

УДК 541.11+546.3—19'881'821'72'11

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ
TiFe-H₂ и Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1}-H₂

ВЕРЕБЦКИЙ В. Н., СИРОТИНА Р. А., САВЧЕНКОВА А. П., СЕРКОВА

В настоящее время соединения TiFe рассматриваются в качестве одного из наиболее перспективных веществ для аккумуляирования водорода. Взаимодействие его с водородом впервые было описано в работах [1, 2]. На изотермах давление — отчетливо выражены два плато в двухфазных областях $\alpha+\beta$ и $\beta+\gamma$. По уравнению Вант Гоффа в интервале температур 273—343 К были рассчитаны энтальпии процессов $\beta\rightarrow\alpha$ и $\gamma\rightarrow\beta$, равные соответственно 28,16 и 30,15 кДж/моль H₂. В работе [3] с помощью адиабатического калориметра были определены парциальные энтальпии растворения водорода в сплаве TiFe. Значения парциальных энтальпий растворения рассчитаны по подъему температуры после прибавления данного количества водорода, что не совсем корректно для исследования систем металла (интерметаллида) — водород, так как даже небольшие, иногда неконтролируемые изменения условий проведения эксперимента могут привести к заметным различиям в значениях энтальпий [4]. Полученная авторами исследования [3] величина энтальпии процесса $\alpha\rightarrow\beta$ равна —30 кДж/моль H₂. В работе [5] приведены результаты исследования модинамических свойств системы TiFe-H₂ с помощью теплопроводящего калориметра. Анализируя результаты, авторы отмечают, что, несмотря на ограниченное число экспериментальных определений (ошибка определения величины дифференциальной энтальпии растворения, полученная в области плато, соответствующего переходу $\alpha\rightarrow\beta$, меньше 20%), можно утверждать, что абсолютная величина дифференциальной энтальпии растворения, полученная в области плато, соответствующего переходу $\alpha\rightarrow\beta$, меньше 0.

Несмотря на ряд очевидных преимуществ, которыми сплав TiFe обладает по сравнению с другими интерметаллическими соединениями (большая абсорбционная емкость, доступность исходных материалов, их низкая стоимость и др.), применение этого интерметаллического соединения в системах хранения и транспорта водорода ограничивается тем, что процесс обратимой сорбции водорода соединением TiFe сильно зависит от чистоты исходных веществ [1, 2]. Введение добавок легирующих металлов ослабляет влияние примесей, содержащихся в водороде, и облегчает начальное гидрирование.

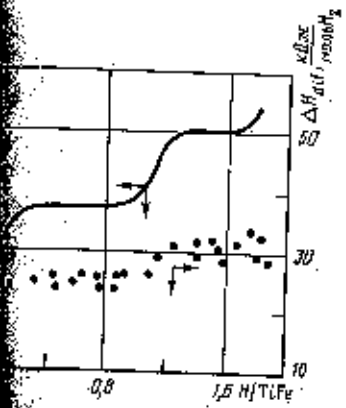
При изучении влияния добавок ванадия на сорбционные свойства TiFe показано, что легирование соединения ванадием приводит к появлению ряда новых характеристик процесса взаимодействия сплавов с водородом: работа с техническим водородом в интервале температур 420—600 К не приводит к отравлению поверхности сплава, ухудшению его сорбционных свойств, как это имеет место в случае соединения TiFe. Кроме того, на изотерме десорбции водорода из гидрида на основе Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1} существует только одно плато, хотя и имеющее наклон. Энтальпия десорбции была определена по уравнению Вант Гоффа $\Delta H = 31 \pm 2$ кДж/моль H₂.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия с водородом систем TiFe и Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1} калориметрическим методом.

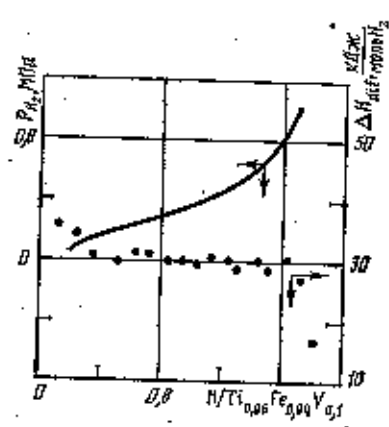
Методика приготовления сплавов описана ранее [6]. Гомогенизирующий отжиг образцов проводили при 1073 К в течение 1200—1400 ч в вакуумированных кварцевых ампулах при остаточном давлении аргона 0,1 Па с последующей закалкой в ледяной воде. Для предотвращения взаимодействия образцов с кварцем их заворачивали в молибден фольгу. В качестве геттера использовали титановую стружку.

Интерметаллическое соединение TiFe по данным РФА имеет элементарную кубическую решетку типа CsCl ($a = 0,2976$ нм), что согласуется с литературными данными [1]. По результатам металлографического анализа сплав Ti_{0,96}Fe_{0,94}V_{0,1} оказался двухфазным: на основе δ -фазы TiFe следы λ_1 -фазы. Во всех опытах применяли водород, полученный методом сорбции из гидридной фазы на основе LaNi₅. В работе были использо-

¹ Митрохин С. В. Взаимодействие сплавов и интерметаллических соединений титана и циркония с водородом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985.



1. Зависимости равновесного давления и дифференциальной мольной энтальпии десорбции водорода от его содержания в соединении TiFe при 298 К



2. Зависимости равновесного давления и дифференциальной мольной энтальпии десорбции водорода от его содержания в соединении Ti_{0,98}Fe_{0,94}V_{0,1} при 303 К

дифференциальные автоматические калориметры типа Кальве конструкции СКБ ИОХ АН СССР и ДАК-1.

Существование использования калориметров типа Кальве для исследования металл (интерметаллическое соединение) — водород за- в возможности работы практически в изотермическом режи- пользование дифференциальной схемы позволяет исключить по- тепловой эффект ввода газа в систему, на изменение внешних ли длительного течения опыта, а также на изменение давления процесса. Измеряемый тепловой эффект соответствует энталь- пи. Схема калориметрической установки приведена в работе

исследуемого вещества ($m \approx 0,6-1,6$ г) помещали в рабочую ампулу-эталон помещали соответствующее по теплоемкости Al_2O_3 . Обе ампулы соединяли с газовой системой, позволяю- щий эксперимент в интервале давлений водорода 0,1 Па — Перед проведением калориметрических измерений проводили Формула: ампулу, содержащую исследуемое вещество, помеща- ющую печь, нагретую до 700 К, и вакуумировали при этой тем- пературе и давлении $5 \cdot 10^{-4}$ Па в течение 2—3 ч. После охлаждения про- водили несколько циклов абсорбции — десорбции водорода, и ампулы с данным таким способом сплавом, а фактически с его тонкодис- персным порошком при непрерывном вакуумировании помещали в кало- риметр. После прихода системы в равновесие начинали калориметриче-

определения дифференциальных мольных энтальпий десорбции из гидридной фазы на основе интерметаллического соединения тепловой эффект десорбции водорода в известный объем, или известный, или содержащий водород при давлении ниже равновесного исследуемым гидридом. Десорбировали водород порциями 10^{-4} молей H_2 . Момент окончания выделения водорода определяли по кривой теплопоглощения на нулевую линию и по постоян- ной манометра в течение 0,5—2 ч.

В калориметре проводили электрическим способом до и после опыта. Следует отметить, что результат калибровки не зависит от процесса дегидрирования, что свидетельствует об отсутствии изменения теплоемкости системы.

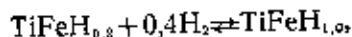
Тепловой эффект реакции рассчитывали по уравнению

$$Q = SA/\Delta n,$$

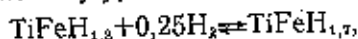
где S — площадь под кривой теплопоглощения, mm^2 ; A — чувствительность калориметра, определяемая из электрической калибровки для каждого

опыта, мДж/мм²; ΔH — количество молей выделившегося водорода. Погрешность измерения в настоящей работе выражали в соответствии с рекомендацией комиссии по химической термодинамике ИЮПАК как ратичную ошибку среднего результата.

Зависимости равновесного давления и дифференциальной мольной энтальпии десорбции ($\Delta H_{\text{дл}}$) водорода от содержания его в газовой фазе TiFe при 298 К приведены на фиг. 1. В области α -раствора ($x < 0,2$, где $x = \text{H}/\text{TiFe}$) с ростом x происходит понижение $\Delta H_{\text{дл}}$ от ~ 25 кДж/моль H₂. В области первого плато, соответствующего переходу $\alpha \rightleftharpoons \beta$ по уравнению



дифференциальная мольная энтальпия дегидрирования постоянна на $25,0 \pm 0,9$ кДж/моль H₂. В области второго плато, соответствующего переходу $\alpha \rightleftharpoons \gamma$, описываемому уравнением



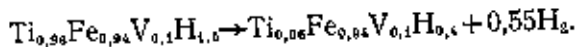
дифференциальная мольная энтальпия дегидрирования постоянна и равна $31,4 \pm 0,7$ кДж/моль H₂. Полученное значение $|\Delta H_{\text{дл}}|$ в области $\beta \rightleftharpoons \gamma$ выше, чем в области $\alpha \rightleftharpoons \beta$, что согласуется с результатами [1, 5].

По данным работы [1] на изотерме десорбции на границе плато соответствующего переходу $\beta \rightarrow \alpha$, с областью раствора водорода при давлении было найдено увеличение давления с уменьшением содержания водорода в соединении TiFe. Нами такой аномальной зависимости не обнаружено, но в области перехода $\beta \rightarrow \alpha$ резко замедлялось выделение водорода. Калориметрический опыт длился в течение 10—15 ч, как в однофазных областях α -раствора и растворов водорода в гидриде его продолжительность не превышала 1,5 ч. По-видимому, обычная зависимость давления от состава, обнаруженная в области $\beta \rightarrow \alpha$ связана с тем, что не достигалось состояние равновесия в системе TiFe-H₂, так как авторы [1] считали, что равновесное состояние достигнуто, если давление не изменялось в течение 3 ч.

В области раствора водорода в γ -гидриде с ростом содержания водорода в сплаве TiFe значения $\Delta H_{\text{дл}}$ уменьшаются.

На фиг. 2 приведены зависимости равновесного давления и дифференциальной мольной энтальпии дегидрирования от содержания водорода в сплаве Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1} при 303 К. На полученной изотерме, на большое количество экспериментальных точек, нельзя разделить переходы $\beta \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \beta$.

В области составов $0,4 < x < 1,5$, соответствующих наклонной части плато, $\Delta H_{\text{дл}}$ постоянны в пределах ошибки эксперимента. Результаты калориметрических измерений соответствуют процессу, описываемому уравнением



Полученное значение энтальпии десорбции водорода $\Delta H_{\text{дл}} = 0,2$ кДж/моль H₂ в пределах ошибки измерения совпадает с теоретической, полученной по уравнению Вант Гоффа.

В области составов $x < 0,3$ происходит лишь незначительное понижение $\Delta H_{\text{дл}}$ с ростом x от $\Delta H_{\text{дл}} = 34—35$ до $29—31$ кДж/моль H₂. Это соответствует сдвигу системы Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1}-H₂ от систем TiFe-H₂ и LaNi₅-H₂ к системе Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1}-H₂ при $x > 1,5$ (раствор водорода в гидриде Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1}) $\Delta H_{\text{дл}}$ уменьшается с ростом x . Аналогичная зависимость обнаружена в системах TiFe-H₂ и LaNi₅-H₂.

Таким образом, в настоящей работе не обнаружен переход от гидрида Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1} к соответствующий дигидрид. В то же время наклон в области плато дает основание предположить, что такой гидрид существует. По-видимому, ванадий, статистически замещая титан и железо в решетке интерметаллического соединения, вызывает разницу в энтальпиях образования моно- и дигидрида Ti_{0,98}Fe_{0,02}V_{0,1}.

Для проверки этого предположения нами дополнительно был проанализирован гидрид состава $Ti_{0,96}Fe_{0,04}V_{0,1}H_{1,1}$, который был получен пассивированием воздухом предварительно синтезированного и охлажденного до 73 К гидрида. Действительно, на дифрактограмме этого образца обнаружено наличие двух фаз, соответствующих β - и γ -гидридам, описанных в работе [8].

1. Калориметрическим методом с использованием дифференциальных теплотных калориметров типа Кальве, соединенных с установкой для дозирования водорода, определены зависимости равновесного давления и дифференциальной энтальпии десорбции водорода от содержания его в гидридных фазах сплавов TiFe и $Ti_{0,96}Fe_{0,04}V_{0,1}$. В системе TiFe- H_2 определены значения дифференциальных молярных энтальпий для $\beta \rightarrow \alpha$ и $\gamma \rightarrow \beta$, равные соответственно $25,0 \pm 0,9$ и $31,4 \pm 0,7$ кДж/моль H_2 . В сплав $Ti_{0,96}Fe_{0,04}V_{0,1}$ ванадий, статистически замещающий титан и железо в металлическом соединении, нивелирует разницу в энтальпиях образования моногидрида $Ti_{0,96}Fe_{0,04}V_{0,1}$. В области составов $0,4 < x < 1,5$ $\Delta H_{\text{вн}} = 29,8 \pm 0,2$ кДж/моль H_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Wiswall R. H. Formation and properties of iron titanium hydride//Inorg. Chem. V. 13, No 1. P. 218.
2. Johnson J. R. Titanium alloy hydrides: their properties and applications//Hydrogen Energy Conf. Miami Beach, 1976. Conf. Proc. Vol. 2. Coral Gables, 8B/26.
3. Wenzl H. Physical metallurgy of FeTi-hydride and its behaviour in hydrogen container//1st World Hydrogen Energy Conf. Miami Beach, 1976. Conf. Proc. Vol. 2. Coral Gables, 1976. 8B/27—8B/39.
4. К. Д. Сплавы ванадия. Т. 2. М.: Мир, 1971.
5. Richter D., Topler J. et al. Hydrogen in iron-titanium: experimental investigation of structure, heat of solution, diffusion and hydriding kinetics//2 World Hydrogen Energy Conf. Zurich, 1978. P. 2013.
6. Митрохин С. В., Семенов К. Н. Взаимодействие с водородом в системе Ti-Fe-V, кристаллизующихся на основе β -титана//ЖНХ, 1983. Т. 28. С. 100.
7. А. П., Сиротина Р. А., Беляева И. Ф. и др. Калориметрическое исследование AB_2-H_2 //Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях. ИТМО АН ВССР, 1983. С. 98.
8. Lynch J. F., Reilly J. A. X-ray diffraction examination of the FeTi- H_2 system. Phys. F: Metal. Phys. 1982. V. 12. P. L49.

Поступила в редакцию
14.IV.1987