

## ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 546.3 – 19'654'621'74'11

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$ 

Р.А.Сиротина, Т.В.Иванова, О.В.Терехова, В.Н.Вербецкий

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Исследовано взаимодействие  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$  с водородом в области давлений  $<60$  атм при  $319 - 605$  К с использованием дифференциального автоматического калориметра типа Тиана – Кальве, соединенного с установкой для дозированной подачи газа. Построены изотермы абсорбции и десорбции  $P - X$  и  $|\Delta H_{a(n)}| - X$ , где  $X = \text{H/ИМС}$ . Установлено существование при  $319 < T < 407$  К двух областей, в которых  $|\Delta H_{a(n)}|$  сохраняет постоянные значения, что позволяет сделать предположение о существовании двух гидридных фаз. Для составов, содержащих одинаковое количество водорода, обнаружено уменьшение величины  $|\Delta H_{a(n)}|$  с повышением температуры эксперимента. Установлено, что  $T = 605$  К является близкой к критической.

Начиная с 1968 – 1970 гг., когда впервые был обнаружен эффект обратимого взаимодействия с водородом ряда интерметаллических соединений (ИМС) структурного типа  $\text{CaCu}_2$  [1 – 4], многие исследователи уделяли внимание не только технологическим аспектам аккумуляирования водорода, но и физико-химическому исследованию систем ИМС – водород. Однако к настоящему времени существует довольно ограниченный круг работ, посвященных исследованию систем ИМС (металл –  $\text{H}_2$ ) в широком интервале температур и давлений водорода методом калориметрии. В основном они сделаны для системы  $\text{Pd} - \text{H}_2$ , которая может рассматриваться как модельная при изучении систем металл –  $\text{H}_2$ . По нашему мнению, наиболее интересным в исследовании взаимодействия в системе ИМС –  $\text{H}_2$  методом калориметрии является изучение влияния температуры проведения реакции на термодинамику процесса. Ранее нами было изучено взаимодействие в системе  $\text{Zr}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{CrFe} - \text{H}_2$  [5] в интервале температур  $318 - 584$  К и показано ее влияние на величины энтальпий реакций абсорбции (десорбции) водорода  $\Delta H_{a(n)}$  этим соединением. Для дальнейших исследований в этом направлении нами была выбрана система  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98} - \text{H}_2$ . Выбор этого ИМС объясняется тем, что в области гомогенности  $\text{LaNi}_{5,25}$  равновесное давление десорбции водорода из гидрида на основе  $\text{LaNi}_{5,25}$  снижается по мере уменьшения содержания Ni. Замещение 20% Ni на Al в  $\text{LaNi}_4$  приводит к еще большему понижению равновесного давления десорбции, что благоприятствует решению поставленной перед нами задачи по исследованию изменения  $\Delta H_{a(n)}$  в более широком интервале температур в условиях ограниченного интервала давлений водорода. Взаимодействию с водородом близкого по составу соединения  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  посвящено довольно много работ, в которых проводится построение  $P - C$ -изотерм, а определение  $\Delta H_{a(n)}$  ограничивается расчетом этой величины по уравнению Вант –

Гоффа. Авторами работы [6] проведено калориметрическое определение  $\Delta H_d$  рассматриваемой реакции, но только при температуре 298 К.

В настоящей работе методом калориметрии исследовано взаимодействие с водородом соединения  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$  в интервале температур  $319 - 605$  К при давлении водорода  $<60$  атм.

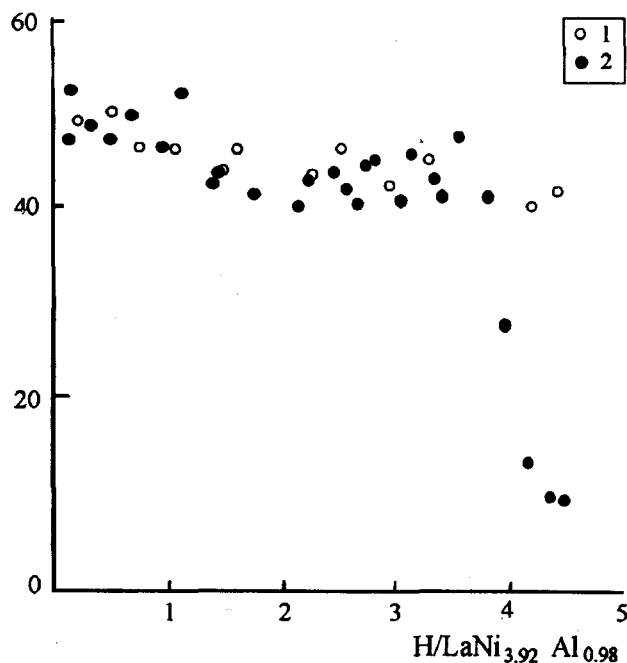
 $|\Delta H_{a(n)}|$ , кДж/моль  $\text{H}_2$ 

Рис 1. Зависимость дифференциальной мольной энтальпии абсорбции водорода от его содержания в  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$  при  $T=319$  К (1 – литературные данные, 2 – экспериментальные данные)

**Зависимость энтальпии реакции в системе  
LaNi<sub>3,98</sub>Al<sub>0,92</sub> – H<sub>2</sub> от температуры**

| T, K | Содержание H <sub>2</sub> | ( ΔH <sub>a(д)</sub>   ± δ),<br>кДж/моль H <sub>2</sub> |
|------|---------------------------|---|
| 319  | 0.2 < X < 1.2             | 49.2 ± 0.9  |
|      | 1.4 < X < 3.4             | 41.8 ± 0.4  |
| 336  | 0.3 < X < 1.0             | 46.6 ± 1.0  |
|      | 1.3 < X < 3.6             | 41.3 ± 0.5  |
| 407  | 0.2 < X < 1.6             | 46.5 ± 0.3  |
|      | 1.7 < X < 3.1             | 40.9 ± 0.3  |
| 523  | 0.9 < X < 2.3             | 42.3 ± 0.7  |
| 566  | 0.8 < X < 1.3             | 42.8 ± 0.9  |
| 605  | 1.0 < X < 1.2             | 37.9 ± 0.6  |

*Примечание.* Точность определения граничных составов ± 0.1 X.

**Методика эксперимента**

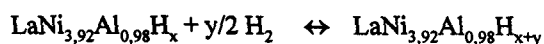
Для изучения системы LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub> – H<sub>2</sub> был применен калориметрический метод с использованием калориметра типа Тиана – Кальве, соединенного с установкой для дозированной подачи газа. Схема калориметрической установки приведена в работе [7]. В качестве источника водорода использовали аккумулятор на основе гидридной фазы LaNi<sub>3</sub>H<sub>x</sub>.

Исследуемый образец готовили сплавлением шихты из лантана электролитического (чистотой 99,99%), никеля электролитического (чистотой 99,99%), алюминия (чистотой 99,999%) в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на водоохлаждаемом медном поду под давлением очищенного аргона около 2 атм. Соединение LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub> кристаллизуется в структурном типе CaCu<sub>3</sub>, периоды решетки a = 5,02 ± 0,02 Å и c = 4,10 ± 0,02 Å, что близко к величинам, приведенным в работе [8] для LaNi<sub>4</sub>Al (a = 5,066, c = 4,070 Å). Количество водорода в образце рассчитывали по уравнению Ван-дер-Ваальса в области P < 20 атм и по модифицированному уравнению Ван-дер-Ваальса в области P > 20 атм [9]. Погрешность измерения выражали как квадратичную ошибку среднего результата

$$\delta^2 = \sum \Delta^2 [n(n-1)]^{-1},$$

где δ – отклонение результата от среднего, n – количество измерений.

Дифференциальные молярные энтальпии абсорбции (десорбции) ΔH<sub>a(д)</sub> определяли по тепловому эффекту реакции



Определенная таким образом величина ΔH<sub>a(д)</sub> соответствует середине интервала изменения содержания водорода в ИМС при абсорбции (десорбции) очередной порции водорода. Количество абсорбированного (десорбированного) водорода составляло (100 – 800) · 10<sup>-6</sup> молей. Соединение LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub> поглощает водород обратимо, поэтому для всех измерений была использована одна навеска ИМС, равная 3711 · 10<sup>-6</sup> молей LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub>.

**Результаты и обсуждение**

Система LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub> – H<sub>2</sub> исследована нами в интервале температур 319 – 605 К и получены зависимости P<sub>равн</sub> – X и |ΔH<sub>a(д)</sub>| – X, где P<sub>равн</sub> – значение равновесного давления десорбции (абсорбции) водорода, X = H/LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub>. При температуре 319 К десорбция водорода происходит очень медленно по причине низкого равновесного давления в рассматриваемой системе, поэтому при этой температуре получена только изотерма абсорбции водорода.

На рис.1 приведена зависимость |ΔH<sub>a</sub>| – X при температуре 319 К в сопоставлении с литературными данными, полученными в работе [6] калориметрическим методом при 298 К для системы LaNi<sub>4</sub>Al – H<sub>2</sub>. Как видно из рис.1, полученные нами значения |ΔH<sub>a</sub>| близки к полученным в работе [6] в интервале 0 < X < 3,3. В области, соответствующей значениям X ~ 0 (область α-раствора), уменьшения ΔH<sub>a</sub> с ростом X, характерного для систем AB<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>, нами и в работе [6] не обнаружено. На рис.1 можно выделить два интервала значений X, при которых значение |ΔH<sub>a</sub>| постоянно: 0,2 < X < 1,2 (49,2 ± 0,9 кДж/моль H<sub>2</sub>) и 1,4 < X < 3,4 (41,8 ± 0,4 кДж/моль H<sub>2</sub>) (таблица). Это обусловлено наличием в системе LaNi<sub>3,92</sub>Al<sub>0,98</sub> – H<sub>2</sub> двух гидридных фаз. На существование при T = 313 – 353 К в системе LaNi<sub>4</sub>Al – H<sub>2</sub> двух фаз указывают авторы работы [10], отмечая при этом, что одна из фаз является дигидридной. В нашем случае экспериментальные данные также позволяют сделать предположение об образовании двух гидридных фаз, но при этом одна из них является моногидридной, а другая имеет состав LaNi<sub>3,98</sub>Al<sub>0,92</sub>H<sub>4</sub>.

Следует отметить, что переход от области плато к области β-раствора, т.е. от постоянных значений |ΔH<sub>a</sub>| = 41,8 ± 0,4 кДж/моль H<sub>2</sub> к значениям |ΔH<sub>a</sub>| < 41,8 кДж/моль H<sub>2</sub> проходит через максимум, равный 47,3 кДж/моль H<sub>2</sub> при X = 3,6. Такой “скачок” с последующим уменьшением абсолютных значений энтальпии абсорбции неоднократно отмечался для изученных ранее систем AB<sub>3</sub> – H<sub>2</sub> в области β-раствора водорода в AB<sub>3</sub>H<sub>x</sub> [11].

С повышением температуры эксперимента до 336 К возможно построение изотерм как абсорбции, так и десорбции (рис.2 кривые 2). Изотермы абсорбции и десорбции близки, но в интервале 3,0 < X < 4,0 значения P<sub>равн</sub> для абсорбции несколько выше, чем для десорбции. Аналогичная ситуация наблюдается и при определении энтальпии абсорбции и десорбции. Из рис. 3 видно, что в этом интервале концентраций |ΔH<sub>a</sub>| > ΔH<sub>a</sub>, однако их средние величины достоверно не различимы. Незначительный (2 кДж/моль H<sub>2</sub>) гистерезис энтальпии десорбции и абсорбции для системы LaNi<sub>4</sub>Al – H<sub>2</sub> от-

мечали также авторы работы [6]. При температуре 336 К так же как и при 319 К можно наблюдать два интервала значений энthalпий абсорбции (десорбции): при  $0,3 < X < 1,0$  значения  $|\Delta H_{\text{в(д)}}| = 46,6 \pm 1,0$  кДж/моль  $\text{H}_2$  и при  $1,3 < X < 3,6$   $|\Delta H_{\text{в(д)}}| = 41,3 \pm 0,5$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . Переход от области плато к области  $\beta$ -раствора также характеризуется "скачком"  $|\Delta H_{\text{в(д)}}|$  от ее величины в области плато до 50,0 кДж/моль  $\text{H}_2$  при  $X = 3,7$ , однако дальнейшего резкого понижения, такого как при температуре 319 К, не наблюдается, хотя тенденция к уменьшению имеется.

При дальнейшем повышении температуры до 407 К нами получены практически идентичные кривые десорбции и абсорбции, одна из которых представлена на рис. 2 (кривая 3). В области составов  $X > 1$  значения  $|\Delta H_{\text{в(д)}}|$  и  $\Delta H_{\text{д}}$  практически совпадают, что видно из таблицы и рис. 3. При температуре 407 К мы имеем две области постоянных значений энthalпий абсорбции (десорбции): в интервале  $0,2 < X < 1,6$  значения  $|\Delta H_{\text{в(д)}}| = 46,5 \pm 0,3$  кДж/моль  $\text{H}_2$  и в интервале  $1,7 < X < 3,1$  значения  $|\Delta H_{\text{в(д)}}| = 40,9 \pm 0,3$  кДж/моль  $\text{H}_2$ , что свидетельствует об увеличении области первой гидридной фазы и сокращении второй. При значениях  $X > 3,1$  происходит растворение водорода в гидридной фазе и наблюдается характерный "скачок" абсолютного значения энthalпии от 41 кДж/моль  $\text{H}_2$  при  $X = 3,1$  до 50 кДж/моль  $\text{H}_2$  при  $X = 3,2$  с последующим уменьшением до 25 кДж/моль  $\text{H}_2$ . Как видно из рис. 4 и таблицы, при дальнейшем повышении температуры происходит трансформация двух плато в одно, и при  $T = 523$  К имеет место один ряд постоянных значений  $\Delta H_{\text{д}} = 42,3 \pm 0,7$  кДж/моль  $\text{H}_2$  в интервале  $0,9 < X < 2,3$ . При 566 К наблюдается значительное

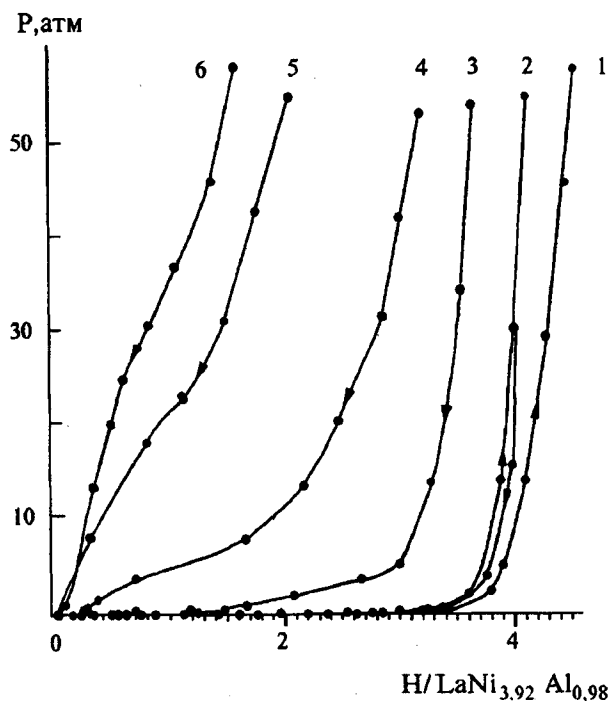


Рис. 2. Зависимость равновесного давления водорода от его содержания в  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$  в диапазоне температур 319 – 605 К: 1 – 319, 2 – 336, 3 – 407, 4 – 523, 5 – 566, 6 – 605 К; (→) – абсорбция, (←) – десорбция

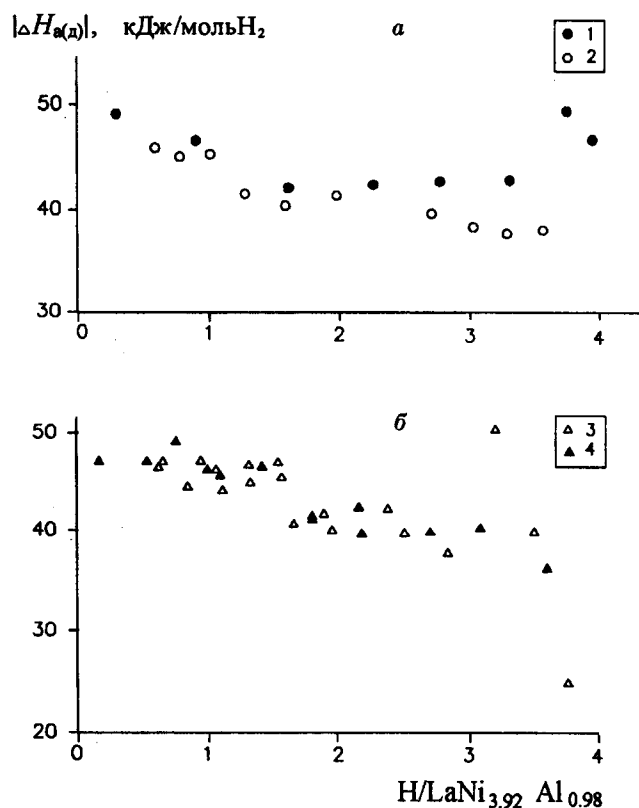


Рис. 3. Зависимость дифференциальной мольной энthalпии абсорбции (десорбции) водорода от его содержания в  $\text{LaNi}_{3,92}\text{Al}_{0,98}$  при  $T$ , К: а – 336 (1 – абсорбция, 2 – десорбция); б – 407 (3 – абсорбция, 4 – десорбция)

уменьшение границ этого плато до  $0,8 < X < 1,3$ , а значение энthalпии десорбции, отвечающее ему, остается практически неизменным. Идентичные зависимости для этих температур получили и в области  $0 < X < 0,8$ . Величина энthalпии десорбции претерпевает довольно резкое уменьшение в интервале  $0 < X < 0,5$  и, проходя через минимум, равный 26 кДж/моль  $\text{H}_2$ , достигает значения плато.

Известно [11], что в системе  $\text{AB}_5 - \text{H}_2$  в области  $\alpha$ -раствора величина  $|\Delta H_{\text{в(д)}}|$  уменьшается от значения, соответствующего хемосорбции водорода на поверхности  $\text{AB}_5$  (для  $\text{LaNi}_5$ ,  $X \sim 0,05$ ,  $|\Delta H_{\text{в(д)}}| \sim 80$  кДж/моль  $\text{H}_2$ ), проходит через минимум, а затем достигает значения плато. При температуре ниже 407 К для изученной системы нами такого изменения получено не было. В то же время с повышением температуры эксперимента до 523 К, когда существует только одна гидридная фаза, возникает область составов, в которой изменение энthalпии десорбции соответствует обнаруженному ранее эффекту в аналогичных системах  $\text{AB}_5 - \text{H}_2$  [12] в области  $\alpha$ -раствора водорода, но не носит такой ярко выраженный характер. При температурах 523 и 566 К она отвечает области  $0,2 < X < 0,8$ . Как

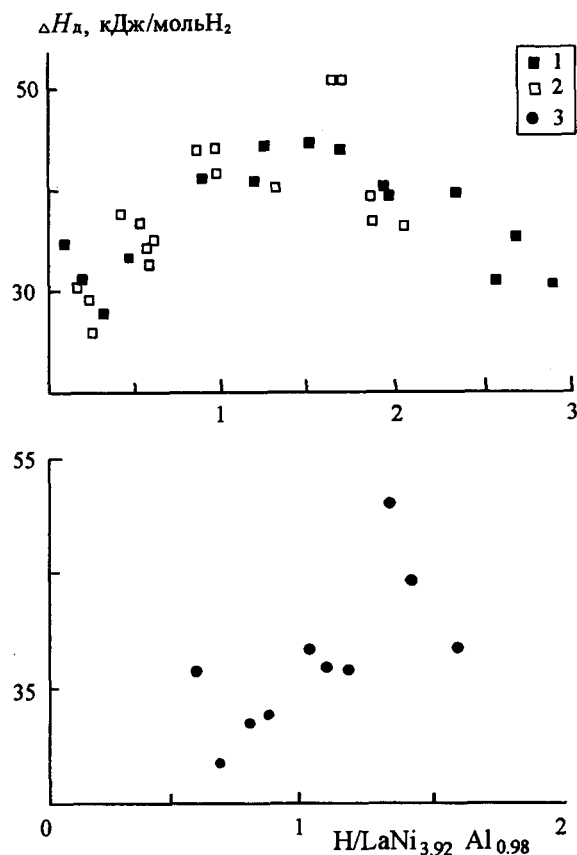


Рис. 4. Зависимость дифференциальной мольной энтальпии десорбции водорода от его содержания в  $LaNi_{3.92}Al_{0.98}$  при  $T, K$ : 1 – 523, 2 – 566, 3 – 605

видно из рис. 4, при 523 К на границе области плато и  $\beta$ -раствора с ростом  $X$  наблюдается не “скачок”  $\Delta H_d$  до  $\sim 50$  кДж/моль  $H_2$  в узкой области составов, а плавное уменьшение от  $\sim 42$  до  $\sim 30$  кДж/моль  $H_2$  (при 566 К такой “скачок” имеет место).

Измерения, проведенные при 605 К, показали, что выделение водорода из образца происходит не полностью, остаточное содержание его в ИМС достигает 0,5. Возможно это связано со значительным увеличением времени установления равновесия в каждой экспериментальной точке при повышении температуры. Уменьшение скорости процесса десорбции водорода с ростом температуры для системы  $LaNi_{3.85}Cu_{1.07} - H_2$  наблюдали и авторы работы [13]. Вероятно это явление можно объяснить образованием при этих температурах еще одного типа раствора водорода с ИМС, характеризующегося большей энтальпией образования. Как видно

из рис. 2, 4, на изотерме при 605 К можно выделить очень небольшую область, соответствующую  $1,0 < X < 1,2$ , в которой энтальпия имеет значение  $37,9 \pm 0,6$  кДж/моль  $H_2$ . Наличие такой узкой области свидетельствует о том, что температура 605 К по-видимому близка к критической, но точность определения граничных составов в проводимом эксперименте не позволяет приписать ей точное значение. В области  $\alpha$ -раствора (как при температурах 523 и 566 К) значение энтальпии десорбции проходит через минимум в точке  $X = 0,75$  (рис.4) и далее возрастает до указанной ранее величины. При  $X > 1,2$  наблюдается характерный “скачок” значения энтальпии десорбции от 38 до  $\sim 52$  кДж/моль  $H_2$  при  $X = 1,32$  с последующим понижением до  $\sim 35$  кДж/моль  $H_2$  при  $X = 1,6$ .

Как видно из таблицы, для составов, содержащих одинаковое количество водорода, имеет место заметное уменьшение величины  $|\Delta H_{a(d)}|$  с повышением температуры. Для первого плато оно более значительно (от 49,2 кДж/моль  $H_2$  при 319 К до 46,5 при 407 К), чем для второго. После трансформации плато в интервале температур 523 – 605 К тенденция к уменьшению величины энтальпии десорбции сохраняется и наблюдается ее изменение на довольно значительную величину от 42,3 до 37,9 кДж/моль  $H_2$ . Полученные результаты еще раз подтверждают, что только калориметрическое изучение реакций водорода с ИМС позволяет точно определить значения энтальпий реакций в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №95-03-08787.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zijlstra H., Westendorf F.F. // Solid state Commun. 1969. 7. P. 1969.
2. Van Vucht J.H.N., Kuijpers F.A., Bruning H.C.A.M. // Philips Res. Repts. 1970. 25. P. 133.
3. Kuijpers F.A., Van Mal H.H. // J. Les.-Com. Met. 1971. 23. P. 395.
4. Kuijpers F.A. // J. Les.-Com. Met. 1972. 27. P. 27.
5. Сиротина П.А., Вербейский В.Н. // Неорган. Матер. 1994. 30. С. 197.
6. Hubbard W.N., Rawlins P.L., Connick P.A. R.A.G. // J. Chem. Thermodynamics. 1983. 15. P. 785.
7. Савченкова А.П., Сиротина П.А. и др. // Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях. Минск, 1983. С. 98.
8. Takeshita T., Malik S.K., Wallace W.E. // J. Solid State Chem. 1978. N 1-2. P. 271.
9. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1986. 19. P. 3517.
10. Семенов К.Н., Петрова Л.А., Бурнашева В.В. // ЖНХ. 1984. 29. С. 869.
11. Murray J.J., Post M.L., Taylor Y.B. // J. Les.-Com. Met. 1981. 80. P. 211.
12. Tanaka S., Clevely J.D., Flanagan T.B. // J. Catalysis. 1978. 51. P. 9.
13. Савченкова А.П., Семенов К.Н. // Изв. АН СССР. 1989. 25. С. 1313