

# ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ТЕРМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ХАРАКТЕРА ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ Me-H ГИДРИДОВ Ho И Lu МЕТОДАМИ ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЙ И РЕНТГЕНОВСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Добровольский В.Д.\***, Ершова О.Г., Солонин Ю.М., Морозов И.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ

Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина,

E-mail: dobersh@ipms.ua

Экспериментальное исследование с помощью метода рентгеновской абсорбционной спектроскопии переноса заряда при образовании металлгидридов, роли заряда иона водорода в формировании их водородосорбционных, термодинамических и электронных свойств позволяет не только лучше понять химическую природу этих соединений, но и установить связь разных свойств гидридов, например, электронных с термодинамическими, выяснить механизмы влияния одних свойств на другие [1]. Поэтому определение электронного заряда иона водорода, который погружен в металлическую решетку, величины и знака этого заряда в зависимости от природы металла, который гидрируется, легирующих элементов, концентрации водорода и других факторов, являются одним из главных вопросов теории и практики гидридов.

В данной работе продолжено начатое ранее исследование взаимосвязи характера химических связей Me-H с термической стабильностью металлгидридов на примере гидридов редкоземельных металлов Ho и Lu  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ . Это исследование проведено с применением методов рентгеновской абсорбционной и термодесорбционной спектроскопии.

## Результаты и обсуждение

Термическое разложение гидридов  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  с целью установления порога их термической стабильности и температуры разложения проводили на компьютеризированной установке, которая позволяла измерять объем десорбированного водорода из образца гидроксида, который нагревался со скоростью 5 град./мин. в среде водорода при его постоянном нормальном давлении. Регистрируя на указанной установке изобаро-волюмометрические кривые, получали, таким образом, термодесорбционные спектры гидридов Ho и Lu (метод

термодесорбционной спектроскопии (ТДС), (рис.1).  $L_{III}$ -спектры поглощения Ho и Lu в их гидроксидах и оксидах, а также  $L_{III}$ -спектры поглощения металлических Ho и Lu получали на рентгеновском абсорбционном спектрометре с использованием метода „переменного поля поглощения” [2] и анализатора кристалла кварца с плоскостью отражения 0001 (рис.2).

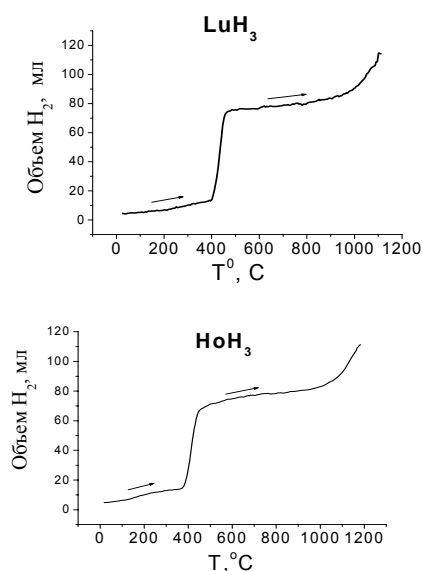


Рис.1. Кривые термодесорбции водорода из  $\text{LuH}_3$ ,  $\text{HoH}_3$ .

Интенсивное выделение водорода в случае  $\text{HoH}_3$  наблюдается при температуре 375<sup>0</sup>С, а в случае  $\text{LuH}_3$  - 400<sup>0</sup>С. Эти температуры можно считать температурами, с которых начинается разложение гидридов  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ . Анализ приведенных на рис.1 кривых термодесорбции водорода из гидридов  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$  показал, что указанные гидриды при нормальных условиях являются довольно устойчивыми соединениями, которые при нагревании демонстрируют близкую термическую стойкость и температуру разложения (около 400<sup>0</sup>С). Еще более

устойчивым при нагревании оказался гидрид  $\text{HoH}_2$ . Опыты по термодесорбции водорода из этого гидрида (рис.2) показали, что ему присуща одинаковая с  $\text{YH}_2$  (который был изучен ранее [1]) высокая термическая стойкость и температура разложения выше  $1000^\circ\text{C}$ . Второй крутой подъем кривой десорбции водорода выше температуры  $1000^\circ\text{C}$  на рис. 1 указывает на начало разложения именно гидридных фаз  $\text{HoH}_2$ ,  $\text{LuH}_2$ , в то время как первый подъем кривой десорбции при температуре близко  $400^\circ\text{C}$  отвечает началу разложения гидридных фаз  $\text{HoH}_3$ ,  $\text{LuH}_3$ .

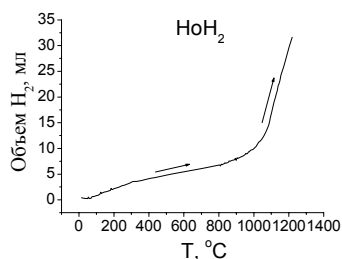


Рис.2. Кривая термодесорбции водорода из  $\text{HoH}_2$ .

Как показали проведенные опыты, гидриды редкоземельных металлов Ho, Lu продемонстрировали в первых циклах очень хорошую кинетику десорбции-сорбции водорода, не смотря на низкое давление водорода в реакторе (0,1 МПа) и большую вероятность для этих РЗМ образования поверхностных пленок окислов, которые сдерживают как сорбцию, так и десорбцию водорода через поверхность частиц гидридов.

Как видно из рис.3,  $L_{III}$ -края поглощения Ho и Lu в их гидридах сдвинуты в сторону больших энергий относительно положения этих спектров в металлическом Ho и Lu, что указывает на перенос заряда при образовании гидридов от металла к водороду.

Важно отметить, что величина сдвига  $L_{III}$ -края поглощения Ho в гидриде  $\text{HoH}_2$ , который по вышеприведенным данным термодесорбционной спектроскопии термически более стойкий, чем  $\text{HoH}_3$ , оказалась большей по сравнению с величиной сдвига этого же края в  $\text{HoH}_3$ . То есть, исходя из полученных спектроскопических данных, можно считать, что в гидриде  $\text{HoH}_2$  перенос заряда от металла к водороду больший, чем в  $\text{HoH}_3$ , и соответственно больше ионная составляющая химических связей Ho – H.

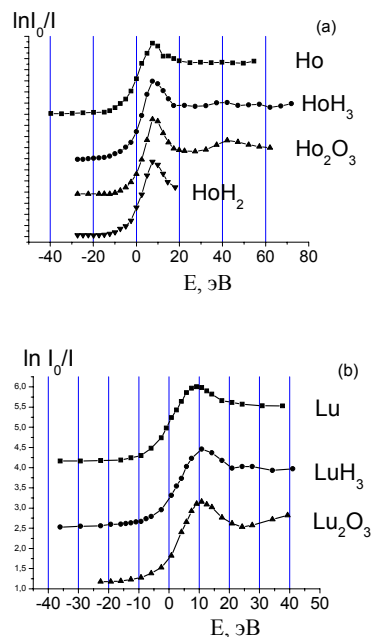


Рис. 3.  $L_{III}$ - спектры поглощения Ho и Lu в их гидридах и окислах.

## Выводы

С применением методов рентгеновской абсорбционной и термодесорбционной спектроскопии установлено, что между положением края поглощения редкоземельного металла (Ho, Lu) в гидриде и его термической стойкостью и температурой разложения существует связь. Показано, что сдвиг края поглощения редкоземельного металла в гидриде и связанный с этим сдвигом перенос заряда от металла к водороду тем больший, чем больше термическая стойкость гидрида и температура его разложения. Проведенные исследования показали, что и в случае гидридов РЗМ, как и в случае изученных ранее гидридов металлов III и IV группы таблицы Менделеева, имеет место корреляции между величиной перенесенного заряда от металла к водороду (или степени ионности металл-водородных связей) в металлгидридах и их термической стойкостью и температурой разложения.

## Литература

1. Dobrovolsky V.D. The correlation between ionicity of metal-hydrogen bonds in hydrides and their thermal firmness // Hydr.Mat. Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Science Serials. II. Mathematics, Physics and Chemistry. –Springer.2006, P. 407-414.
- 2.Dobrovolsky V.D.In:Nemoshkalenko V.V., editors. Electronic structure of transition metals and their alloys. IPM AN UkSSR, Kiev, 1968, P.296-299.