

УДК 541.123.2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ В ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ ДО 200 МПа

© 1993 г. С. Н. Клямкин, А. А. Карих, В. А. Демидов, В. Н. Вербецкий

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 25.02.93 г.

Расширение областей применения металлургической технологии предъявляет новые требования к гидридным материалам. В частности, все больший интерес привлекают гидриды с высоким равновесным давлением водорода при диссоциации (единицы и десятки МПа при комнатной температуре), необходимые для термосорбционных компрессоров и других устройств. Однако отсутствие соответствующих экспериментальных методик не позволяет получить для таких гидридов корректные термодинамические данные. Более того, многие интерметаллические соединения (ИМС), способные по данным предварительного кристаллохимического анализа абсорбировать значительное количество водорода, считаются практически негидрируемыми (например, TiMn_2 [1]). Для других, таких как CeNi_5 , сведения о взаимодействии с водородом противоречивы. Значения равновесных давлений водорода при абсорбции и десорбции, энтальпия и энтропия реакции, полученные авторами [2] для системы $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$, плохо коррелируют с данными для $\text{CeNi}_5\text{-M}$ ($\text{M} - \text{Al}, \text{Mn}$) [3] и ни в одной из более поздних публикаций не были подтверждены.

В настоящей работе представлены результаты термодинамического исследования систем $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ и $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$, проведенного с использованием специально созданной экспериментальной установки для прецизионных волюмометрических измерений в области давлений до 250 МПа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы готовили электродуговой плавкой в инертной атмосфере и исследовали в литом состоянии. Состав исходных образцов контролировали методами РФА и химического анализа.

Взаимодействие ИМС с водородом изучали на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. Чистота водорода существенно влияет на его взаимодействие с ИМС. Влияние этого фактора многократно возрастает при работе с сильно сжатым газом, когда парциальное давление примесей в водороде, весьма незначительное при нормальных условиях, может достигать очень большой величины. В используемой установке реализован принцип металлургической

очистки водорода на основе сплава $\text{Ti}_{0.48}\text{Fe}_{0.47}\text{V}_{0.05}$ [4], что позволяет применять в эксперименте технический баллонный водород при остаточном давлении от 1.0 - 1.5 МПа и проводить его очистку до 99.9999 мас. %, а также осуществлять предварительное сжатие до 16 МПа без каких-либо механических компрессорных устройств.

С целью корректной и полной характеристики исследуемых процессов непрерывно регистрировали все параметры системы – давление, объем газовой фазы и температуру. Для прецизионного измерения давления в различных диапазонах использовали термодинамический ионизационный и образцовый вакуумметры (от 10^{-1} до 10^5 Па), образцовый манометр М160 (до 16 МПа), датчики давления типа “Сапфир” Д100 (до 100 МПа) и Д250 (до 250 МПа).

В процессе эксперимента сжатие водорода до номинального значения (250 МПа) происходит за счет перемещения поршня разделителя (рис. 1) под действием передающей высокое давление среды – силиконового масла – и сопровождается изменением объема газовой фазы. Для регистрации этого изменения поршень снабжен электрическим датчиком перемещения реостатного типа, предварительная градуировка которого позволяет непрерывно фиксировать объем водорода высокого давления.

Пространственная компоновка установки, обеспечивающая разделение реакционного автоклава и компрессионной и измерительной систем высокого давления, существенно расширяет температурный диапазон, в котором могут проводиться исследования – от 195 до 600 - 700 К. Температура измерялась платиновым термометром сопротивления, ртутными и спиртовыми термометрами.

Для обработки полученных p - V - T -данных использовали уравнение состояния (1), выведенное для водорода при давлении до 10^2 ГПа и температуре от 100 до 1000 К [4] и являющееся эмпирической модификацией известного уравнения состояния реальных газов Ван-дер-Ваальса.

$$[p + a(p)/V^\alpha][V - b(p)] = RT. \quad (1)$$

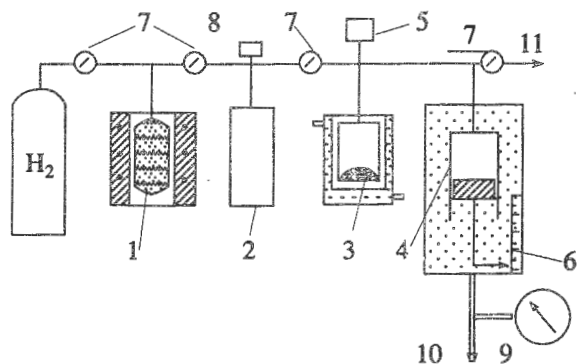


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (1 – металлогидридный аккумулятор водорода, 2 – водородный буфер, 3 – автоклав с исследуемым образцом, 4 – разделитель, 5 – датчик давления Д250, 6 – датчик перемещений, 7 – вентили, 8 – датчик давления Д100, 9 – масляный манометр высокого давления, 10 – к насосу высокого давления, 11 – к вакуумному посту).

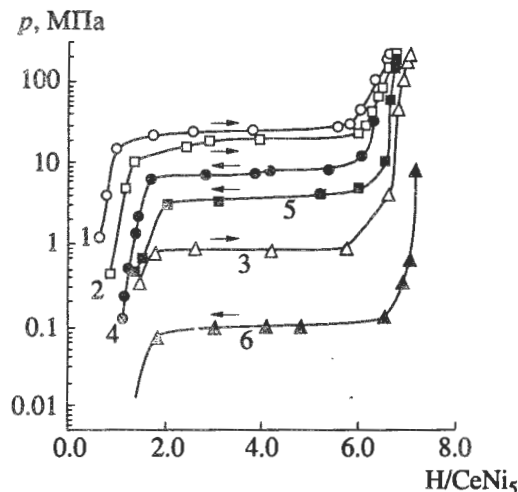


Рис. 2. Изотермы абсорбции (1-3) и десорбции (4-6) для системы $CeNi_5-H_2$ при 295 (1, 4), 273 (2, 5) и 195 К (3, 6) ($H/CeNi_5$ – количество атомов водорода на формульную единицу $CeNi_5$).

Параметры $a(p)$, $b(p)$ и $\alpha(T)$ этого уравнения, определенные на основе большого массива экспериментальных данных по сжимаемости водорода, приведены в [5].

Термодинамические параметры исследуемых реакций рассчитывали по уравнению Вант-Гоффа с использованием значений летучести водорода f , соответствующих экспериментальным давлениям p , для трех различных температур:

$$RT \ln(f_p) = \Delta_r H - T \Delta_r S. \quad (2)$$

Летучести определяли по формуле (3), исходя из реальных мольных объемов водорода, полученных из (1):

$$RT \ln(f_p) = RT \ln p - \int_0^p (V_{ил} - V_{реал}) dp. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система $CeNi_5-H_2$. Соединение $CeNi_5$ занимает особое место в ряду ИМС RT_5 ($R - PZM; T - Ni, Co$), кристаллизующихся в структурном типе $CaCu_5$ и всесторонне исследованных с точки зрения их водородсорбционных свойств. Первые и единственные сведения о взаимодействии $CeNi_5$ с водородом относятся к 1977 году [2] и содержат лишь значения равновесных давлений водорода при абсорбции и десорбции при комнатной температуре, а также величины $\Delta_{abs, des} H$ и $\Delta_{abs, des} S$ без указания метода и температурного интервала их определения. Как показали проведенные нами исследования, сложность изучения системы $CeNi_5-H_2$ связана не только с высоким равновесным давлением водорода, но и с такими факторами, как чрезвычайно большой гистерезис и крайне низкая скорость взаимодействия, т.е. длительность

первоначальной активации и установления равновесия.

При комнатной температуре взаимодействие $CeNi_5$ с водородом начинается лишь при повышении давления до 40 МПа. Равновесное давление водорода при абсорбции, составляющее при этой температуре 25 МПа, устанавливается после длительной (~24 ч) выдержки. После трех активирующих циклов абсорбции–десорбции водорода вид изотерм (рис. 2) не меняется, а время установления равновесия незначительно сокращается, причем оно практически не зависит от давления (табл. 1). Интересно отметить, что при этом закаленный жидким азотом и пассивированный воздухом образец гидрида при отогреве до комнатной температуры выделяет весь абсорбированный водород в течение нескольких секунд, что не позволило нам определить рентгенографические параметры гидридной фазы.

На основе построенных изотерм абсорбции и десорбции (рис. 2) и рассчитанных на их основе термодинамических параметров ($\alpha + \beta$)-двухфазной области системы $CeNi_5-H_2$ (табл. 2) можно выделить следующие особенности изученной системы.

При всех температурах эксперимента система $CeNi_5-H_2$ характеризуется значительной протяженностью области α -раствора – от 0.6 до

Таблица 1. Равновесные давления и соответствующие значения летучести водорода для системы $CeNi_5-H_2$

T, K	P_{abs} , МПа	f_{abs} , МПа	P_{des} , МПа	f_{des} , МПа	$\ln(P_{abs}/P_{des})$
195	0.84	0.84	0.07	0.07	2.51
273	19.53	20.81	3.57	3.63	1.73
296	24.80	26.82	7.25	7.36	1.23

1.4 Н/ИМС (количество атомов водорода на формульную единицу ИМС). При этом максимальное содержание водорода в β-твердом растворе слабо меняется с температурой (от 6.0 при 295 К до 6.5 Н/ИМС при 195 К) и практически не зависит от давления. Дополнительная растворимость водорода в β-фазе, связанная с повышением давления до 250 МПа, не превосходит 0.7 Н/ИМС и ни при одной из температур не обнаружено второе плато, отвечающее образованию новой фазы высокого давления, как это наблюдалось, например, для LaCo₅ [6].

Как уже отмечалось выше, для системы CeNi₅-H₂ характерен исключительно большой гистерезис – при комнатной температуре равновесные давления водорода при абсорбции и десорбции отличаются в 3.6 раза. Величина гистерезисного фактора $\ln(p_{abs}/p_{des})$ сильно зависит от температуры и увеличивается на 40% при снижении температуры до 273 К и в 2 раза при переходе к 195 К. Такая температурная зависимость гистерезиса типична для систем ИМС-водород и зафиксирована, например, для твердых растворов CeNi_{5-x}Mn_x [3].

Расчет термодинамических функций $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходов был проведен с использованием значений летучести водорода, соответствующих экспериментальным равновесным давлениям. Энтальпии и энтропии абсорбции и десорбции заметно отличаются друг от друга. Эти различия, 25% для $\Delta_{abs, des}H$ и 11% для $\Delta_{abs, des}S$, являются следствием большого гистерезиса и близки к величинам, полученным в [3] для системы CeNi_{5-x}Mn_x-H₂ (24 и 11% соответственно).

На рис. 3 и в табл. 2 проведено сравнение рассчитанных нами термодинамических функций с литературными данными для CeNi₅ [2] и CeNi_{5-x}Mn_x [3]. В качестве критерия, характеризующего степень корреляции этих данных, был выбран объем элементарной ячейки исходного интерметаллического соединения, определяющий в свою очередь размер пустот кристаллической решетки, занимаемых атомами водорода в процессе образования гидридной фазы. Для изоструктурных соединений этот параметр обычно линейно связан с величинами термодинамических функций и термической стабильностью гидрида. Проведенное сравнение показывает, что полученные результаты заметно отличаются от известных для CeNi₅ и находятся в хорошем соответствии с данными для Mn-замещенных соединений. Отсутствие существенных отклонений от линейности дает основание рассматривать CeNi₅ как соединение, хорошо вписывающееся с точки зрения термодинамики гидридообразования в ранее исследованные ряды ИМС структурного типа CaCu₅. Отличительной же чертой рассматриваемой системы является, как это отмечено выше, кинетическая заторможенность процессов абсорбции и десорбции водо-

Таблица 2. Термодинамические параметры систем CeNi₅-H₂ и CeNi_{5-x}Mn_x-H₂

Параметры	Значения параметров			
	CeNi ₅	CeNi _{5-x} Mn _x [3]		CeNi ₅ [2]
		x = 0.5	x = 0.75	
$\Delta_{des}H$, кДж/моль H ₂	22.2 ± 0.2	24.1	25.2	14.1
$-\Delta_{abs}H$, кДж/моль H ₂	16.7 ± 0.4	18.8	22.0	—
$\Delta_{des}S$, Дж К ⁻¹ (моль H ₂) ⁻¹	111.4 ± 0.9	97.1	86.6	80.0
$-\Delta_{abs}S$, Дж К ⁻¹ (моль H ₂) ⁻¹	99.3 ± 1.7	90.0	84.8	—

рода, связанная, видимо, с большой величиной энергии активации данных процессов.

TiMn₂-H₂. В [1] – наиболее систематическом исследовании, посвященном взаимодействию с водородом сплавов TiMn_α – отмечено, что при $\alpha > 1.75$ абсорбция водорода не наблюдается. Этот факт авторы объясняют уменьшением параметров элементарной ячейки ИМС и содержания в ней Ti, образующего стабильный гидрид, что должно приводить к повышению равновесного давления водорода при диссоциации гидридной фазы на основе данного ИМС.

Действительно, нами установлено, что заметное поглощение водорода TiMn₂ начинается при $p > 5$ МПа, причем, как видно из рис. 4, изотерма абсорбции в первом цикле свидетельствует о ярко выраженном двухстадийном характере гидрирования. В интервале давлений от 5 до 7 - 8 МПа происходит абсорбция водорода до достижения состава твердой фазы около 0.3 Н/ИМС, что отвечает образованию α-твердого раствора (этот участок не является, по-видимому, равновесным), а α → β-переход протекает при значительно

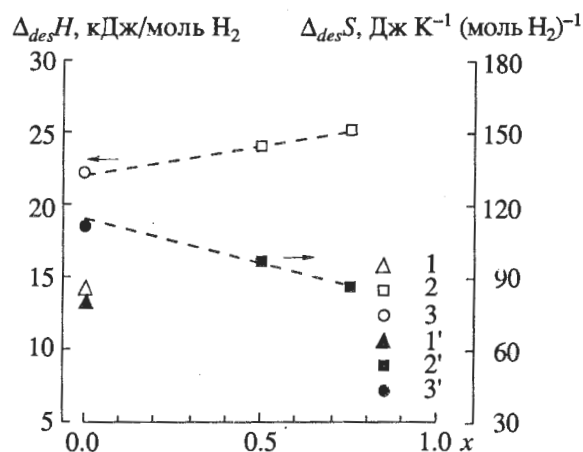


Рис. 3. Энтальпия (1 - 3) и энтропия (1' - 3') десорбции в системе CeNi_{5-x}Mn_x-H₂ по данным [2] (1), [3] (2) и настоящей работы (3).

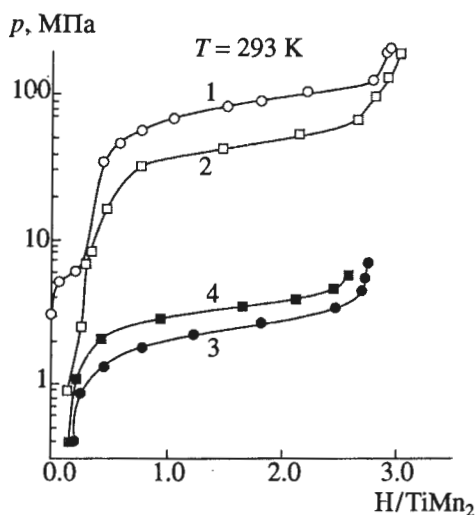


Рис. 4. Изотермы абсорбции (1, 2) и десорбции (3, 4) для системы $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ в процессе активации (1, 3 – 1-й цикл; 2, 4 – 2-3-й циклы; H/TiMn_2 – количество атомов водорода на формульную единицу TiMn_2).

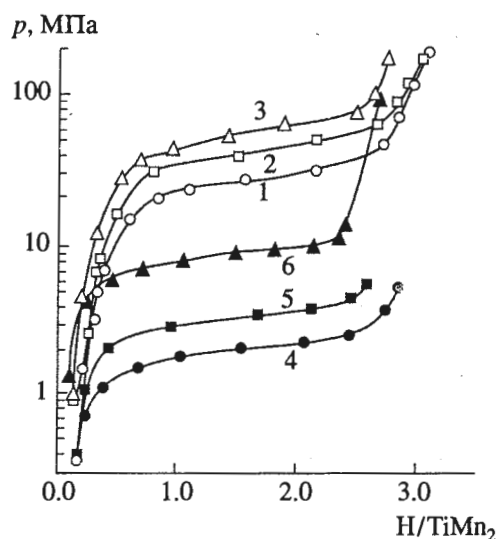


Рис. 5. Изотермы абсорбции (1 - 3) и десорбции (4 - 6) для системы $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ после активации при 273 (1, 4), 293 (2, 5) и 317 К (3, 6) (H/TiMn_2 – количество атомов водорода на формульную единицу TiMn_2).

более высоком давлении – 70 - 80 МПа при первом гидрировании.

Следует подчеркнуть, что процесс активации в изученной системе сказывается не только на давлении при абсорбции, что известно для многих ИМС, но и на положении плато на изотерме десорбции. Во втором цикле при 293 К p_{abs} снижается до 38 МПа, а p_{des} одновременно повышается с 1.8 до 3.4 МПа, т.е. происходит практически двукратное изменение. Дальнейшее проведение циклической абсорбции и десорбции водорода сопровождается полным воспроизведением изотерм, причем в отличие от системы $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$ время установления равновесия как при первом гидрировании, так и при последующих невелико (20 - 30 мин) и дополнительная выдержка в течение 15 - 20 ч не вызывает каких-либо изменений.

Изотермы абсорбции и десорбции водорода для активированного образца TiMn_2 приведены на рис. 5, а численные значения равновесных давлений водорода, отнесенных к составу

$\text{TiMn}_2\text{H}_{1.5}$ (середина плато), и соответствующие им величины летучести f – в табл. 3. Как видно из этих данных, гистерезис в системе $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$ превосходит по величине отмеченный выше для CeNi_5 и является уникально высоким для известных систем ИМС – водород. Интересно отметить, что рассчитанный нами гистерезис-фактор $\ln(p_{abs}/p_{des})$ приблизительно втрое больше, чем установленный для $\text{TiMn}_{1.5}\text{-H}_2$ [1], хотя и TiMn_2 , и $\text{TiMn}_{1.5}$ представляют собой сплавы, относящиеся к области гомогенности одного и того же интерметаллического соединения. Аналогичный характер зависимости гистерезиса от содержания Mn в пределах области гомогенности установлен для системы $\text{Ti}_{1+x}\text{Cr}_{2-y}\text{Mn}_y\text{-H}_2$ в [7].

Расчет термодинамических параметров $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ -переходов был проведен на основе уравнения Вант-Гоффа с использованием величин летучестей, соответствующих равновесным давлениям водорода при абсорбции и десорбции для различных экспериментальных температур (уравнение (2)). Поскольку плато на изотермах

Таблица 3. Равновесные давления, летучести и термодинамические параметры абсорбции и десорбции в системе $\text{TiMn}_2\text{-H}_2$

T, K	$p_{abs}, \text{МПа}$	$f_{abs}, \text{МПа}$	$p_{des}, \text{МПа}$	$f_{des}, \text{МПа}$	$\ln(p_{abs}/p_{des})$
273	27.59	30.41	1.82	1.82	2.72
293	41.53	47.15	3.41	3.44	2.50
317	56.78	67.84	8.20	8.37	1.94
$\Delta_{abs,des}H,$ кДж/моль H_2	-11.8 ± 1.5	-13.1 ± 0.8	24.6 ± 2.1	24.7 ± 1.8	
$\Delta_{abs,des}S,$ Дж K^{-1} (моль H_2) $^{-1}$	-90.1 ± 3.5	-95.7 ± 1.8	114.1 ± 3.1	114.3 ± 2.0	

имеют заметный наклон, были выбраны значения, отвечающие одному и тому же составу TiMn₂H_{1,5}, т.е. приблизительно середине плато. Сравнение полученных величин с результатами аналогичного расчета, проведенного с использованием истинных значений давления, т.е. без учета летучести (табл. 3), показало, что уже при $p \sim 30$ МПа отклонение от идеальности (разница между p и f) становится значительным и должно быть обязательно учтено при корректном определении термодинамических параметров изучаемых процессов.

ВЫВОДЫ

Исследовано взаимодействие водорода со сплавами CeNi₅ и TiMn₂ в интервале давлений H₂ 0 - 200 МПа и температур 195 - 700 К.

Обнаружен гистерезис абсорбции-десорбции H₂ и установлена его связь с температурой и количеством циклов гидрирования-дегидрирования. Определены значения равновесных давлений водорода и термодинамические функции переходов $\alpha \rightarrow \beta$ и $\beta \rightarrow \alpha$ в твердых растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gamo T., Moriwaki Y., Yanagihara N. et al. Formation and Properties of Titanium-Manganese Alloy Hydrides // Int. J. Hydrogen. Energy. 1985. V. 10. No. 1. P. 39 - 47.
2. Lundin C.E., Lynch F.E., Magee C.B. A Correlation Between Interstitial Hole Sizes in Intermetallic Compounds and the Thermodynamic Properties of the Hydrides Formed From those Compounds // J. Less-Common Metals. 1977. V. 56. P. 19.
3. Pourarian F., Wallace W.E. The Effect of Substitution Mn or Al on the Hydrogen Sorption Characteristics of CeNi₅ // Int. J. Hydrogen Energy. 1985. V. 10. No. 1. P. 49 - 58.
4. Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Митрохин С.В. Состав для аккумуляции водорода: А. с. № 894984 СССР // Б.И. № 39. 1982.
5. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic Properties of Hydrogen at Pressure up to 1 MBar and Temperatures between 100 and 1000 K // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V. 19. P. 3571 - 3585.
6. Lakner J.F., Uribe F.S., Steward S.A. Hydrogen and Deuterium Sorption by Selected Rare Earth Intermetallic Compounds at Pressures up to 1500 atm // J. Less-Common Metals. 1980. V. 72. P. 87 - 105.
7. Osumi Y., Suzuki H., Kato A., Oguro K. Hydrogen Storage Properties of Ti_{1+x}Cr_{2-y}Mn_y Alloys // J. Less-Common Metals. 1983. V. 89. P. 257.