

# DELIMITATION OF HYDROGENATION AND HYDROGENOLYSIS OF INTERMETALLIC COMPOUNDS

Bratanich T.I.<sup>\*</sup>, Permyakova T.V., Skorokhod V.V.

Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU,  
3 Krzizanovsky St, Kiev, 03142, Ukraine

## Introduction

The interaction of the intermetallic compounds with hydrogen may go not according to direct but destructive hydrogenation (hydrogenolysis) accompanied by the decomposition of the initial intermetallid. That is why the destructive hydrogenation may be one of the methods for the obtaining of the high dispersive composite metallic powders.

## Results and discussion

The objective of the present work is the thermodynamical analysis of the direct and destructive hydrogenation of the intermetallic compounds and the delimitation of the hydrogenation and hydrogenolysis fields. The objects of the investigation were the intermetallic compounds of AB<sub>5</sub> - type (LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>) and AB - type (TiNi, TiFe, TiFe<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>).

The calculation of the free Gibbs energies for the reactions of the successive hydrogenation of LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4</sub>Al, TiNi, TiFe up to the different absorption levels and for their hydrogenolysis reactions at 298, 473 and 773 K have been fulfilled. The border hydride is shown to exist for each temperature and its formation is equiprobably to the hydrogenolysis reaction. The formation of the border hydride takes place at the border temperature and hydrogen pressure. The hydrogenation field is higher and the hydrogenolysis field is lower than the border hydrogen capacity.

The dependences of the relative border hydrogen capacity of LaNi<sub>5</sub>, LaNi<sub>4</sub>Al, TiFe, TiNi upon the temperature are presented on fig.1. LaNi<sub>5</sub> is shown to be the most stable and TiFe is the least stable against the hydrogenolysis. TiNi is some stabler than LaNi<sub>4</sub>Al. Thus the investigated intermetallic compounds according to the increasing stability against the hydrogenolysis may be placed as LaNi<sub>5</sub>, TiNi, LaNi<sub>4</sub>Al, TiFe.

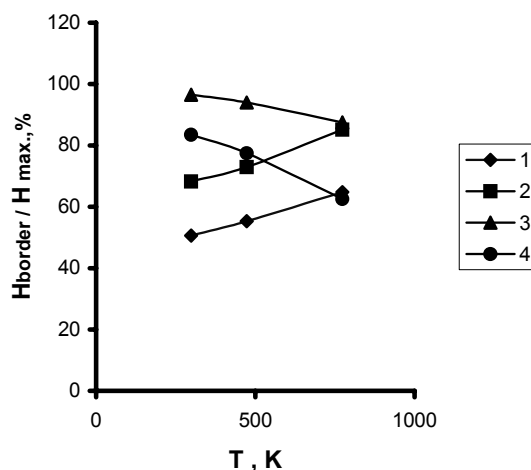


Fig. 1. Relative border hydrogen capacity of the hydrides on the base of LaNi<sub>5</sub> ( 1 ), LaNi<sub>4</sub>Al ( 2 ), TiFe ( 3 ), TiNi ( 4 ) vs. temperature

The dependences of the border equilibrium pressure upon the temperature for the border hydride composition determine the work conditions of the material in the hydrogenation or hydrogenolysis fields. The presented on fig.2 curves delimitate the hydrogenation and hydrogenolysis fields of LaNi<sub>5</sub> and LaNi<sub>4</sub>Al according to the equilibrium pressure in the specified temperature conditions of their exploitation. Thus when LaNi<sub>5</sub> works as the hydrogen accumulator the increase of the temperature up to 393K leads to the necessity of the pressure increase higher than 4,5 MPa to avoid the problems with the hydrogenolysis. This problem is still more critical for TiFe - hydrogen accumulator as even at 293 K it must be hydrogenated at the pressure not lower than 5 MPa and the long thermal processing are extremely undesirable. And under the destructive hydrogenation intermetallic compound must work at the pressure lower than the border equilibrium one that is in the fields occupied lower than the presented carvers.

\* Fax: 38(044) 424 21 31 E-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

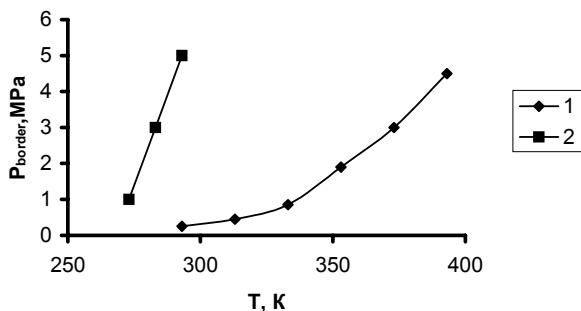


Fig. 2. Equilibrium pressure vs. temperature for the border hydrides on the base of  $\text{LaNi}_5$  ( 1 ),  $\text{LaNi}_4\text{Al}$  ( 2 ).

From the practical point of view it is important to control the border between the hydrogenation and hydrogenolysis fields. Obviously the dose doping of the intermetallic compounds may be one of the version of the such control. The dependences of the relative border hydrogen capacity upon the aluminum content in the alloys  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  for 298, 473 and 773K are showed on fig.3. With the increase of the aluminum content in the intermetallic compound the hydrogenation - hydrogenolysis border moves to the hydrogenation that is the  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  stability against the hydrogenolysis decreases.

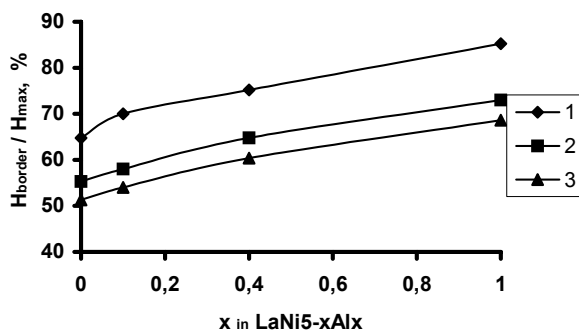


Fig. 3. Relative border hydrogen capacity vs aluminum content in  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  and temperature. 1 - 773 K, 2 - 473 K, 3 - 298 K.

Investigation of the doping additions influence on the  $\text{TiFe}_{1-x}$  ( Me - Al, Mn, Co, Ni ) stability against the hydrogenolysis showed that aluminum additions to  $\text{TiFe}$  decrees its stability against the hydrogenolysis and manganese, cobalt, nickel increase it.

## Conclusion

Thus the thermodynamical analysis of the direct and destructive hydrogenation (hydrogenolysis) of the intermetallic compounds  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ ,  $\text{TiFe}$ ,  $\text{TiFe}_{1-x}\text{Me}_x$  ( Me – Al, Mn, Co, Ni ) and  $\text{TiNi}$  has been fulfilled. The fields of these processes realization are established to be divided by the hydrogenation – hydrogenolysis border which are determined by the border hydrogen capacity depending upon the temperature and thermodynamical characteristics of the intermetalid (metal) – hydrogen system. The control of the border between the hydrogenation and hydrogenolysis fields is possible by means of the intermetallid doping with the elements influencing on the thermodynamical characteristics of the hydriding system. During the exploitation of the intermetallic compounds as the hydrogen sorbents and to avoid the destructive hydrogenation it is necessary to work at the pressure higher than the border equilibrium one for given temperature.

# РАЗГРАНИЧЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ГИДРИРОВАНИЯ И ГИДРОГЕНОЛИЗА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

Братанич Т. \*, Пермякова Т., Скороход В.

Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАНУ,  
ул.Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина

## Введение

Взаимодействие интерметаллидов с водородом может идти по пути не прямого (с образованием своих гидридных фаз), а деструктивного гидрирования (гидрогенолиза), сопровождающегося разложением исходного интерметаллида и образованием гидридных фаз гидрирующихся элементов и негидрируемых фаз.

Целью настоящей работы было проведение термодинамического анализа процессов прямого и деструктивного гидрирования интерметаллидов и разграничение областей гидрирования и гидрогенолиза.

## Результаты и обсуждение

Объектами исследования были интерметаллиды типов  $AB_5$  ( $LaNi_5$ ,  $LaNi_{5-x}Al_x$ ) и  $AB$  ( $TiFe$ ,  $TiFe_{1-x}Me_x$ ,  $TiNi$ ). Выполнены расчеты свободных энергий Гиббса для реакций последовательного гидрирования интерметаллидов  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Al$ ,  $TiFe$ ,  $TiNi$  до разных степеней насыщения водородом и реакций их гидрогенолиза при температурах 298, 473 и 773 К. Оказалось, что все рассмотренные процессы гидрирования и гидрогенолиза термодинамически разрешены. При этом при гидрировании снижение степени насыщения водородом сопровождается увеличением свободных энергий Гиббса (уменьшением их отрицательности) и, начиная с некоторых степеней насыщения гидридов водородом, гидрирование становится менее предпочтительным, чем гидрогенолиз. Это означает, что для каждой температуры существует некоторый граничный состав гидрида, образование которого с точки зрения термодинамики равновероятно осуществлению реакции гидрогенолиза. При этом гидрид граничного состава образуется при определенных условиях равновесия в системе интерметаллид - водород (температуре и давлении), которые являются граничными для

областей гидрирования и гидрогенолиза. При этом область гидрирования располагается выше граничной водородоемкости, а область гидрогенолиза - ниже. На рис.1 представлена зависимость относительной граничной водородоемкости гидридов на основе  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Al$ ,  $TiFe$  и  $TiNi$  от температуры. Видно, что из всех исследованных интерметаллидов  $LaNi_5$  наиболее устойчив, а  $TiFe$  - наименее устойчив против гидрогенолиза.  $TiNi$  незначительно устойчивее против гидрогенолиза, чем  $LaNi_4Al$ . Таким образом, исследованные интерметаллиды по устойчивости к гидрогенолизу можно расположить в следующий ряд :  $LaNi_5$ ,  $TiNi$ ,  $LaNi_4Al$ ,  $TiFe$ .

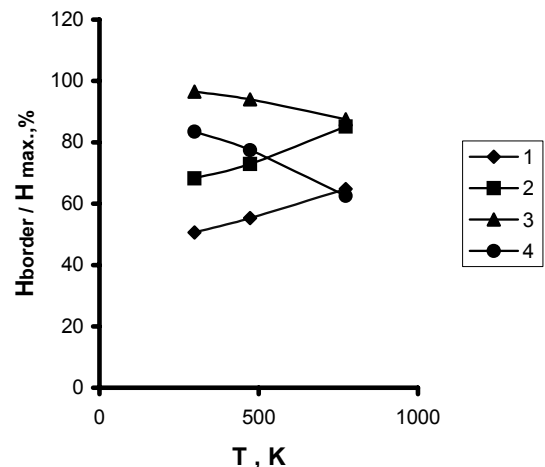


Рис. 1

При решении практических задач по аккумулярованию водорода с помощью интерметаллидов или направленной контролируемой деструкции гидрирующихся композиций важно знать зависимость граничного равновесного давления - температура - граничный состав, определяющую условия работы материала в области гидрирования и гидрогенолиза. Приведенные на рис. 2 кривые разграничивают области гидрирования и гидрогенолиза интерметаллидов  $LaNi_5$ ,  $LaNi_4Al$  по равновесным давлениям в конкретных

\* Факс: 38(044) 424 21 31 E-mail: tibrat@ipms.kiev.ua

температурных условиях их эксплуатации. Так, при работе  $\text{LaNi}_5$  в качестве накопителя водорода повышение температуры до 393К приводит к необходимости повышения давления выше 4,5 МПа во избежание проблем с гидрогенолизом. Еще острее эта проблема у  $\text{TiFe}$  - накопителя водорода, так как даже при 293К его необходимо гидрировать при давлении не ниже 5 МПа, а длительные термические обработки при низких давлениях водорода вообще крайне нежелательны. Для проведения же деструктивного гидрирования интерметаллидов следует работать при давлениях ниже граничных равновесных, т.е. в областях, расположенных ниже приведенных на графике.

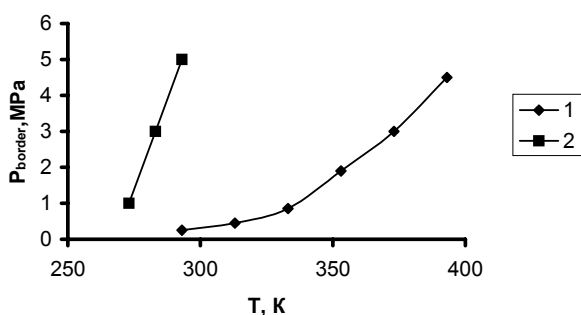


Рис. 2

На рис. 3 представлена зависимость относительной граничной водородоемкости от содержания алюминия в сплаве  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  для температур 298, 473 и 773 К. С увеличением концентрации алюминия в интерметаллиде граница гидрирование - гидрогенолиз перемещается в сторону гидрирования, т.е. устойчивость сплавов  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$  против гидрогенолиза понижается.

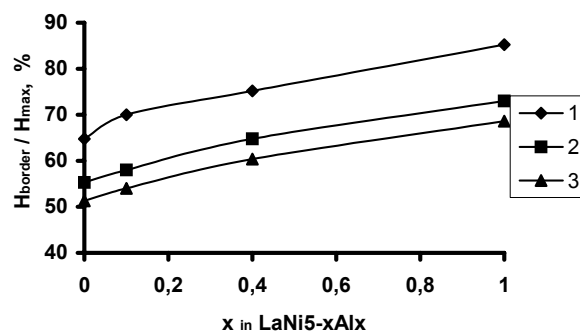


Рис. 3

### Выводы

При взаимодействии интерметаллических соединений с водородом могут иметь место реакции прямого или деструктивного гидрирования (гидрогенолиза). Области их реализации разделяются границей гидрирование - гидрогенолиз, которая определяется величиной граничной водородоемкости, зависящей от термодинамических характеристик системы интерметаллид (металл) - водород и температуры. Возможно управление границей между областями гидрирования и гидрогенолиза путем легирования интерметаллидов элементами, влияющими на термодинамические характеристики гидридной системы. При эксплуатации интерметаллических соединений в качестве сорбентов водорода во избежание деструктивного гидрирования необходимо работать при давлениях выше граничного равновесного для данной температуры.