

## ХИМИЯ И ФИЗИКА ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

УДК 546.3—19' 665' 74' 11

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ErNi с ВОДОРОДОМ

Р. А. Сиротина, Р. Р. Қаюмов, В. Н. Вербецкий

*(кафедра химии и физики высоких давлений)*

Исследование взаимодействия ErNi с водородом в области давлений  $< 1$  МПа и при температурах, близких к комнатной, было проведено с использованием дифференциального автоматического калориметра типа Тиана-Кальве ДАК-12, соединенного с установкой для дозированной подачи газа.

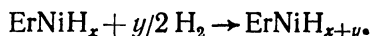
РФА продуктов реакции позволяет считать, что происходит трансформация исходной структуры FeB в CrB. Для  $\text{ErNiH}_{3,6}$  определены параметры элементарной ячейки:  $a=0,3655(3)$ ,  $b=1,1200(8)$ ,  $c=0,4590(5)$  нм. Изучена зависимость дифференциальной энтальпии растворения водорода в  $\text{ErNiH}_x$  от  $x$ . Показано, что в области составов  $0 < x < 1,0$  и  $1,0 < x < 3,0$  дифференциальные энтальпии растворения имеют постоянные значения, равные соответственно  $-99,1 \pm 0,7$  и  $-90,6 \pm 0,7$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . Интегрированием дифференциальных энтальпий растворения рассчитана энтальпия гидрирования ErNi до состава  $\text{ErNiH}_{3,0}$ , равная  $-93 \pm 1$  кДж/моль  $\text{H}_2$ .

Сведения о взаимодействии с водородом интерметаллического соединения (ИМС) ErNi (структурный тип FeB) крайне ограничены. В работе [1] описано взаимодействие ErNi с водородом с образованием гидридной фазы  $\text{ErNiH}_{3,1}$ . Было указано на невозможность индцирования полученной гидридной фазы в структурах CrB или FeB. Достоверность полученной калориметрическим методом величины энтальпии гидрирования ErNi до состава  $\text{ErNiH}_{3,1}$   $\Delta H_n = -104,6$  кДж/моль  $\text{H}_2$  [1] внушает некоторые сомнения, так как калибровка калориметрической установки была проведена по величине теплового эффекта гидрирования  $\text{CaNi}_5$  ( $\text{CaNi}_5 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{CaNi}_5\text{H}_5$ ), а известно [2, 3], что при гидрировании  $\text{CaNi}_5$  до этого состава наблюдается образование нескольких гидридных фаз с разным содержанием водорода и разной энтальпией гидрирования.

Нами было проведено более детальное исследование взаимодействия ErNi с водородом.

В работе было использован дифференциальный автоматический калориметр типа Тиана-Кальве ДАК-12, соединенный с установкой для дозированной подачи газа. Схема калориметрической установки и методика эксперимента приведена в работе [4]. В качестве источника водорода использовали аккумулятор водорода на основе гидридной фазы  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$ .

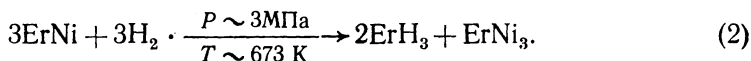
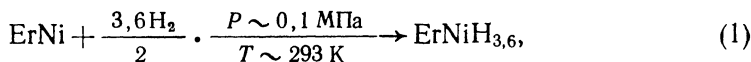
Дифференциальные молярные энтальпии гидрирования ErNi ( $\Delta H_{dif}$ ) определяли по тепловому эффекту реакции



Определенная таким образом величина  $\Delta H_{dif}$  соответствует середине интервала изменения содержания водорода в интерметаллиде при прибавлении очередной порции водорода.

Масса исследуемых образцов ErNi составляла 0,5—3,0 г.

Нами было обнаружено, что взаимодействие ErNi с водородом в зависимости от  $P, T$ -условий может происходить по двум направлениям:



РФА продуктов реакции (1) свидетельствует об образовании новой гидридной фазы, структура которой отличается от структуры исходного ErNi, и дает основание считать, что происходит трансформация исходной структуры FeV в CrV. Для ErNiH<sub>3,6</sub> определены следующие параметры элементарной ячейки:  $a=0,3655(3)$  нм,  $b=1,1200(8)$  нм,  $c=0,4590(5)$  нм.

При увеличении давления водорода до 3 МПа и температуры проведения реакции до  $\sim 673$  К происходит гидрогенолиз исходного ИМС с образованием бинарного гидроксида ErH<sub>3</sub> и нового ИМС (ErNi<sub>3</sub>) в этих условиях устойчивого по отношению к водороду.

В настоящей работе реакция (1) была исследована калориметрическим методом при  $T=305$  К. Водород в реакционную ячейку подавали порциями: первая порция  $\sim 1000 \cdot 10^{-6}$  молей H<sub>2</sub>, следующие — по  $300-400 \cdot 10^{-6}$  молей H<sub>2</sub>. Первое поглощение водорода ErNi сопровождается значительным индукционным периодом, увеличивающимся с уменьшением прибавляемой порции водорода. Поэтому нам не удалось зафиксировать тепловой эффект гидрирования ErNi до состава  $\text{H/ErNi} < 0,25$ . Время достижения равновесия после прибавления очередной порции водорода в области составов  $\text{H/ErNi} < 3$  составляет 24—36 ч. Максимальное тепловыделение наблюдается в первые 5—6 ч. Время достижения равновесия в области составов  $\text{H/ErNi} > 3$  составляет 1,0—1,5 ч.

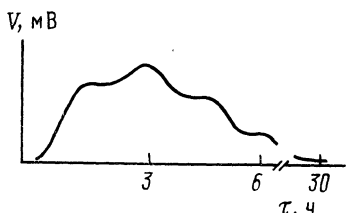
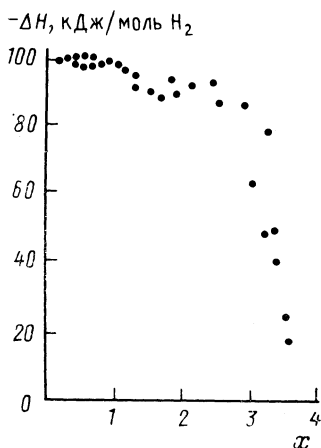


Рис. 1. Типичная кривая тепловыделения при взаимодействии водорода с ErNiH<sub>x</sub> в области содержания водорода  $0,25 < x < 3,0$

Рис. 2. Зависимость дифференциальных энтальпий растворения водорода в ErNiH<sub>x</sub> от состава образующегося гидроксида (x) при 305 К



Используемая в работе аппаратура позволяет получить на ленте самописца кривую зависимости теплового потока от времени. На рис. 1 схематично представлена одна из полученных кривых. На кривой тепловыделения явно выражены несколько максимумов, что свидетельствует о том, что при прибавлении к ErNiH<sub>x</sub> очередной порции водорода

да в системе происходят несколько процессов, имеющих разную скорость тепловыделения. Такой вид кривых сохраняется до состава  $\text{H/ErNi} \approx 3$  и давления водорода  $P \approx 0,1$  МПа. По-видимому, наблюдаемая зависимость тепловыделения связана либо с различной скоростью гидрирования отдельных порций образца, либо с наличием энергетически неэквивалентных положений в кристаллической решетке  $\text{ErNi}$ , доступных для внедрения водорода.

Зависимость дифференциальных энтальпий растворения водорода в  $\text{ErNiH}_x$ , где  $0 < x < 3,6$ , от содержания водорода ( $x$ ) в  $\text{ErNi}$  представлена на рис. 2. В области составов  $0 < x < 1,0$  и  $1,0 < x < 3,0$  дифференциальные энтальпии растворения имеют постоянные значения, равные  $\Delta H_{dif} (0 < x < 1,0) = -99,1 \pm 0,7$  и  $\Delta H_{dif} (1,0 < x < 3,0) = -90,6 \pm \pm 0,7$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . Дальнейшее увеличение содержания водорода в  $\text{ErNiH}_x$  до состава  $\text{ErNiH}_{3,5-3,6}$  сопровождается уменьшением экзотермичности растворения до  $\Delta H_{dif} (x \sim 3,5-3,6) \approx -10$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . Значительное уменьшение экзотермичности реакции приводит к тому, что  $\text{ErNiH}_{3,6}$  обратимо десорбирует около 0,4 атома водорода.

Энтальпию гидрирования  $\text{ErNi}$  до состава  $\text{ErNiH}_{3,0}$  ( $\Delta H_h$ ) можно рассчитать интегрированием дифференциальных энтальпий растворения водорода в этой области составов. Рассчитанная таким образом величина энтальпии реакции (3):



равна  $\Delta H_h (305 \text{ K}) = -93 \pm 1$  кДж/моль  $\text{H}_2$  и близка к определенной в работе [1], если принять во внимание 10%-ю ошибку калориметрических измерений, на которую указывают авторы.

Сопоставляя полученное значение энтальпии гидрирования  $\text{ErNi}$  с энтальпией гидрирования  $\text{LaNi}$  до состава  $\text{LaNiH}_{2,9}$  ( $\Delta H_h = -169,7 \pm \pm 1,1$  кДж/моль  $\text{H}_2$  [5]), можно отметить снижение устойчивости тернарных гидридов в ряду  $\text{LaNi}-\text{ErNi}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Ensslen K., Bucher E., Oesterreicher H.//J. Less-Common Met. 1983. 92. P. 343.
- [2] Murray J. J., Post M. L., Taylor J. B.//J. Less-Common Met. 1983. 90. P. 65.
- [3] Grant D. M., Murray J. J., Post M. L.//J. Chem. Thermodynamics. 1987. 19. P. 1217.
- [4] Савченкова А. П., Сиротина Р. А., Беляева И. Ф., Вербецкий В. Н., Семенов К. Н. Тепло- и массообмен при фазовых и химических превращениях. Минск, 1983. С. 98.
- [5] Сиротина Р. А., Савченкова А. П., Семенов К. Н.//ЖФХ. 1982. 56. С. 2308.

Поступила в редакцию  
21.04.92