

INTERACTION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS RT_2 ($R = \text{La, Ce, Y, Er}$; $T = \text{Ni, Co}$) WITH ALKALINE SOLUTIONS MBH_4 ($M = \text{Na, Rb}$)

Korobov I.I.

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, 142432, Russia

Introduction

Reactions of hydride-forming intermetallic compounds (IMCs) with alkaline solutions of alkali metal hydridoborates are of interest as an essentially new route to the hydride phases of IMCs and as a catalytic process of hydrogen generation. The interaction of RT_3 and RT_5 IMCs (R is a rare earth element; $T = \text{Ni, Co}$) with alkaline solutions of MBH_4 ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) was studied earlier [1-4] and found to produce hydride phases of compositions close to that of the reaction products of the IMC with gaseous hydrogen. To elucidate general regularities in chemical processes involved in the interaction of hydride-forming IMCs with alkali metal hydridoborates, we studied in this work intermetallic Laves phases crystallizing in the structural type $MgCu_2$ and having compositions of RT_2 ($R = \text{La, Ce, Y, Er}$; $T = \text{Ni, Co}$). Unlike RT_3 and RT_5 compounds, which form hydride phases with reversibly bound hydrogen, the reactions with hydrogen for the RT_2 IMC are much more varied, and in a number of cases show no reversibility, the starting metallic matrix being destroyed under the action of hydrogen [5-9].

This work is one in the series of studies of IMC interaction with inorganic hydrides and is devoted to the behavior of IMCs of composition RT_2 in alkaline solutions of $NaBH_4$ and $RbBH_4$. Our goal was to elucidate the kinetics of catalytic hydrolysis of MBH_4 in the presence of the aforementioned IMCs and to determine the conditions for RT_2 IMC hydrogenation in alkaline solutions of MBH_4 ($M = \text{Na, Rb}$) and the composition of the reaction products.

Results and discussion

These samples were then used in the studies of the rate of MBH_4 hydrolysis as a function of the initial MBH_4 concentration, IMC quantity, MOH concentration, and process temperature. In the range of MBH_4 concentrations from 0.05 to 0.3 mol/l, the reactions of MBH_4 ($M = \text{Na, Rb}$) were found to be zero-order in the alkali metal hydridoborate and first-order in RT_2 .

The catalytic activity data in Table 1 show that the hydrolysis rate of all IMCs studied is

considerably lower for $RbBH_4$ than $NaBH_4$. With an increase in the alkali concentration of the solutions from 1.0 to 4.0 mol/l MOH for all RT_2 IMCs, the rate of hydrolysis increased in the case of $NaBH_4$ and was practically unchanged in the case of $RbBH_4$. A similar effect of the solution alkalinity was observed for the hydrolysis of MBH_4 ($M = \text{Na, K, Rb, Cs}$) in the presence of RT_3 and RT_5 IMCs [3, 10].

The apparent activation energies of the catalytic hydrolysis of MBH_4 in the presence of RT_2 IMCs, calculated from the reaction rate versus temperature relationships, are equal to 55-65 kJ/mol and coincide to within the experimental error with the values for RT_3 and RT_5 IMCs [1-4].

As follows from Table 1, the specific catalytic activity of IMCs in the hydrolysis of MBH_4 is higher in the case of $LaNi_2$, $CeNi_2$, and $CeCo_2$ as compared with YNi_2 and $ErCo_2$. This may be due to the different character of interaction with hydrogen evolved in the MBH_4 hydrolysis. According to the data in Table 2, IMCs of the first group reacting with the alkaline solutions of MBH_4 give rise to X-ray amorphous phases, whereas for YNi_2 and $ErCo_2$ crystalline hydride phases were obtained under the same conditions and characterized by X-ray analysis. The unit cell parameters of these phases are close to those of the phases described in [8]. For all RT_2 IMCs shown in Table 2, the hydrogen contents of the hydrogenation products are close to those of the products obtained in the reaction of RT_2 with gaseous hydrogen [5,7]. The specific surface areas of the amorphous products of $LaNi_2$, $CeNi_2$, and $CeCo_2$ hydrogenation in alkaline solutions of MBH_4 range from 1.3 to 1.5 m^2/g ; these values are about three times higher than for the crystalline hydride phases of YNi_2 and $ErCo_2$ equal to 0.35 and 0.50 m^2/g , respectively.

The magnetization curves were measured for $CeNi_2$ and $ErCo_2$, representatives of the first and the second IMC groups, before and after the reaction between these IMCs and the alkaline solutions of $NaBH_4$. The curves indicate that there is a fundamental difference between the hydrogenation products $CeNi_2$ and $ErCo_2$. The

Table 1. Specific catalytic activity (k/m) of RT₂ IMCs in the hydrolysis of MBH₄ in 1.0 and 4.0 M solutions of MOH at 298 K

IMC	NaBH ₄		RbBH ₄	
	catalytic activity, $k/m \cdot 10^5$, mol/(min g)		catalytic activity, $k/m \cdot 10^5$, mol/(min g)	
	1.0 mol/l NaOH	4.0 mol/l NaOH	1.0 mol/l RbOH	4.0 mol/l RbOH
LaNi ₂	6.25	8.90	4.17	4.30
CeNi ₂	6.70	9.18	4.50	4.42
CeCo ₂	4.82	5.89	3.00	3.14
YNi ₂	3.00	4.25	2.50	2.42
ErCo ₂	2.12	2.58	1.41	1.36

Table 2. Characteristics of the reaction products of RT₂ IMC with alkaline solutions of MBH₄ (M = Na, Rb)

IMC	Hydrogen content of reaction products, H atom/mol IMC	Lattice parameter a , nm	
		initial IMC	reaction products of RT ₂ with MBH ₄
LaNi ₂	3.6	0.7325	X-ray amorphous
CeNi ₂	3.2	0.7192	"
CeCo ₂	3.5	0.7207	"
YNi ₂	3.5	0.7154	0.7502
ErCo ₂	3.0	0.7138	0.7600

saturation magnetization of 0.047 emu/g for the original CeNi₂ paramagnetic increases after hydrogenation in the alkaline solution of NaBH₄ nickel. For ErCo₂, the magnetization decreases from 1.524 emu/g in the initial melt to 0.059 emu/g after the hydrogenation, in agreement with the data in [11] and our observation of the formation of the hydride ErCo₂H₃ phase in the alkaline solution of NaBH₄ without destruction of the IMC.

X-ray data and the results of magnetic and surface area measurements of the products of interaction of RT₂ IMCs with alkaline solutions of MBH₄ suggest that the higher catalytic activity of the LaNi₂, CeNi₂, and CeCo₂ IMCs as compared with YNi₂ and ErCo₂ may be due to the destruction of the starting IMCs during hydrogenation in an alkaline MBH₄ solution, accompanied by separation of catalytically active crystallites of nickel and cobalt.

References

1. Korobov I.I., Mozgina N.G., and Blinova L.N. Zh. Neorg. Khim., 1995, vol. 40, no. 1, p. 17.
2. Korobov I.I. and Mozgina N.G. Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Khim., 1996, no. 7, p. 1632.
3. Korobov I.I. and Mozgina N.G. Izv. Ross.

to 1.96 emu/g, which may be due to the destruction of the CeNi₂ matrix during hydrogenation and separation of a ferromagnetic Akad. Nauk, Ser. Khim., 1997, no. 5, p. 921.

4. Korobov I.I. and Mozgina N.G. Zh. Neorg. Khim., 1998, vol. 43, no. 1, p.32.

5. Mikheeva V.I., Kost M.E., and Shilov A.L. Zh. Neorg. Khim., 1978, vol. 23, no. 5, p. 1190.

6. Kost M.E., Raevskaya M.V., Shilov A.L. et al., Zh. Neorg. Khim., 1979, vol. 24, no. 12, p. 3239.

7. Burnasheva V.V., Ivanov A.V., Semenenko K.N. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1978, vol. 14, no. 7, p. 1302.

8. Burnasheva V.V., Yartys' V.A., Ivanov A.V., and Semenenko K.N. Zh. Neorg. Khim., 1979, vol. 24, no. 8, p.2038.

9. Burnasheva V.V. and Ivanov A.V. Zh. Neorg. Khim., 1982, vol. 27, no. 4, p. 1067.

10. Korobov I.I. and Mozgina N.G. Zh. Neorg. Khim., 1997, vol. 42, no. 3, p. 362.

11. Buschow K.H.J. and Scherwood R.C. J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, no. 3, p. 1480.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ RT_2 ($R = La, Ce, Y, Er; T = Ni, Co$) СО ЩЕЛОЧНЫМИ РАСТВОРАМИ MBH_4 ($M = Na, Rb$)

Коробов И.И.

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка, 142432, Россия

Введение

Реакции гидридообразующих интерметаллических соединений (ИМС) со щелочными растворами борогидридов щелочных металлов представляют интерес как принципиально новый путь синтеза гидридных фаз ИМС и как каталитический процесс генерации водорода. В работах [1-4] изучено взаимодействие ИМС состава RT_3 и RT_5 , где $R - PZЭ; T = Ni, Co$, со щелочными растворами MBH_4 ($M = Na, K, Rb, Cs$) и установлено образование гидридных фаз ИМС, состав которых близок к составу продуктов, образующихся при реакции ИМС с газообразным водородом. С целью выяснения общих закономерностей химических процессов, протекающих при взаимодействии гидридообразующих ИМС с борогидридами щелочных металлов, в настоящей работе исследованы ИМС типа фаз Лавеса состава RT_2 ($R = La, Ce, Y, Er; T = Ni, Co$), кристаллизующиеся в структурном типе $MgCu_2$. В отличие от соединений RT_3 и RT_5 , взаимодействующих с водородом с образованием гидридных фаз ИМС, содержащих обратимосвязанный водород, реакции ИМС состава RT_2 с водородом отличаются гораздо большим разнообразием и в ряде случаев не имеют обратимости вследствие распада исходной металллической матрицы под действием водорода [5-9].

Настоящая работа является продолжением систематического исследования взаимодействия ИМС с неорганическими гидридами и посвящена изучению поведения ИМС состава RT_2 в щелочных растворах $NaBH_4$ и $RbBH_4$ с целью выяснения кинетики каталитического гидролиза MBH_4 в присутствии указанных ИМС, а также определения условий и состава продуктов гидрирования ИМС состава RT_2 в щелочных растворах MBH_4 ($M=Na, Rb$).

Результаты и обсуждение

На образцах ИМС RT_2 , доведенных циклированием до постоянных характеристик, изучены зависимости скорости реакции гидролиза MBH_4 от исходной концентрации MBH_4 , количества ИМС, концентрации MOH и

температуры проведения процесса. Установлено, что в исследованном интервале концентраций MBH_4 , равном 0.05-0.3 моль/л, реакции гидролиза MBH_4 ($M = Na, Rb$) имеют нулевой порядок по борогидриду щелочного металла и первый - по RT_2 .

Анализируя приведенные в табл. 1 результаты определения каталитической активности RT_2 в реакции гидролиза щелочных растворов MBH_4 , следует отметить значительное снижение скорости гидролиза при переходе от $NaBH_4$ к $RbBH_4$, которое наблюдается для всех изученных интерметаллидов. Увеличение концентрации щелочи в растворе от 1.0 до 4.0 моль/л MOH для всех ИМС RT_2 в случае $NaBH_4$ приводит к возрастанию скорости гидролиза, а в случае $RbBH_4$ она остается практически неизменной. Аналогичный характер влияния щелочности раствора наблюдался нами [3,10] при изучении гидролиза MBH_4 ($M = Na, K, Rb, Cs$) в присутствии ИМС RT_3 и RT_5 .

Рассчитанные на основании температурных зависимостей скоростей реакций значения кажущихся энергий активации каталитического гидролиза MBH_4 в присутствии ИМС RT_2 равны 55-65 кДж/моль и в пределах погрешности эксперимента совпадают с установленными нами ранее для ИМС составов RT_3 и RT_5 [1-4].

Как следует из табл. 1, удельная каталитическая активность в реакции гидролиза MBH_4 интерметаллидов $LaNi_2$, $CeNi_2$ и $CeCo_2$ выше, чем YNi_2 и $ErCo_2$, что можно объяснить различным характером их взаимодействия с водородом, генерируемым при гидролизе MBH_4 . Согласно данным, приведенным в таблице 2, для первой группы ИМС в результате реакции со щелочными растворами MBH_4 наблюдается образование рентгеноаморфных продуктов, в то время как для YNi_2 и $ErCo_2$ в тех же условиях были получены и рентгенографически охарактеризованы кристаллические гидридные фазы, близкие по своим параметрам к описанным в работе [8]. Следует отметить, что для всех ИМС состава RT_2 , приведенных в таблице 2, содержание водорода в продуктах гидрирования близко к получаемым по реакции между RT_2 и газообразным водородом [5, 7]. Удельные поверхности рентгеноаморфных

Таблица 1. Удельная каталитическая активность (k/m) ИМС состава RT_2 в реакции гидролиза MBH_4 в 1.0 и 4.0 моль/л растворах MOH при 298 К

ИМС	$NaBH_4$		$RbBH_4$	
	каталитическая активность, $k/m \cdot 10^5$, моль/мин·г		каталитическая активность, $k/m \cdot 10^5$, моль/мин·г	
	1.0 моль/л $NaOH$	4.0 моль/л $NaOH$	1.0 моль/л $RbOH$	4.0 моль/л $RbOH$
$LaNi_2$	6.25	8.90	4.17	4.30
$CeNi_2$	6.70	9.18	4.50	4.42
$CeCo_2$	4.82	5.89	3.00	3.14
YNi_2	3.00	4.25	2.50	2.42
$ErCo_2$	2.12	2.58	1.41	1.36

Таблица 2. Характеристики продуктов взаимодействия ИМС состава RT_2 с щелочными растворами MBH_4 ($M=Na,Rb$)

ИМС	Содержание водорода в продуктах реакции, атом H/моль ИМС	Параметр решетки, a , нм	
		Исходное ИМС	продукты взаимодействия RT_2 с MBH_4
$LaNi_2$	3.6	0.7325	Рентгеноаморфные
$CeNi_2$	3.2	0.7192	То же
$CeCo_2$	3.5	0.7207	»
YNi_2	3.5	0.7154	0.7502
$ErCo_2$	3.0	0.7138	0.7600

продуктов гидрирования $LaNi_2$, $CeNi_2$ и $CeCo_2$ в щелочных растворах MBH_4 находятся в интервале 1.3-1.5 м²/г и приблизительно в 3 раза превосходят удельные поверхности кристаллических гидридных фаз на основе YNi_2 и $ErCo_2$, составляющие соответственно 0.35 и 0.50 м²/г.

Кривые намагничивания, снятые для двух типичных представителей первой $CeNi_2$ - и второй $ErCo_2$ -групп до и после проведения реакции между указанными ИМС и щелочными растворами $NaBH_4$, указывают на принципиальное различие состава продуктов гидрирования $CeNi_2$ и $ErCo_2$. Намагниченность исходного парамагнетика $CeNi_2$, равная 0.047 эме/г, после гидрирования в щелочном растворе $NaBH_4$ увеличивается до 1.96 эме/г, что может быть связано с разрушением матрицы $CeNi_2$ при гидрировании и выделением ферромагнитного никеля. Для ИМС $ErCo_2$ наблюдается снижение намагниченности от 1.524 эме/г для исходного сплава до 0.059 эме/г после гидрирования, что согласуется с данными [11] и установленным нами фактом образования гидридной фазы $ErCo_2H_{3.0}$ без разрушения интерметаллида в щелочном растворе $NaBH_4$. Результаты рентгенографического исследования, измерения магнитных характеристик и удельной поверхности продуктов взаимодействия ИМС состава RT_2 со щелочными растворами MBH_4 позволяют

предположить, что более высокая каталитическая активность в реакции гидролиза MBH_4 интерметаллидов $LaNi_2$, $CeNi_2$, $CeCo_2$ по сравнению с YNi_2 и $ErCo_2$ может быть связана с разрушением исходных ИМС при их гидрировании в щелочных растворах MBH_4 , сопровождающимся выделением каталитически активных кристаллитов никеля или кобальта.

Литература

1. Коробов И.И., Мозгина Н.Г., Блинова Л.Н. Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 17.
2. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Изв. АН. Сер. хим. 1996. №7. С. 1632.
3. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Изв. АН. Сер. хим. 1997. №5. С. 921.
4. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 1. С. 32.
5. Михеева В.И., Кост М.Е., Шилов А.Л. Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 5. С. 1190.
6. Кост М.Е., Раевская М.В., Шилов А.Л. и др. Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 12. С. 3239.
7. Бурнашева В.В., Иванов А.В., Семенов К.Н. Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. №7. С. 1302.
8. Бурнашева В.В., Яртысь В.А., Иванов А.В., Семенов К.Н. Журн. неорганической химии. 1979. Т. 24. № 8. С. 2038.
9. Бурнашева В.В., Иванов А.В. Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 4. С. 1067.
10. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. №3. С. 362.
11. Buschow K.H.J., Scherwood R.C. J.App.Phys. 1978. V. 49. № 3. P. 1480.