

Водород в металлических наноматериалах

Р.А.Андриевский

Учреждение Российской академии наук

Институт проблем химической физики РАН

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 522–3507

Рассмотрены проблемы синтеза водородсодержащих наноматериалов на основе металлов, сплавов и интерметаллидов. Проанализированы характеристики процессов абсорбции–десорбции водорода этими объектами. Обсуждены особенности диаграмм состояния систем металл–водород в случае наноструктурных составляющих. Обобщены сведения о структуре и дефектах, электронном строении и физико-химических свойствах нанокристаллических гидридов металлов; отмечены малоизученные аспекты в рассматриваемой области исследования. Библиография — 99 ссылок.

Оглавление

I. Введение	890
II. Синтез нанокристаллических гидридов. Особенности насыщения и выделения водорода	890
III. Изотермы абсорбции и десорбции. Изменение диаграмм состояния металл–водород	894
IV. Свойства нанокристаллических гидридов металлов	897
V. Заключение	901

I. Введение

В современном материаловедении все большее распространение получает наноструктурный подход. При таком подходе используют преимущества наноструктуры, характеризующейся малыми размерами (от 1–2 до ~100 нм) основных составляющих (зерен, фазовых включений, слоев, пор и т.д.). Возможность получения разнообразных материалов с уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами привлекает внимание ученых и инженеров, что проявляется как в существенном расширении исследований и разработок, так и в значительном увеличении массива информации в области нанохимии (см., например,^{1,2}). Материалы на основе гидридов металлов используют в качестве эффективных энергоносителей.^{3–5} Наноструктурирование гидридов представляет интерес как для существенной активации условий синтеза наноматериалов, так и для регулирования их физико-химических свойств.

После появления обзоров^{6,7}, посвященных поведению водорода в наноструктурах, прошло немного времени, но интерес к наноструктурным гидридам значительно возрос. Об этом свидетельствуют публикации ряда обзоров

(см., например,^{8–11}), монографии¹² и тематика недавно проведенного в нашей стране международного симпозиума «Системы металл–водород. Фундаментальные основы и приложения».¹³ Появилось также немало отдельных интересных результатов. Все это побудило автора к написанию настоящего обзора.[†]

II. Синтез нанокристаллических гидридов. Особенности насыщения и выделения водорода

К основным методам получения нанокристаллических гидридов относятся механосинтез, гидрирование нанопленок и объемных наноструктурных материалов. Наиболее распространен механосинтез, осуществляемый высокотемпературным размолом исходных веществ в инертных средах либо в водороде. Основы этого метода заложены в работах, проведенных в нашей стране^{14–16} и в Канаде.^{17,18} Принципиальные результаты,^{14,15} впервые продемонстрировавшие эффективность механосинтеза для получения магниевых сплавов в качестве материалов для водородной энергетики, в настоящее время практически забыты и мало цитируются в отечественной и тем более в зарубежной литературе. Широкие исследования механосинтеза были предприняты в университете McGill (Канада) и в других научных центрах.^{12,18}

Объекты изучения многих исследователей — сплавы и соединения магния, гидрид которого характеризуется высоким содержанием водорода (7.66 мас.%). Основным предме-

Р.А.Андриевский. Доктор технических наук, главный научный сотрудник группы наноструктурных материалов ИПХФ РАН. Телефон: (496) 522–7793, e-mail: ara@icp.ac.ru
Область научных интересов: наноструктурное материаловедение, физика и химия твердого тела, фазы внедрения (гидриды, карбиды, нитриды, бориды).

† Вопросы поведения водорода в углеродных и металлоорганических наноструктурах, а также в солеобразных гидридах требуют отдельного всестороннего анализа и в данном обзоре не рассматриваются.

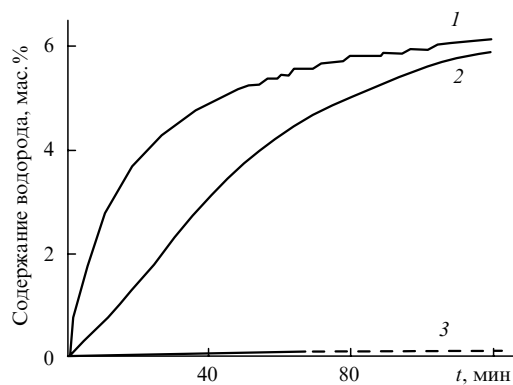


Рис. 1. Кинетика сорбции ($T = 300^\circ\text{C}$) водорода на магниевых порошках с частицами разного размера.¹⁸
1 — 30 нм, 2 — 50 нм, 3 — 1 мкм.

том нашего анализа будут результаты исследования нанокристаллов соединений магния.

Кинетические кривые сорбции водорода на различных по размеру частиц порошков магния приведены на рис. 1.¹⁸ Очевидно большое преимущество нанокристаллических частиц, полученных высокоэнергетическим размолотом. Описаны также примеры успешного реактивного высокоэнергетического размолотом магниевых порошков в среде водорода, применения каталитических добавок (Pd, Ni, C, Mg_2Ni , Nb_2O_5 , V_2O_5 и др.) и получения наноккомпозитов различного состава ($\text{MgH}_2 + \text{LiBH}_4$, $\text{CeCl}_3 + \text{NaAlH}_4$ и др.).^{12, 13}

При размолоте частицы значительно измельчаются, уменьшаются размеры зерен и увеличивается дефектность структуры самих частиц (появляются дислокации, ошибки упаковки и т.п.) и, наконец, разрушается труднопроницаемая поверхностная оксидная пленка (которая вновь образуется

на поверхности измельченных частиц). Попытка дифференцировать вклады этих факторов в параметры десорбции водорода предпринята в работах^{12, 19}, в которых обращено внимание и на то, что при размолоте промышленных порошков MgH_2 наблюдается прогрессирующее образование высокотемпературной модификации — фазы $\gamma\text{-MgH}_2$, отличающейся высоким давлением диссоциации.

Влияние среднего размера частиц гидроксида магния на параметры спектра десорбции водорода (начальную температуру выделения, низко- и высокотемпературный пики (T_{LT} и T_{HT} соответственно)) иллюстрирует рис. 2.¹⁹ Размер частиц в этих опытах изменялся при варьировании времени размолота в водороде (от 15 мин до 100 ч), причем начиная с десятичасового размолота на дифрактограммах наблюдалось прогрессирующее образование фазы $\gamma\text{-MgH}_2$. Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что корреляция между параметрами десорбции наблюдается для частиц, размер которых находится в широком интервале — от 400 до $36 \cdot 10^3$ нм, — но практически отсутствует для нанокристаллитов с размерами в интервале 3–67 нм. Наблюдаемые снижения начальной температуры выделения водорода (на $\sim 60^\circ\text{C}$), а также значений T_{LT} (на $\sim 30^\circ\text{C}$) и T_{HT} (на $\sim 50^\circ\text{C}$) авторы публикаций^{12, 19} целиком связали с наличием γ -фазы, а размеру кристаллитов отвели второстепенную роль.

Подробно влияние размерных эффектов было прослежено на примере изучения сорбционных свойств магниевых нанопроволок, которые получали методом испарения — осаждения в атмосфере аргона (при температурах 1203 и 503 К соответственно).²⁰ При изменении скорости инертного газа удалось синтезировать проволоки диаметром 30–50 нм (партия 1), 80–100 нм (партия 2) и 150–170 нм (партия 3), результаты исследования абсорбции и десорбции водорода для которых при температурах 373–573 К представлены на рис. 3. Видно, что диаметр частиц значительно влияет на кинетику поглощения и выделения водорода, причем при варьировании температуры это влияние изменяется, что

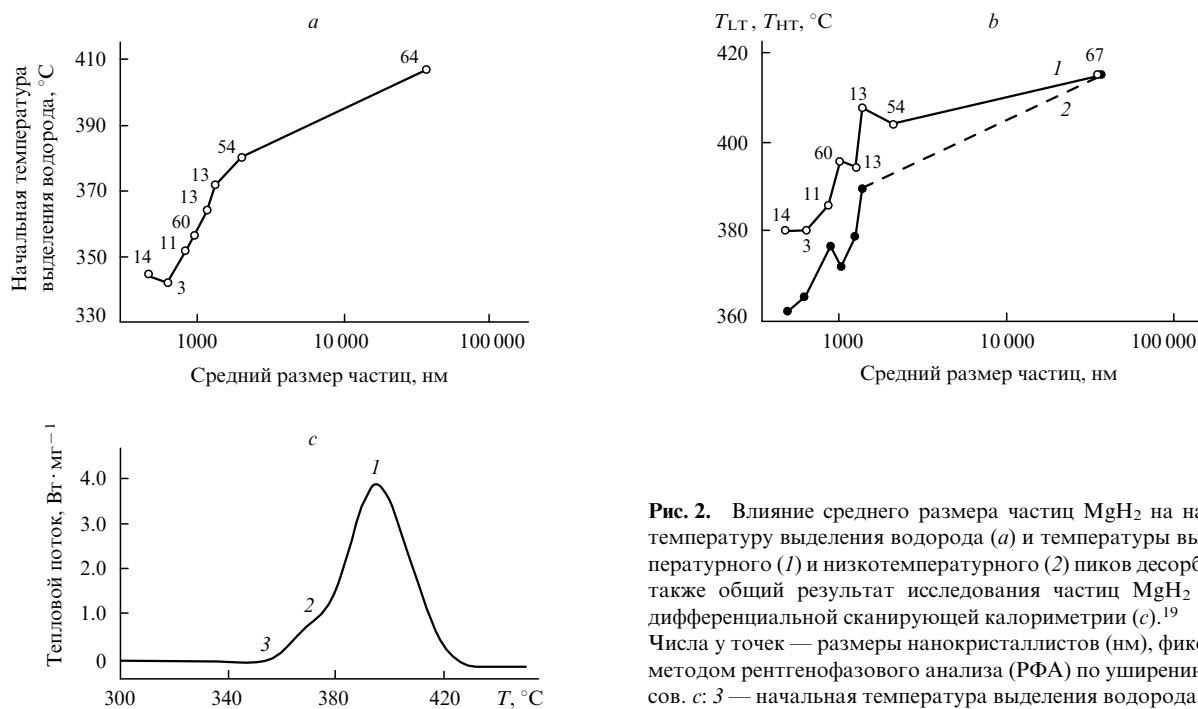


Рис. 2. Влияние среднего размера частиц MgH_2 на начальную температуру выделения водорода (a) и температуры высокотемпературного (1) и низкотемпературного (2) пиков десорбции (b), а также общий результат исследования частиц MgH_2 методом дифференциальной сканирующей калориметрии (c).¹⁹
Числа у точек — размеры нанокристаллитов (нм), фиксируемые методом рентгенофазового анализа (РФА) по уширению рефлексов. c: 3 — начальная температура выделения водорода.

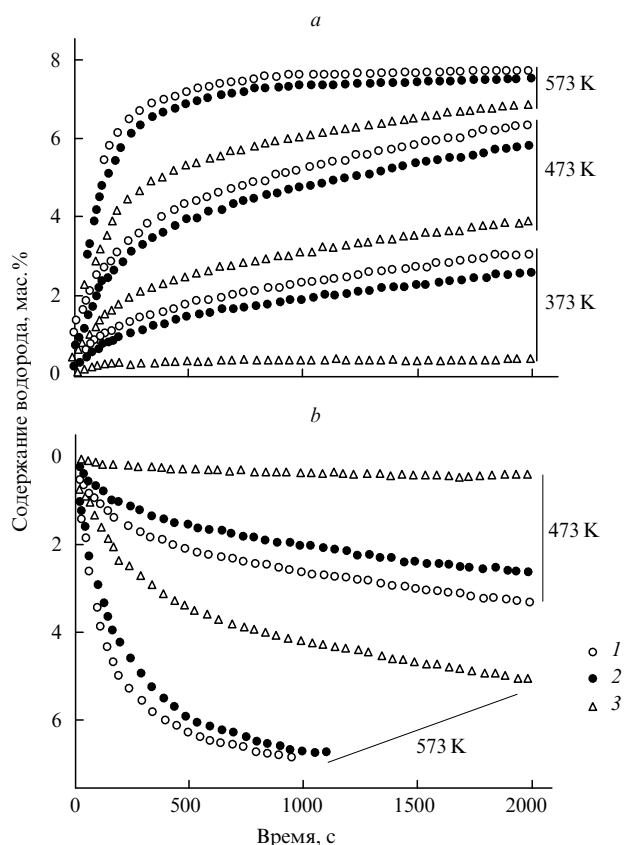


Рис. 3. Кинетика поглощения (а) и выделения (б) водорода из магниевых нанопроволок различного диаметра: 30–50 (1), 80–100 (2) и 150–170 нм (3).²⁰

особенно заметно по взаимному расположению кинетических кривых при 573 К. Обработка результатов показала, что

энергии активации гидрирования (E_{ah}) и дегидрирования (E_{ad}) для партий 1, 2 и 3 составили

Партия	1	2	3
E_{ah} , кДж·(моль H_2) ⁻¹	33.5	38.7	70.3
E_{ad} , кДж·(моль H_2) ⁻¹	38.8	46.5	81.1

Приведенные значения гораздо меньше соответствующих значений для размолотых порошков MgH_2 (120–142 кДж на 1 моль H_2). Отмечено также, что нанопроволоки партии 1 разрушаются после 10 циклов гидрирования–дегидрирования, хотя их состав не менялся и после 50 циклов. Для гидридных образцов установлено наличие только традиционной тетраэдрической модификации β - MgH_2 , но, к сожалению, размер нанокристаллитов в нанопроволоках в статье²⁰ не приведен.

В последнее время появился ряд работ по изучению магниевых наночастиц размером менее 5–10 нм.^{21–24} Для получения наноразмерного композита MgH_2 — 0.5% TiH_2 использовали высокоэнергетический размол исходных гидридов в водороде под давлением 13.8 МПа длительностью 4 ч (соотношение масс шаров и смеси 35:1).^{21,22} По данным РФА, размер частиц составлял ~5 нм, а методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии выявлен интервал размеров 5–10 нм.

Частицы магния размером 5 нм, стабилизированные бромидом тетрабутиламмония, были получены методом электрохимического синтеза.²³ Гидрирование этих частиц осуществляли при 60°C водородом под давлением 2 МПа. Коллоидный синтез использован для получения наночастиц размером 2.8 ± 0.2 нм, которые затем насыщали водородом под давлением 3.3 МПа при 118°C; размер частиц гидрида, установленный методом РФА, равен 5 нм.²⁴ По данным работ^{21–24}, состав частиц после гидрирования представлен фазой β - MgH_2 (в титановых композитах^{21,22} — также фазой TiH_2); содержание водорода ~6.3 мас.% (см.^{21,22}) и ~7.6 мас.%.^{23,24} На рис. 4 представлены результаты исследования десорбции водорода из наночастиц гидрида

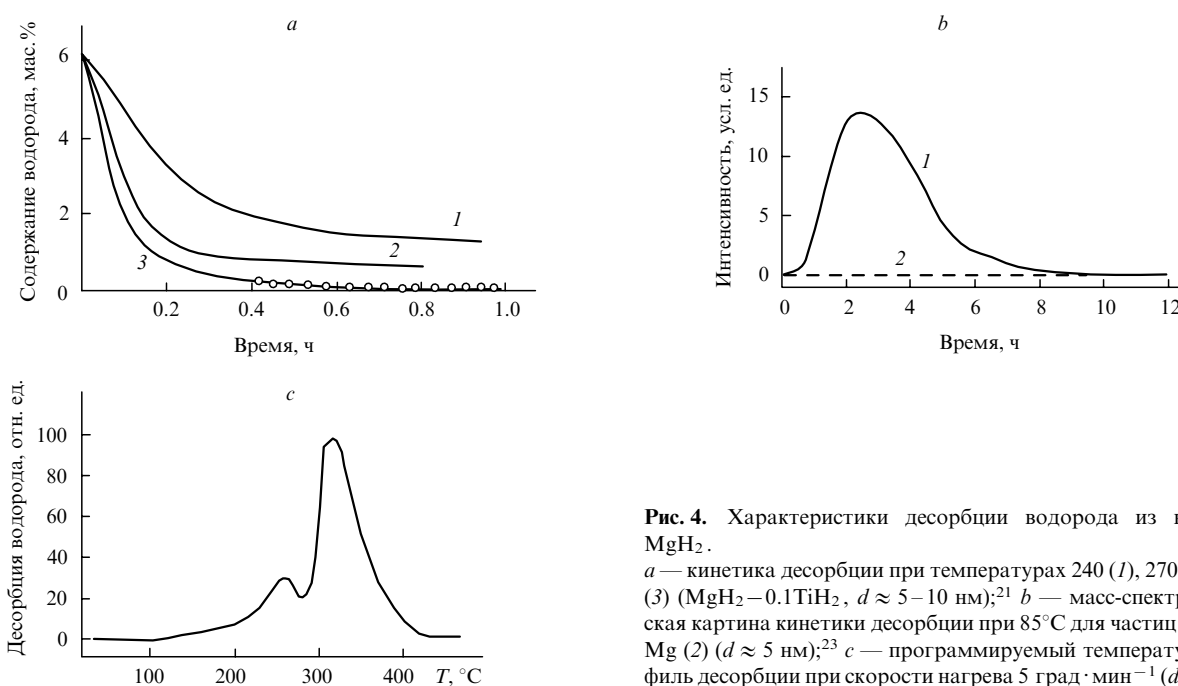


Рис. 4. Характеристики десорбции водорода из наночастиц MgH_2 .

а — кинетика десорбции при температурах 240 (1), 270 (2) и 290°C (3) (MgH_2 — 0.1 TiH_2 , $d \approx 5$ –10 нм);²¹ б — масс-спектрометрическая картина кинетики десорбции при 85°C для частиц MgH_2 (1) и Mg (2) ($d \approx 5$ нм);²³ в — программируемый температурный профиль десорбции при скорости нагрева 5 град·мин⁻¹ ($d \approx 5$ нм).²⁴

магния, полученных методами, рассмотренными в работах ^{21–24}. Можно следующим образом обобщить эти результаты и предыдущие данные.^{18, 20}

1. Положительное влияние высокоэнергетического размола и уменьшения размера наночастиц Mg и MgH₂ на параметры поглощения и выделения водорода очевидно и подтверждено во многих работах.

2. Небольшие добавки наночастиц TiH₂ способствуют повышению скорости абсорбции и десорбции, а также снижению начальной температуры выделения водорода (на ~100°C, т.е. с 280 до 180°C). Важно, что эти добавки, помимо каталитического влияния, делают наноккомпозит весьма устойчивым при многократном термоциклировании (состав образцов практически не меняется после 80 циклов гидрирования – дегидрирования, что существенно превышает характеристики нано- и микрочастиц нелегированного MgH₂). Такой эффект связывают с блокирующим влиянием добавок на рост нанозерен в матрице MgH₂.^{21, 22} При изучении десорбции водорода из композитов MgH₂ + Nb₂O₅ методом просвечивающей электронной микроскопии *in situ* показано, что образование наноразмерных частиц магния наблюдается при 150°C.²⁵

3. Возможность выделения водорода из наночастиц MgH₂ при 85°C весьма показательна — это наиболее низкие характеристики десорбции, установленные для наночастиц размером ~5 нм (см. рис. 4,б).²³ При этом отмечается, что процесс выделения водорода контролируется стадиями зарождения и роста зародышей α-фазы (твёрдого раствора водорода в магнии) на границе MgH₂/Mg, а диффузионная кинетика играет подчиненную роль.

4. Температура начала выделения водорода из наночастиц MgH₂ размером ~5 нм снижается, по сравнению с массивным гидридом магния, на ~160–250°C (см. рис. 4,с). В целом данные работы ²⁴ уступают результатам исследования ²³. Четко проанализировать причину различия результатов работ ^{23, 24} довольно сложно, поскольку многие особенности наночастиц и условий их синтеза (например, строение поверхностей раздела, содержание примесей и их сегрегаций, наличие остаточных напряжений и т.д.) не сообщаются.

Для изучения процессов гидрирования – дегидрирования широко привлекают методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии в совокупности с приемами микроэлектронаграфии, энергодисперсионного анализа и спектроскопии характеристических потерь энергии электронами (СХПЭЭ). На рис. 5 представлена микрофотография гидрированных порошков сплава Mg₈₅Ni₁₀La₅ с характерной для таких увеличений полосчатой структурой.²⁵ Идентификацию фазового состава проводили по величине межплоскостных расстояний (*l*) и по данным СХПЭЭ. В частицах гидроксида наблюдались частички LaH₃ и Mg₂NiH₄ округлых форм размером ~10 нм в виде изолированных или агрегированных друг в друге образований (как это видно на рис. 5), расположенных в матрице гидроксида магния. Округлая форма нановключений сохранялась и после дегидрирования при температуре ~400°C.

Дегидрирование частиц наноккомпозита MgH₂ + Nb₂O₅ исследовали *in situ* при температурах от комнатной до 200°C методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.²⁶ Каталитическое влияние добавки 1 мас.% Nb₂O₅ отмечено при 150°C, когда наблюдалось появление нанокристаллов магния размером ~60 нм на границе оксида и гидроксида. Для композита MgH₂ + 10 мас.% Nb₂O₅ разложение гидроксида и нанокристал-

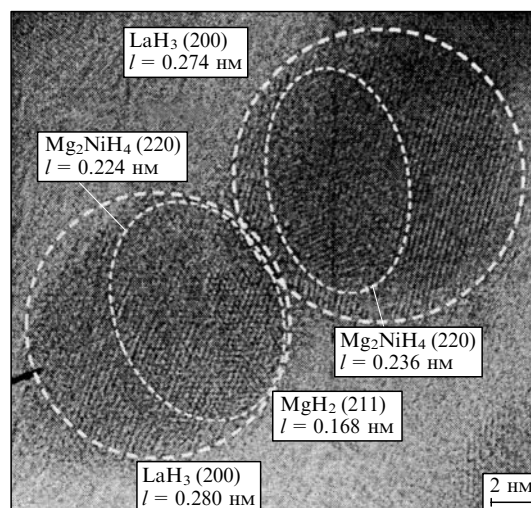


Рис. 5. Изображение порошка сплава Mg₈₅Ni₁₀La₅ после гидрирования при 400°C.²⁵

Приведены значения межплоскостных расстояний (*l*).

лизация магния на межфазной поверхности зафиксированы при комнатной температуре, при этом не исключено и дополнительное влияние электронного облучения в электронном микроскопе.

Фазовые превращения в процессах гидрирования – дегидрирования соединений на основе магния и системы Mg – Mm – Ni (Mm — миш-металл) были прослежены *in situ* методом РФА высокого разрешения с использованием синхротронного излучения.²⁷ Исходные образцы получали методом дуговой плавки с последующей деформационной обработкой для измельчения и высокоэнергетическим размолом в атмосфере водорода. Отмечено образование двух модификаций гидроксида магния (β и γ в соотношении 7:3) с размером зерен ~7 нм. При термической десорбции (*T* = 350°C) наблюдались превращение γ → β и рост зерен до ~20 нм, а размеры образующихся кристаллитов магния превышали 150 нм. Последующее гидрирование приводило к их измельчению до размера ~100 нм. Таким образом, первичная наноструктура в процессе циклирования (гидрирования – дегидрирования) не сохраняется. В целом работа ²⁷ позволила выявить интересные особенности и контролируемые стадии гидрирования – дегидрирования магния и соединений системы Mg – Mm – Ni.

Исследования пленок получают все большее развитие в наноструктурном материаловедении, поскольку эти объекты позволяют во многих случаях исключить влияние некоторых факторов, что способствует последовательному изучению роли размерных эффектов.^{6, 7} Анализ структуры и свойств пленок на основе гидридов металлов проведен в работах ^{6, 7, 28}. Работа ²⁹ посвящена изучению десорбции водорода из тонких нанокристаллических пленок MgH₂, которые для предотвращения окисления были покрыты тонкой (толщиной ~10 нм) пленкой палладия (известно, что такие пленки пропускают водород). Результаты исследования толстых (толщина 380 ± 20 нм, размер нанокристаллитов ~80 ± 20 нм) и тонких (толщина 135 ± 15 нм, размер нанокристаллитов ~30 ± 10 нм) пленок представлены на рис. 6. Видно, что полная десорбция водорода из тонких пленок при комнатной температуре осуществляется на воздухе за ~2000 мин, а толстые пленки за это время теряют

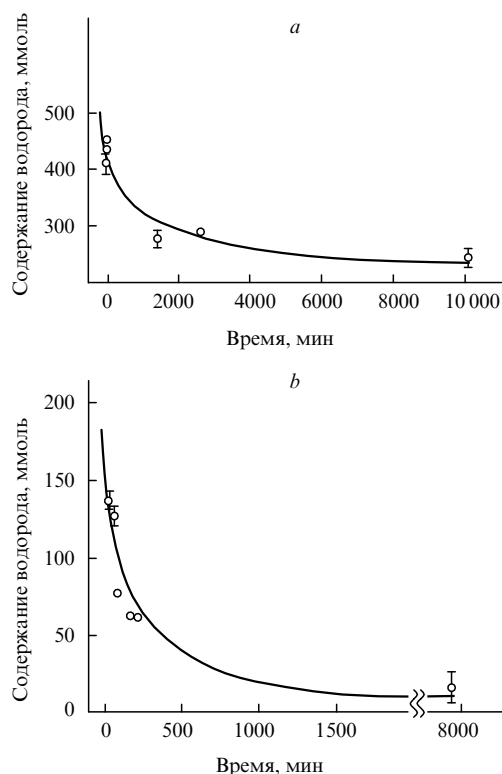


Рис. 6. Кинетика выделения водорода из толстых (а) и тонких (б) пленок MgH_2 при комнатной температуре.²⁹

~40% от исходного содержания водорода. Оценочные расчеты показали, что коэффициент диффузии водорода в магнии при комнатной температуре составляет $\sim 2 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что гораздо меньше литературных данных. С учетом этого был сделан следующий вывод: процессом, контролирующим десорбцию водорода из пленок MgH_2 , является зарождение и рост зародышей на поверхности раздела MgH_2/Mg . Это совпадает с отмеченными выше выводами работы²³. Анализ спектров термодесорбции показал, что энергия активации десорбции и температуры пиков для толстых и тонких пленок практически одинаковы ($135 \pm 20 \text{ кДж на моль } \text{H}_2$ и $\sim 148^\circ\text{C}$), следовательно, в изученных пределах они не зависят ни от толщины пленок, ни от размера нанокристаллитов.

Однако, несмотря на представительную информацию, полученную в опытах с нанопроволоками²⁰ и пленками,²⁹ нельзя выделить в чистом виде влияние различных факторов на размерные эффекты применительно к сорбционным свойствам наночастиц металлов и гидридов металлов для широкого интервала их размеров (т.е. от ~ 100 до $1\text{--}2 \text{ нм}$).

Информации о гидрировании объемных наноматериалов, полученных методами интенсивной пластической деформации (ИПД), меньше, чем о наноматериалах, полученных механосинтезом, и о пленках (см. выше). Методы ИПД (например, кручение при высоких давлениях (КВД), равноканальное угловое прессование, пакетная прокатка и др.) способствуют измельчению микроструктуры и накоплению деформационных дефектов (см., например,³⁰). В работе³¹ отмечено, что при использовании метода равноканального углового прессования магниевых сплавов ($\sim 5 \text{ мас. \% Zn}$ и $\sim 0.7 \text{ мас. \% Zr}$) в комбинации с высокоэнергетическим размолом размер зерен уменьшается до

20–30 нм, уменьшение сопровождается поглощением до 6.2 мас. % водорода при 300°C , повышением давления диссоциации в двухфазной области, улучшением кинетики десорбции водорода при 300°C , а также исчезновением гистерезиса на изотермах адсорбции и десорбции при гидрировании – дегидрировании.

Ускорение абсорбции водорода в интервале температур от 300 до 350°C эвтектическими сплавами Mg-Ni и Mg-Mn-Ni после равноканального углового прессования отмечено в работах^{32–34}. Исследование пакетной прокатки для получения многослойных образцов (ламинатов) на примере слоев Mg/Ni и Mg/Cu показало перспективность этого метода для улучшения сорбционных свойств (см., например,^{6, 35, 36}). Значительное уменьшение размера зерен (вплоть до нескольких нанометров) продемонстрировано в случае палладия и его гидрида при использовании метода КВД и повторяющихся операций экструдирования – сжатия.^{37, 38} На примере титана показано, что растягивающие напряжения значительно ускоряют абсорбцию водорода, а сжимающие активизируют десорбцию, причем определенную роль играет наличие в микроструктуре двойников.³⁹

В работе⁴⁰ метод КВД изучен наиболее полно на образцах крупнокристаллического магния, а также порошков MgH_2 и $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ Fe}$. Показано, что даже многократные циклы КВД при давлении 5 ГПа не приводят к измельчению крупнокристаллических зерен до размеров $< 2 \text{ мкм}$. Только при использовании порошков гидрида магния, предварительно обработанных в условиях высокоэнергетического размола, после их прессования можно получить небольшие дисковые образцы (диаметром 7 мм, высотой 0.3 мм) с размером кристаллитов 10–20 нм; отмечено также наличие текстуры (101). При этом, как и при размолу,¹⁹ по данным РФА фиксируется образование $\gamma\text{-MgH}_2$ с тем же размером кристаллитов. Аналогично поведение порошковых смесей $\text{MgH}_2 + 5\% \text{ Fe}$, но для них, по данным метода сканирующей электронной микроскопии, отмечено наличие трещин в спрессованных дисках. Исследование кинетики сорбции и десорбции водорода выявило значительное улучшение этих характеристик при $300\text{--}350^\circ\text{C}$. Сообщается также, что при проведении операцийковки и прокатки стандартных порошков MgH_2 при комнатной температуре получают образцы с кристаллитами размером 26 и 10 нм соответственно. Однако в целом оптимальные методы ИПД еще не найдены, и не выяснен механизм влияния индуцируемых дефектов на сорбционные свойства объемных наноматериалов.

К объемным наноматериалам относятся и нанопористые объекты, включая нанопористые порошки (размер пор 2–3 нм) и так называемые металлические пены (см., например,⁴¹). Закономерности поведения водорода в металлических пенах на основе палладия, железа, никеля, меди, серебра, золота и других металлов и сплавов важны для создания новых катализаторов, устройств для хранения и очистки водорода, а также для разделения его изотопов.

III. Изотермы абсорбции и десорбции. Изменение диаграмм состояния металл – водород

Характеристики изотерм абсорбции и десорбции водорода применительно к металлам (М) в нанокристаллическом состоянии в наибольшей степени изучены на примере палладия — классического объекта исследования систем M-H_2 . Изменение изотерм поглощения при переходе от крупнокристаллического к нанокристаллическому палладию при

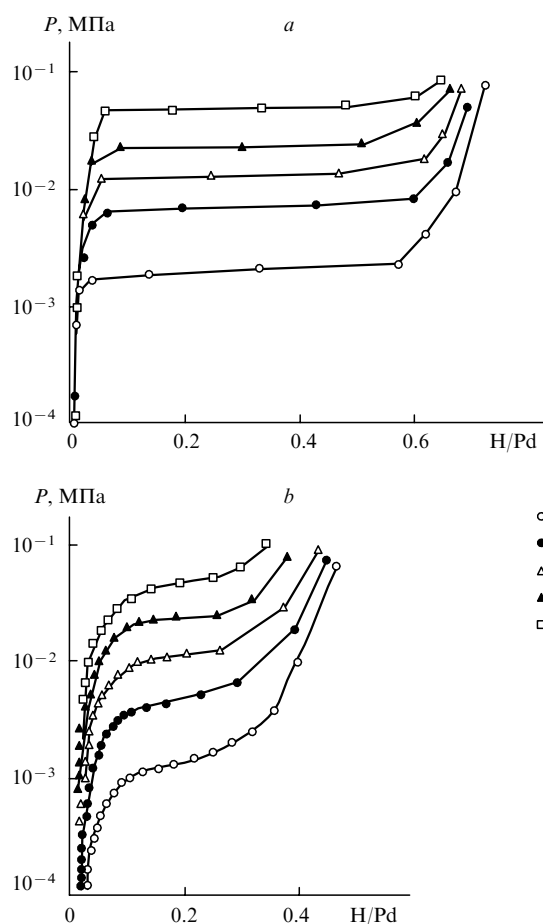


Рис. 7. Изотермы абсорбции водорода крупнокристаллическим (а) и нанокристаллическим (b) (размер зерна ~ 10 нм) палладием при температурах 298 (1), 323 (2), 338 (3), 353 (4), 373 (5).³⁸

различных температурах иллюстрирует рис. 7. Такой переход сопровождается увеличением растворимости водорода в α -фазе наноструктурного палладия ($H/Pd > 0.1-0.2$), повышением парциального давления водорода, уменьшением концентрационного интервала β -фазы палладия ($H/Pd > 0.3$) и сужением двухфазной области ($\alpha + \beta$).

Изотермы абсорбции и десорбции водорода частицами палладия размером 5.2 и 3 нм при комнатной температуре приведены на рис. 8. Хорошо заметно изменение параметров гистерезиса в связи со снижением критической температуры распада T_c (максимальной температуры существования двухфазной области ($\alpha + \beta$)). В квазихимическом приближении можно показать, что наблюдаемое снижение T_c приводит к уменьшению энергии смещения в системе палладий–водород.^{6,38}

Аналогичные результаты получены для тонких наноструктурных пленок гидридных систем $Pd-H_2$, $Nb-H_2$, $Ti-H_2$.^{27,43,44} Информация о фазовых границах при комнатной температуре в системе $Ti-H_2$ для пленочных (размер зерна 13–20 нм) и обычных крупнозернистых образцов содержится в табл. 1.⁴³ Как видно, расширение α -фазы и сужение двухфазной области ($\alpha + \beta$) характерно для пленочных наноструктурных объектов. В случае пленочных образцов необходимо принимать во внимание и наличие значительных сжимающих напряжений. Влияние концентрации водорода в пленках различной толщины на величину

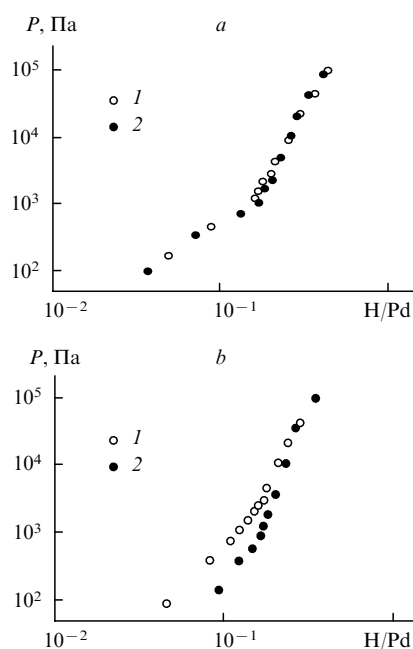


Рис. 8. Изотермы абсорбции (1) и десорбции (2) водорода наночастицами палладия при комнатной температуре.⁴² Размер частиц 5.2 (а) и 3 нм (b).

Таблица 1. Характеристики α - и β -фаз в системе $Ti-H_2$.⁴³

Объект	c_α (H/Ti)	c_β (H/Ti)
Пленка толщиной 100 нм на плоскости (0001) Al_2O_3	0.1	0.7
Пленка толщиной 100 нм на плоскости (1120) Al_2O_3	0.1	0.8
Пленка толщиной 220 нм на плоскости (0001) Al_2O_3	0.1	0.4
Пленка толщиной 220 нм на плоскости (1120) Al_2O_3	0.05	0.5
Крупнозернистые образцы	$4 \cdot 10^{-4}$	1.5

Примечание. c_α и c_β — соответственно максимальное и минимальное содержания водорода.

остаточных сжимающих напряжений иллюстрирует рис. 9.⁴⁴ Остаточные напряжения, определяемые рентгенографическим методом по изгибу пленок на подложке, больше для тонких пленок (см. рис. 9), для которых изменение диаграммы состояния проявляется также более значительно.

Данные работ^{38,42} подтверждены и расширены в экспериментах с палладиевыми наночастицами размером 2.5–7 нм, которые покрыты полимерными пленками, не поглощающими водород⁴⁵ и расположенными в мезопористой графитовой матрице⁴⁶ (табл. 2, рис. 10). Изучение фазового состава *in situ* позволило по уширению рефлексов на дифрактограммах выявить особенности диспергирования на промежуточной стадии гидрирования (см. рис. 10, b), которые оказались характерными и для металла, и для гидрида.

Если расширение α -области (увеличение c_α) может быть объяснено дополнительным растворением водорода на границах нанозерен и образованием гидридоподобных сегрегаций на дислокациях (см.⁴⁷, а также раздел IV), то сужение двухфазных областей ($\alpha + \beta$) и ($\alpha + \delta$) и уменьшение концент-

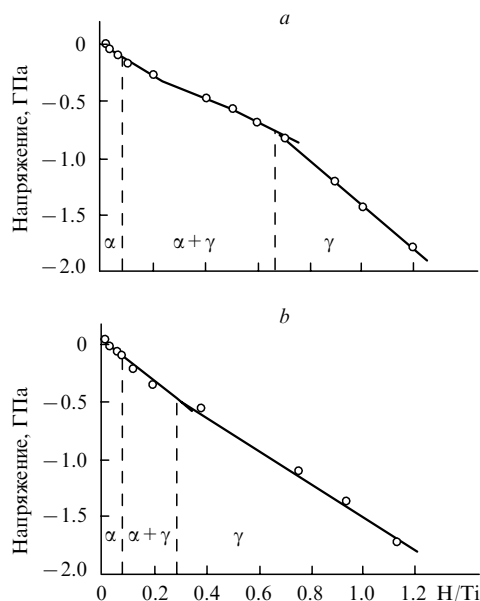


Рис. 9. Изменение остаточных сжимающих напряжений для пленок системы Ti—H₂ толщиной 220 (a) и 100 нм (b) в зависимости от концентрации водорода.⁴⁴ Пунктирными линиями показаны границы областей фаз α , ($\alpha + \gamma$) и γ .

Таблица 2. Характеристики α - и β -фаз в системе Pd—H₂.⁴⁵

Диаметр, нм	c_α (H/Pd)	c_β (H/Pd)	$-\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$	$-\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$	T_c, K
<i>Крупнокристаллический палладий</i>					
—	0.03	0.55	~36	~90	565
<i>Частица I</i>					
7.0 ± 0.9	0.11	0.43	31 ± 1.8	67.3 ± 5.1	—
<i>Частица II</i>					
2.6 ± 0.4	0.12	0.38	34.6 ± 0.61	83 ± 1.8	393

Примечание. c_α и c_β — максимальные содержания водорода в соответствующих фазах при $T = 303 K$; $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ (кДж·(моль H₂)⁻¹) и $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ (Дж·(моль H₂)⁻¹·K⁻¹) — соответственно изменения энтальпии образования и энтропии $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода; T_c — температура распада.

рационного интервала β -фазы (c_β) пока не получили однозначного объяснения. Высказано несколько соображений по этому поводу. Анализ деформационных изменений, возникающих в ГЦК-ячейке палладия под влиянием внедрения водорода в октаэдрические межатомные промежутки, позволил авторам работы³⁸ высказать предположение о затруднении размещения водорода в других позициях и, соответственно, об изменении его концентрации. Вместе с тем деформационные дефекты сами по себе могут блокировать соседние позиции для размещения водорода, при этом уменьшается конфигурационная энтропия и снижается предельная концентрация водорода в гидридах.⁶ Имеются указания на возможное изменение плотности состояний и характера химической связи,⁴⁵ а также на роль фазовых переходов.⁴⁶ Отмечено, в частности, что при гидрировании

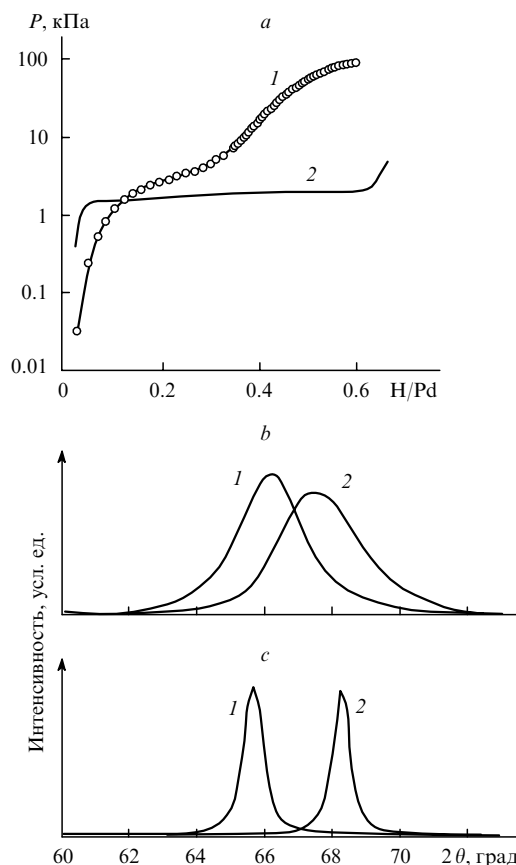


Рис. 10. Изотермы абсорбции водорода при 298 K (a) и дифракционные рефлексы (220) для крупнокристаллического палладия (b) и наночастиц палладия (c).⁴⁶ 1 — гидрид, 2 — металл.

наночастиц палладия размером 2.5 нм происходит фазовый переход от кубооктаэдрической структуры к икосаэдрической, а содержание водорода уменьшается по сравнению с его содержанием в крупнокристаллической β -фазе.⁴⁶

Влияние размерного фактора на температуру распада для твердых растворов внедрения теоретически рассмотрено в работе⁴⁸. С учетом влияния упругих напряжений показано, что заметное снижение T_c начинается с размера частиц ~20 нм и меньше. Экспериментальные результаты³⁸ для наночастиц размером ~10 нм неплохо коррелируют с расчетными данными,⁴⁸ а для наночастиц размером ~2.5 нм (см. табл. 2) экспериментальные данные превышают расчетные в ~2 раза. Приведенные в табл. 2 термодинамические характеристики перехода $\alpha \rightarrow \beta$, рассчитанные из параметров изотерм абсорбции, свидетельствуют об изменении теплоты образования и энтропии с уменьшением размера частиц. Для крупнокристаллического палладия, изменения $\Delta H_{\alpha \rightarrow \beta}$ и $\Delta S_{\alpha \rightarrow \beta}$ носят немонотонный характер, что пока не нашло объяснения.

Таким образом, судя по характеру изотерм поглощения, диаграммы состояния металл—водород в интервале наноразмеров структурных составляющих претерпевают отмеченные выше изменения. Эти изменения еще более выражены при переходе к аморфным объектам, что показано на примере систем FeTi—H₂ и MmM_{5,2}—H₂ (рис. 11).^{49, 50} В этих экспериментах нанокристаллические и аморфные образцы были получены в результате интенсивного высокоэнергети-

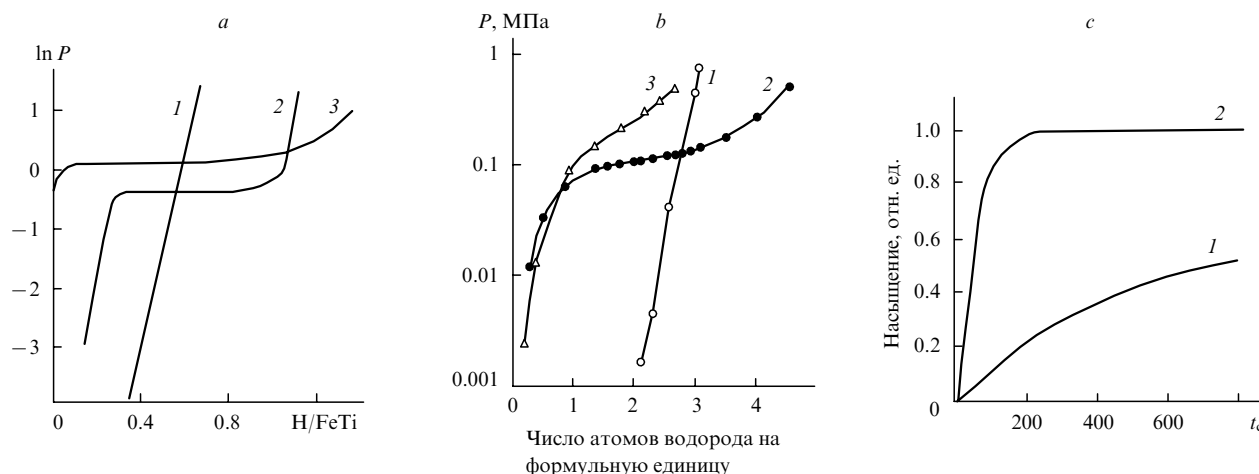


Рис. 11. Изотермы абсорбции водорода на интерметаллидах FeTi при 293 К (а)⁴⁹ и MmM_{5.2} при 328 К (b), а также кинетика абсорбции водорода образцами 1 и 2 (с).⁵⁰

а: 1 — аморфный образец, 2 — нанокристаллический образец (размер зерна $\sim 6-7$ нм), 3 — крупнокристаллический образец;⁴⁹ б: 1 — образцы с содержанием аморфной фазы $\sim 40\%$, 2 — исходные поликристаллы (размер нанокристаллитов ~ 54 нм), 3 — нанокристаллы размером ~ 15 нм, с — 1 и 2 — образцы на рис. б.

ческого размола. Фазовый анализ образцов MmM_{5.2} и размеры кристаллитов фиксировали по данным РФА. Изображения некоторых рефлексов типа (111) на рентгенограммах образцов после размола и отжига представлены на рис. 12.⁵⁰

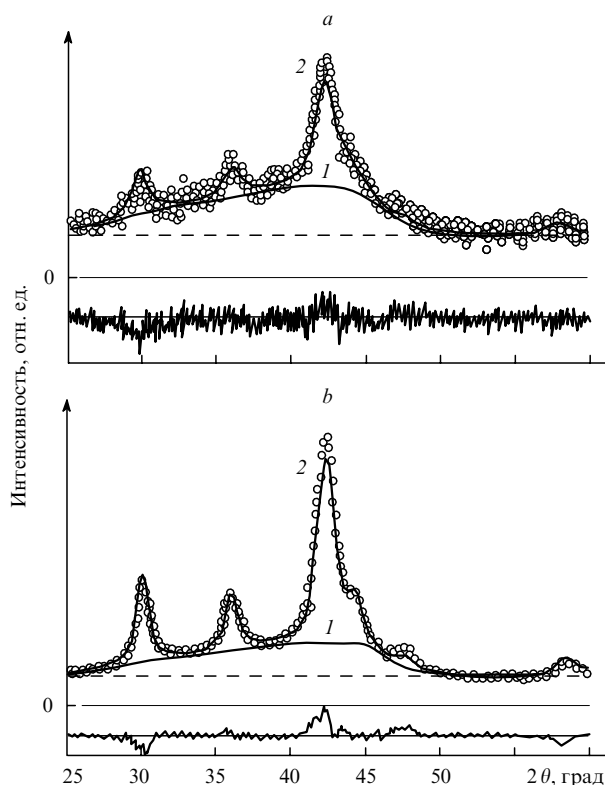


Рис. 12. Рентгенограммы образцов MmM_{5.2} после размола в течение 3000 мин (а) и отжига при 175°C (б).⁵⁰ 1 — аморфная фаза, 2 — нанокристаллическая фаза (размер нанокристаллитов ~ 15 нм).

Обработка этих данных показала, что количество аморфной фазы после размола в течение 3000 мин составляло $\sim 40\%$, а размер нанокристаллитов в остальной кристаллической фазе ~ 5 нм (см. кривую 2 на рис. 12,а). Дополнительный отжиг при 400°C привел к кристаллизации аморфной составляющей с образованием нанокристаллической фазы (см. кривую 2 на рис. 12,б).

В пределах изученных гидридных составов на диаграммах состояния интерметаллид–водород двухфазные области для аморфных и аморфно-кристаллических нанообразцов отсутствуют (см. рис. 11,а,б). Примерно аналогичная картина наблюдалась и в системе $LaNi_5-H_2$ при исследовании интерметаллидных порошков после интенсивного механического размола в различных условиях.⁵¹ Очевидно, что необходимы дальнейшие подробные исследования природы и стабильности фазовых равновесий в интервале наноразмеров (особенно в области $<3-5$ нм) с учетом перехода из нанокристаллического состояния в аморфное. Это даст новую информацию, позволяющую судить о правомерности применения понятия «фаза» к наносистемам, и о строении диаграмм состояния неравновесных систем с участием аморфных и нанокристаллических фаз.

IV. Свойства нанокристаллических гидридов металлов

1. Электронное строение

Гидриды непереходных металлов — диэлектрики с ионной и ионно-ковалентной связью; большинство гидридов переходных металлов — металлоподобные соединения. Квантово-химические расчеты электронной структуры гидридов наряду с выяснением природы химической связи в этих объектах дают возможность проводить сравнительные оценки их абсорбционной емкости и стабильности. Такие расчеты обычно выполняют в рамках метода функционала электронной плотности с использованием классического приближения периодических граничных условий и кластерного подхода (см., например,⁵²⁻⁵⁵). В частности, показано,⁵²

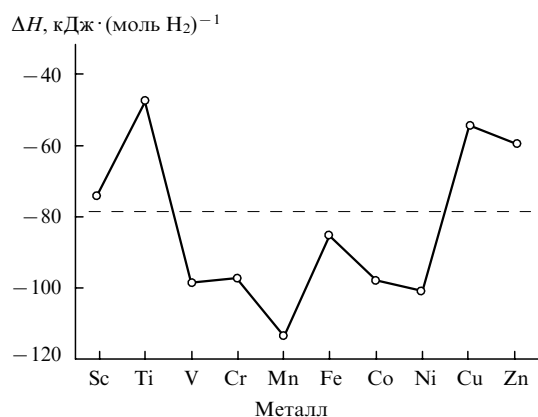


Рис. 13. Изменение энтальпии образования кластера $Mg_{11}M_2H_{26}$ в ряду 3d-металлов.⁵⁶

Горизонтальная штриховая линия соответствует расчетному значению энтальпии кластера $Mg_{13}H_{26}$ (экспериментальное значение примерно -75 кДж·(моль H_2)⁻¹).

что с уменьшением размеров кластеры Mg и MgH_2 становятся менее стабильными, особенно при числе атомов магния < 20 . Энергия десорбции водорода значительно понижается в области размеров менее ~ 1.3 нм, а температура десорбции для кристаллитов размером ~ 0.9 нм может составлять $\sim 200^\circ\text{C}$. С уменьшением размера кластера увеличивается число атомов водорода, расположенных на поверхности, а также в угловых позициях, и соответственно снижается общая энергия связей М—Н. По данным работы⁵³, критический размер кластеров простых (типа MgH_2 и CaH_2) и комплексных (типа $LiBH_4$, KBH_4 , $Mg(AlH_4)$ и др.) гидридов составляет менее ~ 2.5 нм с вариациями в зависимости от формы нанобъекта (наночастицы, нанопроволоки, нанопленки, многослойные нанообразования), а также от его кристаллографических модификаций.

В ходе расчетов кластеров $Mg_{13}H_{26}$ и $Mg_{11}M_2H_{26}$, где М — 3d-металл (от скандия до цинка),⁵⁶ выявлено изменение расстояний Mg—Mg и Mg—H и сделан вывод о перспективности легирования гидроксида магния атомами Sc, Ti, Cu и Zn для улучшения его термодинамических характеристик. Результаты расчетов энтальпии образования, представленные на рис. 13, качественно согласуются с экспериментальными данными, полученными в работах^{11,57} (см. также рис. 4), хотя возможное каталитическое влияние (например, в случае железа^{40,58}) осталось вне поля зрения.

При изучении рентгеновских эмиссионных спектров зафиксировано образование химических связей Ti—C, Ti—N и Ti—B в гидриде титана после механосинтеза с участием карбида титана и нитридов титана и бора.⁵⁹ Отмечено также, что добавление BN и TiC наиболее сильно влияет на эволюцию спектров гидроксида титана и десорбцию из него водорода.

Исследования таких электронных характеристик, как электронная теплоемкость, магнитная восприимчивость, сдвиг Найта и температура перехода в сверхпроводящее состояние, для нанокристаллических гидридов 3d-металлов (в отличие от ниобия и нанокмпозитов на основе меди (Cu—Nb и Cu—Pb)),⁶⁰ насколько нам известно, пока не проводились или, во всяком случае, разрознены и не систематизированы.

2. Структура и дефекты

Особенности структуры нанокристаллических гидридов, выявленные с помощью методов упругого и неупругого рассеяния нейтронов, и результаты исследования спектров ЯМР рассмотрены в обзорах^{6,7}, поэтому ниже будут отмечены лишь общие закономерности, а также некоторые не отраженные ранее данные и новые результаты, особенно относящиеся к дефектам.

На примере железо-титанового наноструктурного образца дейтерида $FeTiD_{0.97}$ (размер зерен ~ 10 нм) показано, что $\sim 50\%$ атомов дейтерия сосредоточены на границах зерен, они расположены в тетраэдрических позициях вблизи атомов титана.⁶ Внутри зерен имеет место обычное октаэдрическое расположение атомов дейтерия. Тетраэдрическое расположение отмечено также в случае нанокристаллических и аморфных образцов железо-тербиевого дейтерида. В спектрах ЯМР нанокристаллического $PdH_{0.72}$ отчетливо проявляются пики, свидетельствующие о наличии атомов водорода внутри и на поверхностях раздела, соотношение этих атомов 1 : 2.⁶

В работе⁶¹ изучены закономерности растворения водорода в α -фазе нанокристаллического палладия (≤ 4.8 ат. % H) методом неупругого рассеяния нейтронов. Судя по интенсивности фоновых спектров наночастиц $PdH_{0.024}$ и $PdH_{0.048}$ диаметром ~ 15 нм, а также крупнокристаллического образца $PdH_{0.006}$, водород в нанобъектах располагается преимущественно на поверхностях раздела, что и приводит к увеличению c_α (см. табл. 2). Отмечено, что растворимость водорода внутри зерен α -фазы для крупно- и нанокристаллических образцов практически одинакова, т.е. предположение о возможном размещении водорода в дополнительных междоузлиях наноструктуры не оправдывается.

Метод томографической атомно-зондовой микроскопии был использован для исследования локализации атомов дейтерия в многослойных нанопленках типа Fe/V.^{62,63} Обнаружено, что вблизи поверхностей раздела концентрация дейтерия уменьшалась при переходе от границы раздела Fe/V к границе раздела V/Fe. При понижении температуры от 60 до 30 К неоднородное распределение дейтерия значительно нивелировалось. Авторами работ^{62,63} подчеркнута необходимость дальнейших исследований с целью выяснения особенностей образования сплавов на поверхностях раздела.

Исследование дефектов в структуре нанокристаллических гидридов металлов связано с многообразным влиянием размерных деформаций, возникающих при высокоэнергетическом размоле (механохимическом синтезе), интенсивной пластической деформации, образовании пленок, фазовых превращений и др. В ряде работ (см., например,^{64–66}) для исследования деформационных и других дефектов использован метод спектроскопии аннигиляции позитронов, который позволяет оценить наличие вакансий и вакансионных кластеров (нанопор), а также наносегрегаций отдельных компонентов сплава. При исследовании этим методом дефектов, возникающих при размоле порошков титана и гидроксида титана с добавками бора, а также гексагонального нитрида бора в атмосфере гелия и смеси в $H_2 + He$, показано,⁶⁴ что размер нанопор и вероятность образования позитронов в них уменьшаются с увеличением времени размолла. Вместе с тем повышается содержание титана в окрестности нанопор, что связывают с особенностями поведения водорода и взаимодействием титана с исследуемыми добавками в нанокмпозитах. Отмечено меньшее число нанопор в случае добавок бора.

Поведение Mg- и (Mg + Nb)-пленок при гидрировании и дегидрировании также прослежено методом спектроскопии аннигиляции позитронов.⁶⁵ В исходных пленках (с зерном размером ~100 нм, общей толщиной 10–20 мкм), полученных высокочастотным магнетронным распылением, выявлено большее число вакансий и вакансионных кластеров в случае нелегированного магния. После восьми циклов гидрирования–дегидрирования в допированных пленках наблюдалось образование ниобиевых кластеров размером несколько нанометров, что облегчало выделение водорода и образование магниевого зародыша при дегидрировании.

Исходя из характеристик, полученных методом спектроскопии аннигиляции позитронов, был сделан вывод, что вакансии в ниобии, облученном электронами с энергией 10 МэВ и насыщенном водородом, окружены одиночными и парными атомами (молекулами) водорода.⁶⁶ Концентрация таких вакансионно-водородных комплексов составляет $(18–24) \cdot 10^{-5}$ ат.%. Дальнейшее насыщение образцов водородом приводит к трансформации одиночных и парных водородных ансамблей в квадрупольные образования вокруг вакансий ниобия. Эти данные свидетельствуют о том, что метод спектроскопии аннигиляции позитронов можно эффективно использовать для анализа облученных материалов с низким содержанием водорода.

Вакансионно-водородные комплексы также обнаружены в нанокристаллах гидрида $\text{PdH}_{0.78}$ (размер зерна 210 ± 60 нм), полученных одним из приемов метода интенсивной пластической деформации — кручением при высоких давлениях, — и исследованы с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, денситометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии.^{67,68} Если концентрация тепловых и деформационных вакансий в крупнокристаллическом палладии обычно не превышает 0.6 ат.%, то в деформированном гидриде она оказалась в несколько раз больше (1.3–4.8 ат.%), что установлено с помощью денситометрического, калориметрического и электронно-микроскопического методов. Авторы связали этот факт с образованием водородных комплексов вокруг деформационных вакансий. С учетом калориметрических измерений предположено, что вакансия окружает 6 атомов водорода. Другие дефекты структуры типа дислокаций, межзеренных границ и т.д. также могут быть местом скопления атомов водорода. При термическом отжиге образцов обнаружено, что заметный рост нанозерен начинается при температуре > 573 К. Это дало основание считать данные объекты термически стабильными.

3. Диффузионные характеристики

Следует отметить, что безотносительно к наноматериалам наличие значительного количества сверхравновесных

вакансий в гидридах металлов обсуждается давно (см., например,^{69–71}). Считается, что при наличии атомов водорода значительно снижается энергия образования вакансий и из-за этого повышается их концентрация, что существенно влияет на процессы само- и гетеродиффузии. Так, коэффициент самодиффузии ^{95}Nb в гидридах ниобия ($\text{NbH}_{0.05}$ и $\text{NbH}_{0.34}$) повышается с увеличением концентрации водорода, а энергия активации диффузии уменьшается.⁷⁰ Таким образом, результаты работ^{66–68}, развивая и дополняя общие тенденции в области исследования гидридов металлов,⁷¹ дают импульс для дальнейших исследований диффузионных и диффузионно-контролируемых процессов.

Информация о таких процессах в нанокристаллических гидридах металлов исчерпывается данными по изучению их спектров ЯМР. Сведения об энергии активации самодиффузии водорода в нанокристаллическом гидриде ванадия представлены в табл. 3.

В работе⁷² большое внимание уделено подготовке объектов к исследованию и их аттестации. Образцы были изготовлены при контролируемых режимах размола и насыщения водородом. Частицы порошка гидрида имели размер 1–10 мкм, а размеры кристаллитов в зависимости от длительности размола, по данным РФА, составляли 10–80 нм. Не останавливаясь на специфике методик разделения эффектов общей, объемной и граничной диффузии, отметим, что данные табл. 3, несмотря на некоторое различие в составах, отчетливо (особенно для интервала температур 200–300 К) свидетельствуют о влиянии размеров кристаллитов на энергию активации. Некоторые различия в характере этого влияния для температурных интервалов 120–200 и 200–300 К связаны с фазовыми превращениями, которые имеют место в данных диапазонах температур и приведенных составов, что отражено в непростой диаграмме состояния V–H₂ (см. рис. 1 в работе⁷²). На основе оценки частотного множителя в уравнении диффузии сделан вывод, что диффузионная подвижность водорода в приграничных районах существенно выше, чем внутри кристаллитов. Авторы публикации⁷² отметили, что неясно, чем обусловлено отличие значения $Q_v = 120$ мэВ, приведенного в табл. 3, от энергии активации диффузии для крупнокристаллического гидрида $\text{VN}_{0.62}$, равной 240 мэВ. Полученные значения Q , Q_v и Q_g , а также их зависимость от размеров кристаллитов ожидают своего истолкования.

Влияние продолжительности размола гидридов ZrCr_2H_3 , MgH_2 (с добавками V_2O_5 и Al) и TiH_2 (с добавками C, B и BN) на спектры ЯМР исследовалось в работах^{73,74}. Размеры кристаллитов в экспериментах, установленные по данным РФА, составили от 10 до 60 нм. Для цирконий-хромового гидрида отмечено, что с увеличением времени размола, подвижность атомов водорода значительно снижалась в связи с повышением доли разупорядоченных междолинных

Таблица 3. Значения энергии активации самодиффузии водорода в кристаллитах гидридов ванадия (мэВ) различного размера.⁷²

Состав	Размер зерна, нм	Q		Q_v	Q_g	
		120–200 К	200–300 К	200–300 К	120–200 К	200–300 К
$\text{VN}_{0.82}$	80	41 ± 11	155 ± 3	172	—	180 ± 12
$\text{VN}_{0.73}$	30	48 ± 3	121 ± 4	120	59 ± 9	134 ± 4
$\text{VN}_{0.67}$	10	67 ± 5	80 ± 2	—	67 ± 5	80 ± 2

Примечание. Q — энергия активации общей диффузии, Q_v — энергия активации объемной диффузии, Q_g — энергия активации граничной диффузии.

участков и аморфной составляющей. В случае гидрида магния, наоборот, с увеличением времени размола наблюдалось существенное повышение спектральных параметров ЯМР, отвечающих за подвижность водорода, но при этом отмечалась и «провоцирующая» роль парамагнитных центров, возникающих в процессе размола. Для гидрида титана спектры ЯМР ^1H и ^{11}B были изучены в интервале температур 11–384 К. Обнаружено, что подвижность атомов водорода в наноккомпозитах $\text{TiH}_2\text{—BN}$ выше, чем в $\text{TiH}_2\text{—C}$ и $\text{TiH}_2\text{—V}$, что связано с разрыхлением решетки TiH_2 при диффузии азота. Выявлено также наличие двух характеристических перескоков атома водорода.

Вполне очевидно, что параметры диффузии водорода в наногидридах предстоит уточнить с учетом не только граничного и объемного массопереноса, но и наличия в наноструктурах дефектов типа дислокаций, двойников, тройных стыков и аморфных включений (см., например,⁷⁵), а также оксидных пленок. Такая информация имеет фундаментальное значение и крайне важна для понимания и расчетов процессов гидрирования – дегидрирования.

4. Физические свойства

К настоящему времени в наибольшей степени изучены электрические свойства гидридных нанопленок.⁶ Результаты исследования электросопротивления гидридных пленок часто привлекают для выявления роли различных факторов при формировании характеристик переноса заряда, а также для оценки параметров процессов гидрирования – дегидрирования. Электросопротивление тонких пленок определяется рассеянием носителей на фононах, на границах зерен, на примесях и сегрегациях, на дефектах структуры, на поверхности пленок, а также на ее шероховатостях.⁷⁵ Важно также учитывать наличие внутренних остаточных напряжений в пленке и кривизну ее формы. Наиболее полно влияние наноструктуры и остаточных напряжений изучено на примере палладиевых пленок толщиной 30–200 нм (размер кристаллитов 15–22 нм), нанесенных на различные подложки (монокристаллический кремний (100), сапфир (0001), бромид

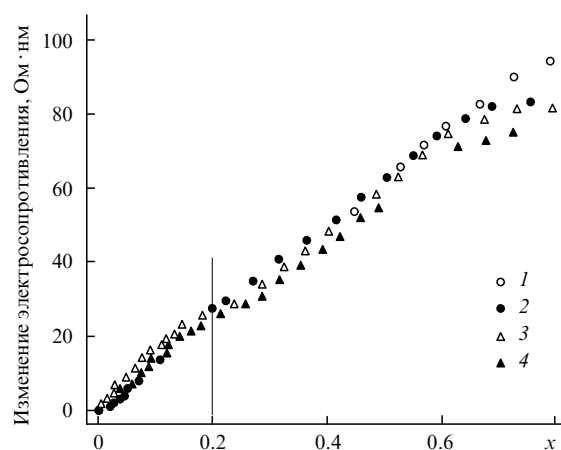


Рис. 14. Зависимость прироста электросопротивления при гидрировании пленок палладия на сапфировой подложке от содержания водорода.⁷⁶

Толщина пленки, нм: 1 — 35, 2 — 74, 3 — 144, 4 — 230.

калия) и насыщенных водородом под давлением 10^5 Па, а также в условиях электрохимической обработки.⁷⁶ В результате исследования таких пленок уточнено влияние состава на их свойства. В частности, показано, что при составе пленок PdH_x рост электросопротивления при гидрировании до $x = 0.2$ (область слева от вертикальной линии на рис. 14) не зависит от толщины пленок. Проверка выполнимости известного закона Сивертса, связывающего концентрацию водорода с его давлением при насыщении, показала, что константа Сивертса для пленок намного больше, чем в случае крупнозернистых образцов, причем ее значение увеличивается при повторном гидрировании. Сделан вывод о преобладании влияния механических напряжений на термодинамические свойства тонких пленок по сравнению с влиянием структуры.

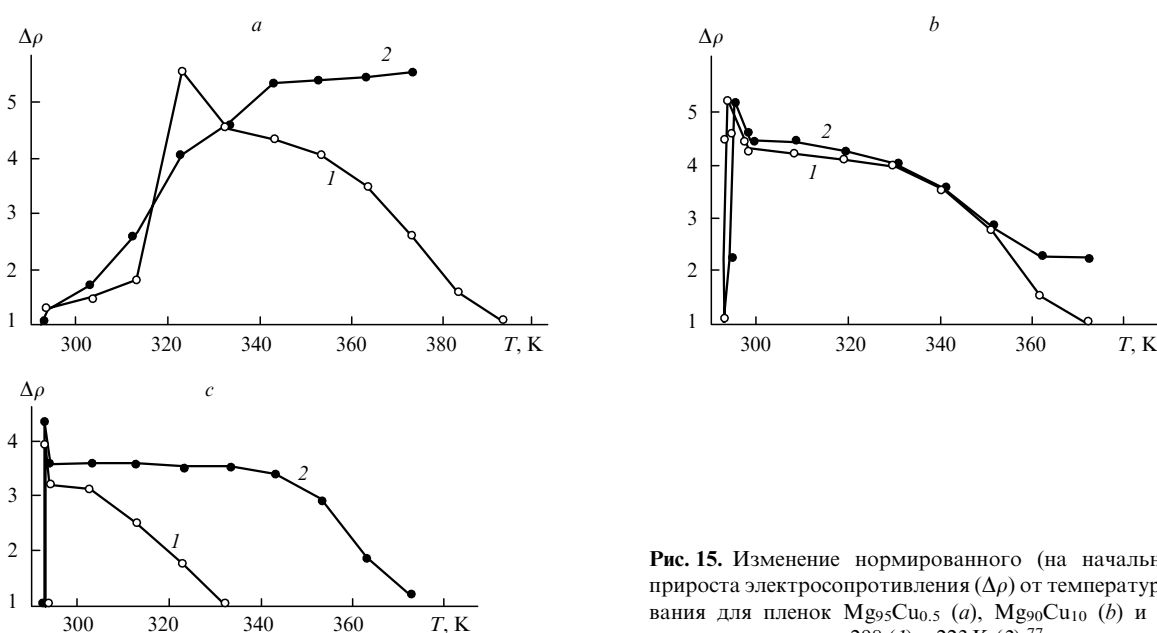


Рис. 15. Изменение нормированного (на начальное значение) прироста электросопротивления ($\Delta\rho$) от температуры дегидрирования для пленок $\text{Mg}_{95}\text{Cu}_{0.5}$ (a), $\text{Mg}_{90}\text{Cu}_{10}$ (b) и $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_{15}$ (c), гидрированных при 298 (1) и 223 К (2).⁷⁷

Авторами работы⁷⁷ прослежено поведение в процессах гидрирования–дегидрирования пленок $\text{Mg}_{95-85}\text{Cu}_{0.5-15}$ путем мониторинга электросопротивления. При понижении температуры подложки от 298 до 223 К установлена роль нанокристалличности (размеры кристаллитов 30–50 нм) и аморфности исходных пленок. Изменение нормированного прироста электросопротивления пленок в изохронных сорбционных экспериментах иллюстрирует рис. 15.⁷⁷ Пленка $\text{Mg}_{95}\text{Cu}_{0.5}$ при снижении температуры гидрирования оставалась нанокристаллической, и ее электросопротивление мало изменялось (рис. 15,а), а пленки с более высоким содержанием меди аморфизировались, что проявлялось в четырех–пятикратном повышении электросопротивления. Из этих данных видно также, что аморфные пленки $\text{Mg}_{90}\text{Cu}_{10}$ и $\text{Mg}_{85}\text{Cu}_{15}$ характеризуются весьма невысокими температурами десорбции. Для практических целей рекомендуется аморфная пленка $\text{Mg}_{90}\text{Cu}_{10}$ с содержанием водорода 5.9 мас.%, температура десорбции которой составляет $\sim 100^\circ\text{C}$.

К сожалению, другая важная характеристика явлений переноса — теплопроводность — применительно к нанокристаллическим гидридам практически не исследована.

Изучение оптических характеристик пленок Mg_yNiH_x ($2 \leq y \leq 10$) с оценкой диэлектрических свойств предпринято авторами работы⁷⁸. Сопоставление экспериментальных результатов с расчетными данными для различных смесей $\text{MgH}_2 + \text{MgNiH}_4$ (диэлектрик и полупроводник с шириной запрещенной зоны соответственно 5.6 и 1.6 эВ) показало удовлетворительную корреляцию опытных и расчетных данных для составов с низким содержанием магния ($y \leq 3.5$).

При насыщении водородом многослойных пленок Cr/V (толщина слоев соответственно 50 и 1.4 нм) удалось проследить эволюцию магнитных состояний атомов в хромовых слоях.⁷⁹ Показано, что при поглощении водорода в индивидуальных хромовых слоях повышается чувствительность фиксации магнитных характеристик, включая температуру перехода из антиферромагнитного состояния в парамагнитное (температуру Нееля).

Растворение водорода в наночастицах широкозонного полупроводника ZnO размером ~ 15 нм приводит к увеличению концентрации в нем электронов в 2–3 раза, значительно (на несколько порядков) повышению электропроводности и усилению инфракрасной отражательной способности.⁸⁰

V. Заключение

Выше отмечалась целесообразность дополнительных исследований недостаточности изученных вопросов в области синтеза водородсодержащих наноматериалов на основе металлов, сплавов и интерметаллидов. Далеко не все ясно с ролью электронного строения, состава и других характеристик наночастиц гидридов металлов. Например, атриторное измельчение и криоразмол частиц интерметаллида ZrAl_2 до размера частиц 10–20 нм с последующим насыщением водородом при давлении 2–6 МПа ($T = 150^\circ\text{C}$) практически не сопровождался гидрированием.⁸¹ Замена в этом соединении половины атомов алюминия кобальтом привела к образованию в наночастицах моногидридной фазы, но содержание водорода в ней было на 20% ниже по сравнению с крупнокристаллическими объектами. Авторы статьи⁸¹ пришли к выводу, что наноструктурирование приводит только к изменению кинетических параметров сорбции и десорбции, не затрагивая основных термодинамических характеристик.

В этой связи детальное исследование роли размерно-зависимых эффектов в формировании свойств наногидридов по-прежнему кажется весьма актуальным.^{6, 7, 82} По сравнению с другими соединениями и металлами⁶⁰ наногидриды изучены в меньшей степени. В этом обзоре проанализированы в основном водородсодержащие наноматериалы на основе магния, палладия и титана (для которых накоплена информация), аналогичные работы для гидридов на основе интерметаллидов и других переходных и непереходных металлов еще предстоит провести.

Важно подчеркнуть необходимость сравнения параметров сорбции и десорбции для разных методов синтеза наногидридов с выявлением роли технологического шлейфа, т.е. влияния остаточных напряжений и состояния поверхностей раздела, склонности к сегрегациям примесей, скорости нагрева и охлаждения и др.

Можно отметить также необходимость изучения и расчета диаграмм состояния $\text{M}-\text{H}_2$ в рамках P – c – T -приближения,⁸³ как это продемонстрировано в капитальной монографии⁸³ для многих двойных систем в условиях переменного давления газа (кислорода, азота и др.). Следует отметить и особые функции водорода в качестве легирующего элемента в нанобразцах металлов (см., например,^{84–86}) — индуцирование сверхпластичности в цирконии, измельчение структуры в сплавах $\text{Cu}-\text{Ti}$, снижение хрупкости в нанокристаллическом титане и др.

Рассматривая перспективы использования металлических наногидридов, следует учитывать и прогресс в разработке водородсодержащих углеродных и металлоорганических наноструктур, цеолитных и мультимолекулярных объектов, а также комплексных гидридов (см., например,^{87–89}). Нанокристаллические гидриды металлов, сплавов и интерметаллидов имеют перспективы использования при создании устройств хранения водорода в таких областях, как транспорт, источники тока, сенсорная техника и др.,¹² благодаря обратимости реакций гидрирования–дегидрирования, широкому диапазону рабочих давлений и температур, удовлетворительным кинетическим характеристикам и параметрам стационарного и мобильного хранения водорода. Наноструктурный подход при создании перспективных гидридных материалов особенно целесообразен, как отмечено выше и подчеркнуто в работах^{11, 12, 57}, в случае магния и его сплавов.

Во Франции уже разработаны и испытаны небольшие экспериментальные аккумуляторы объемом 270 см³ с эффективной емкостью 5.8 мас.% H_2 .⁹⁰ Один из них содержал 123 г измельченного MgH_2 с добавками 4% сплава $\text{Ti}-\text{V}-\text{Cr}$, а в другом помещалась спрессованная таблетка массой 156 г из смеси $\text{MgH}_2 + 5\%$ С. Добавки графита позволили улучшить теплотехнические параметры системы и уменьшить в несколько раз продолжительность гидрирования–дегидрирования; при $P = 1.1$ МПа и $T = 300^\circ\text{C}$ эта величина равна 25 мин, при $P = 0.1$ МПа и $T = 330^\circ\text{C}$ она составляет ~ 3 ч. Разработки в промышленном масштабе продолжаются с участием фирмы «McPhy Energy».

Из других приложений, в которых проанализированные особенности поведения водорода в металлических наноматериалах могут быть полезны, укажем следующие:

— использование наночастиц палладия, стабилизированных пленками биологически активных молекул, в катализе и сенсорной технике,⁹¹ а также палладиевых нанопленок в системах электрохромных зеркальных переключателей⁹² и в высокочувствительных водородных сенсорах;^{76, 93}

— применение водородсодержащих наноматериалов в никель-гидридных источниках тока;^{87, 94}

— разнообразные возможные приложения нанокристаллического оксида цинка в электронике и оптоэлектронике могут быть расширены за счет растворения водорода, что приведет к значительному улучшению электрических и оптических свойств;⁸⁰

— растворение водорода в многослойных наноструктурах типа Cr/V может существенно расширить возможности магниторезистивных сенсоров.⁷⁹

Проведенный анализ кажется полезным и для рассмотрения эрозийных явлений в плазме термоядерных реакторов типа ИТЭР, где имеет место взаимодействие изотопов водорода с нанопленками и наночастицами в условиях нейтронного облучения.⁹⁵

Кроме упомянутого ранее перспективного объединения технологий высокоэнергетического размола и КВД,⁴⁰ следует обратить внимание на многократную прокатку промышленных порошков MgH_2 (см.⁹⁶) и полимерногидридные нанокompозиты (наночастицы магния размером ~ 5 нм в полиметилметакрилатной матрице) с содержанием водорода ~ 6 мас. % (в пересчете на массу Mg, т.е. $\sim 79\%$ от теоретической емкости MgH_2) и приемлемыми кинетическими характеристиками.⁹⁷

В заключение отметим, что вслед за интенсивными исследованиями и разработками наноматериалов на основе MgH_2 на очереди исследования гидрида алюминия (AlH_3), содержащего 10.1 мас. % H_2 , работы по синтезу которого получают все большее развитие.^{98, 99}

Автор признателен многим коллегам, любезно приславшим свои статьи и презентации на Международном симпозиуме «Системы металл–водород. Фундаментальные основы и приложения» (Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 19–23 июля 2010 г.) и процитированные в обзоре.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-07009) и Программы фундаментальных исследований Президиума Российской академии наук (подпрограмма П-22).

Литература

1. Ю.Д.Третьяков, Е.А.Гудилин. *Успехи химии*, **78**, 867 (2009) [*Russ. Chem. Rev.*, **78**, 801 (2009)]
2. И.В.Зибарева, А.В.Зибарев, В.М.Бузник. *Химия в интересах устойчив. разв.*, **18**, 215 (2010)
3. Б.П.Тарасов, М.В.Лотоцкий, В.А.Яртысь. *Рос. хим. журн.*, **50** (6), 34 (2006)
4. В.Н.Вербецкий, С.В.Митрохин. *Материаловедение*, (1), 48 (2009)
5. *Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике*. Издательский дом МЭИ, Москва, 2009
6. Р.А.Андриевский. *Успехи физ. наук*, **177**, 721 (2007)
7. R.A.Andrievski. *Mater. Sci. Forum*, **555**, 327 (2007)
8. M.Niemann, S.Srinivasan, A.Phani, A.Kumar, D.Goswami, E.Stefanakos. *J. Nanomater.*, **3**, 1 (2008)
9. M.Fichtner. *Nanotechnology*, **20**, 204009 (2009)
10. S.Sepehri, G.Cao. In *Annual Review of Nano Research. Vol. 3*. (Eds G.Cao, Q.Zhang, C.J.Brinner). World Scientific Publ., New York, 2019. P. 487
11. L.P.Jain, Ch.Lal, A.Jain. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 5133 (2010)
12. R.A.Varin, T.Czujko, Z.S.Wronski. *Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage*. Springer-Verlag, New York, 2009
13. *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications»*. (Book of Abstracts). Pt. I, II. Moscow State University, Moscow, 2010
14. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Докл. АН СССР*, **286**, 385 (1986)
15. E.Ivanov, I.Konstanchuk, A.Stepanov, V.Boldyrev. *J. Less-Common Met.*, **131**, 25 (1987)
16. И.Г.Констанчук, Е.Ю.Иванов, В.В.Болдырев. *Успехи химии*, **67**, 75 (1998) [*Russ. Chem. Rev.*, **67**, 69 (1998)]
17. L.Zaluski, A.Zaluska, J.O.Ström-Olsen. *J. Alloys Compd.*, **217**, 245 (1995)
18. A.Zaluska, L.Zaluski, J.O.Ström-Olsen. *Appl. Phys. A*, **72**, 157 (2001)
19. R.A.Varin, T.Czujko, Z.Wronski. *Nanotechnology*, **17**, 3856 (2006)
20. W.Li, Ch.Li, H.Ma, J.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 6710 (2007)
21. J.Lu, Y.J.Coi, Z.Z.Fang, H.Y.Sohn, E.Rönnebro. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15843 (2009)
22. J.Lu, Y.J.Coi, Z.Z.Fang, H.Y.Sohn, E.Rönnebro. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6616 (2010)
23. K.-F.Aguey-Zinsou, J.-R.Ares-Fernandez. *Chem. Mater.*, **20**, 376 (2008)
24. S.B.Kalidindi, B.R.Jagirdar. *Inorg. Chem.*, **48**, 4524 (2009)
25. K.Tanaka, T.Miwa, K.Sasaki, K.Kuroda. *J. Alloys Compd.*, **478**, 308 (2009)
26. Sh.Isobe, A.Ono, H.Yao, Y.Wang, N.Hashimoto, S.Ohnuki. *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 223109 (2010)
27. R.V.Denys, A.B.Riabov, J.O.Maehlen, M.V.Lototsky, J.K.Solberg, V.A.Yartys. *Acta Mater.*, **57**, 3989 (2009)
28. A.Pundt, R.Kirchheim. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **36**, 555 (2006)
29. J.R.Ares, F.Leardini, P.Diaz-Chao, J.Bodega, D.W.Koon, I.J.Ferrer, J.F.Fernández, C.Sánchez. *J. Alloys Compd.*, **405**, 650 (2010)
30. Р.З.Валиев, И.В.Александров. *Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства*. Академкнига, Москва, 2007
31. V.M.Skripnyuk, E.Rabkin, Y.Estrin, R.Lapovok. *Acta Mater.*, **52**, 405 (2004)
32. V.Skripnyuk, E.Buchman, E.Rabkin, Y.Estrin, M.Popov, S.Jorgesen. *J. Alloys Compd.*, **436**, 99 (2007)
33. S.Løken, J.K.Solberg, J.P.Maehlen, R.V.Denys, M.V.Lototsky, B.P.Tarasov, V.A.Yartys. *J. Alloys Compd.*, **446–447**, 114 (2007)
34. П.М.Фурсиков. В кн. *Труды III Международного симпозиума по водородной энергетике*. Издательский дом МЭИ, Москва, 2009. С. 192
35. T.T.Ueda, M.Tsukahara, Y.Kamiya, Sh.Kikuchi. *J. Alloys Compd.*, **386**, 253 (2005)
36. K.Tanaka, T.Kiyobayashi, N.Takeichi, H.Miyamura, Sh.Kikuchi. *Mater. Sci. Forum*, **638–642**, 1143 (2010)
37. В.А.Теплов, В.П.Пилонин, В.С.Гавико, В.Щеголева, И.В.Гервасьева, А.М.Патселов. *Физика металлов и материаловедение*, **84**, 525 (1997)
38. T.Kuji, Y.Matsumera, H.Uchida, T.Aizawa. *J. Alloys Compd.*, **330–332**, 718 (2002)
39. H.Suzuki, H.Taniguchi, N.Hanada, K.Takai, Y.Hagihara. In *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications»*. (Book of Abstracts). Pt. II. Moscow State University, Moscow, 2010. P. 301
40. D.R.Leiva, A.M.Jarge, T.T.Ishikawa, J.Huot, D.Fruchart, S.Miraglia, C.S.Kiminami, W.J.Botta. *Adv. Eng. Mater.*, **12**, 786 (2010)
41. B.C.Tappan, S.A.Steiner III, E.P.Luther. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4544 (2010)
42. A.Pundt, M.Suleiman, C.Bähz, M.T.Reetz, R.Kirchheim, N.M.Jisrawi. *Mater. Sci. Eng., B*, **108**, 19 (2004)
43. E.Tal-Gutelmacher, R.Gemma, A.Pundt, R.Kirchheim. *Acta Mater.*, **58**, 3042 (2010)
44. E.Tal-Gutelmacher, A.Pundt, R.Kirchheim. *J. Mater. Sci.*, **45**, 6389 (2010)
45. M.Yamauchi, R.Ikeda, H.Kitagawa, M.Takata. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3294 (2008)

46. C.Zlotea, F.Cuevas, V.Paul-Boncour, E.Leroy, Ph.Dibando, R.Gadiou, C.Vix-Guteri, M.Latroche. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 7720 (2010)
47. Ю.С.Нечаев. *Успехи физ. наук*, **171**, 1251 (2001)
48. J.Weissmüller, Ch.Lemier. *Philos. Mag. Lett.*, **80**, 411 (2000)
49. L.Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schulz. *J. Mater. Sci.*, **31**, 695 (1996)
50. J.Ares, F.Cuevas, A.Percheron-Guegan. *Acta Mater.*, **53**, 2157 (2005)
51. R.A.Andrievski, B.P.Tarasov, I.I.Korobov, N.G.Mozgina, S.P.Shilkin. *Int. J. Hydrogen Energy*, **21**, 949 (1996)
52. R.W.P.Wagemans, J.H.van Lenthe, P.E.de Jongh, A.J.van Dillen, K.P.de Jong. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16675 (2005)
53. P.Vajeeston, P.Ravindran, H.Hjellvåg. In *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications». (Book of Abstracts). Pt. I.* Moscow State University, Moscow, 2010. P. 29
54. M.Yu.Siretskiy, M.G.Shelyapina, D.Fruchart, S.Miraglia, N.E.Skryabina. *J. Alloys Compd.*, **480**, 114 (2009)
55. M.G.Shelyapina, D.Fruchart, P.Wolfers. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2025 (2010)
56. М.Г.Шеляпина, М.Ю.Сирецкий. *Физика тв. тела*, **52**, 1855 (2010)
57. K.-F.Aguey-Zinsou, J.-R.Ares-Fernandez. *Energy Environ. Soc.*, **3**, 526 (2010)
58. A.Ye.Yermakov, N.V.Mushnikov, M.A.Uimin, V.S.Gaviko, A.P.Tankeev, A.V.Skripov, A.V.Solonin, A.L.Buzlukov. *J. Alloys Compd.*, **425**, 367 (2006)
59. O.S.Morozova, T.I.Khomenko, Ch.Borchers, A.V.Leonov, E.Z.Kurmaev, A.Mowes. *J. Alloys Compd.*, **483**, 309 (2009)
60. Р.А.Андреевский, А.В.Хачоян. *Рос. хим. журн.*, **53** (2), 4 (2009)
61. U.Stuhr, H.Wipf, T.J.Udovic, J.Weißmüller, H.Gleiter. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 219 (1995)
62. P.Kesten, A.Pundt, G.Schmitz, M.Weisheit, H.U.Krebs, R.Kirchheim. *J. Alloys Compd.*, **330–332**, 225 (2002)
63. R.Gemma, T.Al-Kassab, R.Kirchheim, A.Pundt. *Ultramicroscopy*, **109**, 631 (2009)
64. J.Čížek, I.Procházka, O.S.Morozova, C.Borchers, A.Pundt. *J. Appl. Phys.*, **107**, 043509 (2010)
65. L.Toniutti, R.Checchetto, P.Mengucci, A.Miotello, S.S.Brusa. *Phys. Status Solidi C*, **6**, 2310 (2009)
66. J.Čížek, I.Procházka, S.Daniš, G.Brauer, W.Anwand, R.Gemma, E.Nikitin, R.Kirchheim, A.Pundt, R.K.Islamgaliev. *Phys. Rev. B*, **79**, 054108 (2009)
67. M.Krystian, D.Setman, B.Mingler, G.Krexner, M.J.Zehetbauer. *Ser. Mater.*, **62**, 49 (2010)
68. M.Bönisch, M.Krystian, D.Setman, G.Krexner, M.J.Zehetbauer. In *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications». (Book of Abstracts). Pt. I.* Moscow State University, Moscow, 2010. P. 63
69. Y.Fukai, N.Ökuma. *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1640 (1994)
70. T.Iida, Y.Yamazaki, T.Kobayashi, Y.Iijima, Y.Fukai. *Acta Mater.*, **53**, 3083 (2005)
71. Y.Fukai. *Defect Diff. Forum*, **297–301**, 132 (2010)
72. S.Orimo, F.Kimmerle, G.Majer. *Phys. Rev. B*, **63**, 094307 (2001)
73. A.V.Skripov, A.V.Soloninin, A.L.Buzlukov, A.P.Tankeyev, A.E.Yermakov, N.V.Mushnikov, M.A.Uimin, V.S.Gaviko. *J. Alloys Compd.*, **446–447**, 489 (2007)
74. A.V.Soloninin, A.V.Skripov, O.A.Babanova, O.S.Morozova, A.L.Leonov. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 646 (2010)
75. Р.А.Андреевский, А.В.Пагуля. *Наноструктурные материалы*. Академия, Москва, 2005
76. S.Wagner, A.Pundt. *Acta Mater.*, **58**, 1387 (2010)
77. H.Akyildiz, T.Öztürk. *J. Alloys Compd.*, **492**, 745 (2010)
78. W.Lohstroh, R.J.Westerwaal, J.L.M.van Mechelen, H.Schreuders, B.Dam, R.Griessen. *J. Alloys Compd.*, **430**, 13 (2007)
79. E.Kravtsov, A.Nefedov, G.Novak, K.Zhernenkov, H.Zabel, B.Hjörvarsson, A.Liebig, A.Hoser, G.J.McIntyre, L.Paolasini, A.Remhov. *J. Phys.: Condens. Matter*, **21**, 336004 (2009)
80. M.D.McCluskey, S.J.Jokela, W.M.H.Oo. *Physica B*, **376–377**, 690 (2006)
81. I.Jacob, S.Deledda, M.Bereznitsky, O.Yeheskel, S.M.Filipek, D.Mogilyanski, G.Kimmel, B.C.Hauback. In *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications». (Book of Abstracts). Pt. I.* Moscow State University, Moscow, 2010. P. 116
82. V.Berube, G.Radtke, M.Dresselhaus, G.Chen. *Int. J. Energy Res.*, **31**, 637 (2007)
83. Y.Levinsky. *Pressure Dependent Phase Diagrams of Binary Alloys*. ASM, Materials Park, OH, 1997
84. E.Hong, D.C.Dunand, H.Choe. *Int. J. Hydr. Energy*, **35**, 5708 (2010)
85. M.Okada, A.Kamegawa, J.Nakahigashi, A.Yamaguchi, A.Fujita, M.Yamauchi. *Mater. Sci. Eng., B*, **173**, 253 (2010)
86. M.Murzinova, G.A.Salishchev. *Adv. Eng. Mater.*, **12**, 765 (2010)
87. P.Chen, M.Zhu. *Mater. Today*, **11** (12), 36 (2008)
88. I.P.Jain, P.Jain, A.Jain. *J. Alloys Compd.*, **503**, 303 (2010)
89. K.Leam, H.Kazemlan, Z.Yaakob, W.Daud. *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 213 (2010)
90. A.Chaise, P.de Rango, Ph.Marty, D.Fruchart. *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 6311 (2010)
91. J.Guerra, J.Burt, D.Ferrer, S.Mejia, M.Jose-Yacaman. *J. Nanopart. Res.*, **12**, 910 (2010)
92. J.Slack, J.Locke, S.-W.Song, J.Ona, Th.Richardson. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **90**, 485 (2006)
93. Th.Kiefer, L.Villanueva, F.Fargier, F.Fravier, J.Brugger. *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 121911 (2010)
94. M.Jurczyk, L.Smardz, A.Szajek. *Mater. Sci. Eng. B*, **108**, 67 (2004)
95. В.И.Крауз, Ю.В.Мартыненко, Н.Ю.Свечников, В.П.Смирнов, В.Г.Станкевич, Л.Н.Химченко. *Успехи физ. наук*, **180**, 1055 (2010)
96. J.Lang, J.Huot. *J. Alloys Compd.*, **509**, L18 (2011)
97. K.-J.Jeon, H.R.Moon, A.M.Ruminski, B.Jiang, Ch.Kisielowski, R.Bardhan, J.J.Urban. *Nature Mater.*, **10**, 286 (2011)
98. J.Graetz, J.Reilly, V.A.Yartys, J.P.Maehlen, B.M.Bulychev, V.E.Antonov, B.P.Tarasov, I.E.Gabis. In *International Symposium «Metal-Hydrogen Systems. Fundamentals and Applications». (Book of Abstracts). Pt. I.* Moscow State University, Moscow, 2010. P. 5
99. A.Pommerin, C.Weidenthaler, F.Schüth, M.Felderhoff. *Ser. Mater.*, **62**, 576 (2010)

HYDROGEN IN METALLIC NANOMATERIALS

R.A.Andrievski

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation

Fax +7(496)522–3507

The problems of the synthesis of hydrogen-containing nanomaterials based on metals, alloys and intermetallics are considered. Characteristics of the hydrogen adsorption–desorption processes by these materials are analyzed. Characteristic features of state diagrams of metal–hydrogen systems in the case of nanostructured components are discussed. The data on the structure and defects, the electronic structure and the physicochemical properties of nanocrystalline metal hydrides are generalized; poorly studied aspects of this field of research are noted.

Bibliography — 99 references.

Received 7th September 2010