

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ С ЖЕЛЕЗОМ С ВОДОРОДОМ И АММИАКОМ

© В. Н. Фокин, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка Московской обл.

E-mail: fvn@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 30 мая 2018 г.

После доработки 28 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Обобщены и проанализированы результаты гидрирования водородом и аммиаком титана, интерметаллического соединения TiFe и обогащенных титаном сплавов с железом составов  $Ti_{67}Fe_{33}$  ( $Ti_2Fe$ ) и  $Ti_{80}Fe_{20}$  ( $Ti_4Fe$ ). Определены фазовые превращения в интервале температур 20–500°C, установлены температуры образования гидридных фаз, оптимизированы условия диспергирования сплавов и проанализированы продукты реакций. Выявлены особенности взаимодействия полиметаллических систем с аммиаком в присутствии хлорида аммония при различных температурах, определены условия образования гидридных, гидридонитридных и нитридных фаз. На основании проведенных исследований получены данные о возможности использования сплавов Ti с Fe в качестве рабочего материала в металлургических аккумуляторах водорода многократного действия.*

Ключевые слова: водород, аммиак, титан, интерметаллическое соединение, сплав, гидрид, нитрид, фазовые превращения, диспергирование, металлургический аккумулятор водорода.

DOI: 10.1134/S0044461819010055

Одна из важнейших задач водородной энергетики и технологии, использующих водород как энергоноситель, связана с поиском материалов, обратимо взаимодействующих с водородом с образованием гидридов с высоким содержанием водорода. Такие соединения являются аккумуляторами водорода и широко используются в качестве рабочих веществ в компактных и безопасных системах хранения водорода, в водородных системах аккумулирования энергии, в термосорбционных компрессорах, тепловых насосах, топливных элементах [1–5].

В настоящее время все большее практическое значение приобретают сплавы на основе магния вследствие высокого содержания водорода в его дигидриде (7.6 мас%) [6]. Среди магнийсодержащих сплавов выделяются сплавы двойной и тройной эвтектик в системах магний–никель и магний–РЗМ–никель соответственно с водородсорбционной емкостью до 5.5 мас% [7, 8].

Одним из классических примеров использования интерметаллида как обратимо сорбирующего водород вещества помимо  $LaNi_5$  является TiFe из-за сравнительно высокой водородной емкости соответ-

ствующего гидрида (1.92 мас% для состава  $TiFeH_2$ ), невысокого равновесного давления диссоциации гидрида (~0.2 МПа при 20°C), устойчивости к гидронолизу при повторении циклов гидрирование–дегидрирование, экологической безопасности при работе, доступности и невысокой стоимости составляющих интерметаллическое соединение металлов [1, 9–14].

Однако использование интерметаллида TiFe как рабочего вещества для аккумулятора водорода затруднено жесткими условиями активации сплава, высокими требованиями к чистоте поглощаемого водорода и сложностью достижения стехиометрического состава приготовленного сплава. Активация интерметаллида для его последующего гидрирования заключается в многократном повторении обработки в атмосфере водорода при высоких температуре (>500°C) и давлении (>6.5 МПа) или в нагревании сплава до 400–450°C под давлением водорода 0.7 МПа с последующим вакуумированием и повторным нагреванием при 200°C под давлением водорода 6.5 МПа [9]. Согласно диаграмме состояния системы Ti–Fe соединение TiFe имеет область гомогенности [15]. Отклонение от сте-

хиометрии в сторону снижения содержания титана (46–48 ат% Ti) вызывает появление в сплаве не взаимодействующего с водородом соединения  $TiFe_2$ , а в двухфазных сплавах  $Ti + TiFe$  ( $\geq 52$  ат% Ti) при гидрировании образуется  $TiH_2$  [9, 16].

Для решения проблемы активации интерметаллида, упрощения методик работы с ним и улучшения его эксплуатационных характеристик разрабатываются и предпринимаются новые подходы и приемы — используются легирующие добавки металлов, вызывающих каталитический эффект при гидрировании, проводятся наноструктурирование или аморфизация сплава, механохимическая обработка в шаровых мельницах, механическое сплавление, замена водорода как гидрирующего агента аммиаком (реакция гидроазотирования) и др. [14, 17–19]. Известна, например, методика так называемого «мягкого» синтеза гидридов, предотвращающая нежелательную побочную реакцию диспропорционирования и заключающаяся в том, что водород подается в автоклав небольшими порциями по мере его поглощения металлической фазой или в смеси с инертным газом при комнатной температуре [20, 21]. По сути обработка металлической или полиметаллической фазы аммиаком также пример мягкого синтеза, поскольку в реакторе с порошком металла, заполненном аммиаком, при нагревании ( $\leq 250^\circ C$ ) происходит равновесная реакция разложения аммиака на водород и азот, и, таким образом, гидроазотирование протекает при малой концентрации водорода без саморазогрева реактора и без гидрогенолиза [22].

Дигидрид титана, содержащий 4 мас% обратимого водорода и использующийся в настоящее время как источник водорода, имеет один существенный недостаток — высокую температуру дегидрирования ( $> 400^\circ C$ ). Прямое гидрирование титана происходит также при повышенной температуре. Для понижения температуры гидрирования можно, например, использовать в качестве катализаторов гидрирования добавки интерметаллидов, в частности интерметаллического соединения  $TiFe$  [23]. Таким образом проявляется взаимное влияние компонентов металлической смеси — титана как легирующей добавки к интерметаллиду, а интерметаллического соединения как катализатора гидрирования. Вполне реально рассматривать смесь интерметаллического соединения  $TiFe$  и титана с точки зрения получения соответствующих обратимых гидридных фаз в одном реакторе. Однако более перспективно выплавить обогащенные титаном сплавы в системе  $Ti-Fe$ , состоящие из указанных компонентов, прогидрировать их и использовать в зависимости от потребностей как высоко-

температурный (на основе Ti) и низкотемпературный (на основе  $TiFe$ ) аккумулятор водорода. Такого типа металлгидридные аккумуляторы могут работать в интервале температур 20–500°C.

Реакцию взаимодействия металлов и полиметаллических фаз с газообразным аммиаком используют в аммиачном способе диспергирования [18]. По сравнению с гидридным методом аммиачного диспергирования позволяет получать металлические порошки с меньшим размером частиц, достигающим в ряде случаев нанометрового диапазона.

В настоящей статье кратко обобщены и проанализированы результаты исследований гидрирования водородом и аммиаком интерметаллического соединения  $TiFe$  и обогащенных титаном сплавов с железом составов  $Ti_{67}Fe_{33}$  (далее в тексте —  $Ti_2Fe$ ) и  $Ti_{80}Fe_{20}$  (далее —  $Ti_4Fe$ ) — определены фазовые превращения в системах с аммиаком и водородом в интервале температур 20–500°C, установлены температуры образования гидридных фаз с максимально возможным содержанием водорода, проанализированы условия и результаты диспергирования сплавов, проведено сравнение результатов использования водорода и аммиака в реакциях со сплавами  $Ti_2Fe$  и  $Ti_4Fe$  и показаны возможности и перспективы использования указанных сплавов как рабочих веществ в металлгидридных аккумуляторах водорода.

Известно, что диаграмма состояния системы  $Ti-Fe$  характеризуется наличием двух интерметаллических соединений —  $TiFe$  (структурный тип  $CsCl$ ,  $a = 2.975 \text{ \AA}$ ) и  $TiFe_2$  (структурный тип  $MgZn_2$ ,  $a = 4.77$ ,  $c = 7.79 \text{ \AA}$ ). Максимальная растворимость железа в  $\alpha-Ti$  при  $600^\circ C$  составляет 0.05 ат%, а в  $\beta-Ti$  при  $800^\circ C$  —  $\sim 20$  ат% [15].

Согласно литературным источникам [9, 24] взаимодействие  $TiFe$  с водородом происходит через образование твердого раствора состава  $TiFeH_{0.1}$  с последующим его догидрированием до неустойчивых при комнатной температуре при снятии давления гидридных фаз — моногидрида  $TiFeH_{-1}$  (тетрагональная сингония,  $a = 3.18$ ,  $c = 8.73 \text{ \AA}$ ) и дигидрида  $TiFeH_{-2}$  (кубическая структура,  $a = 6.61 \text{ \AA}$ ). Интерметаллид  $TiFe_2$  при нагревании до  $600^\circ C$  и под давлением до 160 МПа с водородом не взаимодействует [25].

Образующаяся в системе  $Ti-H_2$   $\gamma$ -фаза дигидрида титана состава  $TiH_{1.98}$  при комнатной температуре имеет ГЦК решетку (тип  $CaF_2$ ,  $a = 4.454 \text{ \AA}$ ), которая при более высоком содержании водорода претерпевает тетрагональные искажения (для состава  $TiH_2$   $a = 4.528$ ,  $c = 4.279 \text{ \AA}$ ) [26]. Прямое гидрирование титана происходит с заметной скоростью лишь при температуре  $T > 400^\circ C$ .

Гидрид железа состава  $H/Fe = 0.65-0.75$  был получен только под давлением 6.7 ГПа при 250°C [27].

### Экспериментальная часть

Сплавы и интерметаллическое соединение готовили сплавлением шихты из металлов чистотой >99.9% в печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона высокой чистоты под давлением 0.2 МПа с последующим отжигом корольков сплавов при 800°C в течение двух недель и закалкой в холодной воде.

Сплавы измельчали в титановой ступке с последующим отсевом фракции порошка с размером частиц до 100 мкм. Удельная поверхность  $S_{уд}$  такого порошка составляла  $\sim 0.04 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Гидрирование сплавов осуществляли водородом высокой чистоты (99.999%) из металлгидридного аккумулятора на основе  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ . Для гидроазотирования использовали осушенный металлическим натрием аммиак чистотой 99.99%. Хлорид аммония квалификации х.ч. сушили вакуумированием в течение 9 ч при 150°C.

Гидрирование и гидроазотирование сплава осуществляли в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в реактор-автоклав установки высокого давления емкостью 60 мл.

Перед гидрированием сплав дегазировали вакуумированием при 200°C в течение 1 ч. Затем автоклав заполняли водородом до давления 2 МПа и нагрев прекращали. Для установления равновесия автоклав с образцом выдерживался в течение нескольких часов при комнатной температуре.

Взаимодействие приготовленных порошков с аммиаком проводили в присутствии активатора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , добавляемого в количестве 10 мас% от массы вводимого в реакцию сплава, в интервале температур 100–500°C при начальном давлении аммиака 0.6–0.8 МПа. Навеску (0.8–1.0 г) смеси исходных порошков растирали в титановой ступке при комнатной температуре в атмосфере аргона, переносили в реактор-автоклав, вакуумировали до давления  $\sim 1$  Па в течение 30 мин при комнатной температуре, подавали аммиак и оставляли на 30 мин. Далее реактор нагревали до заданных температур, выдерживали в течение 3 ч, охлаждали до комнатной температуры и снова нагревали. Количество необходимых циклов нагревание–охлаждение определяли по прекращению изменения давления, так как в ходе взаимодействия давление в системе повышается (до 1.5 МПа). По окончании последнего цикла аммиак сбрасывали

в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и анализировали.

Активационный эффект хлорида аммония связан с тем, что при повышении температуры протекает обратимая реакция



Выделяющийся хлористый водород взаимодействует с поверхностным оксидом металла с образованием хлорида, разрушая оксидную пленку, что облегчает гидрирование металлической фазы. Так как процессы диссоциации и рекомбинации по реакции (1) в атмосфере аммиака происходят очень быстро, хлорид металла образуется в незначительных количествах, не фиксируемых методом рентгенофазового анализа.

Продукты гидроазотирования сплавов содержали хемосорбированный аммиак, предотвращавший окисление и дегидрирование, что делало возможным работу с полученными порошками на воздухе. По данным дифференциального термического анализа удаление хемосорбированного аммиака происходит при 80–120°C. Таким образом, обработка аммиаком является удобным методом «пассивации» химически активных гидридных и металлических фаз.

Удаление  $\text{NH}_4\text{Cl}$  из продуктов взаимодействия проводили обработкой полученной смеси абсолютным этиловым спиртом при механическом перемешивании в течение 1 ч при комнатной температуре (процедуру повторяли дважды) или вакуумированием смеси до  $\sim 1$  Па в течение 3 ч при 300°C.

Состав сплавов и продуктов водородной и аммиачной обработки определяли химическим анализом. Количество водорода и азота определяли на CHNS/O элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH. Анализ на содержание хлора выполняли турбидиметрическим методом.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре АДП-1 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0.005 Å. Для всех фаз параметры кристаллических решеток совпадали с опубликованными в литературных источниках. Средний размер порошка рассчитывали из величины удельной поверхности в предположении сферической формы частиц.

Удельную поверхность образцов  $S_{уд}$  определяли по низкотемпературной адсорбции криптона после дегазации в вакууме  $1.3 \cdot 10^{-3}$  Па при 300°C в течение 5 ч и рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера. Так как в процессе вакуумирования происходит выделение водорода из неустойчивых соединений

на основе TiFe, то измеренные величины удельной поверхности фактически относятся к продуктам дегазации. Однако эти величины дают представление об изменениях, которые претерпевают исходные сплавы в атмосфере водорода или аммиака при различных температурах. Погрешность определения составляла  $\pm 10\%$ .

Пикнометрическую плотность порошков  $\rho$  определяли при  $20^\circ\text{C}$  в среде толуола с точностью  $\pm 3\%$ .

Давление в системе измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

### Обсуждение результатов

*Гидрирование металлического титана.* Взаимодействие титана в виде кусочков (размером 1–10 мм) или порошка (с размером частиц до 500 мкм) с высокочистым водородом в интервале температур  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  и давлений 1.5–2 МПа сопровождается образованием дигирида состава  $\text{TiH}_{-2}$ , кристаллизующегося в кубической сингонии ( $a = 4.452 \text{ \AA}$ ) (табл. 1, образцы № 1 и 2) [28].

В результате проведенных экспериментов по исследованию влияния температуры, размера исходных частиц, циклирования, продолжительности обработки на направление процесса гидроазотирования титана установлено, что при взаимодействии порошка титана с размером частиц 50 мкм при температуре  $250^\circ\text{C}$  и времени контакта 30 ч образуется гидрид титана  $\text{TiH}_2$  ( $S_{\text{уд}} = 57.4 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), кристаллизующийся в тетрагональной сингонии ( $a = 4.4710$ ,  $c = 4.3874 \text{ \AA}$ ) и содержащий, по данным химического анализа,  $\sim 0.15$  атома азота на формульную единицу  $\text{TiH}_2$  (табл. 1, образец № 3) [28].

Обработка титана аммиаком при  $300^\circ\text{C}$  приводит к смеси гидрида и нитрида титана, а дальнейшее повышение температуры гидроазотирования сопровождается постепенным уменьшением в составе

продуктов доли гидрида титана и увеличением количества нитрида титана  $\text{TiN}$ , который при температуре взаимодействия  $400^\circ\text{C}$  является единственным продуктом ( $a = 4.2347 \text{ \AA}$ ) с удельной поверхностью  $53.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Оценка среднего размера частиц (15–40 нм) показала образование нанокристаллического гидрида или нитрида титана.

Таким образом, из приведенных экспериментальных результатов следует, что использование аммиака вместо водорода снижает температуру образования гидрида титана с  $400\text{--}450$  до  $250^\circ\text{C}$  и, как показано в работе [28], является удобным способом получения нанодисперсных порошков гидридов, гидронитридов и нитридов металлов, а после удаления водорода из гидридов — высокодисперсных порошков металлов.

*Гидрирование интерметаллического соединения TiFe.* Активированное интерметаллическое соединение TiFe гидрируется в атмосфере водорода под давлением 5 МПа за 20 мин с образованием дигирида состава  $\text{TiFeH}_{2.0}$ , сохраняющегося после снятия давления при условии предварительной обработки вещества в автоклаве оксидом углерода (табл. 2, образец № 1).

Взаимодействие интерметаллического соединения TiFe с аммиаком было исследовано в интервале температур  $150\text{--}500^\circ\text{C}$  при продолжительности обработки около 30 ч. Температура синтеза и характеристика полученных продуктов приведены в табл. 3 [29]. Следует отметить, что для всех реакций интерметаллида TiFe с аммиаком в автоклаве при температурах выше комнатной из-за неустойчивости его гидридная и гидридонитридная фазы не существуют, а образуются они в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры. Это необходимо иметь в виду при обсуждении состава полученных в процессе каждого синтеза продуктов.

Таблица 1

Условия и результаты гидрирования титана

№ образца	Металл	Условия гидрирования			Состав продукта	H, мас%	$T_{\text{разл}}$ , $^\circ\text{C}$
		P, МПа	T, $^\circ\text{C}$	время, ч			
Гидрирование водородом							
1	Порошок	1.5	400	0.5	$\text{TiH}_{-2}$	4.0	550, 660
2	Кусочки	2.0	550	2	$\text{TiH}_{-2}$	4.0	550, 660
Гидрирование аммиаком							
3	Порошок	0.6–0.8	250	30	$\text{TiH}_2\text{N}_{0.15}$	3.8	540, 650

Таблица 2

Условия и результаты взаимодействия интерметаллида TiFe и сплавов Ti<sub>2</sub>Fe и Ti<sub>4</sub>Fe с водородом

№ образца	Сплав	Фазовый состав	Условия гидрирования			Характеристика продуктов			
			T, °C	P, МПа	время, мин	H, мас%	ρ, г·см <sup>-3</sup>	фазовый состав	период решетки a, Å
1	Ti <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub> (TiFe)	TiFe	20*	5.0	20	1.9	5.47	TiFeH <sub>2.0</sub>	6.61
2	Ti <sub>66.6</sub> Fe <sub>33.4</sub> (Ti <sub>2</sub> Fe)	TiFe + β-(Ti,Fe)	350	3.0	15	2.5	4.70	TiFeH <sub>2.0</sub> ** TiH <sub>2</sub>	6.61 4.457
3	Ti <sub>66.6</sub> Fe <sub>33.4</sub> (Ti <sub>2</sub> Fe)	TiFe + β-(Ti,Fe)	150***	3.0	30	2.5	4.70	TiFeH <sub>2.0</sub> ** TiH <sub>2</sub>	6.61 4.457
4	Ti <sub>80</sub> Fe <sub>20</sub> (Ti <sub>4</sub> Fe)	β-(Ti,Fe)	350	2.5	120	3.2	4.27	TiFeH <sub>2.0</sub> ** TiH <sub>2</sub>	6.61 4.457

\* После «жесткой» активации [9].

\*\* Фазы образуются в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры.

\*\*\* Порошок с размером частиц 200 мкм.

Взаимодействие TiFe с аммиаком при 150°C (табл. 3, образец № 1) приводит к образованию твердого раствора водорода в интерметаллиде состава TiFeH<sub>0.1</sub>. Величина удельной поверхности при такой обработке повышается с 0.04 для исходной смеси до 0.9 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup> для продукта реакции. Увеличение температуры взаимодействия до 200°C вызывает появление в продуктах реакции наряду с TiFeH<sub>0.1</sub> стабилизированного аммиаком и содержащего азот дигирида состава TiFeH<sub>2</sub>N<sub>x</sub> (табл. 3, образец № 2). Период решетки этого соединения ( $a = 6.642 \text{ \AA}$ ) несколько превышает известное из литературы значение для TiFeH<sub>2</sub> ( $a = 6.61 \text{ \AA}$ ) [9], что, вероятно, и связано с внедрением некоторого количества азота в октаэдрические пустоты матрицы TiFe. Следует отметить, что вышеуказанные гидридные фазы присутствуют в продуктах всех реакций, проведенных в температурном интервале 150–450°C: на соответствующих дифрактограммах присутствуют характерные для этих фаз рефлексы (табл. 3, образцы № 1–7). Таким образом, твердый раствор водорода в TiFe сохраняется в атмосфере аммиака в указанном температурном интервале, а дигидрид интерметаллида, вероятно, образуется вследствие догидрирования твердого раствора в процессе охлаждения реакционных продуктов до комнатной температуры.

В составе продуктов реакции взаимодействия при 250°C наблюдается дальнейшее увеличение количества дигидридной фазы интерметаллида, но одновременно с образованием происходит и ее разложение:

на соответствующих дифрактограммах отмечаются слабые рефлексы дигирида и нитрида титана (табл. 3, образец № 3). Последние усиливаются на дифрактограммах продуктов реакции, полученных при 300°C, позволяя определить периоды решетки гидрида и нитрида титана ( $a = 4.432 \text{ \AA}$  для TiH<sub>2</sub> и  $a = 4.218 \text{ \AA}$  для TiN) (табл. 3, образец № 4). Как известно [30], образование гидрида титана является промежуточной стадией синтеза нитрида титана, при дальнейшем повышении температуры взаимодействия исходных реагентов до 350°C количество последнего в продуктах реакции увеличивается и сопровождается образованием нитрида железа (для γ'-Fe<sub>4</sub>N  $a = 3.792 \text{ \AA}$ ) (табл. 3, образец № 5). К сожалению, появление фазы Fe как промежуточной стадии на пути к образованию нитрида железа при 300–350°C зафиксировать не удалось.

Обработка интерметаллида аммиаком при 400°C позволяет зафиксировать в продуктах реакции образование α-Fe ( $a = 2.869 \text{ \AA}$ ) наряду с нитридами титана и железа (табл. 3, образец № 6). При выдерживании исходной реакционной смеси при 450°C (табл. 3, образец № 7) начинается разложение нитрида железа состава Fe<sub>4</sub>N до состава Fe<sub>3</sub>N, которое заканчивается при дальнейшем повышении температуры взаимодействия до 500°C (табл. 3, образец № 8). При этом в составе продуктов реакции, проведенной при 500°C, обнаружены α-Fe и интерметаллическое соединение TiFe<sub>2</sub>, не взаимодействующее с газовой фазой в исследуемых условиях.

**Таблица 3**  
Условия и результаты взаимодействия TiFe с аммиаком

№ образца	$T_{\text{синтеза}}, ^\circ\text{C}$	Продукты взаимодействия		
		фазовый состав	период решетки $a, \text{Å}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
1	150	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.985	0.9
2	200	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.983	4.5
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.642	
3	250	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.980	4.3
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.713	
		TiH <sub>2</sub> следы	—	
		TiN следы	—	
4	300	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.975	2.3
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.640	
		TiH <sub>2</sub>	4.432	
		TiN	4.218	
5	350	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.971	3.1
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.710	
		TiN	4.235	
		$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	3.792	
6	400	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.983	4.5
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.715	
		TiN	4.223	
		$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	3.788	
		$\alpha$ -Fe	2.869	
7	450	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.987	5.7
		TiFeH <sub>2</sub> N <sub>x</sub> *	6.690	
		TiN	4.206	
		$\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N	3.790	
		$\alpha$ -Fe	2.866	
8	500	TiFeH <sub>0,1</sub>	2.993	8.9
		TiN	4.233	
		$\alpha$ -Fe	2.870	
		Fe <sub>3</sub> N	$a = 2.715, c = 4.299$	
		TiFe <sub>2</sub>	$a = 4.762, c = 7.811$	

\* Фазы образуются в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры.

Полученные и приведенные в табл. 3 результаты гидроазотирования TiFe аммиаком позволяют проследить процесс поэтапного фазового превращения при повышении температуры от исходного интерметаллида к продуктам его полного разложения — TiN,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N и  $\alpha$ -Fe — и отметить особую роль аммиака в этих процессах, заключающуюся в разложении металлической матрицы TiFe. Конечно, по приведенным продуктам нельзя отследить все процессы, происходящие при обработке интерметаллида аммиаком в

присутствии промотора. Так, хорошо известно, что образованию дигидрида интерметаллида TiFe сопутствует, вернее предваряет его, появление моногидридной фазы состава TiFeH<sub>~1</sub>, также неустойчивой при ~20°C и 0.1 МПа [9]. На дифрактограммах продуктов взаимодействия соответствующие пики налагаются друг на друга, и однозначно сделать вывод о присутствии в продуктах моногидридной фазы не представляется возможным.

Таким образом, использование аммиака вместо водорода для гидрирования/гидроазотирования интерметаллида TiFe позволило осуществить диспергирование этого соединения, т. е. превратить его в высокодисперсный порошок с нанометрическим размером частиц без применения предварительной активации, без повышенных требований к чистоте используемого водорода и без жестких ограничений по составу сплава при его выплавке.

*Гидрирование сплава Ti<sub>2</sub>Fe.* По данным РФА в двухфазном сплаве Ti<sub>2</sub>Fe (66.6 ат% Ti, 33.4 ат% Fe) присутствуют две фазы: интерметаллическое соединение TiFe ( $a = 2.976 \text{ \AA}$ ) и твердый раствор железа в  $\beta$ -титане (растворимость железа в  $\beta$ -Ti ~20 ат% при 800°C,  $a = 3.174 \text{ \AA}$ ), что соответствует диаграмме состояния системы Ti–Fe [15].

Перед гидрированием сплав Ti<sub>2</sub>Fe подвергали предварительной активации путем нагревания в вакууме ~1 Па при температуре 350°C в течение 1 ч и охлаждали до комнатной температуры [31].

Двухфазный сплав в виде небольших кусочков после дегазации полностью насыщается водородом при 350°C за 15 мин с индукционным периодом 30 мин (табл. 2, образец № 2). Температура гидрирования уменьшается до 150°C, если исходный образец измельчить до порошка с размером частиц до 200 мкм (табл. 2, образец № 3). После снятия давления и обработки монооксидом углерода продукты реакции в обоих случаях содержат 2.5 мас% водорода. В процессе гидрирования образец рассыпается в мелкий порошок с металлическим блеском.

Процесс гидрирования двухфазного сплава Ti<sub>2</sub>Fe описывается схемой



т. е. в процессе гидрирования происходит взаимодействие компонентов твердого раствора железа в  $\beta$ -титане с образованием дополнительного количества интерметаллического соединения TiFe. Кроме получения гидрида титана в сравнительно мягких условиях реакция (2) интересна еще и тем, что образование интерметаллического соединения TiFe в тройной системе Ti–Fe–H<sub>2</sub> происходит при низкой температуре.

По данным РФА не стабилизированный монооксидом углерода продукт гидрирования состоит из дигидрида титана TiH<sub>2</sub> ( $a = 4.448 \text{ \AA}$ ) и твердого раствора водорода в интерметаллиде TiFeH<sub>~0.1</sub> ( $a = 2.9865 \text{ \AA}$ ).

Температура обработки двухфазного сплава Ti<sub>2</sub>Fe аммиаком в присутствии хлорида аммония и результаты гидроазотирования приведены в табл. 4 (продол-

жительность проведенных опытов составляет ~30 ч). Из приведенных в табл. 4 данных видно влияние температуры на состав продуктов.

Гидроазотирование сплава начинается при температуре 150°C и сопровождается увеличением удельной поверхности продукта (с 0.04 до 0.35 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>). Титан при этой температуре не гидрируется, а фаза интерметаллида поглощает водород с образованием TiFeH<sub>~2</sub> ( $a = 6.6090 \text{ \AA}$ ). Начиная с температуры 200°C в решетку гидрида интерметаллида внедряются незначительные количества азота с небольшим изменением периода (для состава TiFeH<sub>~2</sub>N<sub>0.1</sub>  $a = 6.6890 \text{ \AA}$ ). При дальнейшем повышении температуры до 250°C к уже известным при прежней температуре гидроазотирования продуктам добавляется фаза дигидрида титана TiH<sub>2</sub>.

Продукты обработки двухфазного сплава аммиаком при 350–400°C состоят из фазы нитрида титана TiN<sub>~1</sub> ( $a = 4.2332 \text{ \AA}$ ) и фазы внедрения азота в решетку гидрида интерметаллида TiFeH<sub>~2</sub>N<sub>x</sub> ( $a = 6.6884 \text{ \AA}$ ). Следует отметить, что гидридные фазы на основе TiFe указанного в табл. 4 состава образуются в про-

**Таблица 4**

Химические и фазовые превращения сплавов Ti<sub>2</sub>Fe и Ti<sub>4</sub>Fe в атмосфере NH<sub>3</sub> в зависимости от температуры

Сплав	T, °C	Продукты реакции
Ti <sub>2</sub> Fe	150	$\beta\text{-(Ti,Fe)} + \text{TiFeH}_{~2}^*$
	200	$\beta\text{-(Ti,Fe)} + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_{0.1}^*$
	250	$\beta\text{-(Ti,Fe)}\text{H}_x + \text{TiH}_2 + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_{0.1}^*$
	350–400	$\text{TiN}_{~1} + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_x^*$
	500	$\text{TiN}_{~1} + \text{Fe}_4\text{N} + \alpha\text{-Fe} + \text{TiFe}_2$
Ti <sub>4</sub> Fe	100	$\beta\text{-(Ti,Fe)}\text{H}_x + \text{TiFeH}_{~2}^* + \text{TiH}_2$
	150	$\beta\text{-(Ti,Fe)} + \text{TiFeH}_{~2}^* + \text{TiH}_2$
	200–300	$\text{TiFeH}_{~2}\text{N}_x^* + \text{TiH}_2$
	350	$\text{TiH}_2 + \text{TiN} + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_x^*$
	400	$\text{TiN} + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_x^* + \text{TiH}_2^{**}$
	450	$\text{TiN}_{~1} + \text{Fe}_4\text{N}^{**} + \text{TiFeH}_{~2}\text{N}_x^*$
	500	$\text{TiN} + \alpha\text{-Fe}$

\* Фазы образуются в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры.

\*\* Следовые количества.

цессе охлаждения реактора до комнатной температуры.

При 500°C происходит количественное образование нитрида железа  $\text{Fe}_4\text{N}$  ( $a = 3.8149 \text{ \AA}$ ), что обусловлено более глубоким разложением интерметаллида. При этом кроме фаз нитридов железа и титана, по данным РФА, в продуктах гидроазотирования присутствуют  $\alpha$ -железо ( $a = 2.8656 \text{ \AA}$ ) и новое интерметаллическое соединение  $\text{TiFe}_2$  (гексагональная сингония,  $a = 4.7722$ ,  $c = 7.8012 \text{ \AA}$ ), не взаимодействующее с водородом в этих условиях.

Следует отметить, что на гидридные фазы металлов, образующиеся в этой системе, так же как и в системе  $\text{TiFe-NH}_3$ , «пассивирующее» действие оказывает аммиак, что дает возможность провести РФА продуктов гидрирования при сохранении их фазового состава (что особенно важно, как уже отмечено выше, для фазы  $\text{TiFeH}_{2-x}\text{N}_x$ ).

Таким образом, из результатов проведенных исследований следует, что использование аммиака в качестве гидрирующего агента позволяет избежать трудоемкого и сравнительно сложного предварительного процесса активации составляющих двухфазный сплав компонентов.

Для использования исследованного сплава как рабочего вещества для аккумуляции водорода необходимо после удаления  $\text{NH}_4\text{Cl}$  провести дополнительную операцию догидрирования продукта чистым водородом непосредственно в аккумуляторе. Приготовленный таким образом аккумулятор может использоваться при комнатной температуре за счет выделения водорода из гидрида интерметаллида (~32% от общего количества запасенного водорода) и при нагревании до 550–600°C вследствие выделения водорода при разложении дигидрида титана. Металлогидридный аккумулятор на основе двухфазного сплава  $\text{Ti}_2\text{Fe}$  может работать в интервале температур от комнатной до 600°C и выделять до 2.4 мас% водорода.

*Гидрирование сплава  $\text{Ti}_4\text{Fe}$ .* Сплав  $\text{Ti}_4\text{Fe}$  (80 ат% Ti и 20 ат% Fe) имеет структуру  $\beta$ -Ti и является твердым раствором железа в  $\beta$ -титане (растворимость железа в  $\beta$ -Ti составляет ~20 ат% при 800°C,  $a = 3.174 \text{ \AA}$ ), что соответствует диаграмме состояния системы Ti-Fe [15]. По данным РФА выплавленный сплав  $\beta$ -(Ti,Fe) является однофазным с периодом кубической решетки  $a = 3.1678 \text{ \AA}$ .

В работе [32] при исследовании взаимодействия с водородом такого сплава установлено образование при комнатной температуре и давлении 4 МПа гидридной фазы состава  $\text{Ti}_4\text{FeH}_{8.3-8.8}$ , кристаллизующейся в структурном типе дигидрида титана, но со

значительно меньшим периодом решетки ( $a = 4.376-4.382 \text{ \AA}$ ). При 300–400°C в атмосфере водорода сплав подвергается гидрогенолизу и разлагается с образованием дигидрида титана и интерметаллида  $\text{TiFe}$  [32].

В табл. 2 (образец № 4) показано, что гидрирование сплава водородом при температуре 350°C приводит к образованию смеси дигидрида титана и гидридной фазы интерметаллида со значениями периодов кристаллических решеток, совпадающими с известными из литературных источников [24, 26].

Результаты обработки исследуемого сплава аммиаком приведены в табл. 4.

Обработка сплава аммиаком при 100°C приводит к смеси продуктов, один из которых кристаллизуется в кубической сингонии с параметром решетки  $a = 3.3797 \text{ \AA}$ , что отличается от параметра решетки исходного сплава и предполагает образование гидридной фазы состава  $\beta$ -(Ti,Fe) $\text{H}_x$ . Такой состав, вероятно, наиболее близок к фазе  $\text{Ti}_4\text{FeH}_{8.3-8.8}$ , описанной в работе [32], но температура синтеза оказывается слишком высокой для полного превращения исходного сплава в соответствующий гидрид, который при такой температуре разлагается с образованием гидридных фаз титана и интерметаллида  $\text{TiFe}$ , присутствующих в продуктах реакции. Следует отметить, что, как уже отмечалось выше, гидридная фаза  $\text{TiFeH}_{2-x}$  как продукт реакций, проведенных при различных температурах, образуется в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры. Продукты реакции, проведенной при 100°C, характеризуются значительным увеличением удельной поверхности (с 0.04 до 1.3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), что свидетельствует о повышении дисперсности порошка.

Небольшое повышение температуры гидроазотирования (до 150°C) приводит к отсутствию фазы гидрида  $\beta$ -(Ti,Fe) $\text{H}_x$  в продуктах реакции, т. е. при такой температуре указанный гидрид уже не существует, полностью разлагаясь на гидридные фазы титана и интерметаллида. Кроме того, продукты реакции характеризуются уменьшением удельной поверхности до 0.3  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Продукты гидроазотирования, проведенного при температурах 200–300°C, содержат фазу дигидрида титана и фазу на основе дигидрида интерметаллического соединения  $\text{TiFe}$  с увеличенным периодом решетки ( $a = 6.7054 \text{ \AA}$ ) по сравнению с известным для  $\text{TiFeH}_{2-x}$  ( $a = 6.61 \text{ \AA}$ ) [9]. Как уже отмечалось, такое повышение периода связано с внедрением в решетку гидрида интерметаллида незначительных количеств азота и соответственно образованием, по данным химического анализа, фазы  $\text{TiFeH}_{2-x}\text{N}_x$ , сохра-

нящейся как продукт реакций, проведенных и при последующих температурах.

При температуре обработки сплава аммиаком 350°C к уже известным при предыдущих температурах гидроазотирования продуктам добавляется фаза нитрида титана состава TiN ( $a = 4.2239 \text{ \AA}$ ), которая остается одним из продуктов гидроазотирования при всех последующих температурах обработки.

Повышение температуры гидроазотирования до 450°C характеризуется началом разложения фазы  $\text{TiFeH}_{-2}\text{N}_x$  и появлением нитрида железа  $\text{Fe}_4\text{N}$ . В продуктах реакции гидроазотирования, проведенной при 500°C, кроме фазы нитрида титана появляется металлическое  $\alpha\text{-Fe}$  ( $a = 2.8607 \text{ \AA}$ ).

Обращает на себя внимание факт резкого увеличения удельной поверхности продуктов реакции при повышении температуры процесса от 250 до 400°C (от 0.2 до 46.4  $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ), что свидетельствует об образовании смеси высокодисперсных порошков. Понижение величины удельной поверхности продуктов с повышением температуры гидроазотирования ( $T > 400^\circ\text{C}$ ) обусловлено спеканием порошков.

Проведенный термический анализ продуктов гидроазотирования, полученных при 200–300°C, показал наличие на термограммах трех эндотермических эффектов при 90, 550 и 660°C, сопровождающихся потерей массы. Первый эффект соответствует выделению водорода из «стабилизированной аммиаком» гидридной фазы интерметаллида  $\text{TiFeH}_{-2}$ , а два последующих — разложению дигидрида титана. Состав продуктов разложения подтвержден данными РФА.

При отмывке продуктов гидроазотирования от хлорида аммония стабилизирующее действие аммиака теряется и происходит выделение водорода из гидридной фазы на основе  $\text{TiFe}$ , что подтверждено данными РФА.

Для использования исследованного сплава как рабочего вещества для аккумулятора водорода необходимо прогидрировать исходный  $\beta\text{-(Ti,Fe)}$  аммиаком при температурах 200–250°C, удалить  $\text{NH}_4\text{Cl}$  вакуумированием продуктов гидроазотирования при 300°C, поместить приготовленный материал в аккумулятор и провести дополнительную операцию догидрирования чистым водородом непосредственно в аккумуляторе. Приготовленный таким образом к работе аккумулятор может использоваться при комнатной температуре за счет выделения водорода из гидрида интерметаллида  $\text{TiFeH}_{-2}$  и при нагревании до 600°C вследствие выделения водорода при разложении дигидрида титана. Металлогидридный аккумулятор на основе исследованного сплава может

**Таблица 5**

Характеристика рабочего вещества для аккумуляторов водорода

Материал	Содержание водорода в гидридных фазах, мас%	$T, ^\circ\text{C}$
Ti	4.0	500–600
Ti <sub>4</sub> Fe	3.2	20–600
Ti <sub>2</sub> Fe	2.5	20–600
TiFe	1.9	20

работать в интервале температур от комнатной до 600°C и выделять до 3 мас% водорода.

Таким образом, на основании проведенных исследований по получению гидридных фаз прямым гидрированием и гидроазотированием интерметаллида и сплавов в системе Ti–Fe получены данные о возможности использования указанных сплавов в качестве рабочего вещества в металлогидридных аккумуляторах водорода многократного действия. В табл. 5 приведены емкость по водороду и температурный интервал работы соответствующих аккумуляторов. Следует отметить, что в отличие от интерметаллида сплавы, как и следовало ожидать, обладают широким рабочим интервалом температур и большей водородоемкостью.

## Выводы

При обработке титана аммиаком как гидрирующим агентом получен дигидрид титана при сравнительно низкой температуре (250°C). Взаимодействие аммиака с интерметаллидом  $\text{TiFe}$  и сплавами в системе Ti–Fe в присутствии хлорида аммония при различных температурах приводит к образованию гидридных, гидридонитридных и нитридных фаз титана и интерметаллида.

Метод аммиачного диспергирования сплавов имеет ряд преимуществ перед методом гидридного диспергирования и позволяет получать высокодисперсные порошки с нанометрическим размером частиц.

Обработка сплавов аммиаком, как и водородом, может быть использована для приготовления рабочего вещества для аккумуляторов водорода многократного действия.

Работы проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 05.574.21.0209, уникальный идентификатор RFMEFI57418X0209).

Э. Э. Фокина отдельно благодарит за поддержку РФФИ (проект № 16-29-06197\_офи-м).

### Список литературы

- [1] *Tarasov B. P., Lototskii M. V., Yartys V. A.* // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 34–48 [*Tarasov B. P., Lototskii M. V., Yartys V. A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. N 4. P. 694–711].
- [2] *Tarasov B. P.* // Междунар. науч. журн. «Альтернатив. энергетика и экология». 2013. № 15. С. 10–16.
- [3] *Tarasov B. P., Володин А. А., Фурсиков П. В., Сивак А. В., Кашин А. М.* // Междунар. науч. журн. «Альтернатив. энергетика и экология». 2014. № 22. С. 30–41.
- [4] *Rusman N. A. A., Dahari M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. P. 12108–12126.
- [5] *Hannan M. A., Hoque M. M., Mohamed A., Ayob A.* // Renewable Sustainable Energy Rev. 2017. V. 69. P. 771–789.
- [6] *Perejón A., Sánchez-Jiménez P. E., Criado J. M., Pérez-Maqueda L. A.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 681. P. 571–579.
- [7] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Можжухин С. А., Тарасов Б. П.* // Междунар. науч. журн. «Альтернатив. энергетика и экология». 2016. № 9–10. С. 58–65.
- [8] *Фурсиков П. В., Борисов Д. Н., Тарасов Б. П.* // Изв. АН. Сер. хим. 2011. № 9. С. 1816–1824 [*Fursikov P. V., Borisov D. N., Tarasov B. P.* // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. N 9. P. 1848–1857].
- [9] *Reilly J. J., Wiswall R. H.* // Inorg. Chem. 1974. V. 13. N 1. P. 218–222.
- [10] *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. N 9. P. 1121–1140.
- [11] *Principi G., Agresti F., Maddalena A., Lo Russo S.* // Energy. 2009. V. 34. P. 2087–2091.
- [12] *Emami H., Edalati K., Matsuda J., Akiba E., Horita Z.* // Acta Materialia. 2015. V. 88. P. 190–195.
- [13] *Berdonosova E. A., Klyamkin S. N., Zadorozhnyy V. Yu., Zadorozhnyy M. Yu., Geodakian K. V., Gorshenkov M. V., Kaloshkin S. D.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 1181–1185.
- [14] *Zadorozhnyy V. Yu., Milovzorov G. S., Klyamkin S. N., Zadorozhnyy M. Yu., Strugova D. V., Gorshenkov M. V., Kaloshkin S. D.* // Progress Natural Sci.: Mater. Int. 2017. V. 27. P. 149–155.
- [15] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 1997. 1024 с.
- [16] Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Алефельда и И. М. Фёлькия: М.: Мир, 1981. 432 с. [Hydrogen in Metals. II. Application-Oriented Properties / Eds G. Alefeld, J. Völkl. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1978].
- [17] *Guéguen A., Latroche M.* // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. P. 5562–5566.
- [18] *Тарасов Б. П., Фокина Э. Э., Фокин В. Н.* // Изв. АН. Сер. хим. 2016. № 8. С. 1887–1892 [*Tarasov B. P., Fokin V. N., Fokina E. E.* // Russ. Chem. Bull. 2016. V. 65. N 8. P. 1887–1892].
- [19] *Tarasov B. P., Fokin V. N., Fokina E. E., Yartys V. A.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. Suppl. 1. P. S261–S266.
- [20] *Бурнашева В. В., Иванов А. В.* // ЖНХ. 1985. Т. 30. № 1. С. 257–258.
- [21] *Шилкин С. П., Волкова Л. С., Фокин В. Н.* // ЖНХ. 1994. Т. 39. № 2. С. 195–198.
- [22] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П.* // Неорган. материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 24–27 [*Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P.* // Inorg. Mater. 2014. V. 50. N 1. P. 19–22].
- [23] *Семененко К. Н., Бурнашева В. В., Фокина Э. Э., Фокин В. Н., Троицкая С. Л.* // ЖОХ. 1989. Т. 59. № 10. С. 2173–2177.
- [24] *Kinaci A., Aydinol M. K.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. N 13. P. 2466–2474.
- [25] *Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Зонтов В. С., Иоффе М. И., Цицуран С. В.* // ЖНХ. 1982. Т. 27. № 6. С. 1359–1362.
- [26] Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. 431 с. [Metal Hydrides / Eds W. M. Mueller, J. P. Blackledge, G. G. Libowitz. New York; London: Acad. Press, 1968].
- [27] *Антонов В. Е., Белаиш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ширяев В. И.* // ДАН СССР. 1980. Т. 252. № 6. С. 1384–1387.
- [28] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Тарасов Б. П.* // ЖНХ. 2010. Т. 55. № 10. С. 1628–1633 [*Fokin V. N., Fokina E. E., Tarasov B. P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. N 10. P. 1536–1540].
- [29] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Коробов И. И., Тарасов Б. П.* // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 184–188 [*Fokin V. N., Fokina E. E., Korobov I. I., Tarasov B. P.* // Inorg. Mater. 2008. V. 44. N 2. P. 142–145].
- [30] *Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermeseva O., Kaloshkin S.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. P. 17131–17136.
- [31] *Фокин В. Н., Фокина Э. Э., Коробов И. И., Тарасов Б. П.* // ЖНХ. 2016. Т. 61. № 7. С. 931–935 [*Fokin V. N., Fokina E. E., Korobov I. I., Tarasov B. P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. N 7. P. 891–895].
- [32] *Вербецкий В. Н., Каюмов Р. Р., Семененко К. Н.* // Металлы. 1991. № 1. С. 199–201.