5}$, и $MmNi_{4,15}Fe_{0,85}$ в атмосфере водорода в течение 300 циклов зафиксировано не только уменьшение общей водородсорбционной емкости, но и изменение вида изотерм, проявляющееся в повышении давления абсорбции и увеличении гистерезиса (рис. 13). Поскольку отжиг в водороде ($p=1$ атм.) при температуре 673 К практически полностью восстанавливает исходное состояние системы, механизм деградации, по мнению авторов, в большей степени обусловлен структурными искажениями в объеме материала, чем поверхностной сегрегацией.

К аналогичному заключению приходят в [140, 141] при изучении серии многокомпонентных сплавов на основе $LaNi_5$, указывая дополнительно на тот факт, что циклическая обработка инициирует появление промежуточной гидридной фазы γ . Авторы

работы [142] полагают, что причиной деградации является не столько длительность циклической обработки (т.е. собственно количество циклов), сколько экспозиция материала при повышенных температурах. Эффекты, идентичные обнаруженным в [140, 141] для тысяч циклов, они регистрируют уже после 16 циклов (рис. 14). Более детально влияние термической обработки рассмотрено в следующем разделе.

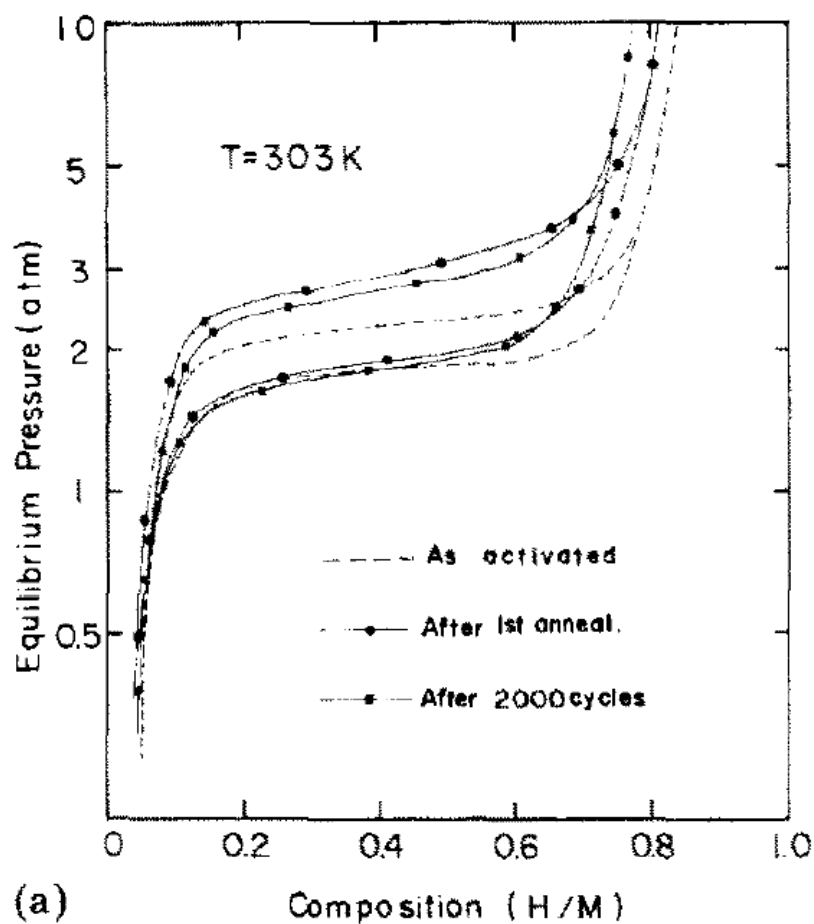


Рисунок 13. Влияние длительного циклического гидрирования-дегидрирования на гистерезис в системе $MmNi_{4,5}Al_{0,5}-H_2$ [139].

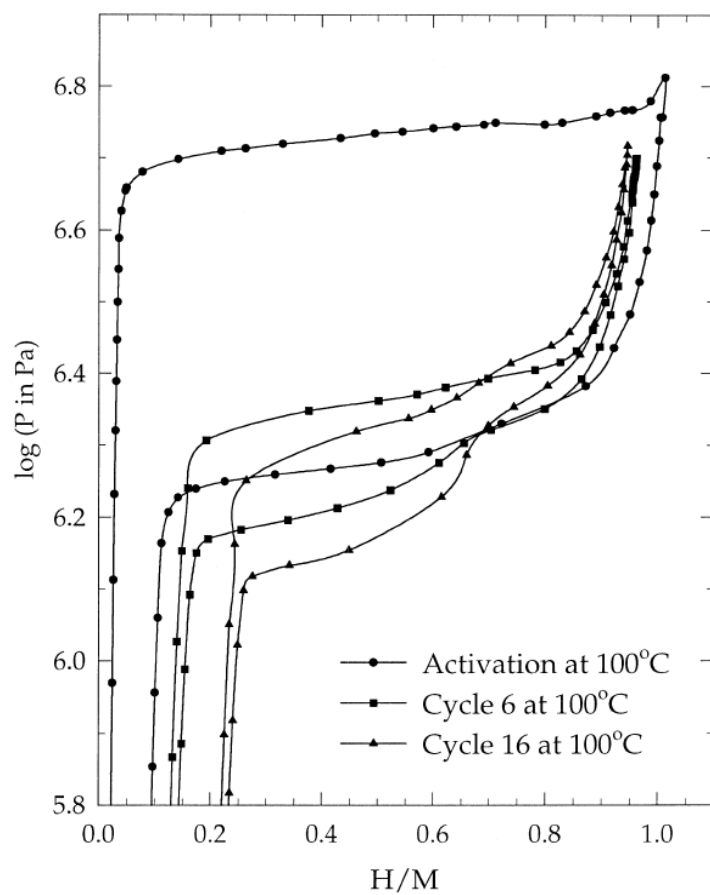


Рисунок 14. Изотермы абсорбции и десорбции в системе LaNi_5 при 373 K [142].

2.3.1.2. Влияние температуры и термической предыстории

В данном разделе будут рассмотрены два связанных между собой аспекта, а именно, влияние температуры непосредственно при взаимодействии с водородом и, так называемой термической предыстории материала, т.е. условий термообработки, предшествующей измерениям.

В первом случае зависимость имеет универсальный характер для всех изученных металлгидридных систем: с ростом температуры гистерезис уменьшается, хотя и в разной степени (таблица 4). Здесь сказывается однонаправленное действие нескольких факторов. В соответствии с общим видом диаграмм состояния систем металл-водород фазовая область, отвечающая сосуществованию двух твердых фаз с различным содержанием водорода α и β , сокращается с повышением температуры и полностью вырождается при достижении определенного значения $T_{кр.}$ (рис.15).

Величина гистерезиса напрямую зависит от скачкообразного изменения объема при $\alpha \rightarrow \beta$ переходе, а с ростом температуры и сближением концентрационных границ однофазных областей объемный эффект фазового превращения закономерно уменьшается. Влияние этого фактора в реальных системах будет тем более выраженным, чем ближе диапазон экспериментальных температур к $T_{кр.}$. Превышение критической температуры означает отсутствие фазового перехода как такового, т.е. во всем интервале концентраций водорода его взаимодействие с металлом протекает по типу твердого раствора. Гистерезис в этих условиях исчезает, что и было зафиксировано, например, для палладия и некоторых его сплавов [112, 130]. Величины $T_{кр.}$ варьируются в широких пределах в зависимости от состава металлической фазы: от 255 К ($TiCr_2$) до 563 К (Pd) и более [3], поэтому в пределах одного и того же температурного диапазона реакция различных металлгидридных систем может заметно отличаться.

В ряде случаев повышение (или понижение) температуры имеет более выраженное воздействие на характер взаимодействия в системе металл-водород. Результатом может быть появление новых гидридных фаз, изменение всей последовательности фазовых состояний по мере увеличения содержания абсорбированного водорода, трансформация петли гистерезиса. Конкретные примеры будут рассмотрены ниже.

Таблица 4. Влияние температуры на гистерезис [24].

Система	Температура, К	$1/2 RT \ln(p_a/p_d)$, кДж/моль Н
Pd-H ₂	273	0,86
	323	0,90
	433	0,80
	473	0,5
	523	0,12
	563	0,03
LaNi ₅ -H ₂	273	0,47
	313	0,32
	353	0,32
ZrMn ₂ -H ₂	483	2,28
	533	1,50
	593	0,87
ZrMn _{1,4} Fe _{0,6} -H ₂	293	3,45
	373	2,40
	573	0,66
	673	0,29
Ti _{0,5} Zr _{0,5} (Mn _{0,8} Fe _{0,2}) _{1,7}	373	0,42
	393	0,40
	413	0,27
	433	0,25

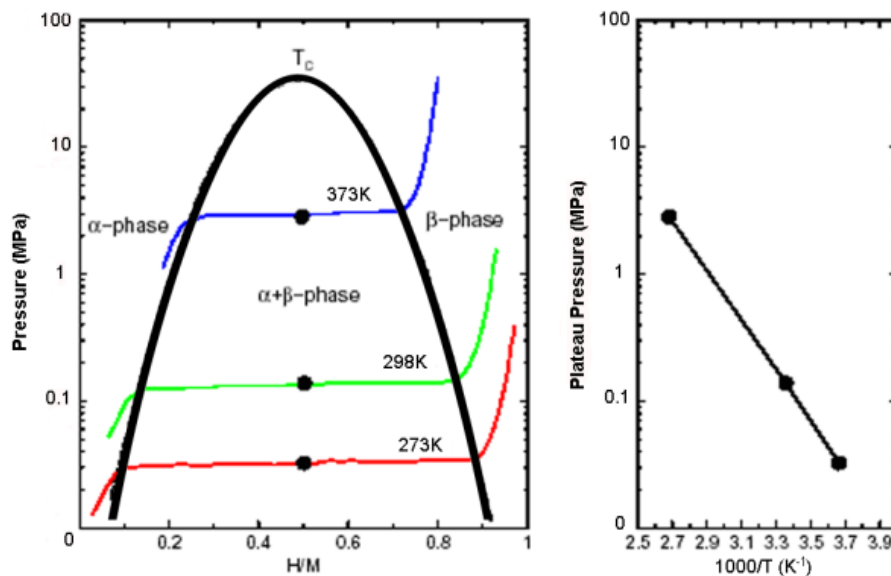


Рисунок 15. Схематическое изображение температурной зависимости p - C характеристик металлгидридных систем.

Вторым фактором, определяющим температурную зависимость гистерезиса, может быть изменение механических свойств металлической матрицы, модуля упругости. При идентичных значениях деформационных искажений (т.е. скачка удельного объема при фазовом переходе) результирующие напряжения, а, следовательно, и амплитуда гистерезиса, с ростом температуры будут уменьшаться. Этот очевидный тезис, выдвинутый в работах [23-26], экспериментально, однако, подтвержден не был из-за сложности *in situ* фиксации напряженного состояния при повышенных температурах.

Первые данные о том, что термическая предыстория материала может кардинальным образом сказываться на гистерезисе при абсорбции-десорбции водорода, были представлены в [143]. Образец активированного $LaNi_5$ был подвергнут отжигу (1025 K, 12 часов), затем частично прогидрирован и полностью дегазирован при комнатной температуре. В ходе последующего измерения изотерм наблюдалось нехарактерное для данной системы разделение плато абсорбции на два участка (рис. 16).

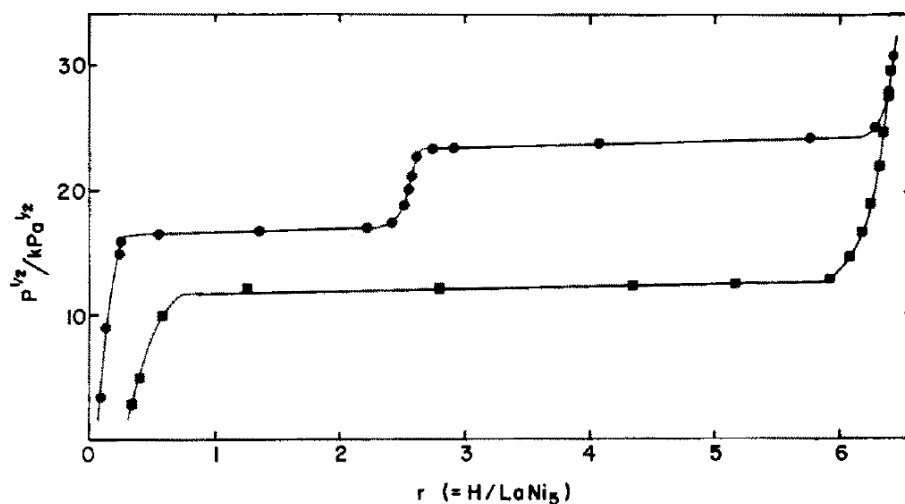


Рисунок 16. Изотермы абсорбции и десорбции в системе $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$. Активированный образец был отожжен при 1025 К, затем частично прогидрирован и полностью дегазирован при комнатной температуре [143].

Позднее аналогичный эффект был обнаружен в работе [144], с той лишь разницей, что исходный образец не был предварительно активирован, а отжиг после частичного гидрирования проводился при существенно более низкой температуре - 450 К. Детальные структурные исследования, включая *in situ* рентгенографические, позволили установить, что причиной необычного поведения является формирование при гидрировании дефектов в кристаллической решетке ИМС, которые в значительной степени аннигилируют в результате отжига [126, 144, 145]. В результате образцы, демонстрирующие асимметричный гистерезис, фактически представляют собой смесь кристаллитов с высокой концентрацией дефектов (участвовавших в процессе частичного гидрирования) и кристаллитов в бездефектном состоянии (не вступивших в реакцию гидридообразования).

В работах [146, 147] было показано, что даже при температуре около 320 К в процессе длительной выдержки имеет место упорядочение дислокаций в металле и экспериментально с использованием прецизионной техники можно зафиксировать изменение равновесного давления, гистерезиса и теплоты реакции гидрирования [148, 149].

Более сложные эффекты, вызванные изменением температурного режима гидрирования и дегидрирования, были обнаружены в [150-154]. Сообщалось о появлении в системе $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ промежуточной гидридной фазы γ состава $\text{H}/\text{ИМС} \approx 3$, причем только при десорбции водорода и только в том случае, когда измерению изотерм предшествовал нагрев образца до нескольких десятков градусов. Оказалось, что температура,

необходимая для инициирования фазы γ зависит от количества предшествующих циклов гидрирования-дегидрирования: после 2 циклов ее минимальное значение составляет 353 К, а после 1000 циклов достаточно нагрева до 313 К [155]. Промежуточная гидридная фаза была структурно охарактеризована методом нейтронной дифракции [156], а причиной ее появления были названы изменения в характере напряженного состояния интерметаллической матрицы, концентрации и типе дефектов кристаллической структуры [157].

Комплексное исследование, проведенное в работе [158] (рис.17), позволило сформулировать основные положения, определяющие взаимосвязь гистерезиса и термической предыстории для системы $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$:

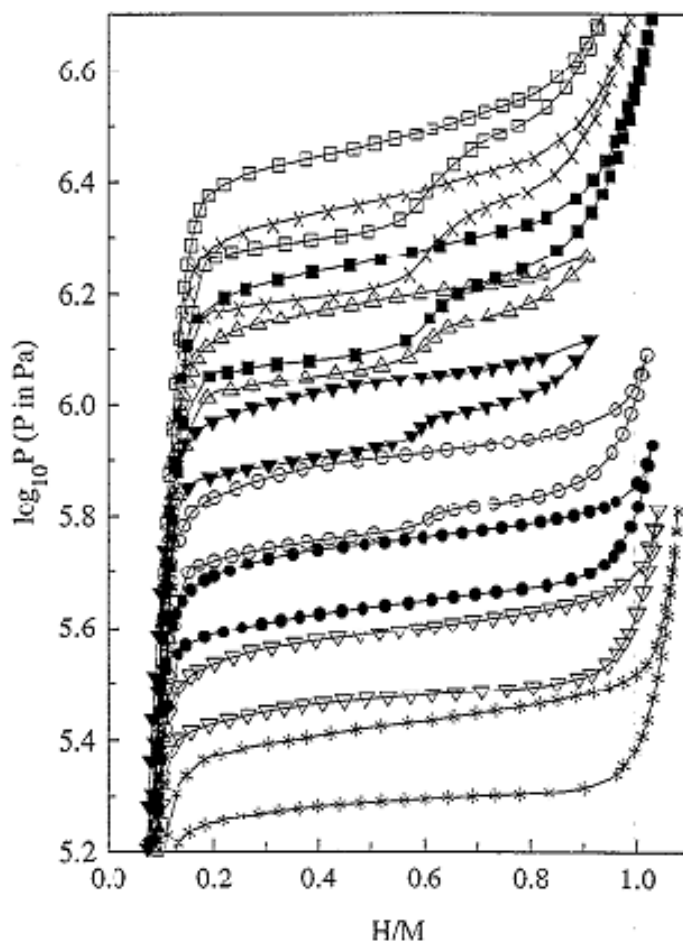


Рисунок 17. Изотермы абсорбции и десорбции в системе $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$; $T = 30^\circ\text{C}$ (*), 40°C (◇), 50°C (●), 60°C (○), 70°C (▼), 80°C (Δ), 90°C (■), 100°C (x), 110°C (□) [158].

- заметное увеличение гистерезиса наблюдается в том случае, когда измерению изотерм предшествовал нагрев, по крайней мере, до 320 К;

- в основе наблюдаемого эффекта лежит процесс упорядочения и частичной аннигиляции дефектов кристаллической решетки;

- при повышении температуры до 363 К появление γ -фазы фиксируется и при десорбции, и при абсорбции, а при $T > 423$ К эта фаза становится основной и образование классического β гидрида LaNi_5H_6 полностью подавляется.

Система $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ не является уникальной с точки зрения влияния термической предыстории на последовательность фазовых превращений при абсорбции-десорбции водорода. Плохая воспроизводимость изотерм абсорбции и десорбции водорода ИМС TiFe, описанных в классической работе [114], при изменении условий активации отмечалась рядом авторов [159-162] (рис.18).

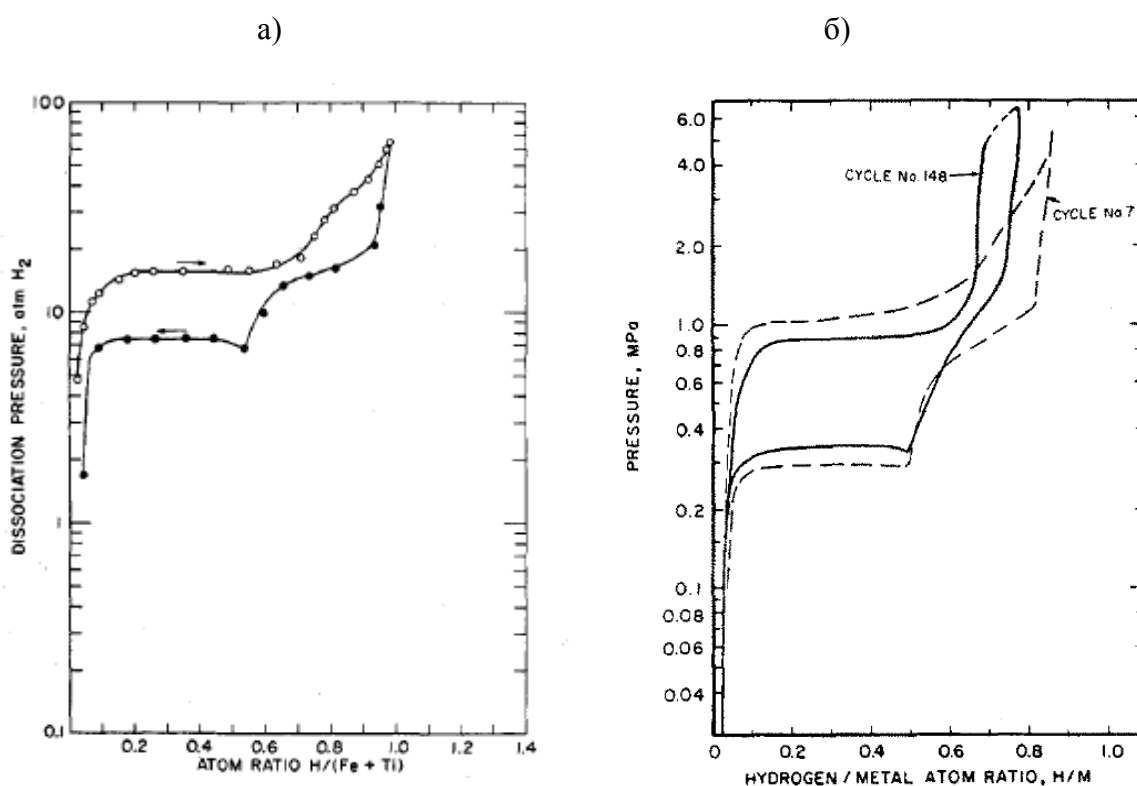


Рисунок 18. Петля гистерезиса в системе TiFe-H₂ работ [114] (а) и [161] (б)

Для устранения возникших противоречий был предпринят всесторонний анализ системы TiFe-H₂ в процессе термической обработки и многократного циклического гидрирования-дегидрирования [163]. Оказалось, что в зависимости от предыстории возможно не только появление или исчезновение одной из гидридных фаз γ (TiFeH₂), но и изменение ее термической стабильности, т.е. положения плато на изотерме, отвечающего области ее равновесия с β -гидридом. Подход к объяснению такой изменчивости, предложенный авторами, аналогичен описанному выше для системы $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$.

H₂. Определяющим фактором они считают напряжения в кристаллической решетке, высокую плотность дефектов как следствие объемного эффекта при гидридообразовании, и релаксацию при изменении температурного режима.

Необходимо подчеркнуть, что эффекты, связанные с термической предысторией, хотя и базируются на универсальных для металлгидридных систем закономерностях фазовых превращений, но проявляются в ряде случаев очень слабо. Так, например, по данным [164] положение и форма изотерм абсорбции и десорбции водорода ИМС LaCo₅ практически не меняются после термической обработки. Отжиг, проведенный в одних и тех же условиях для LaNi₅ и LaCo₅ (1000 К, 12 часов) в первом случае вызывает увеличение гистерезиса, выраженного как $1/2RT \ln(p_a/p_d)$, на 800 Дж/моль Н, а во втором - только на 14 Дж/моль Н. В качестве возможного объяснения авторы приводят тот факт, что гидридообразование в системе LaNi₅-H₂ сопровождается увеличением объема элементарной ячейки соединения более чем на 24%, а для LaCo₅ - менее 11% [165].

2.3.1.3. Водород в ультрадисперсных и наноструктурных металлогидридных материалах

Повышенный интерес к наноструктурным материалам в современном материаловедении обусловлен уникальным сочетанием в них комплекса физико-химических и физико-механических свойств. В полной мере это относится к металлогидридным системам, характер взаимодействия в которых может существенно меняться в зависимости от дисперсности, величины удельной поверхности, размера кристаллитов и областей когерентного рассеяния (ОКР) [166, 167].

Как и по многим другим вопросам, первые экспериментальные результаты о влиянии размера частиц металла на термодинамические параметры абсорбции и десорбции водорода были получены для бинарных гидридов. В работе [168] сообщалось об уменьшении гистерезиса в системе U-H, выраженного как $(p_a - p_d)/p_a$, с 3,0 для объемных образцов до 0,3 для дисперсного порошка. Следует, однако, уточнить, что порошок был получен в результате многократного циклического гидрирования-дегидрирования, т.е. выявленная авторами зависимость не может быть отнесена исключительно к размеру частиц. Как было показано выше, продукт гидридного диспергирования дополнительно характеризуется высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры, и выявить в такой ситуации собственно роль размерного фактора не представляется возможным.

В [169] был проведен сравнительный анализ изотерм абсорбции и десорбции, построенных для объемных образцов Pd и палладиевой черни - ультрадисперсного материала, полученного разложением палладиевых комплексов. Незначительные различия (некоторое превышение равновесного давления для объемного материала) были зафиксированы лишь в процессе абсорбции водорода, и только в первом цикле. Все последующие измерения давали идентичные результаты, не зависящие от состояния исходного объекта.

Влияние размера кристаллитов, D палладиевой черни на величину гистерезиса было определено в ходе одновременного измерения абсорбции водорода и рентгенофазового анализа [170]. Авторы отмечают, что с уменьшением D петля гистерезиса сужается. При этом сообщается о неизменности как периодов кристаллической решетки α и β фаз, так и величин изменения энтальпии и энтропии гидрирования. Остается не совсем понятным, как сочетается последнее заключение с утверждением об уменьшении гистерезиса, ведь и то, и другое рассчитывается из одних и тех же исходных экспериментальных данных.

Много экспериментальных данных относится к поведению в атмосфере водорода тонких металлических пленок [103, 104, 171-175]. Установлено, что при толщине пленок палладия более 300 нм никаких отличий в параметрах абсорбции и десорбции по сравнению с объемными образцами сравнения не наблюдается (рис.19). При уменьшении толщины до 50 нм амплитуда гистерезиса становится меньше. Существенно, что для таких сверхтонких пленок зафиксировано заметное снижение критической температуры существования гидридной фазы PdH_x (а, значит, и наблюдаемого гистерезиса) на 26 К [173], и даже на 100 К по данным [174].

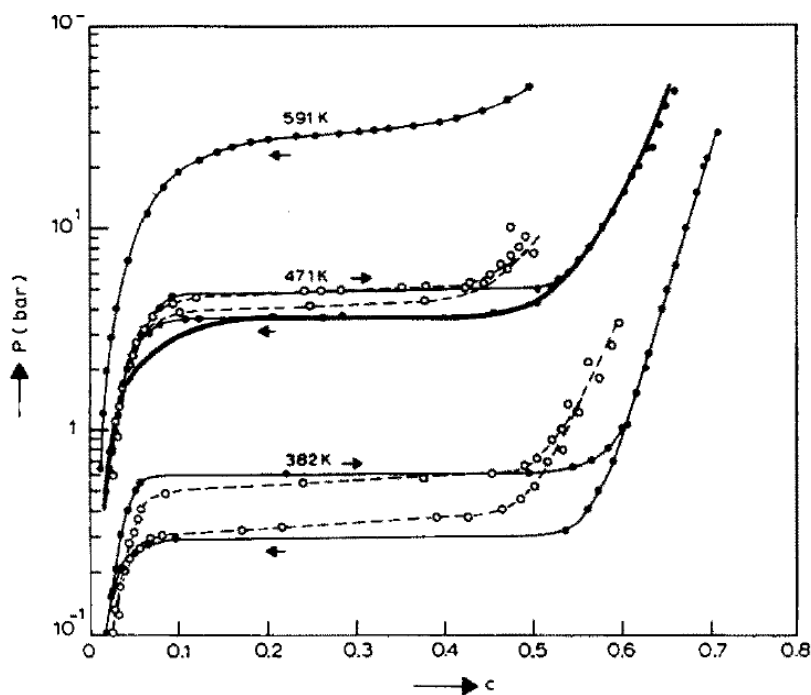


Рисунок 19. p - c изотермы, полученные на тонких пленках в системе Pd-H толщиной 300 нм (●) и 50 нм (○). Сплошные линии - объемные образцы сравнения [173].

В недавнем исследовании [104] акцентируется внимание на роли подложки при циклическом гидрировании-дегидрировании пленок палладия (65 нм), нанесенных на титан. Авторы регистрируют уменьшение энтальпии реакции гидридообразования на 2,7 кДж/моль H_2 и возрастание энтальпии обратной реакции на 1,3 кДж/моль H_2 , т.е. фактическое увеличение гистерезиса на 4 кДж/моль H_2 по сравнению с объемными образцами. Столь сильно выраженный эффект связывается с фиксацией пленки подложкой, что препятствует объемному расширению при поглощении водорода. В результате релаксация возникающих напряжений не происходит, идет их постоянное накопление от цикла к циклу и соответствующее постепенное увеличение гистерезиса.

Изменение границ фазовых областей, а именно, уменьшение концентрационного диапазона двухфазного равновесия за счет расширения областей существования α и β фаз, обнаружено и в титановых пленках (размер зерна 13-20 нм) [176, 177]. Авторы обращают внимание на роль сжимающих напряжений в пленке, которые могут достигать значения 1,5-2 ГПа, что в конечном итоге сказывается на изменении фазовой диаграммы.

В последние годы активно проводятся исследования наноразмерных частиц палладия [170-173]. Анализ приведенных в этих работах экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что общий характер влияния размерного фактора аналогичен описанному выше для пленок: с уменьшением диаметра частиц происходит увеличение концентрации водорода в α твердом растворе, сужается область $\alpha+\beta$ двухфазного равновесия, уменьшается гистерезис (рис.20).

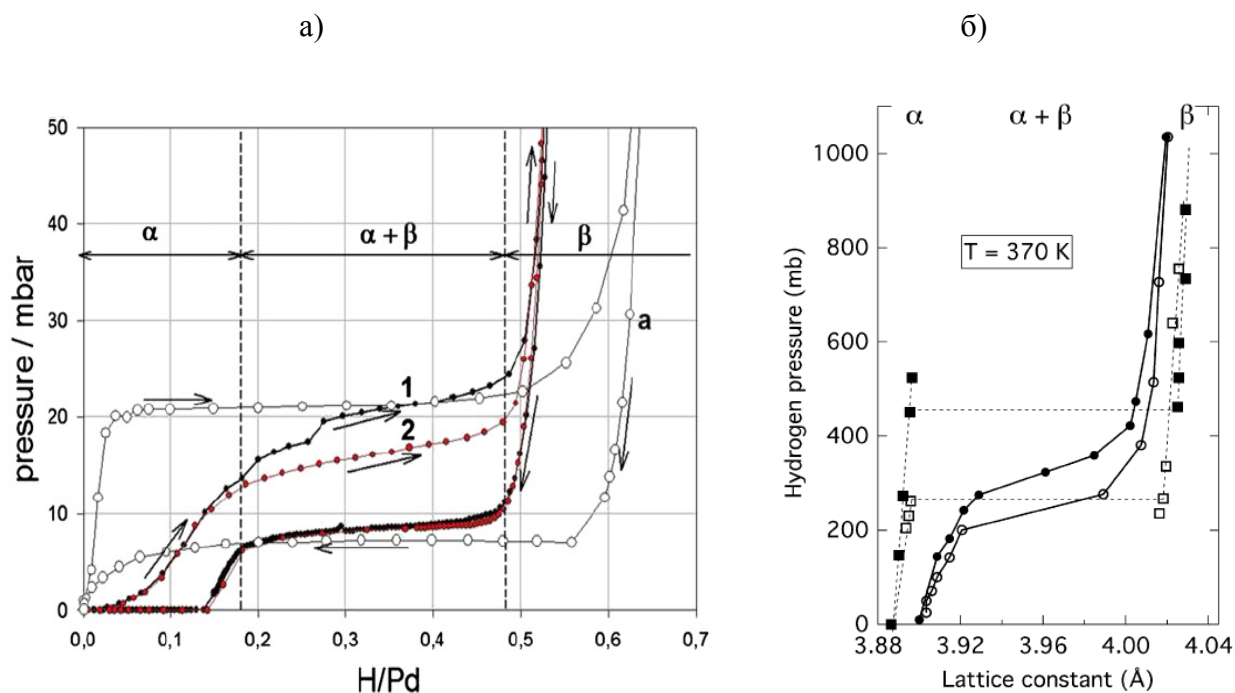


Рисунок 20. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 298 К (а) и 370 К (б) для наночастиц палладия 3-5 нм (серым цветом выделены данные для объемных образцов сравнения); а - [179], б - [178].

Примечательно, что в цитированных работах не предлагается однозначного объяснения выявленным закономерностям, хотя очевидно, что воспроизводимость одних и тех же эффектов на различных объектах имеет под собой некую фундаментальную основу. В [180] увеличение концентрационного диапазона области α связывают с избыточным растворением водорода на границах зерен, которые в случае

наноструктурных материалов имеют существенно *большую* протяженность. Кроме того, на дислокациях возможно образование гидридоподобных сегрегаций.

Сложнее с выбором аргументации для обоснования сужения двухфазной области на фазовой диаграмме при переходе к наноматериалам. Этот вопрос подробно обсуждается Андриевским [167]. Он, в частности, ссылается на результаты работы [181], где было показано, что деформация гранцентрированной кубической ячейки палладия может приводить к частичной блокировке междоузельных позиций, уменьшая тем самым максимальную концентрацию водорода в β -фазе. Альтернативное объяснение базируется на предполагаемом структурном фазовом переходе в наночастицах сверхмалого размера (единицы нанометров) с образованием икосаэдрической фазы, конфигурация пустот в которой не позволяет разместить то же количество атомов H, что и в обычной, крупнокристаллической фазе.

Интересные результаты по гистерезисному поведению палладиевых нанокольц с переменной толщиной стенок и постоянным внутренним диаметров около 240 нм опубликованы в [105]. Авторы обнаружили асимметричный гистерезис при взаимодействии с водородом, выражающийся в расщеплении плато абсорбции при сохранении единого практически горизонтального участка на десорбционных изотермах в том же диапазоне концентраций (рис. 21). Столь необычное для индивидуальных металлов явление объясняется в работе неомогенной микроструктурой колец и неравномерным распределением напряжений в них.

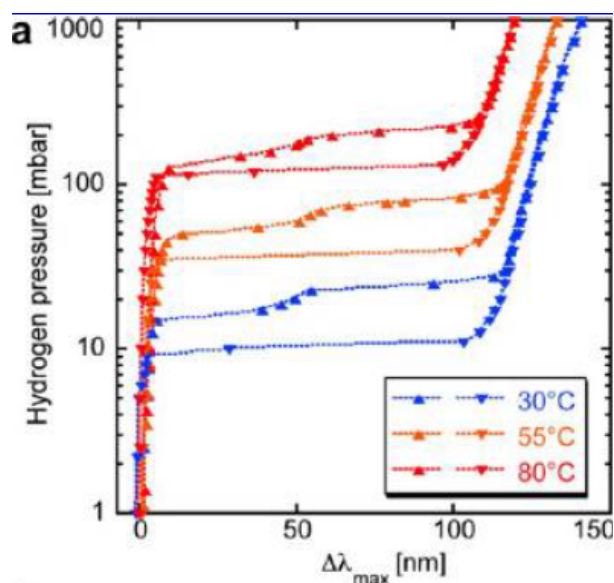


Рисунок 21. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в нанокольцах палладия [105].

Корректная интерпретация результатов в рамках термодинамического анализа серьезно затруднена в случае наноструктурных интерметаллических соединений. В отличие от индивидуальных металлов (Pd, Ti, Nb и др.) основной способ их получения - это механохимический синтез или механоактивация в шаровых мельницах [182, 183]. Данный метод обеспечивает уменьшение размера кристаллитов до ~10 нм, хотя сами частицы или их агломераты при этом имеют микронный размер. Существенным является то, что в процессе приготовления такого рода наноструктурных материалов неизбежно происходит загрязнение компонентами мелющих тел [184]. Микропримеси сами по себе оказывают столь существенное влияние на характер взаимодействия с водородом, что выделить в этом случае влияние собственно размерного фактора крайне сложно.

2.3.1.4. *Неравновесные состояния, возникающие при взаимодействии в металлогидридных системах*

В соответствии с классическими положениями химии гидридов взаимодействие металлов с водородом приводит к заполнению атомами H междоузельных позиций в кристаллической решетке. Результатом является фазовый переход, сопровождающийся более (например, Mg, Zr, Ti) или менее (Pd) выраженной структурной перестройкой металлической матрицы. Водород стабилизирует новое состояние металлической подрешетки и при его удалении металл возвращается в исходное состояние. Аналогичные обратимые превращения протекают в гидридообразующих интерметаллических соединениях (за исключением реакции гидрогенолиза, описанной в разделе 2.3.1.1).

Однако, в некоторых металлогидридных системах десорбция водорода из гидридной фазы не вызывает восстановления исходной металлической структуры и "перестроенное" под его действием состояние сохраняется. Впервые такое неравновесное поведение было зарегистрировано в работах Антонова с сотр. [185-188] при обработке сплавов палладия водородом в условиях сверхвысоких (2 ГПа) давлений. Эти сплавы, содержащие Cu, Pt, Ni, Ag, в исходном состоянии представляли собой неупорядоченные твердые растворы, а внедряемый водород инициировал сегрегацию металлических атомов в решетке с образованием двухфазной смеси. Фазы при этом различались не только содержанием водорода, но и стехиометрией металлических компонентов.

Позднее аналогичный эффект был обнаружен в бинарных системах на основе палладия в более мягких условиях (5,5 МПа, 773 К) [189-193]. Сегрегация в металлической подрешетке кардинально меняла вид изотерм последующей абсорбции и десорбции водорода (рис. 22). Наиболее примечательно то, что оба структурных состояния оставались стабильными как в присутствии водорода, так и после его удаления, что было подтверждено не только видом измеренных изотерм, но и различными физическими методами анализа, включая РФА, нейтронографию, электронную микроскопию высокого разрешения [194].

Близкое по своей природе неравновесное структурное превращение наблюдается также в системе Pd₃Mn-H₂ [195-197]. В нормальных условиях сплав такого состава кристаллизуется в виде твердого раствора, но может при длительном высокотемпературном отжиге претерпевать упорядочение по структурному типу ZrAl₃. В присутствии даже минимального количества растворенного водорода переход в упорядоченное состояние происходит уже при 423 К. В определенных *p*-*T* условиях,

например, при температуре 726 К и давлении 0,1 МПа обе структурные модификации могут сосуществовать, легко переходя одна в другую в зависимости от концентрации водорода.

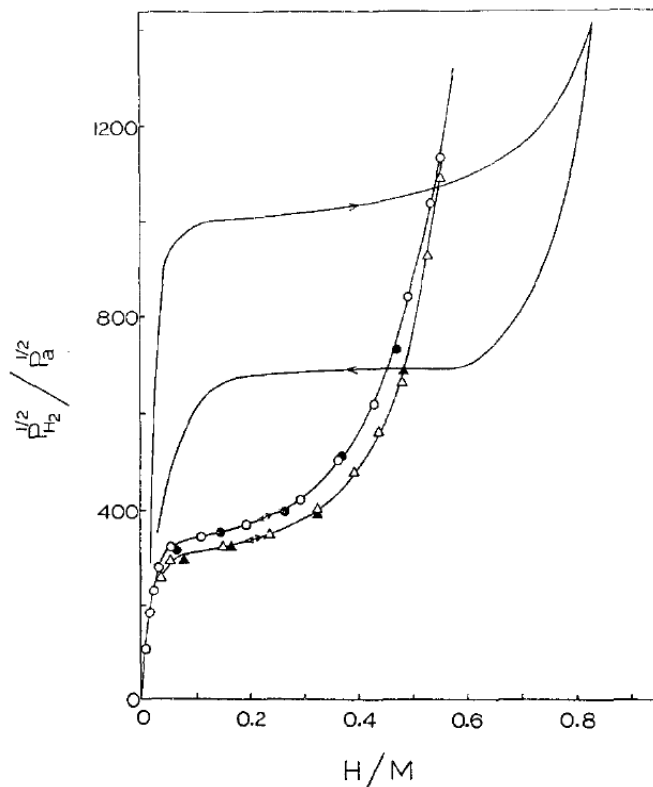


Рисунок 22. Изотермы абсорбции и десорбции водорода при 303 К сплавом $\text{Pd}_{0,8}\text{Rh}_{0,2}$ в форме исходного твердого раствора (сплошные линии) и в сегрегированном состоянии (кружки и треугольники) [191].

Энергетическая близость альтернативных структурных состояний в палладиевых сплавах в присутствии водорода является причиной еще одного нетривиального для химии твердого тела явления. В цикле работ [198-206] с использованием рентгеновских методов анализа изучалась динамика фазовых превращений в насыщенных водородом сплавах палладия с W, Mo, Er, Y, In. Медленное самопроизвольное выделение водорода при выдержке на воздухе (давление диссоциации гидридных фаз $(\text{Pd},\text{M})\text{H}_x$ заметно ниже атмосферного при комнатной температуре) и одновременная релаксация микронапряжений в кристаллической структуре, возникших при абсорбции водорода, приводят к неожиданным колебательным изменениям параметров тонкой структуры (рис.23). Авторы интерпретируют такие изменения как перераспределение в кристаллической матрице не только водорода, но и легирующего металлического

компонента. Фактически в материале реализуется длительная последовательность метастабильных состояний, и даже почти полугодовая экспозиция не приводит систему в стационарное состояние.

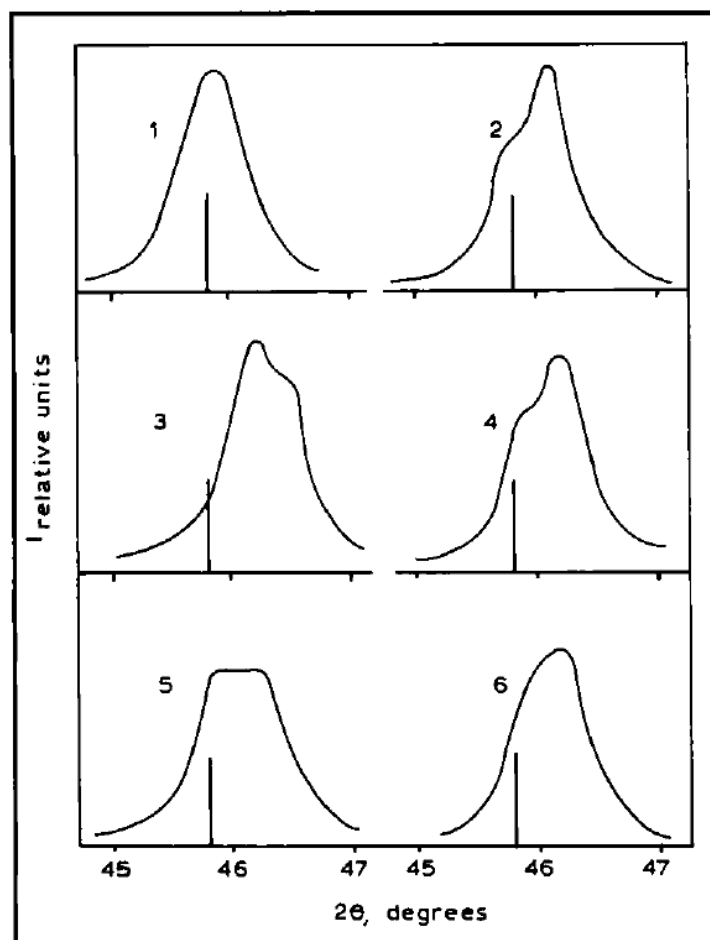


Рисунок 23. Зависимость от времени профиля максимума на рентгенограмме сплава Pd-8 ат.% Er, насыщенного водородом: 1- 1,5 часа после насыщения, 2- 7 часов, 3- 25 часов, 4- 48 часов, 5- 120 часов, 6- 4200 часов [201].

Неординарность опубликованных в [198-206] результатов, а точнее, их интерпретация вызывает определенные вопросы. Рентгеновские дифракционные данные были, насколько можно понять из текста статей, единственным источником информации об изученных материалах. При этом очевидно, что механизм десорбции водорода и соответствующих фазовых превращений в значительной степени зависят от процессов, протекающих на внешней и межзеренной поверхности. Без каких-либо сведений о состоянии поверхности, присутствии на ней (и в объеме твердой фазы) O_2 и H_2O при

длительной выдержке на воздухе, возможной поверхностной сегрегации металлических компонентов затруднительно делать окончательные выводы.

Высокая мобильность металлических атомов под действием водорода при сравнительно низких температурах и возникающие в результате неравновесные фазовые состояния обнаруживаются не только в сплавах палладия. Интересным примером подобного рода поведения при гидрировании может быть интерметаллическое соединение $TiCr_2$. В соответствии с диаграммой состояния системы Ti-Cr [207] ИМС с указанной стехиометрией и большой областью гомогенности существует в трех модификациях, кристаллизующихся в структурных типах фаз Лавеса $MgZn_2$, $MgNi_2$ и $MgCu_2$.

Взаимодействие водорода с интерметаллической фазой, термодинамически стабильной при нормальных условиях - ОЦК $MgCu_2$ -типа, в интервале давлений до 100 бар является обратимым с минимальным гистерезисом [208]. Но повышение давления до 1000 бар при температуре 195 К (!) вызывает увеличение содержания водорода в металлической матрице в полтора раза до $TiCr_{1,8}H_{5,3}$ и сопровождается кардинальной перестройкой кристаллической структуры от ОЦК к неупорядоченной ГЦК типа CaF_2 , изоструктурной бинарным гидридам титана и хрома [209]. Самое интересное, что полученная гидридная фаза практически не выделяет водород в ходе снижения давления при температуре синтеза, а ее структура сохраняется даже после отогрева до комнатной температуры и почти полной десорбции (рис. 24).

Фактически, в рассмотренном случае оказывается кинетически стабильным неравновесное структурное состояние, отсутствующее в металлической системе, индуцированное внедряемым водородом (причем, только при превышении определенной критической концентрации) и сохраняющееся после его удаления. Удивительно, что подобная структурная перестройка металлической подрешетки происходит в условиях крайне низкой подвижности металлических атомов: при $T=195$ К, в то время как температура ликвидус для этого состава 1673 К.

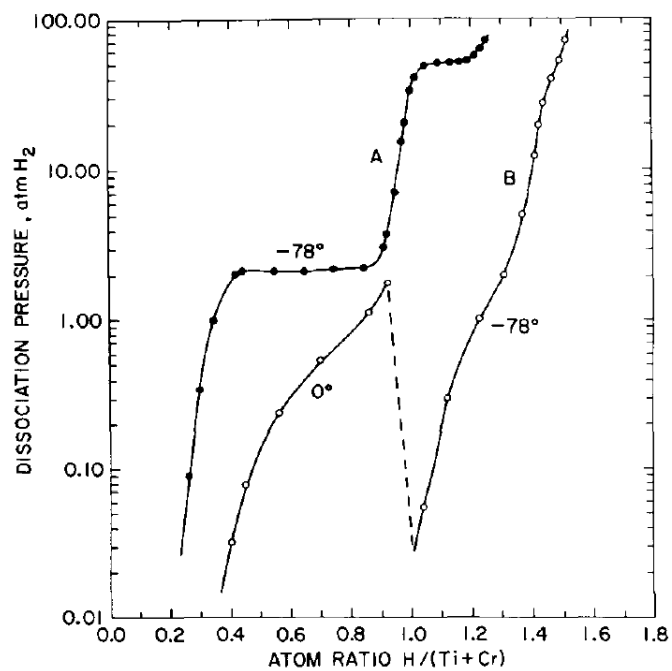


Рисунок 24. Изотермы десорбции в системе $\text{TiCr}_{1,8} - \text{H}_2$; А - образец, насыщенный водородом при давлении 100 бар, В - образец после выдержки под давлением 1000 бар [209].

2.3.2. Гистерезисное поведение при физической адсорбции водорода

Как было отмечено в разделе 2.2.2., гистерезис при физической адсорбции на пористых материалах для водорода характерен значительно в меньшей степени, чем для большинства других газов, что обусловлено крайне низкой критической температурой H_2 и невозможностью его капиллярной конденсации в экспериментальных условиях.

Отсутствие полной обратимости и заметное остаточное содержание водорода после десорбции, обнаруженное для ряда углеродных материалов, например, нанотрубок [210-213], прямого отношения к гистерезису в его классическом понимании не имели. Сами авторы в качестве причины рассматривали сильное хемосорбционное взаимодействие, еще ранее отмеченное для наноструктурного графита, полученного методом механоактивационной обработки [214]. Образование ковалентных С-Н связей даже при комнатной температуре представляется вполне вероятным, учитывая большое количество структурных дефектов и металлических примесей, неизбежно присутствующих как в механообработанном графите, так и в нанотрубках. Недавно в работе [215] было экспериментально показано, что оба процесса - физическая адсорбция и хемосорбция, в системе углеродные нанотрубки - водород могут быть количественно разделены. После повторного измерения изотерм адсорбции и десорбции без промежуточной высокотемпературной дегазации было обнаружено исчезновение гистерезиса, и уже во втором цикле обе изотермы полностью совпадали (рис. 25).

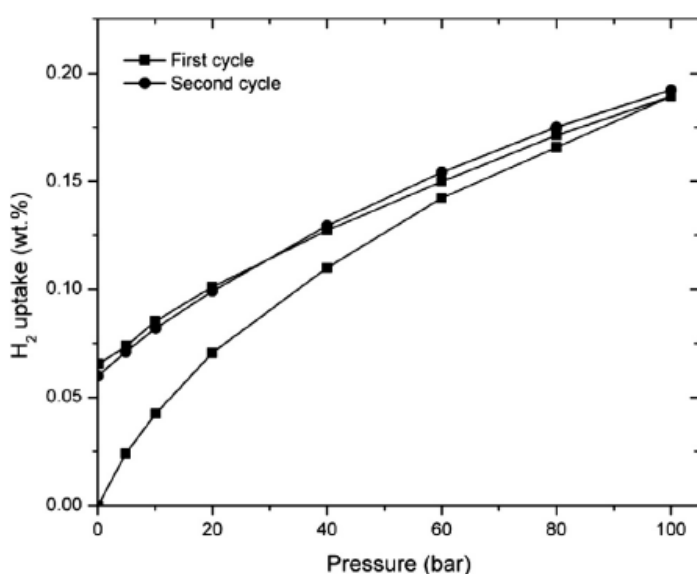


Рисунок 25. Изотермы адсорбции и десорбции водорода многостенными нанотрубками при 298 К [215].

Более сложный механизм гистерезиса обсуждается в работе [216] при анализе взаимодействия водорода с активированным углем (АС) и углеродными нановолокнами (УНВ). Авторы зарегистрировали заметное различие между изотермами адсорбции и десорбции для УНВ в отличие от АС, причем только для температур, близких к комнатной - 273 и 299 К (рис.26). Наблюдаемый эффект связывается с особенностями пористой структуры изученных материалов.

В УНВ, согласно структурным данным, достаточно крупные поры соединяются между собой очень узкими "окошками", диаметр которых соизмерим с кинетическим диаметром молекулы H_2 (0,289 нм). Такая конфигурация -"чернильница"- обсуждалась в разделе 2.2. данного обзора. По мнению авторов [216], затрудненное преодоление "окошек" при десорбции и является основной причиной гистерезиса, хотя предлагаемый механизм должен фактически означать лишь кинетическую заторможенность, т.е. в недостаточной степени равновесное состояние, описываемое изотермой десорбции. Еще одно очевидное противоречие состоит в температурной зависимости гистерезиса: в области криогенных температур торможение должно быть более выраженным. Строго говоря, это и в самом деле может быть именно так, но слабо различимо на рис. 26 из-за большой разницы в абсолютном количестве адсорбированного водорода и, соответственно, разного масштаба представленных зависимостей.

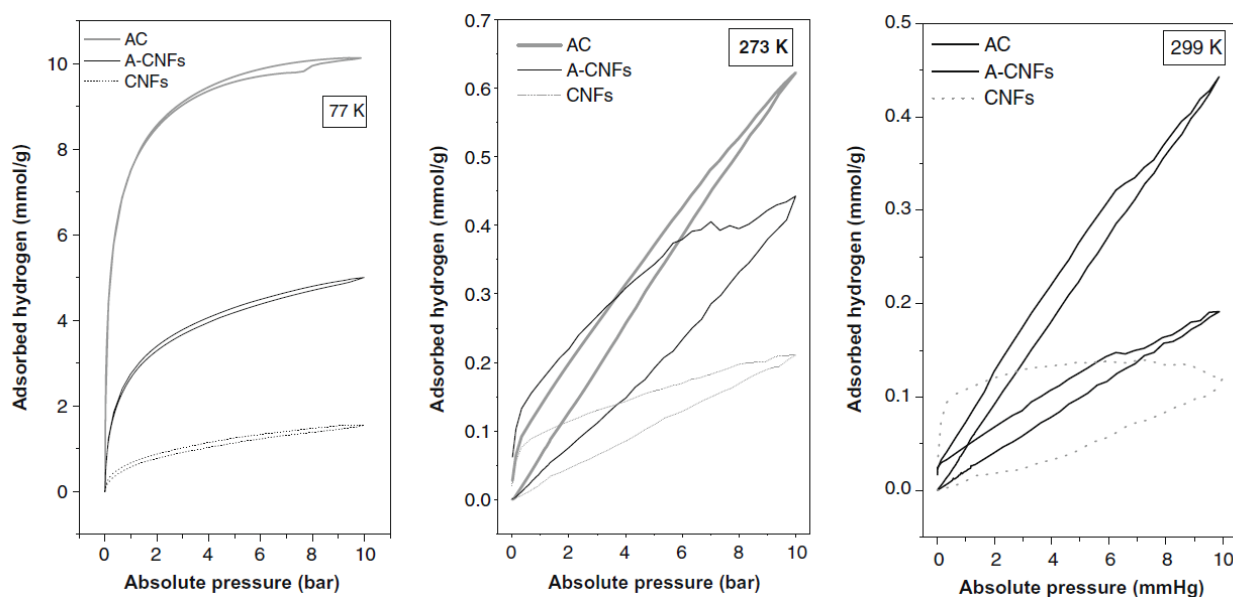


Рисунок 26. Изотермы адсорбции и десорбции водорода активированным углем (АС) и углеродными нановолокнами (CNF) [216].

Важность кинетического фактора при измерении и интерпретации гистерезиса при адсорбции водорода в микропористых материалах отмечается в [217]. Показано, что взаимодействие водорода с адсорбентом при комнатной температуре имеет выраженный двухстадийный характер: при низких давлениях (до 0,2 бар) и малых степенях насыщения равновесие достигается быстро. Однако с ростом давления процесс адсорбции резко замедляется, и время достижения равновесия увеличивается с 4-5 до 100 минут. Самое удивительное, что увеличение времени выдержки приводит не к снижению, а, наоборот, к возрастанию гистерезиса (рис. 27). Столь необычное для физической сорбции поведение авторы связывают с определенной гибкостью объекта исследования - ультрамикропористого углерода и возможностью деформационных искажений в его пористой структуре в результате взаимодействий адсорбент-адсорбат и адсорбат-адсорбат [218].

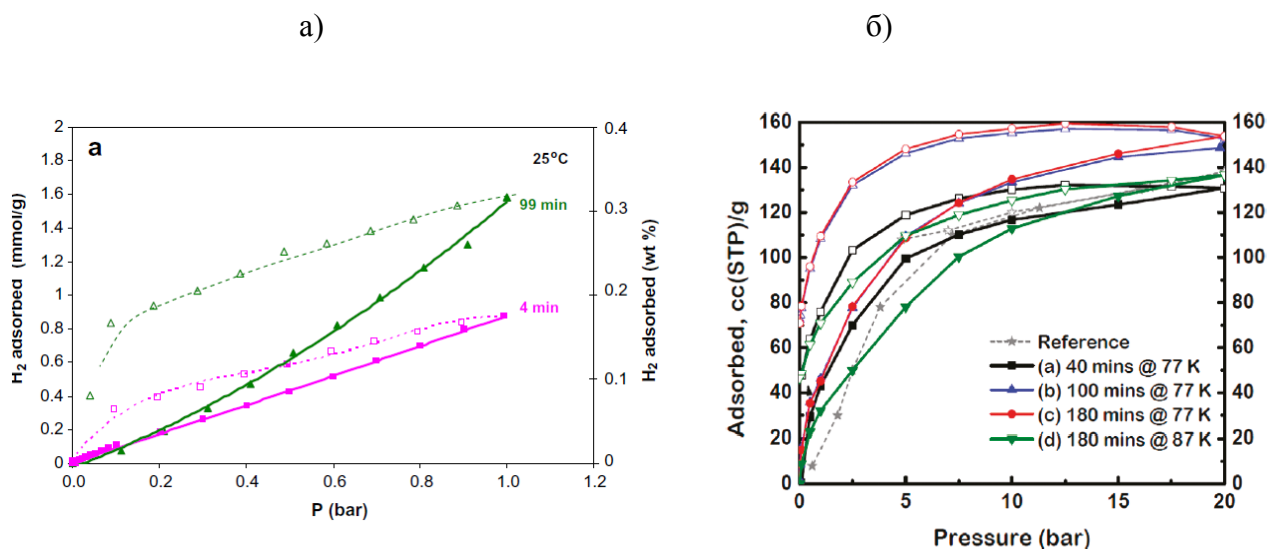


Рисунок 27. Изменение гистерезиса при адсорбции и десорбции водорода на ультрамикропористом углероде (а) [217] и МОКП Zn₂(bpdс)₂(bpee) (б) [219] в зависимости от времени установления равновесия.

Аналогичная зависимость гистерезиса от времени выдержки обнаружена при адсорбции водорода на пористых объектах совсем иной природы - металл-органических координационных полимерах [219]. Для объяснения эффекта авторы построили кинетическую модель процесса адсорбции, на основе которой подтвердили определяющее значение затрудненной диффузии адсорбата в узких порах при построении изотерм. Более того, ситуация может еще усложняться при изменении диффузионной подвижности молекул H₂ в зависимости от степени заполнения пустот каркаса, как это было показано в

[220-221]. Фактически, это делает процесс адсорбции многостадийным, причем каждой стадии отвечает свой механизм с различными кинетическими параметрами.

Идея о сложном многостадийном характере адсорбции поддерживается и в [222]. Установлено, что простейшие кинетические модели не могут удовлетворительно описать экспериментальные зависимости и необходимо принимать во внимание не только диффузию адсорбата в порах, но и преодоление кинетического барьера при переходе из одной поры в другую через узкие "окошки", блокировку пор при достижении определенной степени заполнения, структурные переходы в каркасной матрице.

Механизм блокировки пор детально рассмотрен в работах [223-225] для серии соединений NOTT - изоструктурных каркасных МОКП, модифицированных путем замещения органических катионов ионом лития. Показано, что изменение размера катионного фрагмента не затрагивает общего канального мотива пористой структуры каркаса, но способно заметно варьировать диаметр входа в эти каналы (т.е. "окошек", или "ворот" в авторской терминологии) в зависимости от положения замещаемого фрагмента. В итоге, для идентичных по размеру и общему объему пор адсорбция кардинально меняется (рис. 28): сужение ворот приводит к полной блокировке пор по отношению к крупным молекулам (N_2 , Ar) и к выраженному гистерезису в случае водорода.

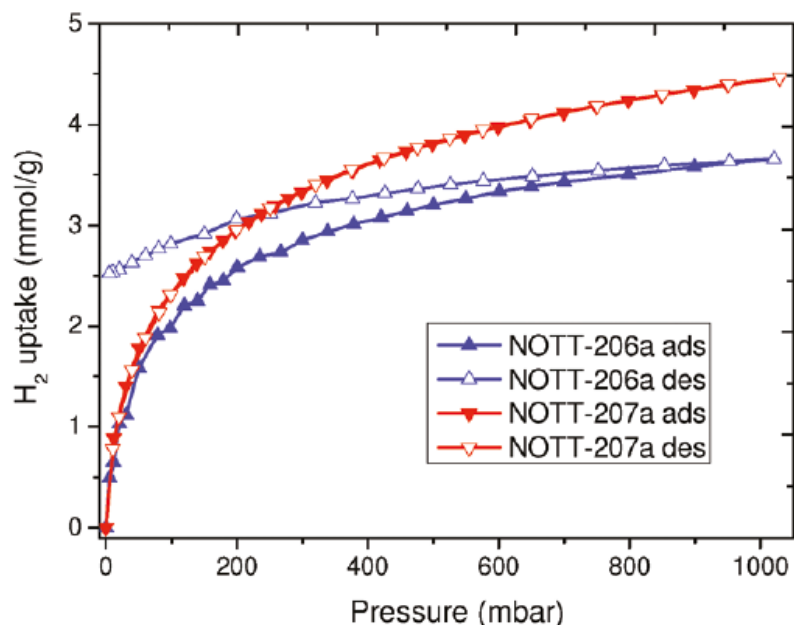


Рисунок 28. Адсорбция и десорбция водорода МОКП с канальной пористой структурой и открытым (NOTT-207) или частично заблокированным (NOTT-206) входом [225].

Необычная для физических сорбентов ситуация складывается при взаимодействии газов с МОКП специфической структуры, где подвижность органических линкеров позволяет в некоторых случаях изменять конфигурацию каркаса без разрыва связей.

Впервые о существовании "дышащей" каркасной структуры, способной увеличивать или уменьшать объем пор без нарушения общей координации, сообщалось в [226]. Терефталат хрома(III), которому было дано наименование MIL-53, мог существовать в трех модификациях в зависимости от содержания гостевых молекул или, как было показано позже [227, 228], от температуры и давления. Структурный переход, самопроизвольно происходящий в MIL-53 при достижении определенной концентрации адсорбированного вещества, вызывал "схлопывание" заполненных пор и запираение в них гостевых молекул. В результате, завершение десорбции происходило при существенно более низких давлениях (рис. 29а) [229]. В последние годы класс "дышащих" МОКП пополнился несколькими новыми соединениями [230-237], и для всех из них зафиксирован в большей или меньшей степени выраженный гистерезис при взаимодействии с водородом. Обращает на себя внимание практически идентичный характер изотерм (рис.29), свидетельствующий о схожем механизме формирования гистерезиса.

Наличие превращения в адсорбенте делает "дышащие" МОКП в некотором смысле аналогами гидридообразующих металлов и ИМС, при всем очевидном отличии природы связи водорода с матрицей. Скачкообразное изменение структуры твердого тела в процессе взаимодействия с газом, являющееся, по сути, фазовым переходом первого рода, не может сводиться к кинетическому торможению поглощения или выделения водорода. Неизбежные деформационные искажения выступают в роли термодинамического фактора, привнося дополнительную степень свободы в равновесие твердое тело-газ и изменяя его параметры при протекании прямого и обратного взаимодействия. В пользу фундаментального характера отмеченной аналогии свидетельствуют и данные работы [237], где и экспериментально, и при проведении модельных расчетов выявлены отдельные ступени на изотерме адсорбции (рис. 29г).

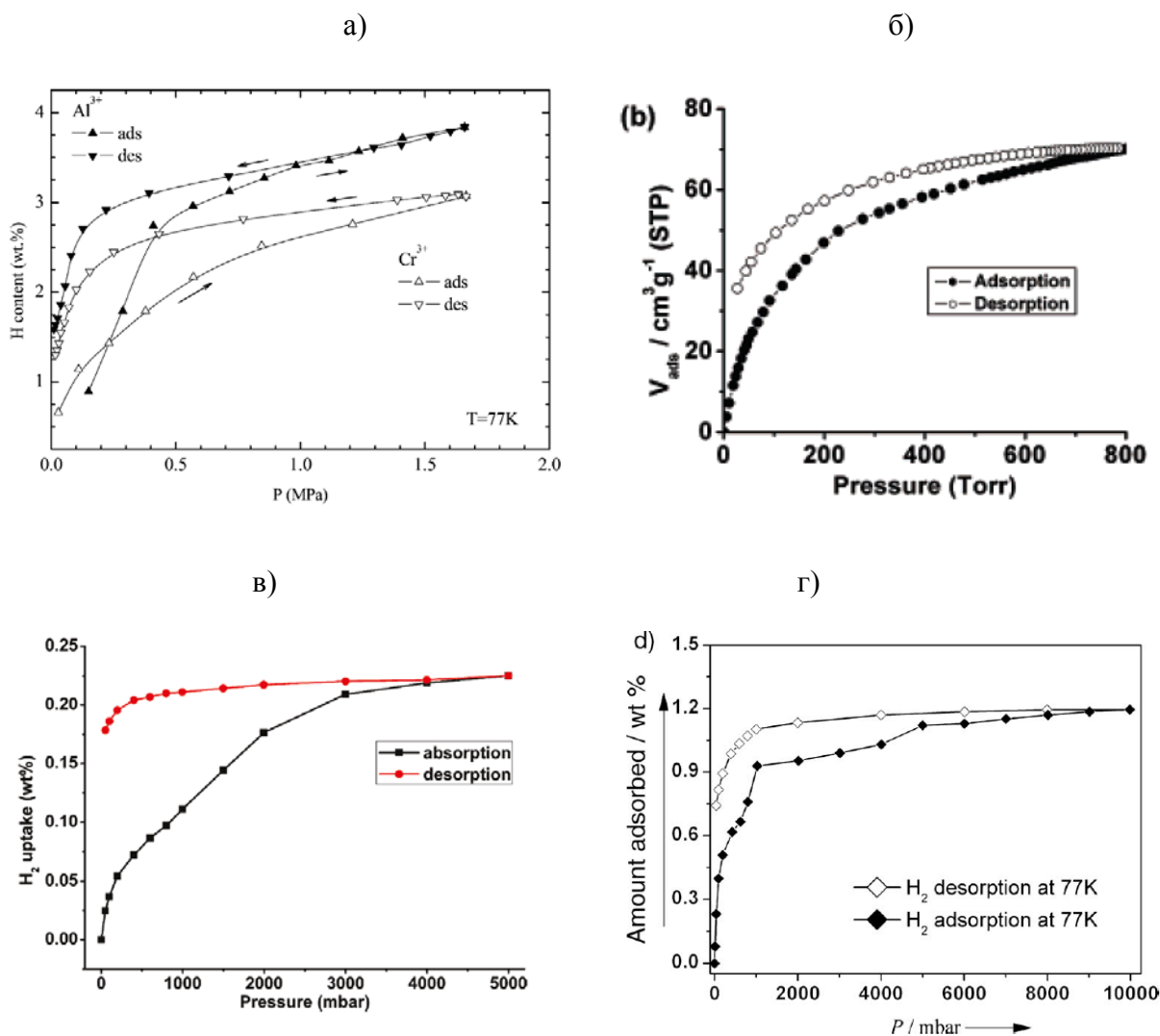


Рисунок 29. Изотермы адсорбции и десорбции водорода для "дышащих" МОКП: а) - Al-MIL-53 и Cr-MIL-53 [229]; б) - PCN-5 [233]; в) - Mg₃(BPT)₂(H₂O)₄ [236]; г) - [Co(H₂L)(bipy)_{0.5}]•2H₂O [237]

Активно дискутируемым в литературе вопросом до настоящего времени остается роль в процессах взаимодействия твердое тело-водород эффекта спilloвера и степень равновесности связанных с ним превращений. Явление перетекания ("spill over" - перетекать) водорода, диссоциирующего на поверхности каталитически активных металлов - платины, палладия, никеля и др., на подложку впервые обнаружено Хубиаром [238]. Многократно теоретически обоснованное и экспериментально подтвержденное в различных каталитических процессах [239, 240], это явление вызывает много споров в применении к адсорбции на пористых носителях [241].

В 2004 году с использованием оригинальной "мостиковой" методики было продемонстрировано существенное увеличение водородсорбционной емкости для

различных углеродных материалов: одностенных и многостенных нанотрубок, графите, нановолокнах, активированном угле [236]. Для повышения эффективности переноса атомизированного водорода с платинового катализатора на матрицу адсорбента было предложено добавлять в систему легко карбонизируемый органический материал - глюкозу. В ходе термической обработки на начальном этапе (около 230 К) расплавленная глюкоза заполняла пространство между катализаторов и пористым каркасом, а затем при повышении температуры в результате постепенной карбонизации происходило формирование углеродных мостиков, обеспечивающих беспрепятственный транспорт водорода (рис.30). В большой серии последующих работ результативность подхода была подтверждена для широкого круга других материалов, включая МОКП разного химического состава [237-250], и отмечено кратное возрастание количества адсорбируемого в тех же условиях водорода.

В то же время, ряд исследователей поставили под сомнение ранее опубликованные результаты и, воспроизводя описанную методику, не обнаружили никаких значимых эффектов, выходящих за погрешность измерений [251-252]. Дискуссия между сторонниками и противниками эффективности спилловера для аккумуляции водорода продолжается [253-255], и, по всей видимости, методические нюансы здесь имеют принципиальное значение.

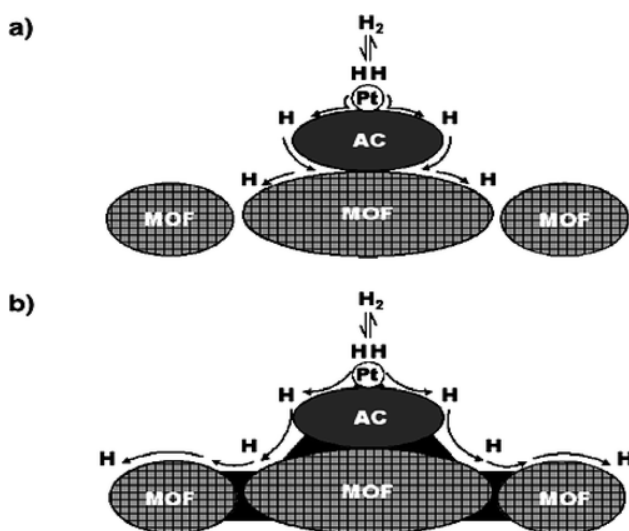


Рисунок 30. Схема спилловера в системах катализатор-адсорбент, обработанных по мостиковой методике.

С позиций, анализируемых в рамках данного обзора, существенным является вопрос о степени равновесности адсорбционного взаимодействия твердое тело-водород по механизму спилловера и возникновении гистерезиса в таких комбинированных материалах. В большинстве указанных выше работ отмечается полная обратимость процесса и совпадение изотерм адсорбции и десорбции. Однако, Саха и Денг [256] отмечают заметный гистерезис для мезопористого упорядоченного углерода, допированного Ni, Pd, Pt и Ru. Авторы предполагают, что значительная часть водорода не перетекает на углеродный каркас, а остается в хемосорбированном состоянии на металле.

Если в случае палладия неполное выделение водорода можно связать с формированием достаточно стабильной гидридной фазы, то для остальных металлов подобный механизм в условиях эксперимента невозможен, а собственная адсорбционная способность ультрадисперсных металлических частиц в материале при их содержании от 1 до 10 масс.%, очевидно, не способна объяснить наблюдаемый эффект. К сожалению, из приведенных в [256] данных неясно, насколько воспроизводимым является гистерезис при многократном циклическом проведении процесса, ведь более вероятным представляется образование C-H связей в высокодефектном углеродном материале, тем более, в присутствии активных катализаторов гидрирования. Именно такой механизм гистерезиса рассматривался для углеродных нанотрубок и нановолокон, наноструктурного углерода [210-215].

2.4. Заключение литературного обзора

Гистерезис при циклической абсорбции-десорбции водорода аккумулярующими его материалами является объектом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований, в этой области накоплен большой массив данных, относящихся к объектам различной химической природы. Механизм взаимодействия водорода с такими материалами на атомно-молекулярном уровне принципиально различен. Так, процесс поглощения водорода при гидрировании интерметаллических соединений имеет выраженный хемосорбционный характер, сопровождается диссоциацией молекулярного H_2 и его локализацией в атомизированной форме в междоузлиях кристаллической решетки интерметаллида с образованием прочных химических связей $M..H$ ($\Delta H_{обр.} = 15-35$ кДж/моль H_2). Для пористых углеродных материалов и металл-органических координационных полимеров основным механизмом является физическая адсорбция молекулярного водорода на поверхности и в микропорах с существенно меньшей энергией связи - до 5-10 кДж/моль H_2 . Отдельный класс представляют собой супрамолекулярные соединения, в которых молекулы H_2 выполняют функцию структурообразующего компонента за счет межмолекулярного нековалентного взаимодействия с матрицей, например, молекулами H_2O в клатратных гидратах.

Несмотря на кардинальные отличия в типе связи водорода с матрицей сорбента, гистерезис в таких системах феноменологически имеет сходные проявления. Выражается гистерезисное поведение в том, что содержание водорода в материале в процессе десорбции выше, чем в процессе сорбции при идентичных внешних условиях (температура, давление). Существенными при этом являются а) независимость описываемого эффекта от времени выдержки, т.е. в условиях квазистационарного режима, и б) его воспроизводимость при циклическом проведении сорбции-десорбции. Особое положение занимают неравновесные состояния, возникающие в водородаккумулярующих материалах. Суть этого феномена также заключается в неоднозначной связи между p - T и концентрацией поглощенного водорода, но формально они не могут быть отнесены к гистерезису в классическом понимании этого термина, поскольку характеризуются различной последовательностью фазовых превращений при проведении прямой и обратной реакций и в ряде случаев не воспроизводятся полностью при циклическом повторении процесса.

При существующем понимании фундаментальных причин гистерезиса роль в его формировании отдельных факторов, а именно, химического состава, особенностей кристаллической и микроструктуры, внешних p - T условий проведения реакции, в полной

мере не выявлена. По-прежнему открыт вопрос о возможности предсказательной оценки гистерезиса и разработке подходов к его целенаправленному регулированию. Весьма ограниченной является информация о взаимодействии водорода с материалами при высоких - более 100-150 бар - давлениях. На современном уровне развития водородных технологий в энергетике такие сведения крайне востребованы как с точки зрения корректного определения сорбционной способности в атмосфере сильно сжатого водорода, так и для выявления новых фазовых превращений и неравновесных состояний в этих условиях. Для большинства систем малоизученными остаются неравновесные состояния, возникающие на начальных этапах взаимодействия, когда в твердом теле происходят наиболее существенные изменения. Широкий круг вопросов, связанных с адсорбцией водорода на пористых материалах и, особенно, в присутствии каталитически активных компонентов, является предметом серьезных дискуссий.

Для устранения существующих пробелов и противоречий представляется необходимым проведение дополнительных исследований, направленных на комплексное изучение фазовых состояний в материалах различной природы, возникающих при их взаимодействии с водородом в широком интервале температур и давлений. Количественная оценка гистерезиса и выявление факторов, его определяющих, может быть основой для разработки методов модификации, направленной на повышение функциональности материалов в качестве обратимых накопителей водорода.

3. Методика эксперимента

3.1. Приготовление объектов исследования

Электродуговая плавка интерметаллических соединений

Образцы ИМС массой 4-20 граммов получали сплавлением шихты из исходных компонентов в электродуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном водоохлаждаемом поду в атмосфере чистого аргона (1-1,2 атм.). В качестве исходных компонентов использовали индивидуальные металлы чистотой 99,98+%, за исключением La, Ce (99,85%), V (99,7%). Полученные слитки переплавляли 3 раза для достижения гомогенности. В отдельных случаях сплавы подвергали отжигу в запаянных вакуумированных кварцевых ампулах с последующей закалкой в воде. В ампулы помещалась дополнительно титановая стружка в качестве геттера для удаления остатков кислорода и влаги. Условия отжига (температура, время), подобранные для определенных групп сплавов в соответствии с литературными данными, приведены в соответствующих разделах работы.

Механохимический синтез и механоактивационная обработка

Интерметаллическое соединение TiFe и многокомпонентные механосплавы на его основе готовили из порошков индивидуальных компонентов (размер частиц от 150 до 450 мкм) чистотой Fe - 99,5%, Ti - 99,4%, Mn - 99,0%, Zr - 95,0%, Cu - 99,0%, Al - 99,0%, Cr - 99,0% и S - 99,9%. Процесс механохимического синтеза осуществлялся в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Загрузку исходных порошков в заданном стехиометрическом соотношении и выгрузку продуктов синтеза проводили в сухом перчаточном боксе. Обработку смеси порошков осуществляли в атмосфере аргона под давлением 0,3–0,5 МПа при скоростях вращения валика 840 об/мин и 620 об/мин в течение 10-180 мин. Механореакторы и размольные тела (шары) - стальные, соотношение массы шаров и обрабатываемого порошка 10:1.

Механоактивационную обработку интерметаллических соединений и композитных материалов на основе металл-органических координационных соединений проводили в шаровой планетарной мельнице «Пульверизетте 6» (Fritsch). Длительность обработки - от 0,5 до 10 минут. Все операции по подготовке смесей, загрузке и выгрузке механореактора осуществляли в сухом перчаточном боксе MBraun.

Для оценки дозы деформационного воздействия на материал в результате его механической обработки использовали метод тест-объектов, предложенный в работе [257]. Суть данного метода заключается в измерении скорости роста удельной поверхности тест-объекта (порошка) при помоле в мельнице. В качестве тест-объекта использовали графит, работа образования «свежей» поверхности для которого составляет $A_s = 25 \pm 3$ Дж/м² и определяется только величиной дозы деформационного воздействия вне зависимости от величины энергонапряженности мельницы. Возрастание величины удельной поверхности графита происходит по линейному закону до 300-500 м²/г. Величина удельной энергонапряженности J_g (Вт/г) в методе «тест-объектов» определяется соотношением:

$$J_g = A_s \cdot \frac{dS}{d\tau}, \text{ Вт/г} \quad (5)$$

где A_s (Дж/м²) - работа образования свежей поверхности графита, $dS/d\tau$ - скорость роста удельной поверхности образца графита.

Энергонапряженность аппарата J_v (Вт/барабан) определяется по формуле:

$$J_v = J_g \cdot m_c, \text{ Вт/барабан} \quad (6)$$

где m_c (г) – навеска графита.

Доза деформационного воздействия на образец в процессе механической активации в каждом конкретном эксперименте определяется по уравнению (3):

$$\text{Доза} = J_v \cdot \frac{\tau}{m_n}, \text{ Дж/г} \quad (7)$$

где τ (сек) - время механической обработки, m_n (г) – масса обрабатываемого образца.

Результаты проведенной калибровки использованного в работе механохимического оборудования и условия проводимой обработки представлены в таблице 5.

Таблица 5. Параметры мельниц и условия помола.

Тип мельницы	Планетарная мономельница «Пульверизетте 6» Fritsch	Планетарная мельница АГО-2С
Охлаждение	воздушное	водяное
Объем реактора (барабана), см ³	100	100
Диаметр шаров, мм	10-40	5-10
Масса навески образца, г	1-2	2-10
Частота вращения, обороты/мин	100-250	620-840
Энергонапряженность, J_v Вт/барабан	5-11	35-44

Синтез интеркалированных соединений в системах графит-щелочной металл

Для синтеза интеркалированных соединений C_8K и C_8Cs использовали порошковый графит с размером частиц 0,3-1 мм и высокоориентированный пиролитический графит (HOPG) в виде пластин толщиной 0,5-3 мм и диаметром 5-9 мм. Графит предварительно подвергали отжигу в вакууме при температуре 620 К в течение 5 часов. Все операции со щелочными металлами (чистотой 99,99%) и синтезированными интеркалированными соединениями проводили в перчаточном боксе в среде очищенного аргона (содержание O_2 и H_2O менее 0,1 ppm).

Интеркалляцию осуществляли из газовой фазы металла в двухсекционной откакумированной запаянной ампуле из стекла пирекс или кварца с градиентом температур по классической методике Эрольда [258]. Условия синтеза приведены в таблице 6.

Таблица 6. Условия синтеза интеркалированных соединений в системах С-К и С-Cs.

Состав соединений	Температура, К	Градиент температур, К	Время синтеза, час.	Примечание
C ₂₄ K	550-700	150	56	Соединение синего цвета
C ₈ K	610-620	10	44	Соединение золотистого цвета
C ₈ Cs	520-530	5-10	40	Соединение золотистого цвета

Синтез клатратных гидратов в системах H₂O - X, где X - тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан и 1,4-диоксан

Синтез проводили с использованием дистиллированной воды и реактивов марки ХЧ. Для удаления пероксидных соединений и кислорода, воды, а также стабилизаторов, добавляемых в коммерческие растворители, ТГФ, диоксолан и диоксан подвергали предварительной очистке по стандартной технике Шленка: кипячением и перегонкой над бензофенонкетилем натрия, с последующей перегонкой над алюмогидридом лития в атмосфере аргона. Исходные компоненты смешивали в заданном соотношении и выдерживали в течение 24 часов при температуре 255 К для полного протекания реакции клатратообразования, затем измельчали в охлажденной агатовой ступке до размера частиц 100-500 мкм.

Синтез материалов на основе металл-органических координационных соединений

Композиции в системах МОКП-катализатор хемосорбции водорода были приготовлены на основе мезопористого оксотерефталата хрома(III) MIL-101 - Cr₃F(H₂O)₂O[C₆H₄(CO₂)₂]₂, синтезированного в Институте неорганической химии СО РАН по стандартной гидротермальной методике [259]. В качестве катализаторов хемосорбции использовали гидридообразующее интерметаллическое соединение LaNi₅, полученное методом электродуговой плавки в атмосфере аргона, и промышленный катализатор Е-ТЕК (20 масс.% платины на саже, размер частиц Pt около 3 нм). Для формирования углеродных мостиков в процессе синтеза композитов применяли глюкозу

(х.ч.). Массовое соотношение компонентов в приготовленных смесях составляло MIL-101:LaNi₅ = 5:1, MIL-101:Е-ТЕК:глюкоза = 10:1:1.

Механоактивацию смесей проводили в планетарной шаровой мельнице «Пульверизетте 6» с дозой деформационного воздействия 1 кДж/моль для материалов с Е-ТЕК и от 1,3 до 5,2 кДж/моль в случае LaNi₅.

Материалы, содержащие глюкозу, после механоактивации подвергали термической обработке в вакууме:

- нагрев до 433 К, выдержка 1 час (расплавление глюкозы);
- нагрев со скоростью 1 К/мин до 253 К, выдержка 5 часов (карбонизация глюкозы);
- охлаждение до комнатной температуры.

3.2. Исследование взаимодействия материалов с водородом

Экспериментальная установка высокого газового давления

Синтез насыщенных водородом фаз и построение изотерм сорбции-десорбции проводили на специально созданной экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 31. Установка состоит из следующих основных частей:

а. Система подготовки водорода, его очистки и предварительного сжатия. Основой системы является металлгидридный аккумулятор водорода (1), заполненный гидридообразующим сплавом типа LaNi_5 и помещенный в печь сопротивления. Аккумулятор насыщается водородом при комнатной температуре из газового баллона, а при нагреве до температуры около 470 К выделяет водород чистотой 99,9999% под давлением до 160 бар.

б. Калиброванная емкость низкого давления (2), снабженная образцовым манометром (9) и датчиком давления Д16 и предназначенная для расчета количества водорода, вводимого в систему, а также для проведения исследований в области давлений до 160 бар.

в. Система компрессии водорода состоит из масляной бомбы высокого давления (4) с расположенным в ней разделителем «масло-водород» (5). Предварительно разделитель заполняется водородом (поршень (6) в крайнем нижнем положении). Затем в бомбу подается масло от насоса высокого давления (8), под действием которого поршень (6) перемещается в верхнее положение, обеспечивая уменьшение объема газа и, соответственно, повышение давления газа в разделителе.

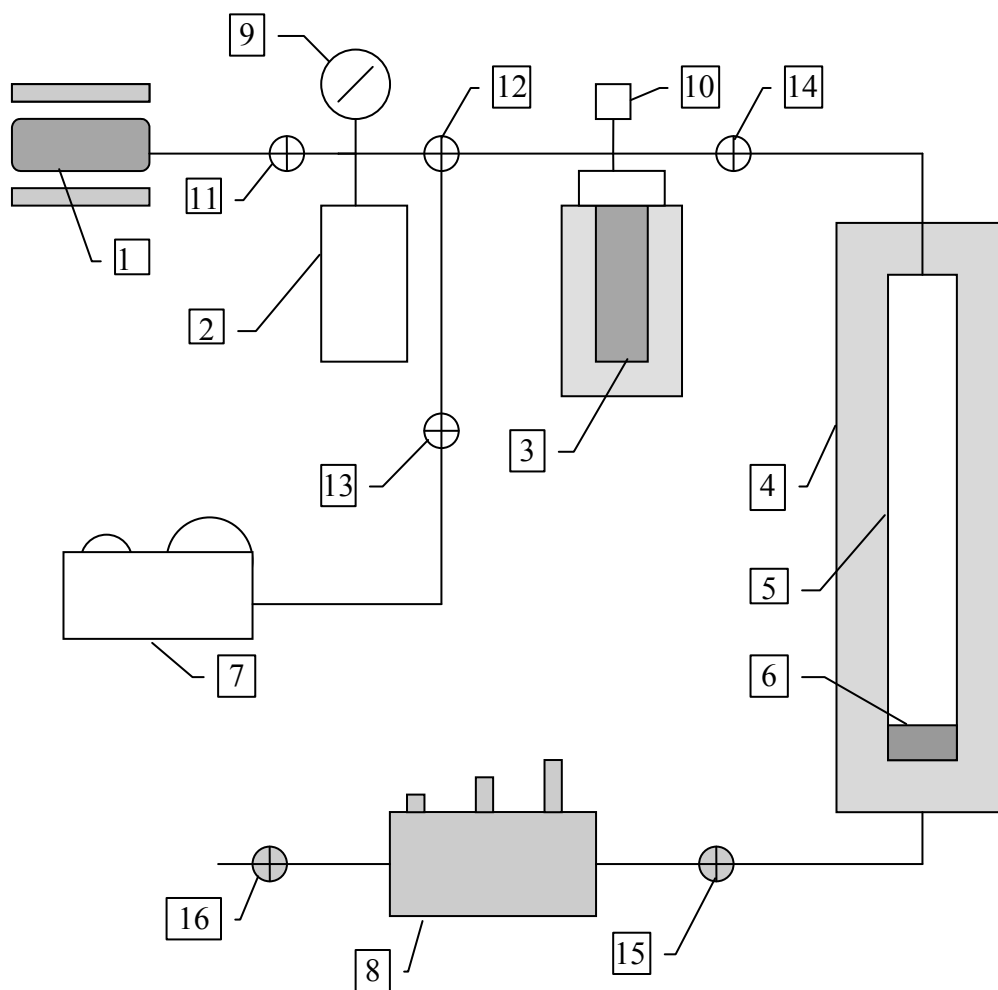


Рисунок 31. Схема экспериментальной установки для исследования взаимодействия материалов с водородом при давлениях до 2000 бар:

- 1- металлгидридный аккумулятор,
- 2- буфер низкого давления,
- 3- термостатируемый автоклав с образцом,
- 4- масляная бомба высокого давления,
- 5- разделитель "масло-водород",
- 6- поршень разделителя,
- 7- вакуумный пост,
- 8- масляный насос высокого давления УНГР,
- 9- образцовый манометр низкого давления М160,
- 10- датчик высокого давления Д250,
- 11-14- газовые вентили,
- 15-16- масляные вентили.

г. Рабочий автоклав с образцом (3) с параллельно установленным датчиком высокого давления Д250 (10). Объем автоклава - около 6 см³. Конструкция системы позволяет термостатировать автоклав в широком диапазоне температур от 77 до 600 К. В случае измерений, осуществляемых при комнатной и более высоких температурах, возможно проведение закалки в жидком азоте под давлением водорода.

д. Вакуумная система (7) предназначена для дегазации исследуемого образца и всей газовой системы до остаточного давления $5 \cdot 10^{-6}$ бар.

Микрокалориметрия Тиана-Кальве

Изучение термохимических закономерностей взаимодействия водорода с материалами проводили методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии Тиана-Кальве. Экспериментальная установка представляла собой комбинацию дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-1А и системы для дозированной подачи газа в реакционную камеру (рисунок 32). Калориметр ДАК-1-1А позволяет проводить исследования при температурах 308-423 К. Точность поддержания температуры $\pm 0,2$ К.

Использование калориметра с дифференциальной схемой позволяет исключить поправки на тепловой эффект, связанный с вводом водорода в систему, и на изменение внешних условий при достаточно большой продолжительности опыта [260]. Используемый в работе прибор состоит из двух одинаковых калориметрических элементов, которые в каждый момент времени находятся при идентичной температуре. Навеску исследуемого вещества помещают в рабочую ячейку калориметра, а в ячейку сравнения - равное по объему количество инертного к водороду материала с близкой теплоемкостью (эталона). При формировании в рабочей ячейке теплового потока, обусловленного тепловым эффектом реакции, прибор фиксирует изменение температуры ее внутренней оболочки по сравнению с температурой эталона. Таким образом, дифференциальный термоэлектрический сигнал пропорционален «чистому» тепловому потоку, отображающему протекание реакции.

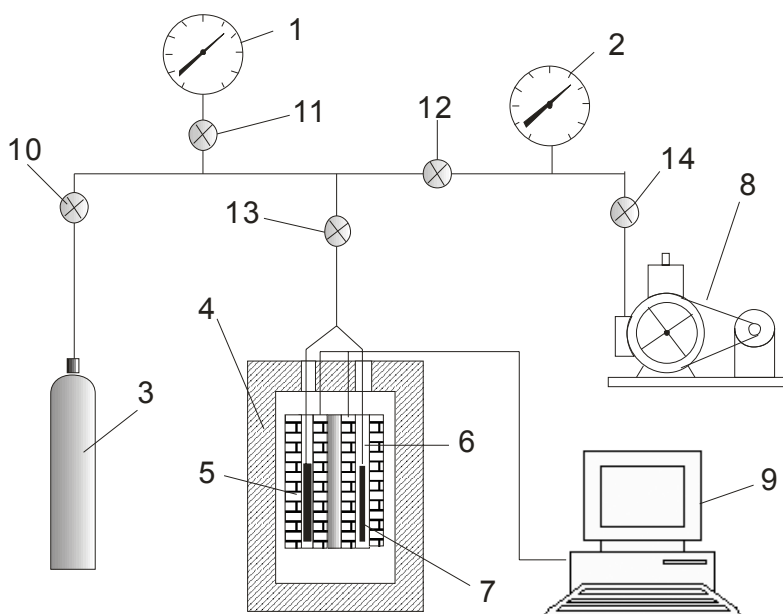


Рисунок 32. Схема установки для калориметрических измерений:

- 1 - образцовый манометр,
- 2 - образцовый вакуумметр,
- 3 - металлогидридный аккумулятор водорода,
- 4 - металлический корпус калориметра,
- 5 - термоэлектрические батареи,
- 6 - калориметрическая камера,
- 7 - парные калориметрические ячейки,
- 8 - вакуумная система,
- 9 - система регистрации теплового потока,
- 10-14 - вентили.

Интегрированный сигнал с термоэлементов калориметра, вычисляемый как площадь под кривой тепловыделения (теглопоглощения), пропорционален тепловому эффекту каждой порции введенного или удаленного из системы газа:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W \cdot dt, \quad (8)$$

где Q - количество теплоты, выделившееся (поглотившееся) за промежуток времени от t_1 (начало опыта) до t_2 (конец опыта), W - тепловая мощность, регистрируемая в калориметрической камере в момент времени t . Количество теплоты, выделившееся при сорбции (или поглотившееся при десорбции) известного количества водорода соответствует дифференциальной энтальпии сорбции водорода для данного интервала

концентраций водорода в исследуемом материале. Значение полной энтальпии реакции можно получить либо непосредственным гидрированием до конечного состава, либо суммированием величин, полученных при частичном гидрировании. В последнем случае подача водорода малыми дискретными порциями - "калориметрическое титрование" - позволяет устранить взаимное наложение тепловых эффектов различных стадий реакции и выявить динамику достижения локального равновесия в системах твердое тело - водород в каждом концентрационном интервале.

Дифференциальная сканирующая калориметрия высокого давления

Дифференциальный сканирующий калориметр TA Instruments позволяет регистрировать тепловые эффекты в системах твердое тело - водород в двух режимах:

- программируемое изменение температуры при постоянном давлении (термическое циклирование);
- программируемое изменение давления при постоянной температуре (барическое циклирование).

Диапазон рабочих давлений от 1 до 70 бар, температуры - от комнатной до 870 К, скорость нагрева - от 2 до 50 К/мин. В серии предварительных экспериментов скорость нагрева 10 К/мин была выбрана в качестве оптимальной для разделения последовательных фазовых превращений при сорбции и десорбции водорода и для расчета изменения энтальпии и энтропии реакции [261].

Термодинамические расчеты в области высоких давлений водорода

Содержание водорода в исследуемом материале в ходе эксперимента определяли на основе волюмометрических измерений количества водорода в газовой фазе до начала реакции и после установления равновесия в системе. На каждом этапе эксперимента фиксировали температуру и давление для всех частей системы, заполненных водородом. Для расчетов количества водорода использовали уравнение состояния для сильно сжатого водорода, модифицированное на основе экспериментальных данных по сжимаемости этого газа, предложенное Хеммесом с сотр. [262]:

$$\frac{p + a(p)}{V^{\alpha(T)}} \cdot (V - b(p)) = R \cdot T \quad (9)$$

Коэффициенты $a(p)$, $b(p)$ являются функциями давления, а α - температуры:

$$a(p) = \exp[a_1 + a_2 \cdot \ln(p) - \exp(a_3 + a_4 \cdot \ln(p))]$$

$$b(p) = \begin{cases} \sum b_i \cdot \ln(p)^i, & \text{при } p > 10 \text{ МПа,} \\ b(100), & \text{при } p \leq 10 \text{ МПа.} \end{cases}$$

$$\alpha(T) = \begin{cases} \alpha_0 + \alpha_1 \cdot T + \alpha_2 \cdot T^2, & \text{при } T \leq 300 \text{ К,} \\ \alpha(300), & \text{при } T > 300 \text{ К.} \end{cases}$$

Значения коэффициентов a_i , b_i , α_i приведены в таблице 7.

Таблица 7. Значения коэффициентов в уравнении Хеммеса [261].

a	b	α
$a_1 = 19.599$	$b_0 = 20.285$	$\alpha_0 = 2.9315$
$a_2 = -0.8946$	$b_1 = -7.44171$	$\alpha_1 = -1.531 \cdot 10^{-3}$
$a_3 = -18.608$	$b_2 = 7.318565$	$\alpha_2 = 4.154 \cdot 10^{-6}$
$a_4 = 2.6013$	$b_3 = -3.463717$	
	$b_4 = 0.87372903$	
	$b_5 = -0.12385414$	
	$b_6 = 9.85705883 \cdot 10^{-3}$	
	$b_7 = -4.1153723 \cdot 10^{-4}$	
	$b_8 = 7.02499 \cdot 10^{-6}$	

Для количественной оценки гистерезиса использовали термодинамическое выражение, отражающее величину энергетических потерь в пределах полного цикла сорбции-десорбции [29]:

$$F_{зучм} = 1/2 RT \cdot \ln(f_a/f_d), \quad (10)$$

где f_a и f_d - значения летучести водорода, соответствующие давлениям сорбции и десорбции для определенного содержания водорода в материале (в случае металлгидридных систем - давления на плато) и учитывающие отклонение газовой фазы от идеальности в экспериментальных условиях. В свою очередь, величины летучести в экспериментальных термобарических условиях рассчитывали по отклонению реального мольного объема водорода ($V_{реал.}$), определенного из уравнения состояния (9), и идеального ($V_{ид.}$) при аналогичных значениях p и T :

$$\ln(f) = \ln(p) - 1/RT \int_0^p (V_{ид.} - V_{реал.}) dp \quad (11)$$

Расчет значений избыточной и общей сорбционной емкости для пористых материалов

Количественная оценка газосорбционной способности пористых материалов основана на концепции избыточной адсорбционной емкости, $n_{изб.}$ (или избыточной поверхностной адсорбции Гиббса). Эта величина представляет собой разность между реальным количеством адсорбата в определенном объеме адсорбента и количеством газа в том же объеме и при тех же p - T условиях, но в отсутствие адсорбционного взаимодействия [5]. Общая или абсолютная адсорбционная емкость, $n_{общ.}$, характеризует суммарное количество адсорбата как в адсорбированном состоянии, так и в квази-газообразном в порах адсорбата.

Значения $n_{изб.}$ и $n_{общ.}$ связаны между собой выражением (12):

$$n_{изб.} = n_{общ.} - \rho_H V_a \quad (12)$$

где ρ_H - плотность водорода при экспериментальных p и T , а V_a - объем адсорбированной фазы.

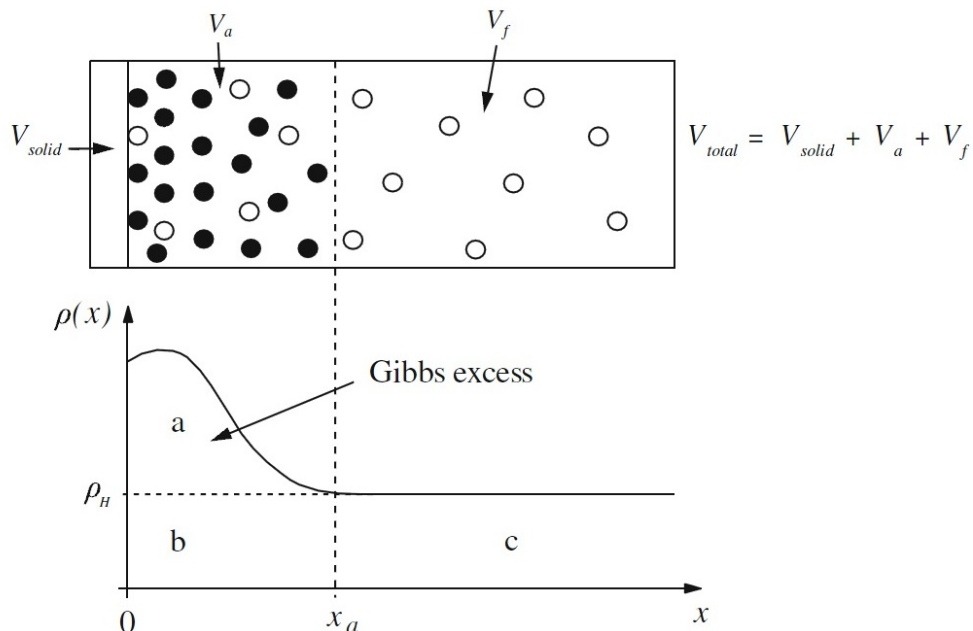


Рисунок 33. Схематичное изображение избыточной адсорбции Гиббса [4].

В ходе волюметрических измерений экспериментально регистрируемой величиной является $n_{изб.}$. Для ее корректного расчета проводится предварительная калибровка измерительной системы с загруженным исследуемым образцом с использованием гелия в качестве не взаимодействующего с поверхностью адсорбента газа [263]. При проведении расчетов в процессе калибровки системы гелием использовали базу термодинамических данных NIST [264] по плотностям гелия в сжатом состоянии.

Принципиальной особенностью концепции избыточной адсорбции является то, что параметр $n_{изб.}$ имеет локальный максимум по давлению, положение которого определяется как природой адсорбента и адсорбтива, так и температурой измерения. При дальнейшем повышении давления плотность газовой фазы в порах адсорбента увеличивается быстрее, чем плотность слоя адсорбата, $n_{изб.}$ уменьшается вплоть до нулевого значения при $p_H = p_a$.

Закалка и пассивация гидридных фаз, насыщенных водородом при высоких давлениях

Для проведения *ex situ* анализа синтезированных гидридных фаз рабочий автоклав с образцом, находящийся под давлением водорода, закачивали погружением в сосуд Дьюара с жидким азотом. Затем водород выпускали в буферную емкость, автоклав отсоединяли от установки высокого давления и выдерживали на воздухе в охлажденном состоянии в течение 2 часов. Адсорбция кислорода воздуха на поверхности образца препятствовала десорбции водорода, что позволяло стабилизировать насыщенные водородом металлогидридные материалы с высоким давлением диссоциации.

Для повышения эффекта стабилизации использовали в качестве пассивирующего агента SO_2 . Закаленный при температуре жидкого азота образец извлекали из автоклава и помещали в стеклянный стакан, который, в свою очередь, погружался в заполненный жидким азотом сосуд Дьюара. Оксид серы (IV) получали по известной реакции меди с концентрированной серной кислотой. Прибор для получения состоял из колбы Вюрца, которая была соединена с капельной воронкой и промывалкой, заполненными кислотой. Выделяющийся SO_2 конденсировался на поверхности образца и на внутренних стенках стакана. Обработку проводили в течение одного часа, после чего подача SO_2 прекращалась, и образец медленно отогревали до комнатной температуры.

3.3. Анализ объектов исследования

Рентгеновская дифракция

Рентгенофазовый анализ проводили на порошковых дифрактометрах ДРОН-2, Thermo ARL X'TRA и Rigaku с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, геометрия на отражение). Обработка полученных дифрактограмм осуществлялась с использованием пакета программ X-RAYS, разработанных в НИТУ МИСИС [265, 266] и включающих программу начальной обработки рентгеновского спектра OUTSET, программу качественного фазового анализа PHAN и программу количественного фазового анализа PHAN%. Программы комплектуются также банком данных о структуре и дифракционных спектрах неорганических соединений.

Прецизионное определение периодов решетки осуществлялось экстраполяцией по функции Нельсона-Райли:

$$f(\Theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \Theta}{\Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} \right) \quad (13)$$

В многофазных образцах периоды решетки определялись по центру тяжести синглета одной линии каждой фазы. Линия выбиралась из прецизионной области ($2\Theta > 60$).

Количественный фазовый анализ основан на упрощенном варианте метода Ритвельда и заключается в сопоставлении экспериментального спектра с линейной комбинацией теоретических спектров фаз при задаваемом полиноме фона. В результате минимизации функции рассогласования спектров определяются объемные доли фаз, входящих в состав анализируемого объекта.

Расчет субструктурных параметров - величины областей когерентного рассеяния, ОКР (D) и среднеквадратичной микродеформации ($\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$) проводился по методу Вильямсона-Холла, в основу которого положена различная угловая зависимость блочного и деформационного уширения рефлексов на рентгенограмме:

$$D_{HKL} \approx \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \Theta}, \quad \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} \approx \beta_{\langle \varepsilon \rangle} \cdot \text{ctg} \Theta, \quad (14)$$

где λ - длина волны, $\beta_D, \beta_{\langle \varepsilon \rangle}$ - блочное и деформационное физическое уширения.

При анализе кристаллического строения слоистых материалов (интеркаллированных соединений графита) использовали специализированную программу Easy 00L, предложенную в [267]. Программа позволяет определять распределение электронной плотности вдоль оси c путем Фурье-преобразования структурных факторов, рассчитанных по модели и вычисленных из экспериментальных значений интенсивности рефлексов на рентгенограмме.

Нейтроннографические исследования

Для проведения нейтроннографических исследований с целью уменьшения некогерентного рассеяния нейтронов были специально приготовлены дейтерийсодержащие образцы, синтезированные в условиях, идентичных использованным при изучении взаимодействия тех же материалов с протием. Для предотвращения десорбции транспортировку и съемку проводили при температуре жидкого азота 77 К.

Измерения проводили на времяпролётном нейтронном дифрактометре DN-2, установленном в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ, г. Дубна) на импульсном реакторе ИБР-2. Дифрактометр DN-2 характеризуется высокой светосилой ($\sim 10^7$ н/см²/сек) и большим диапазоном доступных длин волн (от 0,1 до 2 нм). Интервал доступных длин волн в сочетании с возможностью регистрации нейтронов на углах рассеяния от 2 до 174 позволяют перекрыть интервал измеряемых межплоскостных расстояний от 0,07 до 6 нм. Полнопрофильный анализ спектров по методу Ритвельда проводили с помощью компьютерной программы [268].

Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию исследуемых материалов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе LEO Supra 50VP. Напряжение на ускоряющем электроде составляло 15–25 кВ, использованные увеличения – от 200 до 20000 раз. На поверхность неметаллических образцов предварительно наносили золото методом вакуумного напыления. Съемку микрофотографий проводили в режиме регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ.

ИК спектроскопическое исследование

Регистрацию ИК спектров проводили в области 4000 - 200 см⁻¹ на спектрофотометре Specord-M82 фирмы в ИНХС РАН. Все подготовительные операции

проводили в перчаточном боксе, заполненном очищенным аргоном. Образцы, растертые в агатовой ступке, смешивали с вазелиновым маслом до состояния однородной суспензии и раздавливали между двумя пластинами CsI, помещенными в специальную герметичную кювету. Альтернативный вариант подготовки образцов состоял в прессовании таблеток из смеси с высушенными порошками KBr и CsI. Прессование проводили в сухом боксе при давлении 150 кг/см². Наличие слоев спрессованной соли, между которыми располагался исследуемый материал, обеспечивало защиту от воздействия внешней среды.

Элементный анализ исследуемых материалов

Элементный анализ материалов проводили энергодисперсионным методом (EDX) на приборе X-Max 80 в ходе электронномикроскопических исследований.

Состав ряда интерметаллических соединений устанавливали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES). Для спектрофотометрического определения навеску образца сплава ($m=0,6-0,9$ г) предварительно растирали в агатовой ступке до размера частиц около 200 мкм, после чего количественно переносили в мерную колбу, растворяли в разбавленной азотной кислоте и добавляли 1-2 мл перекиси водорода для предотвращения солевой пассивации поверхности частиц сплава. После полного растворения навески сплава от остаточного количества перекиси водорода избавлялись кипячением полученного раствора на водяной бане.

Анализ содержания кислорода и азота проводили на анализаторе ТС 436 в процессе восстановительного плавления образца в импульсной печи сопротивления в токе инертного газа-носителя. Кислород определяли по количеству образующейся двуокиси углерода методом инфракрасного поглощения, азот - по изменению теплопроводности газа-носителя.

Определение размера частиц

Гранулометрический анализ порошковых материалов проводили на лазерном анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech, позволяющем определять распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,01 до 2000 мкм. Действие прибора основано на регистрации колебаний интенсивности света во времени при динамическом рассеянии лазерного излучения на частицах разного размера.

Исследование пористой структуры материалов проводили на анализаторе сорбции газов «SORPTOMATIC 1990» статическим объёмным методом по адсорбции азота. В ходе анализа производился выпуск или удаление известного количества газа-адсорбата в ячейку с образцом или из неё. При этом ячейка с образцом была постоянно погружена в сосуд Дьюара с жидким азотом ($T = 77 \text{ K}$). В процессе измерений регистрируется изменение давления в ячейке, обусловленное адсорбцией или десорбцией азота на поверхности и в порах образца до установления равновесия. Количество газа, адсорбированного или десорбированного при равновесном давлении, определяется как разность между количеством газа, выпускаемого в ячейку (или удаляемого из неё), и количеством газа, требующегося для заполнения пространства вокруг адсорбента (свободного пространства). В качестве газа-носителя использовали He.

Расчёт удельной поверхности проводили по трехпараметрическому методу БЭТ (Брунауэра-Эмметта-Теллера) для значений относительного давления азота p/p_0 , лежащих в интервале от 0 до 0,3:

$$\frac{1}{W(P_0/P - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{(C-1)}{W_m C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (15)$$

где p – парциальное давление паров азота в смеси N_2/He ;

p_0 – давление насыщенного пара N_2 при температуре жидкого азота;

W – масса N_2 , адсорбированного при данном P/P_0 ;

W_m – масса N_2 , адсорбированного в монослое;

C – константа БЭТ, характеризующая взаимодействие адсорбент-адсорбат.

Теория БЭТ является развитием классической теории Ленгмюра и предполагает возможность многослойной адсорбции на плоской поверхности без взаимодействия между молекулами адсорбата [262]. В то же время, для микропористых материалов процесс адсорбции сопровождается в большей степени заполнением пор, а не формированием одного (модель Ленгмюра) или нескольких (БЭТ) слоев адсорбата на не имеющей кривизны поверхности. В результате величина, рассчитываемая по этим стандартным методам, является неким эффективным параметром, не отражающим реальное физическое свойство анализируемого материала. Этим объясняются публикуемые многими авторами величины удельной поверхности БЭТ, существенно превышающие теоретически возможное значение ($2630 \text{ м}^2/\text{г}$). В соответствии с

рекомендациями ИЮПАК такие данные, основанные на едином методическом подходе, используются в качестве референсных [269].

Использованные в работе методы расчета распределения пор по размерам (PSD - Pore Size Distribution) основаны на моделях пор простейшей геометрической формы: прямых цилиндров постоянного сечения, закрытых с одного конца или открытых, плоских щелей или пор между регулярно упакованными сферическими глобулами, причем подходы к расчету PSD различны в зависимости от размера. В мезопорах при температуре ниже критической возможен процесс капиллярной конденсации, т.е. из-за образования вогнутых менисков в пористом пространстве адсорбат переходит в жидкое состояние при давлении, меньшем давления насыщенного пара.

В основе методов расчета распределения мезопор по размерам лежит уравнение Кельвина (Томсона), связывающего давление пара над вогнутым мениском жидкости с радиусом кривизны этого мениска:

$$P/P_0 = \exp(-2\sigma V/rRT) \quad (16)$$

Здесь σ - поверхностное натяжение жидкости, V - ее молярный объем.

Алгоритмы расчета PSD основываются на модификациях численного решения уравнения Уиллера (Wheeler A.), предложенного для системы из параллельных цилиндрических капилляров, открытых с обоих концов:

$$V(r) = V_s - \int_R^{\infty} \pi(r-t)^3 L(r) dr \quad (17)$$

В этом уравнении $V(r)$ - объем пор с размерами $r \geq R$, где $R = R(P/P_0)$ - функция, задаваемая уравнением Кельвина. V_s - суммарный объем пор, определяемый по предельной величине сорбции, когда все поры считаются заполненными полностью. $L(r)$ - общая длина капилляров с радиусами $r + dr$, а t - толщина адсорбционной пленки на стенках пор, задаваемая как функция относительного давления $t(P/P_0)$.

В современной практике наиболее распространенными являются методы ВЖН (Barrett, Joyner, Halenda) и Долимора-Хила (Dollimore & Heal). Они исходят из модели цилиндрических пор, закрытых с одного конца. Расчет производится по десорбционной ветви изотермы. Принимается, что мениск при десорбции имеет идеальную сферическую форму, плотность адсорбата равна плотности нормальной жидкости, а равновесное давление пара определяется уравнением Кельвина.

Десорбционная ветвь изотермы разбивается на интервалы по оси давлений, для каждого интервала определяется среднее значение кельвиновского радиуса r_k . Расчет начинается от предельных величин сорбции, т. е. максимальных относительных давлений. На каждой последовательной итерации учитывается десорбция как из объема поры, так и из утончающейся адсорбционной пленки. Получаемые значения геометрической поверхности и объема капилляров соответственно суммируются и, в конечном итоге, представляются в виде графиков интегрального и дифференциального распределений пор по размерам. На практике предельный размер анализируемых с помощью данной модели пор составляет около 50-100 нм. Нижняя граница определяется минимальным размером пор, в которых может образовываться сферический мениск и составляет около 1 нм.

Оценка размеров микропор представляет значительно более сложную задачу. Наиболее распространенными являются подходы, основанные на модели, предложенной Хорвачем и Кавазо (для материалов с цеолитоподобной структурой Саито и Фоли [270] был предложен новый метод анализа микропор, являющийся развитием классической модели Хорвача и Кавазо), или на теории объемного заполнения, разработанной М.М.Дубининым с сотрудниками (ТОЗМ). В основе ТОЗМ лежит экспериментально подтвержденный факт температурной инвариантности характеристических кривых адсорбции, которые выражают зависимость степени заполнения объема микропор $\Theta = W/W_0$ от параметра $\varepsilon_a = RT \ln(p/p_0)$. Параметр ε_a представляет собой так называемую дифференциальную работу адсорбции. Зависимость $\Theta(\varepsilon_a)$ может быть описана с использованием различных видов кривых статистического распределения, например, Вейбула:

$$\Theta = W/W_0 = \exp[-(\varepsilon_a/\beta E_0)^n] \quad (18)$$

где W_0 - предельный объем адсорбционного пространства, E_0 - характеристическая энергия адсорбции, и показатель степени n - характеризуют свойства адсорбента. Величина β отражает адсорбционные свойства адсорбтива. Экстраполяцией линейного участка графика до оси ординат позволяет определить предельный объем микропор W_0 , а наклон - рассчитать βE_0 .

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди большого многообразия водородаккумулирующих материалов в данной работе выбраны четыре группы объектов:

- гидридообразующие интерметаллические соединения различных структурных типов и химического состава;
- углеродные материалы, включающие высокопористый упорядоченный углерод, фуллерит C_{60} и интеркаллированные соединения графита с калием и цезием;
- клатратные гидраты в бинарной системе H_2O-H_2 и тройных системах H_2O-H_2-X , где X - тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан, 1,4-диоксан;
- пористые металл-органические координационные полимеры.

Материалы этих классов обладают способностью обратимо поглощать и выделять водород и рассматриваются в литературе в качестве потенциальной среды для аккумуляции водорода в связанном виде [3-5]. При принципиальном различии в механизме взаимодействия с водородом - хемосорбция с образованием соединений гидридного типа, супрамолекулярное взаимодействие по типу гость-хозяин, физическая адсорбция - для данных материалов при определенном их составе и в определенном диапазоне температур и давлений известны факты гистерезисного поведения, рассмотренные в литературном обзоре (Глава 2). В нижеследующих разделах главы 4 будет дополнительно приведены данные о водородаккумулирующих свойствах соответствующей группы объектов, их структуре и существенных для обсуждения результатов особенностях процессов сорбции.

4.1. Металлогидридные системы

4.1.1. Общая характеристика гидридообразующих интерметаллических соединений

Металлогидридные материалы по ряду параметров относятся к числу наиболее перспективных для использования в системах хранения и транспортировки водорода. Благодаря сочетанию атомизированной формы H и плотнейшей упаковки металлических атомов в гидридах при условиях, близких к нормальным, в гидридах реализуется рекордно высокая объемная плотность водорода, во многих случаях превосходящая соответствующие параметры жидкого H₂. К настоящему времени гидриды металлов и интерметаллических соединений нашли реальное практическое применение в качестве анодного компонента электрических Ni-MH аккумуляторов, фактически заменив традиционные никель-кадмиевые, водородных геттеров в электронной промышленности, при разделении изотопов H₂-D₂-T₂, в производстве высокоэффективных магнитов типа Nd₂Fe₁₄B [4].

Традиционно водородаккумулирующие свойства металлогидридных систем представляют в виде *p*-C-T диаграмм, представляющих собой зависимость равновесного давления от содержания водорода при постоянной температуре. В отличие от идеального термодинамического описания реакции гидридообразования, в котором равновесие в области фазового перехода является неинвариантным, реальные системы характеризуются в большей или меньшей степени выраженными наклоном плато и гистерезисом процессов абсорбции и десорбции водорода (рис. 19).

Кроме гистерезиса и наклона плато на изотермах к практически значимым особенностям металлогидридных материалов относят:

- условия активации - процесса первого гидрирования, обеспечивающего достижение максимальной сорбционной емкости;
- склонность к пассивации, т.е. устойчивость к воздействию содержащихся в водороде примесей;
- стабильность при проведении многократных циклов абсорбции-десорбции водорода [136].

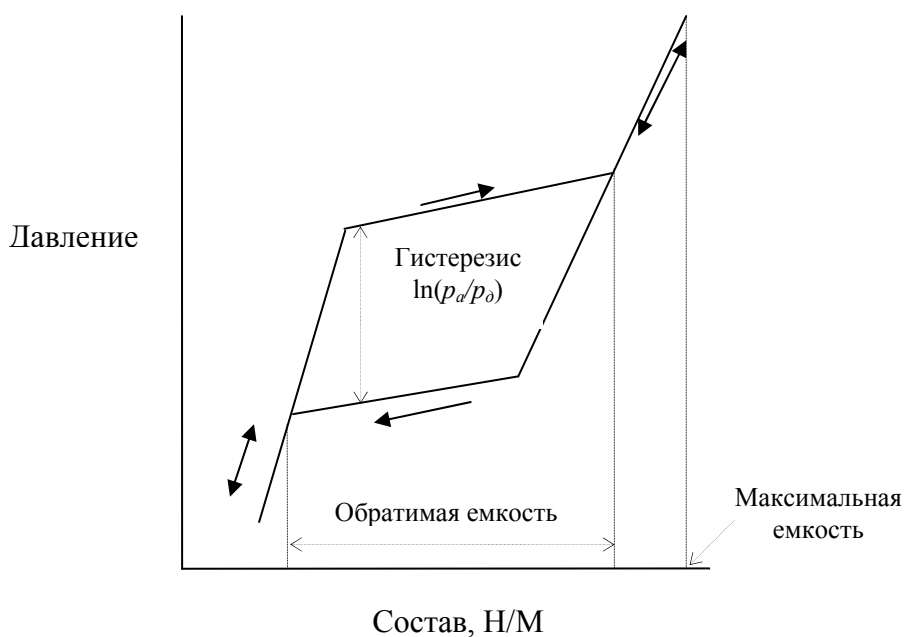


Рисунок 19. Схематичное представление изотермической диаграммы давление-состав в реальных металлгидридных системах.

Из всего многообразия гидридообразующих металлов и ИМС можно выделить несколько групп, обладающих способностью обратимо взаимодействовать с водородом при температурах, близких к комнатной, и, соответственно, наиболее востребованных в прикладном плане.

1. Интерметаллические соединения общего состава AB_5 , кристаллизующиеся в структурном типе $CaCu_5$, пространственная группа $P6/mmm$. Этот класс соединений характеризуется исключительным многообразием благодаря возможности полного или частичного замещения компонентов А и В с сохранением однофазности. В качестве элемента А обычно выступают редкоземельные металлы, основным элементом В является никель, а его заместителями металлы из ряда Co, Al, Mn, Fe, Cu, Sn, Si, Ti и др. В широкомасштабном промышленном производстве, например, для Ni-MH аккумуляторов вместо чистых РЗЭ обычно используется мишметалл - коммерческая смесь Ce, La, Pr, Nd и Fe, более дешевая, чем индивидуальные компоненты.

Обратимая водородорбционная емкость сплавов AB_5 составляет около 1,3 масс.%, они достаточно легко активируются, и хотя первое гидрирование протекает при давлениях существенно более высоких, чем последующие, оно, как правило, не требует дополнительной обработки. При взаимодействии с водородом соединения AB_5 быстро диспергируются, и образующийся порошок обладает высокой пирофорностью при извлечении на воздух. Материалы этой группы устойчивы к воздействию небольших

примесей кислорода и влаги в водороде, а воздействие более активных поверхностно отравляющих веществ (СО, сернистые соединения) легко устраняется умеренным нагревом до 370-400 К. Такое поведение обусловлено тем, что при высоком содержании РЗЭ и никеля на металлических частицах не происходит формирования защитного оксидного слоя, препятствующего проникновению водорода.

Соединения АВ₅ сохраняют свои водородаккумулирующие свойства при многократном циклическом гидрировании-дегидрировании, однако повышение температуры может приводить к их необратимому диспропорционированию (гидрогенолизу) [135]. Величина гистерезиса в системах АВ₅-Н₂ в значительной степени зависит от состава и в большинстве случаев уменьшается с увеличением температуры [132, 133].

2. Соединения АВ₂-типа образуются металлами IV группы (Ti, Zr, Hf) и V, Cr, Mn, Fe в В позициях. Как и в случае АВ₅, для этих ИМС возможно введение широкого круга заместителей. Отсутствие дорогостоящих редкоземельных металлов делает АВ₂ сплавы коммерчески более привлекательными, особенно при использовании в качестве основного компонента титана, а не циркония. Принципиальным с этой точки зрения является уменьшение количества ванадия, или использование вместо него более доступного феррованадия. Характерными структурами для АВ₂ являются гексагональная типа MgZn₂ (пр. группа *P63/mmc*) и кубическая типа MgCu₂ (пр. группа *Fd-3m*), относящиеся к группе фаз Лавеса.

При заметно большем, чем у АВ₅, максимальном содержании водорода в гидридных фазах обратимая сорбционная емкость этих соединений находится практически на том же уровне - 1,3-1,5 масс.%. Это связано с заметным наклоном плато, уширенной областью α-раствора и, как следствие, невозможностью полностью выделить абсорбированный водород в приемлемо узком интервале температур и давлений.

Сплавы АВ₂, в первую очередь, титансодержащие, значительно сложнее поддаются активации и более восприимчивы к воздействию примесей в водороде из-за образования барьерной оксидной пленки. При этом они менее склонны к гидрогенолизу даже при высоких температурах. Гистерезис в системах АВ₂-Н₂ в большинстве случаев меньше, что может быть обусловлено меньшими объемными эффектами, сопровождающими реакцию гидридообразования. Однако зависимость этого параметра от состава исходного соединения еще более выражена, и амплитуда гистерезиса может достигать рекордно высоких значений, как, например, для рассматриваемого ниже TiMn₂ (раздел 4.1.3.).

3. Интерметаллические соединения типа АВ, основными представителями которого являются TiFe и его замещенные производные, кристаллизуются в структурном типе CsCl (пр. группа *Pm-3m*). Эти материалы среди рассматриваемых имеют минимальную стоимость и водородсорбционную емкость, достигающую 1,9 масс.%. Проблема, однако, состоит в том, что максимальное содержание водорода реализуется в ходе двух последовательных стадий с образованием гидридных фаз TiFeH_{~1} и TiFeH_{~2}, причем вторая при введении некоторых заместителей (например, никеля) смещается в область неприемлемо высоких для практического использования давлений. К аналогичному эффекту приводит даже незначительное отклонение от стехиометрии, что усложняет приготовление подобных сплавов с использованием традиционных металлургических технологий [136].

Характерная для титана способность формировать на поверхности плотный оксидный слой обуславливает исключительно сложную активацию сплавов АВ и сильно выраженную склонность к пассивации. По той же причине материалы этой группы заметно менее пирофорны по сравнению с вышерассмотренными.

Соединения на основе TiFe не подвержены гидрогенолизу, но в процессе многократного гидрирования-дегидрирования наблюдается постепенное подавление образования дигидридной фазы, и, как следствие, уменьшение сорбционной емкости [161]. Этот эффект более подробно рассмотрен в литературном обзоре, раздел 2.3.1.2. Гистерезис в процессе абсорбции-десорбции водорода для систем АВ-Н₂ весьма выражен и, как и для остальных металлогидридных материалов, сильно зависит от присутствия легирующих компонентов.

Водородаккумулирующие материалы на основе гидридообразующих металлов не ограничиваются отмеченными в данном разделе тремя основными классами. Активные исследования ведутся в отношении твердых металлических растворов, например, в системе Ti-V-Fe, магния и его сплавов, широкого круга комплексных гидридов. В то же время, именно интерметаллические соединения АВ₅, АВ₂ и АВ, относящиеся к классу так называемых низкотемпературных металлогидридных материалов, выбраны в качестве объектов данного исследования как наиболее значимые в прикладном отношении. Для них проблема, связанная с гистерезисом и неравновесными состояниями при взаимодействии с водородом, стоит особенно остро и требует разработки подходов к комплексной оценке этих явлений и возможности их целенаправленного регулирования.

4.1.2. Системы $Ce_{1-x}La_xNi_{5-y}M_y-H_2$ ($M=Cu, Co, Al, Sn$)

Принципиально важной особенностью гидридообразующих интерметаллических соединений, в частности AB_5 , является изменчивость в широких пределах термодинамических параметров процессов абсорбции и десорбции водорода в зависимости от химической природы и содержания компонентов заместителей [271, 272]. С этой точки зрения отдельную группу представляют собой церийсодержащие сплавы. Во-первых, для них характерно повышенное давление диссоциации гидридных фаз, что существенно для целого ряда приложений, в частности, металлгидридных термосорбционных компрессоров и гибридных систем хранения водорода высокого давления. Во-вторых, церий является основным компонентом мишметалла. И, наконец, присутствие церия в соединениях AB_5 вызывает резкое увеличение гистерезиса при абсорбции-десорбции водорода [271, 273].

В рамках настоящего исследования был проведен детальный анализ поведения в атмосфере водорода бинарного ИМС $CeNi_5$ и многокомпонентных соединений с высоким содержанием церия. На рисунке 34 представлены изотермы абсорбции и десорбции в системе $CeNi_5-H_2$ для первого и второго цикла, а в таблице 8 - рассчитанные термодинамические характеристики этих реакций. Обращает на себя внимание резкое уменьшение давления на плато абсорбции (с 700 до 250 бар) и увеличение давления десорбции (с 42 до 72 бар). Аналогичная тенденция характерна, хотя и в различной степени, для всех изученных сплавов $Ce_{1-x}La_xNi_{5-y}M_y$.

Качественные изменения в механизме взаимодействия интерметаллических соединений с водородом при переходе от первого цикла к последующим фиксируются и методом прямых калориметрических измерений, что схематично представлено на рисунке 35 на примере системы $LaNi_5-H_2$. Поглощение первой порции водорода в области α твердого раствора для активированного соединения (2-й и последующие циклы) начинается без индукционного эффекта. Максимальное тепловыделение наблюдается в первые 10-15 мин, время протекания реакции (время, необходимое для возвращения экспериментальной кривой на нулевую линию) составляет 40-60 мин.

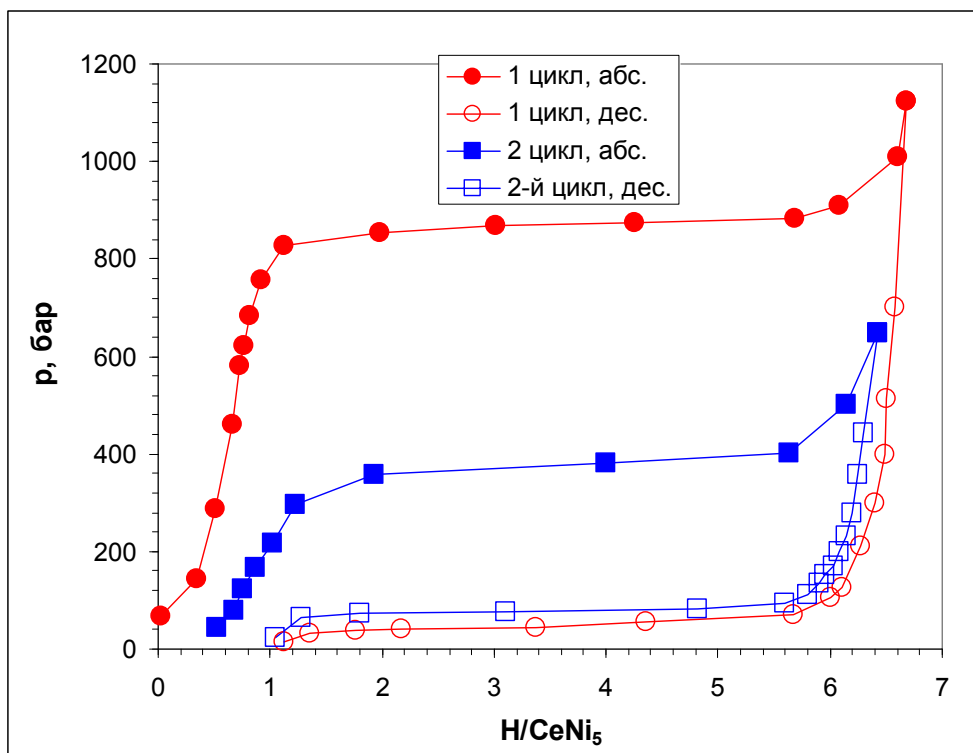


Рис. 34. Изотермы «давление-состав» в системе $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ для первого и второго циклов при температуре 295 К.

Таблица 8. Термодинамические параметры первого и третьего циклов абсорбции-десорбции в системах $\text{Ce}_{5-x}\text{La}_x\text{Ni}_{5-y}\text{M}_y\text{-H}_2$ при температуре 295 К.

Состав ИМС	$(p_{\text{абс}})_1/(p_{\text{абс}})_3$	$(p_{\text{дес}})_3/(p_{\text{дес}})_1$	$(-\Delta H_{\text{абс}})$, кДж/моль H_2		$*F_{\text{гист}}$, кДж/моль H_2	
			1	3	1	3
LaNi_5	2,8	1,1	19,0	33,7	2,3	0,5
CeNi_5	2,8	1,7	14,6	17,0	3,9	1,7
CeNi_4Co	1,7	1,2	-	19,0	1,8	0,9
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_5$	2,8	1,7	-	18,9	3,3	1,4
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,7}\text{Cu}_{0,3}$	2,8	1,3	-	21,0	2,9	1,3
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$	2,7	1,2	-	20,5	2,5	1,1

* $F_{\text{гист}}=1/2RT\ln(f_{\text{абс}}/f_{\text{дес}})$, где f - летучесть водорода, отвечающая давлению на соответствующем плато.

При первичной абсорбции водорода в области α -раствора (неактивированное соединение) поглощение первой порции водорода протекает с заметным индукционным периодом (от 15 до 30 мин), интенсивность пика меньше, а ширина существенно больше: время протекания реакции возрастает до 15-16 часов.

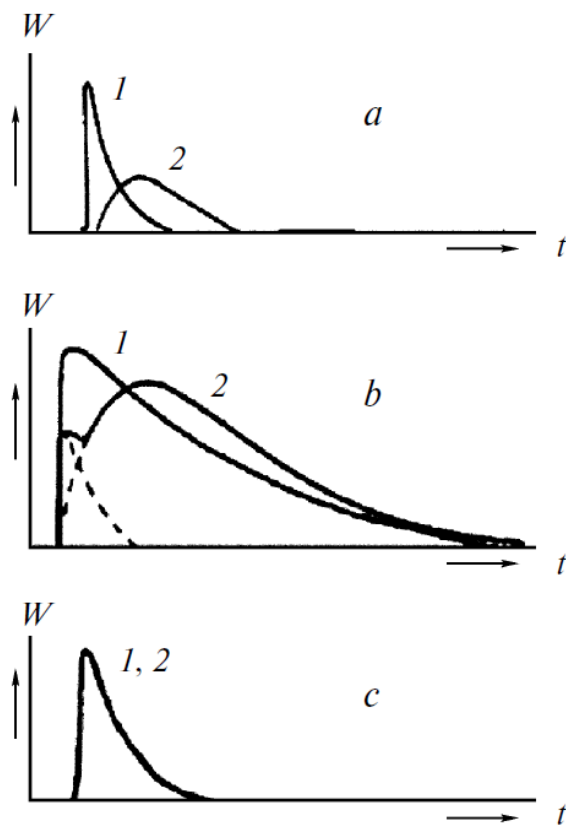


Рисунок 35. Кривые тепловыделения для активированного (1) и неактивированного (2) ИМС: а - область α -твердого раствора, б - область фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода, с - раствор водорода в β -гидриде.

В двухфазной области на кривых тепловыделения неактивированного ИМС для первого цикла зарегистрировано явно выраженное расщепление максимума, что может быть связано со значительной заторможенностью процесса зародышеобразования β -гидрида. После завершения фазового перехода при растворении водорода в β -гидриде заметных различий в динамике взаимодействия на первом и последующих циклах не наблюдается.

Специфика первого цикла гидрирования обсуждалась в разделе 2.3.1.1. литературного обзора и, по мнению большинства авторов, обусловлена субструктурными изменениями в металлической матрице. Для выявления этой взаимосвязи было изучено

влияние на процесс гидридообразования в системе $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ двух основных методов модификации: высокотемпературного отжига и механической обработки в планетарной шаровой мельнице.

Выдержка литого ИМС в течение 240 часов при температуре 1223 К вызывает повышение давления гидридообразования до 870 бар (что в термодинамических терминах с учетом неидеальности водорода при высоких давлениях соответствует увеличению химического потенциала практически в полтора раза), при этом уже к третьему циклу различия, связанные с предысторией материала, полностью нивелируются (рис. 36).

Механоактивационная обработка приводит к обратному эффекту. Уже с первого цикла давление на плато абсорбции и десорбции приобретает стационарные значения, сохраняющиеся неизменными при последующем циклическом взаимодействии с водородом.

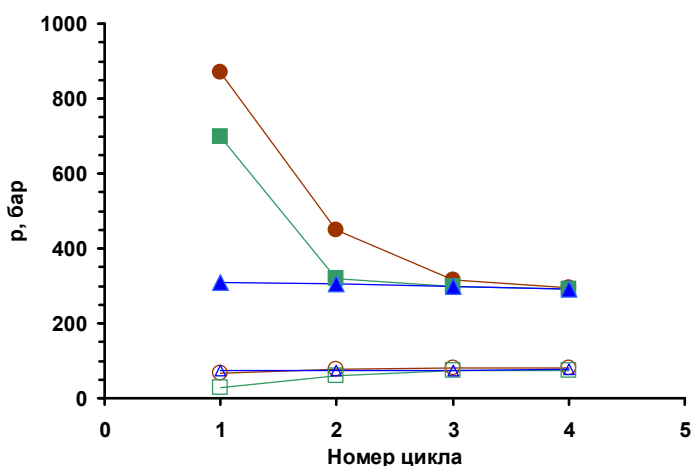


Рисунок 36. Зависимость давления на плато абсорбции (закрашенные символы) и десорбции (пустые символы) для литого (квадраты), отожженного (круги) и механообработанного (треугольник) CeNi_5 .

Объяснение выявленной закономерности было получено при проведении профильного анализа рентгенограмм образцов до и после первого гидрирования. Исходные литое, отожженное и механоактивированное состояния при идентичности параметров элементарной ячейки заметно отличаются размером областей когерентного рассеяния (ОКР) и величиной остаточных микронапряжений. Отжиг приводит к практически полному устранению дефектов кристаллической структуры и увеличению ОКР с 80 до более чем 200 нм. Механическая обработка, напротив, уменьшает размер ОКР

и резко повышает концентрацию микронапряжений (таблица 9). В последнем случае фактически достигается уровень дефектности кристаллической структуры, наблюдаемый для образца после первого цикла гидрирования.

Таблица 9. Структурные параметры фаз в системе CeNi₅-H₂

Фаза	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	ОКР, нм	ε, %
CeNi ₅ литой	0,4890(6)	0,4005(7)	800	0,03
CeNi ₅ отожженный	0,4888(4)	0,4002(6)	>2000	0
CeNi ₅ механоактивированный	0,4891(10)	0,4006(10)	110	0,38
CeNi ₅ литой после 1 цикла	0,4885(7)	0,3999(10)	400	0,4
α-CeNi ₅ H _{~1}	0,4895(6)*	0,4019(10)*	-	-
β- CeNi ₅ H _{~6}	0,5368(6)*	0,4235(12)*	-	-

* данные соответствуют двухфазной области сосуществования фаз α и β

Учитывая тот факт, что именно на первом цикле гидрирования происходит интенсивное измельчение металлической фазы, требующее, очевидно, определенных энергетических затрат, принципиальным является вопрос о влиянии дисперсности в исходном состоянии на термодинамические параметры взаимодействия с водородом. Для выявления роли размерного фактора выполнена серия параллельных экспериментов на порошках CeNi₅ различного фракционного состава (>200 мкм, 50-200 мкм и <50 мкм), для которых в идентичных условиях построены изотермы абсорбции и десорбции первого цикла. Результаты оказались полностью идентичны для всех фракций, никаких видимых отличий не выявлено (рис. 37).

Данные о влиянии состава сплавов и температуры на величину гистерезиса в системах Ce_{5-x}La_xNi_{5-y}M_y-H₂ обобщены в таблице 10. В таблице приведены также расчетные данные фактора компрессии *p_{комп}* - технологически важного параметра, представляющего собой отношение давления абсорбции при температуре 295 К к давлению десорбции при 333 К. Для всех изученных материалов с ростом температуры величина гистерезиса несколько уменьшается. Эффект от введения легирующих компонентов требует дополнительного комментария.

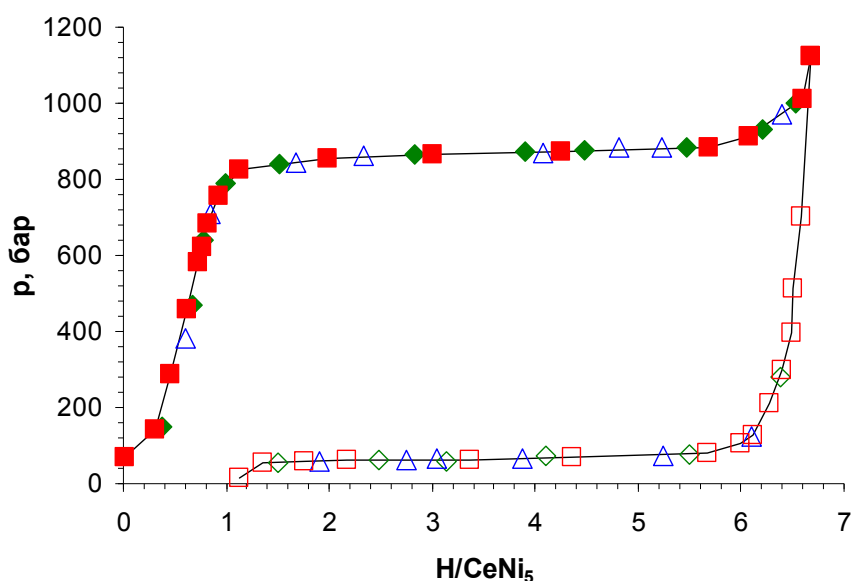


Рисунок 37. Изотермы давление-состав в системе $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$, первый цикл, 295 К. Фракция >200 мкм (квадраты), 50-200 мкм (треугольник), <50 мкм (ромбы).

Таблица 10. Значения фактора гистерезиса в системах $\text{Ce}_{5-x}\text{La}_x\text{Ni}_{5-y}\text{M}_y\text{-H}_2$.

Состав	$F_{гист}$, кДж/моль H_2		$p_{ком}$
	295 К	333 К	$p_a(295)/p_0(333)$
CeNi_5	1,7	1,5	0,82
CeNi_4Co_1	0,9	0,7	1,27
$\text{CeNi}_4\text{Co}_{1,5}$	0,5	0,4	1,70
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_5$	1,4	1,4	0,96
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$	1,6	1,3	1,05
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,7}\text{Cu}_{0,3}$	1,3	1,1	1,10
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$	1,1	1,0	1,17
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,0}\text{Co}_{1,0}$	0,8	0,7	1,77
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{3,5}\text{Co}_{1,5}$	0,3	0,2	2,58
$\text{Ce}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$	1,2	1,1	1,28
$\text{Ce}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,3}\text{Sn}_{0,2}$	0,6	0,6	2,13

Во всех случаях частичное замещение церия на лантан приводит к уменьшению гистерезиса, тем более выраженному, чем выше концентрация лантана. Это однозначно

подтверждает тот факт, что именно присутствие церия в интерметаллическом соединении является основным источником аномально большого гистерезиса [273]. Из числа заместителей никеля наиболее эффективным является олово, что отмечалось в литературе и для сплавов с мишметаллом [123], однако в этом случае изотермы (особенно абсорбции) имеют сильный наклон, затрудняющий точную фиксацию плато (рис. 38). Интересно, что алюминий - единственный из компонентов, введение которого увеличивает гистерезис при комнатной температуре. При этом и Sn, и Al резко снижают давление диссоциации гидридных фаз, что делает такие композиции малоприспособными для использования в тех случаях, когда высокое рабочее давление является ключевым фактором.

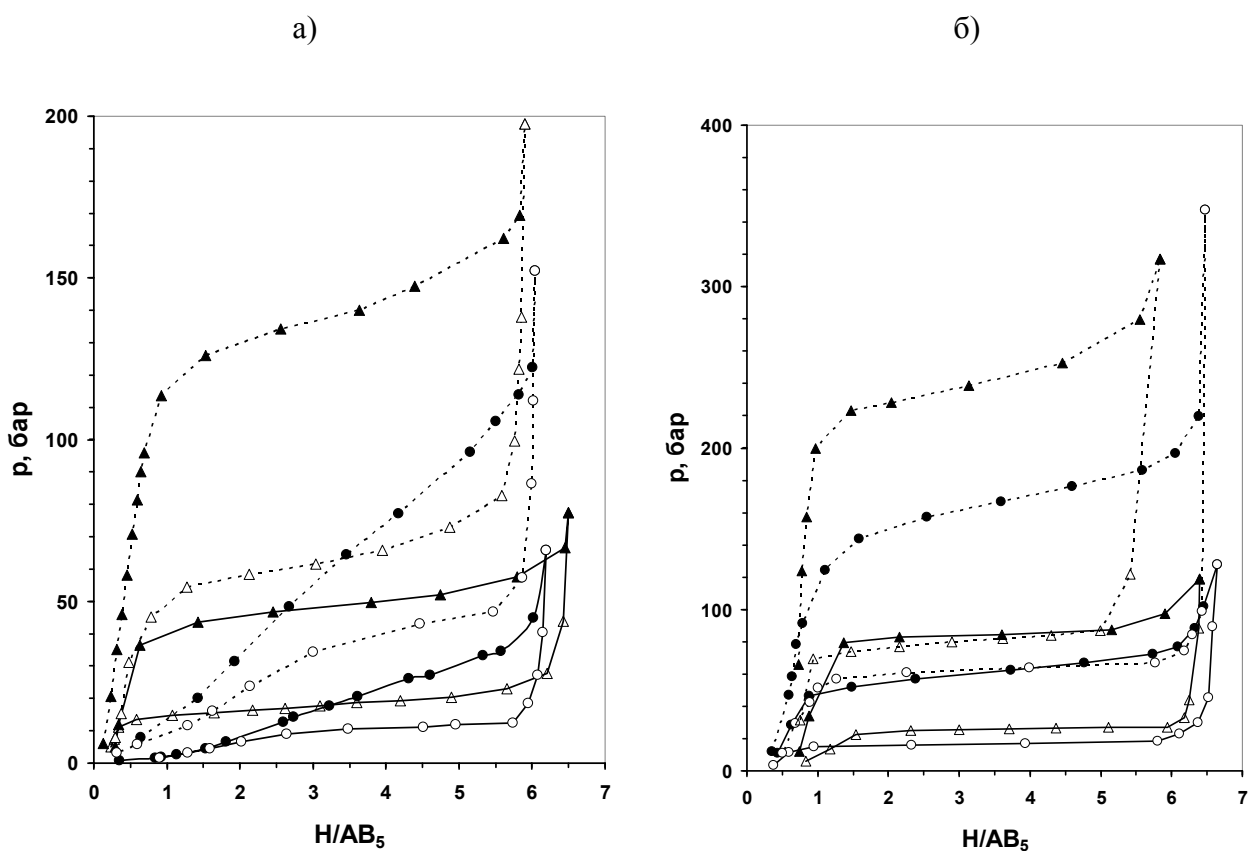


Рисунок 38. Изотермы абсорбции (закрашенные символы) и десорбции (пустые символы) в системах $\text{Ce}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,3}\text{Sn}_{0,2}\text{-H}_2$ (а) и $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{4,9}\text{Al}_{0,1}\text{-H}_2$ (б). Для сравнения приведены данные для базовых составов $\text{Ce}_{0,7}\text{La}_{0,3}\text{Ni}_{4,5}\text{Co}_{0,5}$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_5$ (треугольники). Сплошные линии - 295 К, пунктирные - 333 К.

Особого внимания заслуживают богатые церием сплавы, содержащие кобальт. Обеспечивая существенное уменьшение гистерезиса и высокие показатели по критерию сжимаемости, этот заместитель никеля в отличие от остальных изученных металлов не вызывает снижения давления диссоциации. Это согласуется с известной корреляцией в ряду: атомный радиус металла заместителя - параметры элементарной ячейки ИМС - стабильность гидридной фазы [272, 274]. Чем больше атом металла, частично занимающего позиции никеля, тем больше размер пустот в кристаллической решетке соединения, и тем ниже давление диссоциации соответствующей гидридной фазы. Учитывая атомные радиусы использованных в многокомпонентных сплавах элементов ($r_{Ni}=0,1245$, $r_{Co}=0,1248$, $r_{Cu}=0,128$, $r_{Al}=0,143$, $r_{Sn}=0,158$ нм), выявленные закономерности представляются вполне логичными.

Еще одной существенной особенностью кобальта в соединениях типа AB_5 является образование промежуточной гидридной фазы при превышении определенной пороговой концентрации его в сплаве. Этот эффект проявляется как на изотермах "давление-состав" в виде двух участков плато, соответствующих образованию (разложению) двух гидридных фаз, так и на кривых ДСК высокого давления, где регистрируется расщепление пика термодесорбции (рисунок 39).

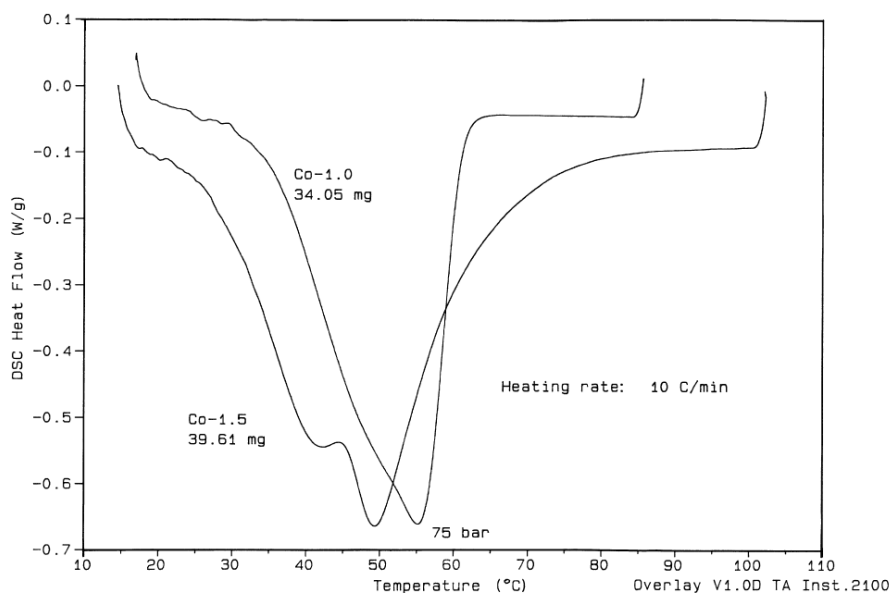


Рисунок 39. Кривые ДСК высокого давления для процесса термического разложения продуктов гидрирования в системах $Ce_{0,8}La_{0,2}Ni_4Co_1-H_2$ и $Ce_{0,8}La_{0,2}Ni_{3,5}Co_{1,5}-H_2$.

Результатом появления промежуточной фазы является резкое снижение величины дискретного объемного расширения кристаллической решетки при гидридообразовании (Таблица 11) и, как следствие, уменьшение деформационных искажений и результирующего гистерезиса.

Общая тенденция в кобальтсодержащих системах сохраняется независимо от степени замещения церия лантаном, однако, для серии соединений $CeNi_{5-x}Co_x$ были обнаружены эффекты, связанные с термической предысторией сплавов и не характерные для четырехкомпонентных ИМС.

Таблица 11. Структурные характеристики гидридов в системах $Ce_{0,8}La_{0,2}Ni_{5-x}Co_x-H_2$.

Состав, x	фаза	a, нм	c, нм	V*10 ³ , нм ³	Относительное расширение $\Delta V/V_0$, %
0	α	0,4913(3)	0,4003(3)	83,7	
	β	0,5399(4)	0,4253(4)	107,4	28,1 ($\alpha \leftrightarrow \beta$)
0,5	α	0,4904(3)	0,4002(3)	83,3	
	β	0,5366(3)	0,4228(4)	105,4	26,5 ($\alpha \leftrightarrow \beta$)
1,0	α	0,4953(2)	0,4045(3)	85,9	
	β	0,5396(4)	0,4254(3)	107,3	24,9 ($\alpha \leftrightarrow \beta$)
1,5	α	0,4919(2)	0,4013(3)	84,0	
	γ	0,5133(3)	0,4070(3)	92,7	10,4 ($\alpha \leftrightarrow \gamma$)
	β	0,5369(4)	0,4213(3)	105,9	14,2 ($\gamma \leftrightarrow \beta$)

О необычном поведении $CeNi_{3,5}Co_{1,5}$ при взаимодействии с водородом свидетельствует уже первый цикл абсорбции-десорбции. На изотерме абсорбции присутствуют два выраженных плато (рис. 40), что хорошо согласуется с известными из литературы [273, 275] и полученными в настоящей работе результатами для $Ce_{1-x}La_xNi_{3,5}Co_{1,5}$. Однако на изотерме десорбции тому же интервалу концентраций водорода неожиданно отвечает только одно плато. Такая закономерность характерна как для литого, так и для отожженного сплава, а отличие между ними при первом цикле гидрирования-дегидрирования заключается лишь в наклоне плато: отжиг сплава приводит к его заметному уменьшению благодаря, видимо, гомогенизации исходного соединения.

Принципиальное различие между отожженным и литым образцами проявляется на втором цикле. В первом случае происходит понижение равновесного давления второго плато на изотерме абсорбции, но общий вид изотерм остается постоянным (рис. 40а). В случае же литого образца резко увеличивается протяженность α -области на изотерме абсорбции, давление на плато понижается, однако, при этом исчезает его расщепление (рис. 40б). Проведение последующих циклов гидрирования-дегидрирования при постоянной (комнатной) температуре в обоих случаях не вызывает каких-либо изменений формы изотерм.

Повышение температуры кардинальным образом сказывается на виде p - C - T диаграмм: уже при 313 К расщепление плато на изотермах абсорбции полностью исчезает. Более того, воздействие гидрирования-дегидрирования в этих условиях на характер взаимодействия отожженного сплава с водородом является необратимым: последующее построение изотерм при комнатной температуре не позволяет выявить разделения на два плато. Особого внимания заслуживает тот факт, что снижение температуры до 273 и 253 К вновь приводит к расщеплению плато абсорбции как для литого, так и для отожженного сплава, хотя на изотермах десорбции по-прежнему присутствует только одно плато.

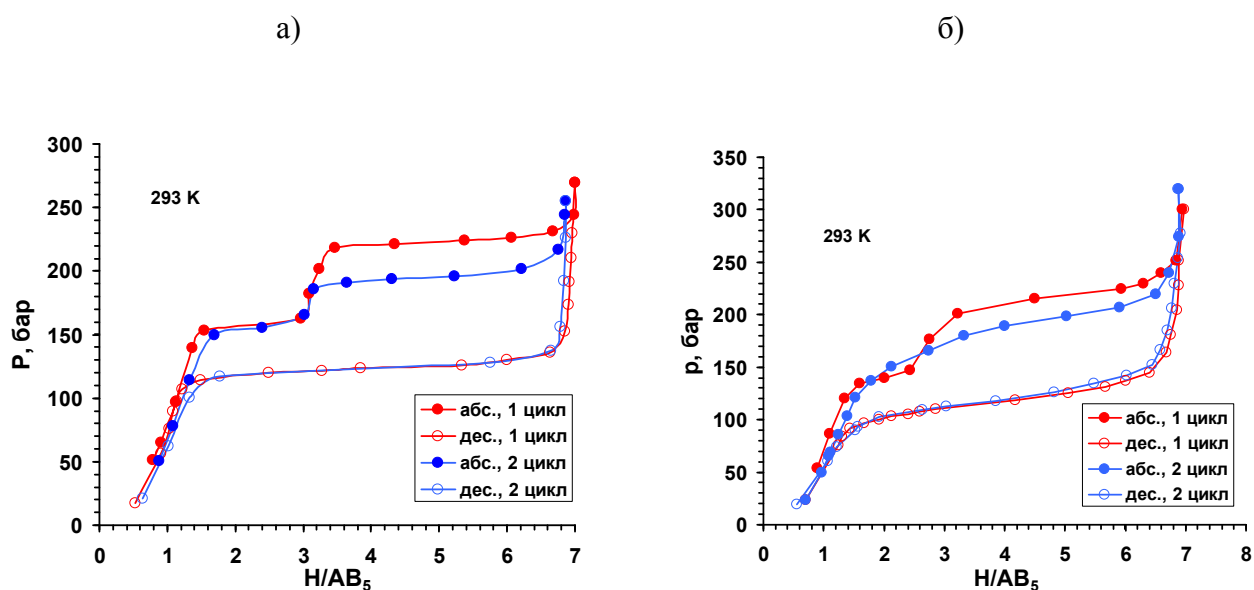


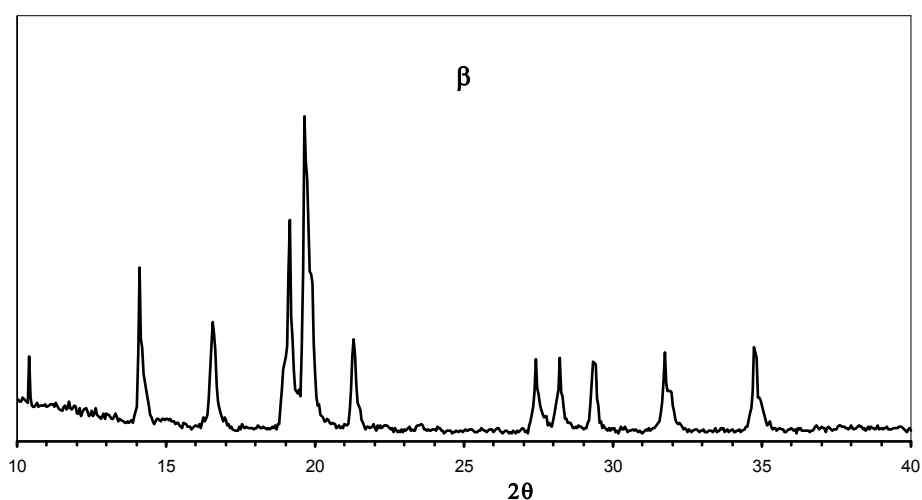
Рисунок 40. Изотермы абсорбции-десорбции первого и второго циклов для отожженного (а) и литого (б) сплавов $CeNi_{13.5}Co_{1.5}$.

Необычное поведение некоторых металлгидридных систем, выражающееся в появлении второго плато только в определенном температурном интервале и только на одной из изотерм, уже отмечалось в работах [146, 152, 157]. Данный эффект связывается с

возникновением промежуточной гидридной фазы в результате определенного характера напряженного состояния металлической матрицы, хотя единого мнения о его причинах в литературе не существует.

Для более полного описания закономерностей образования и разложения промежуточного гидрида в рассматриваемой в настоящей работе системе $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5} - \text{H}_2$ было проведено дополнительное рентгенографическое исследование продуктов гидрирования с различным содержанием водорода. По данным РФА (таблица 12, рис. 41а) на дифракционных кривых, отвечающих образцу с максимальной степенью насыщения водородом, присутствует только одна гидридная фаза β ($\Delta V/V_0 = 27,7\%$).

а)



б)

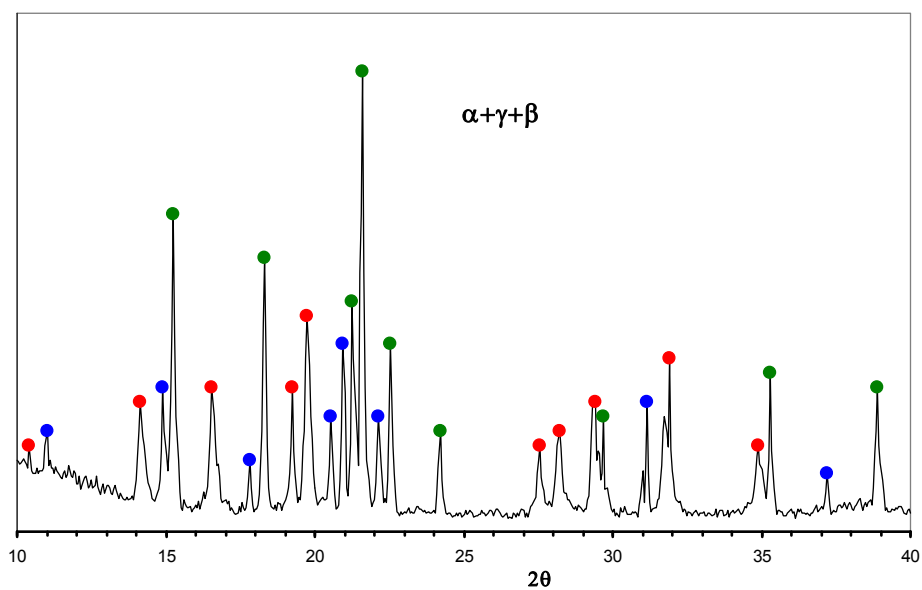


Рисунок 41. Дифрактограммы гидридов в системе $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}-\text{H}_2$: а - с максимальным содержанием водорода, б - на промежуточной стадии разложения. Красные символы - β -фаза, синие - γ -фаза, зеленые - α -фаза.

Таблица 12. Структурные характеристики гидридных фаз, образующихся в системе $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5} - \text{H}_2$.

Фаза	a , нм	c , нм	$V \cdot 10^3$, нм ³	$\Delta V/V$, %
α	0,4903(2)	0,4029(3)	83,87(7)	1,0 (ИМС $\leftrightarrow\alpha$)
γ	0,5063(4)	0,4080(4)	90,57(8)	8,0 ($\alpha\leftrightarrow\gamma$)
β	0,5387(2)	0,4225(2)	106,21(9)	17,3 ($\gamma\leftrightarrow\beta$)

На начальной стадии выделения водорода на дифрактограммах наряду с остающимися рефлексами β -фазы одновременно возникают линии, соответствующие как α -твердому раствору ($\Delta V/V_0 = 1,0\%$), так и промежуточной гидридной фазе γ ($\Delta V/V_0 = 8,9\%$) (рис. 41б). По мере разложения гидрида интенсивность линий β -фазы уменьшается, линий α -фазы - увеличивается, а количество γ -фазы остается неизменным. При этом все три фазы присутствуют в образце вплоть до полного исчезновения фазы β , и лишь затем завершается переход $\gamma \rightarrow \alpha$.

Уникальный характер изменения фазовых состояний был обнаружен при взаимодействии водорода с соединением $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$. В интервале концентраций водорода от 0,9 до 2,9 атомов Н на формульную единицу наблюдается типичное для кобальтсодержащих соединений AB_5 плато. Эта область фазовой диаграммы характеризуется незначительным гистерезисом ($F_{\text{гист}} = 0,4$ кДж/моль H_2) и остается практически неизменной, начиная с первого цикла. В соответствии с данными РФА составу $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{H}_{-3}$ отвечает индивидуальная гидридная фаза γ , сохраняющая тип структуры исходного ИМС с увеличением объема элементарной ячейки на 6,8%.

Однако в ходе первого цикла гидрирования в области давлений выше 280 бар после достижения локального максимума поглощения начинается самопроизвольное выделение водорода, что проявляется в повышении давления в системе (Рисунок 42). Такая колебательная динамика реакции повторяется для каждой последовательно вводимой порции водорода вплоть до давления 460 бар, затем абсорбция протекает в обычном режиме (Рисунок 43). Необходимо отметить, что этот уникальный феномен воспроизводится только при первом цикле гидрировании неактивированного сплава. Ни при десорбции водорода, ни в последующих циклах ничего подобного не наблюдается.

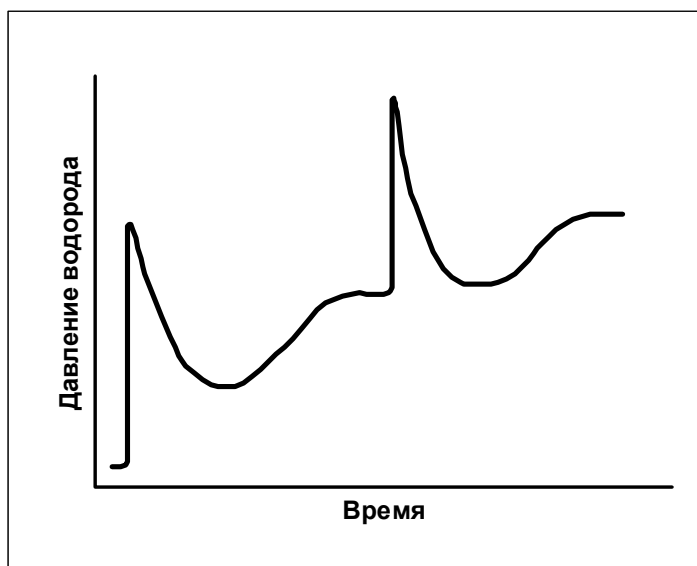


Рисунок 42. Динамика изменения давления при гидрировании $\text{CeNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ в области давлений 280-460 бар.

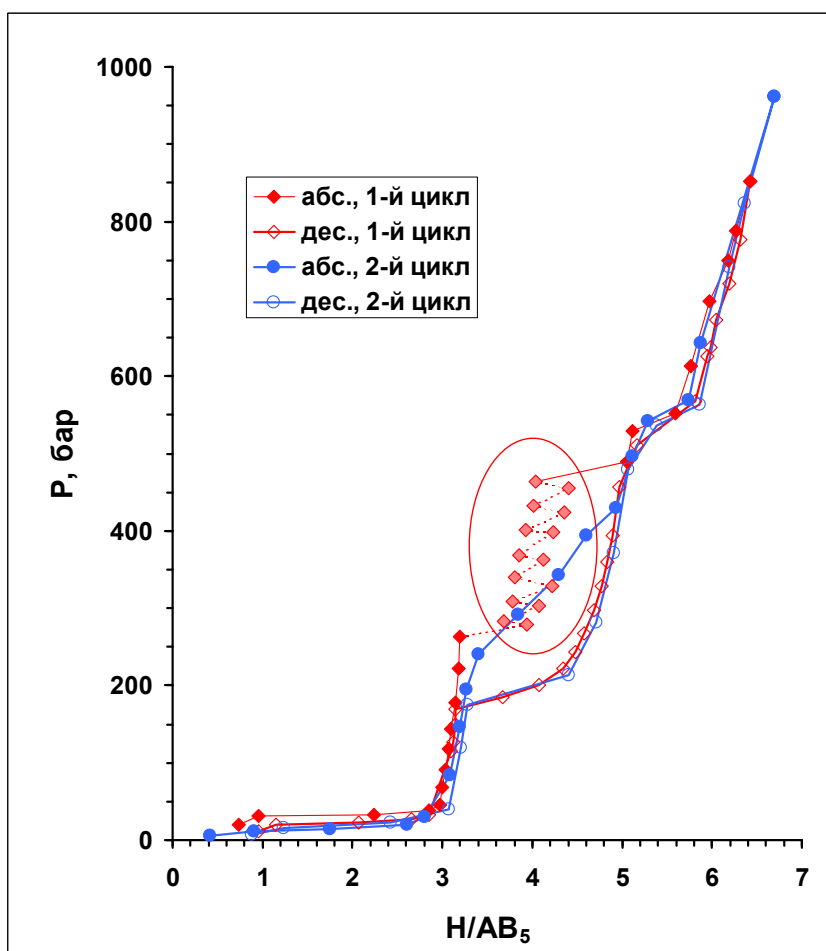


Рисунок 43. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системе $\text{CeNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{-H}_2$, $T=293\text{ K}$; первый и второй циклы.

Ex situ рентгенофазовый анализ продуктов гидрирования не позволяет сделать окончательное заключение о последовательности протекающих в системе превращений. В образце, закаленном из области составов, отвечающей обнаруженным колебательным процессам, регистрируется одновременно до трех гидридных фаз (Таблица 13), причем их количественное соотношение является достаточно случайным и не воспроизводится для одних и тех же концентраций водорода в серии аналогичных экспериментов. Обращают на себя внимание структурные параметры фазы γ' . Занимая по величине объемного расширения промежуточное положение между фазами γ и β , фаза γ' характеризуется сильно выраженной анизотропией деформации по осям a и c , что обычно не свойственно гидридным фазам RT_5H_x .

Таблица 13. Структурные характеристики гидридных фаз, образующихся в системе $CeNi_{2,5}Co_{2,5} - H_2$.

Фаза	a , нм	$\Delta a/a_0$, %	c , нм	$\Delta c/c_0$, %	c/a	$V \cdot 10^3$, нм ³	$\Delta V/V_0$, %
ИМС	0,4921(1)	-	0,4010(2)	-	0,815	83,98(5)	-
α	0,4950(1)	0,6	0,4021(2)	0,3	0,812	85,32(5)	1,6
γ	0,5042(2)	2,5	0,4074(2)	1,6	0,808	89,68(6)	6,8
γ'	0,5237(5)	6,4	0,4049(5)	1,0	0,773	96,21(8)	14,6
β	0,5377(6)	9,3	0,4161(2)	3,8	0,774	104,19(9)	24,1

4.1.3. Системы $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}M_y$ ($M=Cr, Fe, Co, V$)

Для соединения $TiMn_2$ в данной работе впервые были измерены изотермы абсорбции и десорбции водорода, до этого полагалось, что при соотношении $Mn/Ti > 1,5$ такие бинарные сплавы являются негидридообразующими [276]. Было установлено, что вплоть до давлений 700-800 бар наблюдается лишь незначительная растворимость водорода в стехиометрическом ИМС - до 0,3 $H/TiMn_2$ (рисунок 44).

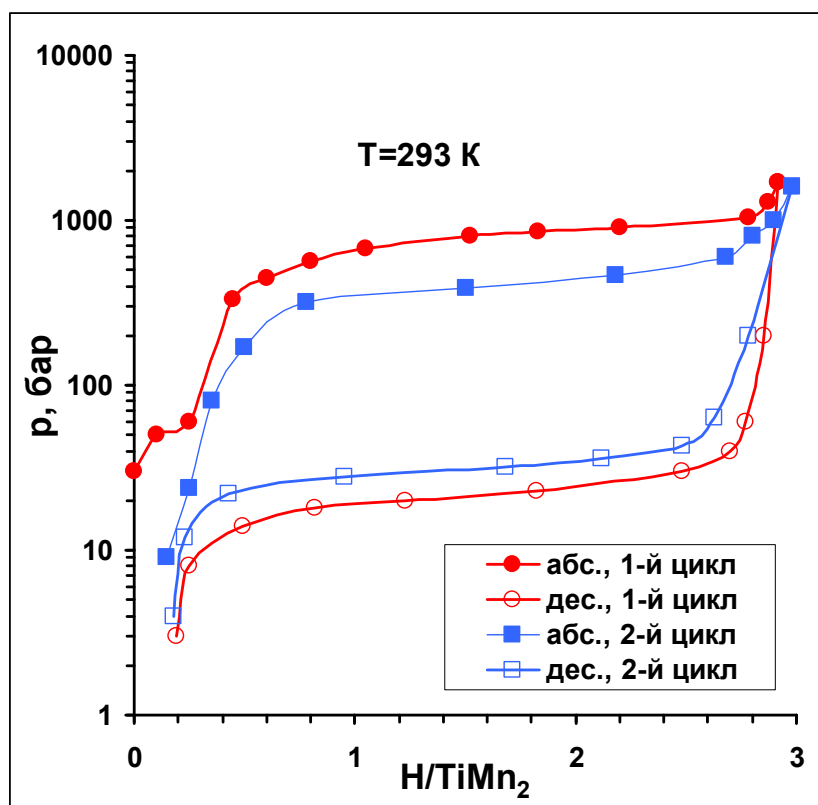


Рисунок 44. Изотермы "давление-состав" в системе $TiMn_2-H_2$ при $T=293\text{ K}$.

В процессе активации петля гистерезиса заметно сжимается, однако и после нескольких циклов абсорбции-десорбции водорода различие между давлениями, отвечающими образованию и разложению гидридной фазы, остается экстремально высоким: фактор гистерезиса превышает при комнатной температуре 3 кДж/моль H_2 , что больше, чем в какой-либо из описанных в литературе металлгидридных систем.

Возможности снижения гистерезиса при сохранении высокого давления диссоциации гидроксида в системе $Ti-Mn-H$ путем легирования анализировались в ряде публикаций, например [277, 278]. В рамках данной работы в качестве базового состава был выбран четырехкомпонентный сплав $Ti_{0,95}Zr_{0,05}Cr_{1,2}Mn_{0,8}$, а в качестве дополнительных заместителей - ванадий, железо и кобальт. В таблице 14 представлены

параметры взаимодействия с водородом изученных соединений, связанные с гистерезисным поведением и эффективностью их потенциального использования в системах высокого давления: рассчитанная степень компрессии $p_{\text{комп}}$ представляет собой отношение давления абсорбции при комнатной температуре к давлению десорбции при 333 К.

Таблица 14. Характеристики процесса циклической абсорбции-десорбции в системах $\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,8-x}\text{M}_x\text{-H}_2$.

Состав	$F_{\text{гист}}$, кДж/моль H_2		$p_{\text{комп}}$
	295 К	333 К	$p_{\text{a}(295)}/p_{\text{д}(333)}$
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,8}$	0,5	0,14	2,03
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,75}\text{V}_{0,05}$	0,2	0,12	2,35
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,7}\text{V}_{0,1}$	0,12	0,11	2,51
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,1}$	0,3	0,11	2,19
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,2}$	0,2	0,10	2,30
$\text{Ti}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{Cr}_{1,2}\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,1}$	0,5	0,13	2,02

В ряду рассмотренных заместителей наименьшее влияние оказывает железо: и амплитуда гистерезиса, и степень компрессии остаются практически неизменными по сравнению с базовым составом. Для ванадия эффект оказался наиболее выраженным, однако, его введение в состав ИМС приводит к резкому снижению давления диссоциации гидридной фазы с 6 до 2,5 бар при комнатной температуре (рис.45). Кобальт с рассматриваемых позиций занимает промежуточное положение, обеспечивая и уменьшение гистерезиса (хотя и в меньшей степени, чем ванадий), и сохранение на заданном уровне термической стабильности, т.е. положения плато на изотерме десорбции.

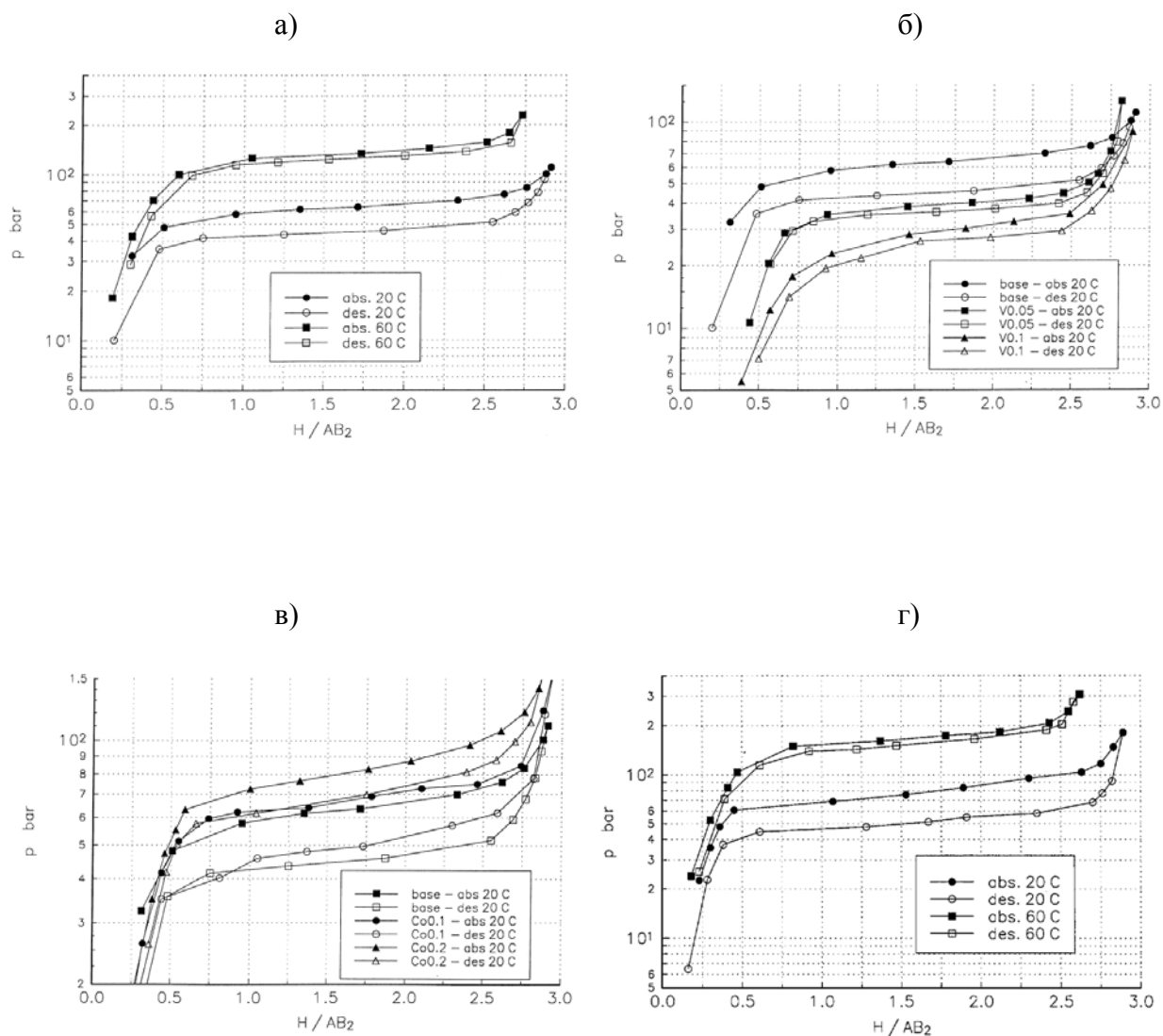


Рисунок 45. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системах $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Cr_{1.2}Mn_{0.8-x}H_2$ (а) и $Ti_{0.95}Zr_{0.05}Cr_{1.2}Mn_{0.8-x}M_xH_2$, $M=V$ (б), Co (в), Fe (г).

4.1.4. Системы $(TiFe)_{1-x}M_x$, где $M=Al, Cu, Cr, Mg, Mn, Zr$

Интерметаллическое соединение TiFe и его замещенные производные (сплавы типа АВ) относятся к числу наиболее привлекательных для практического использования гидридообразующих материалов благодаря способности обратимо взаимодействовать с водородом при температурах, близких к комнатной, сравнительно высокой сорбционной емкости (до 2 масс.%), доступности компонентов, низкой пирофорности в отличие от большинства других металлгидридных композиций [136]. При этом существенными недостатками TiFe являются сложность процесса активации, предшествующего первому гидрированию, высокая чувствительность к примесям в водороде, отравляющим металлическую поверхность и подавляющим водородсорбционную способность, и заметный гистерезис. Классический способ целенаправленного воздействия на свойства металлгидридных материалов состоит в легировании базового бинарного соединения при его плавлении. В ходе многочисленных фундаментальных и прикладных исследований систем $(TiFe)_{1-x}M_x$ накоплен большой массив экспериментальных данных, обобщенных, в частности, в [136, 279].

В рамках настоящей работы предложен альтернативный подход к модификации водородаккумулирующих материалов на основе TiFe. Суть метода, разработанного совместно с НИТУ МИСИС, состоит в применении механохимического синтеза и последующей термической обработки для приготовления бинарного и допированных тройных соединений заданного состава. В процессе синтеза формируются интерметаллические фазы в наноструктурированном (размер областей когерентного рассеяния 8-10 нм) метастабильном состоянии, что обеспечивает высокую активность при взаимодействии с водородом. В результате существенно упрощается процедура активации, и, начиная с первого цикла, системы характеризуются воспроизводимыми изотермами абсорбции-десорбции водорода.

Механолегирование кардинальным образом сказывается на величине гистерезиса. Наибольшую эффективность демонстрируют микродобавки хрома и алюминия. В последнем случае введение 5 ат.% допирующего компонента уменьшает фактор гистерезиса более чем на порядок: с 1,25 до 0,10 кДж/моль H_2 (таблица 15, рис. 46). В определенной мере это может быть связано с сокращением протяженности плато на изотермах, т.е. с уменьшением градиента концентрации водорода между фазами твердого раствора и гидрида.

Таблица 15. Структурные параметры и фактор гистерезиса при абсорбции-десорбции водорода механосплавами $(\text{TiFe})_{1-x}\text{M}_x$.

Состав	Период решетки a , нм	Размер ОКР D , нм	$F_{\text{гист.}}$, кДж/моль H_2
TiFe	0,2978	8	1,25
$(\text{TiFe})_{0,95}\text{Al}_{0,05}$	0,2980	10	0,10
$(\text{TiFe})_{0,98}\text{Cu}_{0,02}$	0,2975	9	1,03
$(\text{TiFe})_{0,96}\text{Cr}_{0,04}$	0,2976	8	0,39
$(\text{TiFe})_{0,98}\text{Mg}_{0,02}$	0,2982	10	0,58
$(\text{TiFe})_{0,94}\text{Mn}_{0,06}$	0,2977	8	1,06
$(\text{TiFe})_{0,98}\text{Zr}_{0,02}$	0,2979	8	1,25

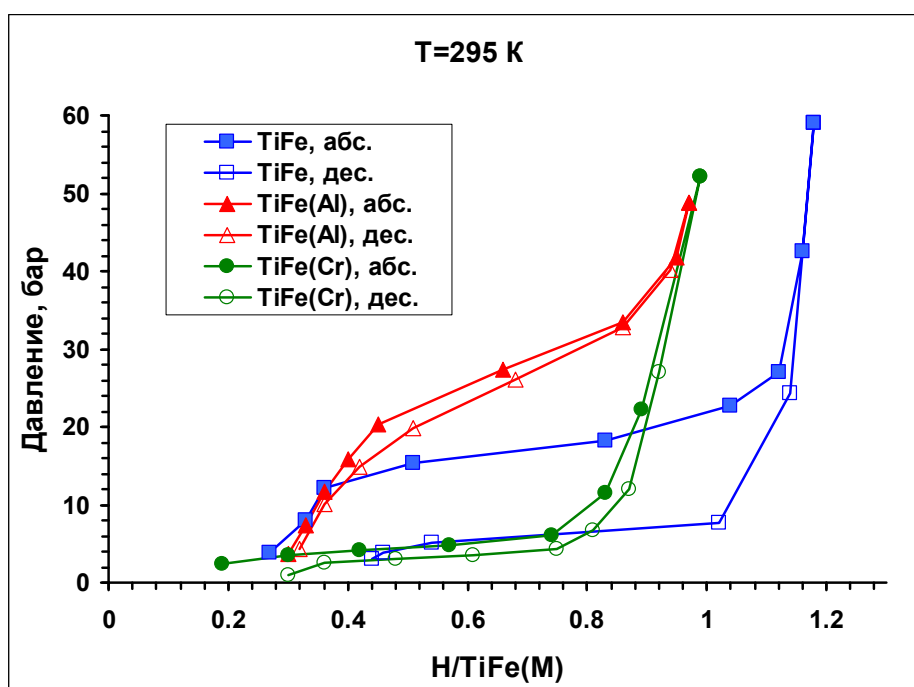


Рисунок 46. Изотермы абсорбции и десорбции водорода механосплавами TiFe, $(\text{TiFe})_{0,95}\text{Al}_{0,5}$ и $(\text{TiFe})_{0,96}\text{Cr}_{0,4}$.

4.1.5. Металлогидридные системы с неравновесными фазовыми состояниями в процессе абсорбции-десорбции водорода

В данный раздел выделены системы, неравновесные состояния в которых не описываются гистерезисом в классическом понимании этого термина, т.е. циклическое изменение внешнего параметра (в данном случае давления) не приводит к формированию замкнутой воспроизводимой петли.

Система $TiCr_{1,8}-H_2$

В литературном обзоре отмечалось необычное поведение ИМС $TiCr_{1,8}$ при взаимодействии с водородом в области низких температур. Для модификации С14 (структурный тип $MgZn_2$) было зафиксировано при давлениях около 1000 бар необратимое фазовое превращение, сопровождающееся кардинальной перестройкой кристаллической структуры и образованием фазы флюоритного типа, которая может быть описана общей формулой $(Ti,Cr)H_{5,3}$ [203].

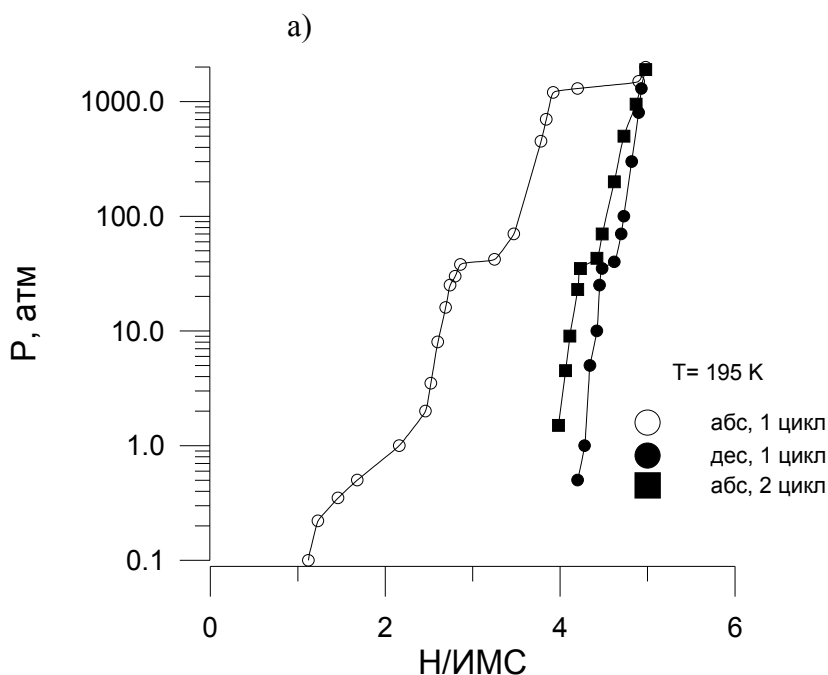
В настоящей работе объектами исследования были две структурные модификации соединения $TiCr_{1,8}$: низкотемпературная С14 и высокотемпературная С15 (структурный тип $MgCu_2$), полученная путем отжига при 1023 К в течение 240 часов. Первое гидрирование проводили при комнатной температуре и давлении водорода около 30 бар, затем образцы охлаждали до 195 К и поддерживали эту температуру в ходе всех последующих измерений. Для фиксации гидридных фаз высокого давления и их последующего *ex situ* анализа образцы закаливали под давлением водорода жидким азотом, затем пассивировали при той же температуре сернистым газом в течение 1-2 часов.

На рисунке 47 представлены измеренные для обеих модификаций изотермы "давление-состав", из которых очевидна значительная аналогия протекающих при взаимодействии с водородом процессов.

Особого внимания заслуживает участок изотерм при давлениях 1800-2000 бар (С15) и 1200-1500 бар (С14). Реакция в этих условиях крайне заторможена и равновесие устанавливается лишь после нескольких суток экспозиции. Такое изменение в поведении в области высоких давлений, не отмечавшееся нами ранее ни для одной из металлогидридных систем, указывает на кардинальное изменение механизма фазового превращения.

Рентгенофазовый анализ образцов с максимальным содержанием водорода позволил установить присутствие двух фаз. Первая имеет расширенную решетку исходного ИМС с увеличением объема элементарной ячейки на 15-17%. Основным компонентом продуктов гидрирования, идентифицированным рентгенографически, является ГЦК фаза с параметром элементарной ячейки $a=0,426-0,427$ нм, практически идентичным для обеих - С14 и С15 - исходных модификаций. Сопоставление этих данных с параметрами фаз дигидридов титана ($a=0,4407-0,4454$ нм, структурный тип CaF_2) и хрома ($a=0,3853$, структурный тип CaF_2) [14] позволяет рассматривать синтезированную ГЦК фазу как твердый раствор двух дигидридов.

При температуре синтеза (195 К) ГЦК фаза флюоритного типа не претерпевает заметных изменений в процессе снижения давления. Небольшой перегиб в области давлений 30-60 бар отвечает десорбции водорода из остаточной фазы со структурой исходного ИМС. Разложение фазы высокого давления происходит лишь около 450 К, причем в результате образуется не исходное интерметаллическое соединение, а новая фаза кубической структуры ($a=0,306$ нм), которая может быть идентифицирована как твердый раствор на основе β -титана и хрома, существующий в системе Ti-Cr при высоких, 1543-1673 К, температурах. Кинетическая стабилизация столь неравновесного в экспериментальных условиях состояния может быть обусловлена остаточным содержанием водорода в этой фазе.



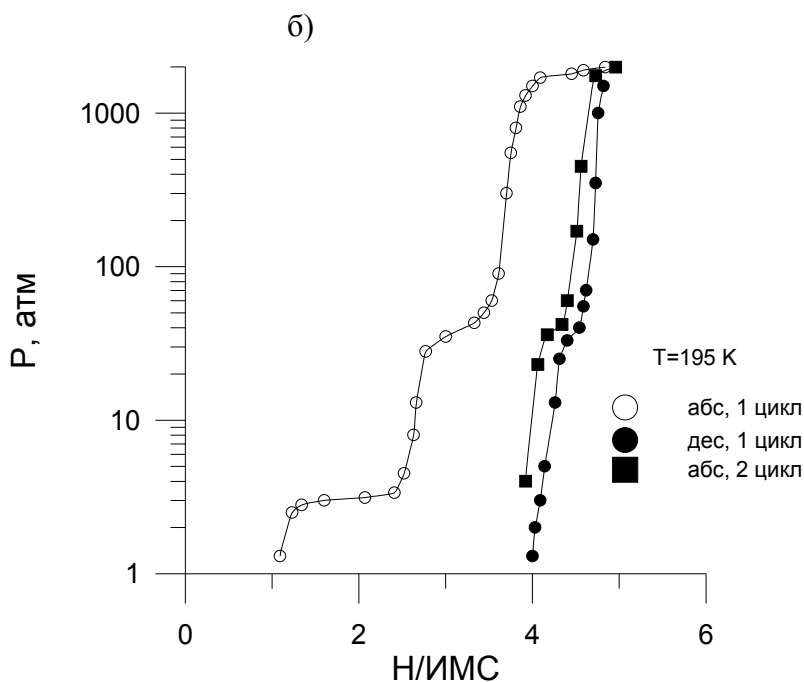


Рисунок 47. Изотермы "давление-состав" в системе $TiCr_{1,8}H_2$ для низкотемпературной гексагональной модификации C14 (а) и высокотемпературной кубической C15 (б).

Особого внимания заслуживает обнаруженный при термодесорбции "эффект памяти структуры". После полного выделения водорода (около 1200 К) восстанавливается кристаллическая структура исходного соединения, C14 или C15. По-видимому, определяющим в данном случае является незавершенность фазового перехода во флюоритную структуру и присутствие остаточного количества интерметаллической фазы (или гидрида на ее основе, сохраняющего координацию металлических атомов) на всех стадиях процесса.

Системы RT_3-H_2 ($R=Ce, Er, Gd, T=Ni, Co, Fe$)

Первоначальный синтез гидридных фаз проводили при пониженной температуре (195 К), подавая водород в систему мелкими дискретными порциями. Такая методика гидрирования обусловлена необходимостью предотвратить аморфизацию и гидрогенолиз - диспропорционирование интерметаллической матрицы под действием водорода с образованием бинарного гидрида РЗМ и никеля. Эти явления характерны для систем с повышенным содержанием редкоземельного компонента, в первую очередь, церия, при более высокой скорости реакции [280, 281]. После прекращения поглощения водорода

исследуемый образец отогрели, и последующие измерения проводили при комнатной температуре.

Построенные изотермы "давление-состав" для системы $\text{CeNi}_3\text{-H}_2$ представлены на рисунке 48. Исходной точкой представленных зависимостей является тригидридная фаза, синтезированная по вышеописанной методике.

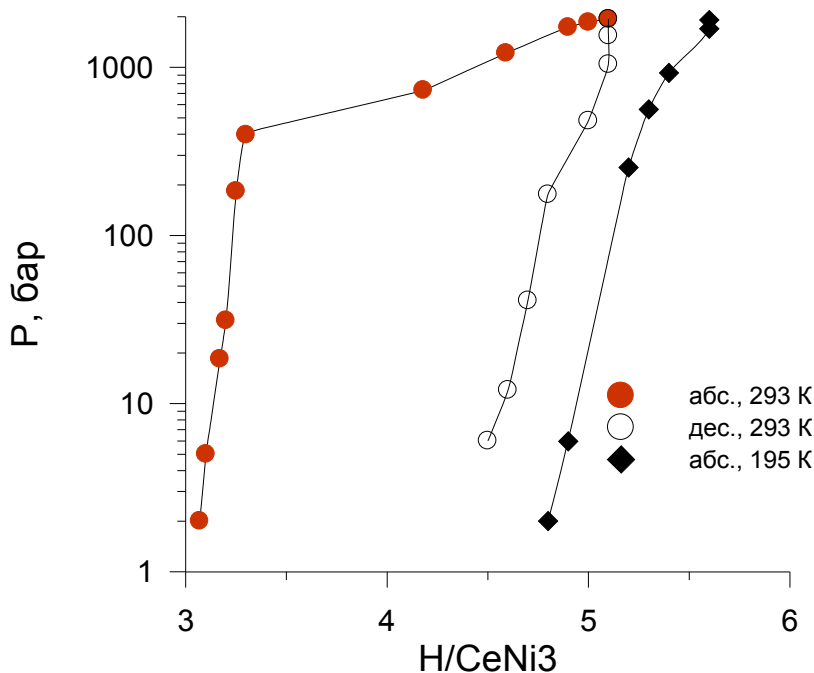


Рисунок 48. Изотермы "давление - состав" в системе $\text{CeNi}_3 - \text{H}_2$.

Вплоть до 400 бар растворимость водорода в этой фазе невелика, однако в диапазоне давлений 400-1960 бар наблюдается значительное дополнительное поглощение, и максимальное зарегистрированное содержание водорода достигает при комнатной температуре 5,1, а при 195 К - 5,6 атомов Н на формульную единицу соединения (Н/ИМС).

Наибольшего внимания заслуживает тот факт, что абсорбция водорода в области высоких давлений имеет практически необратимый характер и после снижения давления до 5 бар остаточное содержание водорода в гидридной фазе - $\text{CeNi}_3\text{H}_{4,5}$ - существенно превосходит соответствующее исходное значение.

Закалка гидридных фаз под давлением водорода с последующей пассивацией SO_2 позволила провести их рентгенофазовый анализ и зафиксировать ярко выраженный анизотропный характер искажения кристаллической решетки (таблица 16). Увеличение объема элементарной ячейки, достигающее рекордного для интерметаллических гидридов

значения 35,4%, обеспечивается исключительно за счет расширения вдоль оси "с", а параметр "а" незначительно уменьшается во всем изученном диапазоне концентраций водорода. В результате отношение c/a меняется от 3,33 в исходном интерметаллиде до 4,53 в гидридной фазе максимального состава.

Подобное поведение демонстрируют и тройные соединения, кристаллизующиеся в том же структурном типе CeNi_3 , а именно, CeNi_2Co_1 и $\text{CeNi}_{2,2}\text{Mn}_{0,8}$. Различия проявляются в барическом диапазоне, отвечающем образованию гидридной фазы высокого давления $\text{RT}_3\text{H}_{5+x}$. Так, в результате частичного замещения никеля кобальтом давление образования пентагидридной фазы возрастает до 1000-1100 бар, а для марганецсодержащего состава - до 1500-2000 бар. При этом для всех трех соединений максимальное содержание водорода составляет 5,2-5,4 Н/ИМС при комнатной температуре и 5,6-5,7 при 195 К. Процесс образования фазы высокого давления характеризуется выраженной необратимостью, аналогично отображенному на рисунке 48.

При взаимодействии с водородом соединений RT_3 структурного типа $\text{PuNi}_3 - \text{CeCo}_3$, ErNi_3 , GdFe_3 - характер фазовых превращений несколько отличен. Поведение этих металлогидридных систем описано ниже на примере ErNi_3 .

Таблица 16. Результаты рентгенофазового анализа гидридов, образующихся в системах CeNi₃ - H₂ и ErNi₃-H₂.

H/RNi ₃	a, нм	c, нм	V, нм ³	c/a	Δa/a ₀ , %	Δc/c ₀ , %	ΔV/V ₀ , %
CeNi₃ (структурный тип CeNi₃)							
0	0,4954(2)	1,649(1)	0,3505	3,33	0	0	0
1,7	0,4798(2)	2,150(3)	0,4287	4,48	-3,1	30,4	22,3
2,0	0,4808(2)	2,144(2)	0,4293	4,46	-2,9	30,0	22,5
2,8	0,4889(3)	2,156(1)	0,4463	4,41	-1,3	30,7	27,3
3,5	0,4901(2)	2,175(2)	0,4525	4,44	-1,1	31,9	29,1
4,6	0,4897(3)	2,217(3)	0,4603	4,53	-1,2	34,4	31,3
5,2	0,4906(2)	2,234(2)	0,4658	4,55	-1,0	35,5	32,9
5,6	0,4945(3)	2,241(2)	0,4746	4,53	-0,2	35,9	35,4
ErNi₃ (структурный тип PuNi₃)							
0	0,4944(2)	2,425(1)	0,5132	4,91	0	0	0
1.2	0,4951(2)	2,492(1)	0,5290	5,03	0,1	2,8	3,1
1.3	0,4970(2)	2,499(2)	0,5343	5,03	0,5	3,1	4,2
2.7	0,5111(3)	2,588(2)	0,5855	5,06	3,4	6,7	14,1
3.5	0,5170(2)	2,621(1)	0,6066	5,07	4,6	9,1	18,2
4.8	0,5235(2)	2,658(1)	0,6309	5,08	5,9	9,6	22,9

Во-первых, плато, отвечающее образованию фазы высокого давления, практически отсутствует, и поглощение водорода происходит равномерно в широком диапазоне давлений от 10 до 200 бар. При этом необратимость абсорбции менее выражена, и при

снижении давления выделяется более 2 атомов водорода на формульную единицу (рисунок 49).

Во-вторых, кардинально меняется характер искажения кристаллической решетки в зависимости от содержания в ней водорода. И относительное изменение объема элементарной ячейки, и степень анизотропии заметно меньше по сравнению с гидридами на основе соединений CeNi₃-типа (таблица 16).

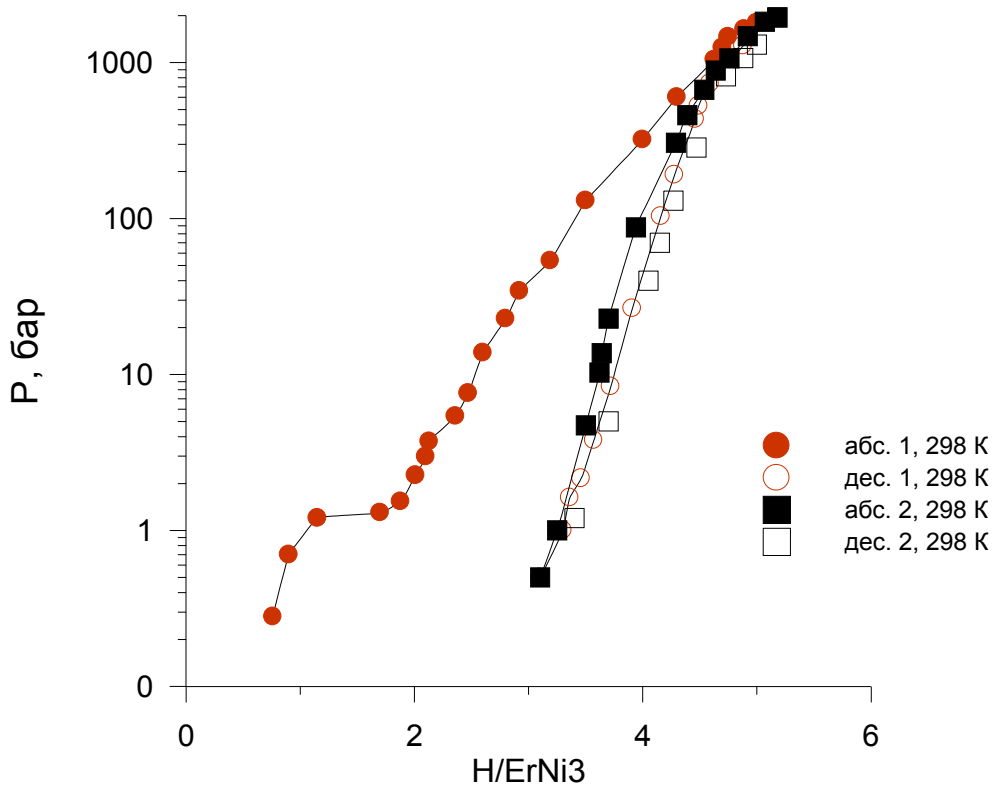


Рисунок 49. Изотермы "давление - состав" в системе ErNi₃ - H₂.

4.1.6. Обсуждение результатов раздела 4.1

В рамках представленной работы были изучены фазовые превращения при взаимодействии с водородом в широком диапазоне температур и давлений более 40 бинарных и многокомпонентных интерметаллических соединений, кристаллизующихся в структурных типах CaCu_5 , MgCu_2 , MgZn_2 , CsCl , CeNi_3 , PuNi_3 . Для всех исследованных систем протекающие реакции гидридообразования не являются полностью обратимыми и сопровождаются в большей или меньшей степени выраженным гистерезисом. При схожей природе возникающих неравновесных состояний их проявление в конкретных системах заметно различаются и зависят как от состава, так и от условий проведения процесса абсорбции-десорбции водорода. Ниже приводится обсуждение наиболее характерных выявленных закономерностей.

Особенности первого цикла гидрирования

Существенные различия в характере взаимодействия с водородом индивидуальных металлов и интерметаллических соединений в первом и последующих циклах гидрирования рассматривались в литературном обзоре. Наряду с особенностями кинетического характера (выраженный индукционный период, низкая скорость абсорбции) принципиальным является существенно завышенное значение давления водорода, отвечающего переходу α -твердого раствора в β -гидрид, и, как следствие, увеличенный гистерезис. Абсорбция водорода в металлгидридных системах представляет собой многостадийный процесс, включающий:

- хемосорбцию H_2 на поверхности металла,
- диссоциацию молекулярного водорода,
- диффузию атомарного водорода по междоузлиям металлической фазы,
- фазовый переход с образованием гидридной фазы.

Последняя стадия сопровождается скачкообразным увеличением объема элементарной ячейки кристаллической фазы, что приводит, с одной стороны, к ее растрескиванию и диспергированию (рис. 50), и, с другой стороны, к формированию напряженного высокодефектного состояния. Эти два фактора в литературе рассматриваются в качестве возможных причин аномального поведения в первом цикле гидрирования [126, 129, 130-132].

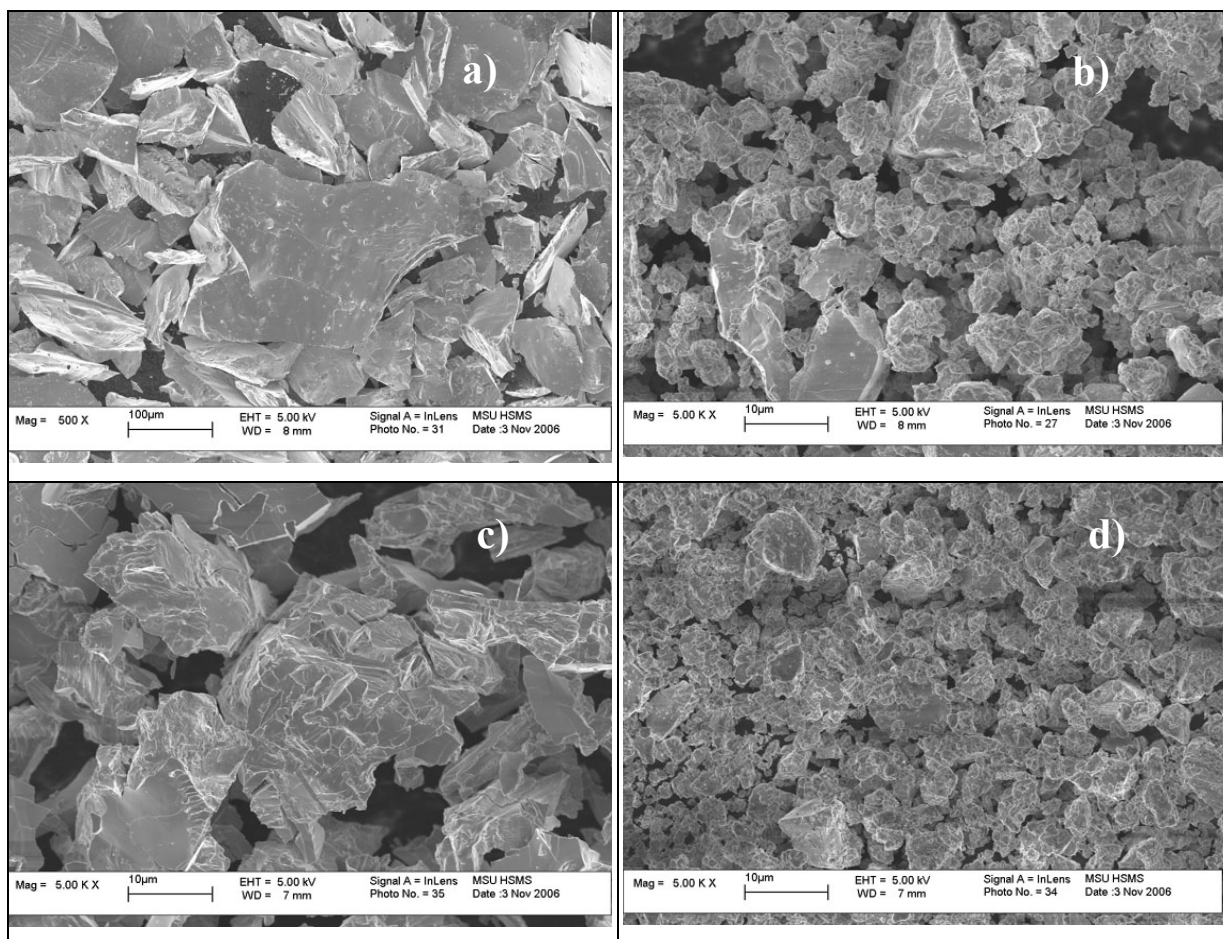


Рисунок 50. СЭМ изображения $CeNi_5$ до (верхний ряд) и после (нижний ряд) первого цикла гидрирования: литой сплав (a, c) и механоактивированный (b, d).

Представляется очевидным, что измельчение в атмосфере водорода, результатом которого является образование новой металлической поверхности, должно существенно ускорять первую стадию гидрирования - диссоциативную хемосорбцию молекулярного водорода, и, таким образом, сокращать индукционный период и изменять кинетические параметры и механизм реакции в целом. Наглядным экспериментальным подтверждением может служить сравнительный анализ кривых тепловыделения, полученных при исследовании первого цикла гидрирования методом прямых калориметрических измерений (рис. 35). Существенные отличия в форме кривых для первого и последующих циклов наблюдаются именно на начальных стадиях гидрирования до завершения $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода, который и является причиной микроструктурных изменений в материале.

Повышение давления водорода, соответствующего плато на изотермах абсорбции первого цикла, и понижение на изотермах десорбции (рис. 34) отражают уже не кинетические, а термодинамические изменения в системе. Об этом же свидетельствуют

значения энтальпий $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода, определенные как калориметрически, так и по температурной зависимости давления (уравнение Вант-Гоффа) и представленные в таблице 8.

Фактически речь в данном случае идет о протекании в ходе первого цикла гидрирования параллельно с собственно химическим превращением некоего эндотермического процесса. Обращает на себя внимание тот факт, что относительное снижение давления на плато абсорбции между первым и третьим циклами - $(p_{\text{абс}})_1 / (p_{\text{абс}})_3$, которое можно рассматривать в качестве определенного энергетического параметра такого процесса, для целого ряда систем практически идентично, хотя абсолютные значения давлений сильно различаются (таблица 8).

Проведенные исследования на материале одного и того же химического (CeNi_5), но разного гранулометрического состава свидетельствуют об отсутствии какого-либо влияния размера частиц исходного интерметаллического соединения на параметры первого цикла гидрирования (рис. 37). Косвенно этот результат указывает на то, что диспергирование, безусловно требующее определенных энергетических затрат, не является определяющим фактором в термодинамическом описании взаимодействия ИМС с водородом. Отсутствие явной корреляции между гранулометрией гидридообразующих соединений разного состава и гистерезисом в первом и последующих циклах было позднее отмечено и в работе [132].

Существенно более значимыми представляются процессы, протекающие на атомном уровне. Напряжения, возникающие в кристаллической решетке гидрируемого материала из-за некогерентности фазового перехода между α -твердым раствором и β -гидридом, становятся источником интенсивных микродеформаций, образования дислокаций и других дефектов упаковки. Параллельно при фазовом превращении происходит резкое уменьшение областей когерентного рассеяния (таблица 9). Именно при первом гидрировании наиболее интенсивно происходит формирование дефектов, их концентрация достигает максимальных значений и остается практически неизменной в ходе последующих циклов абсорбции-десорбции водорода. Соответственно, степень идеальности кристаллической структуры в исходном металлическом состоянии должна определенным образом сказываться на величине гистерезиса первого цикла.

Сравнительный анализ различных форм ИМС CeNi_5 - литого сплава, подвергнутого высокотемпературному гомогенизирующему отжигу, и образца, механоактивированного в шаровой мельнице, - полностью подтверждает это предположение. Устранение микронапряжений и увеличение областей когерентного рассеяния после отжига вызывают

заметное возрастание гистерезиса, и, наоборот, даже кратковременная механоактивирующая обработка, создающая повышенную концентрацию дефектов и уменьшающая размер ОКР, переводит материал в состояние, идентичное возникающему после полного цикла гидрирования-дегидрирования, с соответствующей величиной гистерезиса (таблица 9).

Для систем на основе TiFe, где наноразмерные кристаллиты и высокодефектная структура формируются непосредственно в процессе механохимического синтеза, получен аналогичный результат: термодинамические параметры реакций образования и разложения гидридов в этих случаях были идентичны в первом и последующих циклах.

Асимметричный гистерезис

Изменение амплитуды гистерезиса в зависимости от числа предшествующих циклов абсорбции-десорбции водорода, т.е. от исходного состояния металлической матрицы, является универсальным, но не единственным проявлением влияния напряжений и дефектов кристаллической структуры на фазовое состояние в металлгидридных системах. Как отмечает А.Вест [282], напряжения в твердом теле могут быть дополнительным (к традиционно рассматриваемым давлению и температуре) переменным фактором интенсивности, что вносит дополнительную степень свободы при рассмотрении равновесия в рамках правила фаз Гиббса. Собственно, классический гистерезис и является проявлением этой дополнительной степени свободы.

Следует при этом принимать во внимание, что характер напряженного состояния при образовании и разложении гидридной фазы кардинально различен, поскольку эти процессы протекают с противоположными по знаку объемными эффектами: в первом случае с увеличением, а во втором - с уменьшением объема элементарной ячейки и материала в целом. Такая особенность может приводить к качественному изменению последовательности фазовых состояний в ходе прямой и обратной реакций. Подобные примеры встречаются в литературе, в частности, для системы $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$, где при определенных термобарических условиях зафиксировано образование промежуточной гидридной фазы $\text{LaNi}_5\text{H}_{1.3}$ и соответствующее расщепление плато на изотерме только при десорбции водорода [150-157].

Асимметричная форма петли гистерезиса при проведении настоящего исследования была обнаружена в системе $\text{CeNi}_{3.5}\text{Co}_{1.5}\text{-H}_2$, причем разделение плато на два разноуровневых участка, в отличие от описанных в литературе случаев, наблюдается

только при абсорбции (рис. 40) и только в области низких температур. Это означает, что появление промежуточного гидрида $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{H}_{-3}$ инициируется определенным типом напряженного состояния кристаллической решетки, возникающего исключительно при формировании в кристаллической матрице зародышей фазы с большим удельным объемом. Фактически речь идет о двух различных типах фазовых диаграмм для одной и той же по составу компонентов системы в случаях протекания прямой и обратной реакции.

Переход от асимметричной формы гистерезиса к классической симметричной при повышении температуры в терминах физико-химического анализа отвечает существованию верхнего температурного предела стабильности для промежуточной гидридной фазы. В соответствии с экспериментальными данными верхняя граница области стабильности для $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{H}_{-3}$ локализована вблизи 293 К, поэтому изотермы, измеренные при этой температуре, оказываются весьма чувствительными к степени дефектности кристаллической решетки, и их форма меняется при переходе от первого цикла гидрирования к последующим.

Колебательные процессы при гидрировании

Отдельного обсуждения требует обнаруженный при исследовании системы $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{-H}_2$ необычный эффект, связанный с колебательной динамикой абсорбции водорода. Возможное объяснение этого явления связано с псевдобинарной природой исходного ИМС. В структурном типе CaCu_5 (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$), к которому относятся соединения общего состава RT_5 , существуют два типа позиций атомов переходного металла: 2c в базальной плоскости (T1) и 3g в плоскости $z=0,5$ (T2) (рисунок 51). Атомы никеля и кобальта в тройном соединении, в общем случае, могут или статистически занимать оба типа позиций по типу твердого раствора, или локализоваться предпочтительно в одном из них. Для соединений $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x$ информация о возможном упорядочении отсутствует, но именно второй вариант отмечался ранее в литературе для псевдобинарных ИМС в системе $\text{LaNi}_5 - \text{LaCo}_5$ [283].

Распределение атомов переходного металла по кристаллографическим позициям становится особенно важным при образовании гидридной фазы, поскольку термодинамические закономерности гидридообразования в системах $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{CeCo}_5\text{-H}_2$ принципиально различны. В первом случае во всей изученной области концентраций водорода существует лишь одна гидридная фаза и соответствующее ее образованию плато на изотерме абсорбции при давлении 700 (первый цикл) или 220 бар (активированное

состояние) (рисунок 34). Иное поведение при абсорбции водорода у CeCo_5 . По данным [284], двум гидридным фазам $\text{CeCo}_5\text{H}_{\sim 3}$ и $\text{CeCo}_5\text{H}_{\sim 7}$ отвечают два отдельных плато при 1-2 и 1000-1500 бар.

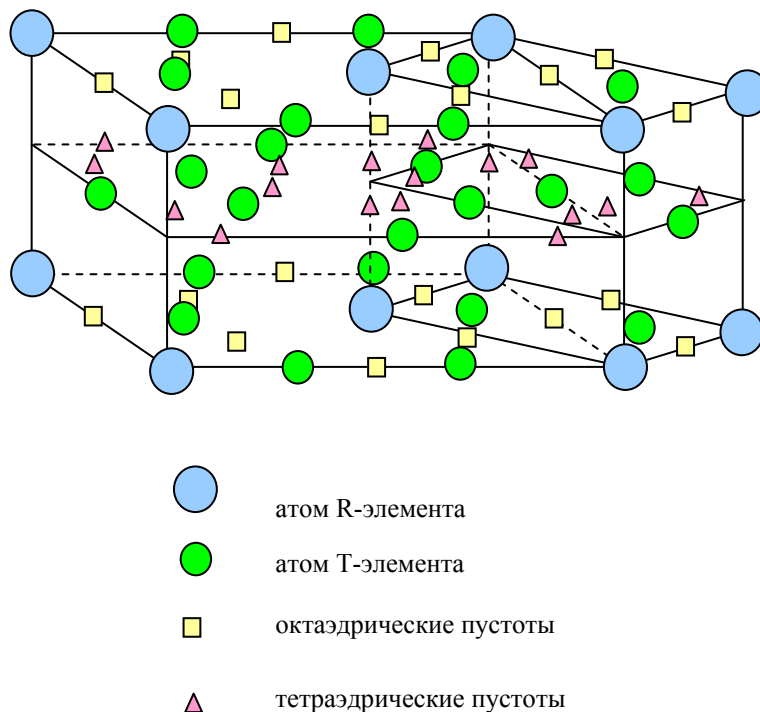


Рисунок 51. Структура RT_5 с двумя видами пустот, занимаемых атомами водорода при образовании гидридной фазы.

Определенному содержанию водорода в кристаллической структуре RT_5 соответствует заполнение определенного типа тетраэдрических и/или октаэдрических пустот, представленных на рисунке 51. Равновесное давление в газовой фазе эквивалентно энергии связи водорода с матрицей в этих пустотах, которая, в свою очередь, зависит от типа окружающих металлических атомов. Учитывая отмеченные выше различия гидридообразования между никель- и кобальтсодержащими соединениями, изменение локализации атомов переходных элементов, а, следовательно, огранки принимающих водород пустот, в псевдобинарном интерметаллиде имеет принципиальное значение. При этом энергия взаимодействия в металлгидридных системах достаточно велика, чтобы инициировать перераспределение металлических атомов в кристаллической решетке, результатом чего является стабилизация состояний, неравновесных в чисто металлических системах (см. раздел 2.3.1.4 литературного обзора).

В рассматриваемом случае при достижении определенной концентрации водорода в решетке $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$ - около 3 атомов Н на формульную единицу - начало заполнения пустот нового типа может инициировать перегруппировку атомов никеля и кобальта между позициями 2с и 3g. Изменение окружения заполняющихся водородом пустот резко меняет энергию связи М..Н в этих позициях и, как бы выталкивает его из решетки. Результатом всей совокупности подобных процессов могут стать колебания давления в газовой фазе, наблюдаемые в процессе измерения изотерм абсорбции.

Отсутствие прямых структурных данных, полученных *in situ* (описанные превращения протекают при давлениях 280-460 бар), не позволяют окончательно подтвердить высказанные предположения. Косвенно об изменении строения металлической подрешетки свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа закаленных под давлением водорода и пассивированных образцов (таблица 13). Обращает на себя внимание выраженная анизотропия расширения элементарной ячейки для фаз γ' и β . Более того, при сопоставлении структурных параметров фаз γ и γ' очевидно существенное относительное увеличение объема элементарной ячейки при уменьшении параметра "с". Такой характер искажения нехарактерен для гидридов на основе соединений RT₅-типа и может рассматриваться как свидетельство определенной структурной перестройки, более сложной, чем обычное расширение при внедрении водорода.

Влияние состава интерметаллических соединений на величину гистерезиса

Количественная оценка гистерезиса в зависимости от состава соединения и, следовательно, определение возможных способов их адаптации к решению конкретных технических задач является одной из наиболее значимых в прикладном плане проблем. Несмотря на большой массив доступных в научно-информационных источниках данных о величине гистерезиса в металлгидридных системах различного состава, однозначных закономерностей не выявлено. Причиной этого является разнообразие структурных типов гидридообразующих ИМС и используемых легирующих компонентов, число которых может достигать 4-5 в одном соединении.

В рамках настоящей работы проведено исследование корреляционной зависимости между составом, структурными параметрами интерметаллических и гидридных фаз и величиной гистерезиса при взаимодействии с водородом для соединений общего состава $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{Ni}_{5-y}\text{M}_y$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Al}, \text{Sn}$), кристаллизующихся в структурном типа CaCu_5 . Металлогидридные материалы этой группы относятся к числу наиболее востребованных для решения прикладных задач, а присутствие в них церия (в том числе, в составе мишметалла - коммерческой смеси редкоземельных металлов, более дешевой, чем чистые компоненты), как известно, приводит к заметному увеличению гистерезиса [126].

Установленные закономерности проиллюстрированы на рисунке 52 на примере систем $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$. В качестве структурного критерия выбрана относительная величина дискретного увеличения объема элементарной ячейки $\Delta V/V_0$, отвечающая фазовым переходам при образовании гидридных фаз. Этот параметр позволяет количественно охарактеризовать деформационное искажение кристаллической решетки и индуцируемое напряженное состояние в твердом теле, которое, в свою очередь, согласно существующим теоретическим представлениям, является основной причиной гистерезиса при фазовых переходах первого рода.

Как видно из представленных данных, по мере частичного замещения церия лантаном и никеля кобальтом наблюдается постепенное уменьшение величины $\Delta V/V_0$, сопровождаемое синхронным снижением гистерезиса для соответствующих фазовых превращений. При появлении в рассматриваемых системах промежуточной гидридной фазы γ (при $x=1,5$), т.е. при разделении процесса гидридообразования на две последовательные стадии, для каждого из квазиравновесий, $\alpha \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \beta$, дискретное изменение объема закономерно становится минимальным. Одновременно резко уменьшается и фактор гистерезиса. Аналогичная корреляционная зависимость

установлена и для других изоструктурных соединений на основе CeNi_5 , содержащих Cu, Al или Sn в качестве заместителей никеля.

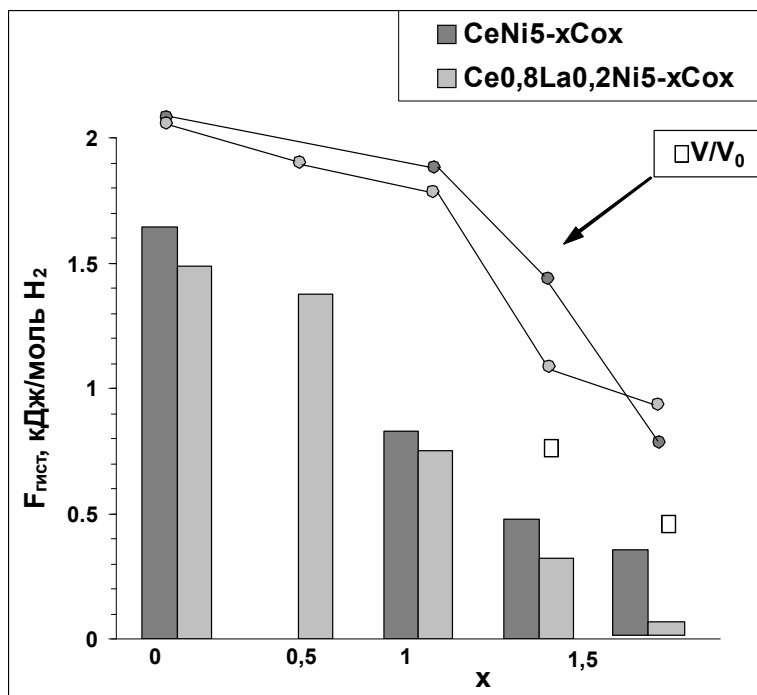


Рисунок 52. Величины фактора гистерезиса и дискретного объемного расширения элементарной ячейки ($\Delta V/V_0$) при гидридообразовании в системах $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ и $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$.

Остается открытым вопрос о том, почему соединения одного структурного типа характеризуются различными объемными эффектами при образовании гидридных фаз, практически идентичных по содержанию водорода. Известно, что одной из причин anomalно большого гистерезиса в церийсодержащих системах $\text{RT}_5\text{-H}_2$ является способность церия (в отличие, например, от лантана) изменять свое валентное состояние от близкого к Ce^{4+} в интерметаллических фазах до Ce^{3+} в гидридных [273, 285]. Учитывая прямую связь между эффективным зарядом металлического атома в узлах кристаллической решетки и его размером, а следовательно, и параметрами элементарной ячейки, такой переход обуславливает дополнительный (по сравнению с вызванным непосредственно внедрением атомов водорода в междоузлия) объемный эффект при гидрировании.

Логично предположить, что введение заместителя в состав ИМС изменяет его электронную структуру и должно определенным образом сказываться на валентном состоянии церия как в исходном соединении, так и в гидриде. В физике твердого тела в

качестве одного из параметров, описывающих электронное состояние металлических фаз, рассматривается радиус Вигнера-Зейтца, r_s - радиус сферы, объем которой равен объему элементарной ячейки, приходящемуся на один атом [286, 287]. Сравнение величины r_s в интерметаллической фазе, $(r_s)_{\text{ИМС}}$, со средним значением, рассчитанным из данных для соответствующих индивидуальных металлов с учетом их стехиометрии в соединении, $(r_s)_M$, дает, таким образом, важную информацию об особенностях электронного строения ИМС, влиянии на него легирующих компонентов.

Анализ большого массива структурных данных для церийсодержащих соединений RT_5 , как полученных при проведении настоящего исследования, так и доступных в литературе [288, 289], показал, что образование интерметаллической фазы из индивидуальных металлов сопровождается уменьшением радиуса Вигнера-Зейтца. Величина $\Delta r_s = (r_s)_M - (r_s)_{\text{ИМС}}$ варьирует с составом ИМС в диапазоне от 2 до 3%, что представляется весьма значимым, принимая во внимание характерную для металлических фаз плотнейшую упаковку. Наиболее важным выводом, полученным в ходе проведенного анализа, является выявленная прямая корреляция между значениями Δr_s и фактора гистерезиса $F_{\text{гист}}$ в процессе гидридообразования (рисунок 53). Для корректного сравнения в рассмотрение были включены только системы, в которых отсутствует промежуточная гидридная фаза γ .

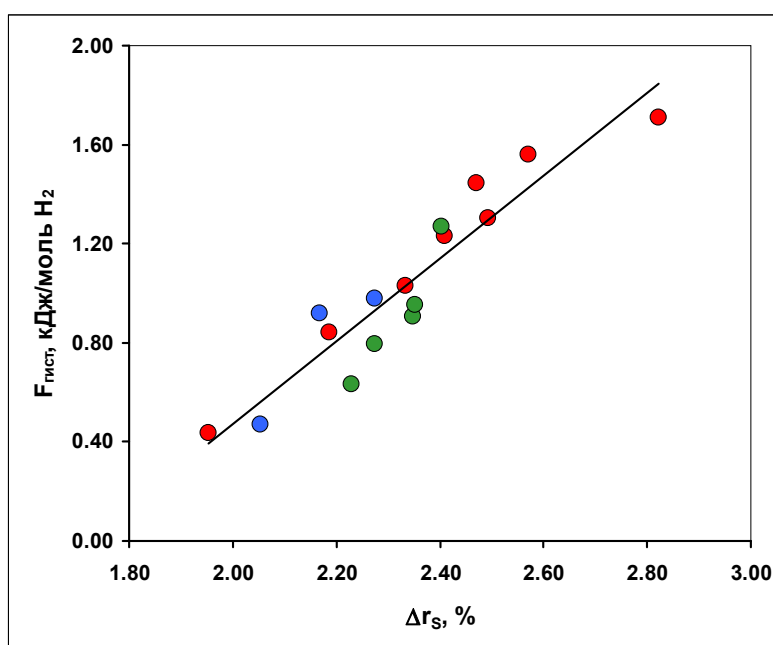


Рисунок 53. Зависимость гистерезиса в церийсодержащих системах $RT_5\text{-H}_2$ от относительного уменьшения радиуса Вигнера-Зейтца в исходной интерметаллической фазе. Параметры элементарных ячеек и величина гистерезиса из работ [288] - зеленые символы и [289] - синие символы. Красные символы - собственные данные.

Обнаруженная закономерность проявляется и в других группах гидридообразующих ИМС, например, кристаллизующихся в структурном типе $MgZn_2$: $TiMn_2$ ($\Delta r_S = 5,14\%$, $F_{гист} = 3,4$ кДж/моль H_2), $Ti_{0,95}Zr_{0,05}Cr_{1,2}Mn_{0,7}Fe_{0,1}$ (соответственно, $2,72\%$ и $0,51$ кДж/моль H_2), $Ti_{0,95}Zr_{0,05}Cr_{1,2}Mn_{0,7}Co_{0,1}$ ($2,53\%$ и $0,37$ кДж/моль H_2).

Разработка материалов для практического применения

Одной из задач, решаемых в рамках данного исследования, была разработка металлгидридного накопителя водорода для системы питания топливного элемента малой мощности. Источником водорода в данной системе является портативный алюмоводный генератор, принцип действия которого основан на выделении водорода в ходе реакции окисления водой активированного алюминиевого сплава (рисунок 54) [290].



Рисунок 54. Система водородно-воздушный топливный элемент - алюмоводный микрогенератор водорода в качестве источника питания мобильного телефона.

Технологическая особенность генератора состоит в том, что выделение водорода протекает непрерывно с момента инициирования химической реакции между алюминиевым сплавом и водой независимо от вырабатываемой топливным элементом электрической мощности. Для повышения эффективности устройства в систему было предложено включить промежуточный металлгидридный накопитель, способный поглощать излишки выделяемого генератором водорода и впоследствии снабжать им топливный элемент по мере необходимости (рис.55).

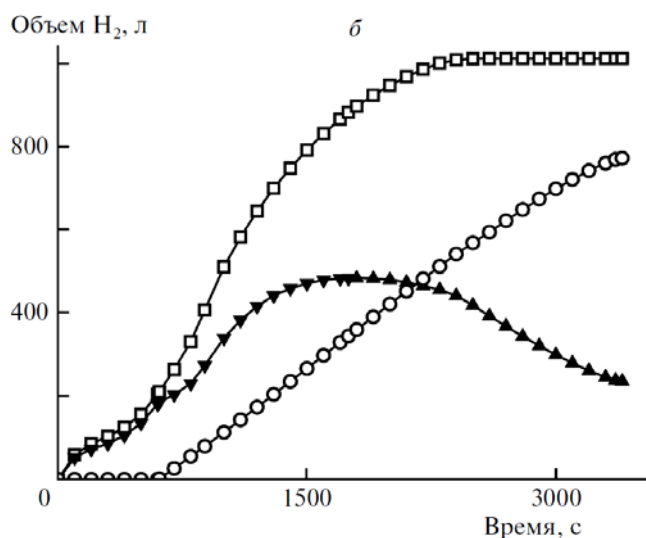


Рисунок 55. Выделение и потребление водорода в системе генератор водорода - топливный элемент - металлгидридный накопитель в процессе ее работы:

- – выделение водорода из генератора;
- – потребление водорода топливным элементом;
- ▼ – поглощение водорода металлгидридным накопителем;
- ▲ – выделение водорода металлгидридным накопителем.

Основное требование к рабочему веществу накопителя связано с его функционированием в узких температурном и барическом диапазонах: поглощение водорода при $p < 3$ бар, $T > 20$ °С, выделение - при $p > 1$ бар, $T < 50$ °С. При этом материал должен сохранять свои сорбционные характеристики (включая кинетические) в среде влажного водорода. Последнее условие критично для сплавов на основе титана, известных своей склонностью к пассивации в присутствии примесей в водороде. Более устойчивые в этом отношении ИМС RT₅-типа характеризуются заметным гистерезисом при циклической абсорбции-десорбции водорода.

Для решения поставленной задачи были использованы результаты исследований, представленные в разделе 4.1.1.1., а именно, введение в состав гидридообразующего соединения кобальта как компонента, существенно снижающего гистерезис. В ходе проведенной оптимизации состава и последующих стендовых испытаний было показано, что требуемым параметрам в полной мере удовлетворяет сплав $\text{LaNi}_{4,3}\text{Al}_{0,2}\text{Co}_{0,5}$, обеспечивающий рекуперацию до 97% вырабатываемого генератором водорода при сохранении давления в пределах рабочего диапазона [291].

Отмеченная выше особенность металлгидридных материалов, состоящая в самопроизвольном диспергировании при взаимодействии с водородом, представляет собой серьезную техническую проблему при практическом использовании. Закономерности этого процесса, характерного в различной степени для всех гидридообразующих металлов и интерметаллических соединений, определяются величиной объемного эффекта при гидрировании, количеством циклов абсорбции-десорбции, механическими свойствами материала [292], причем диспергирование наблюдается как для литых сплавов, так и для спеченных с использованием традиционных методов порошковой металлургии. Образование ультрадисперсных порошков резко ухудшает теплообмен в системах аккумулирования водорода, снижает скорость взаимодействия, требует дополнительных мер для предотвращения выноса рабочего вещества с током выделяющегося газа [6, 126].

В ходе проведения настоящего исследования было установлено, что порошки гидридообразующих сплавов, подвергнутых механохимической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице, приобретают уникальную способность к консолидации без связующего. Оптимизация параметров двухстадийного синтеза, состоящего из прессования и последующей термической обработки (проводилась совместно с НИТУ МИСиС [293]), позволила получить объемные компакты, сохраняющие фазовый состав и наноструктурированное состояние, приобретенные в ходе предшествующего механохимического воздействия.

Комплексный анализ физико-механических свойств компактов на основе ИМС TiFe показал, что при общей пористости около 33% они сочетают в себе механическую прочность с высокой теплопроводностью (таблица 17). Следует отметить, что последний параметр увеличивается в 10 раз после термической обработки спрессованных образцов.

Таблица 24. Физико-механические свойства компактированных материалов на основе ИМС TiFe.

Микротвёрдость, ГПа	5,6
Предел прочности на сжатие, МПа	250
Модуль упругости, ГПа	105
Теплопроводность, мм ² /с	0,9-1,1
Плотность объёмных образцов, г/см ³	4,3 (≈ 67% от плотности ИМС TiFe)
Размер областей когерентного рассеяния, нм	12

Электронномикроскопическое исследование показало, что этот эффект, характерный для механоактивированных материалов различного состава, связан с их высокими адгезионными свойствами и образованием контактных площадок (шеек) между частицами материала (рис. 56).

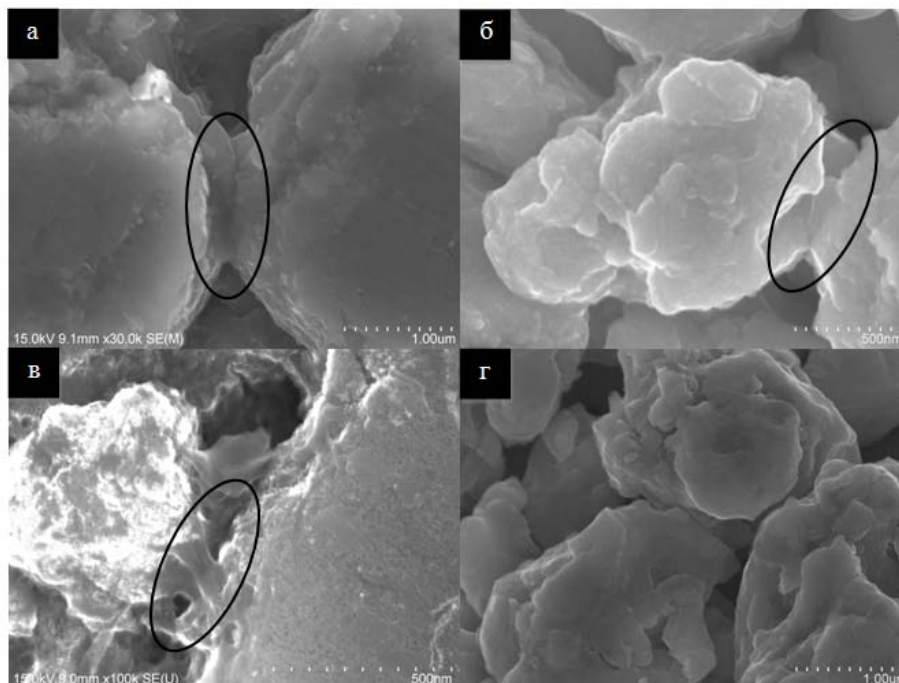


Рисунок 56. СЭМ изображения поверхности объемных консолидированных материалов на основе ИМС TiFe (а), LaNi₅ (б) и Mg₂Ni (в), подвергнутых механоактивации. Выделены контактные площадки, образующиеся в процессе термической обработки после прессования. Сплав TiFe (Hy-Stor-101) после аналогичной консолидации без механоактивации (г).

Неизменность фазового состава и параметров кристаллической структуры в процессе консолидации обуславливает сохранение водородсорбционных свойств материала (рис. 57). Можно отметить лишь некоторое уменьшение наклона плато, что связано с проведенным при получении компактов отжигом, обеспечивающим дополнительную гомогенизацию соединения.

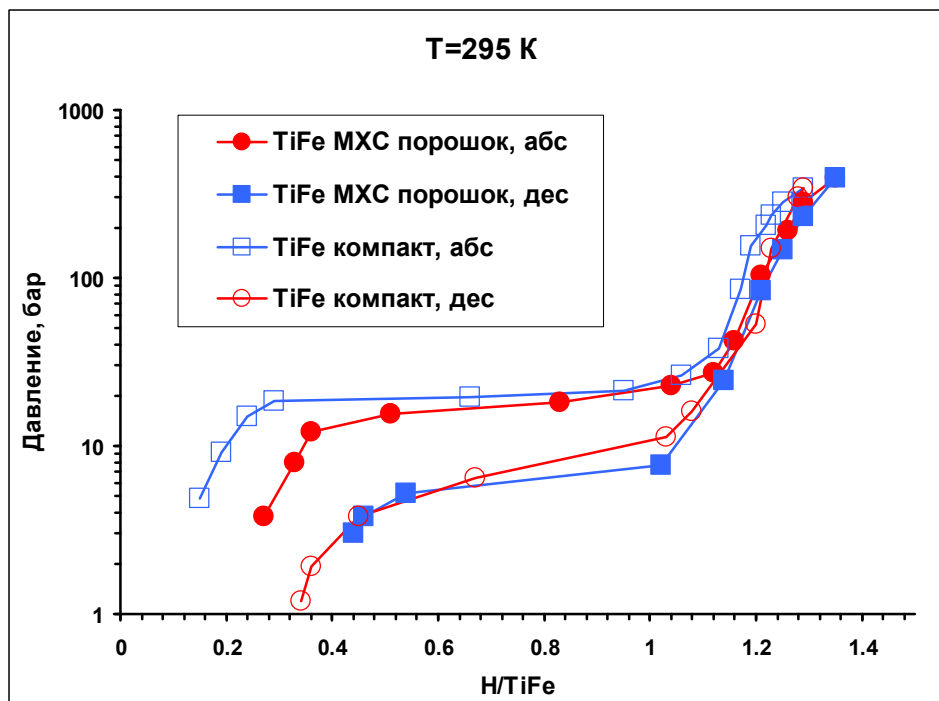


Рисунок 57. Изотермы абсорбции и десорбции водорода для механосинтезированного порошка TiFe и полученного на его основе компакта.

Наиболее интересное с практической точки зрения свойство полученных компактов состоит в сохранении их целостности при циклической абсорбции-десорбции водорода. Принципиальной здесь является стадия механоактивации, позволяющая при последующей обработке сформировать эластичные контактные площадки между спрессованными частицами. Порошкообразные материалы того же химического состава, подвергнутые аналогичной процедуре консолидации, но без предварительной механоактивирующей обработки, таких мостиковых контактов не образуют и разрушаются уже в первом цикле гидрирования.

Сравнительный анализ процессов спекания порошков в рамках модели диффузионно-дислокационного течения в области контакта частиц был проведен в работе [294]. Показано, что повышенная плотность дислокаций, достигаемая в процессе высокоэнергетической обработки в шаровых планетарных мельницах, определяет упрощенный механизм формирования контактных шеек при более низких температурах по сравнению с материалами иной предыстории. Результирующая микроструктура представляет собой эластичную каркасную конструкцию, допускающую значительное объемное расширение отдельных частиц в процессе поглощения водорода, но предотвращающая полное разрушение за счет мостиковых связей между этими частицами.

Альтернативным методом предотвращения пульверизации металлгидридных материалов для аккумуляирования водорода является введение полимерного связующего [295-297]. Присутствие оптимальным образом подобранного полимера может выполнять и еще одну важную функцию. Дисперсные металлические порошки, обладающие развитой активной поверхностью, сформированной в восстановительной водородной атмосфере, характеризуются исключительной пирофорностью и склонностью к пассивации присутствующими в водороде примесями [126]. Последнее особо критично для титансодержащих сплавов. В случае, когда полимерный компонент обладает достаточной водородопроницаемостью и хорошими барьерными свойствами по отношению к кислороду, влаге, сернистым соединениям и другим нежелательным пассивирующим агентам, покрытие им металлических частиц позволяет сохранить высокую реакционную способность материала по отношению к водороду даже после контакта с воздухом [298].

При проведении настоящего исследования был разработан совместно с НИТУ МИСиС оригинальный метод нанесения защитного полимерного покрытия на гидридообразующие интерметаллические соединения [299]. Суть предложенного подхода состоит в введении малых добавок (до 10%) политетрафторэтилена или полиметилметакрилата непосредственно на стадии механохимической обработки. При этом устраняется необходимость в дополнительной пост-активационной технологической стадии, а полимер наносится на незагрязненную поверхность, формируемую в ходе высокоэнергетического воздействия в шаровой планетарной мельнице. Повышенная фоновая температура в механохимическом реакторе и локальный разогрев в местах соударения с мелющими телами обеспечивают образование тонкого равномерного покрытия на металлических частицах (рисунок 58а).

Применение данной методики позволило получить металл-полимерные композиты на основе механосинтезированного ИМС TiFe, в полной мере сохраняющие водородсорбционную способность базового соединения и не требующие дополнительной активирующей обработки после манипуляций на воздухе. Подобный эффект для склонного к пассивации TiFe был ранее зафиксирован лишь при использовании дорогостоящего палладиевого покрытия [300].

В ходе проведения многократных циклов гидрирования-дегидрирования крупные частицы интерметаллида растрескиваются, но остаются закапсулированы в полимерной пленке, препятствующей выносу их рабочей зоны (рисунок 58b).

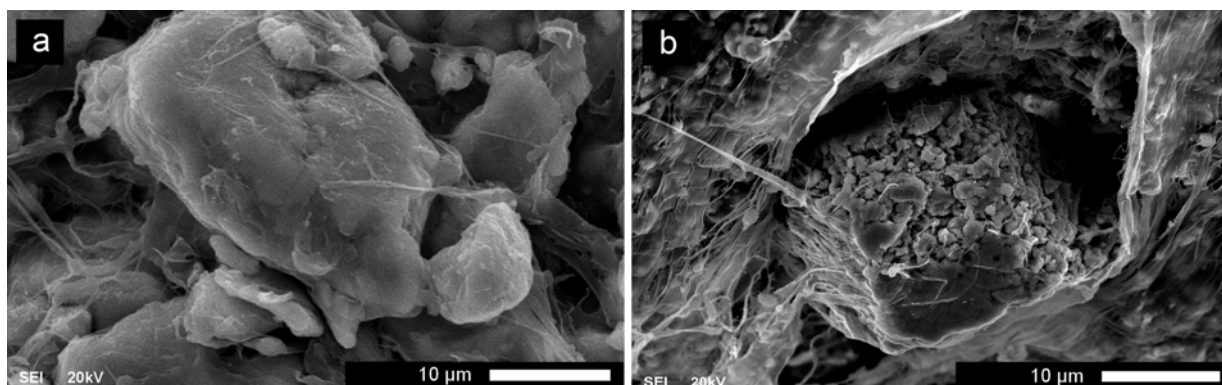


Рисунок 58. Частицы механосинтезированного интерметаллического соединения TiFe с покрытием политетрафторэтилена до (a) и после (b) проведения циклической абсорбции-десорбции водорода.

Таким образом, в рамках единого подхода, основанного на использовании методов механохимии, была разработана серия материалов, сочетающих водородаккумулирующую способность с важными в технологическом отношении свойствами, существенно облегчающих их использование в системах многократного действия.

4.2. Водород в углеродных материалах

Очевидными преимуществами углеродных материалов в качестве потенциальных накопителей водорода являются малая атомная масса углерода по сравнению, например, с гидридообразующими ИМС, исключительное многообразие структурных модификаций, широкие возможности допирования. На протяжении десятилетий эти материалы привлекали внимание исследователей своими газосорбционными свойствами, а открытия новых форм углерода от фуллерена до графена инициировали новый всплеск интереса к системам углерод-водород [301, 302]. В конце 1990-х годов были опубликованы данные о способности обратимо поглощать при комнатной температуре до 10 и даже 67(!) масс.% водорода для одностенных нанотрубок [303] и углеродных нановолокон [304], соответственно. Многочисленные попытки воспроизвести эти результаты оказались безуспешными, и уже в начале 2000-х годов столь невероятные результаты были признаны артефактом, связанным с некорректными измерениями. Авторы [301, 305], проведя тщательное тестирование различных углеродных материалов, пришли к выводу, что в условиях, близких к нормальным, сорбционная емкость не превышает 1 масс.%, и лишь при криогенных температурах заметно возрастает. Такая закономерность обусловлена природой адсорбции водорода на углеродной матрице, в основе которой лежат слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия, не способные удерживать на поверхности адсорбента молекулы газа с высокой при комнатной температуре кинетической энергией.

Несмотря на убедительное опровержение ранее сообщавшихся рекордных показателей, углеродные матрицы различной природы остаются объектами многочисленных исследований. Это связано с разработкой новых подходов к синтезу материалов, определенным образом структурированных и/или допированных каталитически активными компонентами. Остаются открытыми вопросы о механизме гистерезисных процессов в таких системах, что обсуждалось в разделах 2.2.2. и 2.3.2. литературного обзора, и об особенностях поведения углеродных адсорбентов в области высоких давлений.

В настоящей работе особенности взаимодействия с водородом с позиций равновесности фазовых состояний и возникновения гистерезисных эффектов были исследованы в широком диапазоне давлений для упорядоченного мезопористого углерода (Ordered Mesoporous Carbon, ОМС), фуллерита C_{60} и интеркалированных соединений графита с калием и цезием.

4.2.1. Упорядоченный мезопористый углерод (ОМС)

Образцы ОМС были получены многостадийным темплетным синтезом по методике, описанной в работах [306-308], и предоставлены университетом Нью-Мексико, США. Технология приготовления основана на использовании фенолформальдегидной смолы в качестве источника углерода, трехблочного сополимера Pluronic F127 как структурообразующего компонента и тетраэтилортосиликата (рисунок 59).

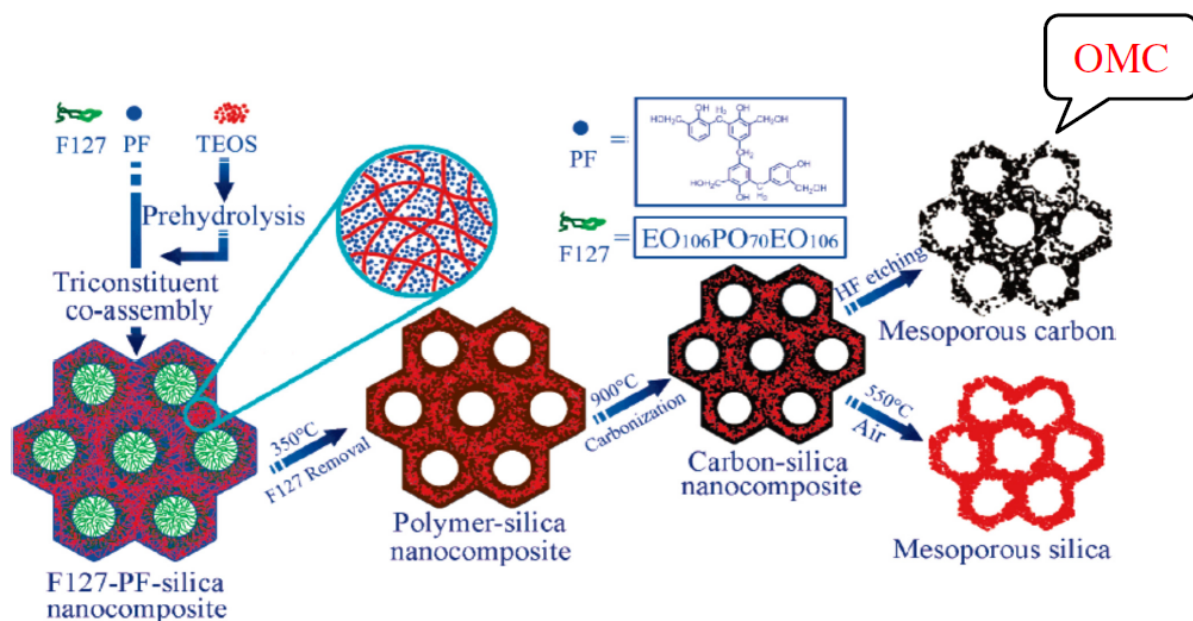


Рисунок 59. Схема получения упорядоченного мезопористого углерода (ОМС) [309].

Формируемые в процессе синтеза структурированные композиты полимер-SiO₂ подвергались карбонизации при 900 °С с последующим удалением кремниевого компонента в 10%-м растворе плавиковой кислоты. Для дополнительной активации поверхности и регулирования текстуры пор проводилась дополнительная обработка некоторых образцов КОН при температуре около 1000 °С. Особенностью получаемых углеродных материалов является высокая удельная поверхность (может превышать 1900 м²/г) и иерархическая пористая структура, характеризующаяся наличием мезопор определенного размера при их суммарном объеме до 2 см³/г.

Объекты исследования были предварительно аттестованы методами криосорбции азота (таблица 25), а также спектроскопии комбинационного рассеяния и просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 60). Приведенные данные получены в университете Нью-Мексико, США.

Таблица 25. Величина удельной поверхности (БЭТ), параметры пористой структуры и водородсорбционные свойства материалов ОМС.

	$S_{уд.}, м^2/г$	Размер пор, нм	Максимальная избыточная емкость, масс.%		Примечание
			81 К	298 К	
ОМС-1	1910	2,3; 6,8	4,12 (51 бар)	0,75	
ОМС-2	1320	1,4; 3,5	3,91 (46 бар)	1,21	Активация КОН
ОМС-3	970	1,3; 3,4	3,28 (58 бар)	1,08	Активация КОН
ОМС-4	570	1,2; 1,6; 3,2	2,11 (48 бар)	0,71	

Изотермы адсорбции и десорбции водорода для материалов ОМС были измерены в области давлений до 1500 бар при температурах 273, 298 и 81 К. В соответствии с общепринятой для пористых сорбентов практикой количество поглощенного водорода представлено в форме избыточной адсорбционной емкости, концепция и методика расчета которой приведены в разделе 3.2 диссертации. Изотермы для всех изученных образцов имеют аналогичный вид, основные определенные параметры приведены в таблице 25, а выявленные закономерности ниже проанализированы на примере ОМС-3 (рисунок 61).

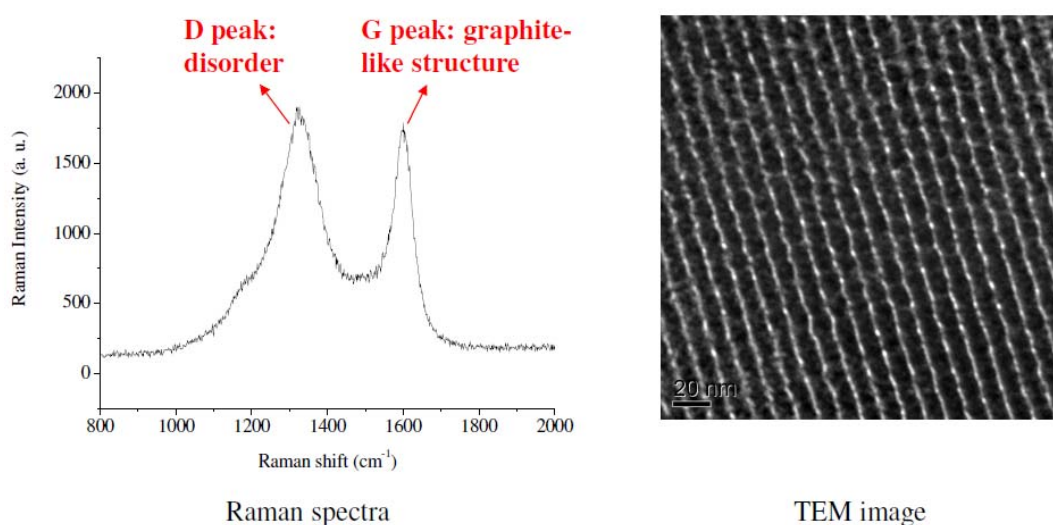
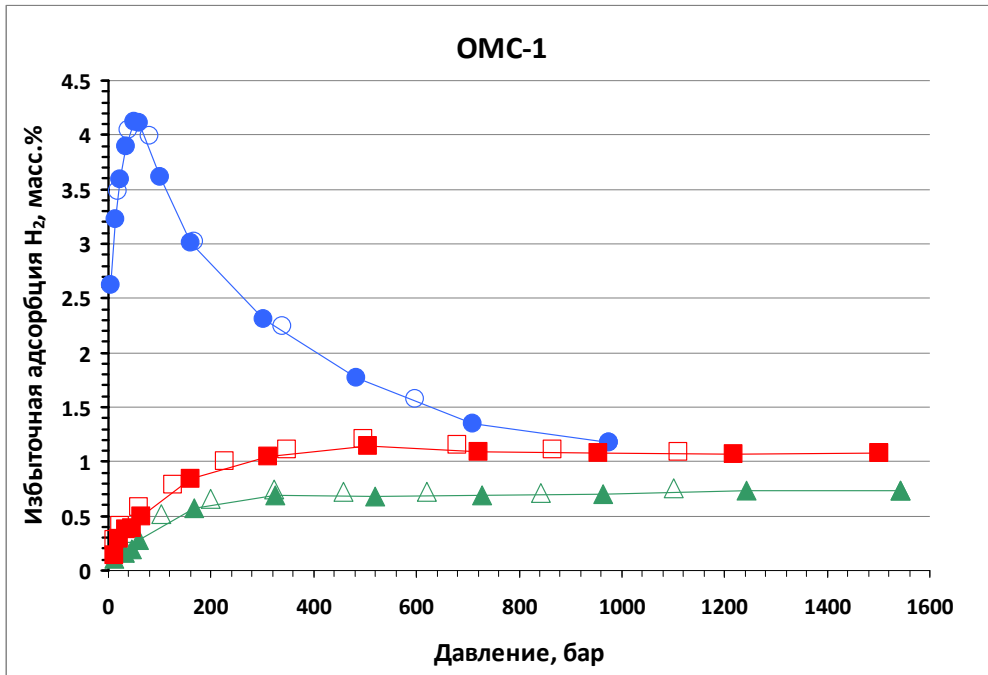
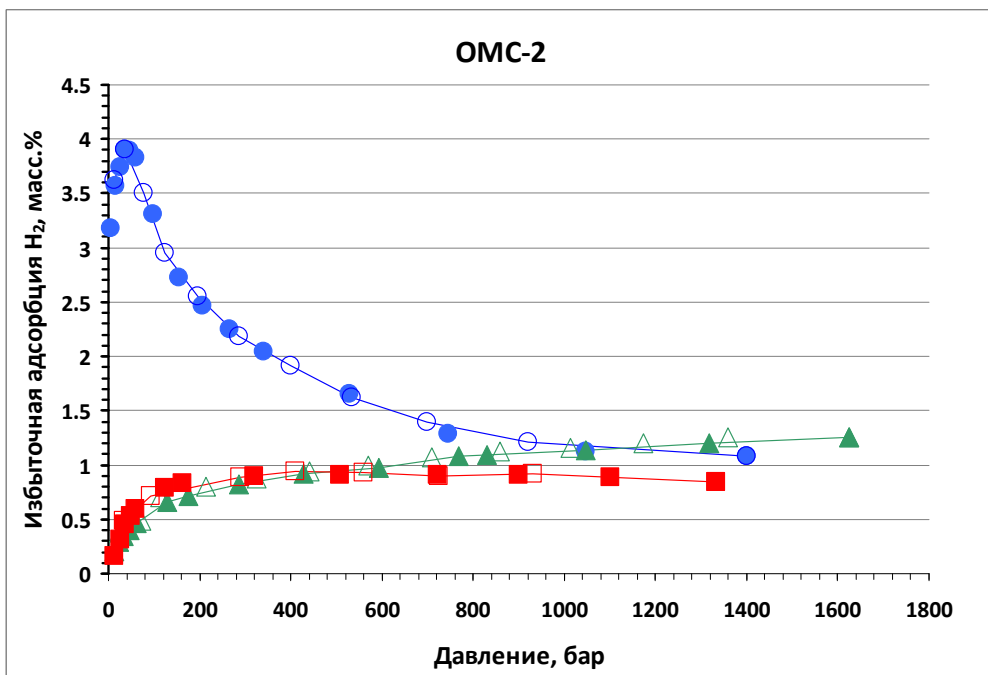


Рисунок 60. Данные рамановской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии для ОМС-1.

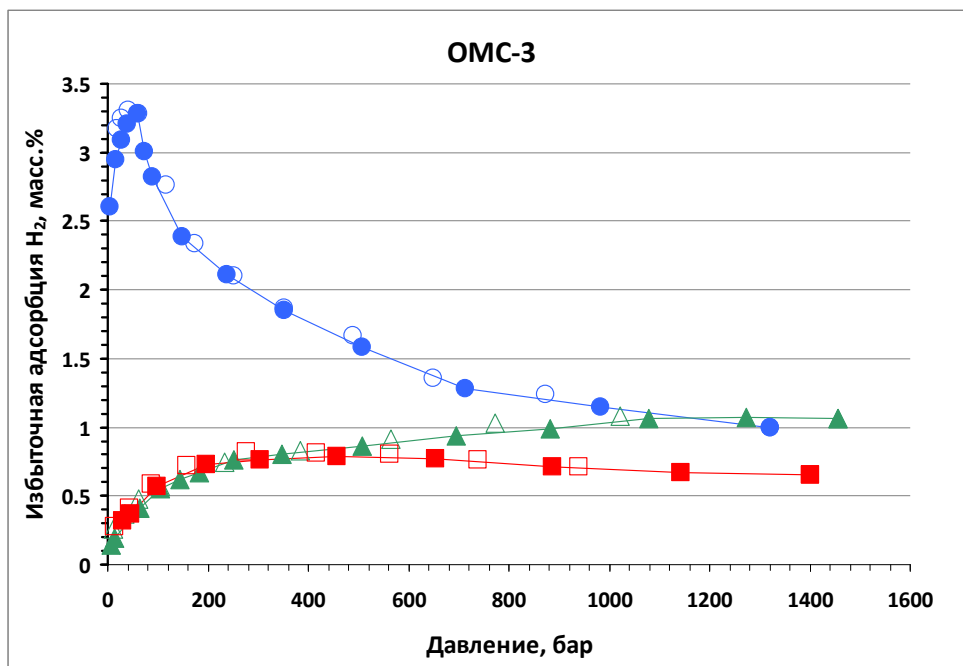
a)



б)



в)



г)

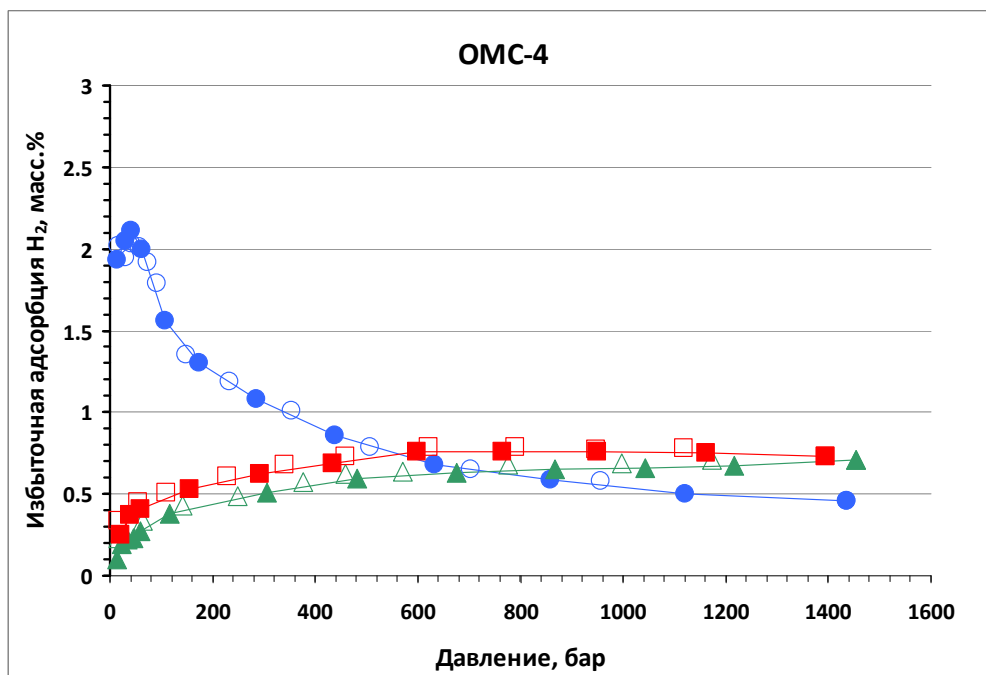


Рисунок 61. Изотермы избыточной адсорбции и десорбции водорода для образцов мезопористого упорядоченного углерода при температурах 81 К (круги), 273 К (квадраты) и 298 К (треугольники): а) - ОМС-1, б) - ОМС-2, в) - ОМС-3, г) - ОМС-4; закрытые символы - адсорбция, открытые - десорбция.

Проведенное исследование поведения образцов ОМС в атмосфере водорода показало, что взаимодействие в этих системах имеет полностью обратимый физический характер без значимого гистерезиса. Принципиальными здесь могут быть два фактора. Во-первых, жесткая структура углеродного каркаса, не подверженная искажениям под действием адсорбата. Во-вторых, отсутствие в материале микропор и сложной конфигурации каналов, которые по литературным данным способны быть источником гистерезисного поведения (см. раздел 2.3.2 диссертации).

При комнатной температуре зависимость количества поглощенного водорода увеличивается с ростом давления во всем изученном диапазоне и описывается классической изотермой Ленгмюра. Однако уже при 273 К на кривых избыточной адсорбции появляется максимум, более выраженный при дальнейшем понижении температуры. Такой вид типичен для пористых материалов и является следствием превышения плотности сжатого в порах газа над плотностью адсорбата на поверхности [5]. Положение максимума при 81 К для всех образцов отвечает давлению около 50 бар, а значение максимальной емкости возрастает с увеличением площади удельной поверхности материалов (таблица 25).

Заслуживает внимания отсутствие подобной прямой корреляции при комнатной температуре. Содержание водорода может достигать максимальных значений 1,1-1,2 масс.% H_2 для образцов с $S_{уд} = 970$ и 1320 m^2/g и, в то же время, снижается в полтора раза до 0,7-0,8 масс.% при $S_{уд} = 570$ и 1920 m^2/g . Причиной столь специфического поведения может служить тот факт, что образцы первой группы были подвергнуты дополнительной активации в КОН при температуре 1273 К. Полученные экспериментальные результаты подтверждают существующие в литературе представления о том, что характер адсорбционного взаимодействия водорода (в отличие, например, от азота) с пористыми материалами при комнатной температуре определяется в большей степени не величиной поверхности, а ее состоянием. Предварительная активирующая обработка способствует формированию дефектов, выступающих в роли дополнительных адсорбционных центров с повышенной энергией связи с молекулами H_2 .

4.2.2. Фуллерит C_{60}

Молекулы фуллерена C_{60} при нормальных условиях образуют гранецентрированную кубическую решетку с периодом $a=1,417$ нм (рис. 62), в которой можно выделить два типа междуузельных позиций: тетраэдрические с диаметром $d=0,224$ нм и октаэдрические ($d=0,412$ нм) [310, 311]. При температуре около 260 К в фуллерите наблюдается структурный фазовый переход, связанный с ограничением вращательных степеней свободы молекул C_{60} . Переход сопровождается перестроением решетки из ГЦК в примитивную кубическую и незначительным уменьшением параметра элементарной ячейки до $a=1,413$ нм.



Рисунок 62. Кристаллическая структура фуллерита C_{60} .

По данным работ [312, 313] водород, адсорбируемый в C_{60} при комнатной температуре (т.е. выше температуры фазового перехода), локализуется исключительно в октаэдрических пустотах, степень заполнения которых увеличивается с 40% при 130 бар до 90% при 700 бар. Тетраэдрические пустоты при этом оставались полностью свободными. Авторы отмечали, что изотермы адсорбции имели классическую форму Ленгмюра без насыщения в изученном диапазоне давлений. Максимальное достигнутое содержание водорода составляло около 0,25 масс.%, т.е. около 1 молекулы H_2 на молекулу C_{60} , что соответствует стехиометрическому количеству октаэдрических пустот в ГЦК структуре.

В настоящем исследовании объектом изучения был фуллерит C_{60} производства компании Term USA чистотой 99,98% и размером зерна от 0,1 до 1 мм. По результатам РФА параметр элементарной ячейки составил $a=1,417$ нм, что находится в соответствии с

литературными данными. Анализ удельной поверхности методом БЭТ показал значение менее $5 \text{ м}^2/\text{г}$. Перед изучением адсорбции водорода образцы дегазировали до 10^{-2} торр при температуре 373 К в течение 5 часов.

Изотермы адсорбции и десорбции, измеренные при температурах от 223 до 573 К и представляющие содержание водорода (количество адсорбированных молекул H_2 на 1 молекулу фуллерена) в зависимости от давления, изображены на рисунке 63. Как можно видеть из приведенных данных, характер взаимодействия в системе $\text{C}_{60}\text{-H}_2$ существенным образом зависит от температуры и давления в газовой фазе.

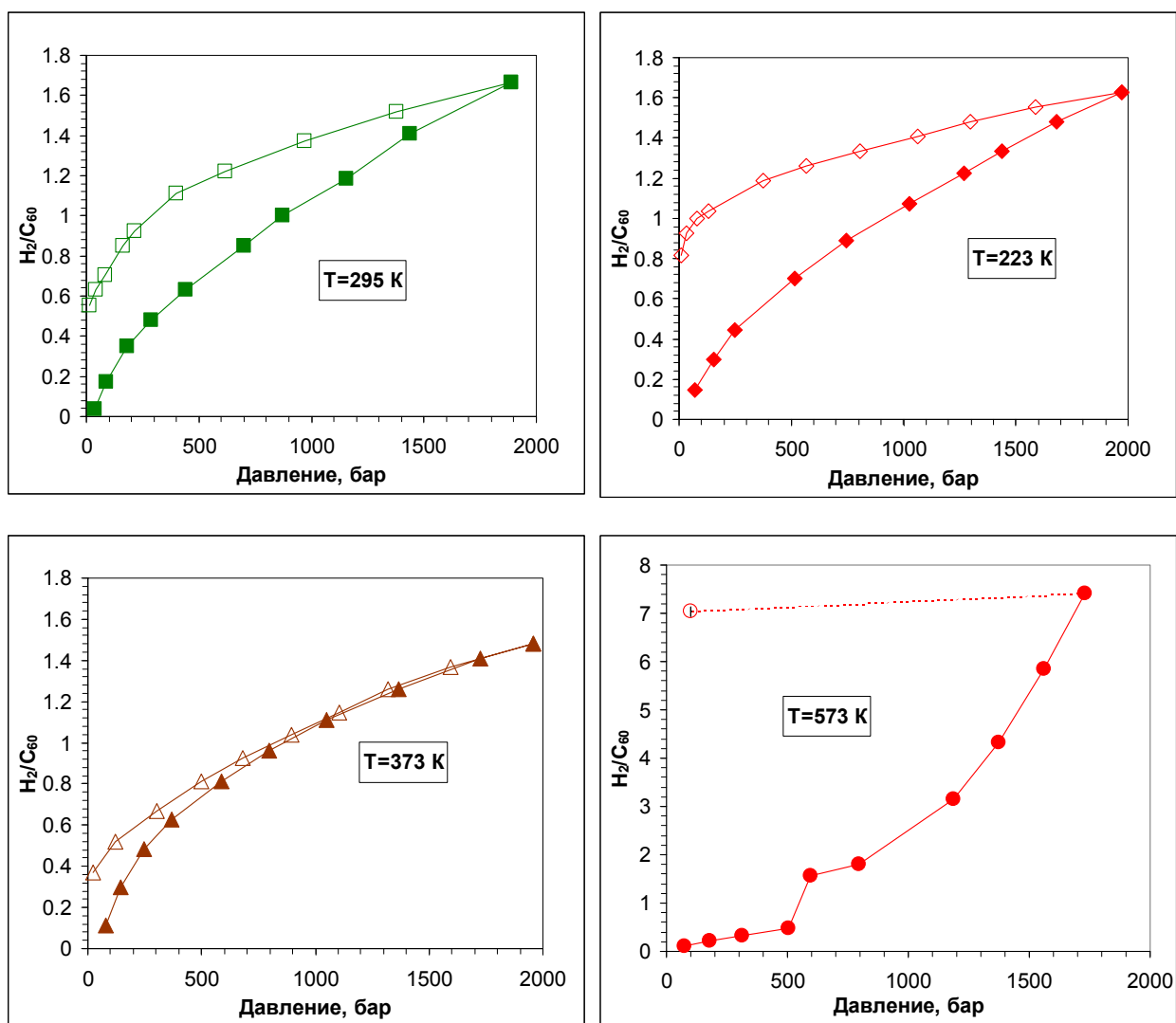


Рисунок 63. Изотермы адсорбции и десорбции водорода в системе $\text{C}_{60}\text{-H}_2$ при температурах 223 , 295 , 373 и 573 К . Закрашенные символы - адсорбция, пустые - десорбция.

При комнатной температуре значения адсорбционной емкости в диапазоне давлений до 700 бар хорошо согласуются с литературными [312, 313] и не превышают $1\text{H}_2/\text{C}_{60}$. Изотермы имеют в этой области характерную Ленгмюровскую форму, однако при дальнейшем повышении давления становятся практически линейными, что может рассматриваться как свидетельство изменяющегося механизма внедрения водорода. В результате максимальное достигнутое содержание водорода - 0,46 масс.% или $1,7\text{H}_2/\text{C}_{60}$ - заметно больше, чем отвечающее модельным представлениям об одинарном заполнении октаэдрических пустот в ГЦК структуре фуллерита.

Обращает на себя внимание ярко выраженный гистерезис: при снижении давления водорода в системе до 1 бар выделяется лишь около 70% поглощенного водорода. Остаточное количество может быть удалено только при вакуумировании, процесс этот кинетически сильно заторможен и завершается в течение нескольких часов даже при нагреве до 373 К.

Переход к более низким температурам (223 К) не вызывает значимых изменений в характере взаимодействия. Форма изотерм остается такой же, и несколько возрастает гистерезис, особенно в области низких давлений. Существенные различия проявляются при повышении экспериментальной температуры. При 373 К гистерезис резко сокращается, а разделение изотерм на параболический и линейный участки становится менее выраженным. Содержание водорода при максимальном давлении уменьшается до $1,5\text{H}_2/\text{C}_{60}$, хотя и остается при этом заметно выше стехиометрического.

Кардинальное изменение в механизме сорбции наблюдается при 573 К и давлении выше 500 бар. Происходит медленное монотонное поглощение водорода, скорость которого практически не зависит от давления в газовой фазе. Даже 50-часовая выдержка не позволяет достичь равновесия, и реакция становится фактически необратимой. Рентгенофазовый и ИК-спектроскопический анализ продуктов позволяет зафиксировать образование в этих условиях гидрофуллерена с расширенной по сравнению с исходным C_{60} кристаллической решеткой и полосами в ИК спектре, отвечающими характеристическим для С..Н связей колебаниям. Ковалентное связывание водорода объясняет в этом случае и значительное увеличение количества поглощенного водорода - до $7,5\text{H}_2/\text{C}_{60}$, что 4,5-5 раз больше, чем при физической адсорбции в низкотемпературной области. Анализ реакции гидрирования и образования гидрофуллерена выходит за рамки данного исследования. Этот процесс достаточно хорошо изучен (см., например, работы [314, 315]) и будет исключен из дальнейшего обсуждения.

Наиболее интригующим из полученных результатов является зафиксированное существенное превышение количества адсорбируемого при высоких давлениях водорода относительно значения, отвечающего стехиометрическому числу октаэдрических позиций в ГЦК кристаллической решетке фуллерита. Косвенным подтверждением более сложного механизма взаимодействия в этой области давлений могут служить изменяющаяся форма изотерм и сильно выраженный гистерезис. Одно из возможных объяснений наблюдаемых эффектов состоит в размещении водорода в тетраэдрических пустотах решетки после того, как заполнение октаэдрических приближается к 100%. Стерически такой вариант представляется маловероятным, поскольку размер этих пустот слишком мал по сравнению с кинетическим диаметром молекулы H_2 : 0,224 и 0,240 нм, соответственно.

Заметное избыточное количество водорода не может быть объяснено и адсорбцией на дефектах кристаллической структуры и межзеренных границах, поскольку исследованный материал обладал высокой степенью кристалличности и крупнозернистой микроструктурой. Теоретически нельзя полностью исключать из рассмотрения вероятность частичного гидрирования фуллерена, хотя по литературным данным реакция эта протекает при температурах 573 К и выше, а образующийся гидрофуллерен с прочными ковалентными С..Н связями стабилен до 770 К [314, 315]. Кроме того, фаза $C_{60}H_x$ в образцах, подвергнутых в наших экспериментах воздействию водорода при 223-373 К, не регистрируется ни рентгенографически, ни методом ИК-спектроскопии.

Наиболее логичным представляется объяснение, основанное на теоретических расчетах, проведенных в работе [316]. Авторами было показано, что при достаточно высоких давлениях в октаэдрическом междуузлии ГЦК решетки фуллерита может локализоваться до двух молекул водорода, причем такое размещение оказывается энергетически более выгодным, чем заполнение тетраэдрических пустот. Очевидно, что описанная система должна быть термодинамически нестабильна и легко переходить к стандартному состоянию (одна молекула в октаэдрической позиции) в результате уменьшения химического потенциала водорода в газовой фазе. Это не согласуется с экспериментально наблюдаемым гистерезисом, т.е. фактически с "консервацией" пересыщенной водородом решетки при снижении давления.

Дополнительным фактором, который может играть ключевую роль в необратимых процессах, протекающих в системе $C_{60}-H_2$, является отмеченный выше полиморфизм фуллерита. При охлаждении до температур несколько ниже комнатной (около 260 К) молекулы фуллерена в кристаллической решетке утрачивают две из трех вращательных степеней свободы и упорядочиваются в форме примитивной кубической структуры.

Имеющиеся данные о растворимости водорода в фуллерите в области умеренно высоких давлений, включая модельные расчеты в [316], относятся к высокотемпературной ГЦК модификации. В то же время, влияние внедренного водорода, особенно при высокой степени заполнения междоузельных позиций, остается неизвестным. Вполне допустимо, что напряжения, возникающие в решетке в результате образования такого сверхнасыщенного раствора внедрения, способны стабилизировать упорядоченную структуру и, следовательно, смещать фазовый переход в область более высоких температур.

Взаимосвязь между гистерезисом при адсорбции водорода и фазовым переходом в матрице сорбента обсуждалась в разделе 2.3.2 литературного обзора применительно к "дышащим" металл-органическим координационным полимерам. Для некоторых представителей этого класса соединений, например, терефталатов алюминия или хрома семейства MIL-53, также возможны различные структурные конформации, переход между которыми может быть обусловлен как температурой, так и наличием молекул-гостей в порах каркаса. Примечательно, что вид изотерм адсорбции и десорбции водорода для этих материалов очень близок к зарегистрированному в случае фуллерита (рисунок 29).

Косвенным подтверждением вероятной роли структурного фазового перехода в поведении системы $C_{60}-H_2$ является тот факт, что выраженный гистерезис в наблюдается именно при низких - 295 и 223 К - температурах и практически полностью исчезает при значительном удалении от равновесной температуры перехода (373 К).

4.2.3. Интеркаллированные соединения графит-щелочной металл (K, Cs)

Допирование углеродных материалов металлами, активными по отношению к водороду, является широко распространенным подходом к улучшению водородсорбционных свойств [301, 317]. Подобная модификация направлена на повышение теплоты адсорбции и, как следствие, увеличение сорбционной емкости при температурах, приближенных к комнатной. В качестве допирующих компонентов чаще всего используют или металлы платиновой группы, катализирующие диссоциативную хемосорбцию водорода, или гидридообразующие элементы, например, щелочные металлы [318]. С этих позиций особого внимания заслуживают бинарные и тройные интеркаллированные соединения графита (ИСГ) в системах С-М и С-М-Н, где М - щелочной металл, в которых реализуется взаимодействие с водородом по различным механизмам, включая и физическую адсорбцию, и хемосорбцию.

Первые данные о возможности образования химических соединений при взаимодействии графита с калием были опубликованы в работе [319]. Позднее было показано, что такие соединения имеют дискретные стехиометрические составы, отвечающие определенному номеру ступени, т.е. количеству графеновых слоев между слоями, заполненными внедренным щелочным металлом [320-322]. ИСГ были синтезированы для всего ряда щелочных металлов, однако водородсорбционная способность была установлена только в системах, содержащих калий, рубидий и цезий.

Герольд с соавторами [323-325] установили, что соединение C_8K хемосорбирует водород с образованием новой тройной фазы $C_8KH_{-0,7}$. Протекание химической реакции было зафиксировано визуально (изменение цвета от золотисто-желтого до темно-синего) и подтверждено комплексом физических методов анализа, включая Н/Д изотопный обмен [326]. Аналогичный результат был получен при внедрении в графитовую матрицу гидрида калия [327]. Установлено, что при превышении определенного критического содержания водорода в матрице C_8K ($H/K > 0,1$) происходит перегруппировка атомов щелочного металла в межслоевом пространстве графита, сопровождающаяся повышением номера ступени с первой до второй. В тройном ИСГ калий формирует двухслойную упаковку с периодом идентичности 1,189 нм, что отвечает толщине заполненного интеркаллятом слоя 0,854 нм. Несмотря на многочисленные структурные исследования с привлечением рентгено- и нейтронографии, просвечивающей электронной микроскопии, протонного магнитного резонанса однозначная модель, описывающая локализацию атомов калия и водорода в слое, так и не была выработана.

Еноки с сотр. [328], анализируя физические свойства тройных соединений в системе С-К-Н, делают заключение о необычных свойствах водорода в сильно сжатом двумерном слое. Его электронное состояние может быть представлено как промежуточное между тем, что наблюдается в гидридах переходных металлов, где водород выступает в качестве компонента сплава, передавая свои электроны в общую зону проводимости, и ионным, характерным для гидридов щелочных металлов. Учитывая специфику кристаллической и электронной структуры соединений, авторы предполагают появление необычных эффектов в области высоких давлений.

Дополнительный интерес к системам графит-щелочной металл-водород связан с возможностью альтернативного взаимодействия в них по механизму физической адсорбции, что было зафиксировано для бинарных ИСГ $C_{24}M$ второй ступени с К, Rb и Cs [326, 329-331]. При температурах ниже 100 К эти соединения поглощают до 2-2,1 молекул водорода на формульную единицу, причем максимальное содержание практически не зависит от вида металлического атома. Процесс описывается изотермой Ленгмюра, является полностью обратимым без видимого гистерезиса, хотя в случае калия в области низких давлений (до ~ 10 кПа) наблюдается заметное отклонение от классического ленгмюровского поведения, свидетельствующее о затрудненной адсорбции на начальном этапе [328]. В отличие от описанного выше хемосорбционного взаимодействия с ИСГ первой ступени C_8K , в данном случае отсутствует изотопный эффект в смесях H_2-D_2 , что рассматривается в качестве подтверждения чисто физической адсорбции.

Структурные исследования, проведенные с использованием рентгенографических и нейтронографических методов, упругого нейтронного рассеяния, показали, что адсорбция водорода в системах $C_{24}M-H_2$ сопровождается значительным расширением кристаллической решетки соединения вдоль оси c и приводит к увеличению периода идентичности слоистой структуры на 0,028-0,029 нм [329, 332]. Примечательно, что объемный эффект наиболее выражен на начальной стадии поглощения при содержании водорода менее 0,5 $H_2/C_{24}M$ (рисунок 64).

Анализ строения слоевого пакета, показал, что водород внедряется в слой, содержащий калий, и между сетками графита формируется квази-двумерный раствор H_2-M [332-334]. Несмотря на значительное (около 5%) расширение этого слоя в присутствии водорода, результирующая толщина пакета явно недостаточна для образования двух- или трехслойной H_2-M-H_2 структуры.

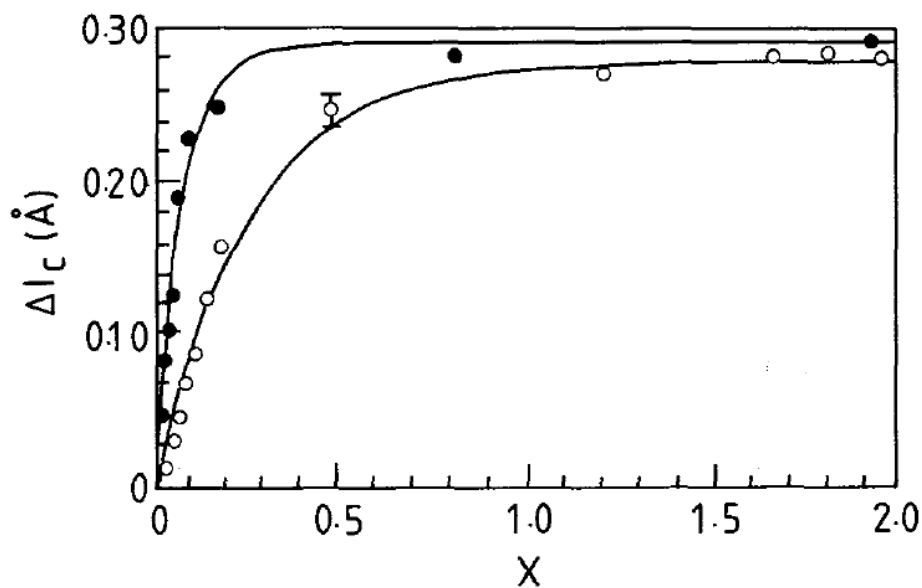


Рисунок 64. Изменение периода идентичности I_c вдоль оси c в зависимости от количества молекул адсорбированного H_2 (○) и D_2 (●) для соединения $C_{24}K$ [332].

Авторы работы [332] предложили структурную модель, основанную на локализации молекул D_2 в треугольных пустотах гексагонального плотноупакованного слоя щелочного металла. Количество таких пустот в структуре ИСГ 2-й ступени равно двум на каждый атом металла, что хорошо согласуется с предельным количеством адсорбируемого водорода. Остается открытым вопрос о том, сохраняется ли неизменной локализация атомов щелочного металла в межслоевом пространстве графита в присутствии водорода, и в какой мере механизм физической адсорбции может быть реализован в тройных соединениях $C_{4n}MH_x$.

В настоящей работе в качестве исходных объектов исследования были выбраны бинарные соединения первой ступени C_8K и C_8Cs , синтезированные на основе высокоориентированного пиролитического графита путем интеркаляции из газовой фазы в двухсекционной ампуле по стандартной методике, описанной в разделе 3.1. Их однофазность и соответствие структурных параметров литературным данным были подтверждены рентгенофазовым анализом. Построение изотерм сорбции и десорбции водорода осуществлялось при температурах от 78 до 700 К.

Система С-К-Н

Первое гидрирование C_8K проводили при комнатной температуре. Вплоть до 50 бар заметного поглощения не наблюдалось (менее 0,05 Н/ C_8K). Повышение давления привело к образованию устойчивого в ходе дальнейшей обработки гидрида $C_8KH_{0,5}$. Этот состав воспроизводился при снижении давления до 2-5 бар независимо от р-Т параметров предшествующих этому циклов абсорбции-десорбции и нагрева-охлаждения.

На рисунке 65 представлены изотермы, измеренные в системе C_8K-H_2 . Характер полученных зависимостей не позволяет сделать однозначного заключения о механизме сорбции. При этом следует отметить отсутствие заметного гистерезиса, даже при температуре жидкого азота. Наряду с хорошей воспроизводимостью изотерм этот факт свидетельствует об отсутствии необратимых процессов при взаимодействии водорода с металл-углеродной матрицей.

Для всех экспериментальных температур характерно отсутствие насыщения, и сорбционная емкость монотонно возрастает с увеличением давления. Максимальное содержание водорода достигает значений 3 Н/ C_8K при комнатной температуре и более 4 при 78 К.

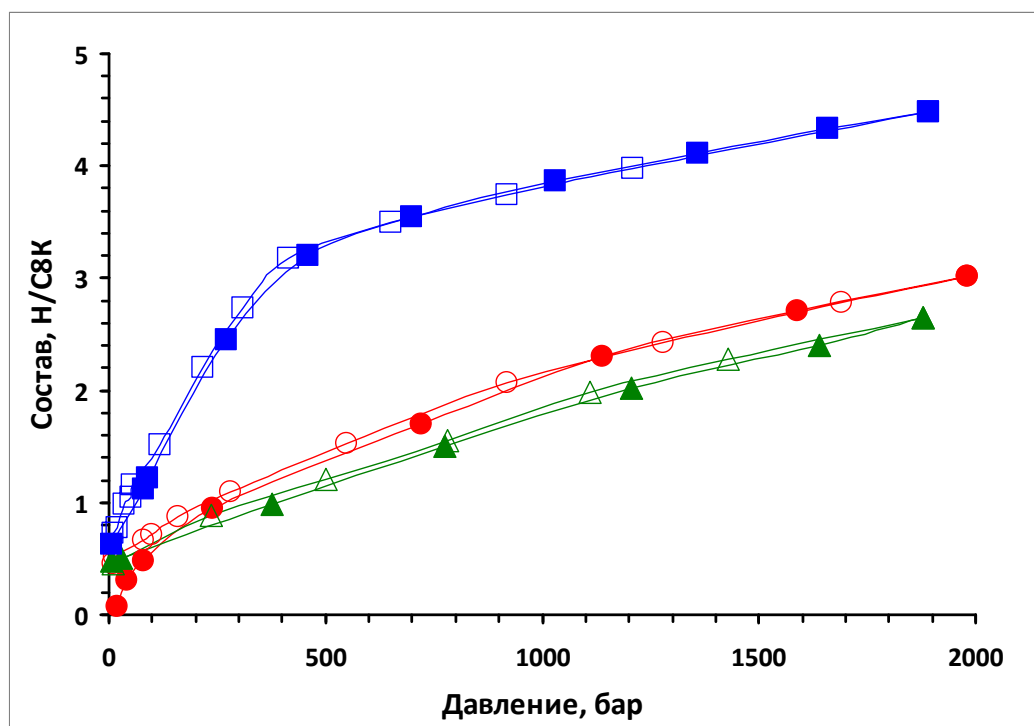


Рисунок 65. Изотермы абсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) в системе C_8K-H_2 ; 295 К (круги), 363 К (треугольники) и 78 К (квадраты).

Аналогичная серия экспериментов была проведена для стехиометрической смеси C_8K и металлического калия. В этом случае поведение при взаимодействии с водородом идентично вышеописанному в том, что касается полной воспроизводимости изотерм и отсутствия гистерезиса. Из значимых отличий можно выделить повышенное содержание водорода в стабильной при условиях, близких к нормальным, фазе (0,8 Н/К вместо 0,5 в предыдущем случае), и меньшее поглощение при тех же температурах в области высоких давлений: максимальные значения не превышают 3,5 и 1,9 атомов водорода на атом калия при 78 и 295 К, соответственно (рисунок 66).

После проведения водородсорбционных экспериментов продукты гидрирования были извлечены из реактора в перчаточном боксе и подвержены структурным исследованиям, включая рентгенографические, нейтронографические и ИК-спектроскопические.

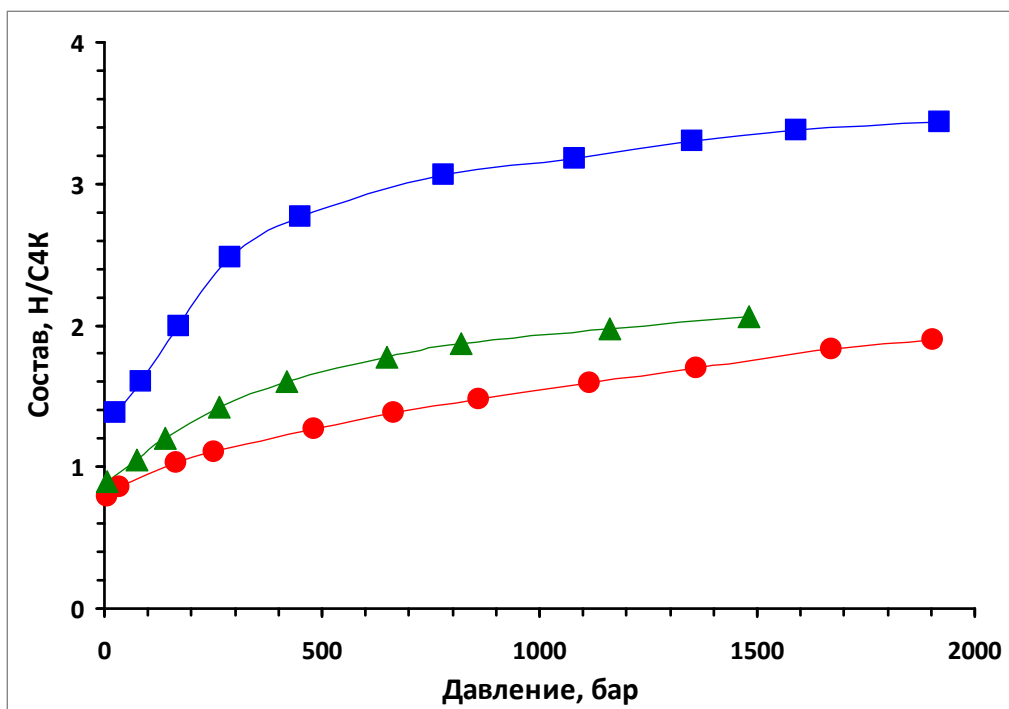
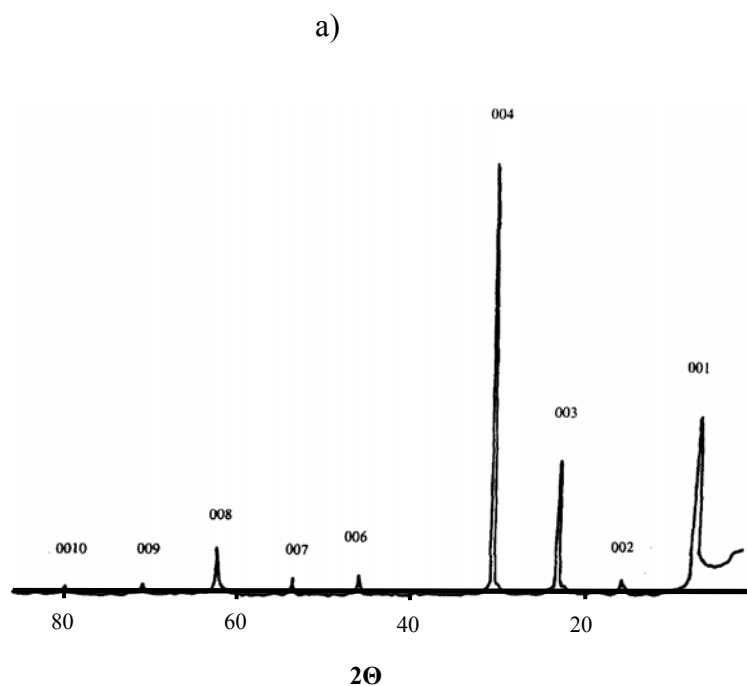


Рисунок 66. Изотермы абсорбции в системе C_4K-H_2 ; 295 К (круги), 193 К (треугольники) и 78 К (квадраты).

Внешний вид образцов - темно-синий цвет $C_8KH_{0,5}$ и розовый $C_4KH_{0,8}$ - указывает на сходство с ранее описанными в литературе фазами соответствующего состава [323-327]. Об этом же свидетельствуют данные рентгенофазового анализа, позволяющие идентифицировать интеркалированные соединения графита соответственно второй и

первой ступеней с периодом идентичности 1,182 нм и 0,85 нм (рис. 67). Примечательно, что структурные данные, в том числе, и распределение электронной плотности вдоль оси c , рассчитанное из интенсивностей $00l$ рефлексов (рис. 68), практически одинаковы для $C_4KН_{0,8}$ и тройного соединения $C_4KО_x$ [335]. В обоих случаях атомы калия образуют два двумерных слоя с удалением 0,28 нм от ограничивающих пакет графеновых сеток. При ионном радиусе K^+ 0,133 нм и расстоянии между калиевыми слоями 0,29 нм такая компоновка предполагает наличие внутреннего канала, заполняемого водородом или кислородом. Принимая во внимание различие в атомных и ионных радиусах Н и О, можно допустить, что геометрия слоевого пакета в тройных интеркалированных соединениях определяется именно металлическими атомами, хотя третий компонент и является необходимым для формирования подобной многослойной структуры.



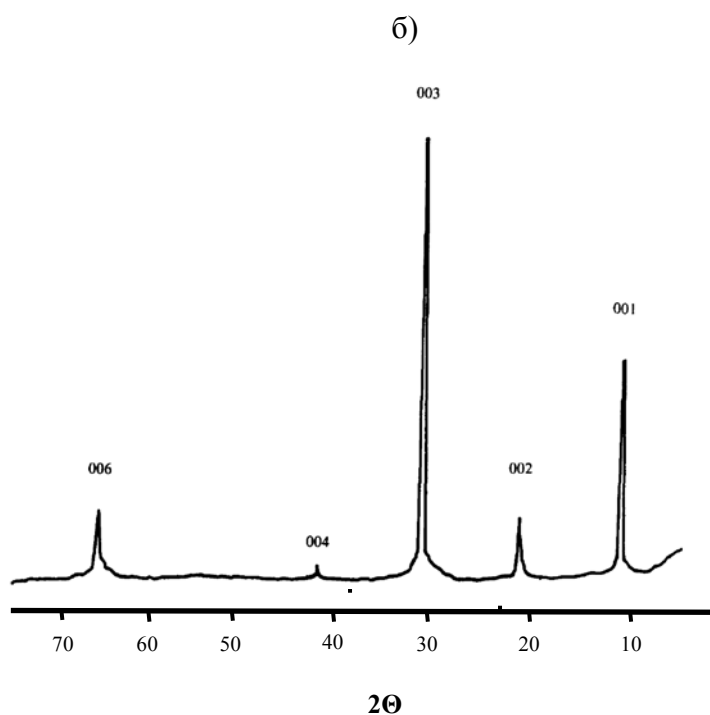


Рисунок 67. Рентгенограммы соединений $C_8KN_{0,5}$ (а) и $C_4KN_{0,8}$ (б)

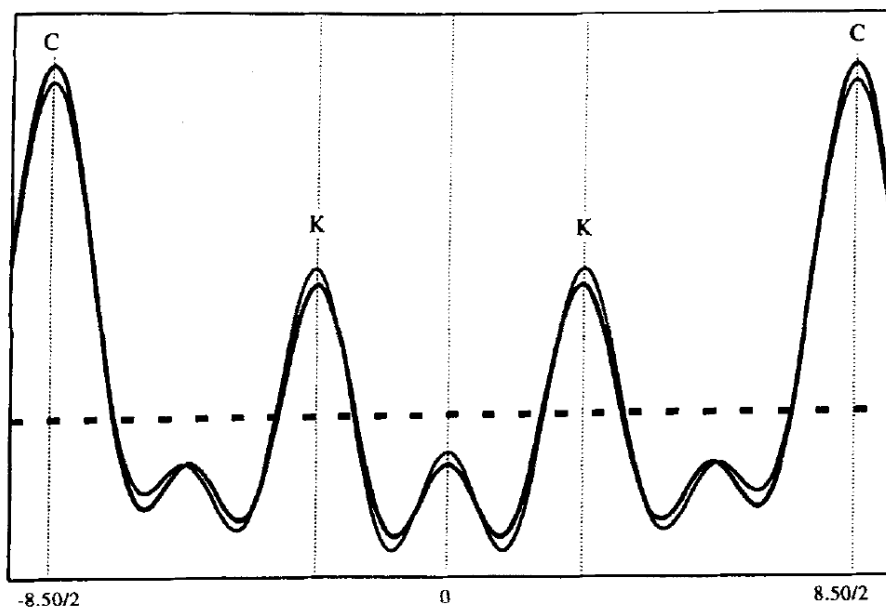


Рисунок 68. Распределение электронной плотности вдоль оси c в соединении $C_4KN_{0,8}$.

Нейтроннографическое исследование дейтерированных порошкообразного и квазимонокристаллического образцов $C_8KN_{0,5}$, проведенное совместно с Лабораторией нейтронной физики имени Франка Объединенного института ядерных исследований с

использованием Фурье-дифрактометра высокого разрешения, показало, что исследованные образцы обладают высокой степенью кристалличности с набором отражений, не противоречащим типу орторомбической структуры с параметрами в базальной плоскости $a=0,852$, $c=1,230$ нм. При этом весь набор рефлексов может быть условно разделен на две группы. Первая отвечает подрешетке графита и характеризуется высокой симметричностью и малой шириной линий. Вторая, по всей видимости, соответствует подрешетке внедренного вещества (калий и дейтерий) и отличается наличием у основных рефлексов ярко выраженного плеча со стороны малых углов. Такой характер линий свидетельствует о нарушении дальнего порядка во внедренном слое, т.е. о присутствии микрообластей с различной упаковкой внедренных атомов по отношению к графитовой матрице. Периодическая повторяемость таких областей может приводить к увеличению параметра "c" орторомбической элементарной ячейки и, следовательно, к появлению дополнительных слабо разрешаемых линий, интерпретируемых как плечо на основных рефлексах.

Отличительной особенностью упаковки из атомов калия в рамках предлагаемой структурной модели является наличие "пустых" каналов сложного профиля, стенки которых образованы противоположащими треугольными гранями тригональных антипризм. При такой конфигурации подрешетки из тяжелых атомов водородная подрешетка может состоять из двух групп позиций - собственно в канале и в центрах треугольных граней антипризм. При высокой концентрации водорода, обнаруженной экспериментально в области высоких давлений, высока вероятность образования в кристаллической матрице водородных кластеров с непосредственным Н..Н взаимодействием.

ИК-спектроскопическое исследование (совместно с ИНХС РАН) серии гидрированных образцов в системе С-К-Н выявило ряд характерных изменений, по сравнению с исходным бинарным ИСГ С₈К. Во-первых, это полосы при 485, 695, 975, 1520, 1616 см⁻¹, а также слабые рефлексы в области 3080-3100 см⁻¹, которые идентифицируются как деформационные и валентные колебания в ароматических кольцах, содержащих один или два атома водорода. По всей вероятности, их возникновение связано с образованием С-Н связей при адсорбции водорода на дефектах графита. Следует отметить, что относительные интенсивности этих полос постоянны для всех водородсодержащих образцов, однако их абсолютное значение меняется произвольным образом вне зависимости от концентрации Н, что обусловлено разной степенью дефектности графитовой матрицы.

Появление водорода в решетке приводит к заметным изменениям в областях, соответствующих взаимодействию между металлическими атомами и графитовой сеткой. Полосы при $470\text{-}620\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С-К) и при $300\text{-}360\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания С-С-К) сдвигаются в сторону более высоких частот по сравнению с C_8K . Этот эффект, наблюдаемый также в тройных кислородсодержащих соединениях C_{4n}KO_x , указывает на ослабление С-К связей и изменение локальной симметрии при внедрении атомов Н или О и результирующей перестройке слоевого пакета.

Система С-Сs-Н

При всем сходстве строения бинарных ИСГ C_8K и C_8Cs их взаимодействие с водородом кардинальным образом различается. Сорбция водорода цезийсодержащими образцами при комнатной температуре весьма ограничена и не превышает $0,3\text{ Н/Сs}$ даже при максимальных давлениях около 1900 бар. Повышение температуры синтеза до 700 К и увеличение выдержки до нескольких суток не приводят к каким-либо изменениям в составе продуктов. Характер взаимодействия становится иным лишь около 750 К, когда содержание водорода возрастает в зависимости от давления до $\text{C}_8\text{CsH}_{1,2-1,4}$. При этом в системе наблюдается ярко выраженный гистерезис, а скорость поглощения и выделения водорода крайне низка.

Синтезированный образец, содержащий при нормальных условиях $1,2\text{ Н/Сs}$, визуально неоднороден и содержит области с желто-золотистой окраской, соответствующей исходному C_8Cs , и участки темно-синего цвета, предположительно отвечающие тройной водородсодержащей фазе. При этом наблюдается заметное увеличение объема и частичное вспенивание.

Рентгенофазовый анализ продуктов гидрирования в системе $\text{C}_8\text{Cs-H}_2$ позволил выявить фазы трех типов, соотношение которых меняется в зависимости от условий синтеза. Первая является, видимо, твердым раствором водорода на основе исходного ИСГ и характеризуется сохранением его структуры с несколько увеличенной толщиной слоевого пакета от $0,590$ до $0,595\text{ нм}$ (I). Образование двух других фаз, имеющих толщину слоевого пакета $0,732\text{-}0,735\text{ нм}$ (II) и $0,976\text{ нм}$ (III), связано с существенной перестройкой внедренного слоя. При этом фаза (III) может быть интерпретирована как двухслойная упаковка, аналогичная обнаруженным в кислородсодержащих фазах $\text{C}_{4n}\text{CsO}_x$ [335].

Фаза (II) имеет, безусловно, иное строение внедренного слоя и существенно отличный характер химической связи. На это указывают также данные ИК-

спектроскопического исследования, по которым присутствие в образце фазы (II) приводит к появлению нескольких полос в длинноволновой области спектра (200-460 см⁻¹). Две из них - 217 и 327 см⁻¹ - имеют достаточно большую интенсивность, однако мгновенно исчезают при контакте образцов с воздухом, что указывает на нестабильность соответствующих химических связей. Можно предположить, что в ходе гидрирования C₈Cs реализуются плоские межслоевые структуры с мостичными связями Cs-H и перераспределением заряда от цезия к водороду аналогично фториду CsF. Отнесение указанных полос в ИК-спектре к связям металл-водород согласуется с их высокой чувствительностью к воздействию воздуха, поскольку хорошо известна легкая окисляемость гидридов щелочных металлов, особенно в присутствии органических лигандов. Примечательно, что в спектрах калийсодержащих соединений поглощение в этой области отсутствует.

Трактовка экспериментальных результатов, полученных при изучении взаимодействия в системе C-Cs-H, существенно осложняется кинетической заторможенностью и, как следствие, неравновесностью протекающих процессов. Уменьшение активности в отношении хемосорбции водорода в ряду C₈K → C₈Rb → C₈Cs отмечалось многими авторами. Уже в случае соединения рубидия образование тройной фазы протекает крайне медленно и при давлениях выше 140 бар [323, 324]. Для цезия до настоящего времени водородсодержащие тройные ИСГ прямым синтезом с участием газообразного молекулярного водорода получать не удавалось. Результативным оказалось лишь использование электрического разряда как метода активации водорода, о чем упоминается в работе [328]. Авторы не приводят детальных характеристик нового соединения и только констатируют его темно-синюю окраску, аналогичную тройным интеркаллированным фазам в системах с калием и рубидием. По всей видимости, повышение химического потенциала водорода, достигаемое за счет применения высокого давления в настоящей работе, представляет собой альтернативный подход и способно инициировать процесс гидрирования, однако без достижения равновесного состояния и образования однофазного продукта.

4.2.4. Обсуждение результатов раздела 4.2

Исследование процессов циклической сорбции-десорбции водорода в широком интервале температур и давлений проведено для трех групп материалов. Являясь, по сути, углеродными матрицами, изученные объекты существенно различаются между собой по структуре и присутствию активных по отношению к водороду компонентов. Согласно существующим представлениям (см. разделы 2.2.2. и 2.3.2. литературного обзора), именно эти параметры и, в частности, деформируемость матрицы, размер пор и связывающих их каналов, вклад хемосорбционного взаимодействия, определяют степень равновесности процесса и вероятность возникновения гистерезисных эффектов.

Упорядоченный мезопористый углерод ОМС представляет собой жесткую чисто углеродную каркасную структуру, которая задается в процессе синтеза и не обладает способностью к трансформации под действием давления, температуры (по крайней мере, в пределах изученного диапазона) и адсорбируемого газа. Значимым является тип пористости ОМС. При большом суммарном объеме (до $2 \text{ см}^3/\text{г}$) это преимущественно крупные поры размером от 1,2 до 3,5 нм, соединенные сквозными каналами. Такой характер пористой структуры не создает стерических затруднений для перемещения существенно меньших по размеру молекул H_2 .

Как видно из результатов проведенных измерений (рисунок 61, таблица 25), материалы ОМС демонстрируют в отношении водорода типичное физиосорбционное поведение. Во всем исследованном интервале температур и давлений взаимодействие полностью обратимо, и гистерезис в процессе циклического поглощения и выделения водорода не выходит за пределы погрешности измерений.

Спецификой описания систем ОМС- H_2 , обусловленной высокой пористостью объектов, является представление адсорбционных изотерм в координатах "давление - избыточная емкость". В этом состоит принципиальное отличие ОМС от других изученных углеродных матриц, а также от обсуждавшихся выше металлгидридных материалов, где объем пор существенно меньше. Концепция избыточной адсорбции, обсуждавшаяся в разделе 3.2. диссертации, позволяет оценить истинную водородаккумулирующую способность сорбентов, исключив из рассмотрения сжатый в порах газ. По мере повышения давления и понижения температуры плотность газа в порах каркасной структуры закономерно увеличивается, возрастает в определенных пределах и количество адсорбата на поверхности. Но при превышении некоторого критического значения сжимаемость газовой фазы с ростом давления становится преобладающей, и избыточная емкость уменьшается. В случае мезопористого углерода это явление наиболее наглядно на

изотермах, отвечающих температуре 81 К, и в меньшей степени при 273 К (рисунок 61). Аналогичная природа у необычного, на первый взгляд, эффекта пересечения изотерм 273 К и 298 К в области высоких давлений.

Фуллерит C_{60} , строго говоря, не является пористым материалом, хотя при анализе водородсорбционного поведения междоузлия в его кристаллической решетке можно рассматривать как микропоры, размер которых сопоставим с размером молекул H_2 . Как и в случае с ОМС, механизм взаимодействия в системе $C_{60}-H_2$ при температурах ниже 573 К (когда происходит необратимое образование гидрофуллерена) относится к типу физической адсорбции. Отсутствие центров диссоциативной хемосорбции предполагает сохранение водорода в молекулярной форме внутри матрицы адсорбента. Однако характер измеренных изотерм указывает на принципиальные различия в процессе циклической адсорбции-десорбции. Если при 373 К экспериментальные зависимости содержания водорода от давления близки к классическому ленгмюровскому виду и практически совпадают для прямого и обратного процесса, то с понижением температуры гистерезис становится явно выраженным (рисунок 63).

Структура фуллерита обладает двумя особенностями, несвойственными мезопористому углероду. Во-первых, междоузельные пустоты крайне малы (0,224 и 0,412 нм). Во-вторых, для фуллерита известны две структурные модификации с температурой фазового перехода около 260 К. Согласно большому массиву литературных данных (раздел 2.3.2. диссертации) оба эти фактора рассматриваются в качестве определяющих в гистерезисном поведении при физической адсорбции, вызывая кинетическую блокировку микропор или "схлопывание" соединяющих их каналов в результате структурной перестройки матрицы.

Сопоставление экспериментальных данных для системы $C_{60}-H_2$, полученных в диапазоне температур 223-373 К, позволяет предположить, что именно второй фактор - полиморфизм фуллерита - является ключевым при объяснении наблюдаемого гистерезиса. Обращает на себя внимание, что при удалении от равновесной температуры фазового перехода гистерезис резко снижается. Маловероятно, чтобы такой эффект был связан с возрастающей кинетической подвижностью молекул H_2 : при критической температуре водорода 33 К лияние нагрева от 295 до 373 К не должно быть решающим. С другой стороны, заполнение октаэдрических пустот в структуре фуллерита, и, тем более, размещение в них под действием высокого давления двух молекул H_2 , как это было предсказано в работе [316], способно инициировать значительные напряжения кристаллической решетки. Следствием такого воздействия может быть "принудительное"

упорядочение высокотемпературной модификации C_{60} при температуре, превышающей соответствующее равновесное значение. Изменение пространственного расположения молекул фуллерена затрудняет выход водорода из заполненных междоузлий, что и проявляется в виде гистерезиса давлений. Такая закономерность, впервые обнаруженная в настоящей работе для фуллерита, неоднократно наблюдалась для ряда металл-органических микропористых координационных соединений, претерпевающих структурный фазовый переход в присутствии адсорбата [229, 233, 236, 237]. Примечательно, что изотермы адсорбции и десорбции водорода в этих случаях (рис. 29) очень близки по форме к полученным для системы $C_{60}-H_2$.

Присутствие щелочного металла в углеродной матрице качественно меняет водородсорбционное взаимодействие. Процесс в этом случае четко разделяется на две последовательные стадии. Первая, хемосорбционная, является полностью необратимой. На этом этапе происходит прочное связывание диссоциированного водорода с образованием стабильного химического соединения $C_{4n}MH_x$. Кристаллическая решетка кардинальным образом перестраивается, в ней формируется двухслойная упаковка металлических атомов между графеновыми сетками.

Условия проведения первой хемосорбционной стадии существенным образом зависят от природы металлического атома. Для калия этот процесс протекает полностью при комнатной температуре и давлении водорода около 50 бар. В цезиевых ИСГ реакция крайне затруднена и не завершается даже при воздействии высоких температур и давлении до 1900 бар, хотя образование тройной водородсодержащей фазы регистрируется и визуальнo, и рентгенографически.

Структура межслоевого пакета в продуктах хемосорбции однозначно установлена не была, но в соответствии с модельными представлениями, не противоречащими экспериментальным дифракционным данным, в нем имеются каналы сложного профиля, стерически доступные для молекулярного водорода. О том, что вторая стадия взаимодействия в системах $C-M-H_2$ ($M - K, Cs$) является физической адсорбцией, косвенно свидетельствует и высокая скорость взаимодействия во всем экспериментальном диапазоне температур вплоть до криогенных, и вид адсорбционных кривых. Они имеют типичный ленгмюровский вид и полностью обратимы без сколь либо значимого гистерезиса. Еще одним аргументом в пользу сделанного заключения может быть резкое увеличение сорбционной емкости при понижении температуры от 295 до 78 К, что характерно для физической адсорбции водорода в матрицах различной природы.

Таким образом, проведенные исследования водородаккумулирующих углеродных материалов позволяют сделать вывод о том, что гистерезис сорбции-десорбции в таких системах обусловлен двумя основными факторами. Во-первых, это хемосорбционное взаимодействие, связанное с образованием прочных химических связей водорода с элементами матрицы сорбента. Таким процессом может быть гидрирование молекул фуллерена при высоких температурах в C_{60} , или формирование новой тройной фазы $C_{4n}MH_x$, где М - щелочной металл, в случае интеркаллированных соединений графита. В обоих примерах хемосорбционная стадия является полностью необратимой, и в экспериментальных условиях поглощенный водород не может быть десорбирован.

Вторая причина гистерезиса в углеродных материалах связана со структурной перестройкой матрицы, как это наблюдается в системе $C_{60}-H_2$. Изменение конфигурации заполненных водородом позиций и связывающих их каналов или "окошек" приводит к существенным затруднениям при десорбции. Как следствие, одному и тому же составу на десорбционных кривых отвечает заметно большее давление, чем на адсорбционных. Подобный механизм достаточно подробно описан в рамках существующих теорий физической адсорбции и экспериментально наблюдался для ряда пористых сорбентов водорода.

Отсутствие вышеуказанных факторов, как в случае упорядоченного мезопористого углерода, делает процесс адсорбции водорода полностью обратимым и исключает возможность гистерезисного поведения независимо от диапазона температур и давлений.

4.3. Водород в металл-органических координационных полимерах

Альтернативой углеродным материалам в качестве газосорбционных матриц в последние годы рассматриваются металл-органические координационные полимеры, МОКП (Metal-Organic Frameworks, MOF). Этот новый класс материалов объединяет гибридные кристаллические соединения, образованные катионами металлов или металлокомплексами, соединенными через органические мостиковые лиганды. В 1998 году впервые было показано, что подобные каркасные структуры могут быть перманентнопористыми [336], а вскоре на основе меди и цинка были синтезированы соединения, обладающие уникальными величинами удельной поверхности и пористости и продемонстрировавшие исключительно высокие газосорбционные свойства [337, 338]. К настоящему времени рекордными показателями обладает бифенил-дикарбоксилатный комплекс цинка MOF-210 с $S_{уд.} = 6240 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ) и суммарным объемом пор $3,6 \text{ см}^3/\text{г}$ [339]. Избыточная водородсорбционная емкость этого координационного полимера приближается к 9 масс.% при температуре 77 К.

Здесь необходимо подчеркнуть, что приводимые авторами значения традиционно рассчитаны из экспериментальных данных по криосорбции азота с применением стандартных моделей, в частности, по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера, БЭТ. Несоответствие используемых модельных представлений реальному механизму адсорбции в микропористых соединениях, например, МОКП, приводит к тому, что расчетные параметры зачастую превосходят теоретически возможный максимум - $2630 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта проблема обсуждалась выше, в разделе 3.2. диссертации. Фактически, речь идет в данном случае о неких эффективных значениях, не отражающих истинное физическое свойство анализируемых материалов, и используемых в соответствии с рекомендациями ИЮПАК в качестве референсных.

Основным механизмом, реализуемым при взаимодействии водорода с металл-органическими каркасами, является физическая адсорбция. Из-за слабости соответствующих ван-дер-ваальсовых связей с поверхностью адсорбента высокие емкостные характеристики даже для пористых матриц достигаются лишь при низких, криогенных температурах [340]. Для увеличения энергии связи водорода с адсорбентом и обеспечения таким образом эффективности таких материалов в качестве среды для аккумуляции водорода в наиболее востребованном для решения прикладных задач температурном диапазоне 270-300 К рассматривается целый ряд альтернативных подходов (см., например, обзоры [99, 341]). Среди таких подходов два заслуживают

особого внимания благодаря продемонстрированной различными авторами результативности.

Первый состоит в допировании каркасной структуры МОКП ионными кластерами. Присутствие таких заряженных частиц способствует созданию дополнительных сорбционных центров с сильными индуцированными диполь-дипольными взаимодействиями. В работе [342] было показано, что включение анионных молибденсодержащих кластеров в полости МОКП MIL-101 приводит к повышению теплоты адсорбции водорода и двукратному увеличению сорбционной емкости при комнатной температуре.

Второй путь основан на использовании эффекта спилловера. В присутствии компонентов, каталитически активных в процессе диссоциативной хемосорбции водорода, молекулярный водород может переходить в атомизированное состояние и "перетекать" на поверхность матрицы адсорбента. В такой ситуации устраняются стерические ограничения для определенных адсорбционных центров, недоступных для молекул H_2 , а связь водорода с поверхностью становится более прочной. Экспериментальные данные по спилловеру в МОКП и развернувшаяся дискуссия по этому вопросу отражены в работах [241-254] и обсуждались в разделе 2.3.2. диссертации.

В свете вышеобозначенных подходов некоторые аспекты требуют дополнительного изучения. Они относятся к влиянию используемых методов модификации на равновесность процессов сорбции-десорбции и возможности возникновения гистерезисных эффектов как следствия изменяющегося механизма взаимодействия. Кроме того, в литературе отсутствуют какие-либо данные о поведении МОКП, в том числе, и подвергнутых модифицирующей обработке, в области высоких давлений. Последнее особенно важно, учитывая возрастающую в этих условиях химическую активность водорода, особенно, в присутствии каталитически активных компонентов.

В качестве исходного объекта исследования выбрано соединение MIL-101 - мезопористый оксотерефталат хрома (III), $[Cr_3O(C_8H_4O_4)_3F(H_2O)_2]$, сочетающее простоту синтеза, большую удельную поверхность и пористость с высокой термической и химической стабильностью [259]. Многоуровневая структура MIL-101 содержит три типа полостей, схематично изображенных на рисунке 69. Гигантские полости соединяются между собой через ограниченного размера окна, формируя иерархический трехмерный мезопористый каркас, способный инкорпорировать достаточно крупные молекулы и полиядерные комплексы.

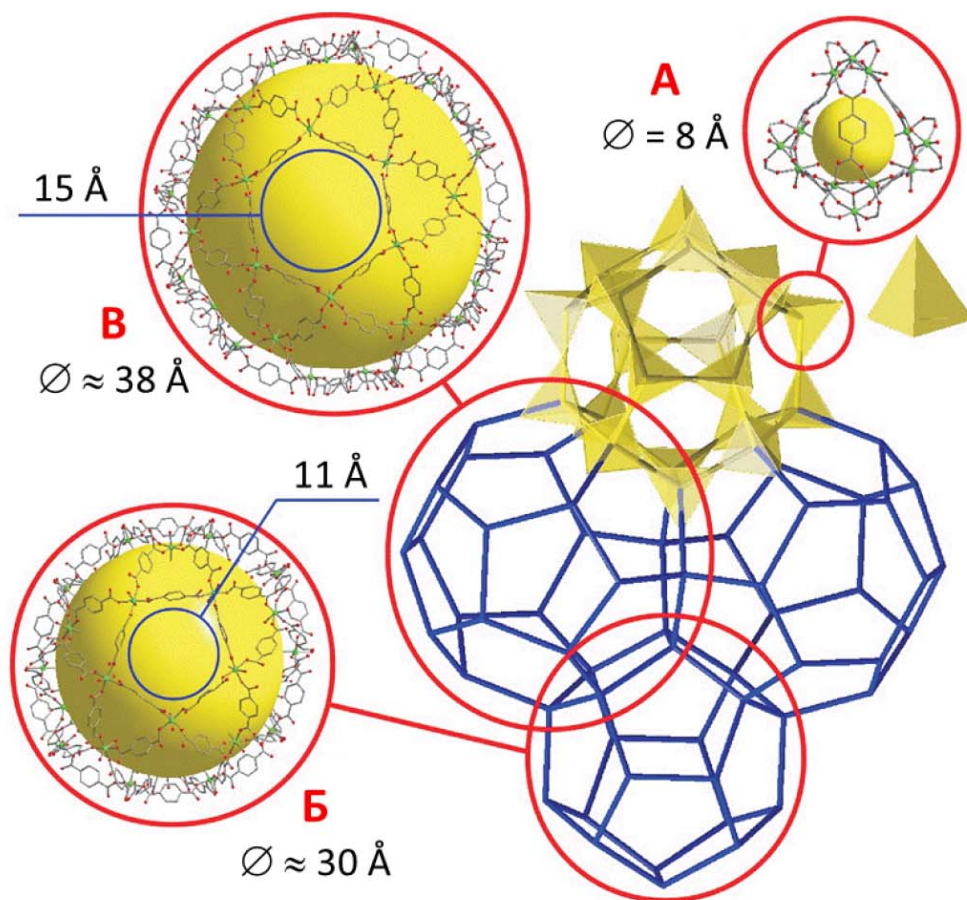


Рисунок 69. Структура координационного полимера MIL-101. Желтыми сферами обозначены полости внутри структурных фрагментов, синими окружностями - соединяющие их окна.

Существенным также является то, что мезопористая матрица обладает положительным зарядом, компенсируемым в обычном состоянии противоионами фтора. Такая особенность MIL-101 делает возможным получение соединений включения с заряженными кластерными комплексами путём ионного обмена.

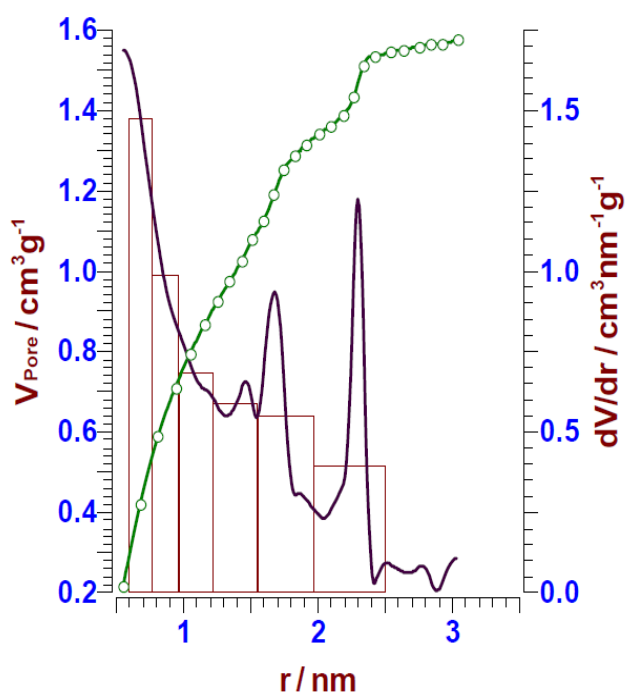
Базовый МОКП MIL-101, а также гибридные материалы на его основе, содержащие анионные кластеры $[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (далее обозначаются как Re@MIL-101 и W@MIL-101) были синтезированы в Институте неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН. Методика синтеза и основные характеристики соединений приведены в работе [343]. По данным энергодисперсионного элементного анализа содержание допирующих кластеров равно 2,9 и 3,8 кластеров на нанополость каркаса MIL-101 для Re@MIL-101 и W@MIL-101, соответственно.

4.3.1. Металл-органический координационный полимер MIL-101, допированный ионными кластерами

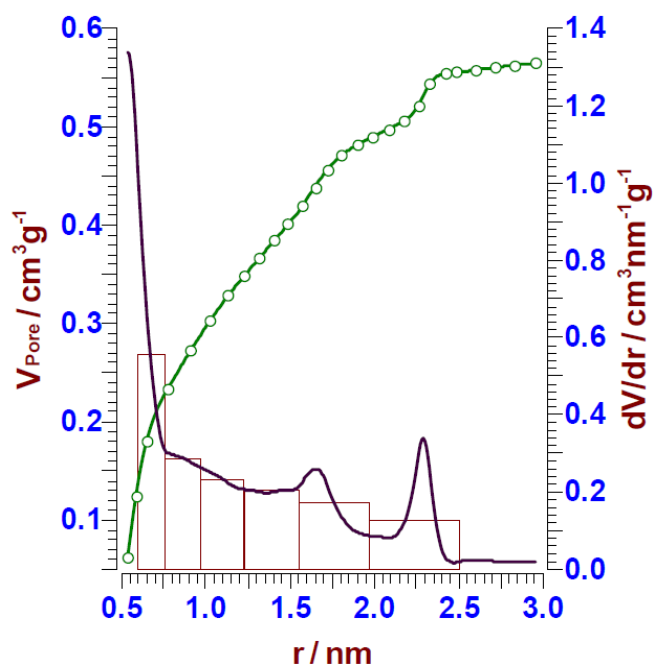
Влияние допирования на пористую структуру MIL-101 было изучено методами низкотемпературной сорбции азота и гелиевой пикнометрии. Построенные дифференциальные кривые распределения пор по размерам по методу Саито и Фоли представлены на рисунке 70. Как можно видеть, металлсодержащие кластеры локализуются преимущественно в мезопорах с радиусом около 1,5 нм. Величина соответствующего максимума на кривых распределения заметно уменьшается по сравнению с исходным соединением.

Обращает на себя внимание тот факт, что площадь удельной поверхности (метод БЭТ) и суммарный объем пор (метод Гурвича), рассчитанные по криосорбционным данным, снижаются практически втрое: с 3800 м²/г до 1200-1300 м²/г и с 2,09 см³/г до 0,65-0,70 см³/г, соответственно. Столь значительное изменение не может быть объяснено исключительно повышением гравиметрической плотности соединений включения. По всей видимости, взаимодействие внедренных кластеров с каркасом терефталата хрома приводит к частичной блокировке пустот матрицы по отношению к молекулам азота. В то же время, соответствующие позиции в допированных соединениях Re@MIL-101 и W@MIL-101 остаются доступными для меньших по размеру атомов гелия: снижение объема пор по результатам волюметрических измерений в атмосфере гелия - 20-23% - находится в полном соответствии с суммарным объемом внедренных кластеров.

а)



б)



в)

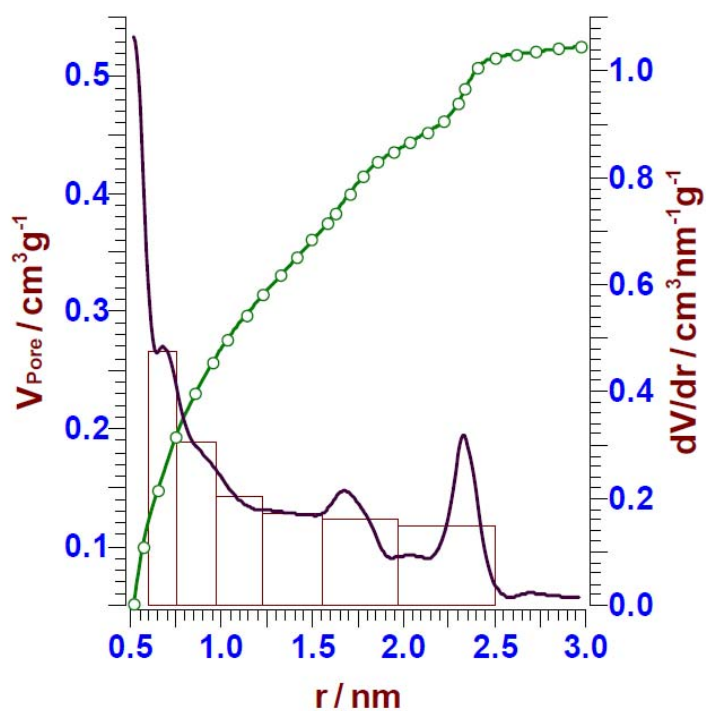


Рисунок 70. Распределение пор по размерам для соединения MIL-101 (а), Re@MIL-101 (б), W@MIL-101 (в). Рассчитано по данным низкотемпературной сорбции азота методом Сайто и Фоли.

Водородсорбционное поведение было исследовано для исходного и допированных материалов в интервале давлений до 2000 бар. На рисунке 71 представлены изотермы адсорбции и десорбции, измеренные при 81 К и 293 К. Для наглядности на графиках приведена дополнительная ось ординат, отражающая объемную плотность адсорбированного водорода в г/см³. Выявленные в ходе проведенных измерений закономерности могут быть сформулированы следующим образом.

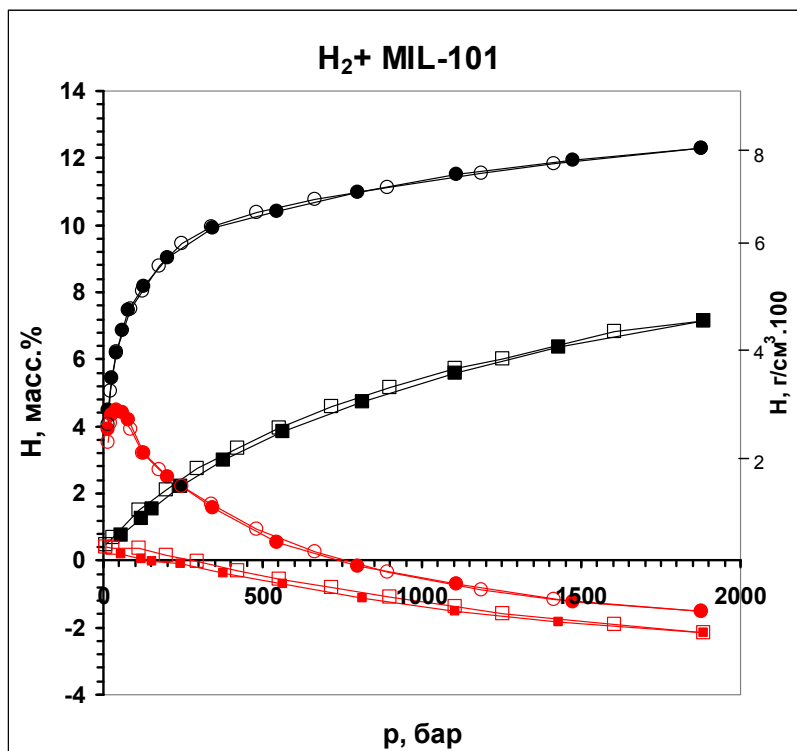
Принципиально важным для характеристики исследованных материалов является полная воспроизводимость изотерм при циклической адсорбции-десорбции и отсутствие значимого гистерезиса. Это означает, во-первых, отсутствие в системах побочных химических процессов, связанных, например, с частичным восстановлением катионов Cr³⁺. Во-вторых, однозначно указывает на то, что присутствие в каркасе анионных металлокластеров не меняет качественно тип физического адсорбционного взаимодействия.

Для всех изученных образцов наблюдается аналогичная форма изотерм. Общая адсорбционная емкость (черные символы на графиках) закономерно увеличивается с ростом давления во всем экспериментальном диапазоне без видимого насыщения. Эта тенденция не зависит от температуры и, очевидно, обусловлена увеличением плотности газа в полостях каркасной структуры при внешнем сжатии.

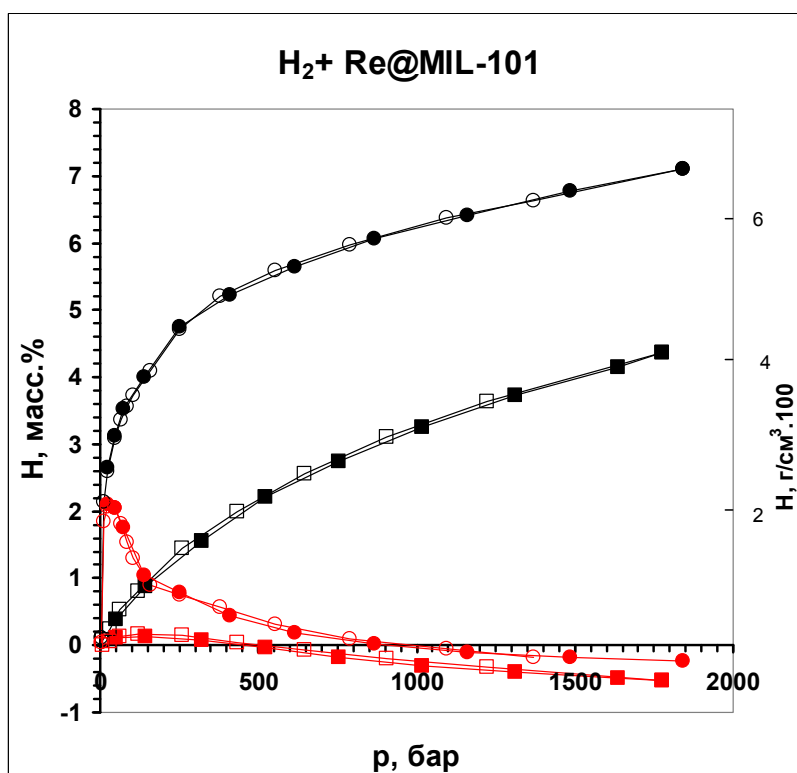
Барическая зависимость избыточной емкости (характеризующей превышение плотности адсорбированного на поверхности водорода по сравнению со сжатым в порах) имеет выраженный максимум в области давлений 30-40 бар при температуре 81 К и 100-150 бар при 293 К. Впервые для металлоорганических координационных полимеров и их производных определена величина давления, при котором избыточная емкость приобретает нулевое значение, что отвечает равенству плотности водорода в адсорбированном на поверхности пор слое и в объеме. При температуре 81 К это давление практически не зависит от присутствия допирующих металлокластеров и для всех изученных материалов данной серии равно 750-850 бар, что отвечает плотности адсорбированного слоя 0,082-0,085 г/см³. В то же время, при температуре 293 К точка пересечения изотерм избыточной адсорбции с осью абсцисс заметно смещается в область более высоких давлений: со 150 бар для индивидуального MIL-101 до 400 бар для Re@MIL-101. Этот результат фактически свидетельствует об увеличении плотности адсорбированного слоя в случае Re-содержащего материала: от 0,01 (исходный MIL-101) до 0,03 г/см³. Фактически это означает трехкратное увеличение количества активных поверхностных центров, обладающих повышенной энергией связи по отношению к

водороду, т.е. способных удерживать его в адсорбированном состоянии при комнатной температуре.

а)



б)



в)

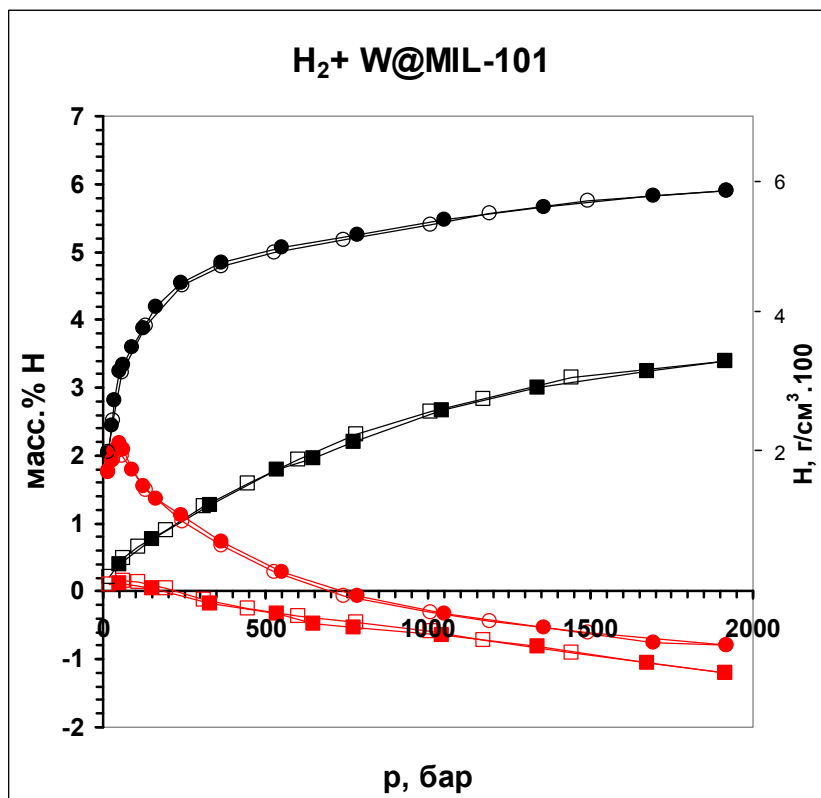


Рисунок 71. Изотермы общей (черные) и избыточной (красные) адсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) водорода в системах MIL-101-H₂ (а), Re@MIL-101-H₂ (б) и W@MIL-101-H₂ (в). Круги - 81 К, квадраты - 293 К.

Заключения, сделанные в ходе волюметрических измерений при высоких давлениях водорода, согласуются с калориметрическими данными. Прямое определение парциальной теплоты адсорбции в зависимости от содержания адсорбированного водорода для MIL-101 и Re@MIL-101 было проведено при 308 К методом теплопроводящей микрокалориметрии Тиана-Кальве. Результаты калориметрических экспериментов представлены на рисунке 72. Общий характер кривых в обоих случаях аналогичен: при малых степенях поглощения теплота адсорбции достигает 23 кДж/моль H₂, затем резко снижается и стабилизируется на уровне 4-6 кДж/моль H₂, что типично для соединений данного класса.

Обращает на себя внимание локальный максимум на кривых зависимости теплоты адсорбции от количества поглощенного газа, отвечающий содержанию водорода 0,7-0,9 ммоль/г. При этом для ренийсодержащего материала он выражен в значительно большей степени и достигает 15 кДж/моль H₂. Объяснение такому необычному эффекту может дать анализ природы адсорбционных центров в матрице MIL-101.

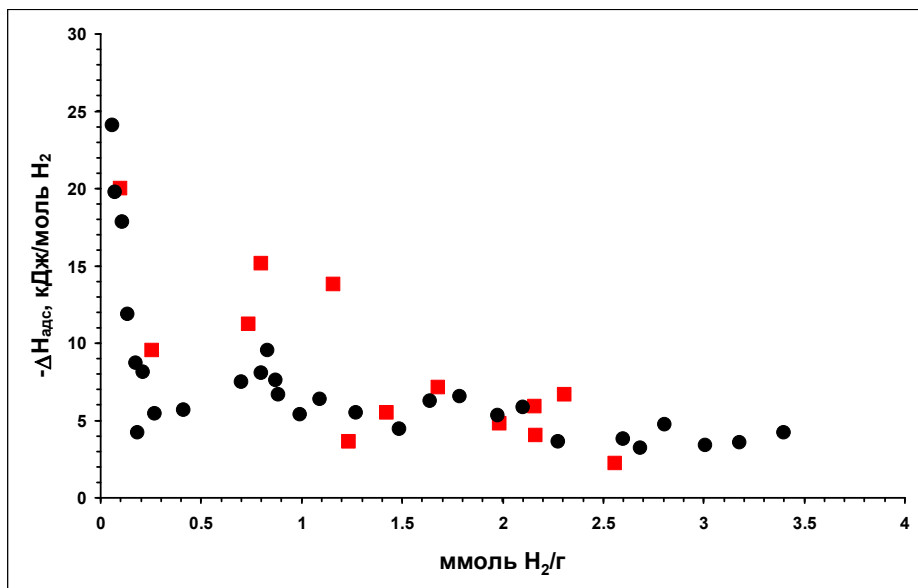


Рисунок 72. Теплоты адсорбции водорода на MIL-101 (черные круги) и Re@MIL-101 (красные квадраты). Калориметрические данные при 308 К.

Согласно результатам работ [344, 345], в данной структуре можно выделить два основных типа адсорбционных центров. Во-первых, это потенциально ненасыщенные металлические центры Cr^{3+} , в основном обращенные внутрь мезополостей. Заполнение этих центров молекулами адсорбата соответствует составу 3 ммоль/г. Однако, адсорбция в таких позициях в реальных системах незначительна, т.к. они обычно экранированы координированными молекулами воды. И, во-вторых, сильные адсорбционные центры должны быть внутри тетраэдрических микропор, т.к. именно малые полости с размером, до трех раз превосходящим диаметр адсорбируемой молекулы газа, обладают максимальным адсорбционным потенциалом [346,347]. Диаметр супертетраэдра в структуре MIL-101 (рис.69) составляет около 0,8 нм, тогда как кинетический диаметр молекулы $\text{H}_2 = 0,289$ нм. В работе [348] механизм адсорбции на Cr-MIL-101 исследовался с использованием молекулярного моделирования и квантовомеханических расчетов. Было показано, что при давлении около 0,1 бар молекулы адсорбата локализованы исключительно в супертетраэдрах, и лишь при давлениях выше 1 бар появляются дополнительно в мезополостях, которые постепенно заполняются по мере увеличения давления.

Высокие значения теплот адсорбции, наблюдаемые нами при малом поглощении (рис. 72), свидетельствует о сильном взаимодействии между адсорбированными молекулами и поверхностью, видимо, в супертетраэдрах. Затем по мере заполнения

высокоэнергетических адсорбционных центров в микропорах энергия связи уменьшается. Величина адсорбции водорода 0,7-0,8 ммоль/г, при которой наблюдается локальный максимум, соответствует состоянию, когда каждый супертетраэдр заполнен одной молекулой водорода. При этом расстояние между адсорбированными молекулами в супертетраэдре уменьшается, и все более значительными становятся силы межмолекулярного взаимодействия в адсорбате.

Подобные пики наблюдались, например, на кривых зависимости калориметрических теплот адсорбции азота на графитированной саже в зависимости от степени заполнения [349]. Авторы объясняют их латеральным взаимодействием адсорбированных молекул, усиливающимся по мере того, как увеличивается плотность их упаковки в монослое. В нашем случае, когда происходит объемное заполнение микропор, и классическая терминология о слоевом расположении молекул адсорбата некорректна, латеральное взаимодействие сказывается уже при внедрении в микропору второй молекулы водорода. На этой стадии актуальной становится размещения H_2 в мезопорах, в которых, как было показано выше, локализуются ионные кластеры в случае допированного соединения Re@MIL-101. В дополнение к металлическим координационно-ненасыщенным адсорбционным центрам, присутствующим в мезопорах каркаса, свой вклад вносит индуцированное внедренными кластерами диполь-дипольное взаимодействие. В результате энергия связи адсорбата с матрицей на этой стадии заполнения заметно возрастает, и максимум на зависимости теплоты адсорбции от состава становится более выраженным.

Весьма информативным для анализа механизма взаимодействия водорода с адсорбентом может быть анализ кривых тепловыделения, полученных при калориметрическом титровании. В ходе эксперимента кинетические зависимости степени протекания реакции от времени $\alpha=f(\tau)$ регистрируются для разных диапазонов давлений и, соответственно, разных степеней насыщения.

Установлено, что для всех исследованных материалов кинетические кривые, отвечающие поглощению первой порции водорода (0,9-1,9 бар), имеют выраженную сигмоидную форму (рис. 73). Для немодифицированного терефталата хрома при поглощении последующих порций водорода (область более высоких давлений) период ускорения на кинетических кривых резко сокращается, что может указывать на быстрое насыщение наиболее активных при данной температуре адсорбционных центров. В то же время, для допированного соединения Re@MIL-101 форма кинетических зависимостей остается неизменной во всем исследованном диапазоне давлений и концентраций

водорода. Этот результат может свидетельствовать об увеличении числа адсорбционных центров с повышенной энергией связи в модифицированном металлокластерами материале, что проявляется также в сдвиге максимума на кривых избыточной водородной емкости и заметном повышении плотности адсорбированного слоя по сравнению с исходным MIL-101, как это отмечалось выше при обсуждении результатов волюметрических измерений.

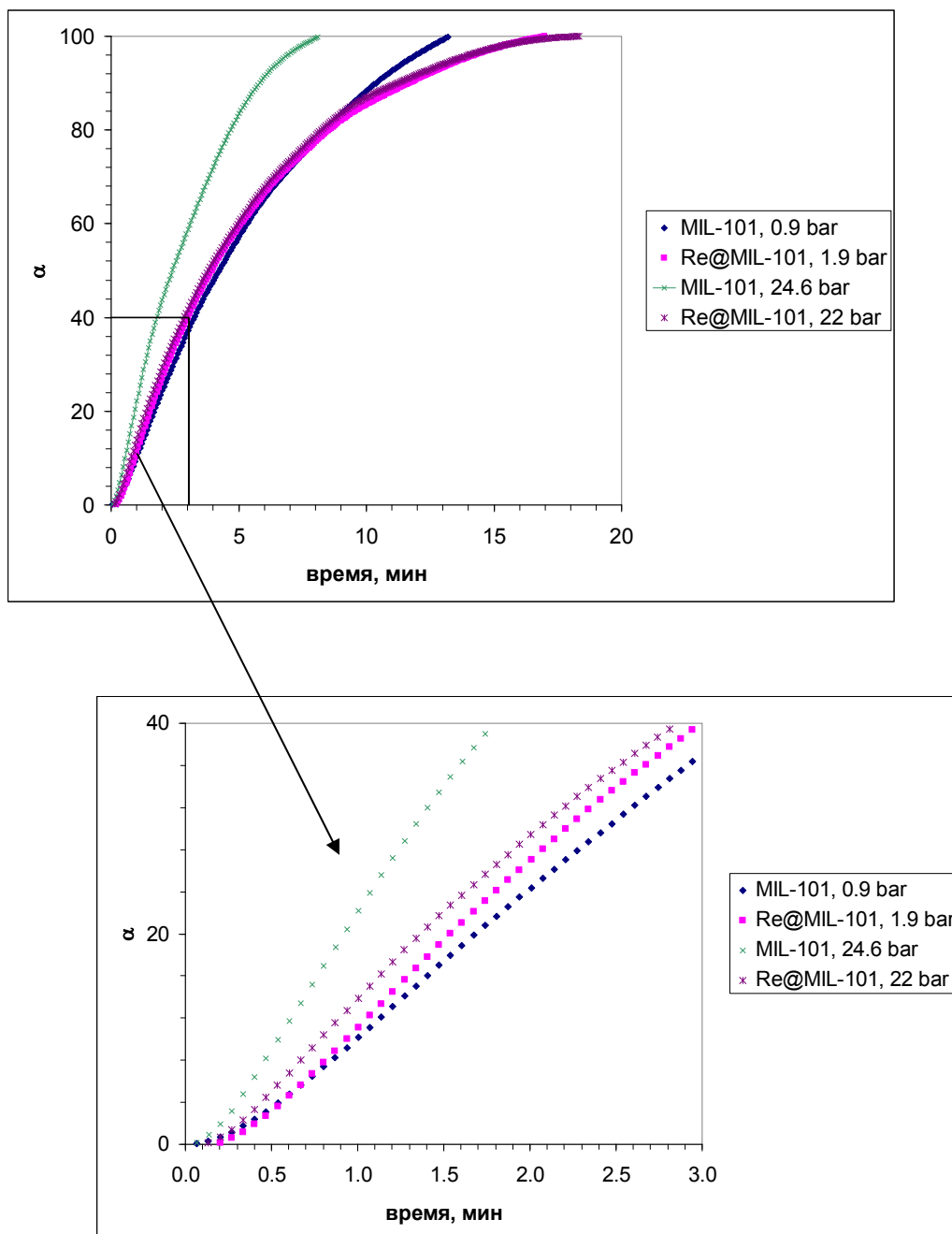


Рисунок 73. Кинетические кривые сорбции водорода, измеренные методом калориметрического титрования, для MIL-101 и модифицированного материала на его основе Re@MIL-101. На врезке - увеличенный начальный участок кривых.

4.3.2. Система MIL-101 - LaNi_5

Модификация металл-органических каркасных соединений катализаторами диссоциативной хемосорбции H_2 , как отмечалось выше, является одним из подходов, активно разрабатываемых в различных лабораториях для повышения водородсорбционной способности таких материалов при повышенных температурах. Альтернативой традиционным катализаторам на основе металлов платиновой группы могут служить гидридообразующие интерметаллические соединения, для которых также характерен хемосорбционный механизм взаимодействия, и известна способность переводить водород в активное возбужденное состояние [350].

В настоящей работе в качестве гидридообразующего активирующего агента было использовано соединение LaNi_5 . Для повышения эффективности воздействия при приготовлении композиций смеси исходного МОКП MIL-101 с содержанием 15% LaNi_5 были подвергнуты механохимической обработке в планетарной шаровой мельнице в атмосфере аргона с различной дозой деформационного воздействия до 5,3 кДж/г.

Согласно данным рентгенофазового анализа и результатам измерения криосорбции азота (рисунок 74), по мере увеличения дозы деформационного воздействия происходит постепенная деградация каркасной структуры базового металл-органического соединения. Площадь удельной поверхности и объем пор в материале при максимальной дозе уменьшаются в 20-30 раз: с 3800 $\text{m}^2/\text{г}$ и 2,09 $\text{cm}^3/\text{г}$ до 130 $\text{m}^2/\text{г}$ и 0,12 $\text{cm}^3/\text{г}$ соответственно. Одновременно наблюдается постепенное уширение и снижение интенсивности рефлексов, отвечающих на рентгенограммах фазе интерметаллического соединения, что может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов и повышением концентрации микронапряжений при механической активации. Интересно, что даже слабое энергетическое воздействие - ручное перетирание в агатовой ступке - вызывает двукратное уменьшение пористости и удельной поверхности композиции.

Водородсорбционное поведение различным способом приготовленных композиций в системе MIL-101+ LaNi_5 было исследовано при температурах 79 К и 295 К. Здесь необходимо отметить, что LaNi_5 как гидридообразующее соединение способно в экспериментальном диапазоне давлений до 35 бар поглощать до 1,4 масс.% водорода, что, безусловно, должно быть учтено при анализе суммарной сорбционной емкости материала. С учетом содержания интерметаллического компонента - 15% - его присутствие дает вклад в общее поглощение водорода около 0,2 масс.%. В то же время, проведенная оценка справедлива лишь для измерений при комнатной температуре. Известно, что с переходом в область криогенных температур реакции образования и разложения интерметаллических

гидридных фаз кинетически полностью подавляются, что, в частности, было использовано в данной работе для стабилизации и последующего анализа целого ряда синтезированных гидридов (раздел 4.1. диссертации).

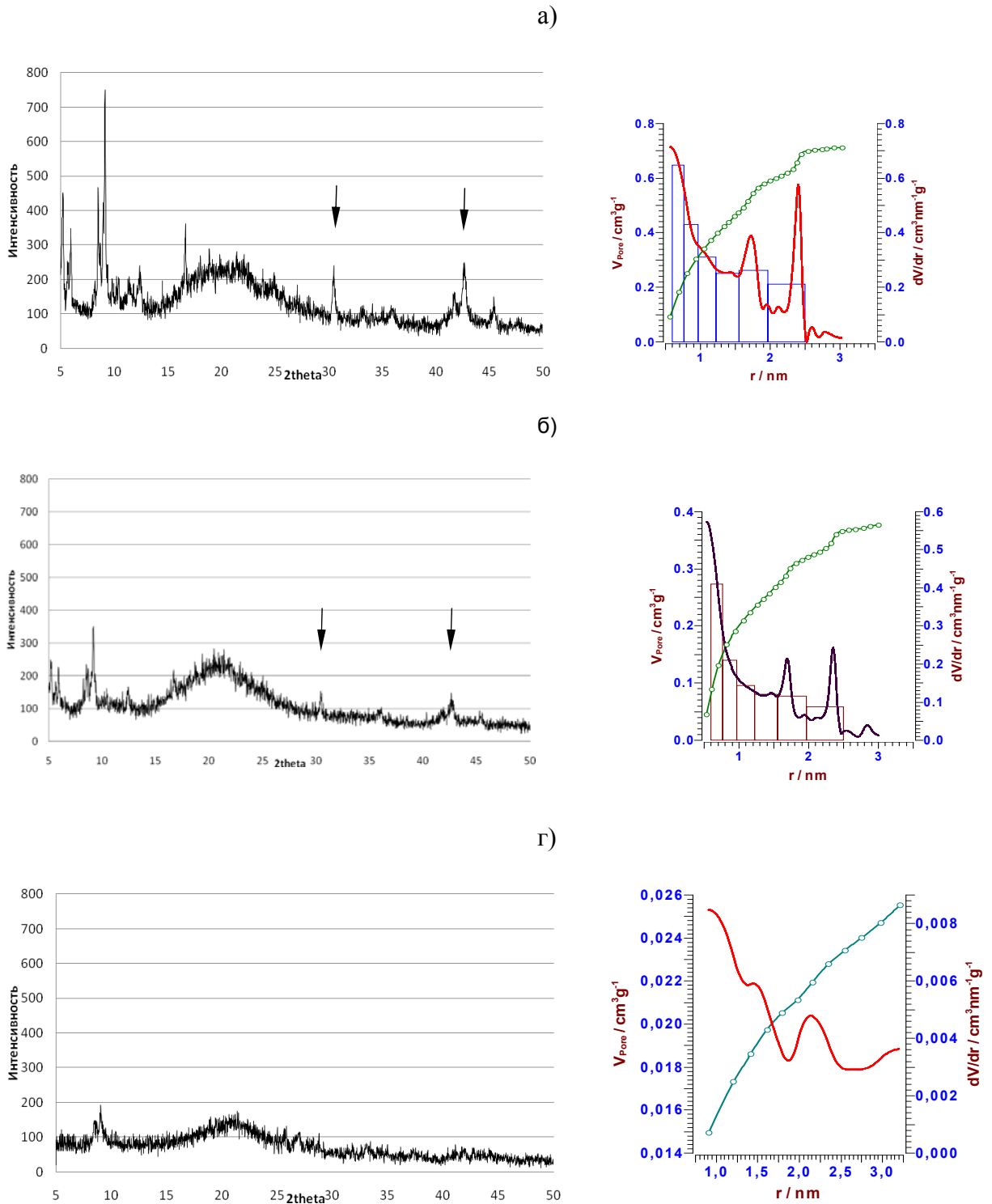


Рисунок 74. Рентгенограммы и кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по методу Сайто и Фоли из данных по криосорбции азота, для композиций MIL-101+15% LaNi₅ с дозой деформационного воздействия 0 (а), 1,3 (б) и 5,3 кДж/г. Стрелками отмечены рефлексы фазы LaNi₅.

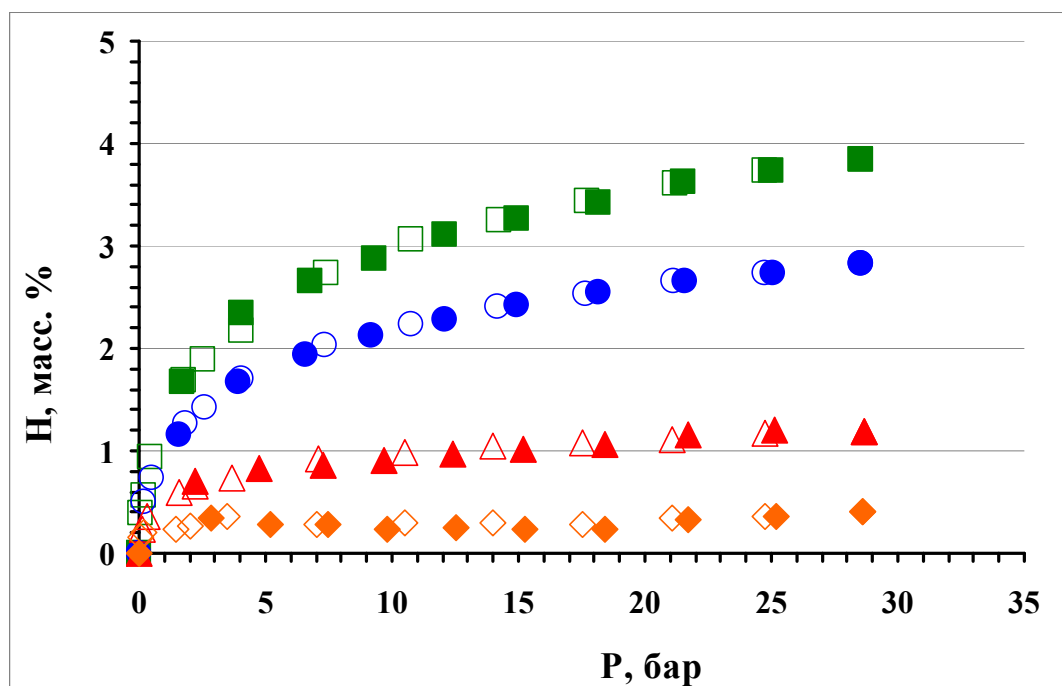
Сравнение построенных в ходе эксперимента изотерм адсорбции и десорбции позволяет выявить следующие основные закономерности.

При 79 К эффект от введения активатора хемосорбции водорода проявляется весьма слабо. Сохраняется полная обратимость адсорбционного взаимодействия без заметного гистерезиса. Количественные характеристики процесса определяются, в первую очередь, структурными изменениями в адсорбенте. Все бинарные композиции демонстрируют ухудшение водородсорбционной способности по сравнению с исходным MIL-101. При этом количество адсорбируемого водорода закономерно уменьшается с увеличением дозы деформационного воздействия (рисунок 75а). Это согласуется с установленной деградацией пористого каркаса в ходе обработки и отмеченным уменьшением его удельной поверхности и пористости. По мнению большинства исследователей именно величина удельной поверхности материала независимо от его природы является ключевым фактором в сорбционном поведении при криогенных температурах [99, 340]. Практически прямая количественная корреляция между этими параметрами наблюдается и в нашем случае. По всей видимости, понижение температуры, подавляющее гидридообразование в системе ИМС-Н₂, критическим образом сказывается и на функционировании металлгидридного компонента в качестве активатора водорода.

Совершенно иное поведение демонстрируют двухкомпонентные материалы при комнатной температуре. Гистерезис в области низких давлений, наблюдаемый для всех композиций, может быть отнесен к десорбции водорода из интерметаллического гидрида, что является типичным для металлгидридных систем. Для смеси, приготовленной методом ручного истирания, изотермы фактически представляют собой суперпозицию соответствующих зависимостей для индивидуальных MIL-101 и LaNi₅ (рисунок 75б). Однако, после кратковременной активирующей обработки в шаровой мельнице (доза деформационного воздействия 1,3 кДж/г) количество адсорбированного водорода возрастает в 1,5-2 раза. При превышении этой дозы сорбционная емкость резко снижается.

Обнаруженный эффект представляется еще более значимым, принимая во внимание частичную деградацию пористого каркаса и снижение его удельной поверхности. Очевидно, что определяющим в механизме взаимодействия с водородом в данном случае являются и собственно присутствие каталитически активного компонента, и оптимальные параметры механохимической обработки. Совокупность этих факторов обеспечивает, с одной стороны, достаточный контакт между катализатором и пористой матрицей, а, с другой стороны, определенную степень дефектности этой матрицы, что, как будет показано ниже, принципиально в такого рода композициях.

a)



б)

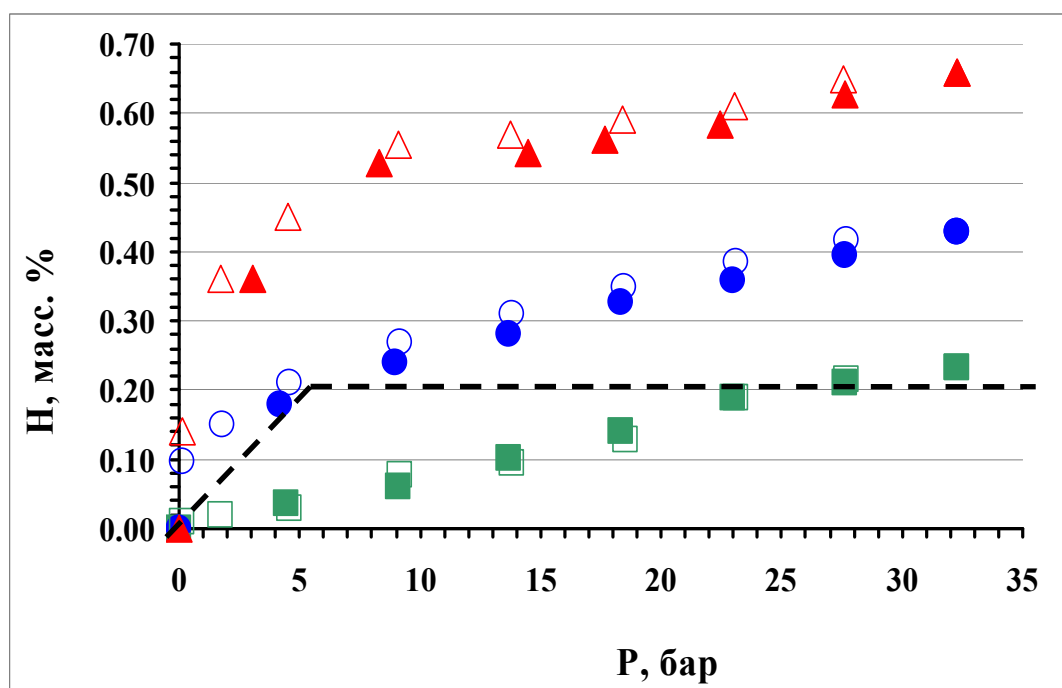


Рисунок 75. Изотермы адсорбции водорода при 79 К (а) и 295 К (б) для исходного MIL-101 (зеленые квадраты) и композиций MIL-101+15% LaNi₅ с дозой деформационного воздействия 0 (синие круги), 1,3 кДж/г (красные треугольники) и 5,3 кДж/г (оранжевые ромбы). Закрытые символы - адсорбция, открытые - десорбция. Пунктирной линией отмечено поглощение водорода LaNi₅.

4.3.3. Система MIL-101 - Pt/C

В ряду металлов, известных в качестве катализаторов в реакциях гидрирования, платина относится, безусловно, к числу наиболее активных. В присутствии платины в максимальной степени проявляется эффект спилловера при адсорбции водорода на углеродных и металл-органических пористых материалах [241-250]. В последнем случае действие катализатора, особенно в среде сильно сжатого водорода, может иметь и отрицательные последствия, связанные со стабильностью как неорганических (металлокомплексы в узлах решетки), так и органических (мостиковые линкеры) фрагментов структуры МОКП [241, 351]. Возможное каталитическое восстановление катионов металлов, гидрирование двойных связей и функциональных групп с образованием прочных С-Н связей способно приводить к полному или частичному разрушению пористого каркаса и необратимому снижению газосорбционной способности.

В настоящей работе степень равновесности и обратимости взаимодействия с водородом в области высоких давлений и в широком температурном диапазоне была исследована для серии композитов на основе мезопористого оксотерефталата хрома(III) MIL-101, содержащих в качестве активатора диссоциативной хемосорбции промышленный катализатор E-Тек-20. Материал E-Тек представляет собой нанодисперсную платину (20 масс.%) с размером кристаллитов 2,4 нм, нанесенную на углеродную сажу Vulcan XC-72 с площадью удельной поверхности 34 м²/г [352]. Для приготовления композитов были применены различные препаративные методики, включающие ручное истирание, механохимическую активацию в шаровой мельнице и введение глюкозы для формирования углеродных мостиков между катализатором и пористой матрицей согласно рекомендациям в работах [244, 248]. Параметры модифицирующей обработки материалов приведены в разделе 3.1. диссертации. Следует отметить, что для предотвращения разрушения каркасной структуры МОКП механохимическая активация смесей проводилась в щадящем режиме при пониженных оборотах и продолжительностью не более 10 минут.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рисунок 76) смешивание компонентов путем ручного истирания в ступке (материал MIL-101+Pt/C-a) не вызывает заметных изменений в морфологии МОКП. Сохраняется правильная октаэдрическая форма кристаллов с размером 100-500 нм, а вводимые добавки присутствуют в виде бесформенных агломератов. Следует при этом отметить появление налета на изначально гладкой поверхности кристаллов, что может быть связано с пропиткой пористого материала расплавленной глюкозой на промежуточной стадии обработки.

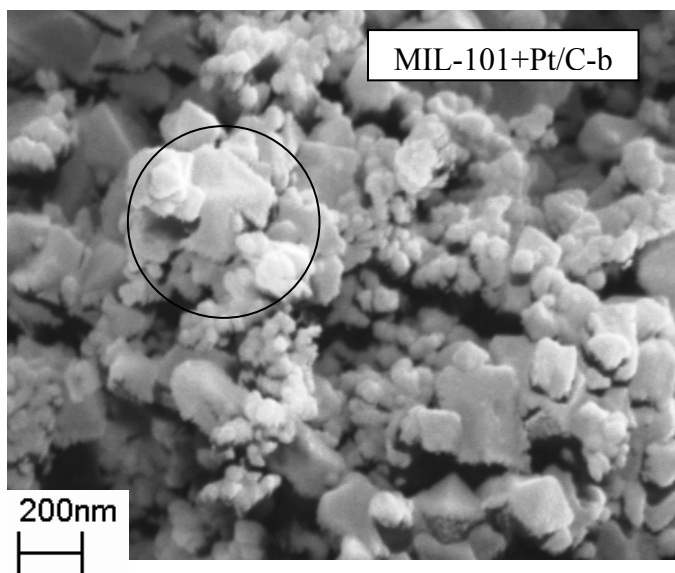
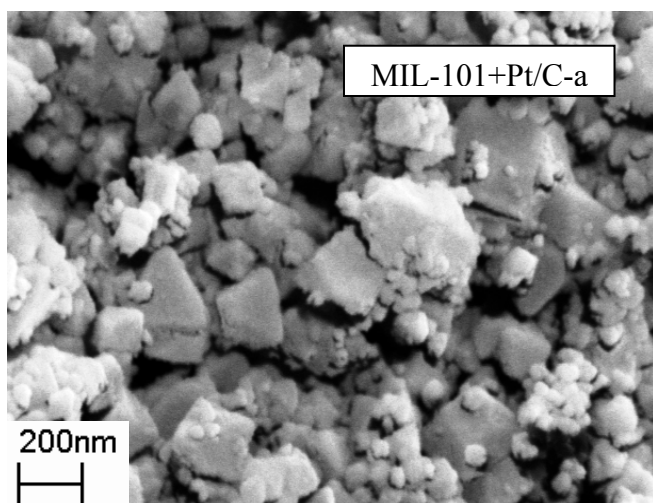
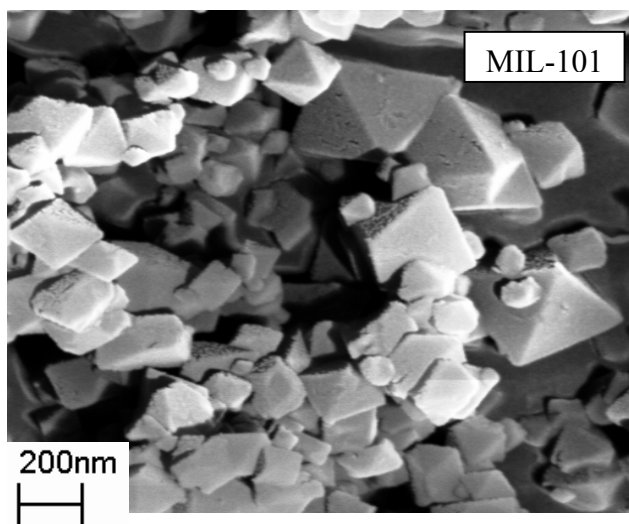


Рисунок 76. СЭМ изображение исходного MIL-101 и его композитов с платиной и карбонизированной глюкозой, полученных методом ручного истирания (MIL-101+Pt/C-a) и механохимической активацией (MIL-101+Pt/C-b). На последнем рисунке выделена область частичного разрушения кристаллов.

На изображении образца (b) видно, что более интенсивная обработка в шаровой мельнице приводит к раскалыванию кристаллов MIL-101 и образованию мелких фрагментов. Очевидно, что значительное деформационное воздействие, приводящее к фрагментации кристаллического вещества, вызывает одновременно формирование большого количества структурных дефектов, и такое поведение типично для твердых тел в процессе механохимической активации.

Результаты рентгенофазового анализа образцов (рисунок 77) согласуются с данными СЭМ и свидетельствуют о сохранении кристаллической структуры MIL-101. Незначительные изменения в интенсивности пиков могут быть связаны с определенным заполнением мезополостей в пористом каркасе при воздействии расплавленной глюкозой. Для образца (b) характерно большее уширение рефлексов, указывающее на повышенную дефектность кристаллической структуры в результате размолла в мельнице. Следует особо отметить, что на рентгенограммах отсутствуют специфические пики, отвечающие введенным модифицирующим агентам. Это обусловлено малым относительным количеством (около 2 масс.%) и размером кристаллитов (менее 3 нм) платины, а также аморфным состоянием углеродного компонента.

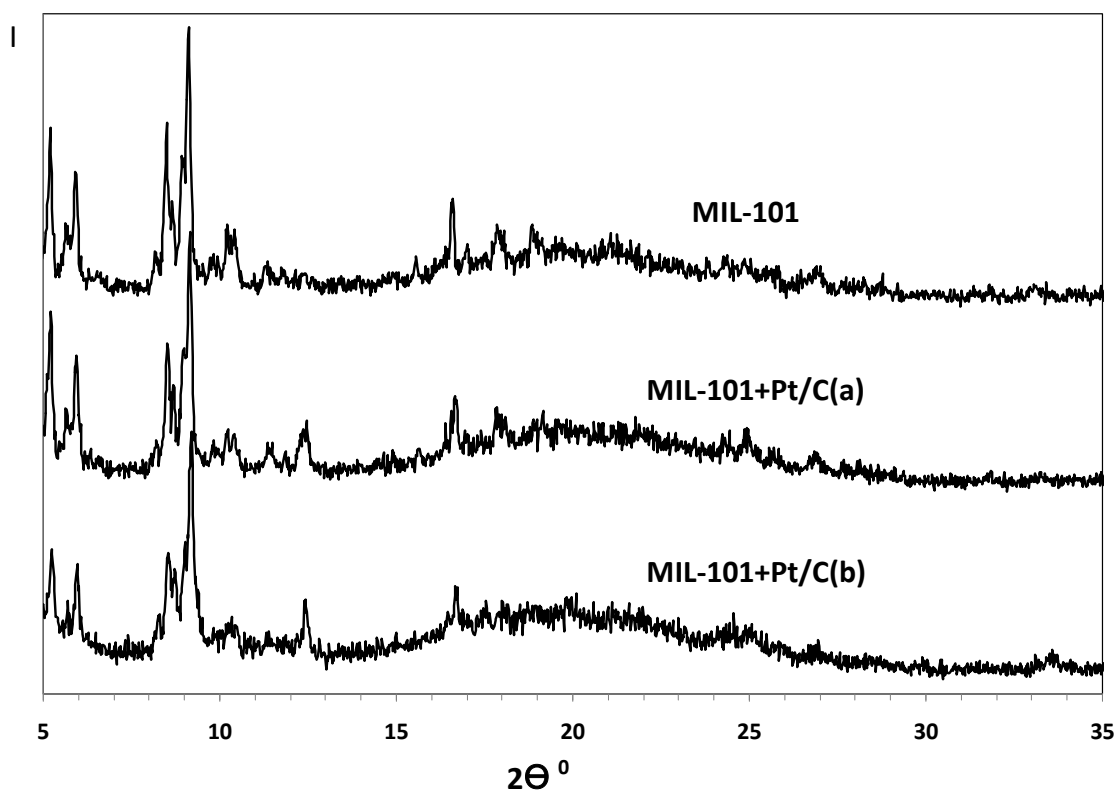


Рисунок 77. Рентгенограммы исходного MIL-101 и его композитов с платиной и карбонизированной глюкозой MIL-101+Pt/C-a и -b.

Измерения криадсорбции азота выявили значительные изменения в пористой структуре материалов в процессе модифицирующей обработки. Общее поглощение N_2 , соответствующие значения площади удельной поверхности, рассчитанной по методу БЭТ, и суммарного объема пор (по Гурвичу) для обоих композитов уменьшаются практически вдвое по сравнению с исходным MIL-101 (рисунок 78, таблица 26). Петля гистерезиса, типичная для MIL-101 и приписываемая обычно его явно выраженной мезопористости, заметно уменьшается в образце, подвергнутом ручному истиранию, и практически полностью исчезает после механохимической активации.

Сильное влияние модифицирующей обработки на структуру каркаса именно в области мезопор подтверждается распределением пор по размерам, построенным по методу Сайто и Фоли (рисунок 79). Относительная интенсивность пиков, отвечающих всем типам пор с радиусом более 1,5 нм, заметно снижается. Такой эффект представляется закономерным следствием заполнения крупных полостей в MIL-101 расплавленной глюкозой, а при ее последующей карбонизации - дисперсными частицами аморфного углерода.

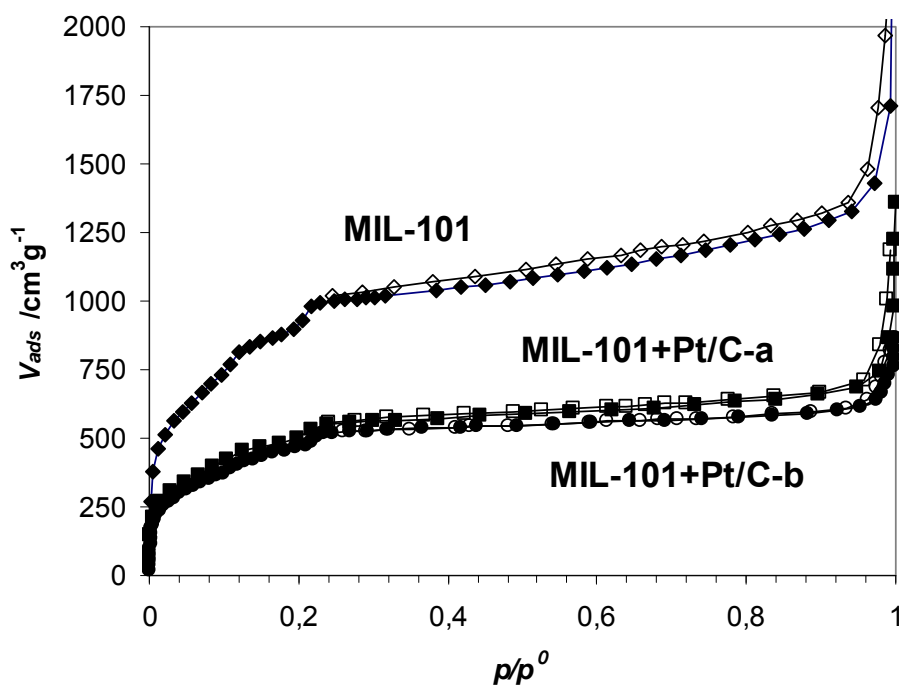


Рисунок 78. Изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К образцами MIL-101 и MIL-101+Pt/C-a и -b.

Таблица 26. Параметры пористой структуры исходного и модифицированного платиной MIL-101.

Образец	Удельная поверхность БЭТ, м ² /г	Объем пор (по Гурвичу), см ³ /г
MIL-101	3800	2.09
MIL-101+Pt/C-a	1810	1.00
MIL-101+Pt/C-b	1780	0.95

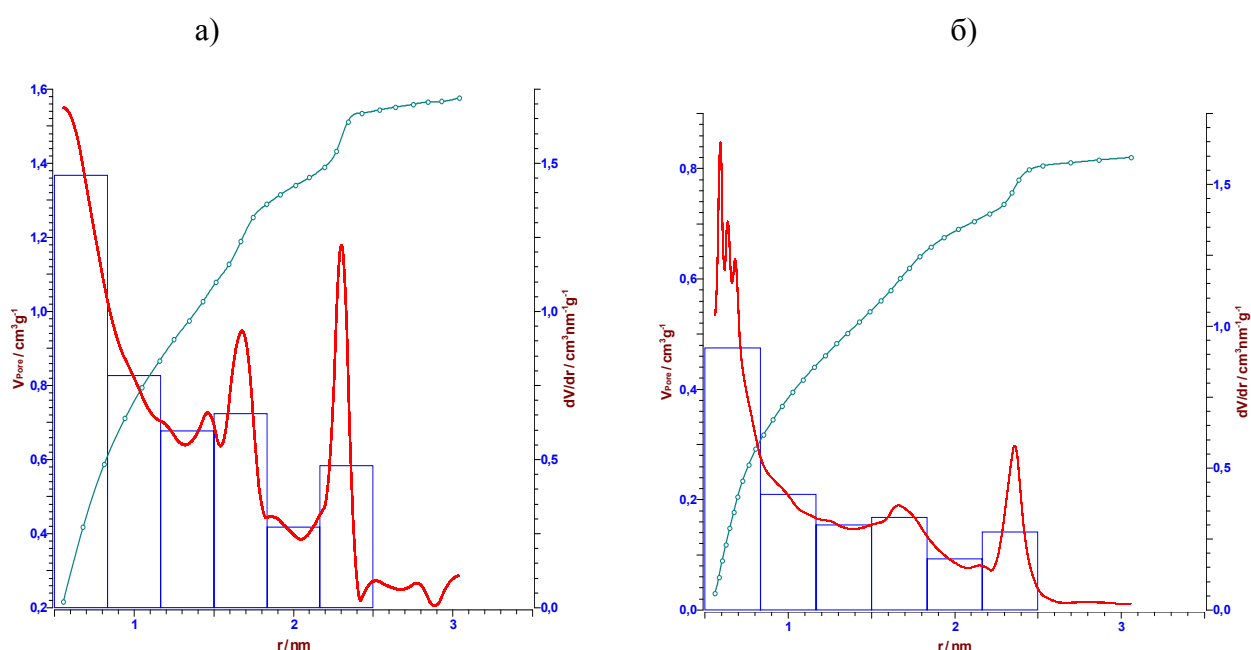


Рисунок 79. Распределение пор по размеру в MIL-101 (а) и MIL-101+Pt/C-b (б), построенное по методу Сайто и Фоли.

Другой интересной особенностью материала MIL-101+Pt/C-b является наблюдаемое расщепление пика в области пор с радиусом около 0,6-0,8 нм. В качестве вероятных причин этого эффекта можно рассматривать искажения в кристаллической решетке МОКП и появление большого количества дефектов, вызванных интенсивным деформационным воздействием в процессе механохимической обработки.

Сопоставление данных о кристаллической и микроструктуре исследуемых объектов, полученных различными методами, позволяет сделать следующие основные заключения. Во-первых, присутствие жидкой фазы (расплавленной глюкозы) на промежуточной стадии модифицирующей обработки приводит к заполнению полостей (преимущественно больших) в пористом каркасе и, как следствие, существенно уменьшает свободный объем в нем и доступную для адсорбата поверхность. Во-вторых,

образцы MIL-101+Pt/C-a и -b, обладающие близкими значениями площади удельной поверхности и суммарной пористости, заметно различаются степенью дефектности кристаллической решетки, формируемой при ручном истирании и при механохимической активации в шаровой мельнице, соответственно.

Взаимодействие с водородом синтезированных материалов исследовалось при температурах 81 К и 298 К в диапазоне давлений до 1000 бар. При построении изотермы адсорбции и десорбции использовали в качестве основного параметра избыточную емкость, рассчитанную на основе предварительных калибровочных измерений гелием. В отсутствие прямых экспериментальных данных об истинной рентгенографической плотности композитов (в отличие от рассмотренных в предыдущем разделе гибридных материалов MIL-101, допированных ионными металлокластерами) оценка общей емкости представляется недостаточно корректной и в данном случае не проводилась. Результаты экспериментов приведены на рисунках 80 и 81 в сопоставлении с данными для индивидуального MIL-101.

Прежде всего, необходимо отметить, что для всех материалов и во всем изученном диапазоне температур и давлений взаимодействие является полностью обратимым и воспроизводимыми независимо от числа циклов адсорбции-десорбции, а гистерезис не выходит за пределы погрешности измерений. Этот факт служит прямым подтверждением отсутствия в рассматриваемых системах необратимых побочных реакций восстановления и/или гидрирования. То есть, оксотерефталат хрома(III) остается стабильным при воздействии водорода высокого давления даже в присутствии платинового катализатора.

В области давлений до 35 бар (рис. 80) характер изотерм для всех образцов идентичен. При 81 К в случае модифицированных композитов емкость несколько снижается, хотя, учитывая уменьшение количества MIL-101 в этих материалах (около 80%) за счет вводимых добавок, изменение представляется незначительным. В то же время, сопоставление криосорбционных данных, полученных для азота и водорода, приводит к очень важному заключению.

Согласно литературным данным, водородсорбционная способность пористых материалов при температуре жидкого азота в большинстве случаев является линейной функцией величины удельной поверхности [340]. Как отмечалось выше, примененные методы модификации вызывают двукратное снижение сорбции азота и, соответственно, такое же уменьшение удельной поверхности материала. Поглощение же водорода в расчете на содержание основного адсорбента изменяется существенно меньше - на 10-25%. Вероятное объяснение такого несоответствия может быть связано с заполнением в

процессе модифицирующей обработки мезопор каркаса MIL-101 расплавленной глюкозой и продуктами ее последующей карбонизации. Распределение гостей в полостях способно привести к их блокировке по отношению к молекулам N_2 , оставляя при этом основные адсорбционные центры доступными для меньших по размеру молекул водорода. Различие в сорбционной емкости композитов одинакового состава, но приготовленных по разным методикам, по-видимому, обусловлено созданием при механохимической активации дополнительных адсорбционных центров на дефектах кристаллической решетки.

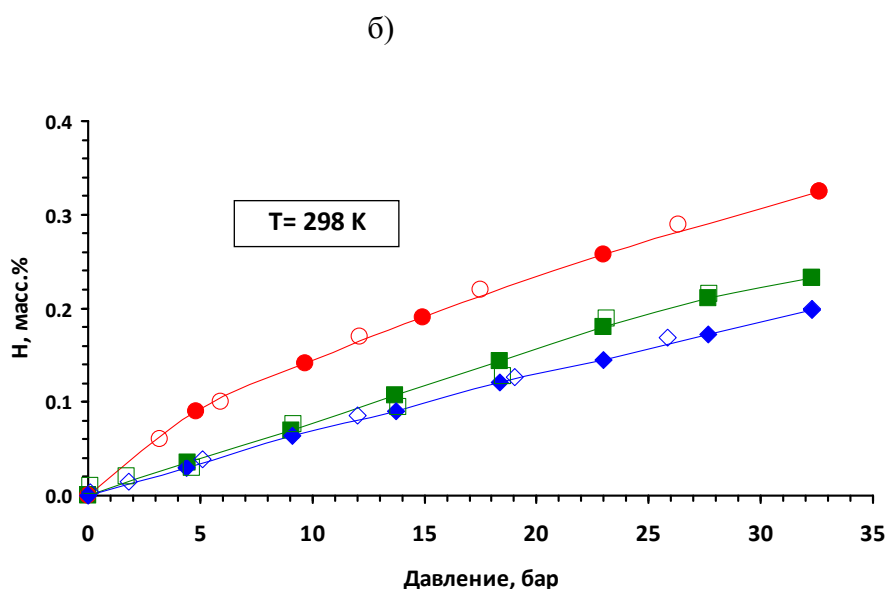
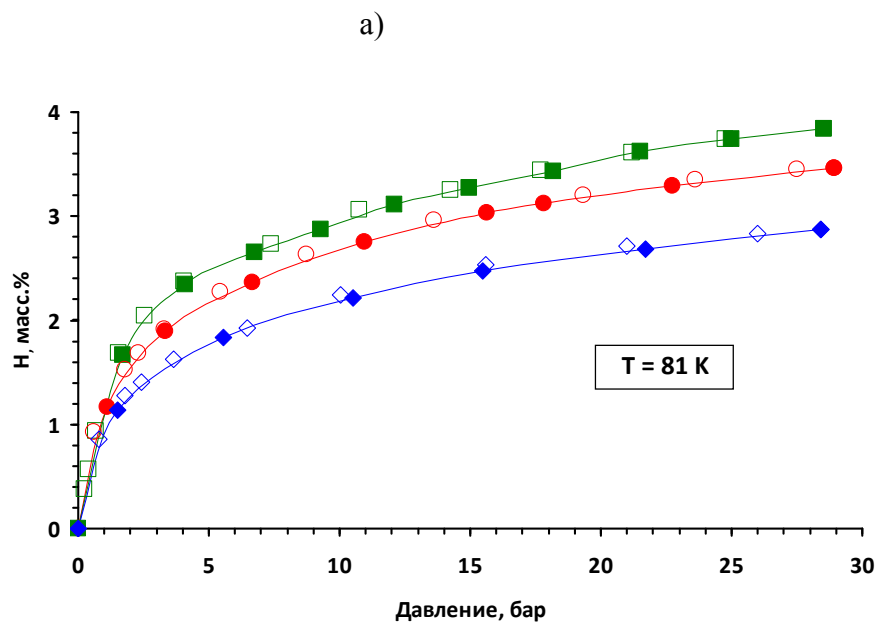
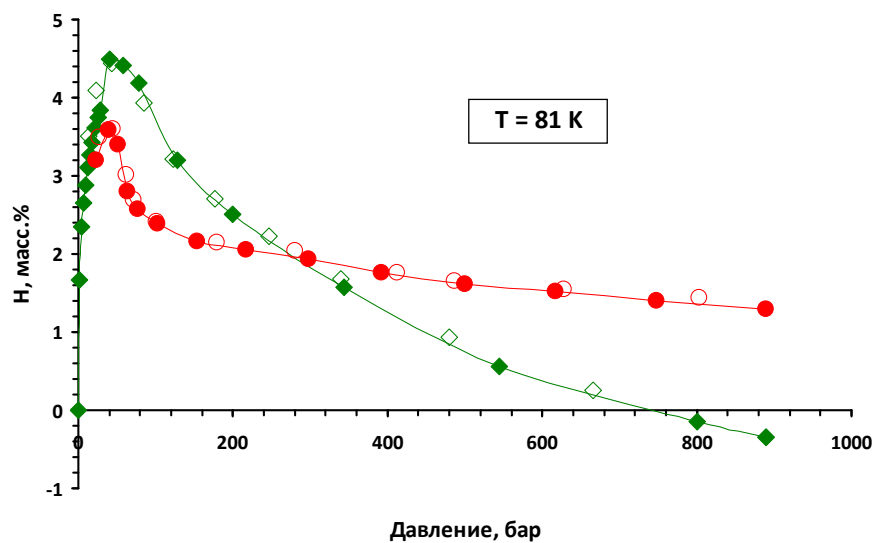


Рисунок 80. Изотермы избыточной адсорбции (заполненные символы) и десорбции (пустые символы) в области давлений до 35 бар для систем MIL-101-H₂ (зеленые квадраты), MIL-101+Pt/C-a-H₂ (синие ромбы) и MIL-101+Pt/C-b-H₂ (красные круги) при температурах 81 К (а) и 298 К (б).

а)



б)

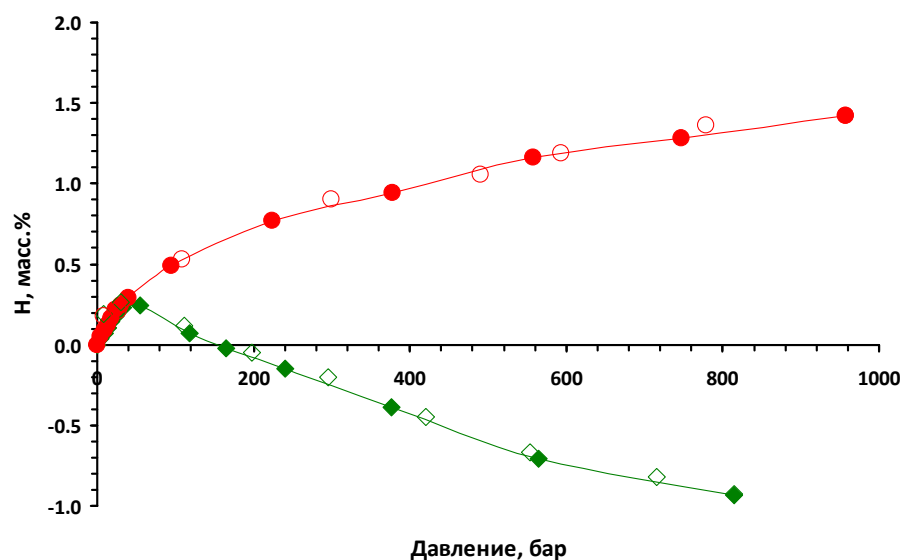


Рисунок 81. Изотермы избыточной адсорбции (заполненные символы) и десорбции (пустые символы) в области давлений до 1000 бар для систем MIL-101-H₂ (зеленые квадраты) и MIL-101+Pt/C-b-H₂ (красные круги) при температурах 81 К (а) и 298 К (б).

Измерения адсорбции водорода при комнатной температуре дают дополнительные аргументы в пользу решающей роли процедуры приготовления в свойствах композитов. Емкость материала MIL-101+Pt/C-a остается на 20% меньше, чем емкость исходного соединения, что коррелирует с содержанием адсорбента в модифицированном материале. Однако изменение методики обработки при идентичном химическом и конечном фазовом составе приводит к увеличению количества адсорбируемого водорода на 50% (рис. 80б).

Фактически это означает, что из двух факторов - формирования углеродных мостиков между катализатором и матрицей, и создания определенной степени дефектности в адсорбенте за счет интенсивного механического воздействия - второй имеет ключевое значение и в наибольшей степени определяет водородсорбционное поведение материала.

Эффект от введенного в систему платинового катализатора в сочетании с оптимальным выбором параметров синтеза в еще более явной форме проявляется в области высоких давлений (рис.81). При криогенной температуре изотермы избыточной адсорбции композита MIL-101+Pt/C-b сохраняют характерную для исходного МОКП форму с выраженным максимумом. Отвечающее этому максимуму содержание водорода закономерно снижается на ~20% за счет уменьшения количества водородсорбирующего компонента. Но с ростом давления различие это сглаживается, а при $p > 300$ бар материал, модифицированный катализатором, демонстрирует превышение емкости по сравнению с базовым соединением. В результате, в изученном диапазоне давлений значение избыточной адсорбции остается положительным.

При комнатной температуре изменения в адсорбционном поведении модифицированного MIL-101 проявляются в максимальной степени. На изотермах исчезает максимум, концентрация водорода монотонно возрастает и достигает 1,5 масс.% при 1000 бар. Этот результат не кажется столь впечатляющим в абсолютном выражении, но речь в данном случае идет об избыточной поверхностной адсорбции, к тому же, при комнатной температуре, когда в соответствии с доступными литературными данными емкость физических сорбентов водорода не превышает 1 масс.%.

4.3.4. Обсуждение результатов раздела 4.3.

В данном разделе изучено влияние модифицирующей постсинтетической обработки на водородсорбционное поведение мезопористого оксотерефталата хрома(III) MIL-101 - металл-органического координационного полимера, обладающего одними из лучших показателей по величине удельной поверхности, пористости, термической и химической стабильности среди соединений данного класса. Были рассмотрены три методических подхода:

1) введение в полости каркаса ионных металлсодержащих кластеров для усиления связи адсорбируемого водорода с поверхностью за счет индуцированных диполь-дипольных взаимодействий;

2) добавка гидридообразующего интерметаллического соединения в качестве поставщика активированного водорода к поверхности адсорбента;

3) создание композитов пористой матрицы и платинового катализатора с использованием "мостиковой" технологии, основанной на пропитке смеси расплавленной глюкозой с ее последующей карбонизацией.

По каждому из указанных направлений были зарегистрированы существенные изменения в механизме взаимодействия с водородом, определяемые не только типом модификации, но и кардинальным образом конкретными параметрами ее проведения.

В материалах, содержащих в матрице MIL-101 полярные кластеры $[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, не приходилось ожидать значимой прибавки водородсорбционной емкости, поскольку тяжелые допанты заметно увеличивают плотность матрицы (на 50-60%). В то же время, было установлено существенное изменение плотности адсорбированного слоя при комнатной температуре и возникновение новых центров, обладающих повышенной энергией связи с водородом и способных удерживать в этих условиях молекулы H_2 на поверхности сорбента. Сделанное заключение основывается как на параметрах построенных в области высоких давлений изотерм, так и на прямых калориметрических измерениях, включая калориметрическое титрование. Подобный эффект существенным образом зависит от природы ионного кластера и в максимальной степени проявляется в ренийсодержащем соединении. Оценочный расчет, проведенный с использованием данных по стехиометрическому составу соединений включения и значений избыточной емкости, позволяет определить количество таких дополнительных центров как 30 и 5 на каждый кластер $[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ и $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, соответственно. Полученные результаты

качественно согласуются с выводами авторов работы [342], где в качестве допирующего компонента выступал молибденсодержащий металлокластер $[\text{Mo}_6\text{Br}_8\text{F}_6]^{2-}$.

Важным в прикладном отношении следствием появления дополнительных адсорбционных центров при введении в пористый каркас МОКП MIL-101 полярных частиц является смещение в область более высоких давлений "нулевой" точки на изотермах, т.е. расширение барического диапазона, в котором избыточная адсорбционная емкость материала сохраняет положительное значение. Фактически, это означает потенциальную возможность использования модифицированного сорбента (в отличие от базового соединения) в качестве водородаккумулирующей среды, например, в гибридных системах хранения высокого давления.

Иной механизм активирующего действия обнаружен для системы MIL-101+LaNi₅. При криогенных температурах, когда процесс гидридообразования в интерметаллическом соединении кинетически заторможен, адсорбция на пористом МОКП протекает в соответствии с общими для этого класса материалов закономерностями. Количество поглощаемого водорода пропорционально величине удельной поверхности и уменьшается при введении тяжелого и неактивного в данных условиях ИМС.

При комнатной температуре ситуация кардинальным образом меняется. Водородсорбционная емкость в расчете на металл-органическую матрицу, несмотря на уменьшение удельной поверхности, возрастает в 1,5-2 раза в присутствии LaNi₅. (рисунок 75б). Существенно, что эффективность добавки активатора водорода определяется не количеством этого компонента, а параметрами модифицирующей обработки. Положительный результат достигается только при использовании механохимического метода приготовления композиции, и только при определенной дозе деформационного воздействия - около 1,3 кДж/г. Превышение этой дозы вызывает разрушение каркасной структуры МОКП и утрату им в значительной степени своей газосорбционной способности. При недостаточной интенсивности механохимического воздействия не обеспечивается оптимальный контакт между частицами катализатора и адсорбентом. Более того, принципиальным является наличие в матрице дефектов кристаллической структуры, которые облегчают перемещение активированного интерметаллидом водорода по поверхности акцептора [241] и играют роль дополнительных адсорбционных центров с повышенной энергией связи.

Наиболее значимые как в практическом, так и в теоретическом отношении результаты были получены при исследовании системы MIL-101+Pt/C. В этом случае были совмещены три ключевых параметра:

- использование платины на углеродном носителе в качестве высокоэффективного катализатора диссоциативной хемосорбции водорода;

- механохимическая активация в мягком режиме, формирующая необходимую степень дефектности кристаллической структуры, но предотвращающая нежелательное разрушение пористого каркаса;

- применение "мостиковой" технологии, основанной на пропитке композиции расплавленной глюкозой и ее последующей карбонизации для формирования оптимальных контактов (мостиков) между катализатором и пористой матрицей сорбента.

В максимальной степени преимущества композитных материалов проявляются в процессе сорбции водорода в области высоких давлений. Вплоть до 1000 бар величина избыточной емкости остается положительной независимо от температуры. Более того, при комнатной температуре использованная методика модификации гарантирует непрерывное увеличение количества адсорбированного на поверхности водорода до 1,5 масс.%, что не характерно для пористых материалов в отсутствие катализатора.

Наряду с избыточной емкостью важным для характеристики сорбционной способности водородаккумулирующего материала параметром является общая емкость. Как уже отмечалось выше, точный расчет этого параметра для композитных материалов затруднителен из-за отсутствия данных об их истинной плотности. Приблизительная оценка может быть проведена с использованием результатов измерений, данных о плотности газообразного водорода в экспериментальных условиях (0,049 и 0,088 г/см³ при 1000 бар, 298 и 81 К, соответственно) и суммарного объема пор (таблица 26). Такая оценка дает значения 61 мг/г (6,1 масс.%) при 298 К и 125 мг/г (12,5 масс.%) при 81 К.

При этом необходимо принимать во внимание, что приведенные цифры требуют определенной корректировки применительно к реальным системам хранения водорода, поскольку не учитывают объем, занимаемый собственно каркасом матрицы адсорбента. Введение соответствующей поправки при ориентировочной плотности каркаса около 2,2 г/см³ позволяет рассчитать барический предел эффективности применения композитных сорбентов водорода как близкий к 250 бар. Этот результат не столь впечатляющий, как можно было бы ожидать, исходя из положительных значений избыточной адсорбционной емкости при существенно более высоких давлениях. Но аналогичный расчет для базового соединения MIL-101 дает значение 25 бар, т.е. модифицирующая обработка увеличивает этот критический в прикладном отношении параметр в 10 раз!

Вся совокупность полученных результатов позволяет интерпретировать наблюдаемый эффект как увеличение плотности адсорбированного водорода вследствие а) создания дополнительных активных центров на дефектах кристаллической матрицы, и б) измененного механизма взаимодействия с поверхностью активированного катализатором водорода. В отсутствие прямых экспериментальных доказательств в данной работе нельзя однозначно утверждать, что этот механизм основан именно на явлении спилловера. Окончательное заключение по этому поводу требует дополнительных исследований. Следует лишь констатировать, что использованный подход является, безусловно, результативным и может быть применен для разработки новых водородаккумулирующих материалов с высокой эффективностью в области высоких давлений.

При анализе водородсорбционного поведения пористых материалов важным фактором является установление корреляции между величиной удельной поверхности и количеством поглощаемого водорода. По данным многих авторов в криогенных условиях при реализации механизма физической адсорбции прямая зависимость между этими параметрами наблюдается для широкого круга материалов самой различной природы (см., например, работу [340]). Ситуация кардинальным образом меняется при переходе к повышенным температурам, в частности, близким к комнатной. Определяющим в этом случае является размер пор и состояние поверхности.

Дополнительную сложность вносит неопределенность собственно в измерении и расчете удельной поверхности. Как отмечалось в разделе 3.3. экспериментальной части, классические модели (Ленгмюра, БЭТ), основанные на адсорбции газов (в первую очередь, азота) вблизи точки кипения, не отражают истинное физическое состояние твердой фазы. Для многих материалов со специфическим типом пористости, в частности, для МОКП, рассчитанные таким образом величины удельной поверхности зачастую в разы превосходят теоретически максимальное значение этого параметра - $2630 \text{ м}^2/\text{г}$. Фактически определяется некая эффективная величина, выполняющая в соответствии с рекомендациями ИЮПАК функцию референсной в рамках единого методического подхода. С этой точки зрения достоверность некой универсальной корреляционной зависимости между водородсорбционной емкостью различных материалов и рассчитанной стандартными методами величиной удельной поверхности представляется весьма сомнительной. На это указывает целый ряд экспериментальных результатов, полученных в настоящей работе.

Так, для металл-органического каркаса MIL-101, допированного металлсодержащими кластерами (Re@MIL-101, W@MIL-101), максимальная водородсорбционная емкость даже при криогенных температурах лишь в 2 раза меньше, чем для исходного немодифицированного соединения. При этом снижение удельной поверхности, которая по существующим представлениям является определяющей в таких условиях, существенно более выражено - в 3-3,2 раза. Одним из возможных объяснений наблюдаемого несоответствия может быть частичная блокировка внедренными металлокластерами полостей каркаса, делающая их недоступными для молекул азота в процессе измерения удельной поверхности, но оставляющая основные адсорбционные центры открытыми для меньших по размеру молекул H_2 .

Другим примером могут служить данные по взаимодействию водорода с МОКП, подвергнутыми механической и механохимической обработке. Такое воздействие даже при минимальной дозе энергетического воздействия (например, при ручном истирании в ступке) вызывает резкое снижение удельной поверхности и несоразмерно менее выраженное уменьшение водородсорбционной емкости. В тех случаях, когда в материал дополнительно вводились катализаторы диссоциативной хемосорбции, зафиксированное отклонение от прямой корреляции обусловлено, главным образом, активированным состоянием водорода. Этот эффект обсуждался выше, и здесь следует лишь отметить, что проявляется он не только при повышенных температурах, но и при криогенных, хотя и в меньшей степени. Наиболее примечательными представляются результаты по механообработанным образцам MIL-101 в отсутствие каталитических добавок. Уменьшение удельной поверхности для этих материалов при интенсивном воздействии (5,3 кДж/г) достигает почти 80-кратной величины (с 3800 до 50 m^2/g , БЭТ), а водородсорбционная емкость при 81 К снижается лишь в 8 раз - с 4 до 0,5 масс.%. Поскольку качественное изменение механизма сорбции водорода в этой ситуации представляется маловероятным, наиболее вероятным объяснением может служить некорректность в оценке площади поверхности исходного МОКП: величина 3800 m^2/g , практически в полтора раза превосходящая теоретический максимум, существенно завышена по отношению к истинной физической поверхности и отражает в большей степени особый характер пористости металл-органического каркаса. При разрушении этой специфической пористой структуры под механическим воздействием стандартными методами регистрируется резкое падение величины $S_{уд}$, хотя в реальности происходит лишь измельчение материала без какого-либо спекания или агломерации.

В свете основной проблематики настоящей работы еще одно заключение представляется принципиально важным. Присутствие в композитных сорбентах каталитически активных по отношению к водороду агентов - гидридообразующего интерметаллического соединения LaNi_5 или платины на углеродном носителе - вносит определенную хемосорбционную составляющую в процесс поглощения и выделения водорода. Согласно литературным данным, проанализированным в разделах 2.2.2. и 2.3.2. диссертации, хемосорбционное взаимодействие может быть источником гистерезиса и необратимых побочных эффектов. Для их контроля в рамках данного исследования были не только измерены изотермы, отвечающие прямой и обратной реакции. Все образцы, подвергнутые многократной циклической адсорбции-десорбции водорода, были проанализированы методами РФА и сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности. Основным вывод из проведенного тестирования состоит в том, что очевидное изменение механизма аккумуляирования водорода не сопровождается возникновением неравновесных состояний непосредственно в ходе взаимодействия, и это взаимодействие не вызывает каких-либо заметных вариаций в кристаллической и пористой структуре. По всей видимости, в известных из литературных источников примерах гистерезисного поведения в системах на основе МОКП природа явления иная, и связана она преимущественно с фазовыми превращениями непосредственно в твердотельной матрице под действием адсорбата. Активированное состояние водорода само по себе, хотя и сказывается существенным образом на виде изотерм, сорбционной емкости и других параметрах взаимодействия, но не является источником гистерезиса для данного класса объектов.

4.4. Водород в клатратных гидратах

Использование воды в качестве среды для компактного хранения водорода - путь исключительно привлекательный с точки зрения полной экологической безопасности и неограниченной доступности. Дополнительный интерес к этому направлению обусловлен известной способностью воды образовывать твердые соединения клатратного типа при взаимодействии с рядом газов и жидкостей [353, 354]. Рыхлая каркасная структура таких соединений, отличная от структуры обычного льда I_h , формируется молекулами воды за счет ван-дер-ваальсовых связей и стабилизируется только в присутствии определенного количества молекул-«гостей», занимающих полости каркаса. Гостями в клатратных гидратах могут быть как одноатомные благородные или двухатомные газы, так и более сложные неорганические (например, CO_2 , SO_2) и органические (углеводороды C_1 - C_4 и их галогенопроизводные, ацетон, тетрагидрофуран, органические соли и многие другие) молекулы. Некоторые клатратные соединения в этом многочисленном ряду имеют уже сейчас большое практическое значение. В частности, гидраты метана рассматриваются как потенциальный источник топлива, по своим природным запасам превосходящий традиционные газовые месторождения [355, 356].

До недавнего времени считалось, что водород из-за малого размера молекулы неспособен образовывать клатратные гидраты. При этом растворимость водорода в жидкой воде и в термодинамически стабильной при низких давлениях фазе льда I_h крайне мала и находится на уровне 10^{-4} масс.% при 1 бар и 273 К [357, 358]. В работе [359] при исследовании системы H_2O - H_2 в области давлений от 7 до 32 кбар были обнаружены две новые бинарные фазы, в которых мольная доля водорода $X=H_2/H_2O$ достигала 0,16 и 1, соответственно. В 1999 году Дядин с сотр. [360, 361], используя метод дифференциального термического анализа, показал, что в существенно более низком барическом диапазоне - от 1000 до 3600 бар - поведение системы H_2O - H_2 характерно для обычных газовых гидратов. Последующие синтетические и структурные исследования подтвердили существование в этой области клатратной фазы с кубической структурой sII .

Структура sII (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $a \approx 1,71$ нм), типичная для многих клатратных гидратов, представляет собой упаковку построенных из молекул воды полиэдров: 16 пентагондодекаэдров, обозначаемых 5^{12} , и 8 шестнадцатигранников $5^{12}6^4$. (рисунок 82). Внутренние размеры полостей составляют 0,52 и 0,66 нм, соответственно.

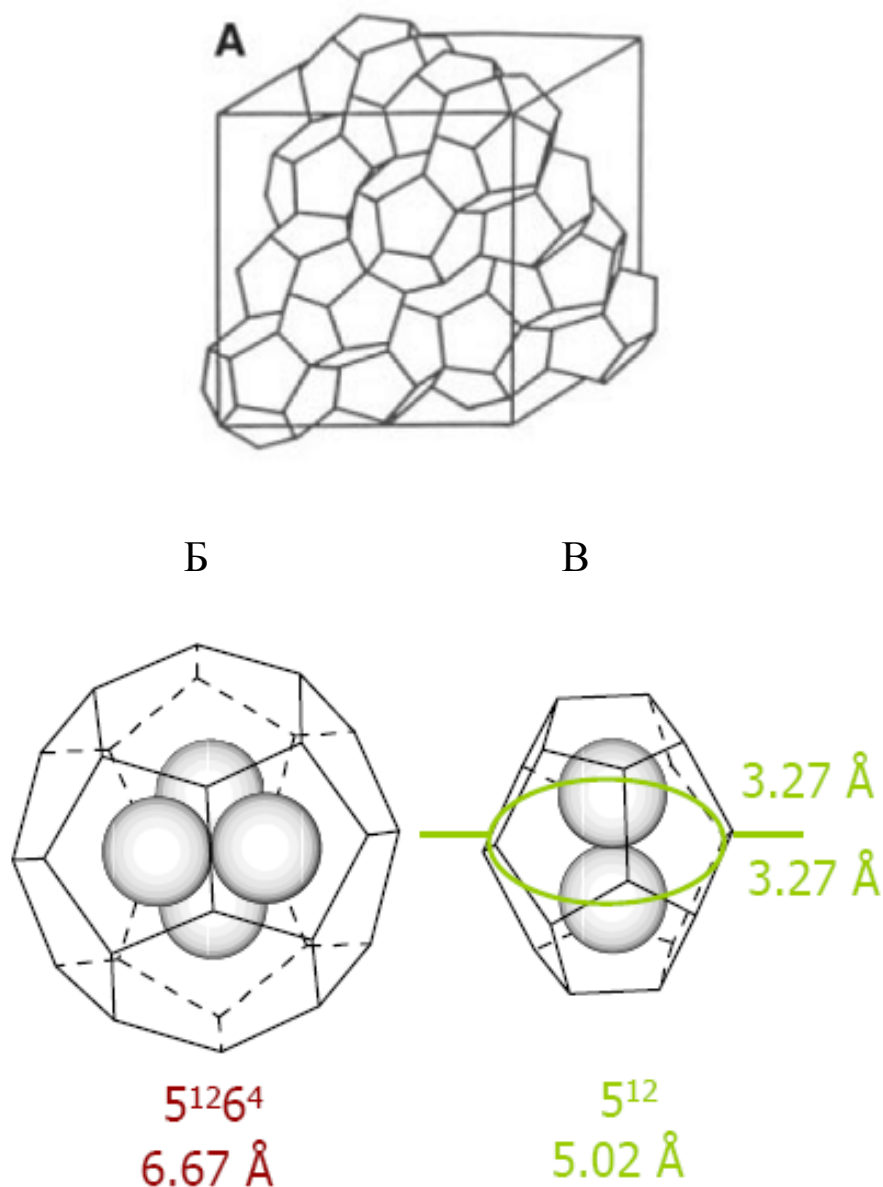


Рисунок 82. Схематичное изображение элементарной ячейки клатратной фазы sII (A) с выделением больших полостей $5^{12}6^4$ (Б) и малых полостей 5^{12} (B) [362].

При однозначности структуры водного каркаса принципиальным остается вопрос о возможной степени заполнения его полостей водородом. Как видно из рисунка 82, первоначально предполагалось размещение до 4 молекул H_2 в больших шестнадцатигранниках $5^{12}6^4$ и до двух молекул в малых пентагондодекаэдрах 5^{12} [362], что отвечает массовому содержанию водорода 5,2%. Более поздние нейтронографические данные, полученные для дейтерированных образцах на основе тяжелой воды [363, 364], а также молекулярно-динамические модельные расчеты [365, 366], показали, что в малых полостях локализуется не более одной молекулы H_2 . При этом минимальная для

устойчивости клатратного каркаса степень заполнения соответствует 2H_2 в большой и $0,7\text{H}_2$ в малой полостях [364].

Существенным для потенциального применения гидрата водорода в качестве водородаккумулирующего материала являются жесткие термобарические условия его существованию: давление выше 1000 бар и температура ниже 273 К. Возможный подход к повышению стабильности водородсодержащих клатратных фаз был предложен в работе [367]. Суть подхода состояла во введении в систему третьего компонента, который, заполняя часть полостей каркаса, мог бы обеспечить его устойчивость в сравнительно мягких условиях. Оставшиеся свободными позиции были бы при этом доступны для внедрения водорода. В качестве стабилизирующей клатратную структуру добавки авторы использовали тетрагидрофуран (ТГФ), известный своей способностью образовывать гидраты *sII* типа при атмосферном давлении и температуре ниже 277 К [354, 368]. С использованием рентгенографического анализа, рамановской и ЯМР спектроскопии было показано, что в тройном гидрате молекулы ТГФ полностью занимают большие полости, а водород локализуется в малых. В результате наблюдалось заметное поглощение водорода, причем при давлениях, существенно более низких, чем в бинарной системе $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Из-за расхождения данных ЯМР и волюметрических измерений авторы не смогли определить точную концентрацию водорода и степень заполнения им соответствующих 5^{12} позиций.

В работе [369] сообщалось, что водородсорбционная емкость стехиометрического гидрата ТГФ (5,56 мол %) может достигать 2,1 масс.% при давлении до 120 бар и температуре 270 К, что соответствует присутствию двух молекул H_2 в каждой малой полости. Более того, утверждалось, что уменьшение концентрации ТГФ в исходном водном растворе позволяет повысить количество поглощаемого водорода до 4 масс.% в тех же *p-T* условиях. Авторы предположили, что наблюдаемый в случае нестехиометрических составов эффект связан с протекающей в присутствии водорода твердофазной реакцией между гидратом *sII* и льдом I_h , в ходе которой молекулы ТГФ перераспределяются между фазами и освобождают часть больших полостей для H_2 (рисунок 83).

Протекание подобного превращения не было, однако, подтверждено в ряде более поздних исследований [370-372], и максимальное содержание водорода в тройной системе не превышало 1 масс.% вплоть до давления 700 бар независимо от концентрации исходного раствора $\text{H}_2\text{O}-\text{ТГФ}$. Учитывая существующие в этом вопросе противоречия, представляет особый интерес оценка возможности осуществления предложенного Ли с соавторами [369] "тюнинга" при повышенных давлениях, т.е. в области

термодинамической устойчивости индивидуальной гидратной фазы водорода. В этом случае перераспределение молекул ТГФ (или альтернативного стабилизатора клатратной структуры) между двумя изоструктурными фазами - гидратом ТГФ и гидратом H_2 - должно, очевидно, происходить существенно легче.

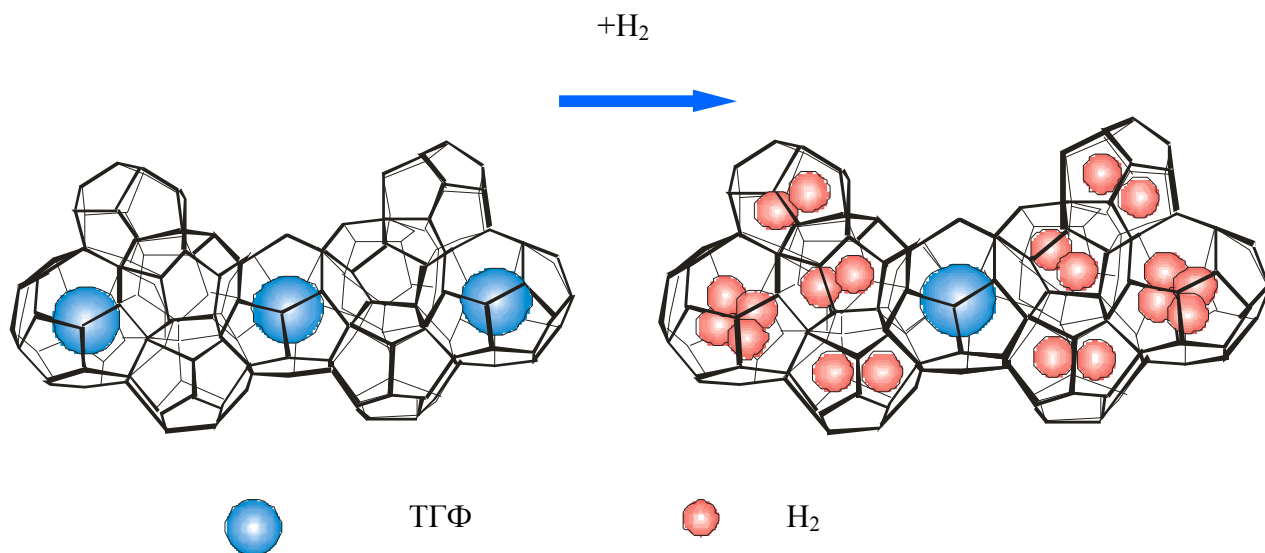


Рисунок 83. Схема образования нестехиометрических клатратных гидратов в системе H_2O -ТГФ- H_2 [369].

В настоящей работе детальное исследование фазовых состояний и степени равновесности фазовых переходов в диапазоне давлений до 2000 бар проведено для системы H_2O - H_2 (D_2O - D_2), а также тройных систем H_2O -X- H_2 , где X - тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан и 1,4-диоксан, стабилизирующие гидратные фазы *sII* типа.

4.4.1. Система вода-водород

В качестве образцов для исследования использовали как жидкую воду, так и предварительно замороженную при температуре 255 К (лед I_h). В первом случае, однако, взаимодействие с водородом протекало крайне медленно, особенно в области фазовых переходов. Равновесие не устанавливалось даже в ходе многочасовой выдержки. Поэтому основные эксперименты проводились на исходно твердофазных объектах, причем, принимая во внимание известную из литературы для многих систем кинетическую заторможенность реакции гидратообразования, они подвергались измельчению до достижения размера частиц 0,1-0,5 мм.

На рисунке 11 представлены изотермы ($T=248$ К), отвечающие поглощению водорода льдом I_h и обратному процессу, протекающему при выделении водорода. Растворимость водорода в фазе I_h монотонно увеличивается с ростом давления и достигает 0,2 масс.% при 1000 бар, что хорошо согласуется с данными работы [357]. При этом давлении наблюдается скачкообразное увеличение содержания водорода в конденсированной фазе, соответствующее фазовому переходу $I_h \rightarrow sII$. Максимальный состав, достигаемый при давлении около 1900 бар, составляет 2,7 масс.% и, как видно из рисунка, не отвечает предельному насыщению водородом.

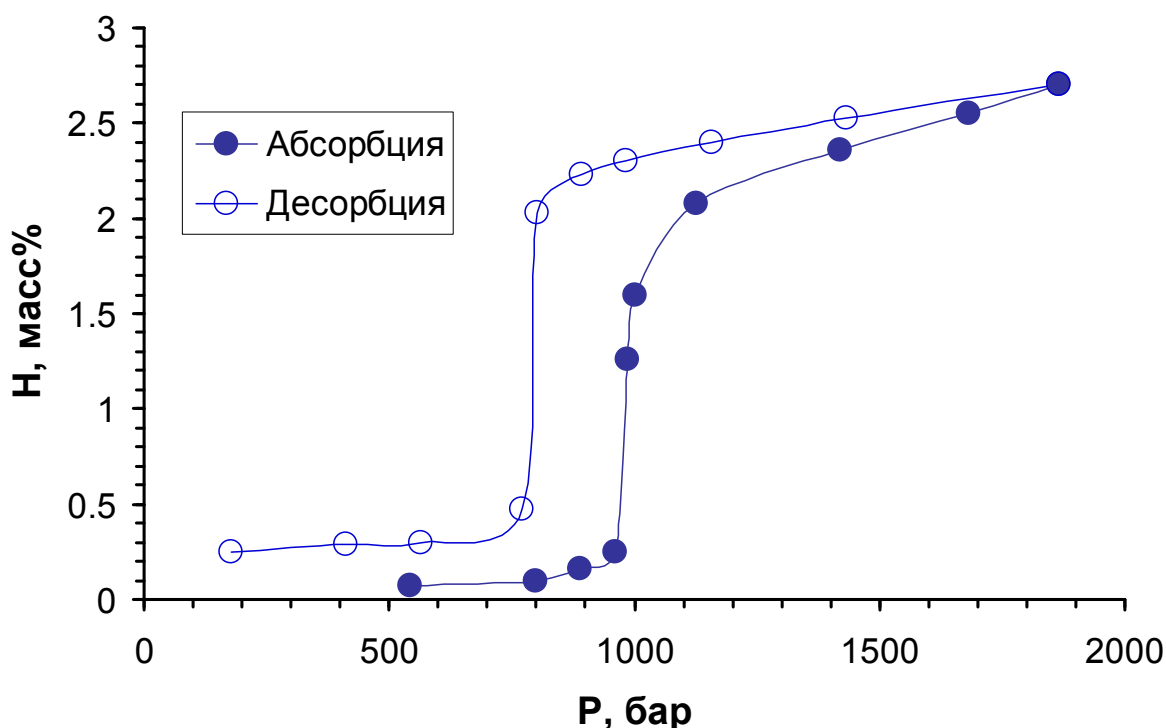


Рисунок 84. Изотермы абсорбции и десорбции системе H_2-H_2O при 248 К.

Нейтроннографический анализ дейтерированных образцов на основе тяжелой воды, приготовленных в аналогичных условиях и закаленных под давлением, показал, что фазовый переход $I_h \rightarrow sII$ не завершается даже при максимальном приложенном давлении: в продуктах реакции присутствует около 1% исходной фазы I_h . По всей видимости, аналогичное поведение характерно и для системы с протием.

Особого внимания заслуживает выраженный эффект необратимости в исследуемой системе (рисунок 84). В экспериментальных условиях ($T=248$ К) разложение гидратной фазы происходит лишь при снижении давления до 800 бар, причем положение соответствующих участков на изотермах не зависит ни от времени выдержки, ни от величины аликвот добавляемого или удаляемого из системы водорода. Единственным параметром, влияющим на величину гистерезиса, является температура. Разница между давлениями прямого и обратного перехода увеличивается до 450 бар при снижении температуры до 238 К и сокращается до 100 бар при 258 К. Интересно, что столь значимые изменения достигаются исключительно за счет смещения давления фазового превращения $sII \rightarrow I_h$, происходящего в процессе десорбции водорода, прямая же реакция образования клатратного гидрата при превышении критической концентрации водорода в фазе льда I_h во всем изученном диапазоне температур происходит при давлении 1070 ± 30 бар.

Основной причиной наблюдаемого гистерезисного эффекта при переходе $I_h \leftrightarrow sII$ является существенное различие в молярных объемах соответствующих фаз. В соответствии со структурными данными они составляют 19,36 и 22,16 см³/моль H₂O для гексагонального льда и кубического клатратного гидрата, соответственно, что эквивалентно объемному эффекту в 14,5% при их взаимном превращении. Существенно, что обе фазы обладают достаточно жесткими кристаллическими структурами, которые формируются за счет взаимодействия между молекулами воды, и параметры которых практически не меняются при различной степени заполнения гостевыми молекулами (в данном случае H₂). Это означает, что величина объемного эффекта постоянна и не зависит от концентрации водорода в сосуществующих фазах и, следовательно, температуры. Учитывая такую особенность водных каркасов, увеличение амплитуды гистерезиса с понижением температуры может быть обусловлено, в первую очередь, кинетическими факторами, т.е. заторможенными стадиями образования и роста зародышей в процессе разложения гидрата и образования льда I_h .

Совершенной иной механизм характерен для фазовых превращений гидрата в процессе охлаждения и нагрева в изохорическом режиме. По мере повышения давления

температура устойчивости клатрата sII , т.е. начала его разложения с образованием жидкой воды и выделением водорода, возрастает. Такое поведение связано с увеличением степени заполнения полостей каркаса молекулами гостя (H_2) и хорошо согласуется с закономерностями, известными для многих газовых гидратов [354, 373]. Однако обратный процесс кристаллизации из воды при тех же значениях давления водорода происходит при значительно более низких температурах и, более того, с ростом давления температура образования клатрата из жидкой фазы становится еще ниже. В результате гистерезис температур для рассматриваемого фазового перехода $sII \leftrightarrow L$ достигает 17 К при давлении около 1800 бар.

Анализ полученных данных позволил установить, что барическая зависимость температуры превращения $L \rightarrow sII$ практически совпадает с равновесной линией плавления и кристаллизации льда I_h в отсутствие газовой фазы. Это означает, что формирование клатратной фазы при охлаждении воды в атмосфере водорода инициируется только в момент образования льда I_h . Подобный механизм клатратообразования из жидкости отмечался для ряда газовых гидратов [368, 374], хотя его причины не были однозначно определены.

Для рассматриваемой системы H_2O-H_2 может быть предложено следующее объяснение. Процесс формирования гидратной фазы в жидкости представляет собой фазовый переход первого рода, протекающий по механизму образования и роста зародышей. Минимальная концентрация водорода в клатратном гидрате, отвечающая нижнему пределу его устойчивости (около 2,3 масс.%), более чем в 10 раз превышает максимальное содержание его в воде при тех же условиях (0,2 масс.%). Столь значительный концентрационный градиент, очевидно, делает стадию зародышеобразования гидрата крайне затрудненной. В то же время, равновесная растворимость водорода во льду I_h заметно меньше, чем в жидкой воде: по данным [358] приблизительно в 1,5 раза. Как следствие, начало кристаллизации фазы I_h как бы выдавливает водород в окружающую жидкость, вызывает ее локальное пересыщение и тем самым способствует зародышеобразованию клатратного гидрата.

На основе полученного для систем H_2O-H_2 и D_2O-D_2 массива экспериментальных данных и термодинамических расчетов, выполненных совместно с ИФТТ РАН (проф. В.Е.Антонов и к.ф.-м.н. В.С.Ефимченко), были определены термодинамические параметры фазовых переходов $I_h \rightarrow sII$, $sII \rightarrow L$ и $L \rightarrow I_h$ и положение тройных точек, отвечающих равновесию $L + I_h + sII$. В таблице 27 представлены результаты проведенного

термодинамического анализа, а на рисунке 85 - построенные фазовые p - T диаграммы для обеих систем.

Сравнивая термодинамические параметры изученных систем, можно отметить, что переход от протия к дейтерию приводит к повышению температуры тройной точки на 6 К при сохранении соответствующей величины давления (1,07 кбар). Одновременно увеличиваются по абсолютной величине значения изменения энтальпии и энтропии превращений с участием жидкой фазы, но для твердофазного перехода $I_h \rightarrow sII$ эти параметры остаются практически неизменными.

Таблица 27. Параметры фазовых превращений возле тройных точек $L + I_h + sII$ в системах D_2O-D_2 и H_2O-H_2 .

Система	Переход	$\Delta V_{ТВ,г}$ см ³ /моль	ΔV_{Σ} см ³ /моль	dT/dp , К/кбар	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/К моль
H_2O-H_2	$I_h \rightarrow sII$	2,80	-4,33	128	-0,89	-3,38
	$sII \rightarrow L$	-4,85	2,05	8,5	6,34	24,1
	$L \rightarrow I_h$	2,05	2,28	-11,0	-5,44	-20,7
	<i>Тройная точка $p=1,07$ кбар, $T=263$ К</i>					
D_2O-D_2	$I_h \rightarrow sII$	2,67	-4,42	128	-0,93	-3,45
	$sII \rightarrow L$	-4,80	2,04	6,0	9,13	34,0
	$L \rightarrow I_h$	2,12	2,38	-7,8	-8,19	-30,5
	<i>Тройная точка $p=1,07$ кбар, $T=269$ К</i>					

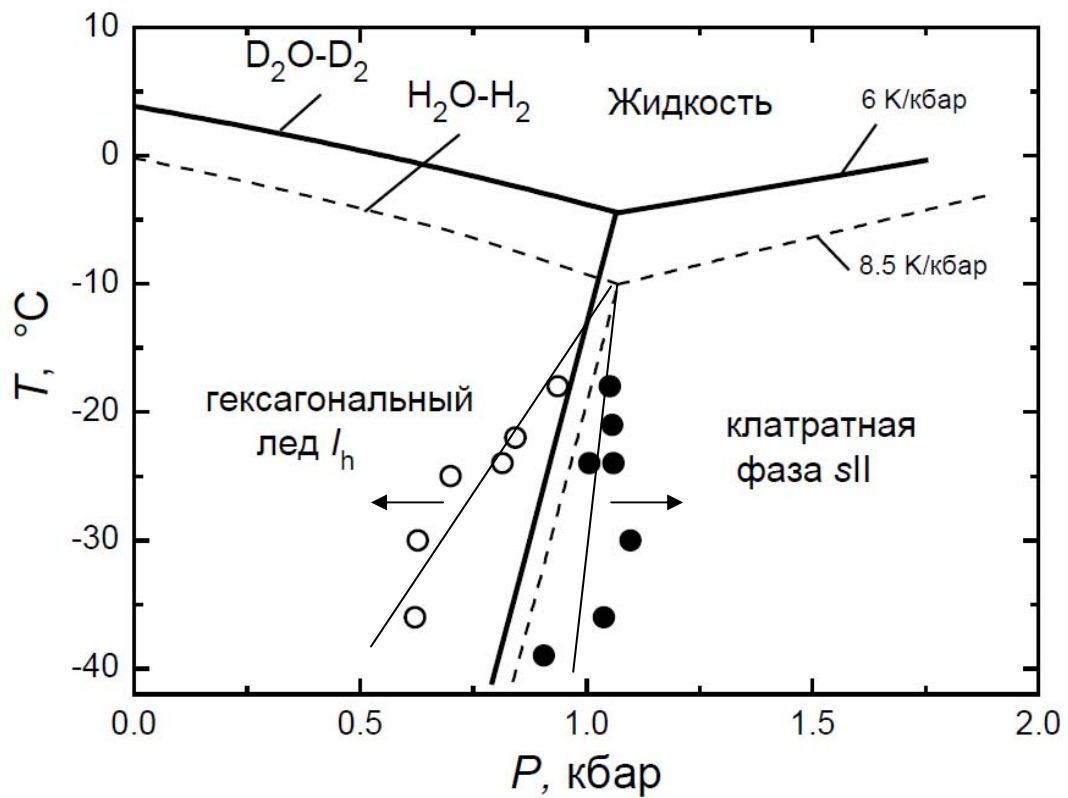


Рисунок 85. Фазовая диаграмма систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ и $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2$. Заполненные символы - переход $I_h \rightarrow sII$, открытые - $sII \rightarrow I_h$.

4.4.2. Водород в бинарных клатратных гидратах

Нестабильность гидратных фаз в бинарной системе вода-водород, которые, как было показано выше, разлагаются при давлениях ниже 1000 бар, делает эти соединения малоперспективными для прямого использования в качестве водородаккумулирующих материалов. О возможности расширения области существования водородосодержащих клатратных гидратов и приближения ее к нормальным условиям за счет введения третьего компонента впервые сообщалось в [367]. Это направление получило развитие в многочисленных последующих работах, где варьировались тип и концентрация стабилизирующих добавок. Обзор [375] дает достаточно полное представление о полученных результатах.

В рамках настоящего исследования основное внимание было уделено анализу фазовых состояний в системах H_2O-X-H_2 , оценке влияния модифицирующих добавок на гистерезис и степень равновесности фазовых превращений в широком диапазоне давлений. Выбор компонентов-стабилизаторов был обусловлен известной для этих веществ способностью образовывать с водой клатратные фазы, изоструктурные гидрату водорода и устойчивые уже при атмосферном давлении (таблица 28)

Таблица 28. Параметры гидратообразования в системах H_2O-X , где X =тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, 1,3-диоксолан [354, 376].

Система	Температура разложения гидрата, К	Гидратное число, $X:H_2O$	Молярная масса гидрата	Структура гидрата
H_2O -тетрагидрофуран (ТГФ)	277	1:17	378	<i>sII</i>
H_2O -1,4-диоксан (1,4-Д)	261	1:17	394	<i>sII</i>
H_2O -1,3-диоксолан (1,3-ДО)	271	1:17	380	<i>sII</i>

В этих фазах органические молекулы-гости занимают в структуре *sII* каждую из 8 больших полостей гексадодекаэдров 6^45^{12} , что отвечает мольному соотношению $X/H_2O=1/17$. При этом шестнадцать пентагональных полостей-додекаэдров (5^{12}) остаются свободными и доступными для второго гостя - водорода. Легко видеть, что 100%-ое одинарное заполнение малых полостей молекулами H_2 будет отвечать массовому содержанию водорода в бинарном гидрате 1,01-1,05 масс.%, т.е. практически не зависит от вида компонента-стабилизатора в изученном ряду.

На рисунке 86 представлены измеренные при 253 К изотермы абсорбции и десорбции водорода стехиометрическими гидратами $X \cdot 17H_2O$. Во всех изученных тройных системах поглощение водорода протекает по типу твердого раствора без видимых фазовых переходов и с не выходящим за пределы погрешности измерений гистерезисом. Следует отметить, что аналогичные измерения, выполненные при других температурах от 248 до 261 К, полностью воспроизводят представленные на рисунке зависимости, т.е. в этом, хотя и достаточно узком, интервале отсутствует сколь либо заметное влияние температуры на сорбционную емкость исследованных материалов.

По сравнению с системой H_2O-H_2 скорость поглощения и выделения водорода для стехиометрических бинарных гидратов существенно выше, и равновесие в изученном диапазоне температур и давлений устанавливается в течение 5-10 минут. Такое поведение характерно для всех использованных стабилизаторов клатратообразования и определяется, по всей видимости, отсутствием в тройных системах фазовых превращений, являющихся основной причиной кинетического торможения.

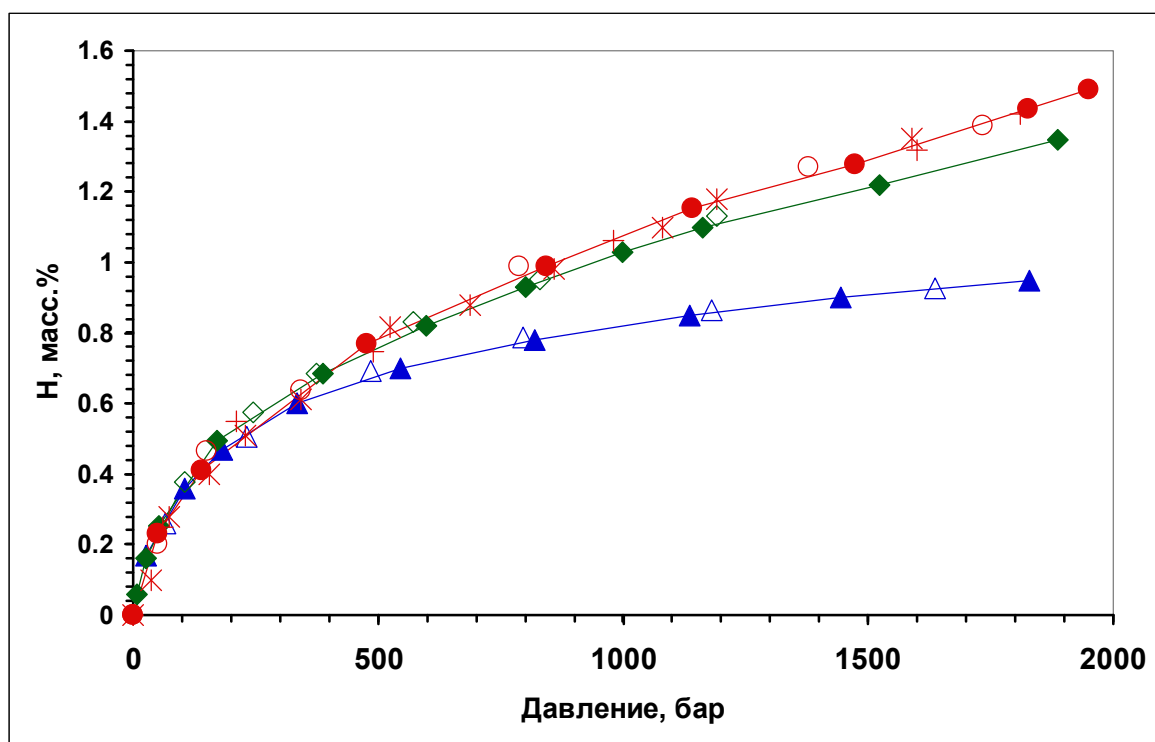


Рисунок 86. Изотермы абсорбции (закрытые символы) и десорбции водорода (открытые символы) для клатратных гидратов ТГФ (красные круги), 1,4-Д (зеленые ромбы) и 1,3-ДО (синие треугольники); $T=253$ К. На графике дополнительно нанесены данные для системы H_2O -ТГФ- H_2 при температурах 248 К (крестики) и 261 К (звездочки).

В области давлений до 300 бар не наблюдаются значимые различия в содержании поглощаемого водорода в зависимости от химического состава исходного гидрата, однако при дальнейшем повышении давления явно прослеживается влияние природы органического компонента. Водородсорбционная емкость гидрата диоксолана асимптотически приближается к пределу, задаваемому стехиометрией клатратной матрицы, и составляет 0,95 масс.% при 1830 бар. Такой состав соответствует 90%-му заполнению малых полостей водного каркаса. В то же время, в случае диоксана и тетрагидрофурана количество абсорбируемого водорода существенно выше. Уже в области 1000 бар преодолевается максимальное стехиометрическое значение (~1 масс.%), а при давлении 1900-1950 бар содержание водорода достигает 1,35% (1,4-Д) и 1,49% (ТГФ).

Наблюдаемое при высоком давлении сверхнасыщенное водородом состояние является крайне нестабильным. Это было подтверждено в серии экспериментов по закалке образцов жидким азотом с последующей регистрацией количества газа, выделяемого в вакууме в ходе отогрева. Для всех бинарных гидратов с содержанием водорода до 1 масс.% такой метод вакуумной экстракции давал значения, совпадающие с зарегистрированными волюметрически *in situ*. Однако в случае клатратных соединений с избыточной концентрацией водорода, содержащих ТГФ или диоксан, закалка под давлением не позволила предотвратить выделение водорода, которое происходило в процессе снижения давления непосредственно уже при 77 К. Остаточное содержание, измеренное после нагрева, соответствовало стандартному значению ~1 масс.%.

Столь значимое превышение стехиометрически максимальной концентрации водорода в бинарных клатратных гидратах экспериментально наблюдается впервые. По данным большого числа исследований систем H_2O -ТГФ- H_2 и H_2 -1,4-Д- H_2 [270-372, 375, 377-381] количество абсорбируемого водорода жестко лимитировалось числом вакантных полостей 5^{12} из расчета по одной молекуле H_2 на полость. Здесь необходимо подчеркнуть, что описанные в вышеуказанных работах измерения независимо от использованного метода регистрации состава продуктов никогда не выходили за пределы диапазона в 1000 бар.

Термическая стабильность клатратных гидратов индивидуальных веществ, образующих растворы с жидкой водой, обычно понижается с ростом давления. Это обусловлено тем, что процесс кристаллизации и образование твердых гидратных фаз со структурой *sII* (как и в случае обычного льда I_h) сопровождается увеличением мольного объема. Именно такое поведение характерно для систем H_2O -X с ТГФ, 1,4-Д и 1,3-ДО

[376]. При этом в литературе приводятся данные о повышении под давлением температуры разложения гидратов, содержащих смесь гидратообразователей. Подобный эффект наблюдался для смесей, молекулы компонентов которых заметно отличаются по размеру и занимают в клатратном каркасе свой определенный тип полостей. В результате соединение обладает более высокой степенью упаковки и повышенной стабильностью по сравнению с индивидуальными гидратами [354, 373].

При исследовании процессов термического разложения клатратных фаз в системах H_2O-X-H_2 в изохорном режиме вышеприведенные качественные рассуждения были подтверждены экспериментально в широком диапазоне давлений и концентраций водорода. Было установлено, что основным фактором, определяющим устойчивость тройных соединений при нагреве, является не собственно величина приложенного давления, а результирующее содержание водорода. Корреляция между этими параметрами наглядно представлена на рисунке 87. Существенно, что повышение термической стабильности бинарных гидратов при максимальном содержании в них водорода достигает, например, в случае ТГФ 36 К, т.е. твердофазное состояние сохраняется до 303 К при температуре плавления исходного клатрата $TGF \cdot 17H_2O$ 277 К (таблица 28).

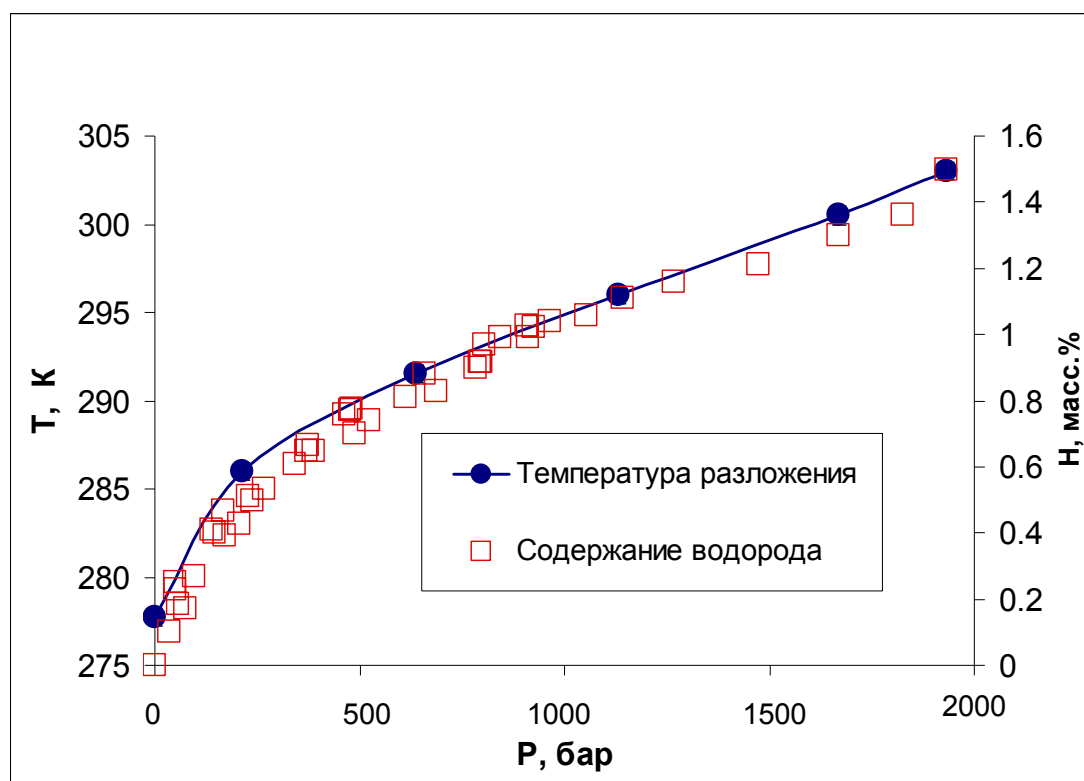


Рисунок 87. Зависимость содержания водорода и температуры разложения гидратной фазы в системе $H_2O-TGF-H_2$.

Основным отличием фазового перехода $L \leftrightarrow sII$ в присутствии стабилизаторов клатратообразования от описанного выше для бинарной системы H_2O-H_2 является то, что протекает он полностью обратимо в узком температурном интервале без заметного гистерезиса независимо от давления и концентрации водорода. Причиной этого принципиального изменения механизма реакции может быть различие в химическом составе не только твердой, но и жидкой фазы, где (в последнем случае) уже имеется необходимая концентрация «гостевых» молекул и процесс зародышеобразования при кристаллизации не требует дополнительного локального пересыщения.

Таблица 29. Температурный гистерезис при фазовом переходе $L \leftrightarrow sII$ в системах H_2O-H_2 и H_2O-X-H_2 .

Система	Температура плавления/кристаллизации, К (давление водорода, бар)			
H_2O-H_2	-	270/268 (1260)	271/261 (1600)	272/258 (1750)
$H_2O-TГФ-H_2$	292/291 (640)	296/295 (1130)	300/299 (1670)	303/302 (1930)
$H_2O-1,4-Д-H_2$	280/279 (660)	286/285 (1270)	289/287 (1570)	291/290 (1920)
$H_2O-1,3-ДО-H_2$	287/285 (830)	289/288 (1090)	291/289 (1370)	292/290 (1740)

Одним из основных направлений работы в рамках клатратной тематики была проверка гипотезы о возможности синтеза богатых водородом гидратов при минимальной концентрации третьего компонента-стабилизатора [369]. Такой синтез предполагает протекание под действием водорода твердофазного взаимодействия между клатратной фазой стехиометрического состава $X \cdot 17H_2O$ и льдом I_h , в ходе которого молекулы «гостя» X освобождают изначально занятые ими большие полости $6^4 5^{12}$ с одновременным расположением в них молекул водорода. Результатом подобного «перестроения» должна стать каркасная структура, где лишь малая доля больших полостей сохраняет в себе молекулы X . При этом общее содержание водорода возрастает, а p - T условия стабильности клатратной фазы остаются менее жесткими, чем в случае бинарной системы H_2O-H_2 . Очевидно, что предполагаемое твердофазное превращение должно быть кинетически сильно заторможено и может быть существенно облегчено, если перераспределение гостей будет осуществляться между изоструктурными фазами. Для

реализации такого облегченного варианта достаточно перевести двухфазную систему $sII(\text{H}_2\text{O}-\text{X}-\text{H}_2)+I_h(\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2)$ в область существования индивидуальной водородной клатратной фазы sII , т.е. в область давлений выше 1000 бар.

Была проведена серия экспериментов для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{TГФ}-\text{H}_2$, в которой содержание тетрагидрофурана варьировалось от 10,2 до 19,1 масс.%, что отвечает мольному соотношению ТГФ: H_2O от 1:34 до 1:17. Образцы на начальной стадии измерения в соответствии с диаграммой состояния [376] представляли собой двухфазные смеси бинарного гидрата $sII(\text{TГФ}-\text{H}_2\text{O})$ и льда I_h . По данным низкотемпературного рентгенофазового анализа с уменьшением количества ТГФ в матричном растворе содержание гексагональной фазы льда увеличивалось и достигало ~50% при концентрации 2,78%.

Появление фазы I_h в исходной смеси закономерно вызывает изменение вида изотерм абсорбции водорода (рисунок 89). При давлении около 1000 бар возникает характерное для бинарной системы скачкообразное поглощение водорода, отвечающее фазовому переходу $I_h \rightarrow sII(\text{H}_2-\text{H}_2\text{O})$, а одновременно и выраженный гистерезис в этой области.

Учитывая ранее полученные данные о фазовом поведении бинарной системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ и тот факт, что концентрационный скачок происходит в узком барическом диапазоне, можно использовать параметры этого специфического участка на изотерме для количественной оценки содержания фазы I_h в анализируемой композиции. Пример такой оценки приведен на рисунке 89. Видно, что в тройной системе ТГФ-34 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ прибавка в содержании водорода при ~1000 бар в 1,95 раза меньше, чем для чистой воды. Это значение практически в точности коррелирует с фазовым составом исходной смеси, состоящей из стехиометрического гидрата ТГФ•17 H_2O со структурой sII и льда I_h в соотношении 50:50.

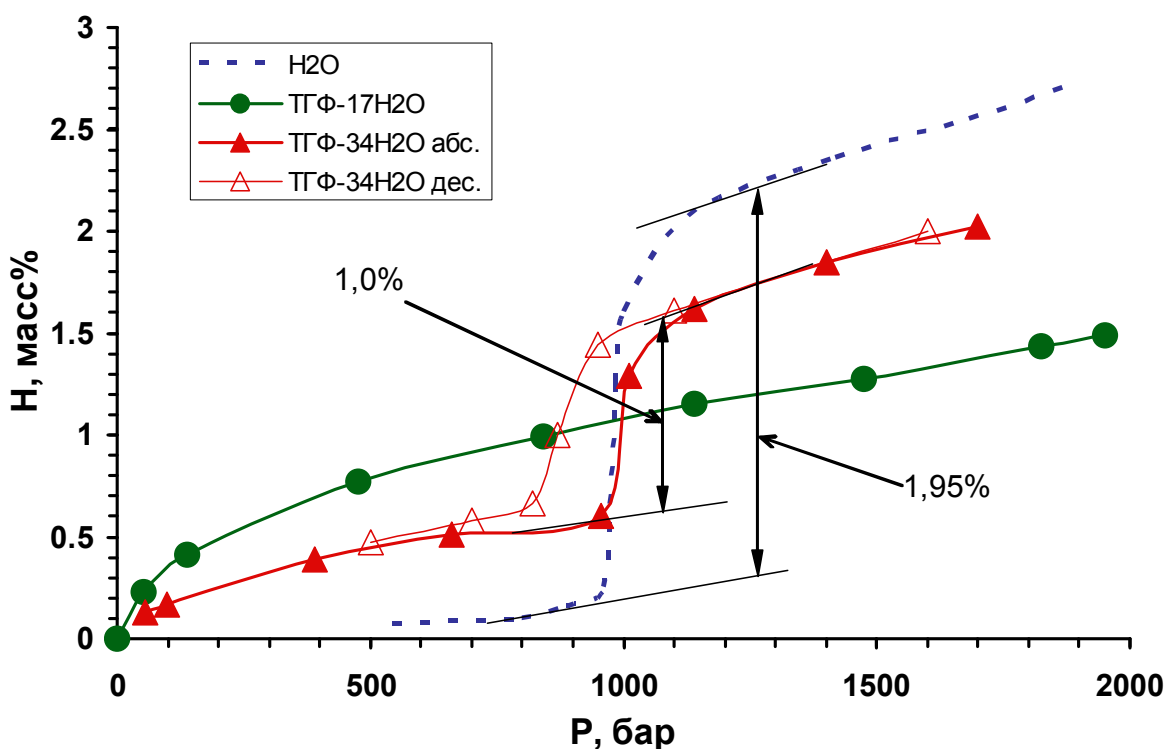


Рисунок 89. Изотермы абсорбции водорода в системах ТГФ•17H₂O (зеленые круги) и ТГФ•34H₂O (красные треугольники). Пунктиром приведена изотерма в бинарной системе H₂O-H₂; T=253 К.

Этот же подход позволяет рассчитать водородсорбционную емкость присутствующей в смеси фазы бинарного гидрата на различных стадиях абсорбции. Результаты таких расчетов представлены на рисунке 90. Очевидно, что изменение концентрации ТГФ в исходном растворе и, как следствие, различное содержание соответствующей клатратной фазы в исследуемом материале, не сказываются на барической зависимости количества поглощаемого ей водорода. Точки, отвечающие композициям разного состава, с учетом погрешности измерений укладываются на одну кривую как при низких давлениях (что полностью согласуется с литературными данными [375]), так и при $p > 1000$ бар, где можно было ожидать облегченного твердофазного взаимодействия между изоструктурными клатратными фазами.

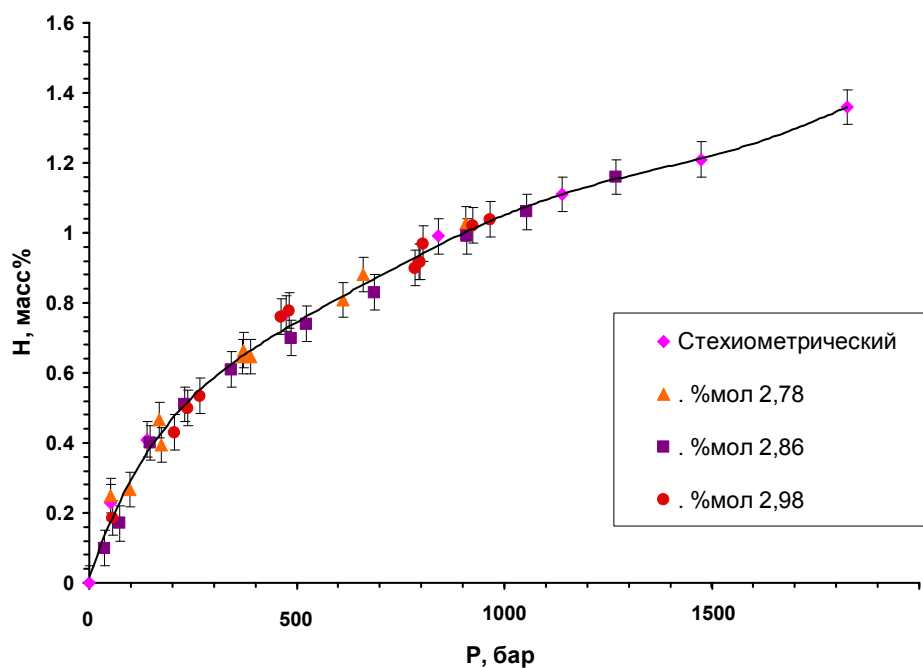


Рисунок 90. Изотерма абсорбции водорода при 253 К в системах H_2O -ТГФ различного состава.

Необходимо подчеркнуть, что все полученные данные являются полностью воспроизводимыми. Длительная выдержка образцов в области возможной обменной реакции (т.е. в области сосуществования двух гидратов *sII* типа), многократное циклическое изменение давления и температуры не позволили зафиксировать каких-либо отклонений в поведении композиций, свидетельствующих об изменении их фазового состояния.

4.4.3. Обсуждение результатов раздела 4.4.

Сравнительный анализ взаимодействия водорода с гидратами и металл-органическими координационными полимерами свидетельствует об очевидных аналогиях в этих процессах при их рассмотрении на атомно-молекулярном уровне. Оба типа материалов представляют собой жесткие кристаллические структуры, характеризующиеся наличием исключительно (гидраты) или преимущественно (МОКП) наноразмерных полостей. Водород в молекулярной форме заполняет полости каркаса с образованием соединений типа "гость-хозяин". Преимущественно ван-дер-ваальсовое взаимодействие внедренных молекул H_2 с матрицей позволяет отнести такие соединения к общему классу клатратных фаз [373]. Необходимо добавить, что структурные параметры матрицы, включая размеры полостей, определяются взаимодействием между собой молекул-хозяина, а не типом внедряемых "гостей".

При этом гидратные системы обладают рядом специфических особенностей, непосредственно связанных с гистерезисным поведением при сорбции-десорбции водорода. В отличие от исследованных в данной работе постояннопористых МОКП, в которых структура матрицы сохраняется вне зависимости от присутствия гостевых молекул, клатратная модификация воды является лабильной и может существовать только при определенной степени заполнения полостей каркаса. В результате, в бинарной системе H_2O-H_2 по мере уменьшения содержания водорода наблюдается фазовый переход клатратной фазы sII в стабильную в отсутствие "гостей" модификацию льда I_h . С термодинамической точки зрения такой переход аналогичен фазовым превращениям $\beta \rightarrow \alpha$ в металлгидридных системах, хотя природа взаимодействия водорода с матрицей в этих случаях совершенно иная. Протекание подобного фазового перехода первого рода, особенно со значительным объемным эффектом (14,5% для $sII \leftrightarrow I_h$, 11-30% при образовании гидридов) согласно существующим в химии твердого тела представлениям неизбежно сопровождается гистерезисом (см. главу 2 диссертации).

В случае клатратных гидратов протия и дейтерия обращает на себя внимание температурная зависимость амплитуды гистерезиса, а именно, его уменьшение при приближении к тройной точке (рисунок 85). Аналогичная закономерность - сокращение гистерезиса с ростом температуры и его полное исчезновение при превышении $T_{кр}$ для $\alpha \leftrightarrow \beta$ перехода - типична для металлгидридных материалов [24, 112, 130], где в качестве основной причины такого влияния температуры рассматривается сближение концентрационных границ соответствующих однофазных областей и результирующее уменьшение объемного эффекта при фазовом переходе. Однако, в системах металл-

водород размер элементарной ячейки твердой фазы и, следовательно, ее мольный объем напрямую связаны с концентрацией растворенного водорода. В клатратных же гидратах, как было отмечено выше, кристаллическая структура достаточно жесткая, пустоты существенно больше, чем в плотноупакованных металлах и интерметаллических соединениях, а взаимодействие водорода с матрицей значительно слабее и не оказывает заметного влияния на геометрию водного каркаса. Более того, нижний концентрационный предел устойчивости фазы sII - около 2,3 масс.% H_2 - многократно превышает максимальное содержание водорода в гексагональном льде I_h - 0,2 масс.%, и эти параметры практически не изменяются с температурой, по крайней мере, в рамках экспериментально изученного в данной работе диапазона.

Температурная зависимость гистерезиса сорбции-десорбции водорода в водных системах имеет, по всей видимости, иную природу. Существенными здесь являются два момента. Во-первых, для клатратных гидратов характерно значительно меньшее значение энтальпии реакции, которая рассматривается в качестве движущей силы фазового перехода: ~ 5 кДж/моль H_2 по сравнению с 20-35 кДж/моль H_2 при образовании интерметаллических гидридов. Во-вторых, диффузионная подвижность молекулярного H_2 в твердых фазах воды на несколько порядков ниже, чем диссоциированного водорода в металлических материалах. Совокупность этих факторов определяет известные для гидратных систем затрудненное зародышеобразование и выраженное кинетическое торможение в процессе роста зародышей [382, 383]. Очевидно, что с понижением температуры для формирования зародышей критического размера требуется большее отклонение системы от истинно равновесного состояния, особенно учитывая дополнительную энергию напряжения, связанную с различием в мольных объемах исходной фазы и продукта [282]. Подобный эффект, проявляющийся в форме увеличивающегося гистерезиса, будет тем более выражен, чем меньше вклад изменения объемной свободной энергии (т.е. параметра, напрямую связанного с энтальпией реакции) в суммарный энергетический баланс фазового превращения. Строго говоря, установленное в настоящей работе влияние температуры на амплитуду гистерезиса при твердофазном переходе между гексагональным льдом и клатратным гидратом имеет в большей степени кинетическую природу.

Последнее замечание в полной мере относится и к характеристике перехода "твердая фаза - жидкость" в гидратных системах. Наличие такого перехода является специфической особенностью клатратных гидратов, отличающей их от остальных водородаккумулирующих материалов, исследованных в рамках диссертационной работы.

С термодинамической точки зрения процессы формирования водородного гидрата sII и из льда I_h , и из жидкости являются переходами первого рода. Однако во втором случае превращение имеет более сложный характер, включающий кристаллизацию на промежуточной стадии обедненного водородом гексагонального льда, локальное пересыщение жидкой воды вблизи этих кристаллов и, за счет этого, инициирование гетерогенного зародышеобразования гидратной фазы. Косвенным подтверждением такого механизма является тот факт, что экспериментальные значения температуры образования фазы sII (таблица 29) уменьшаются с ростом давления и фактически совпадают с классическими данными по параметрам равновесного перехода $L \leftrightarrow I_h$ в отсутствие водорода [384].

Для обратного процесса, $sII \rightarrow L$, наблюдается типичное для газовых гидратов поведение: при повышении давления и, как следствие, увеличении степени заполнения газом (водородом) пустот клатратного гидрата, термическая стабильность соединения возрастает. В результате фиксируется заметный температурный гистерезис с выраженной тенденцией к увеличению в области высоких давлений.

Механизм перехода $sII \leftrightarrow L$ кардинально меняется при введении в систему третьего компонента. В этом случае пересыщение жидкости водородом не является необходимым для зародышеобразования клатратной фазы, поскольку функцию стабилизатора этой фазы выполняют молекулы органического соединения, уже присутствующие в растворе в необходимой концентрации. Прямое и обратное превращение протекают без промежуточной стадии в условиях, максимально близких к равновесным, а температурный гистерезис сокращается до значений, сопоставимых с погрешностью определения реакционной температуры в динамическом экспериментальном режиме.

Анализ зависимости термической стабильности бинарных гидратов H_2O-X-H_2 ($X=ТГФ$, 1,4-Д, 1,3-ДО) от давления водорода приводит к еще одному важному заключению. Для клатратных фаз со структурой sII в системах H_2O-X , как и для индивидуальной воды, характерно отрицательное значение коэффициента χ , определяющего зависимость температуры плавления от давления. Это обусловлено тем, что органические молекулы занимают только большие полости каркаса, оставляя малые вакантными, следствием чего является меньшая плотность гидрата по сравнению с жидкой фазой того же состава. В пределах данного структурного типа χ слабо зависит от типа клатратообразующего компонента и равен $-1,5 \div -3$ К/кбар ($-7,8$ К/кбар для льда I_h) [354, 376].

В случае гидратообразующих газов, в частности, водорода, молекулы которых способны располагаться в малых полостях структуры sII , зависимость иная. С ростом давления степень заполнения полостей повышается, возрастает и термическая стабильность клатратной фазы. Именно такая закономерность наблюдается в системе H_2O-H_2 , что видно на построенной диаграмме состояния (рис. 85). При этом барическая зависимость температуры разложения гидрата практически линейна и коэффициент χ равен 8,5 К/кбар (6 К/кбар для дейтерия).

Манаков с соавторами отмечают, что введение второго компонента в гидратный каркас повышает термическую стабильность в том случае, когда каждый из клатратообразователей локализуется в своем определенном типе полостей, поскольку при этом в тройном соединении обеспечивается большая степень упаковки [354, 373]. Для бинарных гидратов имеющийся в литературе массив экспериментальных данных ограничен, и влияние давления изучено в меньшей степени, чем для индивидуальных гидратов. Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что в системах H_2O-X-H_2 сохраняется общая тенденция, характерная для гидрата водорода. Однако зависимость температуры разложения фазы sII от давления имеет ярко выраженный нелинейный характер. Совмещение данных по концентрации растворенного водорода и температуре фазового перехода $sII \rightarrow L$ при различных давлениях на рисунке 87 наглядно демонстрирует прямую корреляцию между этими параметрами. Таким образом, давление в этой ситуации выступает не только как термодинамический параметр в классическом уравнении Клаузиуса-Клапейрона, описывающем барическую зависимость температуры плавления твердого тела, но и как источник повышенной степени заполнения полостей клатратной структуры.

Наиболее важными для характеристики объектов исследования как водородаккумулирующих материалов является проведенный анализ фазового поведения тройных систем H_2O-X-H_2 в области существования гидрата водорода (выше 1000 бар), определение максимальной сорбционной емкости в этих условиях и предельной степени насыщения. Вся совокупность представленных выше экспериментальных результатов указывает на то, что исходно двухфазное состояние таких систем остается неизменным во всем изученном диапазоне давлений и температур. Полная воспроизводимость формы изотерм с сохранением характерного для гидрата водорода концентрационного скачка в области перехода $I_h \leftrightarrow sII$ опровергает возможность перераспределения молекул стабилизирующего гидратообразование компонента между фазами, частичное освобождение ими больших полостей водного каркаса с последующим заполнением этих

полостей водородом. По всей видимости, рассмотренная в работе [369] "оптимизация" многокомпонентных гидратных систем для повышения их водородсорбционной способности в сравнительно мягких условиях если и осуществима в принципе, то требует для своей реализации дополнительных активирующих методов обработки.

Исследования в области высоких давлений позволили выявить другой необычный эффект, изменяющий общепринятые представления о предельной концентрации водорода в клатратной структуре *sII*. Для бинарных гидратов, содержащих ТГФ и 1,4-диоксан, было зафиксировано практически полторакратное превышение считавшихся максимальными значений. На рисунке 91 полученные в настоящей работе экспериментальные результаты по системе H_2O -ТГФ- H_2 представлены в сопоставлении с литературными данными.

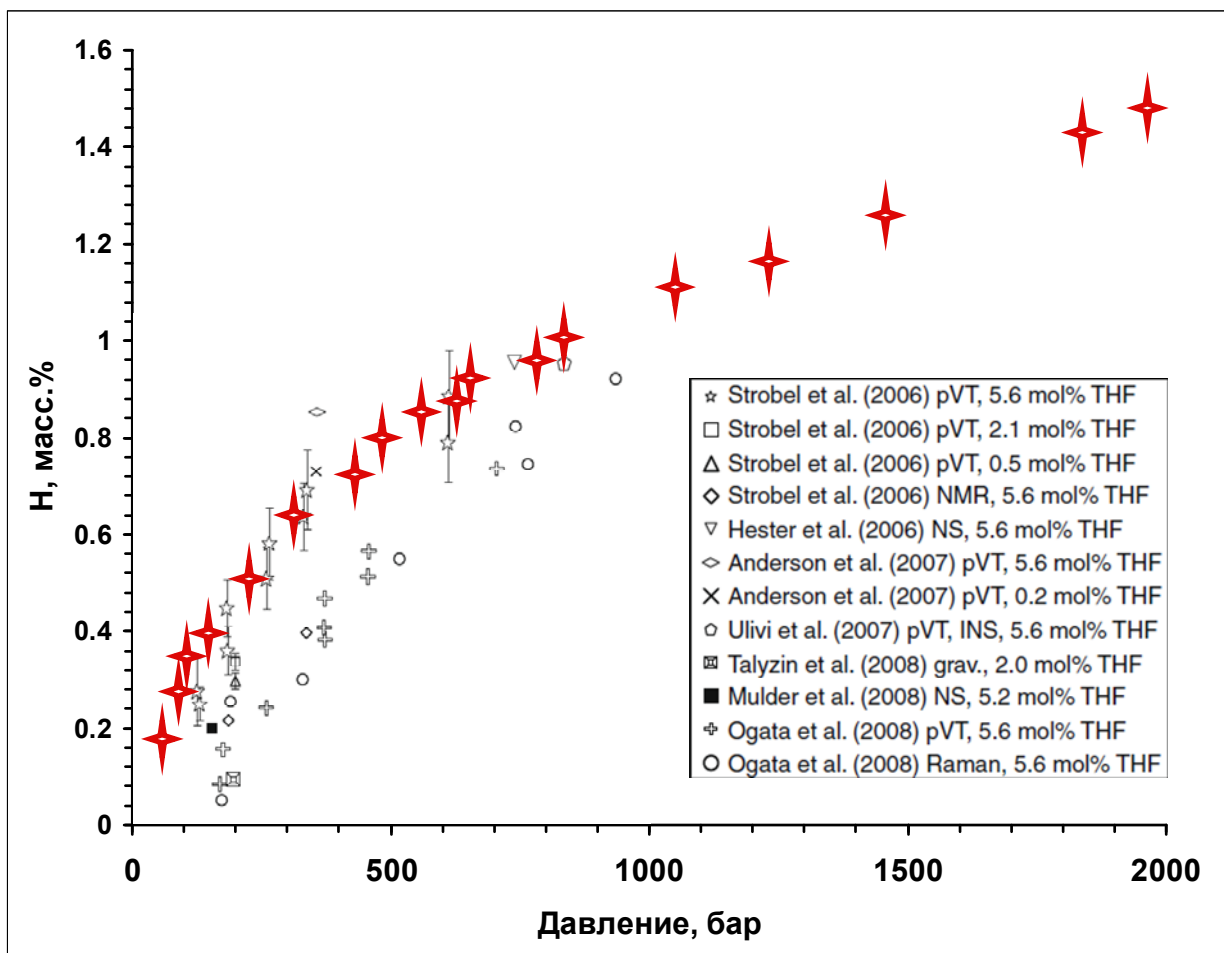


Рисунок 91. Водородсорбционная емкость гидратов в системе H_2O -ТГФ- H_2 в зависимости от давления. Крупные красные символы - данные, полученные в настоящей работе.

Нетрудно видеть, что эти результаты являются логичной экстраполяцией значений, опубликованных ранее различными авторами, в область $p > 1000$ бар. В обзорной работе

[375] максимальное содержание водорода в ТГФ-содержащих бинарных гидратах - около 1 масс.% - объясняется невозможностью размещения в водном каркасе sII более одной молекулы водорода в каждой из малых полостей 5^{12} .

В то же время, о вероятном превышении этого предела при более интенсивном воздействии сообщали Алави и др. [385]. Авторы использовали метод молекулярно-динамического моделирования и пришли к выводу, что по мере увеличения степени заполнения водородом решетка исходного гидрата ТГФ претерпевает значительное объемное расширение. Это делает малые полости 5^{12} доступными уже для двух молекул H_2 . Оценка барического диапазона, в котором такая ситуация может быть реализована, в работе не приводится, но констатируется, что подобное состояние должно быть нестабильным, в том числе, и при пониженных температурах. Это в полной мере согласуется с приведенными выше экспериментальными результатами, полученными в настоящей работе.

Дополнительным подтверждением возможности множественного заполнения молекулами водорода полостей 5^{12} в клатратной структуре sII стала недавняя публикация [386]. Объектом исследования в этой работе были бинарные гидраты азота и водорода. Методом рамановской спектроскопии присутствие двух молекул H_2 было зафиксировано в этой системе уже при давлении 150 бар, хотя авторы отмечают, что продукты реакции в этих условиях не являются однофазными, и окончательное заключение о максимальном содержании водорода в структуре требует совершенствования методики синтеза.

Сопоставляя выводы авторов работ [385, 386] с собственными данными, можно сделать вывод о том, что рассуждения о предельном содержании водорода в бинарных гидратах, в которых большие полости $5^{12}6^4$ заполнены молекулами-гостями другого сорта, справедливы лишь в ограниченном диапазоне давлений и требуют существенной корректировки при расширении этого диапазона. Повышение химического потенциала водорода в условиях сильного сжатия и определенная деформируемость даже жесткого водного каркаса при таком интенсивном воздействии делают возможным локализацию двух молекул H_2 в малых полостях клатратной фазы, что эквивалентно потенциально двукратному увеличению водородсорбционной емкости.

5. Заключение

Для более чем 60 веществ и материалов изучено поведение в атмосфере водорода, проведена оценка равновесности и обратимости взаимодействия в зависимости от термобарических условий реакции, химического состава, структуры, параметров модифицирующей обработки сорбентов. Объекты исследования были выбраны с позиций их потенциальной пригодности для хранения водорода в связанном виде и включали гидридообразующие интерметаллические соединения, углеродные и металл-углеродные материалы, клатратные гидраты, металл-органические координационные полимеры.

Рассмотренные системы качественно различаются природой связи водорода с твердой фазой. В них реализуется и диссоциативная хемосорбция с образованием твердых растворов и соединений с химической связью Me-H, и супрамолекулярное взаимодействие по типу «гость-хозяин», и физическая адсорбция. С учетом всего многообразия механизмов взаимодействия полученные результаты позволяют выделить ключевые факторы, определяющие появление неравновесных состояний и гистерезисных эффектов при циклической сорбции-десорбции водорода.

Наиболее выраженный гистерезис характерен для тех случаев, когда поглощаемый водород инициирует фазовый переход, сопровождающийся существенной перестройкой кристаллической решетки твердой фазы. Возникающие при протекании прямой и обратной реакции деформационные искажения и результирующие напряжения имеют различный характер, что может проявляться не только в изменении квазиравновесного содержания водорода при идентичных p - T условиях, но и в качественном изменении последовательности фазовых состояний. При этом амплитуда гистерезиса зависит от степени идеальности твердой фазы в исходном состоянии, величины областей когерентного рассеяния и концентрации микронапряжений.

Для металлгидридных систем принципиально важным является также электронное состояние исходного интерметаллического соединения, целенаправленное изменение которого при введении легирующих компонентов позволяет регулировать величину гистерезиса и таким образом адаптировать материал к конкретным техническим условиям эксплуатации.

Альтернативным источником гистерезиса может быть сложный механизм зародышеобразования водородсодержащей фазы, как это показано для клатратных гидратов в системе H_2O-H_2 . Введение третьего компонента в такую систему не только исключает возможность твердотельного фазового перехода, но и меняет механизм

кристаллизации из жидкой фазы, что и обеспечивает максимально близкое к равновесному состояние в изохорическом и изобарическом режимах. Взаимодействие твердое тело - водород, протекающее по механизму физической адсорбции без выраженного упорядочения или перестройки фазы адсорбата, не сопровождается заметным гистерезисом. Более того, ни степень дефектности материала-адсорбента, ни присутствие катализатора диссоциативной хемосорбции водорода не оказывают в этом случае влияния на равновесность и обратимость процесса сорбции-десорбции водорода.

6. Выводы

1. Проведен анализ равновесности и обратимости взаимодействия с водородом материалов различной химической природы (интерметаллических соединений, углеродных материалов, клатратных гидратов, металл-органических координационных полимеров) в зависимости от их химического состава, структуры и термобарических условий сорбции и десорбции водорода. Показано, что величина гистерезиса в рассмотренных системах связана с типом и механизмом фазовых превращений, инициированных водородом, и может быть уменьшена путем введения допирующих компонентов и предварительной модифицирующей обработки.

2. Разработана экспериментальная методика исследования взаимодействия в системах твердое тело - водород при давлениях до 2000 бар и температурах от 77 до 600 К, учитывающая специфические особенности объектов различной химической природы и позволяющая проводить закалку и стабилизацию насыщенных водородом фаз с высоким давлением диссоциации для их последующего анализа.

3. Проведено комплексное исследование процессов, протекающих при взаимодействии с водородом более чем 40 бинарных и псевдобинарных интерметаллических соединений различных структурных типов. Показано, что термодинамические параметры первого гидрирования определяются микроструктурной перестройкой кристаллической матрицы, уменьшением областей когерентного рассеяния и повышением концентрации микронапряжений. Обнаружено уникальное явление колебательной динамики достижения квазиравновесных состояний при взаимодействии с водородом, связанное с напряженным состоянием кристаллической решетки и возможным перераспределением в ней металлических атомов.

4. Предложен новый подход к количественной оценке влияния химического состава интерметаллических соединений на гистерезис при их взаимодействии с водородом, основанный на кристаллохимическом анализе исходных металлических и гидридных фаз. Для большой группы церийсодержащих ИМС установлена прямая корреляционная зависимость между изменением радиуса Вигнера-Зейтца при образовании интерметаллических фаз из индивидуальных компонентов и величиной фактора гистерезиса.

5. Разработанные методы адаптации металлгидридных материалов к конкретным техническим условиям применены при создании системы питания топливного элемента

малой мощности на основе алюмоводного генератора водорода. Были предложены составы гидридообразующих сплавов, способных выполнять в функцию промежуточного накопителя водорода в узком рабочем диапазоне температур и давлений и рекуперировать до 97% выделяемого генератором водорода.

6. При исследовании взаимодействия с водородом фуллерита C_{60} обнаружены ярко выраженные гистерезисные эффекты в области давлений выше 1000 бар. Предложено объяснение этого явления, основанное на возможности размещения до двух молекул H_2 в октаэдрических междуузлиях кристаллической решетки фуллерита.

7. Установлена аномально высокая водородсорбционная способность соединений внедрения в графит калия и цезия - до 4,5 атомов водорода на атом щелочного металла. На основании проведенного комплекса исследований высказано предположение о том, что перестройка кристаллической металлографитовой матрицы под действием водорода приводит к формированию структуры с полостями канального типа, доступными для внедрения водорода.

8. Изучено водородсорбционное поведение пористого металл-органического координационного полимера Cr-MIL-101 и его модифицированных производных в области высоких давлений. Установлено, что введение Re-содержащих ионных кластеров в полости каркасного соединения приводит к заметному повышению плотности водорода в адсорбированном слое. Показано, что механохимическая обработка исходного соединения с добавками катализатора диссоциативной хемосорбции водорода и карбонизированного связующего обеспечивает существенное увеличение водородсорбционной способности в области высоких давлений при сохранении полной обратимости взаимодействия.

9. Проведено исследование взаимодействия в системе H_2O-H_2 и тройных системах на ее основе, дополнительно содержащих компоненты, стабилизирующие гидратные фазы. Показано, что для бинарной системы гистерезис фазового перехода лед $I_h \leftrightarrow$ клатратный гидрат sII связан с выраженным объемным эффектом (до 15%), а в случае превращения $L \leftrightarrow sII$ - с механизмом формирования зародышей клатратной фазы в жидкости. В системах $H_2O-TGF-H_2$ и $H_2O-1,4-диоксан-H_2$ в области давлений выше 1000 бар обнаружено нестабильное сверхнасыщенное водородом состояние, которое отвечает частичному двойному заполнению молекулами H_2 пентагональных полостей-додекаэдров (5^{12}) в клатратном каркасе.

7. Список литературы

1. Козлов С.И., Фатеев В.Н. Водородная энергетика: современное состояние, проблемы, перспективы / М.: Газпром ВНИИГАЗ. 2009. 518 с.
2. Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. 2001. V. 414. P. 353-358.
3. Solid-state hydrogen storage. Materials and chemistry. Ed. Walker G. / Woodhead Publishing Ltd., Cambridge. 2008. 570 p.
4. Handbook of hydrogen storage: new materials for future energy storage / Ed. Hirscher M. WILEY-VCH. 2010. 353 p.
5. Broom D.P. Hydrogen storage materials. The characterisation of their storage properties // Springer-Verlag London Limited. 2011. 258 p.
6. Hydrogen storage technology. Materials and applications / Ed. Klebanoff L. CRC Press. 2013. 455 p.
7. Murray L.J., Dinca M., Long J.R. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 1294-1314.
8. Hu Y.H., Zhang L. Hydrogen storage in metal–organic frameworks // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. E117–E130.
9. Furukawa H, Cordova K.E., O’Keeffe M., Yaghi O.M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks // *Science*. 2013. V.341. P.123044 (1-12).
10. US Department of Energy hydrogen and fuel cell program // www.hydrogen.energy.gov.
11. Lototskiy M.V., Yartys V.A., Pollet B.G., Bowman R.C. Metal hydride hydrogen compressors: a review // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 5818-5851.
12. Ewing J.A. Experimental researches in magnetism // *Philosophical Transactions of the Royal Society*. 1885. V. 176. P. 523-640.
13. Preisach P. Über die magnetische Nachwirkung // *Zeitschrift für Physik*. 1938. V. 94. P. 277-302.
14. Krasnosel'skii M.A., Pokrovskii A.V. Systems with hysteresis // Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - London - Paris - Tokio. 1989. 410 p.
15. Erber T., Guralnick S.A., Michels S.C. Hysteresis and Fatigue // *Annals of Physics*. 1993. V. 224. P. 157-192.

16. Staveley L.A.K. Transitions in solids and liquids // *Quart. Rev. Chem. Soc.* 1949. N 3. P. 65-81.
17. Rao K.J., Rao C.N.R. Crystal structure transformations of alkali sulphates, nitrates and related substances: Thermal hysteresis in reversible transformations // *J. Mat. Sci.* 1966. V. 1. P. 238-248.
18. Porter S.K. Hysteresis in solid-state reactions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1983. V. 79. P. 2043-2053.
19. Knittel D.R., Pack S.P., Lin S.H., Eyring L. A thermodynamic model of hysteresis in phase transitions and its application to rare earth oxide systems // *J. Chem. Phys.* 1977. V. 67. P. 134-142.
20. Everett D.H., Whitton W.J. A general approach to hysteresis // *Trans Faraday Soc.* 1952. V. 48. P. 749-757.
21. Everett D.H., Whitton W.J. A thermodynamic study of the adsorption of benzene vapour by active charcoals // *Proc. Roy. Soc. A.* 1955. V 230. P. 91-110.
22. Braida W.J., Pignatello J.J., Lu Y., et al. Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 409-417.
23. Flanagan T.B., Park C.-N. Hysteresis in metal hydrides // *Mat. Sci. For.* 1988. V. 31. P. 297-323.
24. Qian S., Northwood D.O. Hysteresis in metal-hydrogen systems: a critical review of the experimental observations and theoretical models // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1988. V. 13. N 1. P. 25-35.
25. Qian S., Northwood D.O. Elastic and plastic accommodation effects on hysteresis during hydride formation and decomposition // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1990. V. 15. N 9. P. 649-654.
26. Flanagan T.B., Park C.-N., Oates W.A. Hysteresis in solid state reactions // *Progress in Solid State Chemistry.* 1995. V. 23. P. 291-363.
27. Ubbelohde A.R. Some properties of the metallic state. I. Metallic hydrogen and its alloys // *Proc. R. Soc. Lond. A.* 1937. V. 159. P. 295-306.
28. Flanagan T.B., Noh H. A possible role for hydrogen-induced lattice migration in alloy materials processing // *J. Alloys Compounds.* 1995. V. 31. P. 1-9.

29. Flanagan T.B., Bowerman B.S., Biehl G.E. Hysteresis in metal/hydrogen systems // *Acta Metallurgica*. 1980. V. 14. P. 443-447.
30. Kodama T. Proposal for new indexes describing the degree of hysteresis and those applications to the $ZrMn_2-H_2$ system // *J. Alloys Compounds*. 1998. V. 278. P. 194-200.
31. Kodama T. The thermodynamic parameters for the $LaNi_{5-x}Al_x-H_2$ and $MmNi_{5-x}Al_x-H_2$ systems // *J. Alloys Compounds*. 1999. V. 289. P. 207-212.
32. Binder K. Theory of first-order phase transitions // *Rep. Prog. Phys.* 1987. V. 50. P. 783-859.
33. Binder K, Vollmayr K., Deutsch H.P., et al. Monte Carlo methods for first order phase transitions: some recent progress // *Int. J. Mod. Phys. C*. 1992. V. 3. N 5. P. 1025-1058.
34. Balasubramaniam R. The role of interfacial curvature in the hysteresis in metal-hydrogen systems // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1996. V. 21. N 2. P. 119-127.
35. Baranowski B. A simplified quantitative approach to the isothermal hysteresis in metallic hydrides with coherent interphases // *J. Alloys Compounds*. 1993. V. 200. P. 87-92.
36. Schwarz R.B., Khachaturyan A.G. Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 74. N 13. P. 2523-2526.
37. Schwarz R.B., Khachaturyan A.G. Thermodynamics of open two-phase systems with coherent interfaces: application to metal–hydrogen systems // *Acta Mater.* 2006. V. 54. P. 313-323.
38. Lacher J.R. A Theoretical formula for the solubility of hydrogen in palladium // *Proc. Roy. Soc. A*. 1937. V. 161. P. 525-545.
39. Evans M.J.B., Everett D.H. Thermodynamics of the solution of hydrogen and deuterium in palladium // *J. Less Common Met.* 1976. V. 49. P. 123-145.
40. Fujitani S., Nakamura H., Furukawa A., et al. A method for numerical expressions of P-C isotherms of hydrogen-absorbing alloys // *Z. Phys. Chem.* 1993. V. 179. P. S27-S33.
41. Zhou Z., Zhang J., Ge J., et al. Mathematical modeling of the PCT curve of hydrogen storage alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1994. V. 19. N 3. P. 269-273.
42. Fang S., Zhou Z., Zhang J., et al. Two mathematical models for the hydrogen storage properties of AB_2 type alloys // *J. Alloy Compounds*. 1999. V. 293–295. P. 10-13
43. Fang S., Zhou Z., Zhang J., et al. The application of mathematical models to the calculation of selected hydrogen storage properties (formation enthalpy and hysteresis) of AB_2 -type alloys // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000. V. 25. P. 143-149.

44. Marinin V.S., Umerenkova K.R., Shmalko Yu.F., et al. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides // *Functional materials*. 2002. V. 9. N 3. P. 395-401.
45. Marinin V.S., Umerenkova K.R., Shmalko Yu.F., et al. Critical separation point of disordered hydride phases in the model of interacting lattice gas // *Functional materials*. 2002. V. 9. N 4. P. 609-616.
46. Davidson D.J., Sai Raman S.S., Lototsky M.V., Srivastava O.N. On the computer simulation of the P-C isotherms of ZrFe₂ type hydrogen storage materials // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2003. V. 28. P. 1425-1431.
47. Lototsky M.V., Yartys V.A., Marinin V.S., Lototsky N.M. Modelling of phase equilibria in metal–hydrogen systems // *J. Alloy Compounds*. 2003. V. 356-357. P. 27–31.
48. Singh R.K., Gupta B.K., Lototsky M.V., Srivastava O.N. On the synthesis and hydrogenation behaviour of MmNi_{5-x}Fe_x alloys and computer simulation of the P-C-T curves. systems // *J. Alloy Compounds*. 2004. V. 373. P. 208-213.
49. Singh R.K., Lototsky M.V., Srivastava O.N. Thermodynamical, structural, hydrogen storage properties and simulation studies of P–C isotherms of (La, Mm)Ni_{5-y}Fe_y // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. V. 32. P. 2971-2976.
50. Feng F., Geng M., Northwood D.O. Mathematical model for the plateau region of P–C isotherms of hydrogen-absorbing alloys using hydrogen reaction kinetics // *Comput. Mater. Sci*. 2002. V. 23. P. 291-299.
51. Payá J., Linder M., Laurien E., Corberán J.M. Mathematical models for the P-C-T characterization of hydrogen absorbing alloys // *J. Alloy Compounds*. 2009. V. 484. N 1-2. P. 190–195.
52. Tatsumi K., Tanaka I., Inui H., et al. Atomic structures and energetics of LaNi₅-H solid solution and hydrides // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64. 184105.
53. Miwa K., Fukumoto A. First-principles study on 3d transition-metal dihydrides // *Phys. Rev. B* 2002. V. 65. P. 155114.
54. Smithson H., Matienetti C., Morgan D., et al. First-principles study of the stability and electronic structure of metal hydrides // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 66. P. 144107.
55. Hector L.G., Herbst J.F., Capehart T.W. Electronic structure calculations for LaNi₅ and LaNi₅H₇: energetics and elastic properties // *J. Alloys Compounds*. 2003. V. 353. P. 74-85.
56. Wagner C. The interpretation of the hysteresis phenomena in the palladium-hydrogen system such as with rotation conversions // *Z. Physik. Chem*. 1944. V. 193. P. 386-406.

57. Abraham B.M., Osborne D.W., Flotow H.E., Marcus R.R. The heat capacity and thermodynamic functions of β -uranium deuteride from 5 to 350 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. P. 1064-1075.
58. Libowitz G.G. Nonstoichiometry and lattice defects in uranium hydride // *J. Chem. Phys.* 1957. V. 27. N 2. P. 514-518.
59. Libowitz G.G., Gibb T.R.P. High pressure dissociation studies of the uranium hydrogen system // *J. Phys. Chem.* 1957. V. 61. N 6. P. 793-795.
60. Everett D.H., Nordon P. Hysteresis in the palladium + hydrogen system // *Proc. R. Soc. A.* 1960. V. 259. P. 341-360.
61. Scholtus N.A., Hall W.K. Hysteresis in the palladium-hydrogen system // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 39. P. 868-870.
62. Antonov V.E, Latynin A.I., Tkacz M. T–P phase diagrams and isotope effects in the Mo–H/D systems // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2004. V. 16. P. 1–12.
63. Baranowski B., Debowska L. Kinetic and thermodynamic hysteresis in transition metal-hydrogen systems // *J. Alloys Compounds.* 2007. V. 440. P. L1-L2.
64. Puls M.P. Elastic and plastic accommodation effects on metal-hydride solubility // *Acta Metall.* 1984. V. 32. N 8. P. 1259-1269.
65. Puls M.P. On the consequences of hydrogen supersaturation effects in Zr alloys to hydrogen ingress and delayed hydride cracking // *J. Nucl. Mat.* 1989. V. 165. P. 128-141.
66. Shilov A.L., Kuznetsov N.T. The peculiarities of the behavior of hydride systems related to mechanisms of phase transitions // *J. Less-Common Metals.* 1989. V. 152. P. 275-285.
67. Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T. Reversible and irreversible transformations in intermetallic compounds-hydrogen systems // *J. Less-Common Metals.* 1989. V. 147. P. 185-193.
68. Birnbaum H.K., Grossbeck M.L., Amano M. Hydride precipitation in Nb and some properties of NbH // *J. Less-Common Metals,* 1976, v.49, p.357-362.
69. Lundin C.E., Lynch F.E. A new rationale for the hysteresis effects observed in metal-hydrogen systems // in: *Hydrides for Energy Storage.* Pergamon, Oxford. 1978. 395 p.
70. Burgess C.G.V., Everett D.H., Nuttall S. Adsorption hysteresis in porous materials // *Pure & Appl. Chem.* 1989. V. 61. N 11. P. 1845-1852.

71. Donohue M.D., Aranovich G.L. Adsorption hysteresis in porous solids // *J. Colloid Interface Sci.* 1998. V. 205. N 1. P. 121-130.
72. Jakubov T. The reasons behind adsorption hysteresis. In: *Adsorption by carbons* / Ed. Bottani E.J., Tascon J.M.D. Elsevier. 2011. 776 p.
73. Thommes M. Physical adsorption characterization of nanoporous materials // *Chemie Ingenieur Technik.* 2010. V. 82. N 7. P. 1059-1073.
74. Monson P.A. Contact angles, pore condensation, and hysteresis: insights from a simple molecular model // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 12295-12302.
75. Ball P.C., Evans R. Temperature dependence of gas adsorption on a mesoporous solid: capillary criticality and hysteresis // *Langmuir.* 1989. V. 5. P. 714-723.
76. Evans R. Fluids adsorbed in narrow pores: phase equilibria and structure // *Phys. Condens. Matter.* 1990. V. 2. P. 8989-9009.
77. Ravikovitch P.I., Neimark A.V. Relations between structural parameters and adsorption characterization of templated nanoporous materials with cubic symmetry // *Langmuir.* 2000. V. 16. P. 2419-2423.
78. Valiullin R., Naumov S., Galvosas P., et al. Exploration of molecular dynamics during transient sorption of fluids in mesoporous materials. *Nature.* 2006. V. 443. P. 965-968.
79. Fisher L.R., Israelachvili J.N. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci // *J. Colloid Interface Sci.* 1981, V. 80. P. 528-541.
80. Dacey J.R., Thomas D.G. Adsorption on saran charcoal. A new type of molecular sieve // *Trans. Faraday Soc.* 1954. V. 50. P. 740-748.
81. Evans R., Marconi U. The role of wetting films in capillary condensation and rise: influence of long-range forces // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 114. P. 415-422.
82. Evans R., Marconi U., Tarazona P. Capillary condensation and adsorption in cylindrical and slit-like pores // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1986. V. 82. P. 1763-1787.
83. Peterson B.K., Walton P.R.B., Gubbins K.E. Fluid behaviour in narrow pores // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1986. V. 82. P. 1789-1800.
84. Coasne B., Galarneau A., Di Renzo F., Pellenq R. M. Gas adsorption in mesoporous micelle-templated silicas: MCM-41, MCM-48, and SBA-15 // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 11097-11105.

85. Casanova F., Chiang C. E., Li C. P., Schuller I. K. Direct observation of cooperative effects in capillary condensation: The hysteretic origin // *Applied Phys. Lett.* 2007. V. 91. P. 243103.
86. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I. Hysteresis phenomena in the study of sorptive deformation of sorbents // *J. Colloid Interface Sci.* 1997. V. 191. N 1. P. 117-119.
87. Tvardovski A.V., Fomkin A.A., Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I. Sorptive deformation of organo-substituted laminar silicates and hysteresis phenomena // *J. Colloid Interface Sci.* 2001. V. 241. N 2. P. 297-301.
88. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. Adsorption and deformation phenomena at the interaction of CO₂ and a microporous carbon adsorbent // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 268. N 1. P. 33-36.
99. Thomas K.M. Adsorption and desorption of hydrogen on metal–organic framework materials for storage applications: comparison with other nanoporous materials // *Dalton Trans.* 2009. N 9. P. 1487-1505.
90. Kang J., Wei S.-H., Kim Y.-H. Microscopic theory of hysteretic hydrogen adsorption in nanoporous materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 132. P. 1510-1511.
91. Fletcher A.J., Thomas K.M., Rosseinsky M.J. Flexibility in metal-organic framework materials: impact on sorption properties // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. N 8. P. 2491-2510.
92. Lambert B., Gates S.F. An investigation of the relationships existing between hydrogen and palladium // *Proc. R. Soc. A.* 1925. V. 108. P. 456-482.
93. Owen E.A., Jones J.I. The palladium-hydrogen system // *Proc. Phys. Soc.* 1937. V. 49. N 5. P. 603-610.
94. Owen E.A., Williams E.S.J. X-ray study of the hysteresis effect observed in the palladium-hydrogen system // *Proc. Phys. Soc.* 1944. V. 56. N 1. P. 52-63.
95. Ferguson G.A., Schindle A.I., Tanaka T, et al. Neutron diffraction study of temperature-dependent properties of palladium containing absorbed hydrogen // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 137. N 2. P. 483-491.
96. Anderson I.S., Ross D.K., Carlile C.J. Structure of gamma-phase of palladium deuteride // *Phys. Lett. A.* 1978. V. 68. N 2. P. 249-251.

97. Baranowski B, Wisniews R. Electrical resistance of palladium at high pressures of gaseous hydrogen at room temperature // *J. Phys. Chem. Solids*. 1968. V. 29. N 7. P. 1275-1281.
98. Lewis F.A., McFall W.D., Witherspoon T.C. Hysteresis of pressure-composition and electrical-resistance-composition relationships of palladium-hydrogen and palladium alloy-hydrogen systems // *Z. Phys. Chem*. 1979. V. 114. P. 239-249.
99. Nace D.M., Aston J.G. Palladium Hydride. I. The Thermodynamic Properties of Pd₂H between 273 and 345 K // *J. Am. Chem. Soc*. 1957. V. 79. N 14. P. 3619-3623.
100. Lynch J.F., Flanagan T.B. Calorimetric determination of differential heats of absorption of hydrogen by palladium // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1974. V. 70. N 5. P. 814-824.
101. Artman D, Flanagan T.B. Desorption of hydrogen from palladium and palladium-silver alloys followed by differential scanning calorimetry // *Can. J. Chem*. 1972. V. 50. N 9. P. 1321-1328.
102. Flanagan T.B., Oates W.A. The palladium-hydrogen system // *Annu. Rev. Mat. Sci*. 1991. V. 21. P. 269-304.
103. Gremaud R., Gonzalez-Silveira M., Pivak Y., et al. Hydrogenography of PdH_x thin films: Influence of H-induced stress relaxation processes // *Acta Mat*. 2009. V. 57. N 4. P.1209-1219.
104. Pivak Y., Schreuders H., Slaman M., et al. Thermodynamics, stress release and hysteresis behavior in highly adhesive Pd-H films // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011. V. 36. N 6. P. 4056-4067.
105. Langhammer C., Larsson E.M., Zhdanov V.P., Zoric I. Asymmetric hysteresis in nanoscopic single-metal hydrides: palladium nanorings // *J. Phys. Chem*. 2012. V. 116. P. 21201-21207.
106. Flanagan T.B., Lynch J.F., Clewley J.D., et al. Effect of lattice-defects on hydrogen solubility in palladium. 1. Experimentally observed solubility enhancements and thermodynamics of absorption // *J. Less Common Mets*. 1976. V. 49. N. 1-2. P. 13-24.
107. Flanagan T.B., Lynch J.F. Effect of lattice-defects on hydrogen solubility in palladium. 2. Interpretation of solubility enhancements // *J. Less Common Mets*. 1976. V. 49. N. 1-2. P. 25-35.
108. Oates W.A., Flanagan T.B. Thermodynamic properties of hydrogen in palladium and its alloys under conditions of constant volume // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*. 1976. V. 73. P. 993-1002.

109. Sakamoto Y., Baba K., The effect of alloying of palladium on the hydrogen-palladium miscibility gap // *Z. Phys. Chem.* 1988. V. 158. P. 223-235.
110. Flanagan T.B., Sakamoto Y. Hydrogen in disordered and ordered palladium alloys // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1994. V. 19. N 2. P. 151-159.
111. Wang D., Clewley J.D., Luo S., Flanagan T.B. Thermodynamics of hydrogen absorption / desorption for Pd-group 6B alloys and some anomalous isotherms // *J. Alloys Comp.* 2001. V. 325. P. 151-159.
112. Van Vucht J.H.N., Kuijpers F.A., Bruning H.C.A.M. Reversible room-temperature absorption of large quantities of hydrogen by intermetallic compounds // *Philips Res. Reps.* 1970. V. 25. P. 133-140.
113. Van Mal H.H. Stability of ternary hydrides and some applications // *Philips Res. Reps. Suppl.* 1976. N 1. P. 1-15.
114. Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and properties of iron titanium hydride // *Inorg. Chem.* 1974. V. 13. P. 218-222.
115. Hoffman K.C., Reilly J.J., Salzano F.J., et al. Metal hydride storage for mobile and stationary applications // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1976. V. 1. N 2. P. 133-151.
116. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. Hydrogen absorption and desorption properties of AB₂ Laves-phase pseudobinary compounds // *J. Less Common Mets.* 1977. V. 53. P.117-131.
117. Oates W.A., Flanagan T.B.. On the origin of increasing hydrogen pressures in the two solid phase regions of intermetallic compound-hydrogen systems // *Acta Metallurgica.* 1983. V. 17. P. 983-986.
118. Kuijpers F.A., Van Mal H.H. Sorption hysteresis in the LaNi₅-H and SmCo₅-H systems // *J. Less Common Mets.* 1971. V. 23. P. 395-398.
119. Noh H., Flanagan T., Cerundolo B., Craft A. Hydrogen-induced metal atom mobility in palladium-rhodium alloys // *Scripta Metall.* 1991. V. 25. P. 225-230.
120. Noh H., Flanagan T., Gavra Z., et al. The disappearance of hysteresis for the hydride phase transition in palladium-nickel alloys // *Scripta Metall.* 1991. V. 25. P. 2177-2180.
121. Flanagan T., Noh H. Thermodynamics and hysteresis for hydrogen solution and hydride formation in Pd-Ni alloys // *Zeit. Naturforsch. A.* 1994. V. 50. P. 475-486.
122. Zhang W., Luo S., Flanagan T. Hydrogen solution in homogeneous Pd-Fe alloys // *J. Alloys Comp.* 1999. V. 293-295. P. 1-6.

123. Flanagan T., Wang D., Noh H. The effect of cycling through the hydride phase on isotherms for fcc Pd-rich alloys // *J. Alloys Comp.* 1997. V. 253-254. P. 216-220.
124. Qian S., Northwood D. The effect of hydride formation and decomposition cycling on plateau pressures and hysteresis in $Zr(Fe_xCr_{1-x})_2-H$ systems // *J. Mat. Science Letters.* 1989. V. 8. P. 418-420.
125. Esayed A.Y., Northwood D.O. Hysteresis in metallic solid solution and intermetallic compound-hydrogen systems // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1997. V. 22. N 1. P. 77-82.
126. Nomura K., Uruno H., Ono S. Effects of lattice strain on the hysteresis of pressure-composition isotherms for the $LaNi_5-H_2$ system // *J. Less Common Mets.* 1985. V. 107. P. 221-230.
127. Kim G.H., Lee S.G., Lee K.Y., et al. Observation of the defects induced by hydrogen absorption and desorption in $LaNi_5$ // *Acta Metall. Mater.* 1995. V. 43. P. 2233-2239.
128. Wu E., Kisi E. H., MacA. Gray E. Modelling dislocation-induced anisotropic line broadening in Rietveld refinements using a Voigt function. II. Application to neutron powder diffraction data // *J. Appl. Cryst.* 1998. V. 31. P. 363-368.
129. Pitt M. P., MacA. Gray E., Hunter B. A. Evolution of microstructure in the $LaNi_5-D$ system during the early absorption-desorption cycles // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 330-332. P. 241-245.
130. Esayed A., Northwood D.O. Hysteresis in $V_xNb_{1-x}-H$ systems: effect of composition, temperature and cycling // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1992. V 17. N 3. P. 211-218.
131. Inui H., Yamamoto T., Hirota M., Yamaguchi M. Lattice defects introduced during hydrogen absorption-desorption cycles and their effects on P-C characteristics in some intermetallic compounds // *J. Alloys Comp.* 2002 V. 330-332. P. 117-124.
132. Joubert J.M., Latroche M., Gerny R., et al. Hydrogen cycling induced degradation in $LaNi_5$ -type materials // *J. Alloys Comp.* 2002. V. 330-332. P. 208-214.
133. Mungole M.N., Ralasubramaniam R., Rai K.N. Hysteresis in $MmNi_5$ systems with aluminium, manganese and tin substitutions // *Int. J. Hydrogen Energy.* 1995. V. 20. N 2. P. 151-157.
134. Luo S., Clewley J.D., Flanagan T.B., et al. Further studies of the isotherms of $LaNi_{5-x}Sn_x-H$ for $x=0-0.5$ // *J. Alloys Compounds.* 1998. V. 267. P. 171-181.
135. Goodell P. D. Stability of rechargeable hydriding alloys during extended cycling // *J. Less Common Mets.* 1984. V. 99. P. 1-14.

136. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // *J. Alloys Compounds*. 1999. V. 293–295. P. 877-888.
137. Miedema A.R., Buschow K.H.J., Van Mal H.H. Which intermetallic compounds of transition-metals form stable hydrides // *J. Less Common Mets*. 1976. V. 49. N 1-2. P. 463-472.
138. Cohen R.L., West K.W., Wernick J.H. Degradation of LaNi_5 hydrogen-absorbing material by cycling // *J. Less Common Mets*. 1980. V. 70. P. 229-241.
139. Kim C-H., Lee J-Y. The changes of hydrogenation properties induced by thermal cyclings in $\text{MmNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{MmNi}_{5-x}\text{Fe}_x$ // *J. Less Common Met*. 1987. V. 132. P. 123-132.
140. Lambert S. W., Chandra D., Cathey W. N., et al. Investigation of hydriding properties of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.27}\text{Sn}_{0.24}$ and $\text{La}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Ni}_5$ after thermal cycling and aging // *J. Alloys Compounds*. 1992. V. 187. P. 113-135.
141. Chandra D., Bagchi S., Lambert S.W., et al. Long-term thermal cycling studies on $\text{LaNi}_{5.2}$ // *J. Alloys Compounds*. 1993. V. 199. P. 93-100.
142. MacA. Gray E., Blach T.P., Buckley C.E. Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in LaNi_5 -H. Part 5: H capacity // *J. Alloys and Compounds*. 1999. V. 293-295. P. 57–61.
143. Flanagan T.B., Biehl G.E. The effect of annealing on plateau hydrogen pressures and hysteresis in the LaNi_5 -H system // *J. Less Common Mets*. 1981. V. 82. P. 385-389.
144. Kisi E.H., Buckley C.E., Gray E.M. The hydrogen activation of LaNi_5 // *J. Alloys Compounds*. 1992. V. 185. N 2. P. 369-384.
145. Notten P.H.L., Daams J.L.C., De Veirman A.E.M, Staals A.A. *In situ* X-ray diffraction: a useful tool to investigate hydride formation reactions // *J. Alloys Compounds*. 1994. V. 209. N 1-2. P. 85-91.
146. Gray E. M., Buckley C. E., Kisi E. H. New experiments on pressure hysteresis in LaNi_5 - H_x // *Z. Phys. Chem*. 1993. V. 179. P. 85-91.
147. Dantzer P., Orgaz E., Sinha V.K.. Influence of hysteresis on the thermodynamic properties of the LaNi_5 - H_2 system // *Z. Phys. Chem. N.F*. 1989. V. 163. P. 141-148.
148. Dantzer P., Pons M., Guillot A. Thermodynamic properties in the non-equilibrium LaNi_5 - H_2 system // *Z. Phys. Chem*. 1994. V. 183. P. 205-212.

149. Dantzer P., Millet P. Advances in hydride phase growth: Automatic high precision calorimeter - volumetric devices, for thermodynamic and kinetics analyses // Review of scientific instruments. 2000. V. 71. N 1. P. 142-153.
150. Ono S., Nomura K., Akiba E., Uruno H. Phase transformations of the LaNi₅-H₂ system // J. Less Common Met. 1985. V. 113. P. 113-117.
151. Matsumoto T., Matsushita A. A new intermediate hydride in the LaNi₅-H₂ system studied by *in situ* X-ray diffractometry // J. Less Common Met. 1986. V. 113. P. 135-144.
152. Akiba E., Nomura K., Ono S. A new hydride phase of LaNi₅H₃ // J. Less Common Met. 1987. V. 129. P. 159-164.
153. Akiba E., Hayakawa H., Ishido Y., et al. The structure and properties of LaNi₅H₃ // Z. Phys. Chem. N.F. 1989. V. 163. P. 291-296.
154. Selvam P., Yvon K. Investigation of the intermediate hydride phase β -LaNi₅H_{3.5} by high pressure and high temperature gravimetry // J. Less Common Metals. 1991. V. 171. P L17-L21.
155. Uchida H., Naragaki Y. Influence of the cyclic hydriding-dehydriding treatment on pressure-composition-temperature relations of the LaNi₅-H system // Z. Phys. Chem. N.F. 1993. V. 179. P. 93-102.
156. Hayakawa H., Nomura K., Ishido Y., et al. Time-of-flight neutron powder diffraction study of the LaNi₅D₃ structure // J. Less Common Metals. 1988. V. 143. P 315-324.
157. Shilov A.L., Kost M.E., Kuznetsov N.T. The system LaNi₅-H₂. J. Less Common Metals. 1988. V. 144. P 23-30.
158. Buckley C.E., Gray E.M., Kisi E.H. Stability of the hydrogen absorption and desorption plateaux in LaNi₅-H. Part 4: thermal history effects // J. Alloys Compounds. 1995. V 231. P. 460-466.
159. Goodell P.D., Sandrock G.D., Huston E.L. The effect of activation process parameters on initial formation rates of FeTiH_x // J. Less Common Met. 1980. V. 73. P. 135-142.
160. Schefer J., Fischer P., Halg W. Structural phase transitions of FeTi-deuterides // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 10. P. 1281-1294.
161. Reilly J.J., Johnson J.R, Reidinger F., et al. Lattice expansion as a measure of surface segregation and the solubility of hydrogen in α -FeTiH_x // J. Less Common Met. 1980. V. 73. P. 175-182.

162. Reidinger F., Lynch J.F., Reilly J.J. An X-ray diffraction examination of the FeTi-H₂ system // J. Phys. F. 1982. V. 12. P. L49-L55.
163. Reilly J.J., Johnson J.R., Lynch J.F., Reidinger F. Irreversible effects in the FeTi-H system // J. Less Common Met. 1983. V. 893. P. 505-512.
164. Flanagan T.B., Majorowski S., Clewley J.D., Park C.N.. The thermodynamic characterization of the LaCo₅-H system // J. Less Common Met. 1984. V. 103. P. 93-102.
165. Van Mal H.H., Buschow K.H.J., Kuijpers F.A. Hydrogen absorption and magnetic properties of LaCo_{5x}Ni_{5-5x} compounds // J. Less Common Metals. 1973. V. 32. N 2. P. 289-296.
166. Andrievski R.A. Hydrogen in metallic nanostructures // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 555. P. 327-334.
167. Андриевский Р.А. Водород в металлических наноматериалах // Успехи химии. 2011. Т. 80. №9. С. 890-904.
168. Wicke E., Otto K. Uber das System Uran-Wasserstoff und die Kinetik der Uranhydridbildung // Z. Phys. Chem. 1962. V. 31. N 3-4. P. 222-248.
169. Wicke E., Nernst G.H. Zustandsdiagramm und thermodynamisches Verhalten der Systeme Pd/H₂ und Pd/D₂ bei normalen Temperaturen; H/D-Trenneffekte // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1964. V. 68. P. 224-235.
170. Everett D.H., Sermon P.A. Crystallite size effects in the palladium/hydrogen system: a simultaneous sorption and X-ray study // Z. Phys. Chem. 1979. V. 114. P. 109-122.
171. Frazier G.A, Glosser R. Characterization of thin films of the palladium-hydrogen system // J. Less Common Met. 1980. V. 74. N 1. P. 89-96.
172. Feenstra R., de Bruin-Hordijk G.J., Bakker H.L.M, et al. Critical point lowering in thin PdH_x films // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 2. P. L13-L18.
173. Salomons E.M., Feenstra R., De Groot D.G., et al. Pressure-composition isotherms of thin PdH_c films // J. Less Common Metals. 1987. V. 130. P. 415-420.
174. Tal-Gutelmacher E., Gemma R., Pundt A., Kirchheim R. Hydrogen behavior in nanocrystalline titanium thin films // Acta Mater. 2010. V. 58. P. 3042-3049.
175. Tal-Gutelmacher E., Pundt A., Kirchheim R. The influence of films thickness on hydrogenation behavior of titanium thin films // J. Mater. Sci. 2010. V. 45. P. 6389-6394.

176. Pundt A., Suleiman M., Bahtz C., et al. Hydrogen and Pd-clusters // Mater. Sci. Eng. B. 2004. V. 108. P. 19-23.
177. Vons V.A., Leegwater H., Legerstee W.J., et al. Hydrogen storage properties of spark generated palladium nanoparticles // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 5479-5489.
178. Vogel W., He W., Huang Q.-H., et al. Palladium nanoparticles “breathe” hydrogen; a surgical view with X-ray diffraction // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. P. 8609-8620.
179. Lebouin C., Soldo Y., Grigoriev S.A., et al. Kinetics of hydrogen sorption by palladium nanoparticles // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 966-972.
180. Zlotea C., Cuevas F., Paul-Boncour V., et al. Size-dependent hydrogen sorption in ultrasmall Pd clusters embedded in a mesoporous carbon template // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 7720-7729.
181. Kuji T., Matsumura Y., Uchida H., Aizawa T. Hydrogen absorption of nanocrystalline palladium // J. Alloys Compounds. 2002. V. 330-332. P. 718-722.
182. Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O. Nanocrystalline metal hydrides // J. Alloys Compounds. 1997. V. 253-254. P. 70-79.
183. Zaluska A., Zaluski L., Strom-Olsen J.O. Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage // Appl. Phys. A. 2001. V. 72. P. 157-165.
184. Andrievski R. A., Tarasov B. P., Korobov I. I., et al. Hydrogen absorption and electrocatalytic properties of ultrafine LaNi₅ powders // Int. J. Hydrogen Energy. 1995. V. 21. N 11-12. P. 949-954.
185. Degtyareva V.F., Antonov V.E., Belash I.T., Ponyatovskii E.G. Distortions of the f.c.c. crystal lattice of Pd₆₀Cu₄₀ alloy hydrogenated under high pressure // Phys. Status Solidi A. 1981. V. 66. P. 77-86.
186. Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., et al. The Pd-Ni-H system at high pressure // Phys. Status Solidi A. 1983. V. 77. P. 71-79.
187. Antonov V.E., Antonova T.E., Belash I.T., et al. The Pd-Pt-H system: Phase transformations at high pressure and superconductivity // Phys. Status Solidi A. 1983. V. 78. P. 137-146.
188. Irodova A.V., Glazkov V.P., Somenkov V.A., et al. Hydrogen caused ordering in PdAg alloy // Z. Phys. Chem. 1989. V. 163. P. 53-57.

189. Noh H., Flanagan T.B., Ransick M.H. An illustration of phase diagram determination using h-induced lattice mobility // Scripta Met. Mat. 1992. V. 26. P. 353-358.
190. Noh H., Flanagan T.B., Sakamoto Y. Hydrogen-induced segregation in Pd-Pt alloys // Scripta Met. Mat. 1993. V. 29. P. 445-450.
191. Flanagan T.B., Noh H. A possible role for hydrogen-induced lattice migration in alloy materials processing // J. Alloys Compounds. 1995. V. 231. P. 1-9.
192. Flanagan T.B., Clewley J.D., Noh H. Hydrogen-induced lattice migration in Pd-Pt alloys // Scripta Materialia. 1996. V. 34. N 4. P. 665-668.
193. Flanagan T.B., Clewley J.D., Noh H., Craft A.P. Hydrogen-induced phase separation in Pd-Rh alloys // J. Alloys Compounds. 1996. V. 240. P. 235-248.
194. Flanagan T.B. The thermodynamics of hydrogen solution in "perfect" and defective metals and alloys // in: Progress in hydrogen treatment of materials. Ed. Goltsov V.A. 2001. Donetsk - Coral Gables. P. 37-64.
195. Flanagan T.B., Craft A.P., Kuji T. Hydrogen induced disorder-order transition in Pd₃Mn // Scripta Metal. 1986. V. 20. P. 1745-1750.
196. K. Baba, Y. Niki, Y. Sakamoto, et al. Reversible transitions between ordered structures in the Pd₃Mn-hydrogen system // Scripta Metal. 1987. V. 21. P. 1147-1151.
197. Flanagan T.B., Craft A.P., Niki Y., et al. Hydrogen-induced metal atom rearrangements in Pd_{3+x}Mn_{1-x} alloys with $x \geq 0$ using transmission electron microscopy, electrical resistivities and H₂ solubilities // J. Alloys Compounds. 1992. V. 184. P. 69-85.
198. Ревкевич Г.П., Миткова М.К., Кацнельсон А.А. Явление восходящей диффузии в насыщаемых водородом сплавах палладий-самарий // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 1997. № 2. С. 30-33.
199. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Прокофьев Н.А., Ревкевич Г.П. Особенности релаксации микронапряжений в деформированном сплаве Pd-Er после электролитического насыщения водородом // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. 1998. № 2. С. 70-72.
200. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Осциллирующие фазовые превращения на начальной стадии релаксации в насыщенном водородом сплаве Pd-Er // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 1. С. 49-54.

201. Avdyukhina V.M., Katsnelson A.A., Revkevich G.P. Structural changes and their kinetics in hydrogen-containing palladium systems // *Platinum Metals Review*. 2002. V. 46. N 4. P.169-179.
202. Авдюхина В.М., Анищенко А.А., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Роль вакансий в структурной релаксации сплавов Pd-Mo после гидрогенизации // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. № 2. С. 259-264.
203. Авдюхина В.М., Ревкевич Г.П., Кацнельсон А.А. Эволюция структурных характеристики сплава Pd-Er после повторного гидрирования // *Int. Sci. J. Alternative Energy Ecology*. 2005. № 7. P. 20-26.
204. Авдюхина В.М., Кацнельсон А.А., Ревкевич Г.П. Изучение кинетики дегазации сплава Pd-Ta-H при циклировании // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2005. Т. 71. № 1. С. 38-43.
205. Avdyukhina V.M., Revkevich G.P., Nazmutdinov A.Z., et al. Hydrogen-induced phase transformations in Pd-8.3 at % Y alloy // *J. Surface investigation-x-ray synchrotron and neutron techniques*. 2008. V. 2. N 3. P. 429-432.
206. Авдюхина В.М., Акимова О.В., Левин И.С., Ревкевич Г.П. Изменение структурного состояния α -фазы в системе Pd-In-H в процессе $\alpha \rightarrow \beta$ превращения // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. 2014. № 2. С. 67-72.
207. Минаева С.А., Будберг П.Б. Фазовые равновесия в металлических сплавах. М. 1981. С. 179-185.
208. Johnson J.R., Reilly J.J. Reaction of hydrogen with the low-temperature form (C15) of $TiCr_2$ // *Inorg. Chem*. 1978. V. 17. N 11. P.3103-3108.
209. Johnson J.R., Reilly J.J., Reidinger F. On the existence of f.c.c. $TiCr_{1,8}H_{5,3}$ // *J. Less Common Metals*. 1982. V. 88. P. 107-114.
210. Liu C., Fan Y.Y., Liu M., et al. Hydrogen storage in single-walled carbon nanotubes at room temperature // *Science*. 1999. V. 286. N. 5442. P. 1127-1129.
211. Tarasov B.P., Maehlen J.P., Lototsky M.V., et al. Hydrogen sorption properties of arc generated single-wall carbon nanotubes // *J. Alloys Compounds*. 2003. V. 356-357. P. 510-514.
212. Hou P.-X., Xu S.-T., Ying Z., et al. Hydrogen adsorption/desorption behavior of multi-walled carbon nanotubes with different diameters // *Carbon*. 2003. V. 41. N 13. P. 2471-2476.

213. Bulyarskii S.V., Basaev A.S. Chemisorption of hydrogen by carbon nanotubes // *Technical Physics*. 2009. V. 54. N 11. P. 1612-1617.
214. Orimo S., Majer G., Fukunaga T., et al. Hydrogen in the mechanically prepared nanostructured graphite // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 3093-3095
215. Barghi S.H., Tsotsis T.T., Sahimi M. Chemisorption, physisorption and hysteresis during hydrogen storage in carbon nanotubes // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 1390-1397.
216. Jimenez V., Sanchez P, Diaz J.A. Hydrogen storage capacity on different carbon materials // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 485. P. 152-155.
217. Bhat V.V., Contescu C.I., Gallego N.C., Baker F.S. Atypical hydrogen uptake on chemically-activated, ultramicroporous carbon // *Carbon*. 2010. V. 48. P. 1331-1340.
218. Mushrif S.H., Rey A.D. An integrated model for adsorption-induced strain in microporous solids // *Chem. Eng. Sci.* 2009. V. 64. P. 4744-4753.
219. Sircar S., Wu H., Li J., Lueking A.D. Effect of time, temperature, and kinetics on the hysteretic adsorption-desorption of H₂, Ar, and N₂ in the metal-organic framework Zn₂(bpdca)₂(bpee) // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 14169-14179.
220. Fletcher A.J., Cussen E.J., Prior T.J., et al. Adsorption dynamics of gases and vapors on the nanoporous metal-organic framework material Ni₂(4,4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄: guest modification of host sorption behavior // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. P. 10001-10011.
221. Fletcher A.J., Cussen E.J., Bradshaw D., et al. Adsorption of gases and vapors on nanoporous Ni₂(4,4'-Bipyridine)₃(NO₃)₄ metal-organic framework materials templated with methanol and ethanol: structural effects in adsorption kinetics // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 9750-9759.
222. Choi H.J., Dinca M., Long J.R.J. Broadly hysteretic H₂ adsorption in the microporous metal-organic framework Co(1,4-benzenedipyrzolate) // *Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 7848-7850.
223. Yang C., Wang X., Omary M.A. Fluorous metal-organic frameworks for high-density gas adsorption // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 15454-15455.
224. Yang S., Callear S.K., Ramirez-Cuesta A.J., et al. Pore with gate: modulating hydrogen storage in metal-organic framework materials via cation exchange // *Faraday Discuss.* 2011. V. 151. P. 19-36.

225. Yang S., Martin G.S.B., Titman J.J., et al. Pore with gate: enhancement of the isosteric heat of adsorption of dihydrogen via postsynthetic cation exchange in metal-organic frameworks // *Inorg.Chem.* 2011. V. 50. P. 9374-9384.
226. Serre C., Millange F., Thouvenot C., et al. Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\text{H}_2\text{O}_y$ // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 13519-13526.
227. Triguero C., Coudert F.-X, Boutin A., et al. Mechanism of breathing transitions in metal-organic frameworks // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. P. 2033-2037.
228. Neimark A.V., Coudert F.-X, Triguero C., et al. Structural transitions in MIL-53 (Cr): view from outside and inside // *Langmuir.* 2011. V. 27. P. 4734-4741.
229. Ferey G., Latroche M., Serre C., et al. Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $\text{M}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$), MIL-53 // *Chem. Comm.* 2003. V. 24. P. 2976-2977.
230. Zhao X., Xiao B., Fletcher A.J., et al. Hysteretic adsorption and desorption of hydrogen by nanoporous metal-organic frameworks // *Science.* 2004. V. 306. P. 1012-1015.
231. Lee J.-Y., Wood C.D., Bradshaw D., et al. Hydrogen adsorption in microporous hypercrosslinked polymers // *Chem. Commun.* 2006. P. 2670-2672.
232. Bradshaw D., Warren J.E., Rosseinsky M.J. Reversible concerted ligand substitution at alternating metal sites in an extended solid // *Science.* 2007. V. 315. P. 977-980.
233. Ma S., Wang X.-S, Manis E.S., et al. Metal-organic framework based on a trinickel secondary building unit exhibiting gas-sorption hysteresis // *Inorg. Chem.* 2007. V. 46. P. 3432-3434.
234. Wood C.D., Tan B., Trewin A., et al. Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2034-2048.
235. Burrows A.D., Cassar K., Duren T., et al. Syntheses, structures and properties of cadmium benzenedicarboxylate metal-organic frameworks // *Dalton Trans.* 2008. P. 2465-2474.
236. Guo Z., Li G., Zhou L., et al. Magnesium-based 3D metal-organic framework exhibiting hydrogen-sorption hysteresis // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 8069-8071.
237. Lv X., Li L., Sun X., et al. Gas sorption studies on a microporous coordination polymer assembled from 2D grid layers by strong p-p interactions // *Chem. Asian J.* 2014. V. 9. P. 901-907.

238. Khoobiar S.J. Particle to particle migration of hydrogen atoms on platinum—alumina catalysts from particle to neighboring particles. // *J. Phys. Chem.* 1964. V. 68. P. 411-412.
239. Sermon P.A., Bond G.C. Hydrogen Spillover // *Catalysis Reviews. Science and Engineering.* 1974. V. 8. P. 211-239.
240. Крылов О.В., Розанова В.В. Спилловер водорода в гетерогенном катализе // *Успехи химии.* 1991. № 66. С. 117-130.
241. Prins R. Hydrogen Spillover. Facts and Fiction // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 2714-2738.
242. Lueking A.D., Yang R.T. Hydrogen spillover to enhance hydrogen storage – study of the effect of carbon physicochemical properties // *Applied Catalysis A: General.* 2004. V. 265. P. 259-268.
243. Li Y., Yang R.T. Significantly enhanced hydrogen storage in metal-organic frameworks via spillover // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 726-727.
244. Li Y., Yang R.T. Hydrogen storage in metal-organic frameworks by bridged hydrogen spillover // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 8136-8137.
245. Li Y., Yang R.T. Gas Adsorption and Storage in Metal-Organic Framework MOF-177 // *Langmuir.* 2007. V. 23. P. 12937-12944.
246. Li Y., Yang R.T. Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover // *AIChE J.* 2008. V. 54. P. 269-279.
247. Lee S.-Y., Park S.-J. Effect of platinum doping of activated carbon on hydrogen storage behaviors of metal-organic frameworks-5 // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. V. 36. P. 8381-8387.
248. Wang C.-Y., Tsao C.-S., Yu M.-S., et al. Hydrogen storage measurement, synthesis and characterization of metal-organic frameworks via bridged spillover // *J. Alloys Compounds.* 2010. V. 492. P. 88-94.
249. Liu Y.-Y., Zeng J.-L., Zhang J., et al. Improved hydrogen storage in the modified metal-organic frameworks by hydrogen spillover effect // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2007. V. 32. P. 4005-4010.
250. Anbia M., Mandegarzad S. Enhanced hydrogen sorption on modified MIL-101 with Pt/CMK-3 by hydrogen spillover effect // *J. Alloys Compounds.* 2012. V. 532. P. 61-67.

251. Campesi R., Cuevas F., Latroche M., Hirsher M. Hydrogen spillover measurements of unbridged and bridged meta-organic frameworks - revisited // *Phys. Chem.* 2010. V. 12. P. 10457-10459.
252. Luzan S. M., Talyzin A.V. Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials // *Microporous Mesoporous Materials.* 2010. V. 135. P. 201-205.
253. Hirsher M. Remarks about spillover and hydrogen adsorption - Comments on the contributions of A.V. Talyzin and R.T. Yang // *Microporous Mesoporous Materials.* 2010. V. 135. P. 209-210.
254. Li, Y.; Yang, F. H.; Yang, R. T. Response to "Hydrogen adsorption in Pt catalyst/MOF-5 materials" by Luzan and Talyzin // *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. V. 135. P. 206-208.
255. Stuckert, N. R.; Wang, L.; Yang, R. T. Characteristics of hydrogen storage by spillover on Pt-doped carbon and catalyst-bridged metal organic framework // *Langmuir.* 2010. V. 26. P. 11963-11971.
256. Saha D., Deng S. Hydrogen adsorption on ordered mesoporous carbons doped with Pd, Pt, Ni, and Ru // *Langmuir.* 2009. V. 25. N 21. P. 12550-12560.
257. Streletskii A.N. Measurement and calculations of main parameters of powder mechanical treatment in different mills // *Proc. II Int. Conf. on Structural Applications of mechanical alloying / Eds. DeBarbadillo J.J. et al. Vancouver. 1993. P. 51-58.*
258. Herold A. Sur une thermobalance differentielle permettant l'etude des reactions entre un corps fixe et un liquide ou un solid volatil // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960. P. 533-541.
259. Ferey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area // *Science.* 2005. V. 309. P. 2040-2042.
260. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия / М., Иностранная литература. 1963. 478 с.
261. Hagstrom M.T., Lund P.D., Vanhanen J.P. Metal hydride hydrogen storage for near-ambient temperature and atmospheric pressure application, a PDSC study // *Int. J. Hydrogen.* 1995. V. 20. N 11. P. 897-909.
262. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressure up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K. // *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1986. V. 19. P. 3571-3585.
262. Rouquerol F, Rouquerol J, Sing K. Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications / Academic Press, London. 1999. 467 p.

263. L. Zhou. Adsorption isotherms for the supercritical region / In: Adsorption: theory, modeling, and analysis. Ed.: Toth J. Marcel Dekker. 2002. P.211.
264. Thermophysical properties of fluid systems / <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>.
265. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Calculation of diffraction patterns of close-packed polytypes with random shearing stacking faults // Mater. Sci. Forum. 1999. V. 321-324. P. 97-102.
266. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for x-ray analysis of polycrystals // Met. Sci. Heat Treat. 2000. V. 42. N 7-8. P. 309-313.
267. Налимова В.А. Сильносжатые щелочные металлы в углеродных матрицах. Дисс. доктора хим. наук. М. МГУ. 1997. 345 с.
268. Zlokazov V.B., Chernyshev V.V. MRFA - a program for a full profile analysis of powder multiphase neutron-diffraction time-of-flight (direct and Fourier) spectra // J. Appl. Crystallogr. 1992. V. 25. P. 447-451.
269. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. N 4. P. 603-619.
270. Saito A., Foley H.C. Argon porosimetry of selected molecular sieves: experiments and examination of the adapted Horvath-Kawazoe model // Microporous Materials. 1995. V. 3. P. 531-542
271. Lundin C.E., Lynch F.E., Magee C.B. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds // J. Less Common Metals. 1977. V. 56. P. 19-37.
272. Percheron-Guegan A., Lartigue C., Achard J.C. Correlations between the structural properties, the stability and the hydrogen content of substituted LaNi_5 compounds // J. Less Common Metals. 1985. V. 109. P. 287-309.
273. Dayan D., Mintz M.H., Daniel M.P. Hysteresis effects in cerium-containing LaNi_5 -type compounds // J. Less Common Metals. 1980. V. 73. P. 15-24.
274. Westlake D.G. A geometric model for the stoichiometry and interstitial site occupancy in hydrides (deuterides) of LaNi_5 , LaNi_4Al and LaNi_4Mn // J. Less Common Metals. 1983. V. 91. P. 275-292.
275. Latroche M., Percheron-Guegan A., Bouree-Vigneron F. Investigation of the crystallographic structures of $\text{LaNi}_4\text{CoD}_{4,4}$ and $\text{LaNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}\text{D}_x$ ($x=2,0$ and

- 4,6 D/f.u.) by neutron powder diffraction // *J. Alloys Compounds*. 1998. V. 265. P. 209-214.
276. Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara Y., et al. Formation and properties of titanium-manganese alloy hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1985. V. 10. N 1. P. 39-47.
277. Bernauer O., Topf J., Noreus D., et al. Fundamentals and properties of some Ti/Mn based laves phase hydrides // *Int. J. Hydrogen Energy*. 1989. V. 14. N 3. P. 187-200.
278. Hagstrom M.T., Vanhanen J.P., Lund P.D. AB₂ metal hydride for high-pressure and narrow temperature interval applications // *J. Alloys Comp.* 1998. V. 269. P.288-293.
279. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Сплавы-накопители водорода. Справочник / 1995. М.: Metallurgy., 384 с.
280. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П. Абсорбция водорода интерметаллическими соединениями RNi₃, где R- РЗМ иттриевой подгруппы // *Ж. неорганической химии*. 1982. Т. 27. №8. С. 1906-1910.
281. Бурнашева В.В., Тарасов Б.П., Семенов К.Н. Гидридные фазы систем RNi₃H_x, где R - РЗМ цериевой подгруппы // *Ж. неорганической химии*. 1982. Т. 27. №12. С. 3039-3043.
282. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Т. 1 / М. Мир. 1988. 558 с.
283. Sluiter M., Takahashi M., Kawazoe Y. Theoretical study of phase stability in LaNi₅-LaCo₅ alloys // *J. Alloys Compounds*. 1997. V. 248. P. 90-97.
284. Lakner J.F., Uribe F.S., Steward S.A. Hydrogen and deuterium sorption by selected rare earth intermetallic compounds at pressures up to 1500 atm // *J. Less Common Metals*. 1980. V. 72. P. 87-105.
285. Buschow K. H. J. Magnetic properties of CeCo₃, Ce₂Co₇, and CeNi₃ and their ternary hydrides // *J. Less Common Metals*. 1980. V. 72. P. 257-263.
286. King H.W. Quantitative size-factors for metallic solid solutions // *J. Mater. Science*. 1966. V. 1. P. 79-90.
287. Strange P., Svane A., Temmerman W.M., et al. Understanding the valency of rare earths from first-principles theory // *Nature*. 1999. V. 399. P.756-758.
288. Corre S., Bououdina M., Fruchart D., Adachi G. Stabilisation of high dissociation pressure hydrides of formula La_{1-x}Ce_xNi₅ (x=0-0.3) with carbon monoxide // *J. Alloys Compounds*. 1998. V. 275-277. P. 99-104.

289. Valoen L.O., Zaluska A., Zaluski L., et al. Structure and related properties of (La,Ce,Nd,Pr)Ni₅ alloys // J. Alloys Compounds. 2000. V. 306. P. 237-244.
290. Школьников Е.И., Булычев Б.М., Кравченко О.В. и др. Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах. Патент РФ № 72360. Оpubл. 10.04.2008.
291. Школьников Е.И., Янилкин И.В., Булычев Б.М., Клямкин С.Н., Кравченко О.В., Пармузина А.В., Власкин М.С. Генератор водорода для автономного источника питания на топливных элементах. Патент РФ №87573 от 10.10.2009, приоритет от 18.11.2008.
292. Вербецкий В.Н. Синтез и свойства многокомпонентных гидридов металлов / Дисс. докт. хим. наук. Москва. 1998. 73 с.
293. Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю., Миловзоров Г.С. Способ получения объёмно-пористых структур сплавов-накопителей водорода способных выдерживать многократные циклы гидрирования/дегидрирования без разрушения / Ноу-Хау № 60-348-2013 ОИС от 10.09.2013.
294. Задорожный М.Ю. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства сплавов на основе нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe / Дисс. канд. техн. наук. Москва. 2013. 166 с.
295. Вербецкий В.Н., Довыборов Н.А., Семенов К.Н. Электропроводность композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и LaNi₅// Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 1985. Т. 25. N 4. С. 413-418.
296. Pentimalli M., Padella F., Pilloni L., et al. AB₅/ABS composite material for hydrogen storage // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. V. 34. P. 4592-4596.
297. Pentimalli M., Padella F., La Barbera A., et al. // J. Energy Conversion and Management. 2009. V. 50. P. 3140-3146.
298. Jeon K.-J., Moon H.R., Ruminski A.M., et al. Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts // Nature Materials. 2011. V. 10. P. 286-290.
299. Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю. Способ защиты порошков гидридообразующих сплавов для хранения водорода, предотвращающий пассивацию компонентами воздуха и других газообразных сред / Ноу-Хау № 60-348-2013 ОИС от 10.09.2013.

300. Williams M., Lototsky M.V., Davids M.W. Chemical surface modification for the improvement of the hydrogenation kinetics and poisoning resistance of TiFe // *J. Alloys Compounds*. 2011. V. 509. P. S770-S774.
301. Panella B., Hirscher M., Roth S. Hydrogen adsorption in different carbon nanostructures // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 2209-2214.
302. Yang S.J., Jung H., Kim T, Park C.R. Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2012. V. 22. N 6. P. 631-638.
303. Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedahl T.A., et al. Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes // *Nature* 1997. V. 386. P. 377-379.
304. Chambers A., Park C., Baker R.T.K., Rodriguez N.M. Hydrogen storage in graphite nanofibers // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. P. 4253-4256.
305. Tibbetts G.G., Meisner G.P., Olk C.H. Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers // *Carbon*. 2001. V. 39. P. 2291-2301.
306. Liu R., Shi Y, Wan Y., et al. Triconstituent co-assembly to ordered mesostructured polymer-silica and carbon-silica nanocomposites and large-pore mesoporous carbons with high surface areas // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. P. 11652-11662.
307. Zhuang X, Wan Y., Feng C., et al. Highly efficient adsorption of bulky dye molecules in wastewater on ordered mesoporous carbons // *Chem. Mater.* 2009. V. 21. P. 706-716.
308. Yuan B, Wu X., Chen Y., et al. Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on ordered mesoporous carbon: approach for greenhouse gases capture and biogas upgrading // *Environ. Sci. Technol.* 2013. V. 47. P. 5474-5480.
309. Deng S., Klyamkin S.N., Chuvikov S.V., et al. Hydrogen adsorption on ordered mesoporous carbons at pressures up to 1500 bar / 13 AIChE Annual Meeting, San Francisco, CA, USA, November 3-8, 2013. P.731b.
310. David W.I.F., Ibberson R.M., Matthewman J.C., et al. Crystal structure and bonding of ordered C₆₀ // *Nature*. 1991. V. 353. P. 147-149.
311. Fischer J.E., Heiney P.A., Smith A.B. Solid-state chemistry of fullerene-based materials // *Accounts of Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 112-1181
312. FitzGerald S.A., Yildirim T., Saatonato L.J., et al. Quantum dynamics of interstitial H₂ in solid C₆₀ // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 6439-6451.

313. FitzGerald S.A., Forth S., Rinkoski M. Induced infrared absorption of molecular hydrogen in solid C₆₀ // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. P. 140302 (1-4).
314. Jin C., Hettich R., Compton R., et al. Direct solid-phase hydrogenation of fullerenes // *J. Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 4215-4217.
315. Kolesnikov A.I., Antonov V.E., Bashkin I.O., et al. Neutron spectroscopy of C₆₀ fullerite hydrogenated under high pressure; evidence for interstitial molecular hydrogen // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 2831-2838.
316. Uberuaga B.P., Voter A.F., Sieber K.K., Sholl D.S. Mechanisms and rates of interstitial H₂ diffusion in crystalline C₆₀ // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 91. P. 105901 (1-4).
317. Zuttel A. Hydrogen storage materials // *Naturwissenschaften*. 2004. V. 91. P. 157-172.
318. Benard P., Chahine R. Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials // *Scr. Mater.* 2007. V. 56. P. 803-808.
319. Fredenhagen K., Cadenbach G. Die Bindung von Kalium durch Kohlensto // *Z. Anorg. Chem.* 1926. V. 158. P. 249-263.
320. Herold A. Recherches sur les composés d'insertion du graphite // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955. V. 187. P. 999-1004.
321. Rudorff W., Schulze E. Über Alkaligraphitverbindungen // *Z. anorg. Chem.* 1954. V. 277. P. 156-171.
322. Nixon D.E., Parry G. S. Formation and structure of the potassium graphites // *Brit. J. Appl. Phys.* 1968. V. 1. P. 291-299.
323. Herold A., Saehr D. Effects of hydrogen on insertion compounds of graphite with alkali metals // *Compt. rend.* 1960. V. 250. P. 545-549.
324. Colin M., Herold A. Systems graphite-alkali metal-hydrogen. 2. Hydrogenation of phases of type KC₈, RbC₈, CsC₈ - reactions of hydrogen with phases mc24 systems graphite-potassium-deuterium // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971. V. 6. P. 1982-1996.
325. Lagrange P., Herold A. Chimisorption de l'hydrogene par les composés d'insertion graphite-potassium // *Carbon*. 1978. V. 16. P. 235-240.
326. Lagrange P., Guerard D., Mareche J. F., Herold A. Hydrogen storage and isotopic protium-deuterium exchange in graphite-potassium intercalation compounds // *J. Less Common Metals*. 1987. V. 131. P. 371-378.

327. Guerard D., Takoudjou C., Rousseaux F. Insertion d'hydrure de potassium dans le graphite // *Synth. Met.* 1983. V. 7. P. 43-48.
328. Enoki T., Miyajima S., Sano M., Inokuchi H. Hydrogen-alkali-metal-graphite ternary intercalation compounds // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N. 2. P. 435-466.
329. Watanabe K., Kondow T., Soma M., et al. Molecular-sieve type sorption on alkali graphite intercalation compounds // *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 1973. V. 333. P. 51-67.
330. Terai T., Takahashi Y. Formulation of isotherms for low-temperature absorption of H₂ and D₂ on KC₂₄ prepared from natural graphite // *Synth. Met.* 1989. V. 34. P. 329-334.
331. Beaufile J.P., Crowley T., Rayment T., et al. Tunnelling of hydrogen in alkali metal intercalation compounds // *Molecular Physics.* 1981. V. 44. N 6. P. 1257-1269.
332. Doll G.L., Eklund P.C., Senatore G. Elastic neutron scattering studies of H₂ and D₂ physisorbed stage 2 graphite-potassium // In "Intercalation in layered materials". Ed. Dresselhaus M.S. Plenum. N.Y.1986. P. 309-311.
333. Zabel H., Rush J.J. Elastic neutron scattering results on C₂₄Rb(D₂)_x in dilute concentration regime // *Synth. Met.* 1983. V. 7. P. 251-255.
334. Purewal J. Hydrogen adsorption by alkali metal graphite intercalation compounds / Ph .D. Thesis. California Institute of Technology. Pasadena. 2010. 194 p.
335. Скловский Д.Е. Синтез и структура соединений внедрения в системах графит-щелочной металл-кислород, содержащих многослойные металлические упаковки / Дисс. канд. хим. наук. 1996. Москва. 181 с.
336. Yaghi O.M. Establishing microporosity in open metal - organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn(BDC) // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 123. N 9. P. 8571-8572.
337. Chui S.S., Lo S.M., Charmant J.P.H., Orpen A.G., Williams I.D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n // *Science.* 1999. V. 283. P. 1148-1150.
338. Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework // *Nature.* 1999. V. 402. P. 276-279.
339. Furukawa H., Ko N., Go Y.B., et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks // *Science.* 2010. V. 329. N 5990. P. 424-428.
340. Hirscher M. Hydrogen storage by cryoadsorption in ultrahigh-porosity metal-organic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 581-582.

341. Suh M.P., Park H.J., Prasad T.K., Lim D.-W. Hydrogen storage in metal-organic frameworks // *Che. Rev.* 2012. V. 112. P. 782-835
342. Dybtsev D., Serre C., Schmitz B., et al. Influence of $[\text{Mo}_6\text{Br}_3\text{F}_6]^{2-}$ cluster unit inclusion within the mesoporous solid MIL-101 on hydrogen storage performance // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 13. P. 11283-11290.
343. Дыбцев Д.Н. Закономерности синтеза, строения и свойств пористых металл-органических координационных полимеров и их производных / Дисс. докт. хим. наук. 2013. Новосибирск. 248 с.
344. Latroche M., Surble S., C. Serre, et al. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 8227-8231.
345. Chowdhury P., Bikkina C., Gumma S.. Gas adsorption properties of the chromium-based metal organic framework MIL-101 // *J.Phys.Chem. C.* 2009. V. 113. P. 6616-6621.
346. Jagiello J., Bandosz T.J., Schwarz J.A. Characterization of microporous carbons using adsorption at near ambient temperatures // *Langmuir*. 1996. V 12. P. 2837-2842.
347. Lin X., Telepeni I., Blake A.J., et al. High capacity hydrogen adsorption in Cu(II) tetracarboxylate framework materials: the role of pore size, ligand functionalization, and exposed metal sites // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 2159-2171.
348. Chen Y.F., Babarao R., Sandler S.I., Jiang J.W. Metal-organic framework MIL-101 for adsorption and effect of terminal water molecules: from quantum mechanics to molecular simulation. *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 8743-8750.
349. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity / Academic press. London. 1982. 303 p.
350. Shmal'ko Yu.F., Lototsky M.V., Klochko Ye.V., Solovey V.V. The formation of excited H species using metal hydrides // *J. Alloys Compounds*. 1995. V. 231. P. 856-859.
351. Chen H., Wang L., Yang J., Yang R.T. Investigation on hydrogenation of metal-organic frameworks HKUST-1, MIL-53 and ZIF-8 by hydrogen spillover // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. P. 7565-7576.
352. Tsou Y.-M., Cao L., De Castro E. Novel high performance platinum and alloy catalysts for PEMFC & DMFC // *Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* 2004. V. 49. N 2. P. 679-680.
353. Дядин Ю.А., Гущин А.Л. Газовые гидраты // *Соросовский образовательный журнал*. 2000. Т. 6. № 12. С. 41-47.

354. Манаков А.Ю., Дядин Ю.А. Газовые гидраты при высоких давлениях // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. С. 28-42.
355. Соловьев В.А. Природные газовые гидраты как потенциальное полезное ископаемое // Российский химический журнал. 2003. Т. 47. С. 59–69.
356. Кузнецов Ф.А., Истомина В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал. 2003. Т. 48. № 3. С. 5-18.
357. Wiebe R., Gaddy V.L. The solubility of hydrogen in water at 0, 50, 75 and 100° from 25 to 1000 atmospheres // J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 76-79.
358. Намиот А.Ю., Бухгалтер Э.Б. Клатраты газов во льду // Журнал структурной химии. 1965. Т. 6. С. 911-912.
359. Vos W.L., Finger L.W., Hemley R.J., Mao H.K. Novel H₂-H₂O clathrates at high pressures // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. P. 3150-3153.
360. Dyadin Yu.A., Larionov E.G., Manakov A.Yu., et al. Clathrate hydrates of hydrogen and neon // Mendeleev Communications. 1999. V. 9. N 5. P.209-210.
361. Дядин Ю.А., Ларионов Э.Г., Аладко Е.Я. и др. Клатратообразование в системе вода-благородный газ (водород) при высоких давлениях // Журнал структурной химии. 1999. Т. 40. С. 974-980.
362. Mao W.L., Mao H.K., Goncharov A.F., Struzhkin V.V. Hydrogen clusters in clathrate hydrate // Science. 2002. V. 297. P. 2247-2249.
363. Lokshin K.A., Zhao Y., He D., et.al. Structure and dynamics of hydrogen molecules in the novel clathrate hydrate by high pressure neutron diffraction // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. P. 125503-125507.
364. Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., et al. Phase transitions and equilibrium hydrogen content of phases in the water-hydrogen system at pressures to 1.8 kbar // High Pressure Research. 2006. V. 26. N 4. P. 439-443.
365. Alavi S., Ripmeester J.A., Klug D.D. NMR shielding constants for hydrogen guest molecules in structure II clathrates // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 051007 (1-4).
366. Alavi S., Ripmeester J.A., Klug D.D. Molecular-dynamics study of structure II hydrogen clathrates // J. Chem. Phys. 2005. V. 123. P. 024507 (1-7).

367. Florusse L.J., Peters C.J., Schoonman J., et al. Stable low-pressure hydrogen clusters Stored in a binary clathrate hydrate // *Science*. 2004. V. 306. P. 469-471.
368. Dyadin Yu.A., Bondaryuk I.V., Zhurko F.V. Clathrate hydrates at high pressures / In: *Inclusion Compounds. V.5*. Eds. Atwood J.L., Davies J.E.D., MacNicol D.D. Oxford. Oxford University Press. 1991. P. 213-275.
369. Lee H., Lee J., Kim D.Y., et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage // *Nature*. 2005. V. 434. P. 743-746.
370. Hester K.C., Strobel T.A., Sloan E.D., et al. Molecular hydrogen occupancy in binary THF-H₂ clathrate hydrates by high resolution neutron diffraction // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 14024-14027.
371. Strobel T. A., Taylor C.J., Hester K.C., et al. Molecular hydrogen storage in binary THF-H₂ clathrate hydrates // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 17121-17125.
372. Anderson R., Chapoy A., Tohidi B. Phase relations and binary clathrate hydrate formation in the system H₂-THF-H₂O // *Langmuir*. 2007. V. 23. P. 3440-3444.
373. Манаков А.Ю., Скиба С.С. Использование клатратных соединений для хранения водорода // *Рос. хим. ж.* 2006. Т. 1. №6. С. 73-82.
374. Wilder J.W., Smith D.H. Upper limits on the rates of dissociation of clathrate hydrates to ice and free gas // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 6298-6302.
375. Strobel T.A., Hester K.C., Koh C.A., et al. Properties of the clathrates of hydrogen and developments in their applicability for hydrogen storage // *Chem. Phys. Lett*. 2009. V. 478. P. 97-109.
376. Дядин Ю.А., Журко Ф.В., Бонарюк И.В. Клатратные гидраты при высоких давлениях. Строение и стабильность / Препринт №87-12. ИХХ СО АН СССР. Новосибирск. 1987. 48 с.
377. Hashimoto S., Sugahara T., Sato H., Ohgaki K. Thermodynamic stability of H₂+tetrahydrofuran mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions // *J. Chem. Eng. Data*. 2007. V. 52. P. 517-520.
378. Strobel T.A., Koh C.A., Sloan E.D. Hydrogen storage properties of clathrate hydrate materials // *Fluid Phase Equilibria*. 2007. V. 261. P. 382-389.
379. Yoon J.-H., Han J., Park J., et al. Spectroscopic identification, thermodynamic stability and molecular composition of hydrogen and 1,4-dioxane binary clathrate hydrate // *J. Phys. Chem. Solids*. 2008. V. 69. P. 1432-1435.

380. Talyzin A. Feasibility of H₂-THF-H₂O clathrate hydrates for hydrogen storage applications // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. V. 33. P. 111-115.
381. Trueba A.T., Rovetto L.J., Florusse L.J., et al. Phase equilibrium measurements of structure II clathrate hydrates of hydrogen with various promoters // *Fluid Phase Equilibria*. 2011. V. 307. P. 6-10.
382. Bishnoy P.R., Natarajan V. Formation and decomposition of gas hydrates // *Fluid phase equilibria*. 1996. V. 117. P. 168-177.
383. Wang X., Schultz A.J., Halpern Y. Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice // *J. Phys. Chem. A*. 2002. V. 106. P. 7304-7309.
384. Bridgman P.W. The pressure-volume-temperature relations of the liquid, and the phase diagram of heavy water // *J. Chem. Phys.* 1935. V. 3. P. 597-605.
385. Alavi S., Ripmeester J.A., Klug D.D. Molecular-dynamics simulations of binary structure II hydrogen and tetrahydrofuran clathrates // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 014704 (1-6).
386. Lu H., Wang J., Liu C., et al. Multiple H₂ occupancy of cages of clathrate hydrate under mild conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. P. 9160-9162.