

# PECULIARITIES OF THE FIRST HYDROGENATION-DEHYDROGENATION CYCLES IN THE $RT_5$ - $H_2$ SYSTEMS

**Yakovleva N.A.**<sup>\*1</sup>, **Tsikhotskaya A.A.**<sup>1</sup>, **Klyamkin S.N.**<sup>1</sup>, **Tarasov B.P.**<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup>Chemistry Department, Moscow State University, Moscow 119992 Russia.

<sup>(2)</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka, Moscow region 142432 Russia

Investigation of the phase equilibria and dynamics of their achievement in metal-hydride systems during the first absorption-desorption cycles, activation, is of special importance for understanding of the mechanism of intermetallic hydrides formation as well as for practical use of metal-hydride systems. The first hydrogen absorption requires severer pressure-temperature conditions and proceeds slower as compared with following cycles. That poses a serious problem for further engineering development. Moreover, hydrogen interaction with the virgin intermetallic matrix during the activation process governs the formation of microstructure and phase composition of the hydride and thus defines its behavior at the following cycling. An important feature of the first cycle is related to intermetallic powdering process (hydride decrepitation) [1,2]. The parameters of the activation are strongly affected by appearance of strain and change of defect concentration in the crystal lattice. Therefore modification of the p-T condition of the activation results in a drastic variation of both kinetics and thermodynamics of the interaction in metal hydride systems.

A significant difference between the first and following cycles in equilibrium pressures, position of concentration limits at phase diagram, hysteresis magnitude is observed for most intermetallic-hydrogen systems [3-5]. The time of equilibrium achievement reduces with cycling, too. The first absorption starts commonly by a incubation period and registration of equilibrium needs a prolonged exposure. At the following cycling the incubation period practically disappears and reaction proceeds much faster. Available literature data concerning the activation are devoted to study of the plateau pressure variation, modification of intermetallic micro- and crystal structure and surface effects as a rule by the example of the  $LaNi_5$ - $H_2$  system [6].

In the present work Ce- and La-based intermetallic compounds with  $CaCu_5$  structure

type, namely  $LaNi_5$ ,  $CeNi_5$ ,  $La_{0.7}Mm_{0.3}Ni_5$ , have been chosen as the research objects.

To characterize the processes with high equilibrium pressures an original technique for precise p-v-T measurements in pressure range up to 2000 atm at temperatures from 195 to 673 K has been applied.

P-C-T diagrams for the first hydrogenation-dehydrogenation cycle have been measured by volumetric method. As expected, a considerable hysteresis, that is a difference between absorption and desorption equilibrium pressures was noted. In the case of  $LaNi_5$  the hysteresis factor expressed as a ratio  $p_{abs}/p_{des}$  was 4.75 at 308 K in the first cycle and reduced to the value of 1.32 (mainly due to the absorption pressure decrease) in the second and following cycles. Partial substitution of lanthanum by mischmetal ( $La_{0.7}Mm_{0.3}Ni_5$ ) led to an increase of  $p_{abs}/p_{des}$  parameter up to 6.0 for the first cycle and 2.4 for the activated alloy. This general trend is valid at further increase of cerium concentration in the intermetallic. The  $CeNi_5$ - $H_2$  system demonstrated much more pronounced hysteresis with h-factor of 17.1 (and even 27.6 in the case of as-cast alloy) during the first cycle and 3.4 in the activated state.

Such a noticeable difference in behavior of as-cast and annealed alloys was probably caused by particularities of their starting microstructure. As it was shown by profile analysis of X-ray diffraction spectra, annealed alloys were characterized by smaller coherently diffracting domains (crystallites) and higher defect concentration of the crystal lattice. As a result, the process of the new microstructure formation during the first hydrogenation proceeded easier and the absorption pressure decreased. At that, a complete reproducibility of the isotherms was achieved for the samples with various particle size distribution. This evidences a determinative role during the activation of the variation of the

\* Fax +7-095-9328846 E-mail yana@highp.chem.msu.ru

crystallite size and strain level in the crystal lattice but not the decrepitation itself.

In order to define the thermodynamic parameters of the first hydrogenation and dehydrogenation in the CeNi<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> system dependence of the plateau pressures (or fugacities which are more appropriate to high pressure data) on the reaction temperature has been measured. It fits the van't Hoff equation that allows calculation of the enthalpy and entropy changes for the direct (hydride formation) and reverse (hydride decomposition) phase transitions:  $\Delta H^{\text{abs}} = -14.6$  kJ/mol H<sub>2</sub>,  $\Delta S^{\text{abs}} = -111$  J/K mol H<sub>2</sub>,  $\Delta H^{\text{des}} = -25.7$  kJ/mol H<sub>2</sub>,  $\Delta S^{\text{des}} = -121$  J/K mol H<sub>2</sub>.

Investigation of the first absorption-desorption cycle in the La<sub>0.7</sub>Mm<sub>0.3</sub>Ni<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> system has been carried out by means of Tian-Calvet differential heat-conduction microcalorimetry. The differential molar enthalpies calculated at 308 K were  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{abs}} = -25.8 \pm 1.0$  kJ/mol H<sub>2</sub> и  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{des}} = 28.6 \pm 1.1$  kJ/mol H<sub>2</sub>, correspondingly. At the following absorption-desorption cycles absorption plateau pressure decreased and modulo of the molar enthalpy of hydrogenation regularly increased. At the same time, the parameters of dehydrogenation remained practically unchanged. After complete activation the  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{abs}}$  and  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{des}}$  took on the coincident values:  $27.3 \pm 1.5$  kJ/mol H<sub>2</sub> and  $27.9 \pm 0.8$  kJ/mol H<sub>2</sub>.

Summarizing the result obtained in this work it may be concluded that the activation in the RT<sub>5</sub>-H<sub>2</sub> systems cannot be considered as a process determinate only by kinetic factors. The state of the systems during the first absorption-desorption cycles is characterized by reproducible thermodynamic parameters and thus is a quasi equilibrium state but different as compared with the completely activated systems.

The work was supported by RFBR, grant №03-03-32992.

## References

- 1) J.-M. Joubert, M. Latroche., R. Gerny., A. Percheron-Guegan, K. Yvon., J. Alloys Comp., 330-332 (2002) 208-214
- 2) K.N.Semenenko, N.A.Yakovleva, V.V.Burnasheva. Zh. Obshch. Khim. 64 (1994) 529-533
- 3) J.-M. Joubert, M. Latroche., R. Gerny., R. C. Bowman Jr., A. Percheron-Guegan, K. Yvon., J. Alloys Comp., 293-295 (1999) 124-129
- 4) S. Luo, J. D. Clewley, T. B. Flanagan, R. C. Bowman Jr., L. A. Wade, J. Alloys Comp., 267 (1998) 171-178
- 5) A. Y. Esayed, D. O. Northwood, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997) 77-82
- 6) M. P. Pitt, E. MacA. Gray, B. A. Hunter, J. Alloys Comp., 330-332 (2002) 241-245

## ОСОБЕННОСТИ ПЕРВЫХ ЦИКЛОВ ГИДРИРОВАНИЯ-ДЕГИДРИРОВАНИЯ В СИСТЕМАХ $RT_5-H_2$

**Яковлева Н.А.<sup>†1</sup>, Цихоцкая А.А.<sup>1</sup>, Клямкин С.Н.<sup>1</sup>, Тарасов Б.П.<sup>2</sup>**

<sup>(1)</sup>119992, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

<sup>(2)</sup>ИПХФ, 142432, г.Черноголовка, Московская обл., Институтский проспект, д. 18

Исследование фазовых равновесий и динамики их достижения в металлгидридных системах в ходе первых циклов абсорбции-десорбции водорода - активации - имеет принципиальное значение как для понимания механизма образования гидридов ИМС, так и для практического использования металлгидридных систем. Проблема состоит в том, что первичная абсорбция водорода протекает в более жестких условиях и с гораздо меньшей скоростью, чем последующие, что существенно усложняет дальнейшие технологические и конструкторские разработки. Кроме того, именно в процессе активации под воздействием водорода формируется микроструктура и фазовый состав интерметаллической матрицы, определяющие её поведение в последующих циклах. Основная особенность первого цикла абсорбции-десорбции состоит в том, что при взаимодействии водорода с исходным интерметаллическим соединением происходит его самопроизвольное измельчение (гидридное диспергирование) [1,2]. Параметры реакции в первом цикле во многом обусловлены возникновением напряжений в твердой фазе и изменением дефектности кристаллической решетки. Поэтому варьирование условий активации может привести к резкому изменению как кинетики, так и термодинамики взаимодействия в металлгидридных системах.

Для систем ИМС- $H_2$  между первыми и последующими циклами наблюдается значительное изменение равновесного давления, концентрационных пределов фазовых областей и величины гистерезиса [3-5]. Время достижения равновесия при насыщении ИМС водородом существенно сокращается при увеличении номера цикла. В первом цикле абсорбция начинается со значительного индукционного периода, и установление равновесия в системе ИМС-водород требует длительной выдержки. Последующие циклы абсорбции

сопровождаются быстрым поглощением водорода практически без индукционного эффекта. Имеющиеся в литературе немногочисленные данные посвящены исследованию зависимости равновесного давления первого и последующих циклов от содержания водорода в твердой фазе, исследованию состояния поверхности интерметаллидов, как правило, на примере системы  $LaNi_5-H_2$  [6].

В качестве объектов исследования настоящей работы были выбраны интерметаллические соединения на основе редкоземельных элементов Ce и La, кристаллизующиеся в структурном типе  $CaCu_5$ :  $LaNi_5$ ,  $CeNi_5$ ,  $La_{0.7}Mm_{0.3}Ni_5$ .

Для изучения процессов в системе с высоким равновесным давлением была использована разработанная авторами уникальная методика прецизионных P-V-T измерений в области давлений водорода до 2000 атм и температур от 195 до 673К.

Методом волюметрических измерений были построены P-C-T диаграммы для первого цикла абсорбции-десорбции в исследованных системах. Давление абсорбции существенно превышало давление десорбции, что обуславливает значительный гистерезис. В случае  $LaNi_5$  величина гистерезиса, выраженная как отношение  $p_{абс}/p_{дес}$ , в первом цикле равна 4,75 при 308 К и уменьшается при дальнейшем циклировании до значения 1.32, в основном, за счет снижения давления абсорбции. Частичное замещение La на Mm приводит к увеличению  $p_{абс}/p_{дес}$  до 6.0 для первого цикла и 2.4 для активированного  $La_{0.7}Mm_{0.3}Ni_5$ . Эта тенденция сохраняется при дальнейшем увеличении содержания церия и для системы  $CeNi_5-H_2$  гистерезис достигает величины 17.1 (и даже 27.6 в случае литого образца) в первом цикле с уменьшением до 3.4 в активированном состоянии.

<sup>†</sup> Факс +7-095-9328846 E-mail yana@highp.chem.msu.ru

Столь существенное различие в поведении литых и отожженных образцов может быть обусловлено особенностями их исходной микроструктуры. Как показал профильный анализ рентгеновских дифракционных спектров, для отожженных сплавов характерен меньший размер областей когерентного рассеяния и более высокая концентрация микронапряжений. В результате облегчается процесс формирования новой микроструктуры при первом гидрировании и снижается давление абсорбции. При этом для образцов разного фракционного состава была достигнута полная воспроизводимость изотерм, что свидетельствует об определяющей роли в процессе активации именно изменения размеров кристаллитов и уровня микронапряжений в решетке, а не диспергирования образца, как такового.

Для определения термодинамических параметров первого цикла гидрирования в системе  $\text{CeNi}_5\text{-H}_2$  была построена зависимость давлений на плато в зависимости от температуры реакции. Эта зависимость хорошо описывается уравнением Вант-Гоффа, что позволяет рассчитать изменение энтальпии и энтропии прямой (абсорбция водорода) и обратной (десорбция) реакций:  $\Delta H^{\text{abs}} = -14.6$  кДж/моль  $\text{H}_2$ ,  $\Delta S^{\text{abs}} = -111$  Дж/К моль  $\text{H}_2$ ,  $\Delta H^{\text{des}} = -25.7$  кДж/моль  $\text{H}_2$ ,  $\Delta S^{\text{des}} = -121$  Дж/К моль  $\text{H}_2$ .

Исследование первого цикла абсорбции-десорбции водорода  $\text{La}_{0.7}\text{Mm}_{0.3}\text{Ni}_5$  было проведено методом дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии Тиана-Кальве. Впервые получены значения дифференциальных мольных энтальпий гидрирования-дегидрирования при температурах 308 К, равные соответственно  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{abs}} = -25,8 \pm 1,0$  кДж/моль  $\text{H}_2$  и  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{des}} = 28,6 \pm 1,1$  кДж/моль  $\text{H}_2$ . При проведении дальнейших циклов абсорбции-десорбции в

соответствии с изменением давления на плато происходит увеличение (по абсолютной величине) дифференциальной мольной энтальпии гидрирования. При этом значение соответствующего параметра реакции дегидрирования остается практически постоянным. По завершении активации  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{abs}}$  и  $\Delta_{\text{diff}}H^{\text{des}}$  принимают совпадающие в пределах ошибки значения  $-27.3 \pm 1.5$  кДж/моль  $\text{H}_2$  и  $27.9 \pm 0.8$  кДж/моль  $\text{H}_2$ , соответственно.

Обобщая полученные в настоящей работе результаты, можно сделать вывод о том, что активация в системах  $\text{RT}_5\text{-H}_2$  не должна рассматриваться как процесс, определяемый исключительно кинетическими факторами. Состояние систем в ходе первых циклов абсорбции и десорбции водорода характеризуется воспроизводимыми термодинамическими параметрами и может быть определено как квази-равновесное, но отличное от равновесного для полностью активированных систем.

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

#### Литература

- 1) J.-M. Joubert, M. Latroche., R. Gerny., A. Percheron-Guegan, K. Yvon., J. Alloys Comp., 330-332 (2002) 208-214
- 2) К. Н. Семенов, Н. А. Яковлева, В. В. Бурнашева, Журн. общ. химии 64 (1994) 529-533
- 3) J.-M. Joubert, M. Latroche., R. Gerny., R. C. Bowman Jr., A. Percheron-Guegan, K. Yvon., J. Alloys Comp., 293-295 (1999) 124-129
- 4) S. Luo, J. D. Clewley, T. B. Flanagan, R. C. Bowman Jr., L. A. Wade, J. Alloys Comp., 267 (1998) 171-178
- 5) A. Y. Esayed, D. O. Northwood, Int. J. Hydrogen Energy, 22 (1997) 77-82
- 6) M. P. Pitt, E. MacA. Gray, B. A. Hunter, J. Alloys Comp., 330-332 (2002) 241-245.