

**ГИДРИРОВАНИЕ СПЛАВА  $Ti_{80}Fe_{20}$ \******В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов***

Институт проблем химической физики РАН  
 д. 1, пр. Акад. Семенова, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия  
 тел./факс: +7(496)522-17-43; e-mail: fvn@icp.ac.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.049-056

Заключение совета рецензентов: 10.01.18 Заключение совета экспертов: 15.01.18 Принято к публикации: 22.01.18

Исследовано взаимодействие сплава состава 80 ат. % Ti + 20 ат. % Fe ( $Ti_{80}Fe_{20}$ ) с аммиаком под давлением  $0,6 \div 0,8$  МПа в интервале температур  $100 \div 500$  °С: определены фазовые превращения в системе  $Ti_{80}Fe_{20}-NH_3$ , установлен состав продуктов, найдены условия образования гидридных и нитридных фаз, определена температура образования гидридных фаз с максимально возможным содержанием водорода для использования сплава в металлгидридных аккумуляторах водорода. Показана зависимость направления реакции сплава с аммиаком, проходящей в присутствии  $NH_4Cl$  (10 мас. % от количества сплава) как активатора, от температуры. Одним из продуктов реакции, проведенной при 100 °С, является гидридная фаза состава  $Ti_4FeH_{8,3}$ , которая при дальнейшем небольшом повышении температуры реакции разлагается на гидридные фазы титана и интерметаллического соединения TiFe. При температуре взаимодействия 200 °С и выше происходит внедрение в металлическую решетку гидроксида интерметаллида  $TiFeH_{x_2}$  незначительных количеств азота с образованием фазы  $TiFeH_{x_2}N_x$ , а при температуре 350 °С и выше в составе продуктов реакции появляется нитрид титана TiN. Взаимодействие сплава с аммиаком при 500 °С приводит к образованию смеси нитрида титана и металлического  $\alpha$ -Fe. Отмечено резкое увеличение удельной поверхности продуктов реакции при повышении температуры процесса от 250 °С до 400 °С (от  $0,2$  м<sup>2</sup>/г до  $46,4$  м<sup>2</sup>/г), что свидетельствует об образовании смеси высокодисперсных порошков. Металлогидридный аккумулятор водорода на основе исследованного сплава может работать в интервале температур от комнатной до 600 °С и выделять до 3 мас. % водорода.

Ключевые слова: водород; аммиак; сплав; интерметаллическое соединение; гидрирование; гидридная фаза; гидроазотирование; металлгидридный аккумулятор водорода.

**HYDROGENATION OF  $Ti_{80}Fe_{20}$  ALLOY*****V.N. Fokin, E.E. Fokina, B.P. Tarasov***

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS  
 1 Acad. Semenov Ave., Chernogolovka, 142432, Russia  
 tel./fax: +7 (496) 522 17 43; e-mail: fvn@icp.ac.ru

doi: 10.15518/isjaee.2018.01-03.049-056

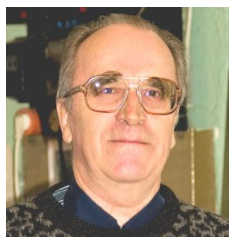
Referred 10 January 2018 Received in revised form 15 January 2018 Accepted 22 January 2018

We investigated the interaction of alloy of composition 80 at. % of Ti + 20 at. % of Fe ( $Ti_{80}Fe_{20}$ ) with ammonia under pressure of  $0.6 \div 0.8$  MPa at the temperatures  $100 \div 500$  °С: the phase transformations in the  $Ti_{80}Fe_{20}-NH_3$  system were defined; the composition of products was established; the formation conditions of the hydride and nitride phases were found; the formation temperatures of the hydride phases with the greatest possible content of hydrogen for use of alloy in the metal hydride accumulators of hydrogen were determined. The study shows the dependence of the reaction direction of alloy with ammonia, taking place in presence of  $NH_4Cl$  (the 10 wt. % of alloy quantity) as activator, on temperature. One of the products of the reaction, which is carried out at 100 °С, is the hydride phase of composition  $Ti_4FeH_{8,3}$ . With further a slight increase in temperature of reaction, this phase decomposes on hydride

\* Фокин В.Н., Фокина Э.Э., Тарасов Б.П. Гидрирование сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$ // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология» (ISJAEE). 2018;(01-03):49-56.

phases of the titanium and of the intermetallic compound TiFe. At interaction temperature of 200 °C and above, insignificant amount of nitrogen is introduced into a metal lattice of hydride of an intermetallide of TiFeH<sub>2</sub> with formation of the phase TiFeH<sub>2</sub>N<sub>x</sub>. At temperature of 350 °C and above, the titanium nitride TiN appears as a part of reaction product. The interaction of alloy and ammonia at 500 °C leads to mixture of titanium nitride and metallic α-Fe. The sharp increase in a specific surface area of reaction products at increase in process temperature from 250 °C to 400 °C (from 0.2 m<sup>2</sup>/g to 46.4 m<sup>2</sup>/g) is shown to demonstrate the formation of mixture of high-disperse powders. The metal hydride accumulator of hydrogen on the basis of the studied alloy can work in a temperature range of room temperature to 600 °C and allocate up to 3 wt. % of hydrogen.

Keywords: hydrogen; ammonia; alloy; intermetallic compound; hydrogenation; hydride phase; hydronitriding; metal hydride accumulator of hydrogen.



Valentin Nazarovich Fokin  
Valentin Fokin

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института проблем химической физики РАН.

**Образование:** химический факультет МГУ (1968 г.).

**Область научных интересов:** химия гидридов металлов и интерметаллических соединений; состояние веществ; водородное материаловедение.

**Публикации:** 215.

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, Senior Researcher at Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

**Education:** Chemical Department, Moscow State University, 1968.

**Research interests:** chemistry of hydrides of metals and intermetallic compounds; state of compounds; hydrogen material science.

**Publications:** 215.



Evelina Ernestovna Fokina  
Evelina Fokina

**Сведения об авторе:** науч. сотрудник Института проблем химической физики РАН.

**Образование:** химический факультет МГУ (1968 г.).

**Область научных интересов:** химия гидридов металлов и интерметаллических соединений.

**Публикации:** 125.

**Information about the author:** Researcher at Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

**Education:** Chemical Department, Moscow State University, 1968.

**Research interests:** chemistry of hydrides of metals and intermetallic compounds.

**Publications:** 125.



Boris Petrovich Tarasov  
Boris Tarasov

**Сведения об авторе:** канд. хим. наук, зав. лаб. ИПХФ РАН.

**Образование:** химический факультет МГУ (1978 г.).

**Область научных интересов:** химия гидридов и углеродных наноструктур; водородное и углеродное материаловедение; водородная энергетика.

**Публикации:** более 450.

База РИНЦ: статей 288, цитирований 2 920, h-index: 24.

**Information about the author:** Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory of Institute of Problems of Chemical Physics of RAS.

**Education:** Chemical Department, Moscow State University, 1978.

**Research interests:** chemistry of hydrides and carbon nanostructures; hydrogen and carbon material science; hydrogen energy.

**Publication:** more than 450.

## Введение

Одна из проблем водородной энергетики связана с нахождением способа простого и безопасного аккумулярования водорода. В этом отношении перспективен метод хранения водорода в твердой фазе – металлгидридный метод, основанный на обратимом гидрировании металлов и полиметаллических фаз газобразным водородом. Однако вопросы поиска, разработки новых методов синтеза и условий формирования пригодных для эксплуатации в аккумуляторах водорода гидридов все еще остаются актуальными.

Определенный интерес могут представлять исследования возможности оптимизации условий форми-

рования, подготовки, использования, а также модификации классических интерметаллидов, обратимо сорбирующих водород. Одним из таких интерметаллических соединений является TiFe, который имеет сравнительно высокую водородную емкость соответствующего гидрида (1,92 мас. % для состава TiFeH<sub>2</sub>), приемлемое и достаточное для практической работы равновесное давление диссоциации гидрида (~0,2 МПа при 20 °C) и невысокую стоимость составляющих интерметаллическое соединение металлов. Кроме того, это соединение высоко устойчиво к гидрогенолу при многократном повторении циклов «гидрирование – дегидрирование», относительно экологически безопасно и доступно [1]. Приведенные

характеристики обуславливают возможность применения интерметаллида в качестве рабочего вещества в аккумуляторах водорода [2–5]. Как показывает анализ литературных источников, с годами интерес к этому интерметаллиду только усиливается [6–11].

В настоящей работе впервые сделана попытка использования аммиака для получения гидридной фазы сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$  системы  $Ti-Fe$  с максимально возможным содержанием водорода как рабочего вещества для металлгидридных аккумуляторов водорода.

Список обозначений	
<i>Буквы латинского алфавита</i>	
<i>a</i>	Параметр кристаллической решетки, Å
$P_{NH_3}$	Давление аммиака, Па
<i>S</i>	Площадь, м <sup>2</sup>
<i>T</i>	Температура, °С
<i>Нижние индексы</i>	
<i>sp</i>	Удельный (specific)
<i>syn</i>	Синтез
<i>Аббревиатуры</i>	
РФА	Рентгенофазовый анализ
х.ч.	Химически чистый

### Теоретический анализ

Несмотря на перспективные характеристики  $TiFe$  как материала для хранения водорода в связанном состоянии, его практическое применение в аккумуляторах водорода затруднено жесткими условиями активации сплава и высокими требованиями к чистоте поглощаемого водорода [1, 12–14]. В связи с этим разрабатываются и предпринимаются новые подходы и приемы для улучшения эксплуатационных характеристик  $TiFe$  и упрощения методик работы с этим соединением. Среди таких подходов можно назвать: использование легирующих добавок металлов [15–18], вызывающих каталитический эффект при гидрировании; наноструктурирование или аморфизация сплава [8, 19]; механическое сплавление [7, 9, 11, 17, 18, 20, 21]; замена водорода как гидрирующего агента аммиаком [22, 23] и др.

Дигидрид титана, содержащий около 4 мас. % обратимого водорода, в настоящее время применяется как источник водорода. Один из способов снижения высокой температуры прямого гидрирования титана (>400 °С) заключается в использовании в качестве катализаторов гидрирования добавок интерметаллидов, в частности интерметаллического соединения  $TiFe$  [24].

Таким образом, если рассматривать интерметаллическое соединение  $TiFe$  и металлический титан с точки зрения получения соответствующих обратимых гидридных фаз в одном реакторе и их реального и возможного практического использования, то кажется вполне перспективным выплавить сплав состава  $Ti_{80}Fe_{20}$ , формально состоящий из указанных компонентов, а затем провести его гидрирование и задействовать в зависимости от потребностей как высокотемпературный (на основе  $Ti$ ) и низкотемпературный (на основе  $TiFe$ ) аккумулятор водорода.

В работе [25] при исследовании взаимодействия с водородом сплава  $Ti_4Fe$  со структурой  $\beta-Ti$  установлено образование при комнатной температуре и давлении 4 МПа гидридной фазы состава  $Ti_4FeH_{8,3-8,8}$ ,

кристаллизующейся в структурном типе гидрида титана, но со значительно меньшим периодом решетки. Гидрид такого же состава был получен и в работе [26]. При 300 ÷ 400 °С в атмосфере водорода сплав подвергается гидрогенолизу и разлагается с образованием дигидрида титана и интерметаллида  $TiFe$  [25, 26].

В ряде работ, например [27, 28], указано, что использование аммиака вместо водорода для гидрирования металлов, сплавов и интерметаллидов позволило провести процесс образования гидридных фаз в более мягких условиях.

Цель данной работы заключается в определении фазовых превращений в системе  $Ti_{80}Fe_{20}-NH_3$  в интервале температур 100 ÷ 500 °С и температур образования гидридных фаз с максимально возможным содержанием водорода для использования сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$  в аккумуляторах водорода.

### Экспериментальная часть

Образцы сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$  готовили сплавлением шихты из металлов чистотой 99,9 % ( $Fe$ ) и 99,98 % ( $Ti$ ) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом под давлением очищенного аргона 0,2 МПа. Термическую обработку сплавов проводили при 800 °С в течение 250 ч с последующей закалкой в холодной воде.

Для обработки аммиаком (процесс гидроазотирования) готовили порошок сплава посредством измельчения королька в металлической ступке с последующим отсевом фракции с размером частиц 100 мкм. Удельная поверхность ( $S_{sp}$ ) такого порошка составляла 0,04 м<sup>2</sup>/г.

Хлорид аммония квалификации х.ч. сушили вакуумированием в течение 9 ч при 150 °С. Осушенный металлгидрическим натрием аммиак имел чистоту 99,99 %.

Взаимодействие порошка сплава с аммиаком исследовали при начальном давлении аммиака 0,6 ÷ 0,8 МПа при использовании  $NH_4Cl$  (10 мас. % от количества интерметаллида) в качестве активатора процесса в контейнере из нержавеющей стали, помещенном в



реактор-автоклав установки высокого давления емкостью 60 мл. Навеску приготовленной смеси порошков (0,8 ÷ 1,0 г) вакуумировали до давления ~0,13 Па в течение 30 мин при комнатной температуре, в реактор подавали аммиак и оставляли на 30 мин. Далее реактор нагревали до заданной температуры, выдерживали в течение 3 ч, охлаждали до ~20 °С и снова нагревали. Так как в ходе взаимодействия происходит повышение давления в системе (до 1,5 МПа), окончание процесса определяли по прекращению изменения давления. После проведения нескольких циклов «нагревание – охлаждение» аммиак сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции выгружали в инертной атмосфере и анализировали.

Удаление NH<sub>4</sub>Cl из продуктов взаимодействия осуществляли обработкой абсолютным этиловым спиртом при перемешивании смеси в течение 1 ч при комнатной температуре (процедуру повторяли дважды).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре АДП-1 (CuK<sub>α</sub>-излучение). Погрешность определения параметров кристаллических решеток не превышала 0,005 Å.

Термическую устойчивость гидридов определяли на установке синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа при программируемом нагреве (скорость нагревания 10 град/мин) с помощью термоанализатора STA 409 Luxx фирмы Netzsch в потоке аргона для того, чтобы избежать окисления в процессе анализа.

Удельную поверхность ( $S_{sp}$ ) образцов определяли по низкотемпературной адсорбции криптона после удаления из твердой фазы летучих продуктов в вакууме 1,3x10<sup>-3</sup> Па при 300 °С в течение 5 ч и рассчитывали по методу Брунауэра – Эммета – Теллера. Погрешность определения составила ±10 %.

Состав образующихся фаз устанавливали методами волюмометрического и химического анализов. Количество водорода и азота определяли на CHNS/O элементном анализаторе Vario Micro cube Elementar GmbH. Анализ на содержание хлора выполняли турбидиметрическим методом.

Давление водорода измеряли образцовым манометром МО класса точности 0.4.

### Результаты и их обсуждение

Сплав Ti<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> (80 ат. % Ti и 20 ат. % Fe) имеет структуру β-Ti и является твердым раствором железа в β-титане (растворимость железа в β-Ti составляет ~20 ат. % при 800 °С), что соответствует диаграмме состояния системы Ti–Fe [29]. По данным РФА выплавленный сплав β-(Ti,Fe) является однофазным с периодом кубической решетки  $a = 3,1678 \text{ \AA}$  ( $a = 3,160(4) \text{ \AA}$  [25]).

Условия и результаты обработки исследуемого сплава аммиаком приведены в таблице.

Условия и результаты гидроазотирования сплава Ti<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>

Таблица

Table

Conditions and results of hydronitriding of alloy Ti<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub>

Образец	Условия синтеза		Продукты взаимодействия		
	$T_{syn}$ , °С	$P_{NH_3}$ , МПа	фазовый состав	параметр ячейки $a$ , Å	$S_{sp}$ , м <sup>2</sup> /г
1	100	0,84	β-(Ti,Fe)H <sub>x</sub> TiFeH <sub>-2</sub> * TiH <sub>2</sub>	3,3797 6,6072 4,4815	1,3
2	150	0,74	β-(Ti,Fe) TiFeH <sub>-2</sub> * TiH <sub>2</sub>	3,1673 6,6912 4,4791	0,3
3	200	0,74	TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>0,1</sub> * TiH <sub>2</sub>	6,7054 4,4822	0,2
4	250	0,77	TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>0,1</sub> * TiH <sub>2</sub>	6,7065 4,4751	0,2
5	300	0,74	TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>x</sub> * TiH <sub>2</sub>	6,7009 4,4873	16,0
6	350	0,82	TiH <sub>2</sub> TiN TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>x</sub> *	4,4865 4,2139 6,6926	19,2
7	400	0,72	TiN TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>x</sub> * TiH <sub>2</sub> **	4,2412 6,6541	46,4
8	450	0,77	TiN <sub>-1</sub> Fe <sub>4</sub> N** TiFeH <sub>-2</sub> N <sub>x</sub> **	4,2340	38,2
9	500	0,77	TiN α-Fe	4,2321 2,8607	27,6

\* фазы образуются в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры

\*\* следовые количества



Обработка сплава аммиаком при 100 °С (образец 1) приводит к образованию 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  $\beta-(Ti,Fe)H_x$ . Такой состав, вероятно, наиболее близок к фазе  $Ti_4FeH_{8,3-8,8}$ , описанной в работах [25, 26], но температура синтеза оказывается слишком высокой для полного превращения исходного сплава в соответствующий гидрид, который при такой температуре разлагается с образованием, согласно данным работы [26], присутствующих в продуктах реакции гидридных фаз титана и интерметаллида  $TiFe$  составов  $TiH_2$  и  $TiFeH_{-2}$  с параметрами кристаллических решеток  $a = 4,4815 \text{ \AA}$  ( $a = 4,448 \text{ \AA}$  [30]) и  $a = 6,6072 \text{ \AA}$  ( $a = 6,61 \text{ \AA}$  [1]) соответственно. Следует отметить, что гидридная фаза  $TiFeH_{-2}$  как продукт реакций, проведенных при различных температурах, образуется в процессе охлаждения реактора до комнатной температуры. Продукты реакции, проведенной при 100 °С, характеризуются значительным увеличением удельной поверхности (с 0,04 м<sup>2</sup>/г до 1,3 м<sup>2</sup>/г), что свидетельствует о повышении дисперсности порошка.

Небольшое повышение температуры гидроазотирования (до 150 °С) приводит к отсутствию, по данным РФА, фазы гидрида  $Ti_4FeH_{8,3-8,8}$  в продуктах реакции (образец 2), то есть 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 м<sup>2</sup>/г.

Продукты гидроазотирования, проведенного при 200 °С (образец 3), содержат фазу дигидрида титана и фазу на основе дигидрида интерметаллического соединения  $TiFe$  с увеличенным периодом решетки ( $a = 6,7054 \text{ \AA}$ ) по сравнению с известным для  $TiFeH_{-2}$  ( $a = 6,61 \text{ \AA}$  [1]). Такое повышение периода связано с внедрением в металлическую решетку гидрида интерметаллида незначительных количеств азота и, соответственно, образованием, по данным химического анализа, фазы  $TiFeH_{-2}N_{0,1}$ , сохраняющейся как продукт реакций, проведенных и при последующих температурах. Образование двухфазной смеси отмечено и для продуктов реакции, полученных при 250 °С и 300 °С (образцы 4–5).

При температуре обработки исходного сплава аммиаком 350 °С (образец 6) к уже известным при предыдущих температурах гидроазотирования продуктам добавляется фаза нитрида титана состава  $TiN$  ( $a = 4,2139 \text{ \AA}$ ) (по данным [31]  $a = 4,2401 \text{ \AA}$ ), которая остается одним из продуктов гидроазотирования при всех последующих температурах обработки.

При температуре гидроазотирования 400 °С (образец 7) происходит разложение дигидрида титана: по данным РФА эта фаза проявляется на дифрактограммах только в следовых количествах.

Повышение температуры гидроазотирования до 450 °С (образец 8) характеризуется началом разложения фазы  $TiFeH_{-2}N_x$  и появлением в следовых количествах нового продукта взаимодействия – нитрида железа  $Fe_4N$ .

В продуктах реакции гидроазотирования, проведенной при 500 °С (образец 9), кроме фазы нитрида титана появляется металлическое  $\alpha-Fe$  ( $a = 2,8607 \text{ \AA}$ ).

Образующиеся продукты представляют собой порошки черного цвета. Обращает на себя внимание факт резкого увеличения удельной поверхности продуктов реакции при повышении температуры процесса от 250 °С до 400 °С (от 0,2 м<sup>2</sup>/г до 46,4 м<sup>2</sup>/г), что свидетельствует об образовании смеси высокодисперсных порошков. Дальнейшее уменьшение удельной поверхности продуктов с повышением температуры гидроазотирования обусловлено проходящими при таких температурах процессами спекания.

Следует отметить, что стабилизирующее действие хемосорбированного на поверхности порошков аммиака на гидридные фазы интерметаллидов дает возможность провести РФА продуктов гидрирования при сохранении их фазового состава (что особенно важно для фаз  $TiFeH_{-2}$  и  $TiFeH_{-2}N_x$ ) и получить параметры элементарных ячеек, значения которых приведены в таблице. Следует отметить, что «отравляющее» действие аммиака не слишком продолжительное, но достаточное для выполнения необходимых анализов.

Проведенный дифференциальный термический анализ продуктов гидроазотирования, полученных при 200 ÷ 300 °С (образцы 3–5), показал наличие на дериватограммах трех эндотермических эффектов при 90 °С, 550 °С и 660 °С, сопровождающихся потерей массы. Первый эффект соответствует выделению водорода из «стабилизированной аммиаком» гидридной фазы интерметаллида  $TiFeH_{-2}$ , 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  $TiFe$ , что подтверждено данными РФА.

Для использования исследованного сплава в качестве рабочего вещества для аккумулятора водорода необходимо прогидрировать исходный  $\beta-(Ti,Fe)$  аммиаком при температурах 200 ÷ 250 °С, удалить  $NH_4Cl$  вакуумированием продуктов гидроазотирования при 300 °С и провести дополнительную операцию догидрирования чистым водородом непосредственно в аккумуляторе. Приготовленный таким образом к работе аккумулятор может работать при комнатной температуре за счет выделения водорода из гидрида интерметаллида  $TiFeH_{-2}$  и при нагревании до 600 °С вследствие выделения водорода при разложении дигидрида титана. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили возможность



применения металлгидридного аккумулятора на основе сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$  в качестве источника водорода как при комнатной, так и при повышенной температуре (в зависимости от требований потребителя) с максимальным выделением водорода до 3 мас. %.

### Заключение

При исследовании фазовых превращений в системе  $Ti_{80}Fe_{20}-NH_3$  под давлением аммиака  $0,6 \div 0,8$  МПа в интервале температур  $100 \div 500$  °С установлена зависимость направления реакции, а следовательно, и состава получающихся продуктов от температуры в реакторе-автоклаве. При невысоких температурах (до  $150 \div 200$  °С) исходный сплав в атмосфере аммиака разлагается с образованием гидридных фаз титана  $TiH_2$  и интерметаллида  $TiFeH_{1.2}$  с максимальным возможным содержанием водорода. На основании полученных результатов сделан и экспериментально подтвержден вывод о возможности использования сплава  $Ti_{80}Fe_{20}$  как рабочего материала в металлгидридном аккумуляторе водорода, работающем в интервале температур  $20 \div 600$  °С в соответствии с температурами разложения гидридных фаз и условиями потребления и выделяющем до 3 мас. % водорода. Показана смена состава продуктов реакции с повышением температуры: постепенное превращение дигидрида титана в нитрид и разложение интерметаллида до образования металлического железа. Процесс гидроазотирования сплава сопровождается диспергированием – при 400 °С образуется смесь высокодисперсных порошков, что следует из удельной поверхности полученного продукта ( $46,4$  м<sup>2</sup>/г).

### Благодарность

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2014-0030 и при поддержке РФФИ (№ 16-29-06197\_офи\_м).

### Acknowledgements

The work was carried out within the frameworks of the state task No. 0089-2014-0030 and with the support of the Russian Foundation for Basic Research (No. 16-29-06197\_ofi\_m).

### Список литературы

- [1] Reilly, J.J. Formation and properties of iron titanium hydride [Text] / J.J. Reilly, R.H. Wiswall // Inorganic Chemistry. – 1974. – Vol. 13. – No. 1. – P. 218–222.
- [2] Тарасов, Б.П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода [Текст] / Б.П. Тарасов, М.В. Лотоцкий, В.А. Яргыть // Российский химический журнал. – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 34–48.
- [3] Sakintuna, B. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review [Text] / B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – No. 9. – P. 1121–1140.
- [4] Principi, G. The problem of solid state hydrogen storage [Text] / G. Principi, F. Agresti, A. Maddalena, S. Lo Russo // Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 2087–2091.
- [5] Rusman, N.A.A. A review on the current progress of metal hydrides material for solid state hydrogen storage application [Text] / N.A.A. Rusman, M. Dahari // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41. – P. 12108–12126.
- [6] Kinaci, A. Ab initio investigation of FeTi–H system [Text] / A. Kinaci, M.K. Aydinol // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – No. 13. – P. 2466–2474.
- [7] Zadorozhnyy, V. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting [Text] / V. Zadorozhnyy, S. Klyamkin, M. Zadorozhnyy, O. Bermeseva, S. Kaloshkin // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37. – P. 17131–17136.
- [8] Edalati, K. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure [Text] / K. Edalati, J. Matsuda, H. Iwaoka, S. Toh, E. Akiba, Z. Horita // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – Vol. 38. – No. 11. – P. 4622–4627.
- [9] Emami, H. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling [Text] / H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 88. – P. 190–195.
- [10] Berdonosova, E.A. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe [Text] / E.A. Berdonosova, S.N. Klyamkin, V.Yu. Zadorozhnyy, M.Yu. Zadorozhnyy, K.V. Geodakian, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 688. – P. 1181–1185.
- [11] Zadorozhnyy, V.Yu. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying [Text] / V.Yu. Zadorozhnyy, G.S. Milovzorov, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, D.V. Strugova, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – Vol. 27. – P. 149–155.
- [12] Sandrock, G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view [Text] / G. Sandrock // Journal of Alloys and Compounds. – 1999. – Vol. 293. – No. 1. – P. 877–888.
- [13] Bououdina, M. Review on hydrogen absorbing materials – structure, microstructure and thermodynamic properties [Text] / M. Bououdina, D. Grant, G. Walker // International Journal of Hydrogen Energy. – 2006. – Vol. 31. – No. 2. – P. 177–182.
- [14] Фокин, В.Н. Фазовые превращения в системах  $Ti_2Fe-H_2$  и  $Ti_2Fe-NH_3$  [Текст] / В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, И.И. Коробов, Б.П. Тарасов // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 61. – № 7. – С. 931–935.
- [15] Mitrokhin, S.V. Hydrogen absorption of TiFe-based Ti-Fe-V-Mn alloys [Text] / S.V. Mitrokhin, V.N. Verbetsky, R.R. Kaumov, Cunmao Hong, Yufen Zhang. // Journal of Alloys and Compounds. – 1993. – Vol. 199. – P. 155–160.

[16] Guéguen, A. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds  $TiFe_{0.9}V_x$  and  $TiFe_{0.8}V_x$  ( $x = 0, 0.05$  and  $0.1$ ) [Text] / A. Guéguen, M. Latroche // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2011. – Vol. 509. – P. 5562–5566.

[17] Задорожный, М.Ю. Механохимический синтез нанокристаллического интерметаллического соединения TiFe и его механическое гидрирование третьим компонентом [Текст] / М.Ю. Задорожный, С.Д. Калошкин, С.Н. Клямкин, О.В. Бермешева, В.Ю. Задорожный // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – № 9. – С. 30–35.

[18] Zadorozhnyy, V.Yu. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium [Text] / V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, M.Yu. Zadorozhnyy, M.V. Gorshenkov, S.D. Kaloshkin // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 615. – P. S569–S572.

[19] Aoki, K. Solid state amorphous phase formation by hydrogen absorption [Text] / K. Aoki // *Materials Science and Engineering*. A. – 2001. – V. 304–306. – No. 1–2. – P. 45–53.

[20] Abe, M. Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing [Text] / M. Abe, T. Kuji // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – Vol. 446–447. – P. 200–203.

[21] Chiang, C.-H. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling [Text] / C.-H. Chiang, Z.-H. Chin, T.-P. Perng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2000. – Vol. 307. – P. 259–265.

[22] Тарасов, Б.П. Синтез гидридов интерметаллических соединений [Текст] / Б.П. Тарасов, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин // *Журнал общей химии*. – 2014. – Т. 84. – № 2. – С. 199–203.

[23] Тарасов, Б.П. Диспергирование и фазовые превращения при взаимодействии с аммиаком интерметаллических соединений и сплавов Ti, Zr и Y с железом и никелем [Текст] / Б.П. Тарасов, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2016. – № 8. – С. 1887–1892.

[24] Семенов, К.Н. К вопросу о механизме гидрирования металлов в присутствии интерметаллических соединений [Текст] / К.Н. Семенов, В.В. Бурнашева, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин, С.Л. Троицкая // *Журнал общей химии*. – 1989. – Т. 59. – № 10. – С. 2173–2177.

[25] Вербецкий, В.Н. Взаимодействие с водородом сплава  $Ti_4Fe$  [Текст] / В.Н. Вербецкий, Р.Р. Каюмов, К.Н. Семенов // *Металлы*. – 1991. – № 1. – С. 199–201.

[26] Rupp, B. On the change in physical properties of the  $Ti_{y-x}Fe_{2+x}O_y$  during hydrogenation [Text] / B. Rupp // *Journal of Less-Common Metals*. – 1984. – Vol. 104. – P. 51–54.

[27] Тарасов, Б.П. Химические методы диспергирования металлических фаз [Текст] / Б.П. Тарасов, Э.Э. Фокина, В.Н. Фокин // *Известия Академии наук. Серия Химическая*. – 2011. – № 7. – С. 1228–1236.

[28] Фокин, В.Н. Гидрирование интерметалличе-

ского соединения  $Zr_2Ni$  [Текст] / В.Н. Фокин, Э.Э. Фокина, Б.П. Тарасов // *Неорганические материалы*. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 24–27.

[29] Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Т. 2 / Под общей редакцией академика Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.

[30] Crane, R.L. A room-temperature polymorphic transition of titanium hydride [Text] / R.L. Crane, S.C. Chatteraj, M.B. Stroppe // *Journal of Less-Common Metals*. – 1971. – Vol. 25. – No. 2. – P. 225–227.

[31] Самсонов, Г.В. Нитриды – Киев: Наукова думка, 1969. – 378 с.

## References

[1] Reilly J.J., Wiswall R.H. Formation and properties of iron titanium hydride. *Inorganic Chemistry*, 1974;13(1):218–222 (in Eng.).

[2] Tarasov B.P., Lotostkii M.V., Yartys V.A. Problem of hydrogen storage and use perspectives of hydrides for hydrogen accumulation (Problema khraneniya vodoroda i perspektivy ispol'zovaniya gidridov dlya akkumulirovaniya vodoroda). *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*, 2006;L(6):34–48 (in Russ.).

[3] Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007;32(9):1121–1140 (in Eng.).

[4] Principi G., Agresti F., Maddalena A., Lo Russo S. The problem of solid state hydrogen storage. *Energy*, 2009;34:2087–2091 (in Eng.).

[5] Rusman N.A.A., Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid state hydrogen storage application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016;41:12108–12126 (in Eng.).

[6] Kinaci A., Aydinol M.K. Ab initio investigation of FeTi–H system. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007;32(13):2466–2474 (in Eng.).

[7] Zadorozhnyy V., Klyamkin S., Zadorozhnyy M., Bermeseva O., Kaloshkin S. Hydrogen storage nanocrystalline TiFe intermetallic compound: Synthesis by mechanical alloying and compacting. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012;37:17131–17136 (in Eng.).

[8] Edalati K., Matsuda J., Iwaoka H., Toh S., Akiba E., Horita Z. High-pressure torsion of TiFe intermetallics for activation of hydrogen storage at room temperature with heterogeneous nanostructure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013;38:4622–4627 (in Eng.).

[9] Emami H., Edalati K., Matsuda J., Akiba E., Horita Z. Hydrogen storage performance of TiFe after processing by ball milling. *Acta Materialia*, 2015;88:190–195 (in Eng.).

[10] Berdonosova E.A., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy V.Yu., Zadorozhnyy M.Yu., Geodakian K.V., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Calorimetric study of peculiar hydrogenation behavior of nanocrystalline TiFe. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016;688:1181–1185 (in Eng.).



- [11] Zadorozhnyy V.Yu., Milovzorov G.S., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Strugova D.V., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2017;27:149–155 (in Eng.).
- [12] Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*, 1999;293(1):877–888 (in Eng.).
- [13] Bououdina M., Grant D., Walker G. Review on hydrogen absorbing materials – structure, microstructure and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006;31(2):177–182 (in Eng.).
- [14] Fokin V.N., Fokina E.E., Korobov I.I., Tarasov B.P. Phase transformations in the systems  $Ti_2Fe-H_2$  and  $Ti_2Fe-NH_3$  (Fazovye prevrashcheniya v sistemakh  $Ti_2Fe-H_2$  i  $Ti_2Fe-NH_3$ ). *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 2016;61(7):931–935 (in Russ.).
- [15] Mitrokhin S.V., Verbetsky V.N., Kaumov R.R., Hong Cunmao, Zhang Yufen. Hydrogen absorption of TiFe-based Ti-Fe-V-Mn alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 1993;199:155–160 (in Eng.).
- [16] Guéguen A., Lacroche M. Influence of the addition of vanadium on the hydrogenation properties of the compounds  $TiFe_{0.9}V_x$  and  $TiFe_{0.8}V_x$  ( $x = 0, 0.05$  and  $0.1$ ). *Journal of Alloys and Compounds*, 2011;509:5562–5566 (in Eng.).
- [17] Zadorozhnyy M.Yu., Kaloshkin S.D., Klyamkin S.N., Bermesheva O.V., Zadorozhnyy V.Yu. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline intermetallic compound TiFe and its mechanical hydrogenation with third component (Mekhanokhimicheskii sintez nanokristallicheskogo soedineniya TiFe i ego mekhanicheskoe gidrirovaniye tret'im komponentom). *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*, 2012;(9):30–35 (in Russ.).
- [18] Zadorozhnyy V.Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M.Yu., Gorshenkov M.V., Kaloshkin S.D. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014;615:S569–S572 (in Eng.).
- [19] Aoki K. Solid state amorphous phase formation by hydrogen absorption. *Materials Science and Engineering. A*, 2001;304–306(1–2):45–53 (in Eng.).
- [20] Abe M., T. Kuji Hydrogen absorption of TiFe alloy synthesized by ball milling and post-annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007;446–447:200–203 (in Eng.).
- [21] Chiang C.-H., Chin Z.-H., Perng T.-P. Hydrogenation of TiFe by high-energy ball milling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2000;307:259–265 (in Eng.).
- [22] Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. Synthesis of hydrides of intermetallic compounds (Sintez gidridov intermetallicheskikh soedinenii). *Zhurnal obshchei khimii*, 2014;84(2):199–203 (in Russ.).
- [23] Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. Dispergation and phase transformations at interaction of intermetallic compounds and alloys of Ti, Zr and Y with iron and nickel with ammonia (Dispergirovaniye i fazovye prevrashcheniya pri vzaimodeistvii s ammiakom intermetallicheskikh soedinenii i splavov Ti, Zr i Y s zhelezom i nikelom). *Izvestiya AN. Seriya khimicheskaya*, 2016;(8):1887–1892 (in Russ.).
- [24] Semenenko K.N., Burnasheva V.V., Fokina E.E., Fokin V.N., Troitskaya S.L. To a question about the mechanism of hydrogenation of metals in the presence of intermetallic compounds (K voprosu o mekhanizme gidrirovaniya metallov v prisutstvii intermetallicheskikh soedinenii). *Zhurnal obshchei khimii*, 1989;59(10):2173–2177 (in Russ.).
- [25] Verbetsky V.N., Kayumov R.R., Semenenko K.N. Interaction of alloy  $Ti_4Fe$  with hydrogen (Vzaimodeistvie s vodorodom splava  $Ti_4Fe$ ). *Metally*, 1991;(1):199–201 (in Russ.).
- [26] Rupp B. On the change in physical properties of the  $Ti_{y-x}Fe_{2+x}O_y$  during hydrogenation. *Journal of Less-Common Metals*, 1984;104:51–54 (in Eng.).
- [27] Tarasov B.P., Fokina E.E., Fokin V.N. Chemical methods of dispergation of metallic phases (Khimicheskie metody dispergirovaniya metallicheskikh faz). *Izvestiya AN. Seriya khimicheskaya*, 2011;(7):1228–1236 (in Russ.).
- [28] Fokin V.N., Fokina E.E., Tarasov B.P. Hydrogenation of intermetallic compound  $Zr_2Ni$ . (Gidrirovaniye intermetallicheskogo soedineniya  $Zr_2Ni$ ). *Neorganicheskie materialy*, 2014;50(1):24–27 (in Russ.).
- [29] State diagrams of double metal systems (Diagrammy sostoyaniya dvoynikh metallicheskikh sistem): Handbook. V. 2 / Under the general edition of the academician N.P. Lyakishev. Moscow: Mechanical engineering Publ., 1997 (in Russ.).
- [30] Crane R.L., Chatterraj S.C., Strope M.B. A room-temperature polymorphic transition of titanium hydride. *Journal of Less-Common Metals*, 1971;25(2):225–227 (in Eng.).
- [31] Samsonov G.V. Nitrides (Nitridy). – Kiev: Naukova dumka, 1969 (in Russ.).

Транслитерация по BSI

