

УДК 541.44.412

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ С ВОДОРОДОМ

Е. А. Филатова, Н. А. Яковлева, **К. Н. Семенов***(кафедра химии и физики высоких давлений)*

Впервые методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии изучено взаимодействие водорода с интерметаллическим соединением (ИМС) состава $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ в интервале температур 308–373 К. Показано, что исследуемое ИМС обладает высокой абсорбционной емкостью и низким равновесным давлением водорода в двухфазной области P–C–T-диаграммы. Установлено, что в системе $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}\text{--H}_2$ в исследованном интервале температур на P–C–T-диаграмме область, соответствующая образованию α -твердого раствора, выражена неявно. Впервые по результатам калориметрического эксперимента рассчитаны теплоты образования гидридной фазы состава $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}\text{H}_{5,6}$, а также изменения энтропии и свободной энергии Гиббса.

В последнее время актуальной становится проблема «извлечения» водорода из газовых смесей, в которых его парциальное давление не превышает 1 атм при температуре 50–70°. Подобные газовые смеси могут образовываться, например, в результате пиролиза углеводородов или в процессе фотолиза воды. Необходимость решения этой задачи обуславливает развитие нового направления гидридно-абсорбционной технологии (ГАТ): создание сплавов-абсорбентов водорода с низким равновесным давлением, обладающих достаточно высокой скоростью абсорбции-десорбции в интервале температур 30–100°. Наиболее полно указанным выше требованиям отвечают многокомпонентные интерметаллические соединения (ИМС), созданные на основе LaNi_5 и содержащие в своем составе атомы Al, Sn и Mn [1–6].

Как показали результаты многочисленных исследований, частичное замещение атомов Ni в сплаве LaNi_5 атомами Al позволяет существенно понизить равновесное давление в области плато и уменьшить гистерезис давлений абсорбции-десорбции, однако при этом резко снижается абсорбционная емкость ИМС, и при высоком содержании алюминия (около 20 ат.%) значительно замедляется десорбция водорода при низких температурах [4]. В то же время присутствие в составе сплава всего 2 ат.% марганца почти в два раза снижает равновесное давление в системе ИМС – водород по сравнению с LaNi_5 [7], а при содержании марганца до 5 ат.% абсорбционная емкость интерметаллических соединений остается практически такой же, как у LaNi_5 [8–10].

В настоящей работе методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии Тиана–Кальве было изучено взаимодействие водорода с многокомпонентным интерметаллическим соединением состава $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$. Как показали проведенные ранее исследования [6–7, 11–12], разработанный в нашей лаборатории метод «калориметрического титрования водородом» имеет значительные

преимущества по сравнению с широко используемым для исследования взаимодействия в системах ИМС – водород методом построения P–C–T-диаграмм. Данный метод является более информативным при описании взаимодействия в системах ИМС – водород и открывает возможности для обсуждения возможного механизма обратимой абсорбции водорода интерметаллическими соединениями структурного типа CaCu_5 .

Экспериментальная часть

Образцы исследуемого ИМС были получены стандартным способом в электродуговой печи с нерасходуемым электродом в атмосфере очищенного аргона из шихты металлов высокой чистоты: La (99,8%), Ni (99,96%), Al (99,8%), Mn (99,8%). Соответствие состава полученного сплава теоретически заданному проверяли контрольным взвешиванием после плавки. Рассчитанная величина угара не превышала 1,0%. Однофазность полученных образцов устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2 с медным катодом.

Изучение процесса обратимой абсорбции водорода проводили методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии Тиана–Кальве на экспериментальной установке, которая состояла из калориметра ДАК-1-1А и системы, позволяющей осуществлять дозированную подачу водорода в ячейки калориметра. В одну ячейку калориметра помещали навеску исследуемого соединения, (1,2 г), а во вторую – сплав Ni–Mn (1:1), не взаимодействующий с водородом. Для исследования процесса гидрирования применяли подробно изложенную в работах [11, 12] методику «калориметрического титрования» водородом.

Гидрирование проводили водородом, содержание примесей в котором не превышало 10^{-5} об.%. Водород указанной чистоты получали десорбцией из гидридной фазы состава $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}\text{H}_x$ при температуре 373 К в

стандартном аппарате АМГВ-06 (ЗАО НПФ «Дисперхим»).

Помещенный в ячейку калориметра образец ИМС предварительно активировали десятикратным гидрированием-дегидрированием при 308 К, чтобы получить однородный дисперсный порошок с размером частиц менее 5 мкм. Температуру в термостате поддерживали постоянной в пределах $\pm 0,2$ К. Затем в рабочую ячейку калориметра порциями по 10^{-5} – 10^{-4} молей подавали водород и одновременно регистрировали тепловой эффект, соответствующий данной порции.

Количество молей водорода, вступившего в реакцию, определяли по изменению давления в системе и рассчитывали по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса. Давление водорода ниже 0,1 МПа измеряли образцовым вакуумметром ВО (класс точности 0,4), а в интервале 0,1–2,5 МПа – с помощью образцового манометра МО-16 (класс точности 0,4).

Проведенный рентгенофазовый анализ подтвердил однофазность полученного образца и показал, что исследуемый сплав имеет характерную для структурного типа CaCu_5 гексагональную кристаллическую решетку с параметрами $a = 5,045 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $c = 4,027 \pm 0,005 \text{ \AA}$. Рассчитанные величины хорошо согласуются с приводимыми в литературе для многокомпонентных интерметаллических соединений этого структурного типа (производных от LaNi_5 [13–15]). Обратимую абсорбцию водорода в системе $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2} - \text{H}_2$ исследовали в интервале температур 308–373 К. Полученные Р–С–Т-диаграммы приведены на рис. 1. К основным технологическим характеристикам ИМС относят равновесное давление водорода в области плато, гистерезис давлений абсорбции-десорбции в области равновесия α - и β -фаз и содержание водорода в твердой фазе, соответствующее переходу область плато

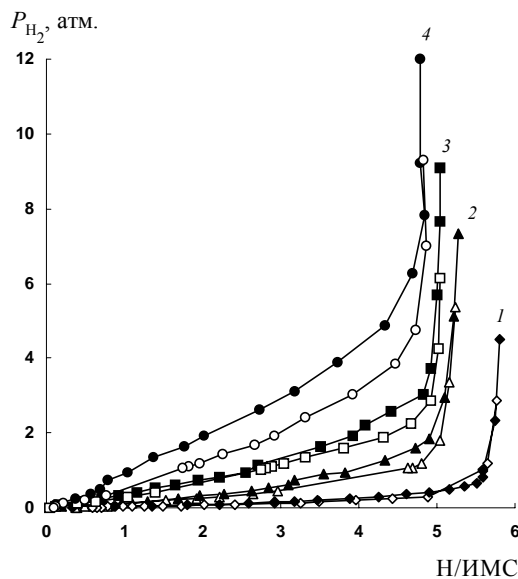


Рис. 1. Изотермы обратимой абсорбции водорода соединением $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ при T , К: 1 – 308, 2 – 328, 3 – 353, 4 – 373

Таблица 1

Характеристики гидрирования соединения $\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}$

Соединение	T , К	ат. Н/моль ИМС	$P_{\text{абс}}$, атм	$P_{\text{абс}}/P_{\text{дес}}$
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Al}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}$	308	5,6	0,2	1,0
	328	4,9	0,4	1,1
	353	4,8	0,9	1,1
	373	4,4	2,3	1,3
LaNi_5	308	5,6	3,6	1,5

– фаза β -гидрида на Р–С–Т-диаграмме. Значения всех перечисленных величин представлены в табл. 1. Для сравнения в табл. 1 также приведены данные, полученные в нашей лаборатории при гидрировании сплава LaNi_5 при температуре 308 К.

Следует отметить необычный вид Р–С–Т-диаграмм, полученных для системы $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ – водород. Как показано на рис. 1, в интервале температур 308–373 К на изотермах как абсорбции, так и десорбции невозможно определить границу между областями α -твердого раствора и плато – область сосуществования α - и β -фаз гидрида. Диаграммы Р–С–Т подобного вида были получены нами и ранее при исследовании взаимодействия водорода с соединениями $\text{LaNi}_{4,8}\text{Sn}_{0,2}$ и $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$ [6], а также описаны авторами работы [15] для ИМС, содержащих в своем составе от 6 до 18 ат.% цинка.

Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют говорить о том, что исследуемое интерметаллическое соединение при 308 К обладает уникальными технологическими характеристиками. Равновесное давление водорода в системе $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2} - \text{H}_2$ примерно на порядок ниже, чем в системе $\text{LaNi}_5 - \text{H}_2$, однако абсорбционная емкость исследуемого соединения практически равна абсорбционной емкости LaNi_5 , и в то же время процесс обратимой абсорбции водорода протекает примерно с такой же скоростью, что и гидрирование интерметаллического соединения LaNi_5 .

Следует отметить, что при температуре 308 К на Р–С–Т-диаграмме исследуемого ИМС не проявляется гистерезис давлений абсорбции-десорбции в области сосуществования α - и β -фаз (табл. 1). Отсутствие гистерезиса давлений абсорбции-десорбции в двухфазной области Р–С–Т-диаграммы при комнатной температуре ранее отмечалось авторами [16] при изучении взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением состава $\text{LaNi}_{3,55}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}\text{Co}_{0,75}$.

С ростом температуры наблюдается незначительное снижение абсорбционной емкости исследуемого соединения, повышается равновесное давление водорода и начинает проявляться гистерезис давлений абсорбции-десорбции (табл. 1). По мере роста температуры происходит увеличение наклона области двухфазного равновесия на Р–С–Т-диаграмме в системе исследуемое ИМС – водород (рис. 1).

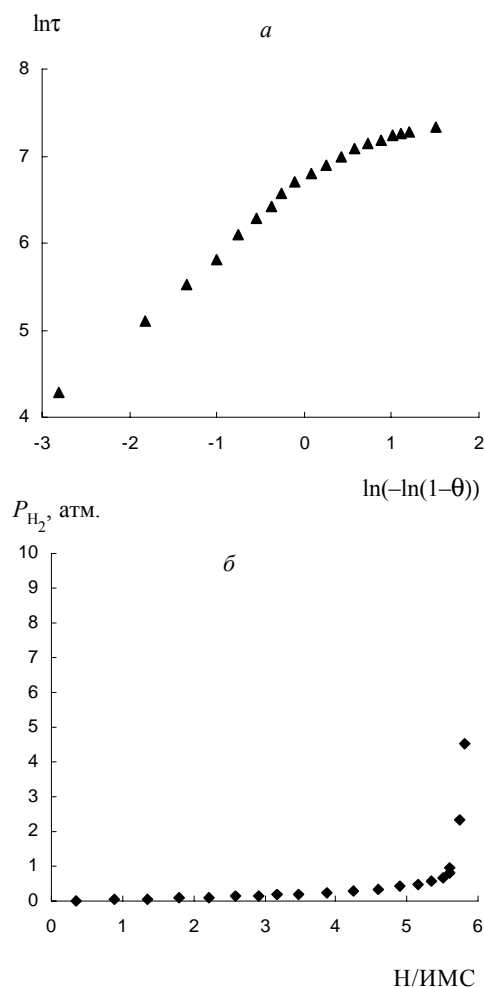


Рис. 2. Зависимость степени гидрирования $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$ от времени установления равновесия (а); диаграмма P–C–T при 308 К (б)

Методика парциального гидрирования с одновременной записью теплового эффекта, соответствующего порции водорода, подаваемой в реакционную камеру, позволяет провести расчет дифференциальной мольной энтальпии гидрирования ($\Delta H_{\text{диф}}$) исследуемого ИМС в зависимости от содержания водорода в твердой фазе. Как было показано в предшествовавших работах [6–7, 11–12], в области сосуществования α - и β -фаз $\Delta H_{\text{диф}}$ постоянна в пределах ошибки используемого метода. Полученные величины энтальпии образования гидридной фазы, состав которой соответствует двухфазной области P–C–T-диаграммы, представлены в табл. 2. По уравнению Вант – Гоффа

$$RT \ln P = \Delta H - T \Delta S$$

были вычислены также величины $\Delta S_{\text{диф}}$ и ΔG процесса гидрирования ИМС $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$. Полученные результаты приведены в табл. 2. Следует отметить, что, по-видимому, основной вклад в величину энтропии гидрирования вносят хемосорбция и последующая диссоциация молекулы водорода на атомы в поверхностном слое абсорбента,

поскольку полученные величины $\Delta S_{\text{диф}}$ практически равны значению энтропии диссоциации молекулы водорода в газовой фазе. Полученные в настоящей работе значения $\Delta H_{\text{диф}}$ и $\Delta S_{\text{диф}}$ находятся в хорошем соответствии с результатами, опубликованными в работе [14] для соединения состава $\text{LaNi}_{4,65}\text{Mn}_{0,2}\text{Al}_{0,15}$. Следует заметить, что в настоящей работе для расчета термодинамических характеристик системы ИМС – водород были использованы результаты калориметрического эксперимента, в то время как авторы работы [14] проводили свои расчеты только по уравнению Вант – Гоффа.

Для описания механизма топохимических реакций в формальной кинетике часто пользуются уравнением Авраами – Ерофеева

$$[-\ln(1-\theta)]^{1/n} = k\tau,$$

где θ – степень превращения, τ – время установления равновесия [17].

Метод двойного логарифмирования уравнения Авраами–Ерофеева позволяет воспользоваться непосредственно результатами калориметрического эксперимента для исследования механизма взаимодействия в системах интерметаллическое соединение – водород. Детальное описание и обоснование применяемой методики было дано в работах [11–12].

Значения кинетического параметра n для каждого прямолинейного участка графика зависимости

$$\ln \tau = f(\ln[-\ln(1-\theta)])$$

вычисляли статистическим методом наименьших квадратов. Полученные результаты приведены в табл. 3. На рис. 2 сопоставлены P–C–T-диаграмма и представленная в логарифмических координатах зависимость степени гидрирования от времени установления равновесия, полу-

Таблица 2

Термодинамические параметры гидрирования ИМС

Соединение	T, К	$\Delta H_{\text{диф}}$, кДж/моль H_2	$\Delta S_{\text{диф}}$, Дж/моль H_2	ΔG , кДж/моль H_2
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$	308	$-39,3 \pm 1,2$	$-128,9 \pm 4,3$	$0,42 \pm 0,06$
	328	$-39,8 \pm 1,8$	$-125,0 \pm 5,8$	$1,2 \pm 0,3$
	353	$-41,7 \pm 3,6$	$-132,6 \pm 6,2$	$5,1 \pm 1,1$
	373	$-40,8 \pm 4,1$	$-131,4 \pm 6,5$	$8,3 \pm 1,9$

Таблица 3

Критическая концентрация водорода в металлической матрице и кинетические параметры системы $\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2} - \text{H}_2$

Соединение	T, К	H/ИМС _{кр}	n_α	$n_{(\alpha;\beta)}$
$\text{LaNi}_{4,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,2}$	308	3,0	$1,1 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,4$
	328	2,8	$1,2 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,5$
	353	2,6	$1,09 \pm 0,04$	$2,6 \pm 0,3$
	373	1,9	$1,1 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,6$

ченные для исследуемого ИМС при температуре 308 К. Аналогичную картину наблюдали во всем интервале температур. Содержание водорода в твердой фазе, которое соответствовало точке перегиба на графике зависимости степени гидрирования от времени, представленном в логарифмических координатах, обозначено нами как «критическая концентрация» водорода ($H/ИМС_{кр}$). Численные значения $H/ИМС_{кр}$ также представлены в табл. 3.

Обращает на себя внимание достаточно высокая «критическая концентрация» водорода, которая немного снижается по мере роста температуры (табл. 3). Подобный эффект был обнаружен нами ранее при изучении взаимодействия водорода с соединениями $LaNi_{4,75}Al_{0,25}$ и $LaNi_{4,8}Sn_{0,2}$, на P–C–T-диаграммах которых также невозможно определить границу существования области α -твердого раствора [6]. Как видно из табл. 3, значение n для первого участка рассматриваемой зависимости немного больше единицы, что, по-видимому, объясняется смешанным механизмом взаимодействия в изучаемой системе [18]. Можно предположить, что в начале процесса гидрирования скорость диффузии водорода, хемосорбированного на поверхности исследуемого ИМС, в глубь

металлической матрицы сопоставима со скоростью образования гидридной фазы. Тогда при подобном протекании реакции гидрирования на P–C–T-диаграмме действительно невозможно будет определить область существования твердого раствора водорода в металлической матрице. При достижении величины $H/ИМС_{кр}$ меняется лимитирующая стадия процесса гидрирования, что соответствует перегибу на графике зависимости (рис. 2):

$$\ln t = f(\ln[-\ln(1 - \theta)]).$$

Для участка, отвечающего на фазовой диаграмме области с большим содержанием водорода в металлической матрице, значения n принадлежат интервалу [2,5–3,5], что на основе формально-кинетических представлений позволяет сделать вывод о том, что основное влияние на скорость реакции в указанной области оказывают образование и рост зародышей новой гидридной фазы [19]. Более детальное обсуждение особенностей взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями типа $LaNi_{4,5-x}A_xB_{0,5-x}$, где А и В – металлы с большим, чем у никеля атомным объемом, будет приведено в одном из следующих сообщений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park J.M., Lee J.-Y. // Mater. Res. Bull. 1987. **22**. P. 455.
2. Goodell P.D. // J. Les.-Com. Met. 1984. **99**. P. 1.
3. Dantzer P. // J. Les.-Com. Met. 1987. **131**. P. 349.
4. Ivanova T.V., Sirotnina R.A., Verbetsky V.N. // J. Alloys Comp. 1997. **253–254**. P. 210.
5. Goudy A.J., Wallingford R.A. // J. Les.-Com. Met. 1984. **99**. P. 249.
6. Филатова Е.А., Яковлева Н.А., Семенов К.Н. // Изв. АН. Сер. хим. 1999. № 10. С. 1841.
7. Ганич Е.А., Ляндина Е.А., Хорошутина Е.П., Яковлева Н.А., Семенов К.Н. // ЖОХ. 1999. **69**. вып. 3. С. 353.
8. Lundin C.E., Lynch F.E. // Alternat. Energy Sour. 1978. **8**. P. 3803.
9. Lartique C., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Tasset F. // J. Les.-Com. Met. 1980. **75**. P. 23.
10. Lartique C., Xin-Nan Y., Xue J.Zh., Da L.Zh., Percheron-Guegan A., Achard J.C. // J. Les.-Com. Met. 1987. **130**. P. 517.
11. Сиротина Р.А., Савченкова А.П., Бурнашева В.В., Беляева И.Ф., Семенов К.Н. // ЖОХ. 1988. **58**. С. 2526.
12. Yakovleva N.A., Ganich E.A., Rumyantseva T.N., Semenenko K.N. // J. Alloys Compounds. 1996. **241**. P. 112.
13. Percheron-Guegan A., Lartique C., Achard J.C., Germi P., Tasset F. // J. Les.-Com. Met. 1980. **74**. P. 1.
14. Вербицкий В.А., Шилов А.Л., Кузнецов И.Т. // ЖНХ. 1989. **34**. С. 2403.
15. Rozdzyńska-Kielbik B., Iwasieczko W., Drulis H., Pavlyuk V.V., Bala H. // J. Les.-Com. Met. 2000. **298**. P. 237.
16. Joubert J.-M., Latroche M., Percheron-Guegan A., Bouree-Vigneron F. // J. Les.-Com. Met. 1998. **275–277**. P. 118.
17. Вест А. // Химия твердого тела. М., 1988
18. Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983.
19. Kim S.-R., Lee J.-Y. // J. Les.-Com. Met. 1990. **161**. P. 37.

Поступила в редакцию 20.03.2000