

ГИДРИДЫ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Падурец Л.Н., Кузнецов Н.Т., Шилов А.Л.

Институт общей и неорганической химии РАН

Ленинский проспект 31, Москва, 119991, Россия

*Fax: ++7 (095) 9541279

E-mail: ashilov@rambler.ru

Начало химии гидридов переходных металлов было положено работой Грэма, открывшего в 1866 г. поглощение водорода палладием с образованием $\text{PdH}_{0.6}$. Прочие платиновые металлы (ПМ) в обычных условиях водород не поглощают (но в высокодисперсном состоянии адсорбируют до 0.1 Н/М). Лишь родий при ~1 ГПа образует гидрид RhH_{-1} .

Данные исследований взаимодействия ПМ-содержащих ИМС (интерметаллических соединений) с водородом суммированы в табл., где приведены предельные составы гидридов, полученные при давлении водорода до 10 МПа.

$\text{YRu}_2\text{H}_{3.3}$		$\text{YPdH}_{3.1}$	
$\text{LaRu}_2\text{H}_{4.5}$	$\text{LaRh}_2\text{H}_{4.9}$		
$\text{CeRu}_2\text{H}_{5.2}$			
$\text{NdRu}_2\text{H}_{5.5}$			
$\text{SmRu}_2\text{H}_{4.6}$			
	$\text{EuRh}_2\text{H}_{5.5}$	EuPdH_{-1} $\text{EuPd}_2\text{H}_{1.7}$	
$\text{GdRu}_2\text{H}_{3.7}$	$\text{GdRh}_2\text{H}_{3.3}$	$\text{Gd}_7\text{Pd}_3\text{H}_{10}$ $\text{Gd}_3\text{Pd}_2\text{H}_5$	
$\text{DyRu}_2\text{H}_{-3}$	$\text{DyRh}_2\text{H}_{-3}$		
$\text{HoRu}_2\text{H}_{4.2}$			HoPtH_2
$\text{ErRu}_2\text{H}_{3.6}$			
		$\text{YbPdH}_{2.7}$	
ThRu_2H_5		Th_2PdH_6 ThPdH_4	
		Ti_2PdH_2	
		$\text{Zr}_2\text{PdH}_{2.7}$	
	$\text{Hf}_2\text{RhH}_{2.2}$	$\text{Hf}_2\text{PdH}_{1.9}$	

Такие ИМС, как ScRu_2 , NdIr_2 , LuPd , GdPd_2 , LaPt_2 , LaPt_5 , ZrPd_2 в этих условиях водород не поглощают или поглощают незначительно (0.1-0.3 Н/моль). LaPt_5 образует гидриды при 20-105 МПа.

Отметим интересное обстоятельство: сплавы, каждый из компонентов которых является гидридообразующим элементом (РЗЭ, Ti, Pd), поглощают водорода меньше, чем сумма отдельно взятых металлов или вовсе его не поглощают (ср. также $\text{LiPtH}_{0.66}$ и $\text{LiPdH}_{0.82}$). Рутений же, в чистом виде не поглощающий

водород вплоть до 7 ГПа, в составе ИМС активно «вовлекается» в гидрирование.

Известны и гидриды типа $\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Ir}(\text{Rh})\text{H}_5$, $\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{RuH}_6$, $\text{Eu}(\text{Yb})_2\text{RuH}_6$, Eu_2IrH_5 . Но они не являются фазами внедрения (соответствующие ИМС не существуют). Эти соединения получены взаимодействием бинарных RH_2 с ПМ в водороде при высоких температурах.

Взаимодействие водорода с тройными сплавами, содержащими ПМ, изучено слабо. Показано, что замена 20% Ni на Pd в LaNi_5 уменьшает сорбционную емкость вдвое и повышает давление диссоциации гидрида (при 298 К) с 0.25 до 7 МПа. Авторами получены и исследованы гидриды Ru-содержащих сплавов: $\text{SmFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{H}_{-4}$, $\text{SmCo}_{2-x}\text{Ru}_x\text{H}_{-4}$, $\text{SmCo}_{1.8}\text{Ru}_{1.2}\text{H}_{4.5}$, $\text{SmNi}_{0.85}\text{Ru}_{1.15}\text{H}_4$, $\text{SmNi}_{1.4}\text{Ru}_{1.6}\text{H}_{3.3}$, $\text{ErFe}_{2-x}\text{Ru}_x\text{H}_{3-5}$, $\text{ErCo}_{3-x}\text{Ru}_x\text{H}_{3.5-4}$.

Исследования кристаллической структуры гидридов ИМС, содержащих ПМ, показывают, что в большинстве случаев гидрирование сопровождается простым расширением элементарной ячейки ИМС с увеличением ее объема dV на 10-30%. Иногда наблюдается искажение исходной структуры (LaRh_2 , GdRh_2 , Ti_2Pd , $\text{SmCo}(\text{Ni})_{3-x}\text{Ru}_x$) или она испытывает полиморфное превращение (NdRu_2 , SmRu_2). Тройные сплавы самария со структурами фаз Лавеса при гидрировании аморфизуются. При гидрировании YbPd , EuRh_2 , CeRu_2 происходит изменение валентности РЗЭ: с 3 на 2 для Yb и Eu, с 4 на 3 для Ce. Для этих гидридов отмечены особо высокие величины dV.

Данные по теплотам образования ограничены гидридами на основе RRu_2 (-dH = 46-65 кДж/моль H_2), RRh_2 (-dH = 44-49 кДж/моль H_2) и YbPd (-dH = 87 кДж/моль H_2).

Термическая устойчивость исследована для гидридов Ru-содержащих бинарных и тройных сплавов. Часть гидридов десорбирует водород полностью обратимо. Другие же (на основе LaRu_2 , NdRu_2 , некоторых тройных фаз Лавеса) после десорбции (полной или частичной) водорода распадаются на бинарные гидриды РЗЭ и фазы, обогащенные d-металлом, т.е. претерпевают гидрогенолиз.