

На правах рукописи



Клямкин Семен Нисонович

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

02.00.21 –химия твердого тела

Москва 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном
учреждении высшего профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Официальные оппоненты:

Сидоров Алексей Анатольевич

доктор химических наук, профессор
ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Евдокимов Анатолий Аркадьевич,

доктор химических наук, профессор
ФГОУ ВПО "Московский государственный
технический университет МИРЭА", г. Москва

Томилин Игорь Аркадьевич,

доктор химических наук, профессор
Национальный исследовательский технологический
университет "МИСиС", г. Москва

Ведущая организация:

Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт", г. Москва

Защита состоится 26 декабря 2014 г. в 12 ч 00 мин на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3, МГУ, Химический факультет, ауд. 446

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова. Автореферат размещен на сайте ВАК.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Водород, обладая уникальным комплексом физических и химических свойств, широко применяется в различных технологических процессах, при этом до 80% из 50 млн. тонн производимого в год водорода потребляется в химической и нефтехимической промышленности. 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. 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. 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). Другие, например, пористые металл-органические координационные полимеры, находятся на стадии интенсивных исследований.

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. 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.

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-твердое тело» при высоких давлениях (более 100-150 бар). Эта малоизученная область давлений представляет большой интерес для некоторых практических приложений (гибридные системы хранения, термосорбционные компрессоры). 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 C_{60} .

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 (гидридообразующее интерметаллическое соединение, 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$, $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$, H_2O -тетрагидрофуран- H_2 , H_2O -1,3-диоксолан- H_2 , H_2O -1,4-диоксан- H_2 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 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 (Фудзииосида, 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 (список ВАК), получен 1 патент РФ и оформлено 2 ноу-хау.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 246 страницах, содержит 91 рисунок, 29 таблиц и 386 наименований цитируемой литературы, состоит из семи разделов, включающих введение, обзор литературы, экспериментальную часть, представление и обсуждение результатов, заключение, выводы и список литературы. Изложение результатов экспериментальных исследований структурировано в диссертации по типам изученных водородаккумулирующих 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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Введение.** Обоснованы актуальность темы и цель исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

2. **Обзор литературы.** Рассмотрены существующие теоретические представления о природе гистерезиса при сорбции-десорбции водорода в матрицах различной природы, термодинамические и микроскопические подходы к описанию гистерезиса в модельных и реальных системах. Проанализированы экспериментальные данные по гистерезисным эффектам и неравновесным состояниям, возникающим при адсорбции на пористых материалах, при фазовых превращениях в металлогидридных системах и клатратных газовых гидратах. В заключении раздела на основе проведенного анализа сформулированы основные задачи исследования.

3. **Экспериментальная часть.** Представлены методы, использованные для приготовления и модифицирующей обработки изученных в работе материалов, включая электродуговую плавку, высокотемпературный отжиг, механохимический синтез и механоактивацию. Приведено детальное описание разработанной методики изучения взаимодействия водорода с твердофазными материалами в широком диапазоне температур и давлений с последующей стабилизацией насыщенных водородом образцов для их *ex situ* анализа. Отмечены особенности термодинамических расчетов, связанные с существенным отклонением от идеальности сильно сжатого водорода и спецификой объектов исследования. Описано аппаратное оформление и условия аттестации исходных веществ и продуктов гидрирования методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, измерения удельной поверхности и пористости, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и другими.

4. Результаты и их обсуждения

4.1. Металлогидридные системы

Фазовые состояния при взаимодействии с водородом гидридообразующих металлов и интерметаллических соединений традиционно описываются диаграммами

«давление - состав», характерные участки которых отвечают образованию α -твердого раствора водорода в металлической матрице, переходу α -раствора в β -гидридную фазу и растворению водорода в β -гидриде. В соответствии с классическим правилом фаз область обратимого $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перехода отвечает при постоянной температуре невариантному равновесию и должна отображаться горизонтальным плато. В реальных системах изотермы для прямой и обратной реакции хотя и характеризуются хорошей воспроизводимостью, но по положению заметно различаются между собой, даже при измерении в квазистатическом режиме, то есть при максимальных временах выдержки. При этом формируемая петля гистерезиса по своей амплитуде, а в ряде случаев и по форме, существенным образом зависит от состава металлической фазы, условий предварительной обработки, температуры, количества предшествующих циклов «абсорбции-десорбции» водорода. Наличие эффекта гистерезиса, не обусловленного кинетическими ограничениями, свидетельствует об отсутствии истинного равновесия и полной обратимости в металлогидридных системах. С термодинамической точки зрения такая ситуация требует учета дополнительного параметра, увеличивающего количество степеней свободы.

Особенности первого цикла гидрирования

Известно, что характер взаимодействия в системах металл-водород существенно различается для первого и последующих циклов абсорбции-десорбции. Это проявляется в величине индукционного периода и скорости реакции, структурных изменениях в материале, давлении водорода, необходимом для инициирования гидридообразования. Значимость последнего фактора наглядно продемонстрирована на рисунке 1 на примере системы $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$.

В качестве объектов для оценки термодинамических параметров первого цикла гидрирования были выбраны бинарные интерметаллические соединения (ИМС) LaNi_5 , CeNi_5 и многокомпонентные псевдобинарные соединения на их основе общего состава $\text{Ce}_{5-x}\text{La}_x\text{Ni}_{5-y}\text{M}_y$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$). Идентичность кристаллической структуры (структурный тип CaCu_5) и близость состава гидридных фаз позволяют провести корректное сравнение процессов, протекающих в этих системах при взаимодействии с водородом. На основе анализа полученных данных можно выделить следующие основные закономерности изученных реакций.

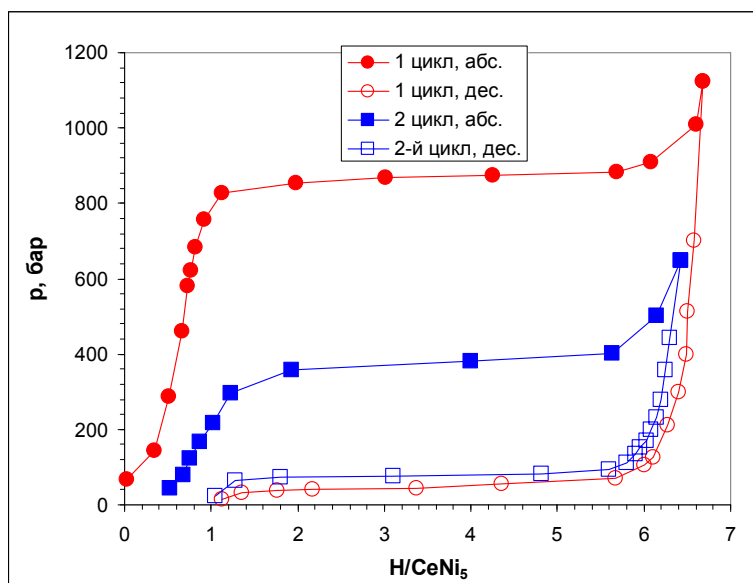


Рис.1. Изотермы «давление-состав» в системе $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ для первого и второго циклов при температуре 295 К¹.

Изотермы, отвечающие первоначальному гидрированию, являются хорошо воспроизводимыми, а их параметры (давления на плато, фактор гистерезиса $F_{\text{гист}}$) в полной мере описывают термодинамическое состояние соответствующих металлгидридных систем (Таблица 1).

Таблица 1. 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	2,7	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.

В ходе первых циклов гидрирования-дегидрирования наблюдается существенное уменьшение гистерезиса. Этот эффект проявляется как в понижении давления абсорбции,

¹ В разделе 4.1 изотермы представлены в виде зависимостей $p=f(C)$, общепринятой в химии гидридов.

так и в повышении давления десорбции, причем первое выражено в значительно большей степени. Обращает на себя внимание тот факт, что относительное снижение давления фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ между первым и третьим циклами - $(p_{\alpha\beta})_1 / (p_{\alpha\beta})_3$ - в большинстве случаев практически идентично. Различие наблюдается лишь для соединения CeNi_4Co с высокой долей замещения никеля на кобальт.

Величины изменения энтальпии в области фазового перехода $(\Delta H_{\alpha\beta})_1$ и $(\Delta H_{\alpha\beta})_3$ для первого и третьего гидрирования были определены калориметрически (LaNi_5) и рассчитаны по уравнению Вант-Гоффа из серии независимых волюметрических экспериментов, проведенных при различных температурах (CeNi_5). Существенно заниженные (по абсолютной величине) значения, отвечающие первому циклу, свидетельствуют о протекании в этом случае параллельного эндотермического процесса. В качестве такого процесса традиционно рассматривается гидридное диспергирование - интенсивное измельчение металлической матрицы из-за огромного (до 30%) объемного эффекта, сопровождающего образование гидридной фазы (Рисунок 2а, с).

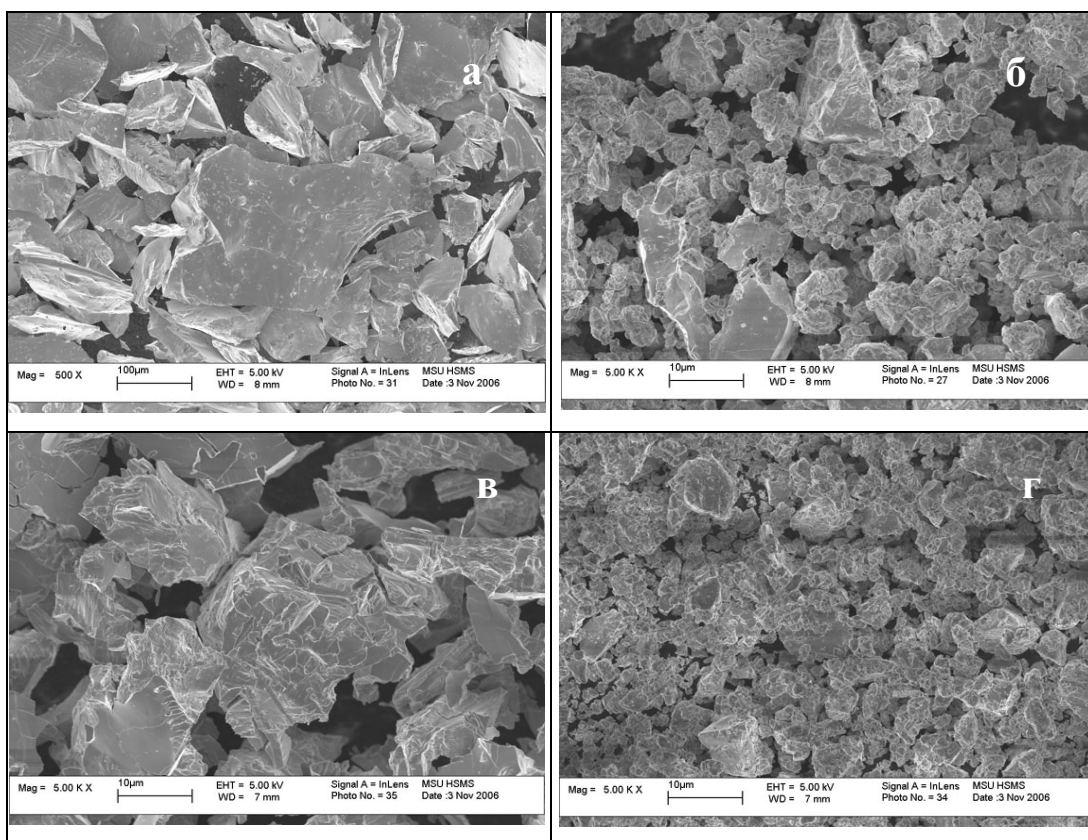


Рисунок 2. СЭМ изображения CeNi_5 до (верхний ряд) и после (нижний ряд) первого цикла гидрирования: литой сплав (а, в) и механоактивированный (б, г).

В рамках настоящей работы было изучено поведение в ходе первого цикла гидрирования образцов ИМС CeNi_5 различного гранулометрического состава, в

результате которого было установлено, что размер частиц исходного соединения не оказывает заметного влияния на положение и форму изотерм абсорбции и десорбции водорода, величины изменения энтальпии и энтропии реакции, фактор гистерезиса.

Более информативным оказался профильный анализ рентгенограмм исходного литого сплава и той же интерметаллической фазы после цикла гидрирования-дегидрирования. Показано, что процесс образования и разложения гидридной фазы приводит к существенному уменьшению размера областей когерентного рассеяния, при этом концентрация микронапряжений ε возрастает более чем на порядок (Таблица 2). При повторении циклов гидрирования-дегидрирования изменение этих параметров незначительно. Важная роль в процессе первичного взаимодействия с водородом столь кардинальной микроструктурной перестройки интерметаллической фазы была подтверждена в ходе эксперимента, в котором литой сплав был подвергнут механоактивации в планетарной шаровой мельнице. В ходе такой предварительной обработки металлическая матрица при сохранении типа кристаллической структуры переводится в высокодефектное состояние, сравнимое по концентрации микронапряжений с состоянием после абсорбции и десорбции водорода. В результате для механоактивированного материала и давление на плато абсорбции, и фактор гистерезиса уже в первом цикле имеют стационарные значения, воспроизводимые при дальнейшем циклическом взаимодействии с водородом.

Таблица 2. Микроструктурные характеристики ИМС CeNi_5 и термодинамические параметры реакции его взаимодействия с водородом.

Образец	Цикл	Размер ОКР D , нм	Концентрация микронапряжений ε , %	$p_{\text{абс}}$, бар	$F_{\text{гист}}$, кДж/моль H_2
Литой CeNi_5	0	80	0,03	-	-
	1	40	0,35	707	3,9
	3	38	0,40	251	1,7
Механоактивированный CeNi_5	0	11	0,38	-	-
	1	11	0,40	262	1,8
	2	11	0,40	253	1,7

Аналогичный результат был получен для серии сплавов на основе ИМС TiFe , приготовленных методом механохимического синтеза из индивидуальных компонентов:

термодинамические параметры реакций образования и разложения гидридов в этих случаях были идентичны в первом и последующих циклах.

Асимметричный гистерезис

Термодинамический анализ ряда металлгидридных систем осложняется возможностью образования в них нескольких гидридных фаз. Явление это обусловлено энергетической неэквивалентностью занимаемых водородом межатомных позиций в кристаллической решетке ИМС и характерно для структурных типов CeNi_3 , PuNi_3 , MoSi_2 и некоторых других. Фазовое расслоение может быть связано не только с особенностями кристаллической структуры, но и с химическим составом соединения. В рассмотренном выше структурном типе CaCu_5 такой особенностью в отличие от никельсодержащих LaNi_5 и CeNi_5 обладают соединения кобальта RCo_5 ($R=\text{La}, \text{Ce}$). Для них два последовательных фазовых перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$ и $\gamma \leftrightarrow \beta$ четко фиксируются на изотермах и абсорбции, и десорбции в виде двух отдельных плато вне зависимости от номера цикла.

Неоднозначная ситуация возникает в случае многокомпонентных ИМС, например, $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x$. При небольшой степени замещения ($x=1$) общий вид изотерм, отвечающих прямой и обратной реакциям, и, соответственно, последовательность фазовых состояний при взаимодействии с водородом, остаются аналогичными бинарным соединениям RNi_5 (Таблица 1). Увеличение содержания кобальта до 1,5 атомов на формульную единицу приводит к появлению в первом цикле гидрирования двух плато на изотерме абсорбции, при этом в том же интервале концентраций десорбция происходит в одну стадию и промежуточная фаза не фиксируется. Более того, уже на втором цикле разделение плато абсорбции на 2 участка исчезает, и в дальнейшем не воспроизводится при комнатной и более высоких температурах. Асимметричная петля гистерезиса, аналогичная измеренной при первом гидрировании, возникает лишь при проведении реакции при пониженной температуре (Рисунок 3).

Для выяснения реального фазового состояния системы, обладающей столь необычным поведением, была проведена закалка образцов на различных стадиях дегидрирования с последующим их рентгенофазовым анализом. Было установлено, что, несмотря на отсутствие характерных участков на изотерме десорбции, выделение водорода протекает через образование промежуточной фазы γ , имеющей ту же кристаллическую структуру, но меньшие по сравнению с гидридом максимального состава β параметры элементарной ячейки.

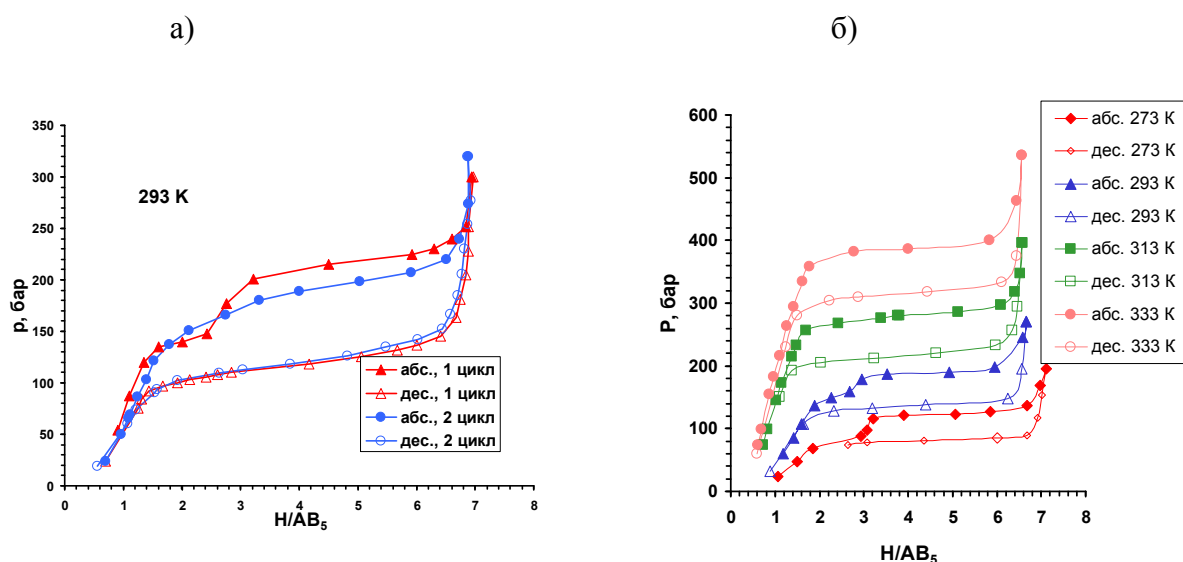


Рисунок 3. Изотермы абсорбции и десорбции в системе $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{-H}_2$ для 1-го и 2-го циклов (а) и для активированного состояния (б).

Наиболее интересным представляется тот факт, что фазовые превращения не протекают последовательно ($\beta \rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$), как это должно происходить в соответствии с классическими представлениями. На начальной стадии выделения водорода на дифрактограммах наряду с рефлексами β фазы одновременно возникают линии, соответствующие как α твердому раствору, так и промежуточной гидридной фазе γ (Рисунок 4). 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 $\gamma \rightarrow \alpha$.

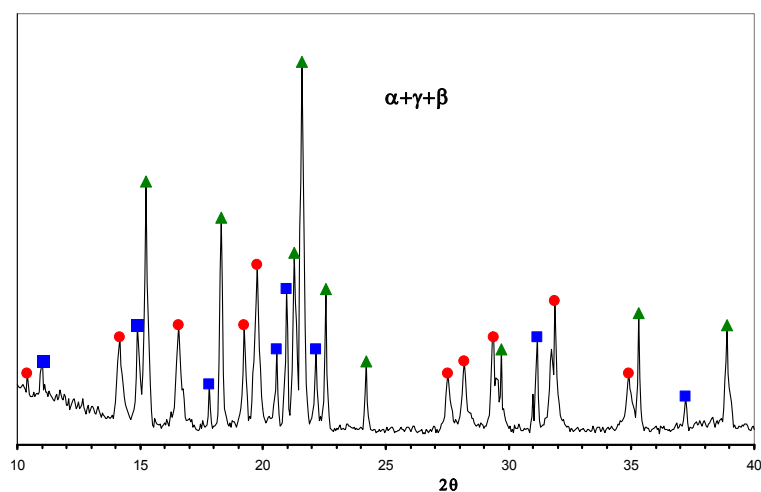


Рисунок 4. Рентгенограмма образца $\text{CeNi}_{3,5}\text{Co}_{1,5}\text{H}_x$ на промежуточной стадии дегидрирования ($x \approx 3$).

Вся совокупность экспериментальных фактов указывает на то, что промежуточная гидридная фаза γ не является равновесной для данной системы, а ее появление инициируется напряжениями в кристаллической решетке. Это объясняет и выявленную зависимость вида изотерм от номера цикла, температуры и направления реакции, поскольку от этих факторов существенно зависит характер деформационных искажений металлической матрицы и величина результирующих микронапряжений.

Колебательные процессы при гидрировании

При исследовании поведения систем $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ для соединения с эквиатомным содержанием никеля и кобальта было обнаружено уникальное явление. В интервале концентраций водорода от 0,9 до 2,9 атомов H на формульную единицу наблюдается типичное для кобальтсодержащих соединений RT_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 $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{H}_{\sim 3}$ отвечает индивидуальная гидридная фаза γ , сохраняющая тип структуры исходного ИМС с увеличением объема элементарной ячейки на 6,8%.

Однако в процессе абсорбции в области давлений выше 280 бар после достижения локального максимума поглощения начинается самопроизвольное выделение водорода, что проявляется в повышении давления в системе (Рисунок 5).

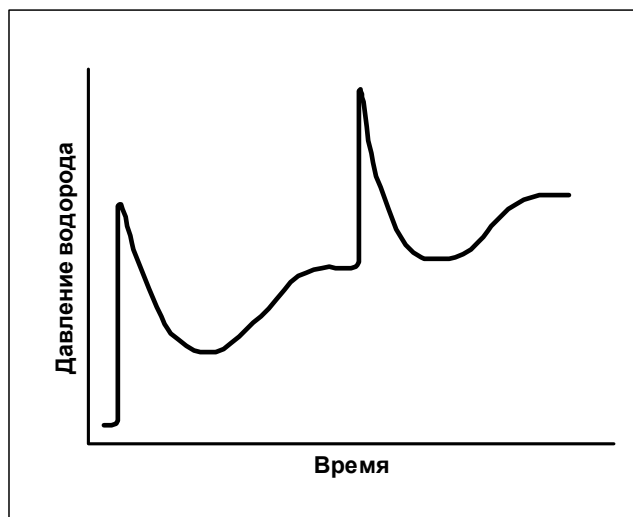


Рисунок 5. Динамика изменения давления при первом гидрировании $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$.

Такая колебательная динамика реакции повторяется для каждой последовательно вводимой порции водорода вплоть до давления 460 бар, затем абсорбция протекает в обычном режиме (Рисунок 6). 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.

Ex situ рентгенофазовый анализ продуктов гидрирования не позволяет сделать окончательное заключение о последовательности протекающих в системе превращений. В области составов, отвечающей обнаруженным колебательным процессам, регистрируется одновременно до трех гидридных фаз (Таблица 3), 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 .

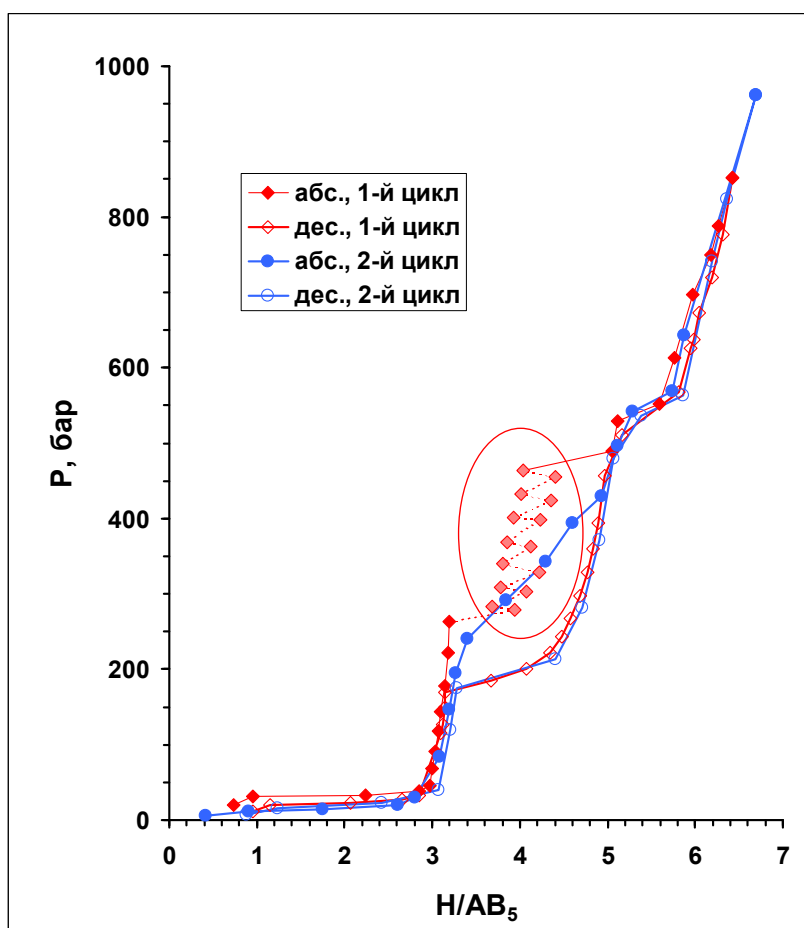


Рисунок 6. Изотермы абсорбции и десорбции водорода в системе $CeNi_{2.5}Co_{2.5}-H_2$, $T=293$ К; первый и второй циклы.

Таблица 3. Структурные характеристики гидридных фаз, образующихся в системе $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5} - \text{H}_2$.

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

Необычное поведение системы $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}$ может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, как и в рассмотренном выше случае, появление неравновесной промежуточной фазы, вероятно, связано с особым характером напряженного состояния металлической решетки при первоначальном гидрировании. В пользу такого объяснения свидетельствует невозможность колебательного процесса при десорбции водорода и в последующих циклах. Во-вторых, существенный вклад вносит псевдобинарная природа исходного ИМС. В структурном типе CaCu_5 (пространственная группа $R\bar{6}/mmm$) существуют два типа позиций атомов переходного металла: 2c в базальной плоскости и 3g в плоскости $z=0,5$. Атомы никеля и кобальта в тройном соединении, в общем случае, могут или статистически занимать оба типа позиций, 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 (хотя и без формирования определенной суперструктуры) отмечался ранее в литературе для системы $\text{LaNi}_5 - \text{LaCo}_5$ [1]. Учитывая существенное различие в термодинамике гидридообразования соединений CeNi_5 и CeCo_5 , вполне вероятной представляется возможность упорядочения в тройном ИМС под действием внедренного водорода, т.е. расслоение такой квазибинарной матрицы на два и более индивидуальных соединения с различным соотношением Т-компонентов. Естественно, что в этом случае положение плато на изотермах будет значительно меняться для фаз с различным соотношением Ni/Co. Подобное расслоение при гидрировании известно для ряда исходно гомогенных двойных сплавов на основе палладия [2]. Неустойчивый характер упорядочения в системе $\text{CeNi}_{2,5}\text{Co}_{2,5}-\text{H}_2$ может являться причиной колебательных эффектов, наблюдаемых при взаимодействии с водородом: незначительное изменение концентрации водорода в твердой фазе стабилизирует или, наоборот, дестабилизирует расслоение в интерметаллической матрице. Одним из аргументов в пользу такого предположения является присутствие в системе на

промежуточной стадии гидрирования одновременно до трех фаз. При выраженной неравновесности фазовых состояний для подтверждения или опровержения подобного механизма необходимо проведение *in situ* структурных, в первую очередь, нейтронографических исследований, что в данных экспериментальных условиях (давление газообразного водорода до 460 бар) крайне затруднительно.

Зависимость величины гистерезиса от химического состава ИМС

Одной из наиболее значимых в прикладном плане проблем является количественная оценка гистерезиса в зависимости от состава соединения и, следовательно, определение возможных способов их адаптации к решению конкретных технических задач. 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.

Установленные закономерности проиллюстрированы на рисунке 7 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. Именно 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.

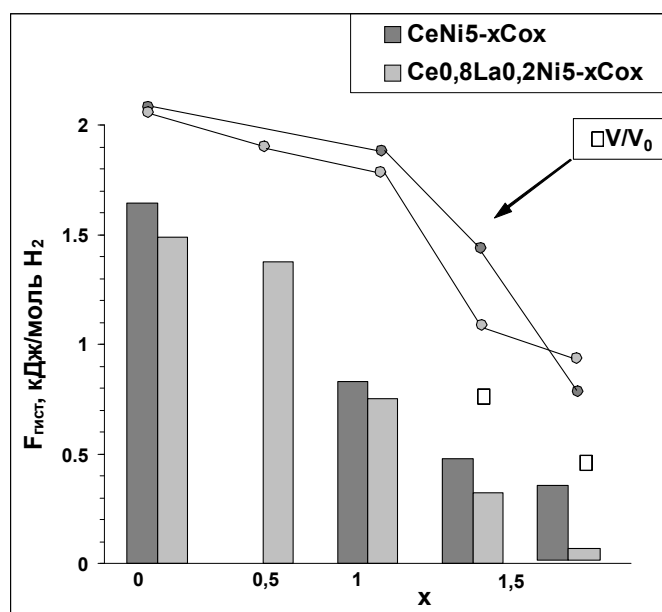


Рисунок 7. Величины фактора гистерезиса и дискретного объемного расширения элементарной ячейки ($\Delta V/V_0$) при гидридообразовании в системах $\text{CeNi}_{5-x}\text{Co}_x$ - H_2 и $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{Ni}_{5-x}\text{Co}_x$ - H_2 .

Как видно из представленных данных, по мере частичного замещения церия лантаном и никеля кобальтом наблюдается постепенное уменьшение величины $\Delta V/V_0$, сопровождающееся 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 квази-равновесий, $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 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.

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 anomalously большого гистерезиса в церийсодержащих системах RT_5 - 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. 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. 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, 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 8). Для корректного сравнения в рассмотрение были включены только системы, в которых отсутствует промежуточная гидридная фаза γ .

Обнаруженная закономерность проявляется и в других группах гидридообразующих ИМС, например, кристаллизующихся в структурном типе $MgZn_2$: $TiMn_2$ ($\Delta r_S = 5,14\%$, $F_{\text{гист}} = 3,4$ 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).

Таким образом, оптимальный выбор компонентов, в основе которого лежит анализ структурных параметров ИМС, в совокупности с механоактивационной обработкой материала позволяют существенно снижать величину гистерезиса в процессе гидрирования/дегидрирования при сохранении водородсорбционной емкости.

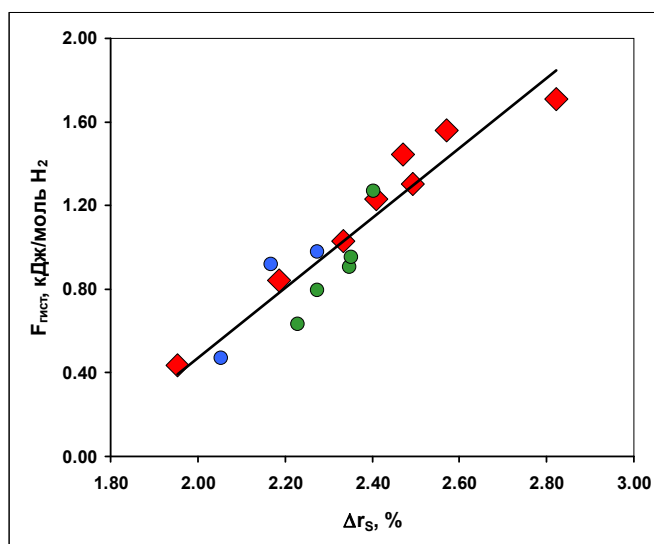


Рисунок 8. Зависимость гистерезиса в церийсодержащих системах RT_5-H_2 от относительного уменьшения радиуса Вигнера-Зейтца в исходной интерметаллической фазе. Параметры элементарных ячеек и величина гистерезиса (круги) - литературные данные. Ромбы - собственные данные.

Разработка составов для практического применения

Выработанные при проведении данного исследования подходы к количественной оценке гистерезиса и возможности его регулирования были использованы при создании водородаккумулирующих сплавов для автономного источника питания на водородно-воздушных топливных элементах (совместно с ОИВТ РАН, патент РФ № 87573 от 10.10.2009). В основе данного источника питания - портативный алюмоводный генератор, выделение водорода которым протекает непрерывно с момента инициирования независимо от вырабатываемой топливным элементом электрической мощности. Для повышения эффективности устройства в систему было предложено включить промежуточный металлогидридный накопитель, способный поглощать излишки выделяемого генератором водорода и впоследствии снабжать им топливный элемент по мере необходимости. Основное требование к рабочему веществу накопителя связано с его функционированием в узких температурном и барическом диапазонах: поглощение водорода при $p < 3$ бар, $T > 20$ °C, выделение - при $p > 1$ бар, $T < 50$ °C. В ходе проведенной оптимизации состава и последующих стендовых испытаний было показано, что этим параметрам в полной мере удовлетворяет сплав $LaNi_{4,3}Al_{0,2}Co_{0,5}$, обеспечивающий рекуперацию до 97% вырабатываемого генератором водорода при сохранении давления в пределах рабочего диапазона.

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

Образцы пористого углерода ОМС были получены в ходе многостадийного синтеза из полимерных прекурсоров и предоставлены университетом Нью-Мексико, США. Особенностью этих материалов является высокая удельная поверхность (до $2000 \text{ м}^2/\text{г}$) и иерархическая пористая структура, характеризующаяся наличием мезопор строго определенного размера (2,3 и 6,8 нм) при их суммарном объеме до $2 \text{ см}^3/\text{г}$. Проведенное исследование поведения образцов ОМС в водороде показало, что взаимодействие в этих системах имеет полностью обратимый физический характер и описывается классической изотермой Ленгмюра без значимого гистерезиса. Заслуживает внимания отсутствие прямой корреляции между сорбционной емкостью материалов ОМС при комнатной температуре и величиной их удельной поверхности. Содержание водорода достигает максимальных значений 1,1-1,2 масс.% H_2 для образцов с $S_{уд} = 970$ и $1320 \text{ м}^2/\text{г}$ и, в то же время, снижается в полтора раза до 0,7-0,8 масс.% при $S_{уд} = 570$ и $1920 \text{ м}^2/\text{г}$. 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 .

Кардинально иной характер взаимодействия наблюдается в системе $C_{60}-H_2$. Прежде всего, уже при температуре 573 К и давлении водорода более 500 бар протекает необратимый процесс гидрирования с образованием гидрофуллерита, что подтверждается

данными РФА и ИК-спектроскопии. При более низких температурах никаких изменений в твердой фазе не зафиксировано даже после проведения многократных циклов адсорбции-десорбции. Однако измеренные изотермы имеют форму, существенно отличную от описанной выше для пористого углерода: в области высоких давлений они становятся практически линейными, и насыщение не достигается во всем изученном диапазоне до 2000 бар (Рисунок 9). Более того, в этой области наблюдается ярко выраженный гистерезис.

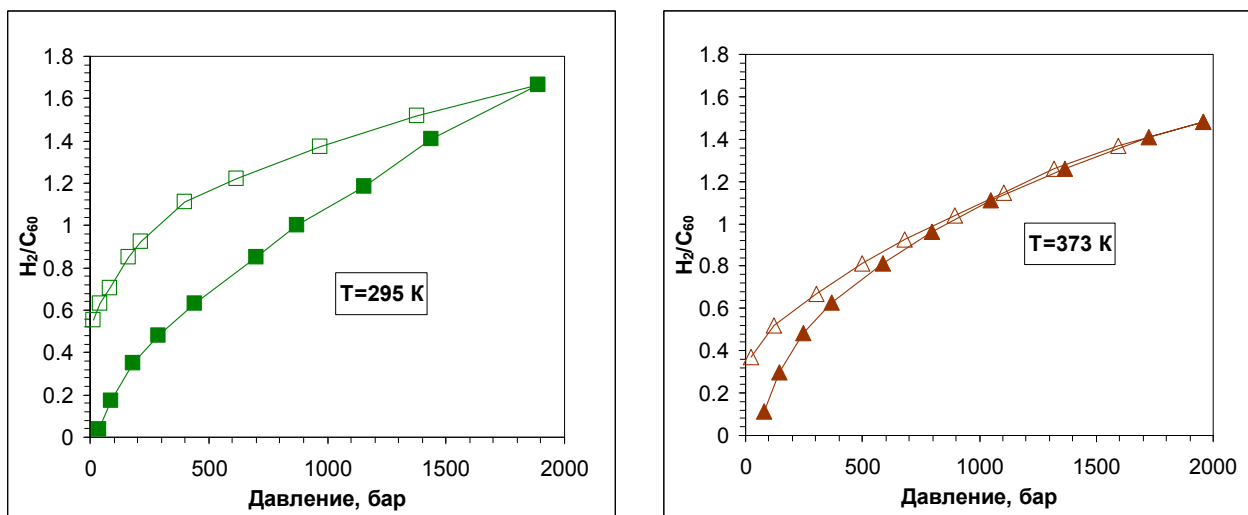


Рисунок 9. Изотермы абсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) в системе C₆₀ – H₂ при температурах 295 К и 373 К.

Дополнительного обсуждения требуют определенные в работе концентрации водорода в области высоких давлений. Анализ кристаллической структуры фуллерита позволяет определить октаэдрические междуузлия как наиболее предпочтительные позиции для внедряемых молекул H₂. Элементарная ГЦК ячейка фуллерита содержит 4 октаэдрические пустоты, т.е. по одной на каждую молекулу C₆₀. В изученном диапазоне давлений это стехиометрическое соотношение существенно превышает и величина H₂/C₆₀ достигает максимального значения 1,8.

В отсутствие прямых структурных данных о локализации водорода в таком сверхнасыщенном состоянии (даже закалка в жидком азоте не предотвращает полностью десорбцию при снижении давления) можно рассмотреть следующие варианты. Адсорбция на межзеренных границах и дефектах не способна объяснить столь значимое превышение стехиометрического состава, поскольку для исследования были использованы образцы C₆₀ с высокой степенью кристалличности и большим размером зерна. Нельзя полностью исключить возможность хемосорбционного взаимодействия, хотя образование ковалентных С-Н связей, устойчивых в гидрофуллерене до 770 К, не согласуется с

наблюдаемой полной десорбцией водорода уже при комнатной температуре. Заполнение имеющихся в структуре фуллерита тетраэдрических пустот представляется маловероятным: их размер слишком мал для молекулы H_2 . В соответствии с имеющимися в литературе теоретическими расчетами [3] энергетически более выгодным является размещение до двух молекул водорода в октаэдрических пустотах. При том что конфигурация, отвечающая такому двойному заполнению, термодинамически менее устойчива, смена одного механизма абсорбции другим при определенном давлении является своего рода фазовым переходом, способным индуцировать наблюдаемые гистерезисные эффекты.

Традиционным подходом к повышению водородаккумулирующей способности углеродных материалов является допирование их металлами, обладающими высоким сродством к водороду и способными активировать хемосорбционное взаимодействие. В то же время, существует целая группа соединений, образованных углеродом и гидридообразующими металлами, которые обладают определенным потенциалом в качестве накопителей водорода. В этой группе особо следует выделить соединения внедрения в графит (СВГ) щелочных металлов. К моменту проведения данной работы было известно, что в системах графит-калий-водород и графит-цезий-водород возможно образование тройных соединений C_8KH_x и C_8CsH_x [4]. Предварительные данные о строении тройных фаз предполагали возможность существования в них пустот канального типа, доступных для внедрения дополнительного количества водорода. Существенно, что эти соединения имеют фиксированный состав ($x \approx 0,7$), т.е. водород не просто хемосорбируется двухкомпонентным металлографитовым соединением, а непосредственно участвует в образовании кристаллической решетки нового структурного типа. Нами было проведено систематическое исследование поведения систем С-К-Н и С-Сs-Н в области давлений до 2000 бар, а строение образующихся фаз изучено с использованием рентгенографических и нейтронографических методов и ИК-спектроскопии.

Измеренные для системы C_8K-H_2 изотермы абсорбции и десорбции водорода представлены на рисунке 10. На начальном этапе гидрирования исходного СВГ I-ой ступени C_8K происходит перераспределение атомов щелочного металла в межслоевом пространстве графита и формирование тройного соединения II ступени $C_8KH_{0,7}$ с периодом идентичности в направлении $00l$ $I_c=1,884$ нм, что близко к ранее описанным в литературе значениям. Состав и структурные параметры соединения остаются неизменными при нормальных условиях даже после воздействия водорода высокого давления.

Особенностью полученных данных является их полная воспроизводимость вне зависимости от количества циклов, отсутствие насыщения во всем исследованном диапазоне давлений и пренебрежимо малый гистерезис, не выходящий за пределы погрешности измерений. Последний факт косвенно свидетельствует о том, что поглощение водорода сопровождается постепенным заполнением одного типа позиций в металлографитовой матрице без какого-либо явного упорядочения или фазового перехода.

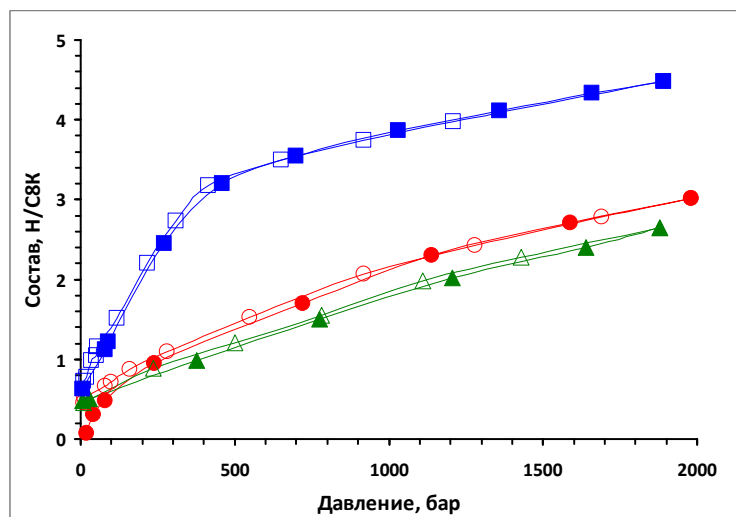


Рисунок 10. Изотермы абсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) в системе C_8K-H_2 ; 295 К (круги), 363 К (треугольники) и 78 К (квадраты).

Обращает также на себя внимание резкое изменение формы изотерм при переходе к криогенной области температур и экстремально высокое количество поглощаемого водорода: до 3 атомов водорода на атом щелочного металла при комнатной температуре и до 4,5 при 78 К, что соответствует 2,2 и 3,3 масс.%. Необходимо подчеркнуть, что, в отличие от описанных выше мезопористых углеродных материалов, речь идет о химическом соединении, синтезированном на основе высокоориентированного пиролитического графита с минимальными значениями удельной поверхности.

Аналогичное поведение характерно для СВГ C_4KH_x , полученного в процессе гидрирования стехиометрической смеси C_8K и калия, и представляющего собой соединение I ступени с идентичной компоновкой слоевого пакета толщиной 0,849 нм. Общий вид изотерм, содержание водорода (выраженное в единицах H/C) при определенных давлениях и температурах полностью воспроизводят соответствующие параметры системы KS_8-H_2 .

Совместно с ОИЯИ (г.Дубна) и ИНХС РАН были проведены нейтронографические, рентгенографические (методами Гинье и дифрактометрии) и ИК-спектрометрические

исследования гидридных дейтеридных фаз $\text{KC}_8\text{H(D)}_x$, полученных на основе порошкообразного и квазиоднокристаллического СВГ. На основе совокупности результатов измерений была предложена модель строения изученных соединений. Атомы калия образуют двухслойную упаковку, располагаясь в вершинах тригональных антипризм. При этом расстояние между слоями, заполненными атомами калия, и графитовыми сетками увеличивается на 0,013 нм по сравнению с двухкомпонентным соединением C_8K . Отличительной особенностью упаковки из атомов калия является наличие "пустых" каналов сложного профиля, стенки которых образованы противоположающимися треугольными гранями тригональных антипризм. При такой конфигурации подрешетки из тяжелых атомов водородная подрешетка может состоять из двух типов позиций - собственно в канале и в центрах треугольных граней антипризм. В соответствии с предложенной моделью обнаруженное изменение типа взаимодействия в системе $\text{C}_8\text{K-H}_2$ в области высоких давлений при понижении температуры может быть интерпретировано в рамках представлений об образовании в кристаллической матрице водородных кластеров с непосредственным Н..Н взаимодействием. Такой вывод согласуется с ранее опубликованными данными о необычных физических свойствах фаз KC_8H_x , указывающих на вероятность «квазиметаллического» состояния водорода в них [5].

Более сложный характер взаимодействия наблюдается в цезийсодержащих соединениях. Установлено, что внедрение водорода в соединение C_8Cs сопровождается заметным увеличением объема образцов, их частичным вспениванием и резким понижением степени кристалличности. В зависимости от условий синтеза и стехиометрии исходных компонентов ($\text{Cs/C}=1/8$ и $\text{Cs/C}=1/4$) в системе возможно образование трех типов водородсодержащих фаз. Первая является, видимо, твердым раствором водорода на основе СВГ C_8Cs и характеризуется сохранением структуры исходного соединения с несколько увеличенной толщиной слоевого пакета от 0,590 до 0,595 нм (I). Образование двух других фаз, имеющих толщину слоевого пакета 0,732-0,735 нм (II) и 0,976 нм (III), связано с существенной перестройкой внедренного слоя. При этом фаза (III) может быть интерпретирована как двухслойная упаковка, аналогичная существующей в кислородсодержащих фазах C_4CsO_x . 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 cm^{-1}), которые могут быть интерпретированы как соответствующие образованию межслойных плоских структур с мостиковыми связями Cs-H.

4.3. Водород в металл-органических координационных полимерах

Уникальное сочетание рекордно высоких значений удельной поверхности, регулируемой пористости, широких возможностей функционализации позволяет отнести МОКП к числу наиболее перспективных сорбентов газов, в том числе, водорода. В данной работе для оценки поведения в атмосфере водорода в широком диапазоне температур и давлений были использованы образцы пористого терефталата хрома (III) со структурой MIL-101, синтезированные в ИНХ СО РАН, и его производные, полученные с применением различных методов модифицирующей обработки.

Отличительной особенностью аттестации высокопористых материалов, к каковым относятся объекты исследования, является представление их сорбционных характеристик в виде двух барических зависимостей: общей емкости, выражающей суммарное количество адсорбата в объеме каркаса, и избыточной емкости, отражающей собственно адсорбционную способность материала и соответствующей превышению количества адсорбата по отношению к газообразной фазе в том же объеме и при тех же р-Т условиях.

На рисунке 14 приведены измеренные изотермы адсорбции и десорбции водорода для исходного соединения MIL-101 и гибрида на его основе, содержащего внедренные в полости ионные кластеры $[\text{Re}_4\text{S}_4\text{F}_{12}]^{4-}$ (далее Re@MIL-101). Видно, что в обоих случаях общая сорбционная емкость непрерывно увеличивается с ростом давления вплоть до значений 12,3 масс.% (MIL-101) и 7,1 масс.% (Re@MIL-101) при температуре 81 К и давлении около 1900 бар. При этом барическая зависимость избыточной емкости имеет выраженный максимум в области давлений 30-40 бар при температуре 81 К и 100-150 бар при 293 К. Во всем изученном диапазоне температур и давлений наблюдается полная обратимость взаимодействия без заметного гистерезиса, что отвечает классической физической сорбции без каких-либо фазовых превращений как в фазе адсорбата, так и собственно в пористой матрице под воздействием водорода.

На основе полученных зависимостей впервые для металлорганических координационных полимеров и их производных определена величина давления, при котором избыточная емкость приобретает нулевое значение, что отвечает равенству плотности водорода в адсорбированном слое и в объеме. При температуре 81 К это давление слабо зависит от присутствия допирующего металлокластера и для изученных материалов равно 750-850 бар, что отвечает плотности адсорбированного слоя 0,082-0,085 г/см³. В то же время, для 293 К установлено существенное увеличение плотности адсорбированного слоя в случае Re-содержащего материала: от 0,01 (исходный MIL-101) до 0,03 г/см³.

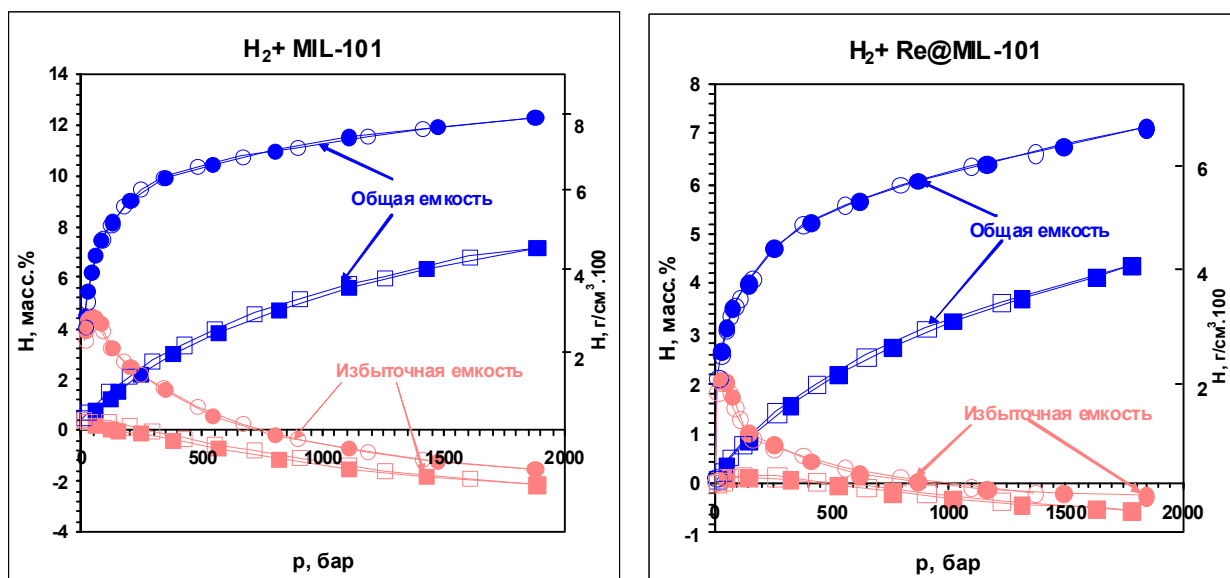


Рисунок 14. Изотермы полной и избыточной адсорбции (закрытые символы) и десорбции (открытые символы) водорода соединениями Cr-MIL-101 и Re@Cr-MIL-101; круги- 81 К, квадраты - 293 К.

Детальное исследование влияния катализатора диссоциативной хемосорбции водорода и механоактивационной обработки на взаимодействие МОКП с водородом было проведено для системы MIL-101 + Pt/C. В качестве компонента-катализатора был использован коммерческий продукт E-ТЕК, представляющий собой наноразмерные частицы платины на углеродном носителе. Материалы были приготовлены методами ручного истирания (1), механохимической активации в планетарной шаровой мельнице (2), механохимической активации с дополнительным введением глюкозы и ее последующей карбонизацией для формирования углеродных мостиковых связей в системе "пористый сорбент-катализатор" (3). Установлено, что при комнатной температуре только композиция (3) обладает водородсорбционной емкостью, превосходящей емкость исходного MIL-101 на 20-25%, несмотря на частичную деградацию пористого каркаса и существенно сниженную величину удельной поверхности. В области высоких давлений различия в характере взаимодействия с водородом еще более выражены. Изотерма избыточной сорбции для композитного материала имеет во всем исследованном диапазоне давлений ленгмюровский характер, насыщение не достигается даже при 1000 бар. Величина избыточной емкости в этих условиях равна 1,5 масс.%, что многократно превосходит максимальные значения для исходного MIL-101 (около 0,25%).

Согласно существующим представлениям взаимодействие адсорбентов с молекулярным водородом в присутствии катализатора хемосорбции может осуществляться по механизму вторичного спилловера. Этот механизм предполагает

несколько последовательных стадий, включая диссоциацию H_2 на частицах катализатора, "перетекание" водорода в активном атомарном состоянии с катализатора на подложку (в нашем случае углеродную), диффузию по поверхности акцептора и, наконец, фиксацию его на адсорбционных центрах, недоступных для водорода в молекулярной форме. Детальный анализ, проведенный в работе [9], показал, что эффективность спилловера в процессах аккумуляирования водорода на пористых носителях определяется не только самим катализатором, но и в значительной степени наличием путей транспортировки диссоциированного водорода к поверхности акцептора и степенью ее дефектности. Функцию переноса водорода в рассматриваемом случае выполняют углеродные мостики, образуемые карбонизированной глюкозой. Высокую концентрацию дефектов (что подтверждается данными РФА и СЭМ) обеспечивает предварительная механоактивационная обработка материала. Существенным является тот факт, что взаимодействие в системе МОКП-Pt/C- H_2 является полностью обратимым и гистерезис при циклической сорбции-десорбции водорода остается пренебрежимо малым. В сочетании с неизменностью кристаллической структуры, подтверждаемой РФА, это свидетельствует об отсутствии побочных эффектов, в частности, гидрирования органических линкеров в МОКП. Закономерности, установленные в ходе проведенных исследований, позволяют рассматривать использованный метод модификации МОКП как весьма перспективный для повышения их эффективности в качестве водородаккумулирующих материалов в области высоких давлений, например, в современных гибридных системах хранения водорода.

4.4. Водород в клатратных гидратах

Использование воды в качестве среды для компактного хранения водорода представляется крайне привлекательным, учитывая ее известную способность образовывать твердые соединения клатратного типа при взаимодействии с рядом газов. Рыхлая каркасная структура таких соединений формируется молекулами воды и стабилизируется только в присутствии определенного количества молекул-«гостей», занимающих пустоты каркаса. Клатратобразование в системе H_2O-H_2 оставалось до последнего времени малоисследованным из-за жестких (по сравнению с гидратами других газов) условий синтеза богатых водородом фаз. По имеющимся сведениям существование самой устойчивой водородсодержащей клатратной фазы типа *sII* было подтверждено для области отрицательных температур и давлений выше 1000-2000 бар [6]. С использованием методики прецизионных волюметрических измерений нами было предпринято детальное исследование фазовых состояний в системе вода-водород, а также в тройных системах,

дополнительно содержащих стабилизаторы клатратных гидратов: тетрагидрофуран, 1,3-диоксолан и 1,4-диоксан.

Система вода-водород

На рисунке 11 представлены изотермы ($T=248\text{ K}$), отвечающие поглощению водорода льдом I_h и обратному процессу, протекающему при выделении водорода. В ходе прямой реакции при давлении около 1000 бар наблюдается скачкообразное увеличение содержания водорода в конденсированной фазе, отвечающее фазовому переходу $I_h \rightarrow sII$.

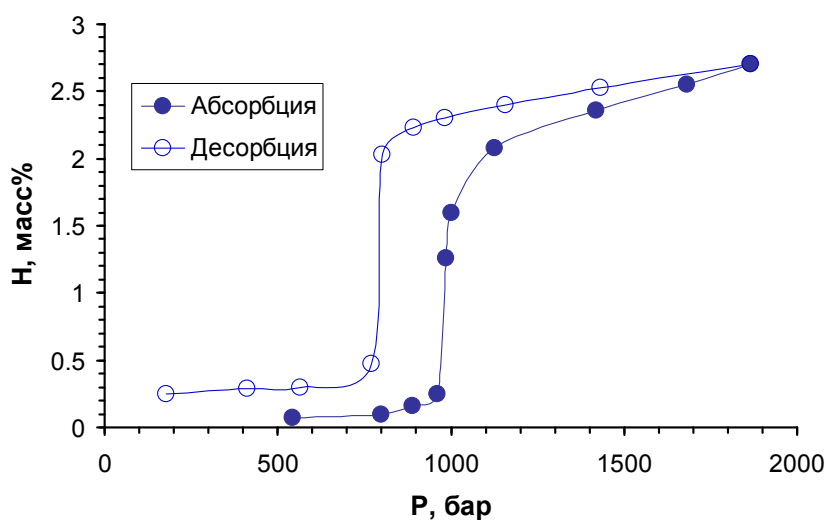


Рисунок 11. Изотермы абсорбции и десорбции системе $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ при 248 К.

По данным нейтронографического анализа дейтерированных образцов, закаленных при температуре жидкого азота, этот переход остается незавершенным даже при достижении максимального давления: в продуктах реакции присутствует около 1% исходной фазы I_h . Обращает на себя внимание значительный по величине гистерезис. 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. Столь выраженный гистерезис обусловлен большим объемным эффектом, сопровождающим фазовый переход. Молярные объемы фаз I_h и sII составляют 19,36 и 22,16 $\text{см}^3/\text{моль H}_2\text{O}$, соответственно, что эквивалентно 14,5% изменения объема при их взаимном превращении. В данном случае очевидны аналогии с металлгидридными системами, где фазовые переходы первого рода хотя и не сопряжены со столь кардинальной перестройкой кристаллической решетки, но сопровождаются сопоставимыми по величине объемными эффектами.

Совершенной иной механизм имеет процесс образования и разложения гидратной фазы при охлаждении и нагреве в изохорном 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 количества молекул H_2 в пустотах клатратного каркаса и хорошо согласуется с закономерностями, известными для многих газовых гидратов. 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 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 . Причиной такой взаимосвязи может быть меньшая по сравнению с жидкой водой растворимость водорода во льде, т.е. появление зародышей этой фазы на начальной стадии кристаллизации как бы выдавливает водород в окружающую жидкость, вызывает ее локальное пересыщение и тем самым способствует образованию клатратного гидрата.

На основе полученного массива экспериментальных и термодинамических расчетов, выполненных совместно с ИФТТ РАН, было определено положение тройной точки $L+I_h+sII$ в системах H_2O-H_2 и D_2O-D_2 и построены соответствующие фазовые диаграммы, представленные на рисунке 12.

Водород в бинарных клатратных гидратах

Закономерности изменения фазовых состояний в тройных системах H_2O-H_2-X , где X - тетрагидрофуран (ТГФ), 1,3-диоксолан и 1,4-диоксан существенно отличаются от описанных выше. Указанные вещества уже при атмосферном давлении (т.е. в отсутствие водорода) образуют с водой клатратные фазы со структурой sII типа, стабильные при слабо отрицательных температурах. В этих фазах «гости» занимают каждую из больших полостей гексадекаэдров 6^45^{12} , что отвечает мольному соотношению $X/H_2O=1/36$. При этом шестнадцать пентагональных полостей-додекаэдров (5^{12}) остаются свободными и доступными для второго «гостя».

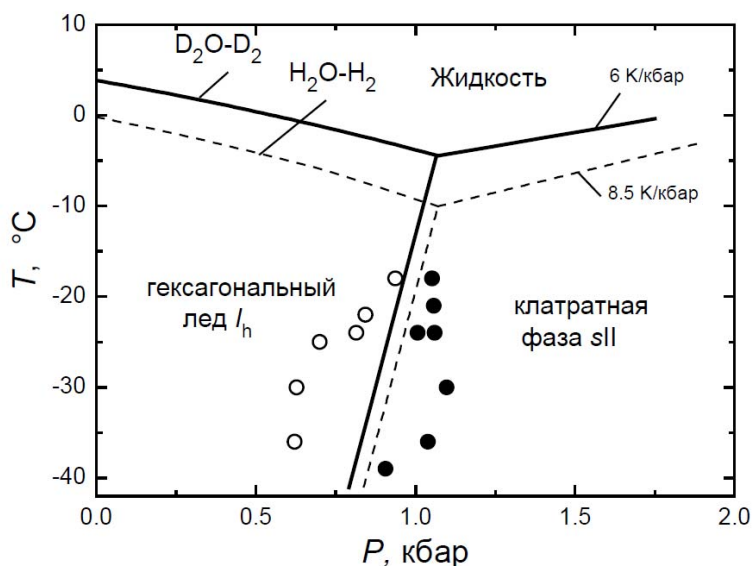


Рисунок 12. Фазовая диаграмма систем $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ и $\text{D}_2\text{O} - \text{D}_2$.

Для индивидуальных клатратных фаз во всех изученных тройных системах поглощение водорода протекает по типу твердого раствора без видимых фазовых переходов. Максимальное зафиксированное содержание водорода при давлении 1900 бар составляло около 1 масс.% в случае диоксолана, что соответствует одинарному заполнению молекулами водорода всех вакантных додекаэдрических пустот гидратного каркаса. Однако для систем с ТГФ и диоксаном в тех же условиях поглощение водорода достигало 1,35 и 1,5 масс.%, т.е. до полутора раз превысило стандартное для данной структуры стехиометрическое соотношение. Единственным возможным объяснением такого необычного поведения может быть частичное двойное заполнение молекулами водорода позиций 5^{12} . Интересно, что вероятность такого заполнения именно для системы H_2O -ТГФ- H_2 была ранее предсказана на основании модельных расчетов [7], однако до настоящего времени экспериментально никем не подтверждалась. Крайняя нестабильность этого состояния согласуется с результатами серии экспериментов по закалке насыщенных водородом фаз при температуре жидкого азота с последующей регистрацией количества газа, выделяемого в вакууме в ходе отогрева. В то время как для всех синтезированных клатратных фаз с содержанием H_2 до 1 масс.% такой метод вакуумной экстракции давал значения, идентичные зафиксированным *in situ*, сверхнасыщенные водородом образцы продемонстрировали интенсивную дегазацию уже непосредственно в процессе снижения давления в системе при температуре закалки. Остаточное содержание, измеренное после нагрева, соответствовало стандартному значению 1 масс.%.

Исследование процессов термического разложения клатратных фаз в системах H_2O-H_2-X в изохорном режиме позволило определить, что основным фактором, определяющим устойчивость тройных соединений при нагреве, является не собственно величина приложенного давления, а результирующее содержание водорода (рисунок 13).

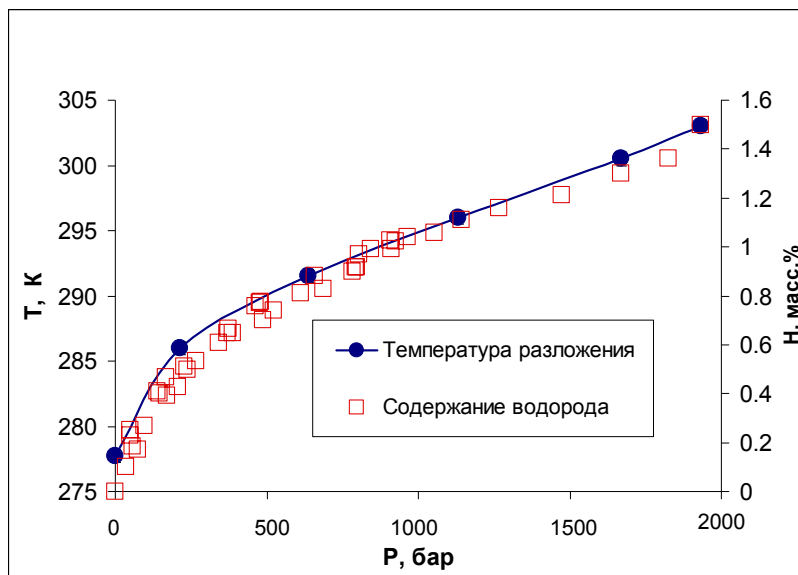


Рисунок 13. Зависимость температуры разложения и содержания водорода от давления для двойного гидрата H_2 -ТГФ.

Существенным является тот факт, что, в отличие от описанного выше для бинарной системы H_2O-H_2 , фазовый переход $L \leftrightarrow sII$ в присутствии стабилизаторов клатратообразования протекает обратимо в узком температурном интервале без заметного гистерезиса. 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.

Одним из основных направлений работы в рамках клатратной тематики была проверка гипотезы о возможности синтеза богатых водородом гидратов при минимальной концентрации третьего компонента-стабилизатора [8]. Такой синтез предполагает протекание под действием водорода твердофазного взаимодействия между клатратной фазой стехиометрического состава $X:36H_2O$ и льдом I_h , в ходе которого молекулы «гостя» X освобождают изначально занятые ими большие полости 6^45^{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 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$. Очевидно, что предполагаемое твердофазное превращение должно быть кинетически сильно заторможенным 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 бинарной клатратной фазы sII , т.е. в область давлений выше 1000 бар.

Была проведена серия экспериментов для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ -ТГФ, в которой содержание тетрагидрофурана варьировалось от 2,78 до 5,56 мол.%. Образцы на начальной стадии измерения представляли собой двухфазные смеси бинарного гидрата $sII(\text{ТГФ}-\text{H}_2\text{O})$ и льда I_h . Построенные изотермы абсорбции и десорбции водорода показали, что взаимодействие во всем экспериментальном диапазоне давлений протекает для обеих фаз независимо от их соотношения в исходной смеси. Длительная выдержка образцов в области возможной обменной реакции (т.е. в области сосуществования двух клатратных фаз sII типа), многократное циклическое изменение давления и температуры не позволили зафиксировать какого-либо изменения фазового состояния. По всей видимости, рассмотренная выше «оптимизация» 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. К такому выводу пришли и другие авторы, безуспешно пытавшиеся реализовать подход, описанный в работе [8].

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 $\text{Me}-\text{H}$, 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. Цитированная литература.

1. M. Sluiter, M. Takahashi, Y. Kawazoe. Theoretical study of phase stability in $LaNi_5-LaCo_5$ alloys. *J. Alloys Compounds*. 1997. 248. 90-97.
2. T.B. Flanagan, J.D. Clewley, N. Noh, J. Barker, Y. Sakamoto. Hydrogen-induced lattice migration in Pd-Pt alloys. *Acta Materialia*. 1998. 46. 2173-2183.

3. B.P. Uberuaga, A.F. Voter, K.K. Sieber, D.S. Sholl. Phys. Rev. Lett. Mechanisms and rates of interstitial H₂ diffusion in crystalline C₆₀. 2003. 91(10). 105901 (1-4).
4. M. Colin, A. Herold. 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. 6. 1982-1996.
5. T. Enoki, K. Nakazawa, K. Suzuki, et al. Two-dimensional hydrogen lattice in potassium-hydrogen-graphite ternary systems J. Less-Common Metals. 1991. 172-174. 20-28.
6. W.L. Mao, H.K. Mao, A.F. Goncharov, V.V. Struzhkin. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. Science. 2002. V. 297. P. 2247–2249.
7. S. Alavi, J.A. Ripmeester, D.D. Klug. Molecular-dynamics simulations of binary structure II hydrogen and tetrahydrofuran clathrates. J. Phys.Chem. 2006. 124. 014704 (1-6).
8. H. Lee, J. Lee, D.Y. Kim, et al. Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage. Nature. 2005. V.434. P. 743-746.
9. R. Prins. Hydrogen spillover. Facts and fiction. Chem. Rev. 2012. V. 112. P.2714-2738.

7. 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ 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 $\text{H}_2\text{O}-\text{TGF}-\text{H}_2$ и $\text{H}_2\text{O}-1,4\text{-диоксан}-\text{H}_2$ 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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of intermetallic compounds with hydrogen at pressures up to 250 MPa: $\text{LaCo}_{5-x}\text{Mn}_x-\text{H}_2$ and CeNi_5-H_2 systems // J. Alloys Compounds. 1993. V. 194. P. 41-45.
2. Клямкин С.Н., Демидов В.А., Вербецкий В.Н. Система $\text{TiCr}_{1.8}-\text{H}_2$ при давлении водорода до 2000 атм. // Вест. МГУ. Сер.2. Химия. 1993. Т. 34. N 4. С. 412-416.
3. Клямкин С.Н., Карих А.А., Демидов В.А., Вербецкий В.Н. Термодинамическое исследование систем CeNi_5-H_2 и TiMn_2-H_2 в области давлений до 200 МПа // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. N 9. С. 1233-1237.
4. Семенов К.Н., Клямкин С.Н. Гидриды интерметаллических соединений с отношением $\text{H}/\text{M} > 1$, полученные в условиях высоких газовых давлений // Известия РАН. Сер. химическая. 1993. N 5. С. 843-845.
5. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Demidov V.A. Thermodynamics of hydride formation and decomposition for TiMn_2-H_2 system at pressures up to 2000 atm // J. Alloys Compounds. 1994. V. 205. P. L1-L2.
6. Semenenko K.N., Klyamkin S.N., Nalimova V.A., Karikh A.A. Intercalation of hydrogen into potassium-graphite under high gas pressures // Carbon. 1994. V. 32. P. 1025-1026.
7. Семенов К.Н., Клямкин С.Н., Налимова В.А. "Металлический" водород в металлографитовых матрицах? // Доклады Академии наук. 1994. Т. 334. N 1. С. 67-69.
8. Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Karikh A.A. Thermodynamic particularities of some CeNi_5 -based metal hydride systems with high dissociation pressure // J. Alloys Compounds. 1995. V. 231. P. 479-482.

9. Бондаренко Г.Н., Налимова В.А., Семененко К.Н., Клямкин С.Н., Скловский Д.Е. ИК-спектры и строение соединений внедрения, образующихся в системах "графит-щелочной металл-Х", где Х-кислород или водород // Ж.общей химии. 1995. Т. 65. С. 2737-2742.
10. Klyamkin S.N., Semenenko K.N., Nalimova V.A., Karih A.A. Interaction of potassium-graphite intercalation compounds with hydrogen at pressures up to 2000 atm // J. Alloys Compounds. 1995. V. 231. P. 740-741.
11. Nalimova V.A., Klyamkin S.N., Semenenko K.N., Bondarenko G.N. Synthesis under high hydrogen pressure and IR-study of hydrogen-potassium-GICs // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. N 6-8. P. 915-920.
12. Verbetsky V.N., Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Bepalov A.P. Hydrogen interaction with RNi_3 (R= rare earth) intermetallic compounds at high gaseous pressures // Int. J. Hydrogen Energy. 1996. V. 21. N 11-12. P. 997-1000.
13. Klein B., Simon N., Klyamkin S., Latroche M., Percheron-Guegan A. Improvement of the thermodynamical and electrochemical properties of multicomponent Laves phase hydrides by thermal annealing // J. Alloys Compounds. 1998. V. 280. P. 284-289.
14. Klyamkin S.N., Kovriga A.Yu., Verbetsky V.N. Effect of substitution on F.C.C. and B.C.C. hydride phase formation in the $TiCr_2-H_2$ system // Int. J. Hydrogen Energy. 1999. V.24. 149-152.
15. Hagstrom M.T., Klyamkin S.N., Lund P.D. Effect of substitution on hysteresis in some AB_2 and AB_5 metal hydrides // J. Alloys Compounds. 1999. V. 293-295. P. 67-73.
16. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Morozkin A.V., Verbetsky V.N. Hydride formation in Ce(La)-Ni-Si ternary compounds // J. Alloys Compounds. 1999. V. 293-295. P. 429-432.
17. Hagstrom M.T., Klyamkin S.N., Mescheryakova E.V., Lund P.D. High-pressure AB_2 metal hydrides with low hysteresis // J. Mater. Science. 2000. V. 35. P. 127-131.
18. Klyamkin S.N., Hagstrom M.T., Mescheryakova E.V., Lund P.D. Hysteresis in Ce-based AB_5 -type metal hydrides // J. Mater. Science. 2000. V. 35. P. 133-137.
19. Захаркина Н.С., Клямкин С.Н., Морозкин А.В., Свиридов И.А. Система $Ce_{0.8}La_{0.2}Ni_{5-x}Co_x-H_2$: влияние замещения на гистерезис и структуру гидридных фаз // Ж. неорганич. химии. 2000. Т. 45. № 1. С. 115-119.
20. Семененко К.Н., Клямкин С.Н. Химические аспекты проблемы "металлического" водорода // Вестник МГУ. Химия. 2000. Т. 41. № 2. С. 142-143.
21. Klyamkin S.N., Metenier K., Sklovsky D.E., Bonnamy S., Beguin F. Hydrogen absorption by carbon nanofilaments at hydrogen pressures up to 2000 bar // Molecular Materials. 2000. V. 13. N 1-4. P. 367-369.

22. Morozkin A.V., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N., Lushnikov S.A., Portnoy V.K., Movlaev E.A., Chernavskii A.P., Tarasov A.V. Hydrogen sorption in homologous lanthanum and cerium nickel silicides // *J. Alloys Compounds*. 2000. V. 309. P. 197-200.
23. Лушников С.А., Клямкин С.Н., Вербетский В.Н. Взаимодействие водорода с интерметаллическими соединениями RT_3 (R -PЗМ, T- Ni, Co) при высоких давлениях // *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37. № 4. С. 457-460.
24. Salamova A.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Calorimetric investigation of hydrogen interaction with intermetallic compounds at pressure up to 2000 atm // *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 330-332. P. 41-44.
25. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. Interaction of RT_3 (Re=Ce, Gd, T=Co, Ni, Fe) intermetallic compounds with hydrogen under high pressure // *J. Alloys Compounds*. 2002. V. 330-332. P. 574-578.
26. Klyamkin S.N., Salamova A.A., Verbetsky V.N. Calorimetric investigation of hydrogen interaction with intermetallic compounds at pressure up to 2000 atm // In: M.D. Hampton et al. (eds.). *Hydrogen materials science and chemistry of metal hydrides*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 2002. P. 99-104.
27. Lushnikov S.A., Klyamkin S.N., Verbetsky V.N. System $CeCo_2Ni-H_2$ under pressure of hydrogen up to 2000 at // In: N.Veziroglu et al (eds). *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides*. Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 2002. P. 267-271.
28. Klyamkin S.N., Zakharkina N.S. Hysteresis and related phenomena in $CeNi_5$ -based intermetallic hydrides. 1. Peculiarities of the first hydrogenation // *J. Alloys Compounds*. 2003. V. 361. P. 200-205.
29. Talyzin A.V., Klyamkin S.N. Hydrogen adsorption in C_{60} at pressures up to 2000 atm // *Chem. Phys. Lett*. 2004. V. 397. N 1-3. P. 77-81.
30. Klyamkin S.N., Zakharkina N.S., Tsikhotskaya A.A. // Hysteresis and related phenomena in $CeNi_5$ -based intermetallic hydrides. Effect of substitution of Co for Ni // *J. Alloys Compounds*. 2005. V. 398. P. 145-151.
31. Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Веремеева О.А., Цихоцкая А.А. Термодинамические особенности процесса активации в системах $LaNi_5-H_2$ и $CeNi_5-H_2$ // *Известия АН. Сер. Химическая*. 2005. № 1. С. 134-139.
32. Баркалов О.И., Клямкин С.Н., Ефимченко В.С., Антонов В.Е.. Образование и состав клатратной фазы в системе H_2O-H_2 при давлениях до 1,8 кбар // *Письма в ЖЭТФ*. 2005. Т. 82. N 7. С. 464-466.
33. Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Веремеева О.А., Цихоцкая А.А. Особенности процесса активации в системах RT_5-H_2 // *Материаловедение*. 2005. №11. С. 41-44.

34. Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Beskrovnyy A.I., Fedotov V.K., Klyamkin S. N. 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.
35. Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Бердносова Е.А., Шелехов Е.В. Влияние частичного замещения никеля медью на процесс активации LaNi_5 // Изв. АН. Сер. Химическая. 2006. №6. С. 915-920.
36. Клямкин С.Н. Металлогидридные композиции на основе магния как материалы для аккумулялирования водорода // Российский химический журнал. 2006. №6. С. 49-55.
37. Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Klyamkin S.N. Temperature-pressure phase diagram of a $\text{D}_2\text{O}-\text{D}_2$ system at pressures to 1.8 kbar // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. P. 7026-7031.
38. Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I., Klyamkin S.N., Tkacz M. Two triple points in the $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ system // High Pressure Research. 2009. V. 29. N 2. P. 250-253.
39. Дыбцев Д.Н., Коваленко К.А., Миронов Ю.В., Федин В.П., Ферей Ж., Яковлева Н.А., Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., Коган Е.В. Обратимая сорбция водорода новым гибридным материалом на основе мезопористого терефталата хрома(III) с включенными кластерами рения // Изв. АН. Сер. Химическая. 2009. №8. С. 1576-1579.
40. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Kaloshkin S.D., Skakov Yu.A. Production of intermetallic compound of FeTi by means of mechanical-chemical synthesis and its interaction with hydrogen // Inorganic Materials: Applied Research. 2010.V. 1. N 1. P. 41-45.
41. Янилкин И.В., Школьников Е.И., Клямкин С.Н., Власкин М.С., Янушко С.А., Тарасова С.А., Булычев Б.М., Шейндлин А.Е. Комбинированная система питания топливных элементов на основе алюмоводного генератора и металлогидридного накопителя водорода // Известия АН. Энергетика. 2010. №1. С. 85-95.
42. Klyamkin S.N., Berdonosova E.A., Kogan E.V., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Influence of MIL-101 doping by ionic clusters on hydrogen storage performance up to 1900 bar // Chemistry - An Asian Journal. 2011. N 6-7. P. 1854-1859.
43. Лушников С.А., Клямкин С.Н., Филиппова Т.В., Подурец К.М., Грибанов А.В. Гидридные фазы на основе соединения NdRh_3 // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. №3. С. 289-294.
44. Задорожный В.Ю., Клямкин С.Н., Калошкин С.Д., Задорожный М.Ю., Бермешева О.В. Механохимический синтез и водородсорбционные свойства нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe // Неорганические материалы. 2011. Т.47. №10. С. 1191-1196.

45. Zadorozhnyy V.Yu., Kaloshkin S.D., Klyamkin S.N., Bermesheva O.V., Zadorozhnyy M.Yu. Mechanochemical synthesis of a TiFe nanocrystalline intermetallic compound and its mechanical alloying with third component // *Metal science and heat treatment*. 2013. V. 54. № 9-10. P. 461-465.
46. Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermesheva O., Kaloshkin S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: synthesis by mechanical alloying and compacting // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 17131-17136.
47. Бердоносова Е.В., Малецкая Н.В., Коган Е.В., Коваленко К.А., Клямкин С.Н., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. Синтез и газосорбционные свойства мезопористого терефталата хрома(III), допированного галогенидами // *Известия АН. Сер. Химическая*. 2013. №1. С. 159-164.
48. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by sulfur and magnesium // *J. Alloys Compounds*, 2013, in press. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.12.144
49. Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Bermesheva O.V., Kaloshkin S.D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped by aluminum and chromium // *J. Alloys Compounds*. 2014. V. 586. P. S56-S60.
50. Klyamkin S.N., Chuvikov S.V., Maletskaya N.V., Kogan E.V., Fedin V.P., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N. High-pressure hydrogen storage on modified MIL-101 metal–organic framework // *Int. J. Energy Research*. 2014. (early view, DOI: 10.1002/er.3175).
51. 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.
52. 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.
53. 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.