

УДК 544.2

## ГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРИРОВАНИЕ КЛАТРАТА $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$

© 2018 г. В. С. Ефимченко<sup>1,\*</sup>, О. И. Баркалов<sup>1</sup>, В. И. Кулаков<sup>1</sup>, В. Б. Сон<sup>2</sup>, К. П. Мелетов<sup>1</sup>,  
Б. М. Булычев<sup>3</sup>, И. А. Шолин<sup>1</sup>, Д. И. Капустин<sup>3</sup>, Д. В. Матвеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, Россия, 142432 Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Россия, 142432 Московская обл.,  
Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

\*E-mail: efimchen@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 22.12.2016 г.

Проведено насыщение водородом образцов клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  до 100 атм при 25 °С в установке типа Сиверта, а при давлении 6 и 28 кбар – в аппаратах высокого давления типа «чечевица» при температурах 100 и 250 °С. Методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света закаленных после насыщения водородом образцов установлено, что изменения фазового состава клатратов не происходит. При нагреве закаленных образцов до комнатной температуры в термодесорбционной установке наблюдалось выделение не водорода, а водородсодержащих газов, как мы предполагаем, силанов. Нагрев до 650 °С приводит к распаду этих соединений с образованием водорода.

*Ключевые слова:* клатраты, кремний, высокие давления, водород

DOI: 10.7868/S0044457X18030121

Кремний благодаря применению в различных областях промышленности и технологий является одним из наиболее изученных элементов Периодической системы. При этом основная масса исследований посвящена изучению свойств его термодинамически устойчивой при нормальных условиях модификации со структурой типа алмаза. Ее элементный состав и соответственно электронные и оптические свойства могут быть изменены путем управляемого синтеза твердых растворов замещения или внедрения. Однако на основе кремния могут быть получены и соединения включения (клатраты), образующиеся в результате обратимого внедрения атомов или молекул-«гостей» в полости, образуемые атомами «хозяина» (кремния).

Соединения включения кремния были открыты в 1965 г. при вакуумном отжиге силицида натрия [1–3]. В результате этих работ было показано, что каркасы из атомов кремния образуют кубические структуры двух типов: I – из 46 атомов кремния на элементарную ячейку (пр. гр. *Rm3n*); II – из 136 атомов кремния на элементарную ячейку (пр. гр. *Fd3m*). В элементарной ячейке клатрата I типа имеется восемь полостей, занятых атомами «гостя», в клатрате II типа всего 24 полости, из них 8 больших и 16 малых полостей [4].

В полостях этих структур в качестве атомов-«гостей» могут располагаться атомы Na, K, Rb, I,

Ba. Изменение типа атома-«гостя» радикально меняет свойства клатрата. Так, например, клатрат  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  имеет низкую теплопроводность [5], клатрат  $\text{K}_8\text{Si}_{46}$  обладает очень низкой сжимаемостью [6], а клатрат  $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$  является сверхпроводником с температурой перехода в сверхпроводящее состояние около 8 К [7].

Принципиальная возможность внедрения молекулярного водорода, образующегося в процессе реакции  $\text{NH}_4\text{Br}$  с кремниевыми клатратами  $\text{Na}_{5.5}\text{Si}_{46}$  и  $\text{K}_7\text{Si}_{46}$  с кубической структурой I типа, показана в работах [8, 9]. В этих же работах сделано предположение о возможности создания на их основе эффективных аккумуляторов водорода даже при сравнительно небольших давлениях этого газа.

Однако в этом отношении клатраты II типа состава  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  представляются нам более перспективными. Для этих соединений установлено, что при вакуумном отжиге и последующей обработке в парах иода количество атомов натрия в их структуре может быть уменьшено вплоть до нуля [10]. Это выгодно отличает их от клатратов I типа, из структуры которых не удастся извлечь атомы-«гости» [10].

Следует, однако, отметить, что для практического использования в качестве аккумулятора водорода материал-контейнер должен не только поглощать значительные количества газа при



относительно невысоких давлениях, но и выделять его без побочных реакций с достаточной скоростью и при умеренных температурах.

Цель настоящей работы – изучение процессов сорбции и десорбции водорода клатратом II типа состава  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  с  $x \leq 10$  с большим количеством свободных полостей в решетке.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  были синтезированы по модифицированной методике, описанной в работах [4, 11]. Из-за высокой химической активности исходных компонентов, промежуточных соединений и клатратных фаз все операции с ними проводили в атмосфере аргона в перчаточном боксе MBraun LabMaster SP (содержание  $\text{O}_2 \leq 0.1$  ppm, содержание  $\text{H}_2\text{O} \leq 0.1$  ppm).

Для синтеза силицида натрия ( $\text{NaSi}$ ) количества натрия и кремния (мелкий порошок), соответствующие составу  $\text{Na}_{56}\text{Si}_{44}$  (ат.%), помещали в алундовый тигель. Общая масса навески составляла около 3 г. Тигель с навеской накрывали крышкой и ставили в бомбу из нержавеющей стали. Для изолирования внутреннего объема бомбы использовали кольцевую прокладку из отожженной меди. Синтез силицида натрия проводили, выдерживая бомбу с тиглем в печи при температуре около  $600^\circ\text{C}$  в течение 30 ч, с последующим охлаждением вместе с печью.

Клатрат  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  получали путем отжига навески  $\text{NaSi}$  (около 250 мг) в течение 14 сут при температуре  $380\text{--}400^\circ\text{C}$  в вакууме  $10^{-8}\text{--}10^{-9}$  мбар. Полученный образец представлял собой мелкий порошок.

Насыщение клатратов водородом проводили по двум методикам.

1. При давлениях 6 и 28 кбар водородом, образующимся при термолизе  $\text{AlH}_3$  при температуре  $250^\circ\text{C}$  в камерах типа «чечевица» по методике, описанной в [12]. Образец в течение 1 сут выдерживали при требуемых давлениях и температурах, после чего под давлением охлаждали до  $\sim -180^\circ\text{C}$  и давление понижали до атмосферного. Все образцы клатратов, использующиеся в последующих исследованиях, хранили в жидком азоте.

2. Насыщение клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  водородом при давлениях до 100 атм проводили в установке типа Сивертса, позволяющей определять содержание водорода в образце непосредственно под давлением и проводить его закалку для последующих исследований при нормальном давлении. Детальное описание устройства этой установки и методики расчета доли растворенного под давлением водорода дано в работах [13, 14]. Полное время выдержки при заданном значении давления составляло

1 сут. Ошибка определения давления составляла 0.07 атм, а суммарная ошибка в определении доли водорода (при 100 атм) равнялась 0.1 мас.%  $\text{H}_2$ .

Процесс выделения газов из образцов клатратов, насыщенных водородом, изучали методом термодесорбционного анализа в установке, позволяющей определять их содержание в образце и изучать кинетику газовой выделенности при его нагревании от температуры жидкого азота до  $650^\circ\text{C}$  со средней скоростью около  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Количество выделившегося газа определяли по давлению, создаваемому им в калиброванном объеме. Более подробно устройство установки и методы расчета описаны в [15]. Ошибка в определении доли выделившегося газа составляла 5% от измеренной величины.

Закаленные водородсодержащие образцы были изучены (без извлечения из жидкого азота) методом комбинационного рассеяния света. Измерения спектров проводили в геометрии обратного рассеяния на установке, описанной ранее в [16]. Спектры регистрировали с помощью спектрографа Acton SpectraPro-2500i с CCD детектором Pixis2K, охлажденным до  $-65^\circ\text{C}$ . Для возбуждения использовали излучение твердотельного лазера с длиной волны 532 нм и notch-фильтром для этой длины волны. Для съемки закаленных образцов их помещали в специальный контейнер, охлаждаемый жидким азотом. Для сведения к минимуму нагрева образцов в лазерном пучке его мощность на образце ограничивали предельной величиной 0.5 мВт.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре SIEMENS D-500 ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), снабженном азотным криостатом, позволяющим производить загрузку и съемку закаленных образцов клатратов при температуре  $-188^\circ\text{C}$ . Полученные спектры обрабатывали в программе PowderCell, позволяющей определить фазовый состав образцов в объемных процентах.

Элементный состав образцов определяли при комнатной температуре методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Supra 50VP с поле-эмиссионной пушкой и с приставкой EDS-Oxford Inca Energy 450.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным рентгенофазового анализа, исходные образцы, полученные при вакуумном отжиге силицида натрия, содержали от 82 до 98 об.% клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ , несколько процентов клатрата  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  и элементарного кремния со структурой типа алмаза. Исходя из этих значений, а также значений общего количества натрия в образцах, определенного по данным рентгеноспектрального микроанализа и того факта, что клатрат  $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$  имеет



строго постоянный состав [10], мы рассчитали количество атомов натрия ( $x$ ) в клатрате  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ , остающихся после вакуумного отжига. На рис. 1 представлены полученные нами зависимости параметра решетки клатратной фазы от содержания в ней натрия. Как видно, в целом они хорошо согласуются с данными, представленными ранее в работе [17].

При исследовании исходных образцов клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  методом термодесорбционного анализа было обнаружено, что они всегда содержали небольшое количество водорода. Так, образец  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ , который далее использовали для изучения сорбции водорода, изначально содержал его в количестве 0.15 мас.%. Пути его поступления в решетку клатрата остаются неясными.

#### Сорбция водорода клатратом $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$

Образец клатрата для изучения сорбции водорода на установке Сивертса готовили смешением нескольких партий, содержание клатратной фазы  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  в которых изменялось в пределах 86–97 об.%, а параметры кубической решетки – в пределах 14.640–14.645 Å, что соответствует содержанию натрия  $\leq 10$  атомов на элементарную ячейку (рис. 1).

Изотерма сорбции водорода в этом образце, определенная в интервале давлений 1–100 атм при комнатной температуре, показана на рис. 2.

Как видно из рисунка, содержание водорода в клатрате при повышении давления возрастает нелинейно и достигает 3.3 мас.%, что соответствует атомному отношению  $\text{H}/\text{Si} \approx 1$ . Данная величина значительно выше растворимости водорода в изоструктурной клатратной фазе льда sII (2.52 мас.% при 1.8 кбар) [18]. При этом объем элементарной ячейки клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  ( $V = 3138 \text{ \AA}^3$ ) гораздо меньше, чем у клатрата льда ( $V = 4954 \text{ \AA}^3$ ) [19]. Если считать, что водород, как и в клатрате льда, растворяется в  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  в виде молекул, то полученная при 100 атм величина выглядит неправдоподобно высокой.

Все эти факты указывают на то, что клатрат кремния не просто сорбирует молекулярный водород, а, по-видимому, вступает с ним в химическое взаимодействие с образованием гидридов. Реакции между кремнием и водородом так же, как и между кремнием и водой, невозможны при обычных условиях. Тем не менее при взаимодействии силицида натрия с водой происходит образование силана [20]. Можно предположить, что и в нашем случае присутствие определенного количества натрия в клатрате  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  способствует образованию силана.

Для определения фазового и элементного состава образец  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}\text{-H}$ , закаленный при  $P = 100$  атм в жидком азоте, изучен при атмосферном давлении методами рентгеновской дифракции (при

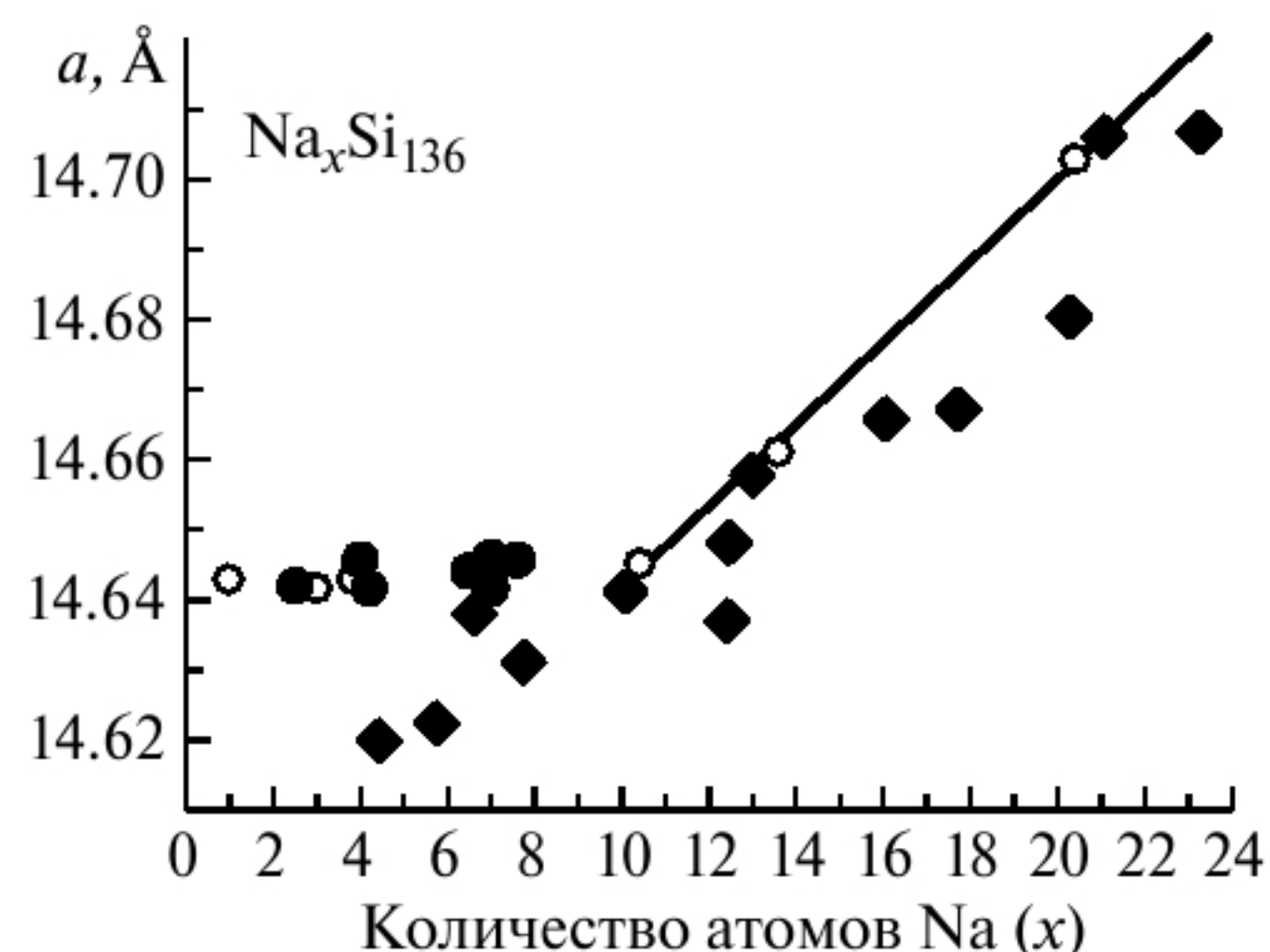


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки исходного клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  от количества атомов натрия в элементарной ячейке ( $x$ ). Темные кружки – данные настоящей работы. Светлые кружки – данные работы [17], линия – аппроксимация этих данных. Ромбы – данные работы [4].

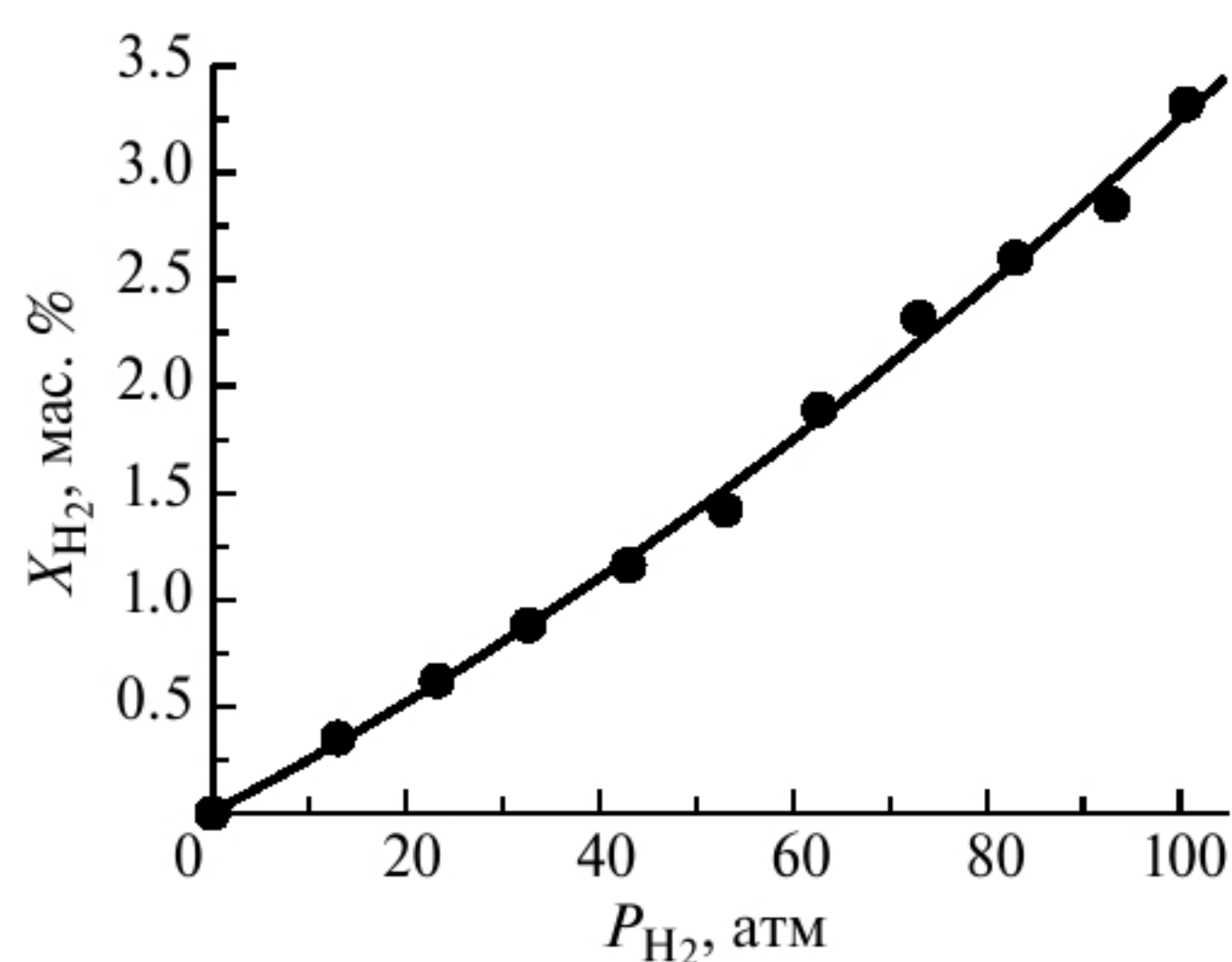
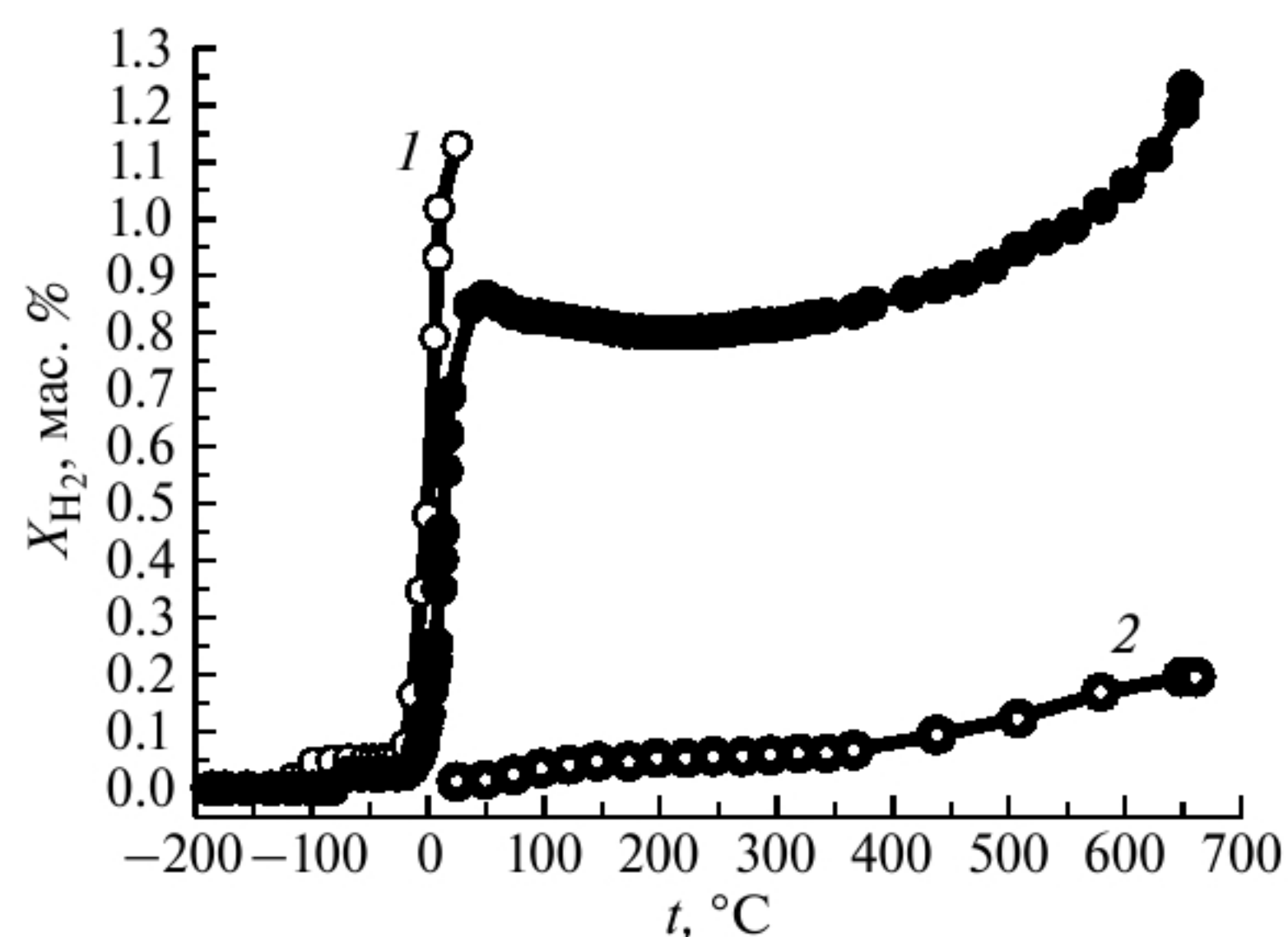


Рис. 2. Изотерма сорбции водорода в клатрате  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  при комнатной температуре, измеренная на установке типа аппарата Сивертса.

–188 °С) и рентгеноспектрального микроанализа (при 25 °С). Образец содержал 97 об.% кубической клатратной фазы II с параметром элементарной ячейки  $a = 14.63 \text{ \AA}$  и около 3 об.% кубической клатратной фазы I с параметром элементарной ячейки  $a = 10.18 \text{ \AA}$ . Рентгеноспектральный микроанализ образца показал наличие в нем  $7 \pm 2$  атомов натрия на 136 атомов кремния, что близко к его количеству в исходных образцах. Таким образом, насыщение образца водородом при давлении 100 атм и комнатной температуре не изменяет его элементный и фазовый составы, а также параметры элементарной ячейки клатратной фазы.

Аналогичный результат был получен при изучении образцов, насыщенных водородом при давлениях 6 и 28 кбар и температурах 100 и 250 °С в камерах типа «чечевица», методами рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света.





**Рис. 3.** Типичные кривые десорбции газа из образцов  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$ , насыщенных водородом. Скорость нагрева  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Темные кружки – кривая при непрерывном нагреве от  $-196$  до  $+650^\circ\text{C}$ . Светлые кружки – кривые для образца, синтезированного при  $P = 100$  атм и  $t = 25^\circ\text{C}$  при нагреве в два этапа: от  $-196$  до  $+25^\circ\text{C}$  (1) и от  $+25$  до  $650^\circ\text{C}$  (2).

#### Десорбция водорода из клатрата $\text{Na}_x\text{Si}_{136}\text{-H}$

Для качественного анализа процесса десорбции газов из закаленных образцов, синтезированных при 100 атм, 6 и 28 кбар, использовали метод термодесорбции. Типичные кривые, полученные при нагреве образцов, приведены на рис. 3.

Выделение газа начинается при температурах от  $-100$  до  $-70^\circ\text{C}$ , проходит в три стадии, достигает при непрерывном нагреве до температуры  $650^\circ\text{C}$  (рис. 3, темные кружки)  $1.2\text{--}1.3$  мас. %  $\text{H}_2$ . Окончательное значение массового содержания водорода вычисляли по давлению газа, оставшегося после охлаждения ампулы с образцом до температуры жидкого азота. Определенное таким образом количество водорода, выделившегося из гидрированных образцов после непрерывного нагрева до  $650^\circ\text{C}$ , варьировалось в пределах от  $0.46$  до  $1.05$  мас. %  $\text{H}_2$ .

Для определения доли водорода в общем давлении газа при нагреве до  $650^\circ\text{C}$  процесс дегидрирования был разделен на два этапа. На первом этапе образец  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}\text{-H}$  нагревали от  $-196^\circ\text{C}$  до комнатной температуры, после чего ампулу с газом охлаждали в жидком азоте. При этом давление в системе уменьшалось практически до нуля, т.е. образец на этом этапе выделяет не водород, а иные легко конденсирующиеся газы. На втором этапе ампулу снова нагревали до комнатной температуры и выделившийся газ скачивали, а образец затем нагревали от комнатной температуры до  $650^\circ\text{C}$ . Выделение газа начиналось при  $50^\circ\text{C}$  и при  $650^\circ\text{C}$  достигало  $0.2$  мас. %  $\text{H}_2$ . Ампулу с выделившимся газом вновь охлаждали до  $-196^\circ\text{C}$ , но в этом случае давление в системе практически не изменялось, что указывало на ее заполнение водородом.

Выше мы отмечали, что в исходном образце клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  уже содержалось  $0.15$  мас. % водорода. Если учесть этот факт, то количество водорода, сорбированного клатратом при  $P = 100$  атм и комнатной температуре, будет составлять всего лишь  $0.05$  мас. %.

Значительное различие массовых долей водорода, сорбированного в клатрате, полученных волюмометрическим и термодесорбционным методами, можно объяснить лишь предположив, что при термодесорбции в интервале температур от  $-100$  до  $+25^\circ\text{C}$  выделяется не водород, а неидентифицированное водородсодержащее соединение, которое, очевидно, должно иметь точку конденсации выше температуры жидкого азота. Термолиз этого соединения и образование водорода при нагревании реактора происходят при температурах выше  $\sim 200^\circ\text{C}$ .

Учитывая элементный состав клатрата, некоторым из этих требований могут отвечать такие соединения, как гидрид натрия ( $\text{NaH}$ ), гидрид  $\text{NaSiH}_3$  или силаны ( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ). Из литературных данных известно, что  $\text{NaH}$  и  $\text{NaSiH}_3$  нелетучи [21, 22] и при нагревании распадаются на натрий, силицид натрия и водород. Следует также учитывать, что и образование, и термолиз этих гидридов происходит при температурах выше  $200^\circ\text{C}$ . Эти данные позволяют не рассматривать их как возможные водородсодержащие соединения, выделяющиеся при нагреве образца клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}\text{-H}$  до комнатной температуры.

Что касается силанов, то давление паров самого летучего из них – моносилана – при  $-179^\circ\text{C}$  составляет 1 торр, температура плавления  $-185^\circ\text{C}$  [23], а температура разложения в зависимости от условий – от  $180$  до  $500^\circ\text{C}$  [24]. Таким образом, наиболее вероятными газами, выделяющимися из образца при нагревании до комнатной температуры, по нашему мнению, являются силаны.

Исходя из наших волюметрических и термодесорбционных данных, предполагаем, что процесс насыщения клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  молекулярным водородом при 100 атм заканчивается не на стадии сорбции газа, а идет дальше, вплоть до гидрирования кремния и образования соединений кремния с водородом с атомарным соотношением  $\text{H}/\text{Si} \approx 1$ .

Однако для окончательного вывода о природе этих соединений, их составе и механизме образования необходимо продолжить исследования процесса взаимодействия клатрата  $\text{Na}_x\text{Si}_{136}$  с водородом прямыми методами непосредственно под давлением.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Программу РАН № П11 «Теплофизика высоких плотностей энергии. Материя при высоких давлениях» за финансовую поддержку, а также В.К. Федотова за помощь в проведении экспериментов.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kasper J.S., Hagemuller P., Pouchard M.* // *Science*. 1965. V. 150. P. 1713.
2. *Ramachandran G.K., McMillan P.F., Dong J.J. et al.* // *J. Solid State Chem*. 2000. V. 154. P. 626.
3. *Lattner S., Iverson B.B., Sepa J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 125403.
4. *Ramachandran G.K., Dong J., Diefenbacher J.* // *J. Solid State Chem*. 1999. V. 145. P. 716.
5. *Cohn J.L., Nolas G.S., Fessatidis V. et al.* // *Phys. Rev. Lett*. 1999. V. 82. P. 779.
6. *Nolas G., Weakley T., Cohn J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 3845.
7. *Yamanaka S., Enishi E., Fukuoka H. et al.* // *Inorg. Chem*. 2000. V. 39. P. 56.
8. *Neiner D., Okamoto N.L., Condon C.L.* // *J. Am. Chem. Soc*. 2007. V. 129. P. 13857.
9. *Neiner D., Okamoto N.L., Yu P.* // *Inorg. Chem*. 2010. V. 49. P. 815.
10. *Ammar A., Cros C., Pouchard M. et al.* // *Solid State Sci*. 2004. V. 393 P. 4006.
11. *Ammar A., Cros C., Pouchard M. et al.* // *J. Phys. IV Fr*. 2005. V. 123. P. 29.
12. *Antonov V.E., Bashkin I.O., Khasanov S.S. et al.* // *J. Alloys Comp*. 2002. V. 330–332. P. 365.
13. *Сон В.Б., Володин А.А., Денис Р.В. и др.* // *Изв. РАН. Сер. хим*. 2016. № 8. С. 1971.
14. *Сон В.Б., Шимкус Ю.Я., Тарасов Б.П. и др.* // *Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE)*. 2015. № 21. С. 100.
15. *Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V. et al.* // *Carbon*. 2016. V. 100. P. 465.
16. *Efimchenko V.S., Fedotov V.K., Kuzovnikov M.A. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 10268.
17. *Reny E., Gravereau P., Croset C. et al.* // *J. Mater. Chem*. 1998. V. 8. P. 2839.
18. *Efimchenko V.S., Antonov V.E., Barkalov O.I. et al.* // *J. Phys. Chem. B*. 2008. V. P. 7026.
19. *Mao W.L., Mao H.-K., Goncharov A.F. et al.* // *Science*. 2002. V. 297. P. 2247.
20. *Hohmann E.* // *Z. Anorg. Allgem. Chem*. 1948. V. 257. P. 113.
21. *Correia R.R.B., Cunha S.L., Vivie-Riedle R. et al.* // *Chem. Phys. Lett*. 1991. V. 186. P. 531.
22. *Tang W S., Chotard J.-N., Raybaud P. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2012. V. 14. P. 13319.
23. *Кикоин И.К.* Таблицы физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 208 с.
24. *Arkles B.* Silanes. Tullytown: John Wiley and Sons, 1997. 41 p.