

УДК 564.11.027.2/.3:541.412:541.127

ГИДРИДЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ, ИХ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В АТОМНОЙ ТЕХНИКЕ

А. Н. Перевезенцев, Б. М. Андреев

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева, Москва

В. К. Капышев, Л. А. Ривкис, М. П. Малек

Всесоюзный научно-исследовательский институт неорганических материалов, Москва

В. М. Быстрицкий, В. А. Столупин

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Проведен обзор отечественной и зарубежной литературы и сделана попытка систематизации обширной информации по основным свойствам большинства известных гидридообразующих интерметаллических соединений (ИМС) и их практического использования для выделения, очистки, хранения водорода и разделения его изотопов.

The survey of soviet and foreign publications on basic properties of the most known intermetallic compounds (IMC) forming hidrides and their practical use for extraction and cleaning and storage of hydrogen and its isotopes separation is made up. The attmpt of systematic approach to the large information on the topic is undertaken.

ВВЕДЕНИЕ

Для получения стабильных характеристик плазмы в исследованиях по управляемому термоядерному синтезу необходимы дейтерий и тритий высокой степени чистоты. Еще более высокие требования к чистоте предъявляются при изучении мезоатомных и мезомолекулярных процессов в изотопах водорода и, в первую очередь, такого фундаментального процесса физики слабых взаимодействий, как захват отрицательного мюона водородом.

Применение некоторых гидридообразующих металлов, обладающих способностью при относительно высокой температуре поглощать примеси, присутствующие в водороде, позволяет очистить тритий от химически активных примесей (до уровня их объемного содержания ниже 10^{-5} %) и организовать его дозированный напуск в газовую мишень [1].

Гидридообразующие металлы уже эффективно используются в насосах для создания глубокого вакуума в термоядерных установках,

для хранения больших количеств газообразного трития [2], а также в системах очистки гелиевого теплоносителя опытных и исследовательских высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов [3, 4]. Однако необходимость высоких температур для выделения водорода из гидридов чистых металлов (титан, цирконий, иттрий и др.) осложняет их применение для крупных исследовательских и демонстрационных установок, предназначенных для работы с большим количеством трития, по технико-экономическим и экологическим соображениям.

В связи с тем что в последнее десятилетие исследования и разработки по управляемому термоядерному синтезу приобретают практическую направленность, вопросы подготовки, дозированного напуска и переработки дейтерий-тритиевого топлива становятся актуальными технологическими задачами. Наиболее предпочтительным представляется использование для их решения интерметаллических соединений (ИМС), способных с большой скоростью поглощать значительное количество водорода и выделять его при сравнительно невысоких температурах. При этом изменение состава соединения дает возможность варьировать его свойства в широких пределах.

Другой областью применения ИМС является водородная энергетика. Наибольший интерес водород как энергетический источник привлекает с точки зрения применения энергии ядерных и термоядерных реакторов, а также солнечной энергии для производства его в больших количествах [5], поскольку при использовании существующих способов получения водород по стоимости единицы энергии дороже природного топлива от 2 до 8 раз [6, 7].

Эффективность использования водорода зависит от способов его хранения. Обычно рассматриваются четыре способа хранения [8]:

- компрессия водорода до давления 5—15 МПа;
- хранение в жидком виде;
- криогенное хранение с использованием адсорбентов;
- хранение в виде гидридов металлов.

Для хранения очень больших количеств водорода возможно закачивание его в подземные хранилища [8, 9]. При решении некоторых специальных задач, например при хранении изотопов водорода как сырья для термоядерных реакторов, считается перспективным наполнение стеклянных микросфер под большим давлением [6] и использование металлгидридов [5].

В табл. 1 приведены данные по экономической оценке стоимости хранения водорода различными способами. Для сравнения даны также соответствующие показатели для хранения энергии в виде бензина, а также с использованием свинцовых электрических батарей.

Хранение газообразного водорода под давлением или в ожиженном виде сопряжено с затратами на сжатие или ожижение газа в количестве от 3 до 25 % энергии, получаемой при окислении водорода до воды [6, 10].

Таблица 1. Затраты и энергоемкость при хранении водорода различными методами (общая масса хранилища 50 кг) [5]

Вид топлива и метод хранения	Объем, л	Количество энергии, МДж	Энергоемкость, МДж/кг	Стоимость хранения, дол/МДж
Бензин (35 кг)	60	1620	33	0,05
Свинцовые батареи	30	9	0,2	13,9
Жидкий водород (75 л и 5 кг контейнер)	150	750	15	1
Газообразный водород в баллонах при 15 МПа	60	63	1,3	1,7
В виде металлгидридов:				
MgH ₂ при 570 К (35 кг гидрида и 15 кг контейнер)	30	290	5,9	—
TiFeH _{1,7} (40 кг гидрида и 10 кг контейнер)	15	64	1,3	15,4
LaNi ₅ H _{6,7} (40 кг гидрида и 10 кг контейнер)	15	50	1,0	50

Обеспечить более высокую, чем в жидком виде, плотность водорода при его хранении позволяют металлические гидриды, систематическое исследование которых начал Бек в 1962 г. [11]. Этот способ конкурентоспособен с методами ожижения и криогенного хранения с использованием твердых адсорбентов [9]. Однако широкое применение металлгидридов требует решения вопроса экономичности — снижение стоимости металла, необходимого для аккумуляции единицы массы водорода, и уменьшение затрат на хранение самого гидрида [5].

В обзоре сделана попытка систематизировать обширную информацию по основным свойствам большинства известных гидридообразующих ИМС, сплавов и их практического использования. Он может быть полезен специалистам не только в области ядерной техники и технологии, но и в области вакуумной техники, энергетики и др.

1. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОГИДРИДОВ

Способностью поглощать водород с образованием гидридов обладают как чистые металлы (Pd, Ti, Zr, V и др.), так и сплавы. Сплавы с постоянным и однородным по объему составом обычно называют интерметаллическими соединениями (ИМС). Свойства гидридов этих соединений рассмотрены ниже.

Водород вступает в обратимую реакцию с металлом по следующему уравнению:



Прямая реакция обычно достаточно экзотермична. Термодинамическое равновесие системы металл — гидрид характеризуется диа-

граммой давление — состав — температура (РСТ). Из многочисленных данных по фазовому равновесию в системах водород — ИМС вытекает, что почти во всех случаях обратимого поглощения водорода изотермы сорбции имеют три характерных участка, как это показано на рис. 1. Начальный крутой подъем соответствует образованию твердого раствора водорода или α -фазы. В этой области растворение атомов водорода в металле происходит без существенных изменений кристаллической решетки и зависимость давления от состава описывается законом Сиверта:

$$\sqrt{P_{H_2}} = K_{Hx}, \quad (2)$$

где K_H — константа Сиверта; x — концентрация водорода в твердой фазе (ат. Н/моль Ме); P_{H_2} — давление водорода над гидридом.

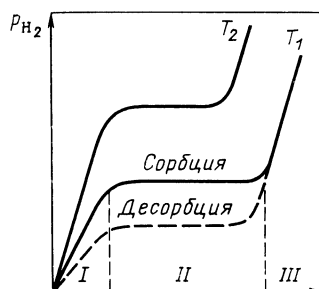


Рис. 1. Диаграмма давление — состав — температура систем ИМС — водород при разных температурах ($T_2 > T_1$):

I — область α -фазы; II — область α — β -перехода; III — область β -фазы

После насыщения водородом α -фазы начинается процесс образования гидроида металла или β -фазы, сопровождающийся резким изменением параметров (а в некоторых случаях и типа) кристаллической решетки. После появления второй фазы давление водорода не меняется и при дальнейшем добавлении водорода наблюдается плато — область α — β -перехода. Концентрация водорода в каждой из обеих фаз остается постоянной, однако изменяются относительные количества фаз. Равновесное давление гидроидообразования связано с температурой уравнением

$$\ln P_{H_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (3)$$

где ΔH и ΔS — изменение энтальпии и энтропии водорода при гидроидообразовании.

Часто экспериментально полученные РТС-диаграммы не имеют горизонтального плато. Одно из возможных объяснений наклона плато состоит в том, что ИМС не обладают строгой однородностью по составу и разные части материала гидрируются при разных давлениях [12].

На третьем участке изотермы существует лишь β -фаза. В гидридах некоторых ИМС помимо α и β существуют и другие фазы (например, γ -фаза в гидриде TiFe).

Обычным экспериментальным методом определения теплоты гидридообразования (ΔH) является нахождение ее из зависимости $\ln P_{H_2} - 1/T$ при допущении, что величина ΔS постоянна. Однако следует отметить, что правильный анализ термодинамических свойств систем ИМС — водород требует учета не только изменения энтальпии при образовании гидрида, как это делается в большинстве работ, но и изменения энтропии. Энтропия конфигурации сравнительно постоянна [равна примерно $-(126 \pm 2,5)$ Дж/(К·моль H_2)] и обусловлена главным образом высокой энтропией газообразного водорода [130 Дж/(К·моль H_2)]. Однако, как показано в [13], изменение энтропии при образовании гидридов ряда соединений отличается примерно на 27,3 Дж/(К·моль H_2), что дает разницу свободных энергий около 8,2 кДж/моль H_2 для реакции при 300 К и соответствует изменению давления гидридообразования более чем на порядок.

Теплота гидридообразования может служить мерой стабильности гидрида. Для предсказания стабильности гидридов ИМС используется правило «обратной стабильности», которое состоит в том, что чем стабильнее исходное соединение, тем меньше будет тенденция к образованию стабильных гидридов, и выражается уравнением [14]

$$\Delta H_{AB_n H_{2x}} = \Delta H_{AH_x} + \Delta H_{B_n H_x} - \Delta H_{AB_n}, \quad (4)$$

где $\Delta H_{AB_n H_{2x}}$, ΔH_{AH_x} , $\Delta H_{B_n H_x}$ — теплоты гидридообразования ИМС и его компонентов; ΔH_{AB_n} — теплота образования ИМС.

Стабильный гидрид ИМС может образоваться только в том случае, если хотя бы один из металлов (А) дает достаточно стабильные гидриды. Поэтому его выбор сравнительно ограничен.

Во многих системах водород — ИМС наблюдается явление гистерезиса, т.е. более высокое значение давления гидридообразования по сравнению с давлением диссоциации гидрида при десорбции из него водорода (см. рис. 1). Отмечено, что наблюдаемая степень гистерезиса зависит от метода исследования: обычно в динамических условиях он выражен сильнее, чем в статических. И, кроме того, при температуре ниже 370 К отношение давлений сорбции и десорбции часто оказывается приблизительно постоянным для разных ИМС [10].

Для объяснения гистерезиса существуют разные версии [12], очевидно, что это явление снижает способность металлгидридов аккумулировать водород.

К важным свойствам ИМС относятся явления гидрогенолиза и сегрегации поверхности. Под гидрогенолизом понимают процесс разложения исходного интерметаллического соединения на более стабильные соединения (в частности, на другое ИМС и металл). Часто этот процесс приводит к ухудшению способности обратимо поглощать водород [15].

Сегрегация поверхности, а именно разложение на металлической поверхности исходного ИМС с образованием чистых металлов или

их оксидов, обнаруживается практически для всех известных ИМС. Она приводит к обогащению поверхности элементом с более низкой поверхностной энергией. Ускорению сегрегации поверхности способствует наличие примесей в газообразном водороде или ИМС, а также повышенная температура.

Возможность применения ИМС в качестве аккумуляторов водорода зависит не только от количества и скорости поглощения им водорода, но и от наличия у него отмеченных свойств. Чтобы гидрид мог быть применен как энергоноситель, он должен отвечать ряду требований [12]:

- содержать большое количество водорода;
- легко образовываться и разлагаться;
- быть не более опасным, чем другие носители энергии;
- иметь кинетику поглощения и выделения водорода, отвечающую условиям заполнения — разрядки системы;
- характеризоваться незначительным эффектом гистерезиса;
- быть стойким к отравляющему действию примесей в газообразном водороде;
- быть дешевым.

До сих пор наиболее пригодным для хранения относительно больших количеств водорода как с технической, так и экономической точки зрения считается соединение $TiFe$, стоимость которого составляет 8 марок ФРГ за 1 кг [9]. Однако это ИМС не является оптимальным по своим физико-химическим свойствам. Развитие технологии гидридов ИМС требует разработки методов синтеза соединений с заданными свойствами. Поэтому в настоящее время все больше работ посвящено не только синтезу и исследованию новых гидридов интерметаллических соединений, но и поиску соотношений между термодинамическими, кинетическими характеристиками поглощения водорода и структурными, композиционными особенностями исходных соединений [16]. Попытка обобщения данных по физико-химическим свойствам (давление, теплота и скорость гидридообразования, диффузия водорода и т. д.) наиболее перспективных с точки зрения создания аккумуляторов водорода ИМС ($TiFe$, $LaNi_5$, Mg_2Ni , фазы Лавеса и др.) и их связи с электронной структурой соединений приведена, в частности, в работе [17].

При рассмотрении свойств ИМС необходимо учитывать, что они в значительной мере зависят от способа приготовления образцов, к основным из которых относятся метод сплавления шихты в вакууме или атмосфере инертного газа путем создания необходимой температуры с помощью дугowego разряда или высокочастотного магнитного поля и метод порошковой металлургии. Первый из них наиболее распространен. В отличие от него метод порошковой металлургии позволяет создать непосредственно в процессе приготовления сплава определенную пористую структуру при варьировании размеров частиц исходных компонентов, давления, времени и температуры спекания. Например, образцы ИМС Mg_2Ni , полученные прессованием гомо-

генезированной смеси порошков металлов с размером частиц 30—40 мкм и стеариновой кислоты в количестве 1 % по массе с последующим спеканием в течение 30 мин при 773 К или 10 мин при 1173 К, имели теоретическую плотность 60—70 %, более высокую механическую прочность в процессах сорбции — десорбции, чем сплавленные, и примерно в 4 раза быстрее поглощали водород [18].

Основными характеристиками гидридов ИМС (помимо теплоты гидридообразования и поглощающей способности), определяющими эффективность их практического использования, являются скорость процессов гидрирования и дегидрирования, степень гистерезиса, устойчивость к воздействию примесей, содержащихся в водороде, и некоторые другие. Именно на эти свойства будет обращено основное внимание при рассмотрении основных классов ИМС.

Необходимо отметить, что, несмотря на большое число работ по кинетике гидрирования ИМС, большинство этих работ носит качественный характер, поскольку время протекания многих реакций гидрирования порядка нескольких секунд, что затрудняет использование обычных кинетических методов. Помимо этого, в силу многостадийности процесса взаимодействия водорода с гидридообразующим ИМС скорость гидрирования зависит от характера лимитирующей процесс стадии, которая определяется условиями проведения эксперимента и, кроме того, может изменяться в ходе процесса. Все это нередко делает невозможным сравнение кинетических данных, полученных на различных соединениях. В то же время понимание механизма гидрирования может в значительной мере облегчить и сократить время на поиск соединения, имеющего свойства, удовлетворяющие предъявляемым требованиям.

Большое количество синтезированных в настоящее время ИМС подразделяется на следующие основные классы: AB_5 , AB , AB_2 , AB_3 , соединения магния, а также аморфные металлгидриды.

Соединения класса AB_5 . Ван Вухт и др. [10] обнаружили, что ряд ИМС типа AB_5 непосредственно и обратимо реагируют с водородом, образуя гидриды.

Соединения AB_5 имеют гексагональную или орторомбическую структуру с решеткой типа $CaCu_5$ [19], образуют гидриды с равновесным давлением обычно в несколько атмосфер при температуре ниже 370 К, характеризуются незначительным гистерезисом, легкостью начальной активации и стойкостью к газовым загрязнениям. Максимальное количество атомов водорода, которое может находиться в гидриде в расчете на одну молекулу ИМС, равно 9 [15]. Однако многие из них содержат большое количество никеля, и поэтому их производство дорого.

Основным и наиболее изученным из соединений класса AB_5 считается $LaNi_5$, отличительной чертой которого является относительно малый эффект гистерезиса, особенно по сравнению с другими низкотемпературными гидридами с большой протяженностью плато α — β -перехода [14]. Основное количество работ, связанных с $LaNi_5$, отно-

сится к изучению β -фазы гидрида [6, 8]. В [20] подробно исследованы термодинамические характеристики α -фазы гидрида при давлении водорода до $\sim 0,13$ МПа в интервале температур 303—569 К. Значения энтальпии и энтропии растворения водорода в LaNi_5 определены в пределе бесконечного разбавления и составляют $-16,0$ кДж/ат. Н и $-68,7$ Дж/(К·ат. Н) соответственно. Измерение концентрационной зависимости периодов решетки позволило авторам рассчитать парциальный молярный объем водорода ($1,7 \cdot 10^{-6}$ м³/ат. Н), находящегося в гидридной фазе.

Свойства соединения LaNi_5 можно изменять в широких пределах, замещая лантан или никель полностью или частично другим металлом. Коэн с сотрудниками [21] показал, что чем меньше переходного металла в соединении AB_5 , тем быстрее образец ИМС в результате гидрогенолиза превратится в устойчивый гидрид, т.е. теряет способность обратимо поглощать водород при длительной эксплуатации в циклах сорбции — десорбции. Замена одного атома никеля в LaNi_5 атомами Pd, Co, Fe, Cr, Ag и Cu во всех случаях (кроме Pd) связана со снижением давления гидридообразования, а также уменьшением емкости.

Ряд соединений $\text{LaNi}_{5-n}\text{Fe}_n$ с $n \leq 1$ изучен в [22]. Введение одного атома железа приводит к снижению равновесного давления водорода с 0,2 до 0,06 МПа при 298 К, а содержание водорода в гидридной фазе при этом изменяется с 6 до 5 ат. Н/мол. ИМС.

Замена одного атома никеля алюминием также связана с падением равновесного давления (примерно в 300 раз) и повышением стабильности гидрида [5]. Однако в отношении кинетики гидрирования и поглощающей способности данные противоречивы. Коэн [5] считает, что скорость и объем поглощения водорода при введении алюминия остаются прежними, а в работе [23] отмечается снижение поглощающей способности примерно в 2 раза и значительное падение скорости гидрирования.

Аналогичный эффект снижения давления оказывает введение кобальта [5, 10, 23].

Замена лантана другими металлами, например кадмием или церием, наоборот, значительно увеличивает давление гидридообразования (до 15 МПа для CdNi_5 [10]).

Изменение равновесного давления водорода в зависимости от состава ИМС может быть объяснено с помощью правила «обратимой стабильности» (4). В LaB_5 при замещении металла в ряду Pd — Ni — Co — Fe — Cr $\Delta H_{\text{LaB}_5, H_{2x}}$ уменьшается и составляет +33,5; —32,0; —45,0; —80,0; —100,5 кДж/моль H_2 , что связано с увеличением ΔH_{LaB_5} [24]. Энтальпия образования соединений LaNi_4B (B—Cu, Fe, Al, Mn) определена в работе [25] и для B = Mn, Cu, Fe составляет при 298 К $-134 \pm 8,8$; $-143 \pm 8,8$ и $-130 \pm 9,2$ кДж/моль соответственно. В настоящее время разработаны методы теоретического расчета теплоты образования ИМС [22, 23]. Следует отметить, что замещение одного редкоземельного элемента другим оказывает

меньший эффект вследствие близости их свойств. Поэтому требования к чистоте лантана значительно ниже (так как примесями к нему являются редкоземельные элементы), чем к никелю. Это обстоятельство позволяет снизить стоимость соединений группы LaNi_5 без значительного изменения их свойств путем замены лантана смесью редкоземельных элементов (мишметалл — Mm) до стоимости наиболее дешевого среди исследованных ИМС — TiFe [24].

В целях получения дешевых соединений класса AB_5 для широкого применения как аккумуляторов водорода в качестве замены элемента А исследованы восемь обычно встречающихся в естественном состоянии и получаемых промышленным способом различных смесей редкоземельных элементов: Ce , La , Pr и Nd . Изотермы сорбции и десорбции водорода образцами, полученными с использованием этих смесей соединений, предварительно активированных при 298 К и давлении водорода 6,8 МПа, свидетельствуют о том, что для всех образцов отношение $\text{H}/\text{Me} > 1$ и не зависит от соотношения редкоземельных элементов [28].

К экономичным материалам для аккумулялирования водорода относится группа соединений AB_n , где А — кальций или его сплав, В — никель или его сплав, а n находится в пределах 3,8—6,3 [29]. Термодинамические характеристики некоторых соединений этой группы, а также других соединений класса AB_5 приведены в табл. 2.

Важной характеристикой системы ИМС — H_2 является скорость образования и разложения гидрида.

Кинетика сорбции и десорбции водорода для ИМС класса AB_5 наиболее изучена для LaNi_5 и его замещенных соединений [32—41]. Теоретическое рассмотрение зависимости скоростей стадий процессов сорбции и десорбции от температуры и давления водорода и сравнение их с экспериментальными данными показывают, что процесс образования β -фазы гидрида из насыщенного твердого раствора подчиняется механизму Джонсона — Мела [37, 38]. Скорость процесса сорбции водорода LaNi_5 и его замещенными соединениями достигает максимального значения уже после 6—10 циклов сорбции—десорбции. Кинетические зависимости, полученные объемным методом при постоянных температуре и давлении, имеют сигноидальный вид и описываются уравнением Джонса — Мела [42] или Авраами [43]:

$$1 - x/x_\infty = (e^{-A'\tau})^\kappa, \quad (5)$$

где A' , κ — константы; τ — время; $x_\infty = x$ при $\tau = \infty$.

Скорость десорбции заметно растет в течение первых пяти циклов, что также связывают с ростом поверхности ИМС. В большинстве работ, в которых были проведены измерения размера частиц активированного соединения LaNi_5 , отмечается, что после пяти — восьми циклов размер частиц достигает минимального значения. Однако авторы получают достаточно различающиеся абсолютные значения размера. В работе [36] обнаружено, что ИМС $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ распадает-

Таблица 2. Свойства соединений класса AB_5

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе		Равновесное давление гидридообразования*, МПа	ΔH , кДж/моль H_2	Литература
	ат. Н/мол. ИМС	ат. Н/ат. Ме			
LaNi ₅	8,33	1,39	0,22	—30	[30]
LaNi ₄ Cr	4,0	0,67	0,09	—	[30]
LaNi ₄ Fe	3,0	0,50	0,11	—130	[25, 30]
LaNi ₄ Co	4,0	0,67	0,12	—	[30]
LaNi ₄ Cu	5,7	0,95	0,16	—143	[25, 30]
LaNi ₄ Ag	4,0	0,95	0,22	—	[30]
LaNi ₄ Pd	2,5	0,42	0,70	—	[30]
LaNi ₄ Al	6,0	1,0	0,0007 (320 K)	—53	[5, 20]
LaLi _{4,6} Al _{0,4}	—	—	0,016	—36	[22]
LaNi _{4,75} Al _{0,25}	5,7	0,95	0,045	—	[28]
LaNi _{4,9} Cu _{0,1}	6,1	1,02	0,15	—	[28]
LaNi _{4,9} Ti _{0,1}	6,1	1,02	0,16	—	[28]
LaNi _{4,6} In _{0,4}	5,0	0,83	0,0054	—40	[22]
LaNi _{4,6} Sn _{0,4}	5,7	0,95	0,0076	—38	[22]
LaNi _{4,6} Ga _{0,4}	—	—	0,03	—35	[22]
LaCo ₅	9,0	1,5	0,004	—19(—45)	[23, 30]
LaCo _{4,95} Mn _{0,05}	9,0	1,5	0,10	—	[30]
LaFe ₅	6,0	1,0	—	—80	[24, 30]
LaCr ₅	6,0	1,0	—	—105	[24, 30]
La _{0,45} Ce _{0,55} Ni ₅	9,0	1,5	7,0	—	[19]
La _{0,8} Nd _{0,2} Ni ₅	6,0	1,0	0,55	—	[30]
La _{0,8} Gd _{0,2} Ni ₅	5,0	0,83	0,9	—	[30]
La _{0,8} Y _{0,2} Ni ₅	5,0	0,83	1,0	—	[30]
La _{0,8} Er _{0,2} Ni ₅	6,0	1,0	1,2—1,6	—	[30]
MmNi ₅	6,0	1,0	0,42	—	[21]
Mm _{0,5} Ca _{0,5} Ni ₅	5,0	0,83	1,9 (320 K)	—32	[25]
Mm _{0,3} Ca _{0,7} Ni ₅	5,4	0,91	0,38	—	[25]
(La _{0,5} Ce _{0,5})Ni _{4,5} Co _{0,5}	6,0	1,0	1,52	—	[34]
MmNi _{4,5} Cr _{0,5}	6,3	1,05	1,4 (320 K)	—26	[25]
MmNi _{4,5} Mn _{0,5}	6,6	1,1	0,4 (320 K)	—18	[25]
(La _{0,5} Ce _{0,5})Co ₅	8,5	1,4	0,01	—	[19]
ZrNi ₅	4,0	0,67	—	40	[30]
ThNi ₅	4,0	0,67	—	13	[30]
ThCo ₅	4,0	0,67	—	—21	[30]
ThFe ₅	4,0	0,67	—	—50	[30]
CeCo ₅	7,5	1,25	0,1	—	[30]
PrCo ₅	6,0	1,0	0,08	—	[24]
CaNi ₅	6,0	1,0	1,5	—13	[30]

Продолжение табл. 2

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе		Равновесное давление гидридообразования*, МПа	ΔH , кДж/моль H_2	Литература
	ат. Н мол. ИМС	ат. Н ат. Ме			
$CaNi_{4,99}$	5,64	0,94	0,06	—	[19]
$CaNi_{5,56}$	5,38	0,82	0,07	—	[19]
$CaNi_{6,25}$	5,42	0,75	0,08	—	[19]
$Ca_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{4,55}$	4,28	0,77	0,15	—	[19]
$Ca_{0,82}Mg_{0,18}Ni_{4,55}$	3,92	0,71	0,32 (327 K)	—	[19]
$Ca_{0,7}Mg_{0,3}Ni_{4,55}$	3,20	0,58	0,26	—	[19]
$Ca_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{3,8}$	5,18	1,08	0,62	—	[19]
$Ca_{0,91}Mg_{0,09}Ni_5$	5,31	0,88	0,93	—	[19]
$Ca_{0,91}Mg_{0,09}Ni_{5,2}$	4,44	0,72	0,12	—	[19]
$CaNi_{4,4}Fe_{0,2}$	4,48	0,8	0,6 (373 K)	—	[19]
$CaNi_{4,1}Fe_{0,5}$	5,24	0,94	0,46	—	[19]
$CaNi_{4,4}Cr_{0,2}$	5,10	0,91	0,33	—	[19]
$CaNi_{4,7}Cu_{0,3}$	4,49	0,75	0,55 (373 K)	—	[19]
$CaNi_{4,0}Cu_{1,0}$	3,91	0,65	0,16	—	[19]
$CaNi_{3,0}Cu_{2,0}$	2,83 (336 K)	0,47	—	—	[19]
$CaNi_{2,0}Cu_{3,0}$	2,72	0,45	—	—	[19]
$CaNi_{1,0}Cu_{4,0}$	0,82	0,14	—	—	[19]

* При комнатной температуре, если нет других указаний.

ся сразу же (~ 2 цикла) на частицы постоянного среднего размера 20—25 мкм, для $LaNi_5$ этот процесс идет интенсивно первые ~ 5 циклов, а наименьший размер частиц составляет 10—15 мкм. В работе [5] получены более высокие значения размера частиц $LaNi_5$ после 5 циклов — 10—100 мкм. В [14] с использованием для гранулометрического анализа установки количественного анализа изображений «Классимат» средний размер оказался на один-два порядка меньше приведенных выше и составлял $\sim 0,33$ мкм для $LaNi_5$ после восьми циклов сорбции при температуре 185 K, при этом обнаружено влияние температуры гидрирования при активации ИМС на дисперсность активированного соединения. Так, при повышении температуры гидрирования до 293 K средний размер частиц возрос примерно в 2 раза. Наблюдаемое явление авторы объясняют возрастанием с понижением температуры гидрирования относительного увеличения объема кристаллической решетки и снижением предела упругости деформации материала ИМС.

Кинетические кривые десорбции для первых пяти циклов, как отмечается в [36], линейны в координатах уравнения

$$1 - (1 - x/x_\infty)^{1/3} = k_i/(\tau a_i), \quad (6)$$

где $a_i = \frac{d}{d\tau} \left(\frac{x}{x_\infty} \right)$.

Уравнение (6) выражает линейный закон скорости поверхностной реакции в сферических координатах симметрии. Константа (k_i/a_i) возрастает с числом циклов линейно для $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$, по сигноидальным кривым для LaNi_5 и $\text{LaNi}_{4,9}\text{Ti}_{0,1}$ и достигает постоянного значения после 29 циклов. Для случаев с уже постоянной константой кривые десорбции описываются уравнением

$$-\lg(1 - x/x_\infty) = k\tau, \quad (7)$$

из которого следует, что скорость десорбции пропорциональна количеству неразложившегося гидрида.

Интересна связь между константой скорости сорбции ($k_i = \tau_{0,9}^{-1}$, где $\tau_{0,9}$ — время, необходимое для достижения 90 % равновесной емкости гидрида) или десорбции (k_i/a_i) и размером частиц ИМС (R_i — размер частиц после i циклов), описываемая уравнением [37]

$$k_i/a_i = \bar{A} + c/R_i^3, \quad (8)$$

линейным в координатах $\lg(k_i/a_i) - \lg R_i$ с членом c/R_i , равным:

$$\frac{c}{R_i^3} = \frac{m_0}{(4/3)\pi R_i^3 \rho_0} = q_i, \quad (9)$$

где m_0 и ρ_0 — масса и удельная плотность образца ИМС.

Увеличение скорости сорбции и десорбции с числом циклов связано с ростом количества кристаллов q_i и площади поверхности образца S :

$$S = q_i s_i = 4\pi R_i^2 \frac{m_0}{(4/3)\pi R_i^3 \rho_0} = \frac{4\pi c}{R_i}, \quad (10)$$

где s_i — площадь поверхности отдельной частицы порошка ИМС (форма частиц принята сферической).

Зависимость скорости от размера частиц и их распределения по размерам обнаружена и теоретически обоснована и для изотопного обмена водорода с гидридом ИМС LaNi_5 [40].

При рассмотрении кинетики сорбции водорода соединением LaNi_5 помимо стадий, связанных с взаимодействием водорода с металлической поверхностью и переносом его в объем твердой фазы, необходимо учитывать процессы переноса тепла, выделяющегося в ходе быстрой экзотермической реакции. Теплопередача в слое сорбента может оказаться определяющей общую скорость процесса.

При изучении зависимости скорости гидрирования неактивированных образцов ИМС редкоземельных элементов (La, Ce, Sm, Er,

Nd, Sc) с *d*-металлами (Mn, Fe, Co, Ni, Ru) от их химического и фазового состава, а также предыстории соединения обнаружено, что наиболее медленно гидрируются однородные образцы с совершенной структурой, добавки Ru и Mn увеличивают скорость процесса [45].

Суда и Ухида предложили метод улучшения равновесных и кинетических характеристик отдельных ИМС в процессе сорбции — десорбции водорода путем их смещения [40] с более активными соединениями [46, 47]. В работе [48] изучено влияние смещения соединений LaNi_5 , MmNi_5 , Mm^*Ni_5 (где Mm^* — мишметалл, содержащий алюминий) и других на кинетику сорбции водорода.

Образцы готовились перемешиванием отдельных соединений, активацией смеси, так же как и отдельных ИМС. Значения константы скорости сорбции, полученные в изотермических условиях, например, для LaNi_5 составляют при исходном давлении водорода 2 МПа 45 ч^{-1} при 293 К и 120 ч^{-1} при 333 К. Они свидетельствуют о высокой скорости процесса. В то же время наблюдается увеличение скорости сорбции при смещении LaNi_5 с более активным ИМС $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Cr}_{0,8}\text{Mn}_{1,2}$ (константа скорости 350 ч^{-1} при 293 К). Таким образом, добавлением небольшого количества более активного соединения к менее активному можно эффективно влиять на кинетические характеристики менее активного ИМС.

На кинетику сорбции водорода ИМС LaNi_5 важное влияние оказывает явление сегрегации поверхности. На металлической поверхности происходит интенсивное разложение соединения LaNi_5 на металлический никель, который является катализатором диссоциации адсорбированных молекул водорода, и оксид лантана (La_2O_3). Причиной этого может служить взаимодействие поверхности металлического слоя с кислородом, содержащимся в газообразном водороде [49].

Поверхностная сегрегация является хорошо известным явлением в бинарных сплавах [50]. В обзорной работе [51] по влиянию примесей в газообразном водороде и состояния металлической поверхности на сорбционные характеристики ИМС предложена модель сегрегации поверхности LaNi_5 . На свежеприготовленном образце состав поверхности такой же, как и в объеме. Так как поверхностная энергия лантана ниже, чем у никеля, то поверхность ИМС обогащается лантаном до достижения термодинамического равновесия. Поверхностная энергия и дальше понижается при хемосорбции кислорода, который способствует эффекту сегрегации. Лантан диффундирует к поверхности, связывается с кислородом, присутствующим в качестве примеси в газообразном водороде, с образованием La_2O_3 или $\text{La}(\text{OH})_3$. На поверхности остается металлический никель. Кластеры атомов никеля группируются вместе с образованием частиц, содержащих около 6000 атомов. Диссоциативная хемосорбция и ассоциативная десорбция могут протекать на металлических частицах никеля или металлической поверхности LaNi_5 . Так как сегрегация и разложение поверхности продолжаются с каждым циклом, происходит

непрерывное образование свежих никелевых частиц и свежей суб-поверхности.

Влияние состава газовой среды и числа циклов сорбции — десорбции на сорбционную способность соединений класса AB_5 исследовано в основном на примере сплава $LaNi_5$. Установлено, что присутствие в водороде метана и азота не влияет значительно на скорость сорбции даже при их объемных концентрациях вплоть до 20 %. При объемном содержании в водороде 20 % CO_2 наблюдается пассивация сплава. Сильный пассивирующий эффект вызывает воздействие на $LaNi_5$ сероводорода. Однако возможна реактивация нагревом соединения до 700 К. Объемное содержание в водороде 0,5 % кислорода снижает емкость $LaNi_5$ на 50 % уже после 50 циклов [51]. Наиболее сильным действием обладает оксид углерода, который дезактивирует сплав даже при объемной концентрации менее 1 % [52].

Влияние примеси оксида углерода на сорбционные характеристики $LaNi_5$ и $LaNi_{4,7}Al_{0,3}$ показано в работе [53]. Отравление ИМС газовыми примесями в водороде может приводить не только к снижению скорости, но и к уменьшению сорбции.

Дегидратация сорбционных свойств ИМС, т. е. уменьшение скорости и количества поглощаемого водорода, за счет гидрогенолиза, сегрегации поверхности и ее отравления примесями в газообразном водороде, во многом определяет возможность использования конкретных соединений для очистки водорода от примесей или выделения его из газовых смесей.

Соединения класса АВ. Группа соединений класса АВ позволяет осуществить хранение водорода в форме металлгидрида по наиболее низкой цене. Эти материалы обычно имеют равновесное давление водорода в несколько атмосфер при температуре до 370 К [12].

Наиболее изученным из этой группы ИМС является $TiFe$. Межатомное электрон-электронное взаимодействие водорода наряду с низкой плотностью состояний на уровне Ферми и особенностями поверхности Ферми определяет сильное поглощение водорода этим соединением [54]. Для достижения приемлемой скорости реакции с водородом $TiFe$ требует предварительной активации путем его вакуумирования и обработки в атмосфере водорода. Сплав $TiFe$, приготовленный плавлением в атмосфере аргоноводородной смеси, сорбирует больше водорода, чем сплав, приготовленный в атмосфере чистого аргона. Введение водорода в атмосферу печи облегчает также процесс последующей активации сплава [55].

Для соединений класса АВ, так же как и для соединений AB_5 , наблюдается эффект сегрегации поверхности. После образования гидрида кристаллическая решетка $TiFe$ до некоторой степени разупорядочивается — в объеме материала образуются кластеры титана и железа. Необходимая для этого миграция атомов металлов происходит уже при температуре около 370 К под влиянием искажений решетки, вызванных растворением водорода (в отсутствие водорода при этой температуре перестройки нет) [12].

Измерения магнитной восприимчивости образцов активированного ИМС методом мессбауэровской спектроскопии, основанные на том, что соединение TiFe практически немагнитно, показали присутствие металлического железа на поверхности и отсутствие следов его оксидов [5]. По-видимому, атомы титана смещаются преимущественно к поверхности и связывают кислород, присутствующий в газобразном водороде. Металлическое железо, имеющее достаточно большой коэффициент accommodation, вероятно, играет роль катализатора диссоциации молекул водорода.

Более подробное исследование эффектов, происходящих при активации TiFe, с помощью методов дифракции электронов, рентгено- и нейтронографии, а также измерения магнитной восприимчивости подтвердили, что обработка образцов ИМС нагреванием в вакууме приводит к образованию TiFe₂ и упорядоченной оксидной фазы, основной частью поверхностного слоя которой является TiO₂. Однако обнаружены также и другие оксиды титана и железа. Сегрегация поверхности, увеличивающая скорость сорбции водорода, протекает быстрее при повышенной температуре [56].

Загрязнение металлической поверхности сильно влияет на кинетику взаимодействия TiFe с водородом. Такие примеси в водороде, как O₂, H₂O, H₂S, CO₂ и CO, могут не только сильно замедлить реакцию, но и остановить ее. В присутствии O₂ и H₂O способность TiFe поглощать водород постепенно падает по мере увеличения числа циклов сорбции — десорбции. Действие загрязнений, по существу, такое же, как и для LaNi₅, за исключением того, что образуется стабильный оксид титана (TiO_x), а железо в основном остается в металлическом состоянии. Кроме того, после дезактивации свойства TiFe уже не восстанавливаются. Причины этого не известны; возможно, что в присутствии кислорода металлическое железо не оказывает каталитического действия на реакцию диссоциации водорода или слой оксида титана непроницаем для молекулярного водорода. При отравлении оксидом углерода происходит его разложение, сопровождающееся окислением и (или) карбидизацией атомов титана на поверхности, а остающееся железо связывается с карбонильными радикалами. Глубина адсорбции CO составляет около одного монослоя, тогда как толщина адсорбированных кислорода или воды составляет десятки монослоев.

Скорость гидрирования TiFe зависит от распределения частиц по размерам, как это уже было отмечено для LaNi₅. В процессе гидрирования происходит изменение лимитирующей стадии от реакции на металлической поверхности к диффузии атомов водорода через образующуюся фазу гидрида. Точка перехода от одной лимитирующей стадии к другой определяется скоростью каждой из стадий реакции и размером частиц. На поздних стадиях реакции гидрирования кинетические кривые описываются уравнением Джонсона — Мела — Авраами (5) [57].

В отличие от соединений класса AB₅ кинетика взаимодействия

с водородом соединений класса АВ обычно много хуже и поэтому лишь отчасти определяется теплопередачей в слое ИМС [58]. В этой связи для ИМС этого класса должна существовать оптимальная температура проведения гидрирования, определяемая, с одной стороны, повышением скорости благодаря увеличению каталитического действия эффекта сегрегации и, с другой — уменьшением скорости вследствие роста давления гидридообразования и уменьшения движущей силы.

Для улучшения кинетических характеристик TiFe, повышения его устойчивости к воздействию примесей плодотворным оказался метод введения добавок. Например, исследование влияния на процесс сорбции водорода сплавами $TiFe_{0,85}Mn_{0,15}$ и $TiFe_{0,85}Ni_{0,15}$ присутствия в нем СО показало, что добавки марганца повышают устойчивость такого соединения к воздействию вредных примесей по сравнению с TiFe [48]. Кроме того, что марганец более или менее стоек к отравлению оксидом углерода, доступен и сравнительно дешев, он как добавка к TiFe представляет интерес еще и в том отношении, что облегчает его активацию [12].

Влияние этой, а также других добавок (Nb, Al, Cu, Ni, Zr, Mn) на сорбционно-десорбционные характеристики TiFe рассмотрено в работе [59]. ИМС получали методом плавки в атмосфере аргона, и образцы измельчали до частиц размером 1—2 мм. Сорбционные измерения осуществляли с использованием промышленного водорода, содержащего примеси O_2 , N_2 , H_2O , СО, CO_2 и др., при давлении 1—3,4 МПа. Началу сорбции предшествовал инкубационный период, существование которого связывают с наличием оксидной пленки на поверхности ИМС. В лабораторных, а также при модельных испытаниях с увеличенным количеством сплава (5,5 кг) было установлено, что наиболее активным, т. е. имеющим минимальный инкубационный период и максимальное количество сорбированного водорода, является сплав $TiFe_{0,97}Mn_{0,3}$. Емкость сорбента по водороду, определенная по массовому содержанию адсорбированного газа, постепенно падает от 18% в первом цикле до ~1,5% к 40-му циклу. Авторы предположили, что введение Mn в ИМС приводит к образованию локальных дефектов, дислокаций и включений, являющихся активными центрами для процесса сорбции. Благодаря Mn снижается скорость отравления сорбента примесями, содержащимися в водороде.

В сплавах титана и железа с добавкой ванадия содержание водорода в гидриде достигает максимального значения (~1,6 кг H_2/m^3 гидрида) в области 40—60% молярной концентрации титана. При поглощении водорода происходит изменение кубической кристаллической решетки с объемно-центрированной на гранецентрированную. Увеличение содержания ванадия и железа приводит к снижению температуры диссоциации гидрида [60].

Замена титана или железа в сплаве TiFe на Nb, Ta, V или Cu приводит к изменению температуры активации. Замещение в Ti—Fe, образованном матрицей из TiFe и Ti_2Fe , железа на Nb, Ta и V или

титана на Cu и Nb снижает температуру активации. Абсолютное значение температуры активации зависит от размера металлических частиц: для крупных она примерно на 200 К выше, чем для мелких [61].

Соединения титана с алюминием легче TiFe и могут быть получены с меньшими затратами. ИМС TiAl вначале быстро сорбируют водород в течение нескольких минут до гидрида состава $x \approx 2,6$, а для достижения максимального значения сорбции ($x \approx 3$) требуется длительный период от нескольких часов до нескольких суток [53].

Сплав с массовым содержанием 50 % Ti и 50 % Mo поглощает около четырех атомов водорода на молекулу ИМС, а гидрирование протекает примерно за 1 мин при 423—473 К. Однако этот сплав начинает поглощать водород только после термообработки при 1073 К. Добавлением к нему циркония до массового содержания 5 % удается получить сплав, сорбирующий водород при комнатной температуре и низком давлении (13—20 кПа) без предварительной активации, причем сорбционное равновесие при 373—473 К устанавливается примерно за 15 мин.

Интересный ряд доступных и дешевых гидридообразующих сплавов дают титан и марганец. Сплав с массовым содержанием 35—50 % Ti, полученный методом дуговой плавки, отличается большей хрупкостью, легко распадается на мелкие куски, которые не требуют дальнейшего измельчения до порошкообразного состояния. Массовое содержание водорода в гидридной фазе составляет примерно 2,5 % H (значение x соответствует 2,5) [62].

Скорость поглощения и выделения водорода бинарными сплавами Ti — Mn и более сложными сплавами на их основе с добавкой элементов Fe, Cr, Co, Mo, Cu или V превышает $5 \text{ м}^3 \text{ H}_2 / (\text{кг} \cdot \text{мин})$. Например, для гидрида TiMnH_{1,5} равновесие сорбции при 373—473 К устанавливается менее чем за 20 мин. По своим сорбционным характеристикам, а также устойчивости к отравляющему воздействию примесей в водороде сплавы на основе титана и марганца имеют существенные преимущества по сравнению со сплавами титана с железом [63].

В качестве водородопоглощающих материалов предлагают использовать сплавы титана или циркония с хромом, молярная концентрация которого составляет 60—70 % [64, 65], а также циркония никелем [66], стоимость исходных материалов для которого вдвое ниже, чем для LaNi₅.

Соединения класса AB₂ образуют гидриды с большим содержанием водорода, но высокой стабильностью, что ограничивает их применение.

Кристаллическая решетка этих соединений соответствует двум структурам — кубической (С 15) и гексагональной (С 14), которые являются фазами Лавеса и относятся к группе решеток, в которых все неструктурные положения представляют собой тетраэдры. В результате образования гидрида увеличивается размер элементарной ячейки без изменения структуры.

Таблица 3. Свойства соединений класса АВ₂

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе		Равновесное давление гидридообразования *, МПа	ΔH , кДж/моль H ₂	Литература
	ат. Н мол. ИМС	ат. Н ат. Ме			
ZrV ₂	5,3	1,8	<10 ⁻⁹ (323 K)	(-200**) -49,4	[67, 70]
Zr(V _{0,5} Fe _{0,5}) ₂	3,2	1,1	0,025 (323 K)	-48,1	[67]
Zr(V _{0,25} Fe _{0,75}) ₂	3,2	1,1	1,2·10 ⁻⁴ (323 K)	-32,2	[67]
Zr(V _{0,5} Co _{0,5}) ₂	3,7	1,2	2,3·10 ⁻⁴ (323 K)	-49,4	[67]
Zr(V _{0,25} Co _{0,75}) ₂	3,0	1,0	0,15 (323 K)	-34,3	[67]
ZrCr ₂	4,0	1,3	-10 ⁻³ (323 K)	(-46**) -33,9	[67, 70]
Zr(Cr _{0,5} Fe _{0,5}) ₂	3,4	1,1	0,01 (323K)	-49,4	[67]
Zr(Cr _{0,25} Fe _{0,75}) ₂	2,85	0,95	0,55 (323K)	-24,3	[67]
Zr(Cr _{0,5} Co _{0,5}) ₂	3,2	1,1	0,07 (323K)	-40,2	[67]
Zr(Cr _{0,25} Co _{0,75}) ₂	1,6	0,5	—	—	[67]
ZrMn ₂	3,6	1,2	-7·10 ⁻⁴ (323 K)	(-53,2**) -33,1	[67, 70]
Zr(Mn _{0,6} Fe _{0,4}) ₂	3,2	1,1	0,04 (323 K)	-33,1	[67]
Zr(Mn _{0,5} Fe _{0,5}) ₂	2,9	0,97	0,065 (323 K)	-30,1	[67]
Zr(Mn _{0,75} Co _{0,25}) ₂	3,4	1,1	0,0008 (323 K)	-44,4	[67]
Zr(Mn _{0,6} Co _{0,4}) ₂	3,1	1,0	0,005 (323 K)	-36,0	[67]
Zr(Mn _{0,5} Co _{0,5}) ₂	3,1	1,0	0,012 (323 K)	-34,7	[67]
ZrMn _{2,8}	2,0	0,53	0,02	77,0	[74]
ZrMn _{3,8}	2,0	0,42	0,06	82,5	[74]
Zr _{0,8} Ti _{0,2} Mn ₂	1,2	0,4	—	0,18	[74]
Zr _{0,6} Ti _{0,4} Mn ₂	1,1	0,37	—	0,8	[75]
Zr _{0,4} Ti _{0,6} Mn ₂	0,9	0,3	—	2,0	[75]
Zr _{0,8} Ti _{0,2} MnFe	2,0	0,67	>0,1	-11	[76]
Zr _{0,2} Ti _{0,8} MnCr	3,0	1,0	0,48	—	[77]
Zr _{0,8} Ce _{0,2} Mn ₂	2,0	0,67	0,03 (373 K)	-201	[78]
ZrFe ₃	0,16	0,05	>0,1	-28,5	[70]
ZrCo ₂	0,34	0,11	—	-29,3	[70]
ZrMo ₂	1,1	0,37	—	—	[68]
ZrAl ₂	0,5	0,17	—	—	[68]
TiCr ₂	4,1	1,4	0,1 (216 K)	—	[68]
TiCo ₂	<0,3	<0,1	—	—	[68]
LaNi ₂	4,5	1,5	—	—	[79]
La _{0,75} Mg _{0,25} Ni ₂	4,1	1,4	—	—	[79]
La _{0,4} Mg _{0,6} Ni ₂	2,0	0,67	—	—	[79]
LaAl ₂	0,5	0,16	—	—	[68]
LaMg ₂	4,0	1,3	—	—	[68]
LaRu ₂	4,5	1,5	—	—	[68]
LaRh ₂	4,9	1,6	0,07 (474 K)	Очень высокая	[67, 69]
CeMg ₂	5,0	1,67	—	-43,9	[67, 69]
CaAl ₂	2,0	0,67	—	—	[68]
CaMg ₂	4,5	1,5	—	—	[68]
CeFe ₂	4,0	1,3	—	—	[68]
CeCo ₂	1,8	0,6	—	—	[68]
CeNi ₂	1,8	0,6	—	—	[68]
CeRu ₂	5,2	1,73	—	—	[67]
SmMg ₂	3,0	1,0	—	—	[68]

* При комнатной температуре, если нет других указаний.

** Значения получены обработкой экспериментальных данных по равновесию сорбции [54].

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе		Равновесное давление гидридообразования *, МПа	$\frac{\Delta H, \text{кДж}}{\text{моль } H_2}$	Литература
	ат. Н мол. ИМС	ат. Н ат. Ме			
YMn ₂	3,4	1,1	—	—	[68]
YFe ₂	4,2	1,4	—	—	[68]
YCo ₂	4,2	1,4	0,005	—	[67, 68]
YNi ₂	1,0	0,3	—	—	[68]
YRu ₂	3,3	1,1	—	Очень низкая	[67, 68]
GdMn ₂	3,0	1,0	—	-87,4	[67, 68]
GdFe ₂	4,3	1,4	—	-29,3	[68, 69]
GdCo ₂	4,1	1,4	—	-52,2	[67, 69]
GdNi ₂	4,1	1,4	—	-89,4	[68, 69]
GdRu ₂	3,7	1,2	-0,07 (473 К)	-60,2	[67, 69]
GdRh ₂	3,7	1,2	-0,08 (373 К)	-49,3	[67, 69]

Уже в первых исследованиях фаз Лавеса было обнаружено, что соединения ряда RB_2 (где R — редкоземельный элемент, B = Mn, Fe, Co) являются метастабильными и при гидрировании разлагаются на гидрид редкоземельного элемента и новое ИМС, т. е. склонны к гидрогенолизу [11].

Однако среди ИМС AB_2 наибольший интерес вызывают устойчивые к гидрогенолизу соединения циркония, в разработку которых большой вклад внес Шальтьел и др. [67—71]. Одними из первых были исследованы фазы Лавеса циркония с V, Cr, Fe, Mn, Mo [72].

Основные термодинамические свойства соединений AB_2 приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что способность ИМС поглощать водород заметно снижается с увеличением заполнения $3d$ -уровня переходного элемента (B). Максимальное содержание водорода в гидриде ZrV_2 соответствует $x \approx 6$, в то время как для $ZrFe_2$ и $ZrCo_2$ $x \approx 0,2$. Сорбционную способность фаз Лавеса можно связать с концентрацией электронов в металле [73]. Зависимость на рис. 2 свидетельствует, что фазы с меньшей концентрацией электронов поглощают больше водорода, чем фазы с более высокой концентрацией электронов.

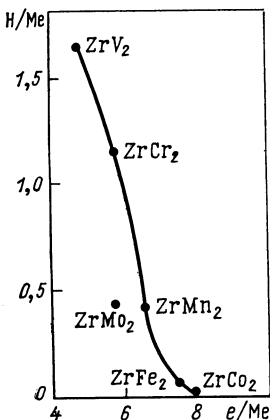


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости соединений ZrB_2 от числа валентных электронов, приходящихся на атом металла [73]

Система $ZrV_2 - H_2$ имеет очень низкое давление гидридообразования ($\sim 0,1-13,3$ Па) в интервале температур 293—473 К. Однако скорость сорбции водорода мала (при 473 К сорбционное равновесие устанавливается примерно за 30 мин [52]), а образующийся гидрид очень стабилен и разлагается лишь при высокой температуре.

Так же как и ZrV_2 , сплавы циркония с хромом и марганцем поглощают большее количество водорода, имеют низкое давление гидридообразования и не обнаруживают явления гистерезиса. Расхождение данных по теплоте гидридообразования ИМС циркония с ванадием,

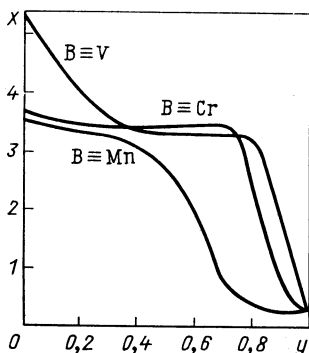


Рис. 3. Зависимость сорбционной емкости соединений $Zr(B_{1-y}Fe_y)_2$ от состава ($T \cong 298$ К, $P_{H_2} = 1,5$ МПа) [67]

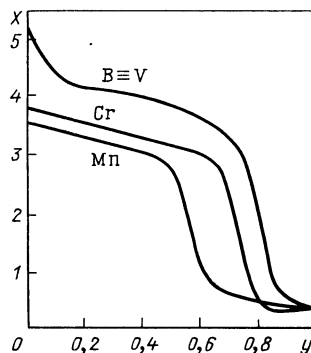


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости соединений $Zr(B_{1-y}Co_y)_2$ от состава ($T = 298$ К, $P_{H_2} = 1,5$ МПа) [67]

марганцем, хромом (см. табл. 3), полученных расчетным путем [70], и экспериментально найденных значений [67], вероятно, связано с сильной зависимостью ΔH от степени заполнения гидрида. Для указанных соединений теплота гидридообразования может уменьшаться в 5—7 раз с ростом степени заполнения [70].

Применение метода замещений, разработанного для соединений класса AB_5 , оказалось плодотворным и позволило получить большое количество псевдобинарных соединений AB_2 с широким спектром свойств. Многие из получаемых при замене части ванадия, хрома или марганца ИМС в их соединениях с цирконием, железом или кобальтом образуют подходящие для хранения водорода гидриды. Причем лишь в некоторых случаях требуется предварительная активация. При поглощении водорода происходит увеличение параметров решетки приблизительно на 10 %. В табл. 3 и на рис. 3—5 показана зависимость давления и теплоты гидридообразования и содержания водорода в гидриде от доли замещенного элемента. В изменении свойств соединений $Zr(B_{1-y}Fe_y)_2$ и $Zr(B_{1-y}Co_y)_2$ (где $B = V, Cr, Mn$) наблюдаются определенные закономерности [67]:

емкость по водороду уменьшается с увеличением y ;
 соединения, содержащие V, обнаруживают резкое снижение емкости по водороду в областях $0 \leq y \ll 0,5$ и $0,85 \leq y \ll 1,0$;
 соединения, содержащие Mn и Cr, не дают резкого снижения емкости вначале, как в предыдущем случае, но дают при $0,6 \leq y \leq \ll 1,0$;
 сравнение сорбционной емкости соединений, содержащих Mn и Cr, обнаруживает мало различий до $y \approx 0,6$.

Кроме того, как показано на рис. 6, сорбционная способность этих соединений существенно зависит от числа $3d$ -электронов, приходящихся на один атом $3d$ -элемента. Изменения свойств соединения

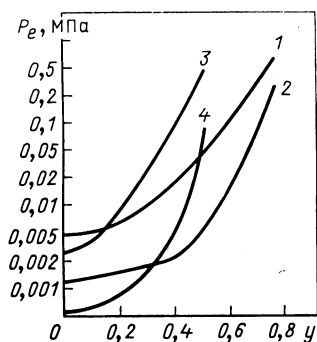


Рис. 5. Зависимость давления гидридообразования соединений $Zr(Cr_{1-y}Fe_y)_2$ (1, 2) и $Zr(Mn_{1-y}Co_y)_2$ (3, 4) от состава при температуре 323 К (2, 4) и 353 К (1, 3) [67]

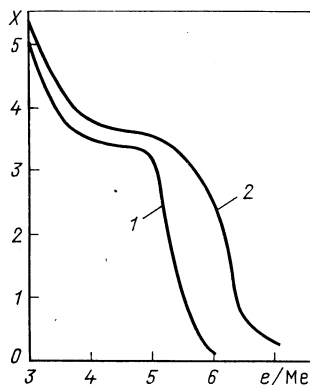


Рис. 6. Зависимость сорбционной емкости соединений $Zr(B_{1-y}Fe_y)_2$ (1) и $Zr(B_{1-y}Co_y)_2$ (2) от числа $3d$ -электронов, приходящихся на один атом $3d$ -элемента [71]

ZrV_2 удается добиться даже частичной заменой ванадия близким ему по свойствам хромом. ИМС $Zr(V_{1-y}Cr_y)_2$ при $0,01 < y < 0,9$ обладают хорошими геттерными свойствами, т. е. способны поглощать водород при низком давлении [80].

Из-за высокой стоимости и массы циркония рассмотрена возможность его замены, в частности, титаном. Для соединений $(Ti_{1-y}Zr_y)Mn_2$ и $(Ti_{1-y}Zr_y)Cr_2$ выявлены закономерности изменения свойств от степени замещения y (рис. 7) [75]:

емкость по водороду системы $(Ti_{1-y}Zr_y)Cr_2$ линейно возрастает от 3,3 при $y = 0$ до 4,5 ат. Н/мол. ИМС при $y = 1,0$;

для $(Ti_{1-y}Zr_y)Mn_2$ емкость по водороду увеличивается с 0,3 при $y = 0$ до 3,65 ат. Н/мол. ИМС при $y = 0,4$; в интервале $0,4 \leq y \leq \leq 1,0$ емкость соответствует примерно 4 ат. Н/мол. ИМС;

гидриды $(Ti_{1-y}Zr_y)Cr_2$ не отдают при десорбции весь водород, а гидриды $(Ti_{1-y}Zr_y)Mn_2$ отдают.

Рис. 7. Зависимость сорбционной емкости соединений:

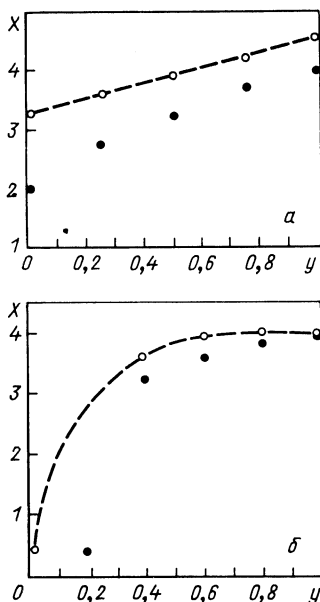
a — $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{Cr}_2)$ (○ — 7 МПа, 293 К; ● — 4 МПа, 80 К);
b — $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)_2\text{Mn}_2$ (○ — 4 МПа, 80 К; ● — 30 МПа, 80 К) от состава. Пунктирная линия получена расчетным путем на основании феноменологической модели [75]

Шальтьел и др. сделали попытку разработать феноменологическую модель, объясняющую связь между величинами сорбции и y в соединениях $\text{Zr}(\text{V}_{1-y}\text{V}'_y)_2$ [70] и $(\text{A}_{1-y}\text{A}'_y)\text{B}_2$ [71], которая достаточно удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Для соединений $(\text{A}_{1-y}\text{A}'_y)\text{B}_2$ было установлено, что сорбционная способность ИМС может зависеть как от ближайшего окружения атома гидридообразующего элемента в кристаллической решетке [например, для $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{Cr}_2$], так и от атомов окружения дальнейшего порядка [например, для $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{Mn}_2$]. Предполагают, что в различии свойств играет роль разное сродство к водороду хрома и марганца.

Интересные с практической точки зрения соединения могут быть получены одновременным замещением в ZrMn_2 как циркония, так и марганца. Гидриды ИМС $(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{MnFe}$ имеют давление диссоциации в области 0,1—0,2 МПа при комнатной температуре, плотность водорода в них в 1—1,4 раза выше, чем в жидком водороде, а изменения энтальпии и энтропии при гидридообразовании исключительно низки: 10—11 кДж/моль H_2 и 46—50 Дж/(К·моль H_2). Кинетические характеристики процессов сорбции и десорбции водорода достаточно высоки: сорбционное равновесие при 296 К устанавливается примерно за 1 мин, а десорбционное — за 5—7 мин при 303—313 К. Процесс десорбции водорода в области α — β -перехода подчиняется закону первого порядка с энергией активации 34—38 кДж/моль H_2 и константой скорости $2,8 \cdot 10^{-3}$ и $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 303 и 313 К для $(\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})\text{MnFe}$ и $4,4 \cdot 10^{-3}$ и $9,3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 296 и 313 К для $(\text{Ti}_{0,3}\text{Zr}_{0,7})\text{MnFe}$ [76].

Таковыми же высокими кинетическими характеристиками в процессе сорбции водорода обладает и другое соединение $(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}) \cdot (\text{Mn}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2$. Константа скорости сорбции при давлении 2 МПа и температурах 293 и 393 К равна $97 \cdot 10^{-3}$ и $140 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Эти значения много выше, чем для LaNi_5 при тех же условиях [48].

Интерметаллические соединения титана изучены значительно меньше по сравнению с соединениями циркония. Среди сплавов титана с хромом существует лишь одно ИМС, которое имеет две температурно-зависимые аллотропии. При комнатной температуре пределы



однородности ИМС имеют составы $\text{TiCr}_{1,71}$ — $\text{TiCr}_{1,92}$. ИМС титана с хромом, так же как и ZrV_2 , не проявляют эффекта гистерезиса, а, кроме того, его гидриды очень нестабильны: при повышенной температуре они разлагаются на TiH_2 и металлический хром.

Введение третьего компонента дает возможность не только стабилизировать гидрид соединения TiCr_2 , но и изменять его свойства. Так, давление гидридообразования для $\text{Ti}(\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y)_2$ при 253 К составляет 1,5; 0,6 и 0,2 МПа при y , равном 0,5; 0,7 и 0,8 соответственно [14].

Другую группу сплавов, которые можно отнести к классу AB_2 , составляют нестехиометрические соединения AB_{2+y} и A_{1+y}B_2 .

Среди сплавов титана с марганцем в области составов с атомным содержанием титана от 33,3 до 66,7 % наилучшими сорбционными характеристиками обладает $\text{TiMn}_{1,5}$, который сорбирует водород при комнатной температуре без какой-либо предварительной активации, а максимальное содержание водорода в гидриде соответствует $x = 2,5$ (или $0,22 \text{ м}^3 \text{ H}_2/\text{кг}$ ИМС) [81]. Изменение энтальпии и энтропии при образовании гидрида составляет 23 кДж/моль H_2 и 98 Дж/(К·моль H_2) [82]. Разрушение монолитных образцов $\text{TiMn}_{1,5}$ до мелкодисперсного порошка, так же как и многих других ИМС, завершается в основном в течение первых пяти циклов гидрирования: после первого цикла средний размер частиц составлял около 6 мкм, а после тысячи циклов 0,3 мкм [83]. Порошкообразный $\text{TiMn}_{1,5}$ обладает пирофорными свойствами, но предварительный контакт обезгаженного образца с инертным газом, а затем с воздухом не приводит к самовозгоранию.

Скорость гидрирования $\text{TiMn}_{1,5}$ несколько ниже, чем для LaNi_5 . Константа скорости составляет $4,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 293 К и $14 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 33 К и давлении водорода 2 МПа [48].

Эффективным средством влияния на физико-химические свойства соединений AB_2 оказалось введение избыточного количества элемента В. При введении в ИМС ZrMn_2 , имеющего кристаллическую решетку гексагонального типа (С 14), марганца или других элементов сверхстехиометрического соотношения решетка претерпевает незначительные изменения, а сорбционные свойства могут изменяться в широких пределах. Отсутствие значительных изменений кристаллической решетки при введении избыточного марганца иногда объясняют тем, что марганец частично замещает цирконий в решетке. Например, $\text{ZrMn}_{3,8}$ можно рассматривать как $\text{Zr}_{0,63}\text{Mn}_{0,37} \text{Mn}_2$. При этом замещение атомов циркония в кристаллической решетке более мелкими атомами марганца должно приводить к снижению параметров решетки, что и подтверждается экспериментально. Кроме того, с увеличением доли нестехиометрического марганца стабильность гидридов снижается, давление гидридообразования растет (для $\text{ZrMn}_{3,8}$ оно в 60 раз выше, чем для ZrMn_2), а сорбционная способность падает (поскольку независимо от количества марганца максимальное число атомов водорода на молекулу гидрида равно 3,6).

Кинетические характеристики соединений $ZrMn_{2+y}$ ($0 \leq y \leq 1,8$) также достаточно высоки. Для $ZrMn_{3,8}$ сорбция и десорбция водорода при 353 К завершаются примерно за 1 мин. На поверхности соединений, так же как и для других циркониевых ИМС класса AB_2 , имеет место сегрегация с образованием слоя оксида циркония (толщиной около $75 \cdot 10^{-10}$ м) [74].

К перспективным с точки зрения хранения водорода относятся сплавы $ZrMn_2Fe_y$ [72] и $ZrMn_{2+z}Fe_y$ ($z = 0,2$ и $0,4$ при $y = 0,8$ и $y = 0,2$ при $z = 0,6$) [84], имеющие низкую стоимость, высокое давление гидридообразования и низкую энергоёмкость процессов сорбции-десорбции водорода (табл. 4).

Таблица 4. Свойства нестехиометрических сплавов класса AB_2

Соединение	x , ат. Н мол. ИМС	ΔH_q^* , кДж моль H_2	$\Delta H_{рст}^*$, кДж моль H_2	Равновесное давление гидридообра- зования, МПа**	Литература
$ZrMn_{2,8}$	2,6	-33	-25,7	0,75 (373 К)	[85, 86]
$ZrMn_2Fe_{0,8}$	2,8	-26	-20,2	0,75 (303 К)	[85, 86]
$ZrMn_{1,1}Fe_{1,2}$	2,8	—	-9,6	1 (303 К)	[85, 87]
$ZrMn_{1,2}Fe_{1,1}$	2,7	—	-22,1		
			-8,2	0,9 (313 К)	[85, 87]
			-22,7		
$Zr_{0,8}Ti_{0,2}MnFe$	2,8	-30,2	-26,1	0,75 (303 К)	[85, 86]
$ZrCrFe_{1,6}$	2,7	—	-26,5	0,3 (303 К)	[85]

* ΔH_q и $\Delta H_{рст}$ определены калориметрическими измерениями и по уравнению (3) при $x \approx 1,6$.

** Температура указана в скобках.

Образцы сплавов $ZrMn_2Fe_y$, приготовленные методом плавки, легко реагируют с водородом, образуя гидриды с массовым содержанием водорода 0,7—1,2 %. Давление гидридообразования быстро растет с увеличением y , и при $y = 0,8$ оно примерно в 100 раз, а при $y = 1,2$ в 1000 раз выше, чем для $ZrMn_2$. В более поздних исследованиях наблюдается заметное расхождение с предыдущими работами в значениях давления гидридообразования, особенно при температуре, близкой к комнатной. Последние данные лучше согласуются с результатами калориметрических измерений теплоты гидридообразования и более точны, поскольку в них учтена погрешность, связанная с влиянием теплоты сорбции на температуру образца [85].

Для сплавов $ZrMn_2Fe_y$ наблюдали экспериментально высокие скорости процессов сорбции и десорбции. Оба процесса при 296 К протекают менее чем за 1 мин. Как при 296 К, так и при 473 К около 40 % водорода сорбируется в первые 1—2 с, в то время как 90 % —

в течение 50 с. При 296 К 50 % водорода десорбируется за 20 с, а 80 % — за 2 мин. При 473 К около 50 % водорода десорбируется за 3—4 с, а 90 % — за 80 с. Таким образом, скорость процессов сорбции и десорбции для систем $ZrMn_2Fe_y - H_2$ выше, чем для $LaNi_5$. В этих сплавах также наблюдается тонкий оксидный слой, как и в $ZrMn_{2+z}$, но опыты с многочисленными циклами сорбции — десорбции показали незначительную деградацию сорбционных свойств [72].

Исследования соединений $ZrMn_{2+z}Fe_y$ подтвердили, что превышение (по отношению к стехиометрии) содержания железа в $ZrMn_2$ приводит к более значительному повышению давления гидридообразования по сравнению с марганцем.

В ИМС $ZrCr_2$ частичное замещение циркония титаном и хрома железом (исследованы соединения $Zr_{1-y}Ti_yCr_{0,6}Fe_{0,4}$ с $y = 0; 0,2$ и $0,3$) приводит к резкому увеличению давления гидридообразования (в 500—1000 раз) и скорости сорбции (поглощение водорода на 90 % протекает за 0,5—2 мин) [88].

Образцы многокомпонентных систем со сверхстехиометрическим содержанием элемента А, а именно $Ti_{1+z}Cr_{2-y}Mn_y$ ($0,1 \leq z \leq 0,3$ и $0 \leq y \leq 1$), активированные в вакууме при 520 К, а затем при той же температуре в водороде для удаления оксидной пленки, легко взаимодействуют с водородом, образуя гидриды с равновесным давлением около 4 МПа при 253 К. С увеличением z начальная скорость сорбции возрастает, но при этом снижается способность образимо поглощать водород [89, 90].

Свойства металлической поверхности соединений AB_2 подробно изучены в [91, 92]. При анализе поверхности ИМС $ZrMn_2$, которые подвергались воздействию атмосферного воздуха, были найдены полностью окисленные цирконий и марганец в отношении Zr/Mn , равном 1 : 4,6. Образцы, находившиеся в ультравысоком вакууме, полностью свободны от кислорода и углерода, а отношение Zr/Mn на их поверхности равно 1 : 1,8 и близко к отношению в объеме. Под воздействием кислорода воздуха марганец окисляется быстрее циркония, и поэтому отношение содержаний этих металлов на поверхности в окисленной форме увеличивается [87].

В качестве основной движущей силы сегрегации поверхности ИМС обычно рассматривают различие поверхностных энергий компонентов, а в присутствии кислорода — еще и различие энтальпий образования их оксидов. Поверхностная энергия для марганца, циркония и титана равна 1600, 1950 и 2050 мДж/м² соответственно, и, следовательно, марганец сегрегирует в первую очередь, что находится в соответствии с экспериментальными результатами. Изменение энтальпии при окислении этих металлов составляет 110 кДж/моль для ZrO_2 , 950 кДж/моль для TiO_2 и от 400 (для MnO) до 1400 кДж/моль для Mn_3O_4 . Учитывая, что металлические образования циркония и титана на поверхности являются очень активными по отношению к водороду, вероятно, образуют гидриды и способствуют проникновению атомарного водорода с поверхности в объем

кристаллов, легкость взаимодействия $ZrMn_2$ и $TiMn_2$ с водородом можно объяснить сегрегацией их поверхности.

Для соединения $ZrCr_2$ было обнаружено, что цирконий сегрегирует к поверхности и в присутствии атмосферного воздуха окисляется, а хром остается в металлическом состоянии.

На поверхности цирконий в окисленном состоянии может присутствовать в количестве, в 2 раза большем, чем в металлическом, а отношение содержаний хрома и циркония может составлять $\sim 0,8$ в отличие от стехиометрического соотношения в объеме образца, равного двум [92, 93].

Сравнение свойств гидридов, сплавов и ИМС различных классов. Рассмотренными классами соединений не ограничивается разнообразие ИМС. Структуры многих ИМС, например AB_3 , AB_2 и A_2B_7 , очень близки [94]. Все эти соединения могут быть выведены из структуры AB_5 . По мере снижения стабильности гидридов классы ИМС можно расположить в следующей последовательности: AB_2 , AB_3 , A_2B_7 , AB_5 . Связано это с тем, что содержание структуры AB_5 в них увеличивается. Перечень свойств некоторых гидридов соединений AB_3 и A_2B_7 приведен в табл. 5.

Таблица 5. Свойства гидридов соединений AB_3 и A_2B_7 [12]

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе		Равновесное давление гидридообразования*, кПа
	ат. Н/мол. ИМС	ат. Н/ат. Ме	
YNi_3	1,2	0,3	0,025
$GdCo_3$	4,3	1,08	0,1 (448 K)
$TbCo_3$	4,3	1,08	0,154 (373 K)
$DyCo_3$	4,3	1,08	—
$HoCo_3$	4,0	1,0	—
$ErCo_3$	4,0	1,0	—
$TbFe_3$	3,2	0,8	0,1 (458 K)
$DyFe_3$	3,6	0,9	0,1 (453 K)
$HoFe_3$	3,2	0,8	0,1 (423 K)
$ErFe_3$	2,8	0,7	0,1 (413 K)
YFe_3	4,8	1,2	10^{-6}
Th_2Fe_7	6	0,67	0,035
$LaNi_3$	4,0	1,25	—
Ce_2Co_7	6	0,67	0,05
$CeNi_3$	4	0,75	0,009
Y_2Co_7	4,5	0,5	0,25
$PrCo_3$	5	1,25	0,01
$ErCo_3$	5,2	1,4	0,01

* При комнатной температуре, если нет других указаний.

Ряд материалов, которые можно определить как соединения A_2B , обнаруживают хорошую сорбцию водорода. К ним относятся Zr_2Cu , Hf_2Cu , Ti_2Cu и др. Они принадлежат к группе ИМС, которые разла-

гаются под действием водорода, образуя гидриды более реакционно-способного металлического компонента.

Отдельную группу гидридообразующих сплавов составляют сплавы магния. Магний способен поглощать в 2 раза больше водорода, чем LaNi_5 или TiFe . Массовое содержание водорода в гидридной фазе составляет 7,6 %, а давление гидридообразования при 573 К равно 0,1 МПа. Эти свойства магния наряду с дешевизной делают очень привлекательным использование его для хранения водорода. Однако магний имеет и недостатки: скорость гидрирования низка, а образовавшийся гидрид слишком стабилен. Медленное взаимодействие магния с водородом обусловлено ростом защитного оксидного слоя на поверхности металла. В целях улучшения кинетики гидрирования к магнию добавляют медь или никель — либо сплавлением, либо как катализатор [42].

Интересны два соединения на основе магния: Mg_2Ni и Mg_2Cu . Mg_2NiH_4 образуется даже при комнатной температуре, а при 473 К и давлении 1,4 МПа реакция протекает достаточно быстро [14]. Гидрид Mg_2NiH_4 может храниться долгое время (годы). Само соединение Mg_2Ni как поглотитель водорода не представляет интереса, но оно может выступать катализатором взаимодействия металлического магния с водородом.

Скорость гидрирования Mg_2Ni изучена весовым методом в диапазоне изменения давления 10^{-6} — 5,0 МПа и температуры 480—620 К [95]. Это соединение при 510 К претерпевает структурный фазовый α — β -переход. При 580 К и давлении 1,0 МПа гидрирование до состава $\text{Mg}_2\text{NiH}_{3,6}$ протекает приблизительно за 3 мин, а при 480 К и том же давлении — за 1 мин. Десорбция водорода из Mg_2NiH_4 до состава $\text{Mg}_2\text{NiH}_{0,4}$ при давлении 10^{-5} МПа происходит за 22 мин при 480 К и за 2 мин при 580 К.

Замещение в Mg_2Ni части никеля другим металлом (например, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zr) приводит к изменению его свойств. Так, введение меди приводит к понижению температуры диссоциации гидрида, а введение кобальта — к повышению. Структура ИМС после гидрирования изменяется в зависимости от температуры и количества поглощенного водорода, но после дегидрирования восстанавливается первоначальная гексагональная структура типа Mg_2Ni [96].

Гидрид ИМС Mg_2Cu характеризуется легкостью процесса гидрогенолиза, в результате которого образуются гидриды магния (MgH_2) и другого соединения — MgCu_2 .

Обобщение литературных данных по синтезу и свойствам гидридов магния и его бинарных сплавов с Cu, Ni, Al, Co, Ti, Ca, La, Ce проведено в [97]. В ряде случаев гидрирование этих сплавов может сопровождаться гидрогенолизом. Механизм взаимодействия водорода с магнием и его сплавами подробно изучен [12, 97].

Улучшение сорбционных свойств соединений магния, получаемых методом дуговой плавки, может быть достигнуто заменой атмосферы аргона атмосферой водорода [55]. Для улучшения кинетических ха-

рактических процесса сорбции водорода магниевыми сплавами плодотворным оказался метод смешения, уже использованный ранее для соединений класса АВ. Двухкомпонентные поглотители, приготовленные смешением магния с металлом или ИМС, образующим менее стабильные гидриды (наиболее предпочтительны ИМС, гидриды которых диссоциируют при 290 К при давлении более 0,1 МПа, а также металлы: Ti, Pd, V) в соотношении 8 : 2 с последующим прессованием, обезгаживанием смеси и обработкой водородом (при 6 МПа и 620 К), сорбируют значительно больше водорода, чем отдельные компоненты в тех же условиях, а десорбция водорода протекает с удовлетворительной кинетикой в широком диапазоне температуры [98].

Сравнительно новыми материалами для хранения водорода являются аморфные металлические гидриды или металлические стекла. За некоторым исключением, аморфные фазы ИМС поглощают значительно большее количество водорода, чем кристаллические. Это обстоятельство свидетельствует о большом значении не только электронного, но и кристаллического строения при сорбции водорода интерметаллическими соединениями. По-видимому, максимальная сорбционная емкость определяется электронной структурой. В аморфных и кристаллических фазах соответствующих ИМС электронные структуры близки. Однако кристаллическая структура не всегда допускает достижение поглощения термодинамически максимально возможного количества водорода.

Аморфные соединения могут быть насыщены водородом электролитически или из газовой фазы. При электролитическом насыщении возможно локальное образование гидридной фазы наряду с негидридными зонами. При гидрировании из газовой фазы достигается равномерность образования гидрида.

Способность аморфных гидридов сохранять свою структуру или переходить в кристаллическую фазу в процессах гидрирования существенно зависит от температуры, давления и числа циклов сорбции — десорбции водорода. Аморфные соединения могут гидрироваться без кристаллизации, когда атомы водорода внедряются при низкой температуре (ниже 373 К) и при высоком давлении водорода 1,0—3,0 МПа. Однако гидриды аморфных соединений разлагаются и (или) переходят в кристаллическое состояние в случае гидрирования при высокой температуре и низком давлении.

Так как локальное расположение атомов водорода, сорбированных в аморфных соединениях, практически аналогично расположению в соответствующих кристаллических соединениях, то и в гидридах аморфных ИМС должны наблюдаться двухфазные области α — β -перехода.

Достигнутый прогресс в исследованиях структуры и свойств аморфных металлических гидридов, включая сегрегацию поверхности, статику и динамику расположенных в решетке атомов водорода, электронную плотность состояний и т. д., рассмотрен в [99].

Сравнение свойств гидридов ИМС, а также сплавов различных классов в общем виде проведено в [12]. В сокращенном виде это сравнение с некоторыми уточнениями приведено в табл. 6. Из данных табл. 6 можно заключить, что ни один из классов ИМС не соответствует полностью предъявляемым требованиям. Однако использование замещенных соединений, а также метода смешения различных ИМС позволяет устранить некоторые недостатки.

2. ПРАКТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Достаточно подробно такие области применения гидридов ИМС, как источников водорода для автомобильных двигателей для выравнивания суточной нагрузки электростанций, в аккумуляторных батареях, для создания тепловых насосов и гидридных компрессоров рассмотрены в работах [10, 14, 100].

Несмотря на многочисленные исследования ИМС как аккумуляторов водорода, сообщений об их практическом использовании немного. Одним из первых таких применений явилось создание резервуаров с ИМС для хранения водорода. В настоящее время такие резервуары, заполненные TiFe и позволяющие получать водород с объемной концентрацией 99,9999 % после зарядки их водородом чистотой 99,9 %, производятся промышленным способом и продаются в США и ФРГ [14, 101]. При практическом использовании ИМС возникают трудности, связанные с тем, что [102, 103]:

материалы-поглотители сравнительно быстро теряют свои сорбционные свойства с увеличением числа циклов сорбции — десорбции водорода;

при гидрировании монолитные образцы ИМС разрушаются с образованием мелкодисперсных порошков;

при гидрировании ИМС в виде плотных слоев порошка происходит деформация и разрушение стенок контейнеров;

из-за низкой теплопроводности порошка ИМС уменьшается тепловой поток в слое материала-поглотителя, снижается скорость процесса сорбции и достигаемая емкость на единицу массы гидрида.

Именно этим вопросам уделяется основное внимание при рассмотрении в настоящем обзоре путей применения ИМС для выделения, очистки, хранения водорода и разделения его изотопов.

Гранулирование гидридообразующих сплавов и ИМС. Хорошо известное свойство ИМС увеличивать объем кристаллической решетки (до 25 %) при образовании гидридов является одной из причин деформации и разрушения контейнеров и конструкций с ИМС. Кроме того, образование мелкодисперсных порошков при разрушении монолитных образцов ИМС затрудняет их практическое использование вследствие уноса частиц из аппаратуры и большого гидравлического сопротивления слоя порошка. Поэтому актуальной задачей является создание на основе ИМС сорбентов водорода, гранулы которых обладают определенной геометрией, высокой механической

Таблица 6. Сравнение свойств гидридов ИМС

Класс ИМС	Количество сорбированного водорода			Плотность энергии, МДж/кг	Скорость сорбции	Стабильность гидрида *
	$\frac{\text{ат. H}}{\text{ат. Me}}$	Уассовое содержание, %	$\frac{\text{кг H}_2}{\text{м}^3} \cdot 10^3$			
AB ₅ (например, LaNi ₅ , LaCo ₅ , CeCo ₅ , MnNi ₅)	0,5—1,5	0,6—1,9	90	~ 1,0	Сорбция быстрая (порядка нескольких секунд), контролируется теплопереносом. Активация не требуется	Относительно стабильны, $\Delta H \approx -29 \pm 12$ кДж/моль H ₂ . Стабильность изменяется при замещении. $P_e \sim 0,2$ МПа (295 К) для LaNi ₅ . P_e для замещенных соединений может быть повышено приблизительно в 70 и понижено в 300 раз
AB [например, TiFe, ZrNi, TiAl, Ti(Fe _{1-y} Mn _y)]	~ 1	Максимально 1,8	95	~ 1,3	Скорость умеренная. Частично может контролироваться теплопереносом. Необходима активация	Стабильность изменяется. $\Delta H \approx -29$ кДж/моль для ИМС, основанных на TiFe, до $\Delta H \approx -89$ кДж/моль H ₂ для других ИМС. $P_e \approx 0,4 \div 0,5$ МПа (295 К)

Продолжение табл. 6

Класс ИМС	Количество сорбированного водорода			Плотность энергии, МДж/кг	Скорость сорбции	Стабильность гидрида *
	ат. Н ат. Ме	Массовое содержание, %	кг Н ₂ м ³ · 10 ³			
АВ ₂ (например, ZrV ₂ , ZrCr ₂ , ZrMn ₂)	0,3—2,0	0,3—2,0	—	1,0— —1,4	Сорбция быстрая, но в большинстве случаев необходима активация	Обычно довольно стабильны. $\Delta H \approx$ ≈ -50 кДж/моль Н ₂ для бинарных ИМС. Стабильность замещен- ных ИМС может быть снижена. P_e для заме- щенных ИМС может быть изменено почти в 10 ³ раз по сравнению с бинарными
Соединения магния (Mg, Mg ₂ Ni, Mg ₂ Cu)	1,3—2,0	3,5—6,7	~90	От 2,7 для Mg ₂ NiH ₄ до 5,9 для MgH ₂	Сорбция медленная. Активация необходи- ма и затруднена	Очень стабильны. $\Delta H \approx -75$ кДж/моль Н ₂ ; $P_e \approx 0,1$ МПа (573 К)

Продолжение табл. 6

Деградация при циклировании	Гистерезис	Устойчивость к отравлению	Стоимость исходных материалов ИМС
Может деградировать после 300—400 циклов из-за образования стабильного гидрида (LaNi ₅)	Умеренный при низкой температуре	Хорошая устойчивость к O ₂ , H ₂ O, CH ₄ , N ₂ ; чувствительны к CO, CO ₂ , H ₂ S, SO ₂ . Возможна реактивация (но не после H ₂ S и SO ₂)	Довольно дороги из-за высокой стоимости La и Ni. LaNi ₅ — 16,3 долл/кг (в будущем ~ 9 долл/кг). MnNi ₅ — 6 долл/кг
TiFe деградирует быстро и полностью, ИМС системы TiMn медленнее и теряют до 30% емкости после 104 циклов. Замещенные ИМС устойчивее, чем LaNi ₅	Выраженный для TiFe, который изменяется при замещении	У TiFe низкая устойчивость, особенно к CO (реактивация невозможна). Может быть повышена при замещении	Наиболее дешев TiFe: ~ 3,1 долл/кг
До сих пор деградация не наблюдалась, но опытов с большим числом циклов нет	Незначительный в бланарных и умеренный в замещенных ИМС	Обычно более устойчивы, чем AB ₅ и AB	Довольно дороги из-за высокой стоимости Zr
Скорость десорбции снижается при циклировании	—	Очень чувствительны	Сравнительно дешевы из-за высокого содержания Mg (Mg ~ ~ 2,9 долл/кг)

* P_e — давление водорода над гидридом в области α — β-перехода.

прочностью и устойчивостью к разрушению при многократном гидрировании. В некоторых случаях применение таких сорбентов является более выгодным, чем чистых ИМС. Например, низкий коэффициент теплопроводности слоя порошкообразного ИМС является причиной, ограничивающей применение метода удаления водорода из относительно разбавленных потоков с помощью металлгидридов, гидрируемых и дегидрируемых в адиабатических условиях в циклах с переменным давлением [104]. Основной особенностью такого процесса является необходимость точного определения состава сорбента, состоящего из ИМС и инертного балласта. Соотношение металл/балласт подбирается для достижения адиабатических условий в зависимости от количества водорода, выделяемого из потока, его парциального давления, температуры и скорости газа. Процесс основан на применении вместо чистого ИМС гранулированного на его основе материала.

Существует целый ряд требований, которым должны удовлетворять гранулированные сорбенты на основе ИМС:

иметь высокую механическую прочность и устойчивость в многократных циклах сорбции — десорбции;

иметь сорбционные характеристики (емкость и скорость сорбции), максимально близкие к порошкообразному ИМС;

иметь высокую термостойкость;

материалы, входящие в состав сорбента, должны быть устойчивы к воздействию водорода при температуре его десорбции из гидрида;

иметь стоимость, незначительно отличающуюся от стоимости используемого ИМС;

способ изготовления гранул должен быть достаточно прост и технологичен.

Большое распространение получил способ получения гранулированных сорбентов путем формирования порошка ИМС с полимерными материалами. В качестве связующей добавки предлагается использовать целый ряд полимерных материалов [105]. К ним относятся полиолефин, поливинилкарбазол, поливинилацетат, полиэстер, полигалогеноводородный углерод, полиамид, полиимид, полисульфон, полиэтилен, целлюлоза-эстер, силикон, полифенилсульфид, полиэтилен, полипропилен, полибутилен, их сополимеры с этилакрилатом и винилацетатом и смеси, а также многие другие. Однако о сорбентах, полученных с использованием большинства из перечисленных полимерных материалов, в литературе не сообщалось.

Одним из первых в качестве связующего нашел применение политетрафторэтилен. Согласно одному из способов сорбент готовят смешением частично или полностью гидрированного порошка ИМС с водной суспензией политетрафторэтилена, массовое содержание которого в смеси составляет от 2 до 25 %. Смесь сушат и прессуют под давлением до 200 МПа. Однако полученный сорбент имеет низкую пористость (~4 %), и вследствие этого скорость сорбции им водорода оказывается ниже, чем у порошкообразного ИМС [106].

Этот недостаток был устранен путем спекания порошка ИМС и полимерного материала при 470—570 К. В результате получается сорбент с крупными порами и общей пористостью до 60 % [107]. Сорбенты, приготовленные аналогичным образом на основе Pd и LaNi_5 , оказались достаточно эффективными при разделении изотопных смесей водорода [108].

Однако с присутствием политетрафторэтилена связаны отрицательные свойства подобных сорбентов. Многие из интерметаллических соединений при высокой температуре (например, температуре десорбции водорода) способны вступать во взаимодействие с атомами фтора в политетрафторэтилене [109], причем этот процесс часто протекает очень бурно и ведет не только к ухудшению сорбционных свойств ИМС, но и к разрушению сорбентов. Кроме того, политетрафторэтилен относится к одним из наиболее деструктурирующих под действием радиоактивных излучений полимеров [110]. Поэтому такие сорбенты непригодны для использования при разделении изотопных смесей водорода, содержащих радиоактивный изотоп — тритий. А использование гидридов ИМС в противоточных разделительных установках при решении задач защиты окружающей среды от трития может быть достаточно эффективно [108, 111, 112].

Поэтому наибольший интерес представляют сорбенты на основе других связующих добавок.

Такие полимерные материалы, как полиимиды и силиконовые резины, обладают достаточно высокой термо- и радиационной устойчивостью [113, 114]. В [113] приведено сравнение сорбентов, приготовленных на основе LaNi_5 с добавкой силиконовой резины и тефлон-полиэтиленовой композиции. Оказалось, что пористость гранул с силиконовой резиной невысока и это замедляет скорость сорбции водорода из смеси с гелием по сравнению с чистым водородом. Пористость гранул композиций полимеров значительно больше, и снижения скорости сорбции из-за замедления процесса диффузии водорода в порах гранул не наблюдается.

Общим свойством сорбентов с добавкой полимерных материалов является их невысокая теплопроводность [113]. Улучшение теплопроводящих свойств гранулированных сорбентов может быть достигнуто введением в качестве связующего компонента негидрирующихся металлов. Было показано, что пористые композиции из порошков ИМС и негидрирующегося металла удовлетворяют требованиям быстрого подвода и отвода тепла от слоя сорбента в циклах сорбции — десорбции водорода [104].

Однако сорбент, приготовленный прессованием порошка ИМС в металлической матрице, из-за большого изменения объема кристаллической решетки ИМС при гидрировании не выдерживает большого числа циклов сорбции — десорбции и разрушается с деформацией матрицы [115].

Интересен способ приготовления устойчивых к разрушению в циклах сорбции — десорбции сорбентов на основе интерметалли-

ческих соединений путем получения микрокапсул из частиц ИМС, покрытых тонким слоем металлической меди (или никеля) [116]. Обработкой поверхности полностью диспергированных в многократных циклах сорбции — десорбции водорода частиц ИМС (с размером менее 30 мкм) солянокислыми растворами хлорида олова и палладия, а затем водным раствором комплексного соединения двухвалентной меди, метанолом и щелочью удается покрыть их слоем металлической меди толщиной 1—5 мкм. Соотношение массового содержания меди и водородпоглощающего материала в микрокапсулах может изменяться от 1 : 6 до 1 : 2.

Сорбционное испытание гранулированных сорбентов, полученных прессованием порошкообразного ИМС и в виде микрокапсул, показывает, что слой меди обладает достаточно большой проницаемостью для водорода, а микрокапсулирование при сохранении поглощающей способности ИМС приводит к некоторому повышению скорости поглощения водорода, вероятно, вследствие роста теплопроводности сорбента.

Испытанием на устойчивость в циклах сорбции — десорбции водорода гранулированных прессованием микрокапсулированных частиц ИМС $MmNi_{4,5}Mn_{0,5}$ не выявлено каких-либо разрушений или видимых трещин в металлической оболочке после 1000 циклов, хотя диаметр таблеток сорбента увеличился примерно на 8 %.

Для предотвращения разрушения гранулированных сорбентов из соединений, имеющих высокое давление гидридообразования при комнатной температуре, перед прессованием необходимо пассивировать поверхность гидридов ИМС методом, предложенным в [115].

Описанный способ не позволяет получать устойчивые к гидрированию микрокапсулы из частиц ИМС, полученных лишь механическим разрушением монолитных образцов и имеющих сравнительно большой размер (около 100 мкм). Сорбент из прессованных микрокапсул разрушается уже после 5 циклов. Спекание таблеток при 770 К улучшает устойчивость при циклировании, но приводит к снижению поглощающей способности.

Широкое применение нашел способ получения устойчивых к разрушению при многократном гидрировании сорбентов, который заключается в том, что порошки частично или полностью гидрированных ИМС прессуют, спекают (или используют сочетание этих процессов) с порошками негидрирующихся металлов, таких, как Ag, Ni, Cr, Cu, Al, Pb, Ti, Zr, или их сплавов [103, 105, 115, 117, 118]. Свойства сорбентов, полученных подобным образом, довольно подробно изучены в работах [103, 115]. Пористые композиции готовили запрессовыванием при давлении до 500 МПа смеси порошков ИМС $CaNi_5$ (с размером частиц менее 70 мкм) и меди (с массовым содержанием 20 %) в матрицу, представляющую собой кусок алюминиевой трубы.

В первом цикле при температуре 286 К и давлении водорода 0,6 МПа сорбент насыщался за 240 с, после 40 циклов скорость сорб-

ции упала на 10 %, после 50 циклов — на 30 % и затем изменялась незначительно. Металлографический анализ выявил разрушение гранул сорбента с образованием микротрещин уже после 5 циклов. Образующиеся микрочастицы забивали поры и мешали притоку газа в них. Повышение давления прессования до 3000 МПа не улучшило стабильность сорбента, его прокаливание приводило к значительной потере сорбционной способности, вызванной частичным разрушением ИМС путем образования дополнительных интерметаллических фаз. Добиться устойчивости сорбента к разрушению удалось, используя модифицированный способ Рон и др. [115]. В отличие от обычного способа в этом случае для приготовления сорбента использовали порошок активированного и полностью гидрированного ИМС поверхность которого была запассивирована с помощью оксида углерода. После прессования при давлении 500 МПа и регенерации по методу, сообщенному в [119], дегидрированный сорбент содержал большой объем микропор, и поэтому при гидрировании практически не изменял своего общего объема. После 50 циклов ухудшения скорости сорбции — десорбции не наблюдалось [99].

Скорость сорбции водорода таким сорбентом оказалась выше, чем для чистого порошкообразного ИМС. Поскольку для ИМС класса AB_5 скорость сорбции определяется в большей степени теплопереносом в слое (см. табл. 6), то можно заключить, что теплопроводность сорбента выше теплопроводности слоя порошкообразного ИМС. Коэффициент теплопроводности аналогичной пористой композиции на основе $LaNi_5$ составляет 32,5 Вт/(м·К) [117]. Это значение много выше коэффициента теплопроводности слоя порошкообразного ИМС. Например, теплопроводность слоя активированного соединения $TiMn_{1,5}$ при давлении водорода 0,6 МПа составляет $\sim 0,5$ Вт/(м·К) [120].

Получить пористый сорбент, способный выдержать без разрушения не менее 6000 циклов, можно смешением активированного порошкообразного ИМС и негидрирующегося металла, гидрированием и последующим прессованием при одновременном спекании при температуре 370—470 К в атмосфере водорода при давлении газа выше давления гидридообразования. Скорость сорбции и десорбции водорода таким сорбентом значительно выше, чем для порошкообразного ИМС [117].

Помимо теплопроводящих свойств важной характеристикой при использовании гранулированных сорбентов для решения некоторых задач, например для разделения изотопов водорода, является их пористость. Поскольку скорость изотопного обмена водорода с гранулированными сорбентами на основе ИМС в широком интервале температуры и давления может определяться диффузией молекул водорода в порах гранул [108], то повышение их пористости является важной задачей.

Сравнительный анализ свойств сорбентов, приготовленных с применением различных полимерных материалов и негидрирующихся

металлов, показывает, что способ гранулирования зависит от свойств самого водородпоглощающего материала и должен выбираться исходя из необходимости обеспечения первостепенных характеристик сорбента [121].

Выделение, очистка и хранение водорода. Ухудшение сорбционных свойств ИМС при многократном поглощении и выделении им водорода связано с гидрогенолизом, а также с сегрегацией и отравлением металлической поверхности из-за присутствия в водороде газообразных примесей. Деградация сорбционных свойств может быть острой проблемой при использовании ИМС для очистки и хранения водорода, так как большинство источников дешевого водорода дают газ, содержащий заметное количество СО и H_2O .

Все известные гидридообразующие сплавы и ИМС легко отравляются водой, кислородом, оксидом углерода и другими газами. В зависимости от состава газовой смеси деградация сорбционных свойств может протекать по-разному. Так, при взаимодействии $LaNi_5$ с водородом, содержащим O_2 и H_2O , сначала наблюдается снижение сорбционной емкости, однако свойства ИМС затем почти полностью восстанавливаются и уже не изменяются. Процесс сегрегации поверхности занимает при комнатной температуре несколько часов и завершается образованием довольно толстой пленки оксида лантана.

Оксид углерода значительно вреднее кислорода. Объемное содержание $3 \cdot 10^{-2}$ % СО приводит уже после пяти циклов сорбции — десорбции к потере 50 % сорбционной способности $LaNi_5$ [5], для достижения такого же эффекта на смеси водорода с объемным содержанием 0,5 % кислорода требуется 50 циклов [51].

Исследование методами оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии поверхности $LaNi_5$, отравленной содержащимися в водороде примесями H_2S , SO_2 и CS_2 , показало, что в случае H_2S образуются поверхностные сульфиды типа La_2S_3 и NiS . Действие SO_2 и CS_2 ограничивается хемосорбцией и физической адсорбцией соответственно. После адсорбции этих газов поверхность можно регенерировать нагревом в потоке чистого водорода. Однако сульфиды остаются на поверхности [122].

Более устойчив $LaNi_5$ к кислородсодержащим примесям. Скорость сорбции водорода из смеси с азотом, метаном, гелием, аргоном и аммиаком незначительно падает при увеличении объемного содержания последнего вплоть до 3%. Это позволяет использовать $LaNi_5$ для выделения водорода из продувочных газов, образующихся в процессе синтеза аммиака [113]. Полностью автоматизированная установка дает возможность непрерывно извлекать водород, переводя его в металлгидрид, из потока $1400 \text{ м}^3/\text{сут}$ смеси 60% H_2 , 3% NH_3 (остальное CH_4 , N_2 и Ar). Чистота получаемого газообразного водорода составляет 99%. При скорости газа в интервале 50—100 кмоль/ $(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и давлении 1—4 МПа степень извлечения составляет 75—95%. Стационарный фронт сорбции водорода устанавливается на длине слоя сорбента 0,38 м, которая примерно на порядок превосходит зна-

чение, получаемое для цеолитов при температуре жидкого азота. Поглощительная способность LaNi_5 остается стабильной при колебаниях температуры (с продолжительностью цикла 5—25 мин) и концентрации аммиака. Незначительное снижение характеристик сорбента было замечено только после 8000 циклов [104].

Ухудшение свойств и способности очищать водород ряда соединений системы $\text{Ti} - \text{Mn}$ изучено в работах [63, 83]. Изотермы давления — состав, сорбционные характеристики ИМС и чистота выделяемого из гидрида водорода исследовались как функция числа циклов сорбции — десорбции. Водород промышленного производства чистотой 99,99 % использовали без предварительной очистки. Все сорбционно-десорбционные циклы выполнялись при постоянной температуре $\sim 290 \text{ K}$ и давлении от 1,3 Па до 4 МПа. Испытывали соединения $\text{TiMn}_{1,5}$, $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{Mo}_{0,1}$ и $\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{Mn}_{1,4}\text{Cr}_{0,4}\text{V}_{0,2}$. Были также определены условия реактивации ИМС после отравления. Образцы реактивировали откачкой до 1,3 Па при 770 K в течение 1 ч.

В течение первых 2000 циклов $\text{TiMn}_{1,5}$ быстро теряет свои сорбционные свойства. Далее процесс значительно замедляется. После 10^4 циклов (соответствует 13 годам эксплуатации с 2 циклами в день) потеря сорбционной емкости составила только 30 %. Многокомпонентные соединения деградируют медленнее, и потеря сорбционной емкости после 10^4 циклов равна 20—25 %. Эффективность очистки водорода с использованием соединений системы $\text{Ti} - \text{Mn}$ ухудшается незначительно даже после большого числа циклов сорбции — десорбции. Сравнение этих соединений с LaNi_5 свидетельствует об их большей устойчивости к примесям в водороде, а доступность и дешевизна делают их более привлекательными для практического применения, чем LaNi_5 [63].

Однако из рассмотрения работ, посвященных влиянию примесей в газообразном водороде на сорбционные свойства ИМС, можно заключить, что проблема борьбы со снижением активности ИМС в результате их взаимодействия с газообразными примесями в водороде не имеет универсального решения — в зависимости от состава газовой смеси должно подбираться гидрируемое соединение.

Сравнительно новой областью применения ИМС является использование их для выделения водорода из газовых смесей с низким парциальным давлением водорода (геттерирование водорода). Хотя основным применением геттеров остается область, связанная с получением высокого вакуума, в последнее время сообщается об их исследованиях для использования в реакторах ВТГР [3, 123], ядерного синтеза типа токамак [124, 125] и в других областях ядерной техники. В ВТГР металлические геттеры служат для удаления из гелиевого теплоносителя таких примесей, как кислород, оксид и диоксид углерода, азот, водород и др., которые при высокой температуре оказывают воздействие на материалы теплоделяющих элементов и конструкционные материалы контура теплоносителя, ухудшая их свойства. В термоядерных установках гидридообразующие сплавы

и ИМС могут быть применены для замены геттерных элементов из чистых металлов в насосах для глубокой откачки плазменной камеры в целях поддержания характеристик магнитной плазмы и для обратимого извлечения радиоактивного изотопа водорода — трития из охлаждающего тритийвоспроизводящий бланкет газа. Низкая скорость миграции трития в тритидах металлов (значительно ниже скорости миграции тритированной воды в цеолитах и цементах), отсутствие у гидридов пиррофорных свойств и высокая радиационная устойчивость делают крайне заманчивым хранение газообразного трития с высокой удельной активностью в виде тритидов. Так, для хранения трития, производимого ежегодно заводом по детритизации тяжеловодного замедлителя канадских реакторов CANDU (примерно 0,8 кг, или 8 МКи), требуется всего 7 кг титана [2]. Для работы энергетических термоядерных установок потребуется значительно большее количество трития. Оценки показывают, что в установке тепловой мощностью 5000 МВт будет циркулировать от 5 до 25 кг/сут трития [126]. Применение геттеров для решения перечисленных задач предъявляет к ним такие требования, как высокая сорбционная емкость для уменьшения частоты регенерации, возможность регенерирования при температуре не выше 800 К и способность поглощать водород в присутствии таких примесей, как CO, CO₂, O₂, N₂ и др.

В качестве металлических геттеров обычно используются чистые металлы — иттрий [127], титан, цирконий, церий [128], так и интерметаллические соединения [89, 129, 130]. Чистые металлы поглощают водород практически необратимо, так как для регенерации требуются очень высокие температуры. Поэтому ИМС, способные с большой скоростью поглощать водород и выделять его при сравнительно невысокой температуре (600—1000 К), привлекают внимание с точки зрения обратимых геттеров.

К сожалению, данных о свойствах гидридообразующих сплавов и ИМС в области низких давлений значительно меньше, чем для обычных условий (давление водорода — несколько атмосфер и выше).

Одними из первых в качестве геттеров были изучены производные соединения LaNi₅, получаемые частичным замещением никеля алюминием (т. е. соединения LaNi_{5-y}Al_y) [130]. Хотя введением алюминия удастся значительно снизить давление гидридообразования (в 300 раз [5]) и получить соединения, обладающие геттерными свойствами [131], однако их характеристики значительно уступают сплавам и ИМС на основе циркония [130]. Циркониевые сплавы и ИМС нашли широкое применение в качестве геттеров. В настоящее время выпускаются промышленные геттеры, в которых используются ИМС циркония [129]:

Zr₂Fe (марка ST 198, итальянской фирмы SAES Getters);

Zr₂Ni (марка ST 199);

Zr и Al, массовое содержание которых в соединении составляет

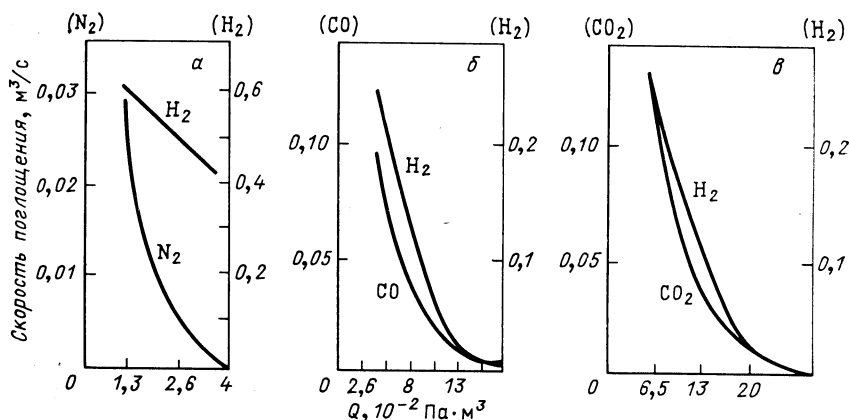


Рис. 8. Зависимость скорости поглощения водорода и других газов геттером ST 101 от количества предварительно адсорбированного газа Q ($T=290$ К): *а* — азота; *б* — оксида углерода; *в* — диоксида углерода [127]

соответственно 84 и 16 % (состоит из ИМС Zr_3Al_2 и Zr_3Al_3 в отношении 2 : 1 [132], марка ST 101);

Zr, V и Fe, массовое содержание которых в соединении составляет соответственно 70; 24,6 и 5,4 % (состоит из ИМС Zr ($V_{0,83}Fe_{0,17}$)₂ и α — Zr [113], марка ST 707).

Геттеры Zr — Al начинают нормально функционировать только после активации при температуре 670—970 К в течение 10—15 мин. Кроме того, повторное использование геттера существенно зависит от температуры последующей реактивации. Соединение Zr — Al начинает снова поглощать водород и оксид углерода после реактивации при температуре не ниже 700 К, а скорость поглощения линейно возрастает с повышением температуры реактивации (в области 700—1000 К) [125].

В работе [129] проведено сравнительное исследование геттеров Zr — Al и Zr — V — Fe, оптимальная температура активации которых заметно различается и составляет 970—1170 и 620—770 К соответственно. Начальная скорость поглощения различных газов при комнатной температуре образцами обоих соединений, активированных в течение 45 мин в вакууме нагреванием до 970 К для Zr — Al и до 770 К для Zr — V — Fe, составляла 50—60 % значения, полученного при высокой температуре, но количество поглощенного газа соответствовало лишь 1 % общей сорбционной способности. Этот эффект связан с тем, что при высокой температуре металлы способны взаимодействовать с активными газообразными веществами, необратимо связывая их с образованием химических соединений [133]. При комнатной температуре химического взаимодействия не происходит. Процесс сорбции водорода протекает по другому механизму, и скорость геттерирования в меньшей степени зависит от температуры.

На геттерные свойства соединения $Zr - Al$ заметное влияние оказывает состояние металлической поверхности. Предварительная адсорбция азота снижает скорость поглощения водорода при комнатной температуре на 50 % по сравнению со скоростью поглощения водорода необработанным азотом образцом (рис. 8). Предварительная адсорбция CO и CO_2 приводит к потере геттерных свойств в отношении водорода при комнатной температуре, т. е. эти газы, адсорбируясь на поверхности, отравляют ее. Аналогичное поведение обнаружено и для геттера $Zr - V - Fe$ (рис. 9). Однако при сравнительно

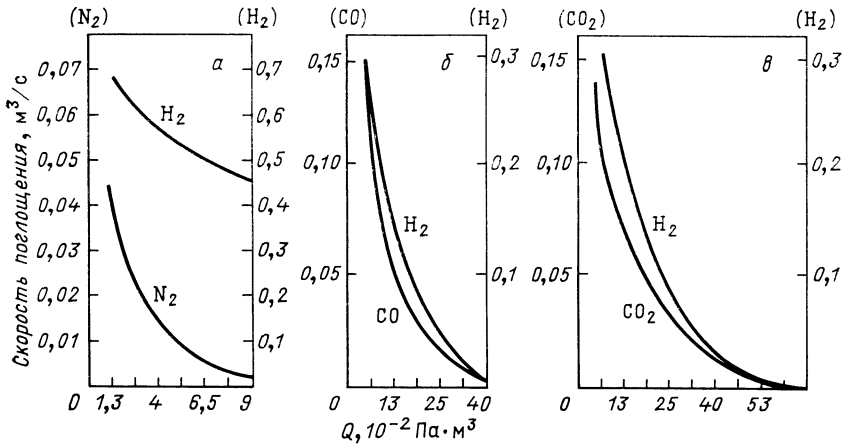


Рис. 9. Зависимость скорости поглощения водорода и других газов геттером ST 707 от количества предварительно адсорбированного газа Q ($T = 290$ K): а — азота; б — оксида углерода; в — диоксида углерода [116]

высокой температуре (>570 K), достаточной для химического взаимодействия, присутствие примесей (азота, оксида и диоксида углерода) в водороде не влияет столь сильно на сорбцию водорода [129].

В ИМС ряда $Zr(V_{1-y}Fe_y)_2$ наблюдается примерно линейное возрастание давления гидридообразования с повышением содержания железа. Дифференциальная теплота сорбции водорода для $Zr \times (V_{0,65}Fe_{0,35})_2$ при поглощении $\sim 4,6 \cdot 10^{-2}$ м³/кг ИМС водорода составляет примерно — 74 кДж/моль H₂. На рис. 10 показаны изотермы сорбции водорода соединением $Zr(V_{0,75}Fe_{0,25})_2$ и промышленным геттером ST 101. ИМС $Zr(V_{0,75}Fe_{0,25})_2$ имеет более высокое давление геттерирования.

Поглощать при одинаковых условиях больше водорода, чем $Zr(V_{1-y}Fe_y)_2$, способны соединения ряда $Zr(V_{1-y}Cr_y)_2$, имеющие также более низкое давление гидридообразования. Оптимальная температура использования геттеров $Zr(V_{1-y}Cr_y)_2$ находится в интервале от 300 до 470 K, и они могут быть сравнительно легко регенерированы нагревом до 570—770 K в вакууме $1,3 \cdot 10^{-5}$ Па. На рис. 11

приведена зависимость давления геттерирования водорода от температуры соединениями трех составов. С увеличением содержания в ИМС хрома снижается температура, при которой осуществляется эффективное поглощение водорода. Однако при этом понижается и сорбционная емкость [80].

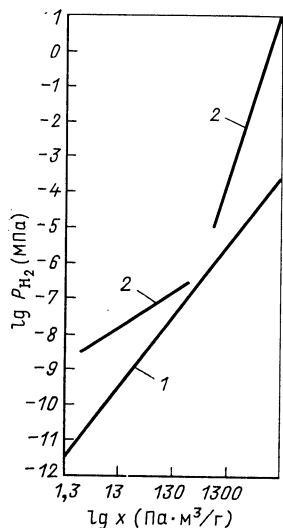


Рис. 10. Диаграммы состав — давление для геттера ST 101 (1) при 870 К и ИМС $Zr(V_{0.75}Fe_{0.25})_2$ (2) при 670 К [125]

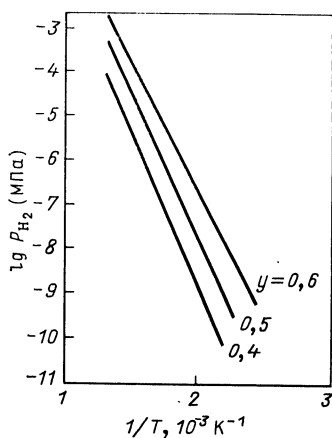


Рис. 11. Зависимость давления геттерирования водорода ИМС $Zr(V_{1-y}Cr_y)_2$ от температуры [80]

Разделение изотопов водорода. В качестве рабочего вещества при разделении изотопов водорода в системах газ — твердое тело наибольший интерес представляют обратимо поглощающие водород металлы и ИМС. В системе водород — ИМС изотопы водорода (протий, дейтерий, тритий) имеют неравноценные свойства, проявляющиеся прежде всего в различной стабильности протидов, дейтеридов и тритидов ИМС. В кристаллической решетке гидроида атомы водорода могут занимать как тетраэдрическое, так и октаэдрическое положения внедрения. Для двойных ИМС можно предсказать возможность занятия водородом тетраэдрических и октаэдрических пустот [134]. При низкой температуре преимущественно заполняются тетраэдрические положения, при высокой — октаэдрические [135].

При заполнении тетраэдрических положений обычно твердая фаза с тяжелым изотопом водорода оказывается более стабильной. Если водород находится в октаэдрических положениях (что наблюдается для многих гидридообразующих металлов, например Pd, Ti), то тяжелый изотоп водорода предпочтительнее находится в газовой фазе. Различие стабильностей гидроида, дейтерида и тритида обуславливает термодинамический изотопный эффект, характеризу-

мый коэффициентом разделения (α):

$$\alpha = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)}, \quad (11)$$

где X, Y — атомные доли тяжелого изотопа в богатой и бедной фазах. Под богатой понимается фаза, которая обогащается тяжелым изотопом.

Для области α -фазы независимо от давления коэффициент разделения изотопной смеси (например, протий — тритий) остается постоянным:

$$\alpha_{H-T} = K_H/K_T, \quad (12)$$

где K_H, K_T — коэффициенты уравнения (2).

В области α — β -перехода, когда отношение давлений изотопных форм водорода в широком интервале заполнений изменяется незначительно, α может быть определен по уравнению [136]

$$\alpha_{H-T} = \sqrt{P_{H_2}/P_{T_2}}. \quad (13)$$

В области β -фазы, представляющей наибольший интерес для разделения изотопов, уравнение для коэффициента разделения можно получить, если известны аналитические выражения для изотерм сорбции изотопов водорода. С учетом известной связи дифференциального коэффициента разделения (характеризующего разделение, соответствующее данному участку изотермы сорбции) с изотермами сорбции [137]

$$\ln (\alpha_{H-T})_{\text{дифф}} = \ln (P_{H_2}/P_{T_2})_x \quad (14)$$

его значение с достаточной достоверностью можно также получить методом графического интегрирования [136]

$$\ln \alpha_{H-T}^0 = \frac{1}{2x} \int_0^x \ln (P_{H_2}/P_{T_2})_x dx, \quad (15)$$

где α_{H-T}^0 — коэффициент разделения при одинаковом соотношении изотопов в газовой фазе.

Экспериментально было показано, что в области β -фазы коэффициент разделения не зависит от давления для ИМС типов LaNi_5 и $\text{TiMn}_{1.5}$ в интервале 0,1—2,0 МПа.

Значения коэффициента разделения изотопных смесей протий — дейтерий (H — D) и протий — тритий (H — T) в области малых содержаний тяжелого изотопа для некоторых систем водород — ИМС приведены в табл. 7, в которой для сравнения даны значения α для систем водород — Pd, Ti.

Данные, приведенные в табл. 7, как правило, относятся к разным концентрациям изотопа и температурам, что затрудняет сравнение изотопных эффектов, полученных в различных системах. Протекание на металлической поверхности реакций гомомолекулярного изотоп-

Таблица 7. Значения коэффициента разделения для систем водород—ИМС

Соединение	Содержание водорода в гидридной фазе, ат. Н/мол. ИМС	α		Литература
		H-D	H-T	
Pd	0,4	2,1 ** (273 *)	2,9 (273 *)	[138]
Ti	2	—	1,5 ** (623)	[139]
LaNi ₅	6,4	1,1	2,0 (195)	[140—144]
MnNi ₅	6,6	—	1,3 (273)	[146]
LaNi _{4,5} Al _{0,5}	5,5	1,2	—	[146]
LaNi ₄ Al	3,8	1,3	—	[146]
LaNi ₄ Cu	5,5	—	2,0 (195)	[147]
LaNi ₃ Cu ₂	5,2	—	2,0 (195)	[147]
LaNiCu ₄	3,5	1,3	—	[148]
LaNi _{3,5} Co _{1,5}	—	1,0	—	[149]
LaNi ₃ Co ₂	5,0	1,0	—	[149]
LaNi _{2,4} Co _{2,6}	5,4	1,1	—	[149]
LaNi ₂ Co ₃	4,8	1,1	—	[149]
LaNiCo ₄	4,3	1,2	—	[149]
LaNi _{0,5} Co _{4,5}	3,9	1,3	—	[149]
LaCo ₅	3,4	1,3	—	[149]
MmCo ₅	2,8	1,2	—	[150, 151]
LaNi ₄ Co	5,8	1,1	—	[149]
CaNi ₅	5,27	1,1	—	[148, 152]
CaNi ₄ Al	1,6	1,4	—	[148, 152]
CaNi ₄ Cr	1,2	1,2	—	[148, 152]
CaNi ₄ Ti	0,7	1,0	—	[148, 152]
CaNi ₄ V	0,9	1,1	—	[148, 152]
CaNi ₄ Mn	2,1	1,1	—	[148, 152]
CaNi ₄ Co	1,8	1,2	—	[148, 152]
CaNi ₄ Mg	4,6	1,2	—	[148, 152]
CaNi ₄ Cu	5,1	1,2	—	[23]
TiCo	1,4	—	1,2 ** (313)	[145]
TiNi	1,4	—	1,4 ** (313)	[145]
TiFe	1,9	—	1,1 ** (273)	[139]
TiV	4,5	—	1,1 (313)	[139]
TiMn _{1,5}	2,5	1,6 (228)	3,0 (195)	[82]
Ti _{0,8} Zr _{0,2} Cr _{1,8}	2,8	—	3,1 (195)	[153]
Ti _{0,8} Zr _{0,2} CrMn	2,9	—	3,3 (195)	[153]
TiCrMn	1,3	—	1,8 (273)	[152]
TiCrMn	2,2	—	2,0 (253)	[152]
TiCrMn	3,0	1,7 (228)	3,2 (195)	[154]
TiCr ₂	1,5	—	2,0 (273)	[152]
TiCr ₂	1,7	—	2,0 (253)	[145]
TiCr ₂	2,4	—	1,5 (313)	[145]
Zr _{0,8} Ti _{0,2} Mn ₂	2,8	1,1	—	[71, 75]
Mg ₂ Ni	4,0	—	2,1 (524)	[152]

* В скобках указана температура определения α , если указание отсутствует то температура равна 333 К.

** Тяжелый изотоп концентрируется в газовой фазе.

ного обмена ($H_2 + T_2 = 2HT$, $H_2 + D_2 = 2HD$ и $D_2 + T_2 = 2DT$), константа равновесия ($K_{г.о}$) которых значительно отклоняется от значения, отвечающего равновесному распределению изотопов водорода между всеми разновидностями его молекул ($K_{г.о}^\infty = 4$), приводит к концентрационной зависимости α [104] (например, для смеси Н — Т)

$$\alpha_{H-T} = \alpha_{HT} \frac{1 + 2 \frac{[H_2]}{[HT]}}{\frac{4}{K_{г.о}} + 2 \frac{[H_2]}{[HT]}}, \quad (16)$$

где α_{HT} — коэффициент разделения в области малого содержания трития; $[H_2]$, $[HT]$ — концентрации молекул H_2 и HT в газовой фазе.

Уравнение (16), относящееся к системам, в которых твердая фаза обогащается тяжелым изотопом, позволяет учесть влияние концентрации изотопа на коэффициент разделения. Из него следует, что коэффициент разделения уменьшается с ростом концентрации тяжелого изотопа (так как $K_{г.о} < K_{г.о}^\infty$). Его предельные значения связаны соотношением $\alpha_{TH} = \alpha_{HT} \frac{(K_{г.о})_{HT}}{4}$. При концентрировании тяжелого изотопа в газовой фазе с ростом его концентрации α , наоборот, повышается ($\alpha_{TH} = \alpha_{HT} \frac{4}{(K_{г.о})_{HT}}$).

Что же касается температурной зависимости α , то подробные экспериментальные данные имеются для ограниченного числа объектов: из соединений класса AB_5 — $LaNi_5$ и его аналоги, из соединений типа фаз Лавеса — $TiMn_{1,5}$, $TiCrMn$, $(Ti_{1-y}Zr_y)CrMn$ и некоторые другие [147]. Однако в системах водород — металл температурную зависимость коэффициента разделения можно рассчитать квантостатистическим методом. Например, при концентрировании тяжелого изотопа в твердой фазе (для смеси протий — тритий)

$$\alpha_{H-T} = (Q_{T_2}/Q_{H_2})^{1/2}(Q_H/Q_T), \quad (17)$$

где Q_{T_2} и Q_{H_2} — суммы по состояниям молекул T_2 и H_2 ; Q_H и Q_T — суммы по состояниям легкого и тяжелого изотопов водорода в кристаллической решетке ИМС, для расчета которых, как правило, используют модель трехмерного гармонического осциллятора.

При наличии одного известного значения коэффициента разделения одной бинарной изотопной смеси можно рассчитать температурную зависимость коэффициента разделения для всех бинарных и тройных изотопных смесей. Расчет основан на нахождении частот колебаний атомов водорода в кристаллической решетке ИМС с учетом того, что для трехмерного гармонического осциллятора отношение частот колебаний атомов водорода обратно пропорционально отношению их масс в степени 0,5 [136, 138, 155].

Системы водород — гидрид ИМС (или металла) обладают рядом важных специфических особенностей. В этих системах обе фазы, как молекулярный газообразный водород, так и металлический гидрид, являются устойчивыми к радиолизу под действием β -частиц, образующихся при радиоактивном распаде изотопа водорода — трития [156]. Это обстоятельство позволяет использовать их для разделения изотопных смесей, содержащих значительное количество трития [157]. Кроме того, протекание на металлической поверхности реакций гомомолекулярного изотопного обмена водорода одновременно с реакцией межфазного изотопного обмена дает возможность осуществить процесс разделения во всем требуемом диапазоне концентраций в одном разделительном аппарате без введения дополнительного устройства для проведения реакций гомомолекулярного изотопного обмена [157]. Необходимость в таком устройстве значительно усложняет схему разделительной установки для регенерации дейтерий-тритиевой смеси после плазменной камеры термоядерного реактора методом низкотемпературной ректификации жидкого водорода [158], что является крайне нежелательным ввиду высокой удельной активности и радиотоксичности трития.

В настоящее время наиболее перспективным для использования в процессах разделения изотопов водорода среди гидридообразующих металлов считается палладий [159]. Применение ИМС, характеризующегося большим значением коэффициента разделения и способного обратимо и с высокой скоростью поглощать водород в большем, чем палладий, количестве, делает метод разделения изотопов водорода (например, хроматографический) с использованием ИМС более экономически эффективным по сравнению с другими применяемыми методами [23]. Поэтому в настоящее время ведется поиск систем водород — ИМС с такими же большими коэффициентами разделения, как в системе водород — Pd.

В соединениях ряда LaNi_5 замещение части никеля другим металлом может приводить к изменению величины коэффициента разделения. Введение алюминия увеличивает коэффициент разделения, но одновременно приводит к снижению давления гидридообразования, поглощающей способности и скорости гидрирования.

Для многих соединений CaV_5 значение коэффициента разделения плохо воспроизводится от образца к образцу. После повторения нескольких циклов гидрирования коэффициент разделения становится более воспроизводимым. Число циклов, необходимых для стабилизации α , уменьшается с увеличением температуры. Так, при 373 К воспроизводимость α наблюдается после примерно 50 циклов, а при 333 К требуется более сотни циклов [23].

В соединениях CaNi_4Cu и $\text{Ca}_{0,8}\text{Ni}_4\text{Cu}$ замещение части кальция церием уменьшает α и увеличивает давление гидридообразования. При частичной замене кальция цирконием падает как коэффициент разделения, так и равновесное давление.

Для гидридов металлов и ИМС элементов третьего периода таблицы Менделеева на рис. 12 представлены зависимости α смеси Н — Т при 173 и 273 К от числа валентных электронов, приходящихся на атом металла (отношение e/Me), а также нанесены значения теплот гидридообразования для соответствующих металлов и ИМС. Из рис. 12 видно, что зависимости $\alpha = f(e/Me)$ и $\Delta H = f(e/Me)$ носят антибатный характер, при этом максимальные значения α и минимальные значения ΔH наблюдаются у ИМС, имеющих значение e/Me в интервале 5,2—5,6. Из известных наиболее перспективными для разделения изотопов водорода являются соединения на

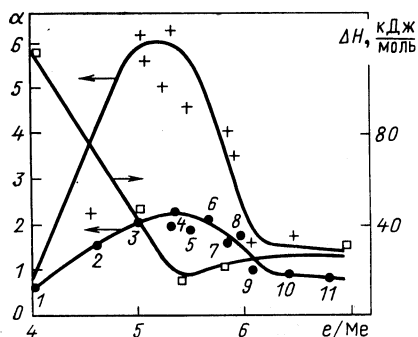


Рис. 12. Зависимость коэффициента разделения и теплоты гидридообразования от числа валентных электронов, приходящихся на атом металла или ИМС:

□ — ΔH ; + — α (173 К); ● — α (273 К);
 1 — Ti; 2 — TiV; 3 — TiCr; 4 — TiCr₂; 5 — TiMn; 6 — TiCrMn; 7 — TiMn_{1,5}; 8 — TiMn_{1,4}N_{0,1}; 9 — TiFe; 10 — TiCo; 11 — TiNi [155]

основе Ti и Zr, содержащие переходные металлы. Такие соединения обладают высокой емкостью по водороду (более 200 см³/г), сравнительно низкими ΔH (16—30 кДж/моль Н₂, они определяют тепловые затраты на обращение потоков при противоточном разделении изотопов водорода), и сравнительно высокими значениями коэффициентов разделения [136].

Эффективность применения системы водород — ИМС для разделения изотопов водорода помимо коэффициента разделения определяется скоростью изотопного обмена между газообразным водородом и гидридом ИМС. При массообмене в системе газ — твердая фаза обычно рассматривают внешний и внутренний массопереносы, каждый из которых (либо тот и другой вместе) в зависимости от условий проведения процесса (температуры, давления, скорости газа, вида и размера зерен сорбента и т. д.) может быть стадией, определяющей массоперенос. Расчеты показывают, что независимо от температуры и давления из-за высокого значения коэффициента молекулярной диффузии водорода внешний массоперенос не влияет на скорость межфазного изотопного обмена.

Из-за небольшого размера кристаллов активированных ИМС и высоких значений коэффициентов диффузии атомов водорода (при 195 К коэффициент диффузии в β -фазе LaNi₅ составляет $3,3 \cdot 10^{-12}$ м²/с) диффузия атомарного водорода в объеме кристаллов не вносит заметного вклада в общее сопротивление массопереносу.

Как показали проведенные исследования [108], в гранулированных сорбентах на основе LaNi_5 (так же как и с Pd) при низкой температуре лимитирующими являются поверхностные процессы, а именно перенос атомов водорода с поверхности в междоузлия кристаллической решетки. Кроме того, необходимо учитывать дополнительное сопротивление, связанное с диффузией молекулярного водорода в порах гранулированного сорбента.

Ввиду сравнительно большого значения энергии активации поверхностных процессов (для LaNi_5 энергия активации равна 18—25 кДж/моль) с повышением температуры их скорость резко возрастает. Если при 195 К массоперенос при изотопном обмене водорода с гранулированным на основе LaNi_5 сорбентом лимитируется поверхностными процессами, то при 273 К и более высокой температуре массоперенос в основном определяется диффузией водорода в порах гранул сорбента (при этом скорость изотопного обмена водорода зависит от вида обменивающихся изотопов).

Основные трудности на пути практического использования систем с твердой фазой для разделения изотопов водорода связаны с созданием непрерывного противоточного процесса в таких системах, позволяющего многократно увеличивать однократный разделительный эффект. Принципы создания таких процессов разработаны для индивидуальных гидридообразующих металлов и включают хроматографическое разделение фронтальным методом [160, 161], разделение в каскаде элементов за счет быстрого изменения давления (или температуры) [162—164], противоточное разделение с движущейся и неподвижной твердыми фазами [136].

С применением ИМС исследована эффективность только хроматографического разделения изотопов водорода (на смеси протий-дейтерий). Среди исследованных соединений LaNiCo_4 , LaNiCu_4 и CaNiCu , последнее оказалось значительно менее эффективным, а самая большая степень разделения получена на LaNiCo_4 . Установлены закономерности работы хроматографической колонны. На эффективность разделения оказывает влияние скорость диффузии газа в объеме слоя порошкообразного ИМС и малая скорость изотопного обмена, которая в значительной мере определяется низкой скоростью отвода выделяющегося при сорбции водорода тепла. Путем приготовления гранулированного сорбента из порошков ИМС и меди, массовое содержание которых в смеси составляет от 10 до 90 % соответственно, удалось повысить скорость теплопередачи, что привело к увеличению степени разделения примерно на 50 %. При выборе температуры проведения процесса необходимо учитывать, что ее повышение увеличивает скорость изотопного обмена, но снижает величину коэффициента разделения. Оптимальная температура при хроматографическом разделении зависит от используемого ИМС и находится в интервале от 353 до 400 К [23].

Хроматографический процесс является периодическим, что обуславливает его низкую производительность. Более эффективными

являются процессы противоточного разделения в колоннах с движущейся и неподвижной твердыми фазами. Эксперименты, проведенные с использованием в качестве гидридообразующего материала палладия, показали, что из-за присущих гиперсорбционному методу недостатков, связанных с достижением твердой фазы (истирание сорбента, снижение эффективности разделения из-за продольного перемешивания в твердой фазе, сложность дозировки и транспорта сорбента), установки для разделения изотопов водорода в колоннах с неподвижной твердой фазой являются предпочтительными. Анализ температурных зависимостей коэффициента разделения и скорости межфазного изотопного обмена показывает, что при использовании ИМС в таких разделительных колоннах оптимальная температура процесса находится ниже комнатной [136].

При сравнении различных рабочих веществ для разделения изотопных смесей водорода в системах газ — твердая фаза необходимо кроме коэффициента разделения и скорости межфазного изотопного обмена рассматривать и такие свойства сорбентов, как их емкость по водороду и теплота сорбции водорода. Так, для конечного концентрирования трития с учетом концентрационной зависимости α целесообразно использовать ИМС, которые обогащают тритием газовую фазу, и процесс проводить при пониженной температуре.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова А. А., Быстрицкий В. М., Капышев В. К. и др. Сообщение ОИЯИ Р13-80-324. Дубна, 1980.
2. Holtlander W. J. №AECL-7451. Chalk River. Ontario, 1981.
3. Былкин Б. К., Тищенко В. А., Хрулев А. А., Федосенков А. Н. НИИЭ-информэнергомаш, 1985. Вып. 3.
4. Meienschein J. L.//Nucl. Techn. 1978. Vol. 38. P. 387—404.
5. Cohen R. L., Wernick J. H.//Science. 1981. Vol. 24. P. 1081—1087.
6. Lenel U. R., Davies D. G., Moore M. A.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 871—875.
7. Smith M., Rasmussen G., Merrick D.//Energy Explor. and Exploit. 1981. Vol. 1. P. 29—44.
8. Minet R. G., Desai K.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 285—289.
9. Carpetis C.//Int. J. Hydrogen Energy. 1982. Vol. 7. P. 191—203.
10. Водород в металлах: Пер. с англ./Под ред. Г. Алефельда, И. Фекля. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 275.
11. Beck R. L. Report Denver Research Institute, 1962.
12. Ivey D. G., Northwood D. O.//J. Mater. Sci. 1983. Vol. 18. P. 321—347.
13. Gruen D. M., Mendelsohn M.//J. Less-Common Met. 1977. Vol. 55. P. 149—154.
14. Reilly J. J.//Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1979. Bd 117. S. 115—127.
15. Шилов А. Л., Падурец Л. Н., Кост М. Е.//Ж. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 1857—1875.
16. Gruen D. M.//Metal-Hydrogen Syst. Proc. Int. Symp. Oxford, 1981. P. 3—12.
17. El-Batanony M., Strongin M., Williams G. P., Coebert J.//Phys. Rev. Let. 1981. Vol. 46. P. 269—276.
18. Kothari N. C.//IV Proc. World Hydrogen Energy Conf., Pasadena, Calif. 1982. P. 1271—1274.

19. Ward J. W.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 183—192.
20. Lynch J. F., Reilly J. J.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 87. P. 225—236.
21. Cohen R. L., West K. W., Wernick J. H.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 161—172.
22. Lamlonni J., Lartique C., Percheron-Guegan A., Achard J. C.//15th Rare Earths Res. Conf., Rolla, 1981. P. 487—496.
23. Aldridge F. T.//J. Less-Common Met. 1985. Vol. 108. P. 131—145.
24. Larsen J. M., Liversay B. R.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 78—83.
25. Pasturel A., Chatillon C., Percheron-Guegan A., Achard J. C.//15th Rare Earths Res. Conf., Rolla, 1981. P. 148—158.
26. Miedema A. R., Boer F. R., Room R. J.//J. Less-Common Met. 1976. Vol. 46. P. 67—71.
27. Miedema A. R., Boer F. R., Room R.//Calphad, 1977. Vol. 1. P. 341—344.
28. Lin J.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 90. P. 11—22.
29. Pat. 4358432 USA, МКИ³ С01В 6/24. Material for hydrogen absorption and desorption/T. Gamo, Y. Moriwaki, T. Yamashita. 1982.
30. Lakner J. F., Uribe F. S., Steward S. A.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 72. P. 87—94.
31. Uchida H.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 89. P. 81—93.
32. Boser O. J.//J. Less-Common Met. 1976. Vol. 46. P. 91—96.
33. Tanaka S., Clewley J. D., Flanagan T. B.//J. Phys. Chem. 1977. Vol. 81. P. 1684—1690.
34. Tanaka S., Clewley J. D., Flanagan T. B.//J. Less-Common Met. 1977. Vol. 56. P. 137—145.
35. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В.//Ж. физ. химии. 1980. Т. 54. С. 1195—1198.
36. Belkbir L., Gerard N., Percheron-Guegan A., Achard J. C.//Int. J. Hydrogen Energy. 1979. Vol. 4. P. 541—550.
37. Park C. N., Lee J. Y.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 83. P. 39—48.
38. Belkbir L., Joly E., Gerard N.//J. Less-Common Met. 1981. Vol. 81. P. 199—206.
39. Bayane C., El-Hammioni M., Sciora E., Gerard N.//10th Intern. Symp. React. Solids., Dijon, 1984. P. 48—54.
40. Bayane C., El-Hammioni M., Sciora E., Gerard M.//J. Less-Common Met. 1985. Vol. 107. P. 213—219.
41. Вербецкий В. Н., Пильченко В. А., Олейников Н. Н., Семенов К. Н. Кинетика поглощения водорода соединениями АВ₅. Деп. ВИНТИ, 1986, № 1998—В.
42. Johnson W. A., Mehl R. F.//Trans. Amer. Inst. Min. Met. Engrs. 1939. Vol. 135. P. 416—422.
43. Авраами М., Ерофеев С. Р.//ДАН СССР. 1946. Т. 52. С. 511—517.
44. Андреев Б. М., Бланк К. И., Магомедбеков Э. П., Крупенченко А. В. Кинетика сорбции водорода интерметаллическим соединением LaNi₅. Деп. ВИНТИ, 1983, № 4309—83.
45. Кост М. Е., Шилов А. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 7—15.
46. Suda S., Uchida M.//2-rd World Hydrogen Energy Conf., Zurich, 1977. Vol. 3. P. 1561—1568.
47. Suda S., Komazaki Y., Kobayashi N.//3-rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, 1980. P. 213—225.
48. Suda S., Kobayashi N.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 119—126.
49. Wallace W. E., Karlicek R. F., Imamura H.//J. Phys. Chem. 1979. Vol. 83. P. 1708—1714.
50. Overburg S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A.//Chem. Rev. 1975. Vol. 75. P. 547—553.
51. Schlappach L., Seiler A., Stucki F., Siegmanna H. L.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 145—160.

52. Chernikov A. S., Izhvanov L. A., Fadeev V. N. e.a.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 961—963.
53. Ендреевская С. Н., Антонова М. М., Шаля И. М.//Хим. технол. 1982. № 3. С. 24—26.
54. Егорушкин В. Е.//Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 2302—2304.
55. Horata A., Aoki K., Masumoto T.//Denki-Seiko Elec. Furnace Steel. 1982. Vol. 53. P. 130—137.
56. Khatamian D., Weatherly G. C., Manchester F. D.//Acta Met. 1983. Vol. 31. P. 1771—1780.
57. Chung H. S., Lee J. Y., Park J. K.//J. Less-Common Met. 1985. Vol. 108. P. 35—43.
58. Goodell P. D., Sandrock G. D., Huston E. L.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 135—141.
59. Bao Teh-you, Jiang Pin-sun, Su Lan-yin, Gen Biao//IV Proc. World Hydrogen Energy Conf., Pasadena, Calif. 1982. P. 1239—1252.
60. Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Семенов К. Н.//Ж. неорг. химии. 1983. Т. 28. С. 471—476.
61. Nagai H., Nakatsu M., Shoji K., Tamura H.//Techn. Report Osaka Univ. 1985. Vol. 35. P. 37—49.
62. Pat. 4350673 USA, МКИ³ С01В 6/24. Hydrogen storage material/T. Yamashita, G. Takahara, Y. Moriwaki, 1982.
63. Gamo T., Moriwaki Y., Yamagihara N., Iwaki T.//Nat. Techn. Rep. 1983. Vol. 29. P. 78—87.
64. Заявка Японии 57—57403, МКИ³ С01В 3/00. Hydrogen occlusion material/Матусито Денки Санте К. К., 1983.
65. Заявка Японии 57—57402, МКИ³ С01В 3/00. Hydrogen occlusion material/Матусито Денки Санте К. К., 1982.
66. Wiswall R.//Hydrogen in Metals. 1978. Vol. 11. P. 201—216.
67. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D.//J. Less-Common Met. 1977. Vol. 53. P. 117—124.
68. Shaltiel D.//J. Less-Common Met. 1978. Vol. 62. P. 407—413.
69. Jacob L., Shaltiel D.//J. Less-Common Met. 1979. Vol. 65. P. 117—125.
70. Shaltiel D.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 329—338.
71. Jacob I., Stern A., Moran A., Shaltiel D., Davidov D.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 369—376.
72. Pebler A., Gulbransen E. A.//Electrochem. Techn. 1966. Vol. 4. P. 211—216.
73. Didisheim J. J.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 335—342.
74. Pourarian F., Sinha V. K., Wallace W. E., Smith H. K.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 88. P. 451—458.
75. Oesterreicher H., Bittner H.//Mater. Res. Bull. 1978. Vol. 13. P. 83—87.
76. Sinha V. K., Pourarian F., Wallace W. E.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 87. P. 283—296.
77. Shitikov V., Hilscher G., Stampfl H., Kirchmayr H.//J. Less-Common Met., 1984. Vol. 102. P. 29—40.
78. Pourarian F., Wallace W. E.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 91. P. 223—229.
79. Oesterreicher H., Bittner H.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 339—344.
80. Pat. USA № 4397834, МКИ³С01В 6/74//Hydrogen gettering material/H. Mendelsohn, D. M. Gruen, 1982.
81. Yamashita T., Takahara G., Moriwaki Y., Fukuda M.//Nippon Kinzoku Gakkaishi. 1977. Vol. 41. P. 418—423.
82. Андреев Б. М., Добрянин О. В., Магомедбеков Э. П. и др.//Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 463—465.
83. Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara N., Iwaki T.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 495—504.
84. Pourarian F., Sinha V. K., Wallace W. E.//J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 4952—4956.

85. Uchida M., Bjurstrom H., Suda S.//J. Less-Common Met. 1986. Vol. 119. P. 63—74.
86. Pedziwiatz A. T., Craig R. S., Wallace W. E. e.a.//J. Solid state Chem. 1983. Vol. 46. P. 336—341.
87. Sinha V. K., Wallace W. E.//J. Less-Common Met. 1982. Vol. 91. P. 229—237.
88. Pourarian F., Wallace W. E.//J. Less-Common Met. 1985. Vol. 107. P. 69—74.
89. Osumi Y., Suzuki H., Kato A. e.a.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 257—262.
90. А. с. 894984 СССР, МРИ³ СО1В 6/02. Материалы для аккумуляции водорода/К. Н. Семенов, В. Н. Вербцкий, С. В. Митрохин//Открытия. Изобретения. 1983. № 6.
91. Schlapbach L.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 37—43.
92. Jacob I., Polak M.//Mat. Res. Bull. 1981. Vol. 16. P. 1311—1318.
93. Khan A. Z., Antoshin G. V., Shpiro E. S. e.a.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. Vol. 23. P. 221—226.
94. Luz Z., Senossar J., Rudman P. S.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 74. P. 75—79.
95. Stucki F.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 49—53.
96. Darnandery J. P., Darriert B., Pezat M.//Int. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 705—716.
97. Семенов К. Н., Вербцкий В. Н., Кочуков А. В., Ситников А. Н.//Вестник МГУ. Сер. хим. 1983. Т. 24. С. 16—22.
98. Pat. 4389326 USA, MKU³CO1B 6/00. Method of storing hydrogen in intimate mixtures of hydrides of magnesium and other metals or alloys/B. Tanguy, J.—L. Sonberroux, M. Pezat, J. Portier, P. Hagenmuller, 1983.
99. Suzuki K.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 183—195.
100. Gruen D. M./Metal—Hydrogen Syst. Proc. Intern. Symp., Oxford. 1981. P. 3—15.
101. Wenzl H., Klatt K. H.//Proc. Intern. Symp. Hydrides for Energy Storage, Geilo. 1977. P. 323—330.
102. Santangelo J. G., Chen G. T.//Chemtechn. 1983. Vol. 13. P. 621—628.
103. Tusher E., Weinzierl P., Eder O. J.//Intern. J. Hydrogen Energy. 1983. Vol. 8. P. 199—203.
104. Scheridan J. J., Eisenberg F. G., Greskovich E. J. e.a.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 447—457.
105. Pat. 4110425 USA, MKU³ CO1B 6/24. Sorbent for hydrogen storage/H. Bühl, S. Will, 1978.
106. Заявка ФРГ 2550584, MKU³CO1B 6/24. Sorbent for hydrogen storage/H. Bühl, S. Will, 1977.
107. Pat. 430569 USA, MKU³ CO1B 6/24. Method preparation of hydrogen storage material/W. A. Steyert, M. E. Olsen, 1982.
108. Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н., Шитиков В. В.//Ж. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1993—1997.
109. Бацанов С. С., Капанева Л. И., Лазарева Е. В.//Ж. неорг. химии. 1983. Т. 28. С. 1063—1065.
110. Хенли Э., Джонсон Э.//Радиационная химия: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1974.
111. Tischenko S., Botter F.//Analysis. 1974. Vol. 2. P. 664—669.
112. Андреев Б. М., Полевой А. С.//Ж. физ. химии. 1982. Т. 56. С. 349—352.
113. Rudman P. S., Sandrock G. D., Goedel P. D.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 437—446.
114. Адлова И., Бессонов Н. И. Полиимидный класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968.
115. Ron M., Gruen D., Mendelsohn M., Sheft I.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 74. P. 445—448.

116. Ishikawa H., Oguro K., Kato A., Suzuki H., Ishii E.//J. Less-Common Met. 1985. Vol. 107. P. 105—110.
117. Pat. 2126206, UK, MKU³ CO1B 6/24. Method for preparing improved porous metal-hydride compacts and apparatus therefor/M. Ron, 1983.
118. Заявка Японии 59—73401, МКИ³ CO1B 6/24. Hydrogen occlusion material/Y. Suzuki, Z. Ogama, 1984.
119. Sandrock G. D., Goodell P. D.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 73. P. 61—66.
120. Suda S., Komazaki Y., Kobayashi N.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 317—325.
121. Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н., Иванов С. М.//Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. С. 233—237.
122. Yu Shing-nan, Zhang Ching-Zhei, Xie Kan, Kang Gin, Lin Zhang-da//Acta phys. Sin. 1983. N 3. P. 360—364.
123. Eichler R.//Ber. Kernforschunganlage Jülich. 1985. № 2008, IV. 14IS.
124. Mendelsohn M. H., Gruen D. M.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 74. P. 449—453.
125. Emerson L. C., Mioduszewski P. K., Simpkins J. E.//J. Nucl. Mater. 1984. Vol. 182/183. P. 1156—1159.
126. Yore B. F., Murphy E. S. Report № BNWI-2013, USA, 1976.
127. Begun G. M., Land J. F., Bell J. T.//J. Less-Common Met. 1980. Vol. 74. P. 321—330.
128. Röhrig H. D., Fischmann K. D., Haubold W.//J. Vac. Sci. Technol. 1980. Vol. 17. P. 120—124.
129. Ferrario B., Boffito C., Doni F., Rosai L.//13th Symp. Fus. Techn. Varese. 1984. P. 127—133.
130. Mendelsohn M. N., Gruen D. M., Gwright A. E.//J. Less-Common Met. 1979. Vol. 63. P. 193—197.
131. Ortman M. S., Warren T. J., Smith D. J.//Fus. Technol. 1985. Vol. 8. P. 2330—2335.
132. Boffito C., Doni F., Rosai L.//J. Less-Common Met. 1984. Vol. 104. P. 149—155.
133. Ichimura K., Ashida K., Watanabe K.//J. Vac. Sci. Technol. A. 1985. Vol. 3. P. 346—349.
134. Hauck J.//Z. Phys. Chem. (BRD). 1985. Vol. 143. P. 75—82.
135. Sicking G.//J. Less-Common Met. 1984. Vol. 101. P. 169—190.
136. Андреев Б. М., Зельвенский Я. Д., Катальников С. Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1986.
137. Кочурихин В. Е., Зельвенский Я. Д.//Ж. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 2594—2599.
138. Андреев Б. М., Полевой А. С., Перевезенцев А. Н.//Атомная энергия. 1978. Т. 45. С. 53—58.
139. Wiswall R. H., Reily J. J.//Inorg. Chem. 1972. Vol. 11. P. 1691—1699.
140. Andreyev B., Shitikov V., Magomedbekov E., Shafiev A.//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 90. P. 161—167.
141. Knijpers F. A., Van Mal H. H.//J. Less-Common Met. 1971. Vol. 23. P. 395—401.
142. Biris A., Bucur R. V., Ghete P., Indrea E., Lupn D.//J. Less-Common Met. 1976. Vol. 49. P. 477—481.
143. Tanaka S., Clewley J. D., Flanagan T. B.//J. Catal. 1978. Vol. 51. P. 9—15.
144. Buschow K. H. J., Van Mal H. H.//J. Less-Common Met. 1972. Vol. 29. P. 203—210.
145. Tanaka J., Wiswall R. H., Reilly J. J.//J. Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. P. 498—503.
146. Takeshita T., Malik S. K., Wallace W. E.//J. Solid State Chem. 1978. Vol. 23. P. 271—278.
147. Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Шитиков В. В.//Атомная энергия. 1983. Т. 55. С. 102—105.

148. **Shinar J., Shaltiel D., Davidov D., Grayevsky A.**//J. Less-Common Met. 1978. Vol. 60. P. 209—214.
149. **Van Mal H. H., Buschow K. H. J., Knijpers F. A.**//J. Less-Common Met. 1973. Vol. 32. P. 289—293.
150. **Guidotti R. A., Atkinson G. B., Wong M. M.**//J. Less-Common Met. 1977. Vol. 52. P. 13—16.
151. **Kitada M.**//J. Mater. Sci. 1977. Vol. 12. P. 2134—2139.
152. **Sandroek G. D., Murray J. J., Post M. L., Taylor J. B.**//Mater. Res. Bull. 1982. Vol. 17. P. 887—899.
153. **Андреев Б. М., Магомедбеков Э. П., Полевой А. С.**//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: 1984. № 130. С. 45—69.
154. **Бланк К. И., Магомедбеков Э. П., Крупенченко А. В.**//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. М.: 1984. № 130. С. 70—78.
155. **Андреев Б. М., Перевезенцев А. Н.**//Ж. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 2709—2802.
156. **Lasser R.**//Phys. Rev. 1982. Bd 26. S. 3517—3519.
157. **Tischenko S., Dirian G.**//Bull. Soc. Chem. France. 1970. N 1. P. 16—24.
158. **Miska B., Maroni V.**//Nucl. Technol. 1977. Vol. 35. P. 40—45.
159. **Tritium Control Technology. Report №AT-33-1GEN-53, US Atomic Energy Commission, 1973.**
160. **Hoy J. E.**//Science. 1968. Vol. 161. P. 464—467.
161. **Botter F., Menes J., Tischenko S., Dirian G.**//Bull. Soc. Chim. France. 1965. № 11. P. 3374—3379.
162. **Wong Y. W., Hill F. B., Chan Y. N. I.**//Separation Science and Technology. 1980. Vol. 15, № 3. P. 423—455.
163. **Hill F. B., Grzetic V.**//J. Less-Common Met. 1983. Vol. 89. P. 399—405.
164. **Imoto S., Tanabe T., Utsunomiya K.**//Intern. J. Hydrogen Energy. 1982. Vol. 7. P. 597—601.