

ВЛИЯНИЕ МИШМЕТАЛЛА НА СВОЙСТВА ГИДРИДОВ НА ОСНОВЕ LaNi_5

Ртищева Н.В.*, Бердоносова Е.А., Клямкин С.Н., Тарасов Б.П.⁽¹⁾

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

⁽¹⁾ Институт проблем химической физики РАН, Институтский пр-т., 18, Черноголовка,
Московская обл., 142432, Россия
E-mail: nina-rtischeva@yandex.ru

Благодаря исключительно высокой объемной плотности атомов водорода при обычных температуре и давлении гидриды интерметаллических соединений (ИМС) находят свое применение в качестве среды для компактного и безопасного хранения водорода. Модификация состава интерметаллидов позволяет адаптировать металлогидридные материалы под конкретные технические требования. Как правило, необходимо, чтобы интерметаллид мог обратимо и с хорошей скоростью абсорбировать и десорбировать большое количество водорода в наиболее востребованном для решения прикладных задач температурном интервале (270-310 К). Другим требованием к потенциальным аккумуляторам водорода являются как можно меньшие величины энтальпий гидрирования/дегидрирования. Чем меньше величина ΔH , тем меньше теплоты расходуется на эндотермическое выделение водорода из гидрида, что снижает энергозатраты на обеспечение функционирования металлогидридной системы хранения водорода. Немаловажным фактором в выборе того или иного материала для широкого применения является его стоимость и доступность.

Хорошо известно, что замещение La в сплавах LaNi_5 -типа Ce или Mm (промышленный сплав редкоземельных металлов) значительно влияет на равновесные давления абсорбции и десорбции водорода, параметры гистерезиса и энтальпии гидрирования/дегидрирования. Более того, легирование сплавов на основе LaNi_5 мишметаллом уменьшает время установления равновесия при взаимодействии с водородом. Возможно, это связано с присутствием в составе мишметалла других редкоземельных металлов (РЗМ), таких как Pr и Nd. Замена индивидуальных РЗМ на мишметалл существенно удешевляет металлогидридные материалы.

В данной работе изучали взаимодействие в системах $\text{La}_{0,75}\text{Mm}_{0,25}\text{Ni}_5\text{—H}_2$ и

$\text{La}_{0,5}\text{Mm}_{0,5}\text{Ni}_5\text{—H}_2$, где в состав Mm входит 56 вес% Ce, 26 вес% La, 11 вес% Nd, 5 вес% Pr, 2 вес% других металлов, в диапазоне температур 273-308 К. Соответствующие P-C изотермы приведены на рис.1 и 2.

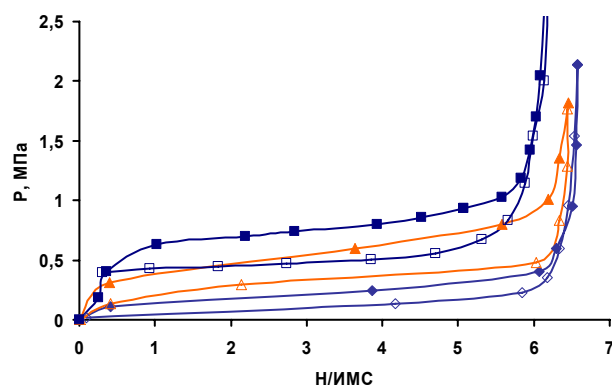


Рис.1. P-C изотермы в системе $\text{La}_{0,75}\text{Mm}_{0,25}\text{Ni}_5\text{—H}_2$: темные символы — абсорбция, светлые — десорбция. Ромбы — 273 К, треугольники — 295 К, квадраты — 308 К.

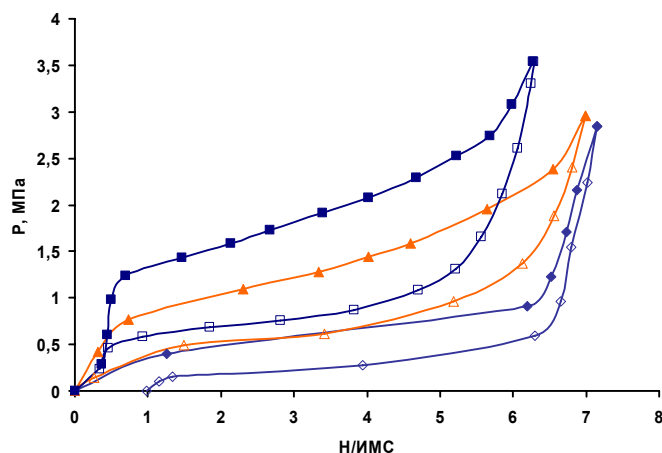


Рис.2. P-C изотермы в системе $\text{La}_{0,5}\text{Mm}_{0,5}\text{Ni}_5\text{—H}_2$: темные символы — абсорбция, светлые — десорбция. Ромбы — 273 К, треугольники — 295 К, квадраты — 308 К.

Как можно видеть, увеличение содержания мишметалла в ИМС мало сказывается на его водородосорбционной емкости, но сильно увеличивает равновесное давление и наклон плато, а также гистерезис давлений сорбции/десорбции.

Для изучения влияния количества мишметалла в ИМС на термодинамические свойства процессов гидрирования и дегидрирования и динамику десорбции водорода из соответствующих гидридов методику парциального гидрирования использовали в сочетании с микрокалориметрией Тиана-Кальве. Метод прямого экспериментального определения парциальных мольных энтальпий абсорбции/десорбции водорода дает гораздо более точные значения ΔH протекающих в системе процессов, чем обычно применяемый для оценки термодинамических функций Р-С-Т метод. Величина изменения энтальпии реакции в области инвариантного $(\alpha+\beta)$ -равновесия постоянна в пределах ошибки эксперимента и не зависит от степени гидрирования образца, поэтому для вычисления энтальпии гидрирования/дегидрирования ИМС рассчитывают среднее значение энтальпии в двухфазной области. Для системы $\text{La}_{0,75}\text{Mm}_{0,25}\text{Ni}_5\text{—H}_2$ $\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta}$ составляет $-29,3\pm 1,4$ кДж/моль H_2 , $\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha}$ равно $28,8\pm 0,6$ кДж/моль H_2 , тогда как из Р-С-Т измерений вычислены ΔH сорбции $-25,9\pm 0,1$ кДж/моль H_2 , ΔH десорбции $28,6\pm 0,1$ кДж/моль H_2 . Чем больше равновесные давления гидрирования и дегидрирования интерметаллида, их гистерезис, тем сильнее различаются соответствующие величины ΔH , полученные прямым калориметрическим методом и методом Вант-Гоффа. Для системы $\text{La}_{0,5}\text{Mm}_{0,5}\text{Ni}_5\text{—H}_2$ $\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta}$ составляет $-28,3\pm 1,3$ кДж/моль H_2 , $\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha}$ равно $26,3\pm 1,2$ кДж/моль H_2 , тогда как из Р-С-Т измерений ΔH сорбции $-21,2\pm 0,1$ кДж/моль H_2 , ΔH десорбции $22,3\pm 0,1$ кДж/моль H_2 . В ряду $\text{La}_{1-x}\text{Mm}_x\text{Ni}_5$ увеличение содержания мишметалла приводит к уменьшению теплового эффекта реакции гидридообразования.

Еще одним преимуществом микрокалориметрической методики является возможность проследить динамику установления равновесия в системе по кривым тепловыделения/теглопоглощения. В данной работе для образцов с разным содержанием мишметалла были исследованы зависимости поглощения тепловой мощности от времени при десорбции водорода во время 1, 5 и 10 циклов. Как можно видеть на рис. 3, чем больше мишметалла в гидриде ИМС, тем выше скорость выделения водорода. Гидрид $\text{La}_{0,5}\text{Mm}_{0,5}\text{Ni}_5$ уже с первого цикла демонстрирует отсутствие индукционного периода и высокую скорость десорбции водорода.

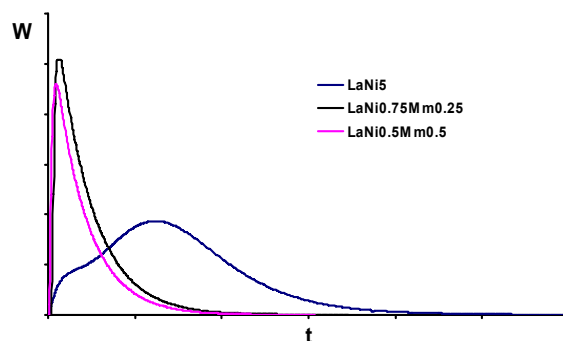


Рис. 3. Кривые теплопоглощения для десорбции первого цикла.

Таким образом, интерметаллические соединения, легированные мишметаллом, благодаря своим термодинамическим и кинетическим характеристикам, имеют хорошие перспективы для использования в качестве систем для хранения и транспортировки водорода.