

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ И СТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА АКТИВАЦИИ В СИСТЕМАХ $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x\text{-H}_2$, ГДЕ $\text{M}=\text{Cu}, \text{Al}$

Веремеева О.А., Яковлева Н.А.*, Клямкин С.Н., Шелихов Е.В.⁽¹⁾

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, Москва, 119899 Россия

⁽¹⁾ Московский институт стали и сплавов, Ленинский проспект 4, Москва, 119049 Россия

* Факс: +7 (095) 932 8846

E-mail: yana@highp.chem.msu.ru

Введение

Взаимодействие ИМС с водородом в процессе активации (первых 3-10 циклов абсорбции-десорбции водорода) сопровождается резким изменением кинетических и термодинамических параметров реакций образования и разложения гидридов, что приводит к изменению эксплуатационных свойств интерметаллидов как материалов для хранения и аккумуляции водорода.

В процессе гидрирования объем кристаллической решетки увеличивается более чем на 20 %, что вызывает разупорядочение атомной конфигурации и образование большого числа дефектов кристаллической решетки, таких как дислокации и вакансии, и высокой концентрации микронапряжений.

Протекающие при первом цикле абсорбции-десорбции водорода превращения в твердой фазе требуют дополнительных энергетических затрат, что сказывается на таких параметрах реакции гидридообразования, как равновесное давление, концентрационные пределы фазовых областей и величина гистерезиса, как было показано нами ранее [1].

В работе [2] при изучении происходящих при гидрировании процессов было выявлено различие в поведении в процессе активации LaNi_5 и некоторых замещенных сплавов на его основе.

Целью настоящей работы являлось изучение взаимосвязи термодинамических параметров реакции и микроструктурных изменений при первых циклах абсорбции-десорбции водорода как в чистом LaNi_5 , так и в замещенных сплавах $\text{LaNi}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}$ и $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$.

Результаты и обсуждение

С целью определения влияния процессов гидрирования-дегидрирования на размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) и концентрацию микронапряжений в исследуемых ИМС был проведен профильный анализ дифрактограмм, полученных методом РФА для сплавов до активации и после 1-го и 10-го циклов гидрирования-дегидрирования. В качестве стандарта был использован германий.

РФА проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре со следующими характеристиками: излучение $\text{Cu-K}_{\alpha 1+\alpha 2}$ ($\lambda=1,5406$ и $1,5443 \text{ \AA}$), геометрия съемки на отражение, в интервале углов $2\theta=20\text{--}150^\circ$ с шагом сканирования $0,05^\circ$ и экспозицией 2,0 сек в каждой точке.

Исследовались ИМС до активации, после первого и после десятого циклов абсорбции-десорбции.

В течение всего процесса активации размер ОКР и концентрация микронапряжений в базисной плоскости всех исследуемых образцов практически не изменяется, в то время как в направлении оси c более чем вдвое уменьшается размер кристаллитов и на порядок увеличивает концентрацию микронапряжений, причем эти изменения происходят на первом цикле. При дальнейшем циклировании оба параметра меняются незначительно.

Калориметрическое исследование первого цикла абсорбции-десорбции водорода выбранными интерметаллидами было проведено методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии Тиана-Кальве. Были построены изотермы давление-состав и впервые получены значения средних парциальных мольных энтальпий фазовых переходов α -твердый раствор – β -гидрид и β -гидрид – α -твердый раствор при температуре 308 К равные соответственно:

- а) для LaNi_5 $\Delta H_{\text{abs}}=-24,1\pm 0,8$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}}=33,9\pm 0,4$ кДж/моль H_2 ;
- б) для $\text{LaNi}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}$ $\Delta H_{\text{abs}}=-31,7\pm 2,0$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}}=34,6\pm 0,7$ кДж/моль H_2 ;
- в) для $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ $\Delta H_{\text{abs}}=-20,9\pm 1,4$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}}=29,7\pm 0,3$ кДж/моль H_2 .

При последующих циклах абсорбции-десорбции с уменьшением давления на плато абсорбции увеличивается (по абсолютной величине) средняя парциальная мольная энтальпия гидрирования. При этом значение соответствующего параметра реакции дегидрирования остается практически постоянным. По завершении процесса активации ΔH_{abs} и ΔH_{des} принимают значения:

- а) для LaNi_5 $\Delta H_{\text{abs}} = -32,8 \pm 0,5$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}} = 33,0 \pm 0,6$ кДж/моль H_2 ;
б) для $\text{LaNi}_{4,5}\text{Cu}_{0,5}$ $\Delta H_{\text{abs}} = -33,9 \pm 0,7$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}} = 34,5 \pm 1,6$ кДж/моль H_2 ;
в) для $\text{LaNi}_{4,9}\text{Al}_{0,1}$ $\Delta H_{\text{abs}} = -26,1 \pm 1,6$ кДж/моль H_2 и $\Delta H_{\text{des}} = 29,3 \pm 0,7$ кДж/моль H_2 .

Частичное замещение никеля на алюминий не приводит к существенным изменениям в поведении энтальпии фазовых переходов, в то время как частичное замещение никеля на медь вызывает уменьшение разницы между энтальпиями абсорбции и десорбции, т.е. энергетических потерь, связанных с гистерезисом, а изменение при переходе от первого цикла к последующим менее выражено.

Выводы

Все значительные изменения как в термодинамических параметрах, так и в микроструктурных характеристиках происходят при первом цикле адсорбции-десорбции водорода. Изменения микроструктуры в направлении оси c играют определяющую роль при взаимодействии α - и β -фаз на первом цикле, и по-видимому

являются причиной всех остальных отличий первого цикла от последующих.

В замещенных ИМС снижается разница в энтальпии абсорбции между первым и последующими циклами. Такой эффект может быть обусловлен тем, что введенные заместители облегчают деформацию решетки в процессе гидрирования и снижает концентрацию микронапряжений.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №03-03-32992.

Литература

1. Яковлева Н.А., Клямкин С.Н., Веремева О.А., Цихоцкая А.А Термодинамические особенности процесса активации в системах $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ и $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$. Изв. АН, Сер. хим., 2005, 1, 1.
2. Nakamura Y., Bowman R.C., Akiba E. Strain formation and lattice parameter change in $\text{LaNi}_{4,75}\text{Sn}_{0,25}\text{-H}$ system during the initial activation process. J. Alloys Comp., 2004, 373, 183.