

УДК 662.769.21; 544-971; 54-19

## АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННОЙ СХЕМЫ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

**В. В. Соловей,**

д-р техн. наук

[solovey@ipmach.kharkov.ua](mailto:solovey@ipmach.kharkov.ua)

ORCID: 0000-0002-5444-8922

**А. Н. Авраменко,**

канд. техн. наук

[an0100@a.ukr.net](mailto:an0100@a.ukr.net)

ORCID: 0000-0003-1993-6311

**К. Р. Умеренкова,**

канд. техн. наук

ORCID: 0000-0002-3654-4814

Институт проблем  
машиностроения  
им. А. Н. Подгорного  
НАН Украины,  
61046, Украина, г. Харьков,  
ул. Пожарского, 2/10

*Применение гидридов интерметаллических соединений (ИМС) для реализации рабочих процессов термосорбционных компрессоров, тепловых насосов, систем хранения, очистки и программируемой подачи водорода обусловлено рядом уникальных свойств этих сорбентов водорода. К ним, прежде всего, относится то, что насыщение ИМС с большой сорбционной емкостью происходит при сравнительно «мягких» термодинамических условиях, а также избирательность сорбционных процессов и наличие эффекта термодесорбционного активирования атомов и молекул изотопов водорода. Работа посвящена описанию фазовых равновесий в гидридах ИМС. Предложенный подход к проблеме расчета фазовых равновесий в металлогидридах состоит в определении свойств решетчатого газа атомов H и равновесной с ним молекулярной фазы H<sub>2</sub> в рамках единого метода – модифицированной теории возмущений. Термодинамическое описание водородной подсистемы в области неупорядоченных α-, β-фаз выполнено на базе модели неидеального (взаимодействующего) решетчатого газа атомов водорода. При этом учтены как прямое взаимодействие между атомами водорода, так и косвенные «деформационные» вклады в потенциальную энергию вследствие расширения решетки при растворении водорода. Моделирование фазовых переходов в системах ИМС–водород на базе модифицированной схемы теории возмущений дает правильное описание основных особенностей фазовых диаграмм в широком диапазоне давлений водорода. Из условия равенства химических потенциалов H-подсистемы гидрида и H<sub>2</sub>-фазы (в расчете на атом H) получены уравнения, связывающие давление газообразной фазы H<sub>2</sub> с параметрами гидрида c и T (фазовые диаграммы). В предложенной вычислительной процедуре не используются подгоночные параметры или эмпирические корреляции, и она опирается на атомные характеристики водородной подсистемы и металлической матрицы, имеющие однозначный физический смысл. В качестве объекта исследования выбран гидрид интерметаллида LaNi<sub>5</sub>. Особый интерес представляет положение критической точки β→α-перехода в системе LaNi<sub>5</sub>–водород, для которой отсутствуют экспериментально полученные значения параметров. В работе приведены расчетные значения критических параметров β→α-перехода T<sub>c</sub>=445 K, p<sub>c</sub>=87 атм. Определенные расчетным путем данные о термодинамических параметрах α→β-перехода (энтальпия, энтропия и давление на плато изотерм) позволяют описать растворимость водорода в LaNi<sub>5</sub> при давлениях до 500 атм и хорошо согласуются с имеющимися в литературе экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** водород, металлогидриды, интерметаллические соединения, фазовые диаграммы, решетчатый газ.

### Введение

Математическое моделирование фазовых равновесий в системах «водород–металлогидриды» позволяет ограничить или исключить дорогостоящие и длительные экспериментальные исследования. Однако до недавнего времени методы расчета теплофизических свойств гидридов металлов и гидридов ИМС являлись в основном эмпирическими, что затрудняло проектирование и создание элементов металлогидридных систем, поскольку в таком случае невозможно прогнозировать их характеристики.

В статье [1], посвященной применению термодинамической теории возмущений для описания фазовых равновесий в гидридах металлов и ИМС, показано следующее. Модель неидеального решетчатого газа атомов водорода на базе метода теории возмущений позволяет воспроизводить основные особенности фазовых диаграмм систем ИМС–водород. Расчеты проведены в области неупорядо-

ченных  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз на примере системы Pd–H<sub>2</sub>. Полученные результаты для PCT-зависимостей (давление–состав–температура) этой системы согласуются с экспериментальными данными.

В настоящей работе предложенным методом определены сорбционные характеристики ИМС LaNi<sub>5</sub> с гексагональной структурой. Впервые построены диаграммы состояния системы LaNi<sub>5</sub>–H<sub>2</sub> как в двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ), так и при сверхкритических параметрах.

### Химический потенциал решеточного газа в гидридах ИМС

Предложенный подход к проблеме расчета фазовых равновесий в металлгидридах состоит в определении свойств решеточного газа атомов H и равновесной с ним молекулярной фазы H<sub>2</sub> в рамках единого метода – модифицированной теории возмущений (МТВ) [2, 3]. Термодинамическое описание водородной подсистемы в области неупорядоченных фаз проведено на базе модели неидеального решеточного газа атомов водорода. При этом учтены как прямое взаимодействие между атомами водорода, так и косвенные «деформационные» вклады в потенциальную энергию вследствие расширения решетки при растворении водорода.

Отметим важное обстоятельство: исходная кристаллическая структура ИМС в большинстве случаев не отличается от структуры металлической матрицы в гидридных фазах систем ИМС–водород в области неупорядоченных фаз.

В этом случае химический потенциал  $\mu_H$  водородного компонента гидридов ИМС для базисного случая растворов внедрения с единственным типом эквивалентных междоузлий, при ограничении членами второго порядка теории возмущений, имеет вид [1]

$$\beta\mu_H^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1\theta}{T(1+\alpha c_s\theta)} + \frac{W_2\theta^2}{T^2(1+\alpha c_s\theta)^2}, \quad (1)$$

где  $\beta=1/kT$ ;  $\mu_H^+ = \mu_H - \mu_H^{st}$ ;  $\mu_H^{st}(T)$  – химический потенциал в стандартном состоянии [1];  $\theta=C/C_s$  – относительная концентрация водорода;  $C=n_{\text{ИМС}}\cdot c$  – концентрация водорода в виде отношения H/ИМС, т.е. на формульную единицу ИМС;  $n_{\text{ИМС}}$  – число атомов в формульной единице;  $c$  – концентрация водорода в единицах H/Me, т.е. на один атом матрицы;  $\alpha=c^{-1}(\Delta V(c)/V)$  – коэффициент дилатации решетки ИМС при растворении водорода. Величины  $C_s$  [H/ИМС] – сорбционная емкость ИМС или максимальное число позиций внедрения H-атомов в исследуемой фазовой области;  $c_s$  [H/Me] – максимальная концентрация  $c$ , связаны соотношением  $C_s=n_{\text{ИМС}}\cdot c_s$ .

Постоянные  $W_1$  и  $W_2$ , обеспечивающие связь между макроскопическими свойствами растворов внедрения ИМС–водород и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и металлической матрицы ИМС

$$W_1 = 2I_1n_M(\sigma_1^3/v_0)E_1c_s, \quad W_2 = (3I_2/4I_1^2)W_1^2, \quad (2)$$

где  $I_1=-5,585$ ,  $I_2=1,262$  – параметры МТВ для H-газа [1];  $n_M$  – число атомов матрицы в элементарной ячейке;  $v_0$  – объем ячейки при  $C=0$ ;  $E_1$  [K] и  $\sigma_1$  [м] – параметры потенциала (H–H)-взаимодействия  $u_H(r)=kE_1\varphi(r/\sigma_1)$ .

### Границы областей $\alpha$ - и $\beta$ -фаз системы LaNi<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>

Для системы LaNi<sub>5</sub>–H<sub>2</sub> в области  $\alpha$ – $\beta$ -равновесий максимальное количество абсорбированного водорода соответствует стехиометрическому составу LaNi<sub>5</sub>H<sub>2,5</sub>, т.е. значение  $C_s=6,7$  ( $c_s=1,2$ ). При параметрах (в Å)  $a_0=5,015$ ,  $c_0=3,987$  [4] элементарной ячейки LaNi<sub>5</sub>, содержащей  $n_M=n_{\text{ИМС}}=6$  атомов, ее объем  $v_0=86,84\cdot 10^{-30}$  м<sup>3</sup>. При параметрах матрицы гидрида  $a_x=5,426$ ,  $c_x=4,269$  и значениях концентрации  $c_x=c_s=1$  получим для коэффициента дилатации решетки LaNi<sub>5</sub> значение  $\alpha\approx 2,9\cdot 10^{-30}$  [м<sup>3</sup>] $\cdot n_M/v_0=0,20$  [5].

Для комбинации  $E_1\sigma_1^3$  в (2), отвечающей за энергию (H–H) притяжения водорода в LaNi<sub>5</sub>H<sub>x</sub>, как и в случае гексагональной решетки PdH<sub>x</sub> [1], примем  $E_1\sigma_1^3=0,45(E_1\sigma_1^3)_{\text{Pd}}$ , где  $(E_1\sigma_1^3)_0$  соответствует взаимодействию свободных H-атомов. Это дает значения постоянных величин  $W_1=-2,52\cdot 10^3$  K,  $W_2=1,93\cdot 10^5$  K<sup>2</sup>.

Из выражения (1) получены значения температуры и концентрации водорода в критической точке  $\alpha$ – $\beta$ -равновесий [6]  $T_c=-0,216\cdot W_1/(1+\alpha c_s)=445$  K,  $C_c=\theta_c\cdot C_s=2,75$  H/LaNi<sub>5</sub> ( $\theta_c=0,46/(1+0,54\alpha c_s)=0,41$ ). Дав-

ление в критической точке  $p_{H_2}^{(c)}$  определено ниже. Экспериментальные сведения о положении критической точки  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий в системе  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  до настоящего времени отсутствуют.

Ветви  $C_i(T)=C_s \cdot \theta_i(T)$  кривой распада гомогенных фаз системы  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  на неупорядоченные фазы  $i=\alpha, \beta$  определяются условиями равновесия

$$\begin{cases} p_H(\theta_\alpha, T) = p_H(\theta_\beta, T); \\ \mu_H^+(\theta_\alpha, T) = \mu_H^+(\theta_\beta, T), \end{cases} \quad (3)$$

где  $p_H$  – давление решеточного H-газа.

Границы двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ) определены из следствия условий (3) – правила равных площадей (ограниченных кривой  $\mu_H^+(\tilde{\theta})$  и прямой  $\mu_H^{+(PL)}$ ), которое при температуре  $T < T_c$  выполняется в плоскости  $(\mu_H^+ - \tilde{\theta})$  [1]

$$p_H^{(\beta)} - p_H^{(\alpha)} = \text{const} \int_{\tilde{\theta}_\alpha}^{\tilde{\theta}_\beta} [\mu_H^{+(PL)} - \mu_H^+(\tilde{\theta})] d\tilde{\theta} = 0. \quad (4)$$

Здесь переменная  $\tilde{\theta} = \theta / (1 + \alpha c_s \theta)$ ; зависимости  $A^{(PL)} = A^{(\alpha)}(T) = A^{(\beta)}(T)$ , где  $A^{(i)}(T) \equiv A(\theta_i, T)$  – значения функций  $A = p_H, \mu_H^+$  на границах фаз  $i=\alpha, \beta$ , т.е. на «плато» давления и «плато» химического потенциала решеточного H-газа. Определив из (4) координаты  $\tilde{\theta}_i(T)$ , можно получить ветви кривой распада (СТ)  $\theta_i(T)$ , т.е. значения  $\theta_i = \tilde{\theta}_i / (1 - \alpha c_s \tilde{\theta}_i)$ , удовлетворяющие уравнениям (3).

#### Равновесное давление водорода в двухфазной области ( $\alpha+\beta$ )

Температурная зависимость  $p_{H_2}^{(PL)}(T)$  – давления разложения гидридной  $\beta$ -фазы, т.е. давления водорода на «плато» изотерм  $p_{H_2}(C)$  в гетерогенной фазовой области ( $\alpha+\beta$ ), может быть представлена традиционным уравнением Вант-Гоффа

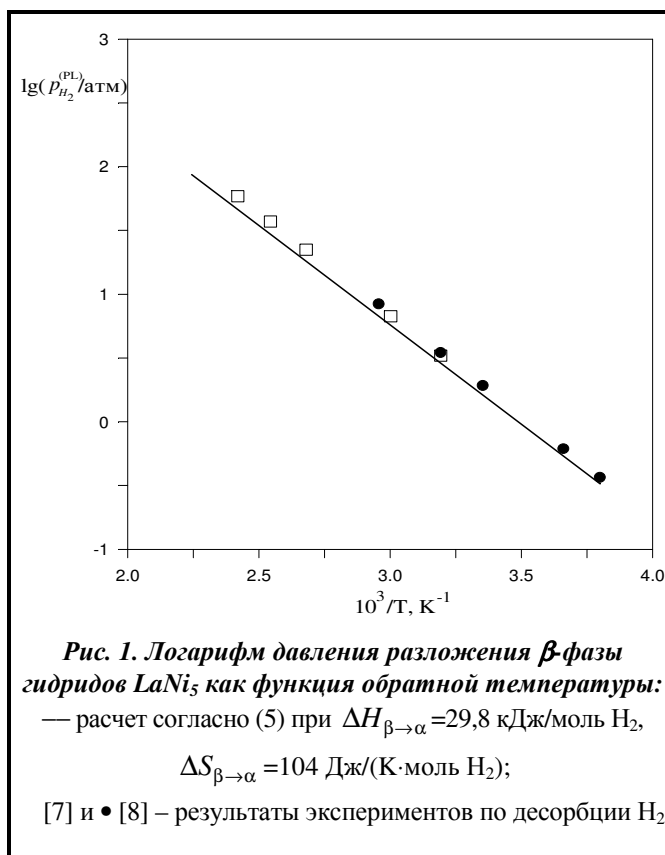
$$\ln p_{H_2}^{(PL)}(T) = -\frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}, \quad (5)$$

где параметры  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}, \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ , т.е. энтальпия и энтропия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода, в схеме МТВ имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} &\cong H_{H_2}^0 + 2RT\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \\ \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} &\cong S_{H_2}^0 - 2R\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь  $H_{H_2}^0, S_{H_2}^0$  – энтальпия и энтропия  $\text{H}_2$  в стандартном состоянии идеального газа, величина  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T) = \beta(h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha)$  соответствует относительной разности удельной энтальпии  $h_H$  решеточного H-газа  $h_H^{(i)}(T) \equiv h_H^{st}(T) + h_H^+(\theta_i, T)$  на границах гомогенных фаз  $\theta_\alpha(T)$  и  $\theta_\beta(T)$ .

Для рабочего диапазона  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий гидрида, как и ранее [2], определим параметры (6) в критической точке  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода. Исходя из выражений для энтальпии неидеального решеточного H-газа [6] и для критической концентрации  $\theta_c = 0,46 / (1 + 0,54\alpha c_s)$ , для системы  $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$  ( $\theta_c = 0,41$ ) получим



$$-\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = \left. \frac{\partial(\beta h_H^+)}{\partial \theta} \right|_{\substack{T=T_c \\ \theta=\theta_c}} = \frac{1}{\theta_c(1-\theta_c)} + \frac{1}{\theta_c^2} \left[ \ln(1-\theta_c) - \frac{0,63}{1+\alpha c_s} \right],$$

откуда  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = 2,3$ . Для параметров  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода в интервале температур от 263 К до  $T_c = 445$  К согласно (6) при  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} = 2,3$  имеем значения  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} = 29,8$  кДж/моль  $H_2$ ,  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} = 104,0$  Дж/(К·моль  $H_2$ ).

Зависимость давления разложения  $\beta$ -фазы гидридов  $LaNi_5$  от обратной температуры, полученная из выражения (5), сравнивается на рис. 1 с данными экспериментов по десорбции водорода [7] и [8], проведенных в ограниченных рабочих диапазонах температур.

Из уравнения (5) при  $T=T_c$  для системы  $LaNi_5-H_2$  можно получить значение давления в критической точке  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий:  $p_{H_2}^{(c)} = 87$  атм. Экспериментальные данные об этом параметре отсутствуют.

### Водородосорбционные свойства $LaNi_5$ в одно- и двухфазной областях при давлениях до 500 атм

Фазовые диаграммы, связывающие давление  $p_{H_2}$  молекулярного водорода с параметрами  $c$ ,  $T$  гидрида, могут быть получены из условия равенства химических потенциалов решеточного  $H$ -газа  $\mu_H(c, T)$  и газообразной фазы  $H_2$   $\mu_{H_2}(p_{H_2}, T)$ , в расчете на атом  $H$

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}(p_{H_2}, T) = \mu_H(c, T). \quad (7)$$

Если при заданных  $c$ ,  $T$  происходит разложение  $\beta$ -фазы гидрида ИМС на  $\alpha$ -твердый раствор и  $H_2$ , на РСТ-диаграммах в двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ) появляются «плато», т.е. отрезки постоянного давления  $p_{H_2}^{(PL)}(T)$ , положение которых можно определить из равенства

$$\frac{c_\beta - c_\alpha}{2} \beta \mu_{H_2}^{(PL)} = \beta (h_{MH}^{(\beta)} - h_{MH}^{(\alpha)}) - (s_{MH}^{(\beta)} - s_{MH}^{(\alpha)}), \quad (8)$$

где  $\mu_{H_2}^{(PL)} \equiv \mu_{H_2}(p_{H_2}^{(PL)}, T)$  – химический потенциал  $H_2$  на «плато»;  $\beta h_{MH}^{(x)} \equiv H_{MH}(c_x, T)/RT$ ,  $s_{MH}^{(x)} \equiv S_{MH}(c_x, T)/R$  – удельные энтальпия и энтропия гидрида на границах фаз  $c_i(T) = c_s \theta_i(T)$ . После преобразований равенств (7) и (8) для зависимостей  $p_{H_2}(\theta, T)$ , пересекающих одно- и двухфазные области гидридов ИМС, получим

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(PL)}(T)], \quad (9)$$

где  $p_{H_2}^{(PL)}(T)$  – давление разложения  $\beta$ -фазы;  $\mu_H^{+(PL)}(T)$  – высота «плато» на концентрационных зависимостях изотерм  $\mu_H^+(\theta)$ , определяемая условиями фазового перехода газ–жидкость в водородном компоненте гидрида, т.е. в решеточном  $H$ -газе.

Выражение (9) при  $\theta < \theta_\alpha$  и  $\theta > \theta_\beta$  описывает нисходящие и восходящие ветви изотерм  $p_{H_2}(C)$  соответственно, а при  $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$  дает значение  $p_{H_2}^{(PL)}(T)$  согласно уравнению Вант-Гоффа (5).

Для РСТ-зависимостей выше критической точки  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий, с учетом поправки в  $\mu_{H_2}(p_{H_2}, T)$  за счет второго вириального коэффициента  $H_2$  можно получить

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) + 0,18 \frac{p_{H_2}(\theta, T)}{T} = Q + \frac{\Delta \Phi_{H_2}^0(T)}{R} + 2\beta[\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(c)}], \quad (10)$$

где  $\Delta \Phi_{H_2}^0(T) = \Phi_{H_2}^0(T) - \Phi_{H_2}^0(T_-)$ ; величины  $Q = \ln p_{H_2}^{(c)} + 0,18 p_{H_2}^{(c)}/T_c$ ,  $\Phi_{H_2}^0(T) = -G_{H_2}^0(T)/T$ ;  $G_{H_2}^0$  – энергия Гиббса в состоянии идеального газа; давление водорода  $p_{H_2}$  задано в атм, температура  $T$  – в К.

Фазовая диаграмма системы  $LaNi_5-H_2$  в виде набора изотерм растворимости водорода при температурах ниже  $T_c$  рассчитана согласно выражению (9), а в закритической однофазной области  $T \geq T_c$  – согласно выражению (10).

Полученные результаты приведены на рис. 2 в сравнении с результатами экспериментов по десорбции водорода [7, 8]. Там же показаны расчетные зависимости при повышенных температурах и давлениях до порядка 500 атм, когда в вириальном разложении химического потенциала газообразных фаз водорода допустимо ограничиться членом со вторым вириальным коэффициентом  $B_{H_2}$ . Экспериментальные данные о растворимости водорода в  $LaNi_5$  в этой области состояний отсутствуют. При критической температуре  $\mu_H^{+(c)} = \mu_H^{+(PL)}(T_c)$ ,  $\Delta\Phi_{H_2}^0 = 0$ , и оба выражения (9) и (10) описывают критическую изотерму  $p_{H_2}(\theta, T_c)$   $LaNi_5$  445 К (172,6 °С) с точкой перегиба  $C_c = 2,75$  H/ $LaNi_5$ ;  $p_{H_2}(\theta_c, T_c) \equiv p_{H_2}^{(c)} = p_{H_2}^{(PL)}(T_c) = 87$  атм.

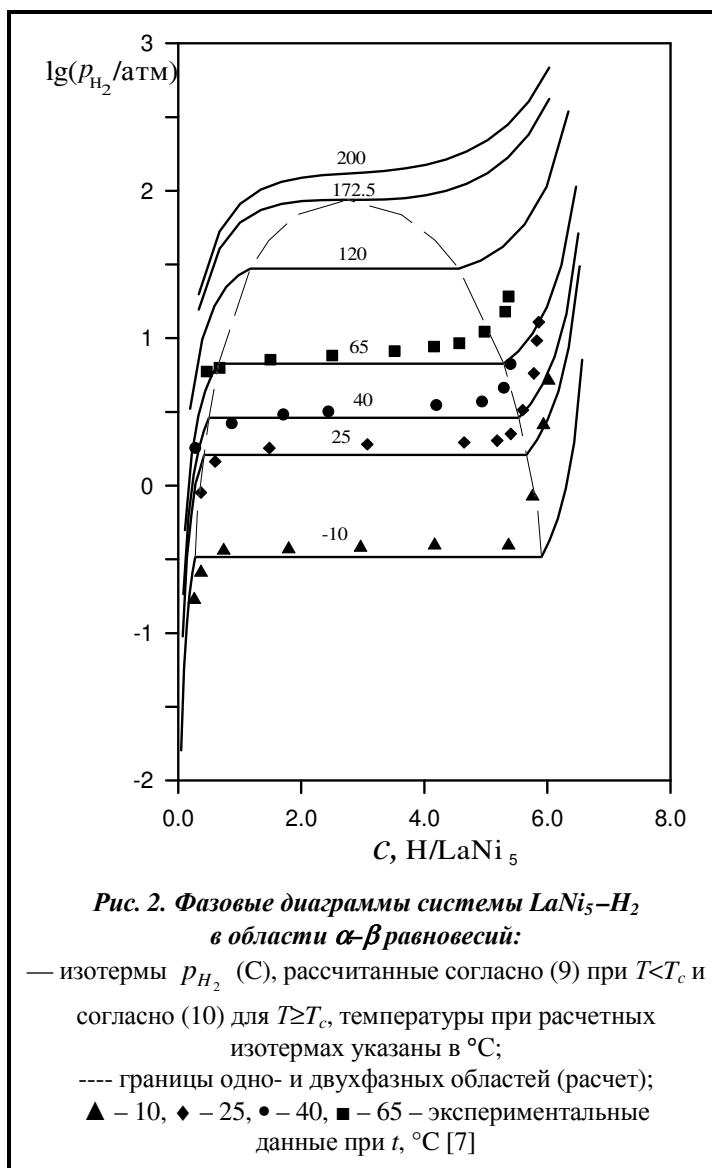
Приведенные на рис. 1, 2 результаты позволяют заключить, что модель неидеального решеточного газа для водородной подсистемы гидридов ИМС обеспечивает корректное описание основных особенностей РСТ-диаграмм системы  $LaNi_5-H_2$  в области неупорядоченных фаз в широком диапазоне давлений. Отличие расчетных значений от экспериментальных не превышает 7 % при определении величины давления в зависимости от температуры в двухфазной области и 12 % – при вычислении значений энергии фазового перехода.

## Заключение

Применение теории возмущений для определения термодинамических свойств неидеального решеточного газа атомов водорода позволяет моделировать фазовые равновесия в гидридах ИМС в области неупорядоченных фаз. Рассчитанные энтальпия и энтропия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода в системе  $LaNi_5-H_2$  и давление на плато изотерм растворимости хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Кроме того, получены данные о водородсорбционных свойствах  $LaNi_5$  при повышенных температурах и давлениях. Экспериментальные данные в этой области состояний отсутствуют. Предсказано положение критической точки  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода и поведение изотерм растворимости водорода в закритической области при давлениях до порядка 500 атм.

## Литература

1. Marinin V. S., Umerenkova K. R., Shmalko Yu. F., Lobko M. P., Lototsky M. V. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides. *Functional materials*. 2002. Vol. 9. No. 3. P. 395–401.
2. Marinin V. S., Shmalko Yu. F., Umerenkova K. R. Description of phase equilibria in intermetallic compounds within the perturbation theory. *Hydrogen Materials Sci. and Chemistry Carbon Nanomaterials*. 2006. P. 187–192. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0\\_23](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-5514-0_23)
3. Маринин В. С. Теплофизика альтернативных энергоносителей. Харьков: Форт, 1999. 212 с.
4. Яртысь В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Н. Структурная химия гидридов интерметаллических соединений. *Усп. химии*. 1983. Т. 52. № 4. С. 529–562.
5. Водород в металлах: в 2-х т. (под ред. Г. Алефельда и И. Фёлькия). Мир, 1981. Т. 1. 475 с., т. 2. 430 с.



6. Shmalko Yu. F., Marinin V. S., Umerenkova K. R. Phase equilibriums in "hydrogen – metallic hydride" systems. Kharkov: KNU–IMBP, 2007.
7. Van Mal H. H. Stability of ternary hydrides and some applications. *Philips Research Reports Suppl.* 1976. No. 1. P. 1–88.
8. Biris A., Bucur R. V., Ghete P., Indrea E., Lupu, D. The solubility of deuterium in  $\text{LaNi}_5$ . *J. Less Common Metals.* 1976. Vol. 49. P. 477–482. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90059-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90059-X)

Поступила в редакцію 09.04.2019

### Аналіз термодинамічних характеристик металогідридних систем для зберігання водню з використанням модифікованої схеми теорії збурень

**В. В. Соловей, А. М. Авраменко, К. Р. Умеренкова**

Інститут проблем машинобудування ім. А.М. Підгорного НАН України,  
61046, Україна, м. Харків, вул. Пожарського, 2/10

*Застосування гідридів інтерметалічних сполук (ІМС) для реалізації робочих процесів термосорбційних компресорів, теплових насосів, систем зберігання, очищення і програмованої подачі водню обумовлено низкою унікальних властивостей цих сорбентів водню. Це, перш за все, те, що насичення воднем ІМС з великою сорбційною ємністю відбувається за порівняно «м'яких» термодинамічних умов, а також вибірковість сорбційних процесів і наявність ефекту термодесорбційного активування атомів і молекул ізотопів водню. Робота присвячена опису фазових рівноваг в гідридах ІМС. Запропонований підхід до проблеми розрахунку фазових рівноваг в металогідридах полягає у визначенні властивостей решіткового газу атомів водню і рівноважної з ним молекулярної фази в рамках єдиного методу - модифікованої теорії збурень. Термодинамічний опис водневої підсистеми в області неупорядкованих  $\alpha$ -,  $\beta$ -фаз виконано на базі моделі неідеального (взаємодіючого) решіткового газу атомів водню. Водночас враховано як пряму взаємодію між атомами водню, так і непрямі «деформаційні» вклади в потенціальну енергію внаслідок розширення решітки під час розчинення водню. Моделювання фазових переходів в системах ІМС-водень на базі модифікованої схеми теорії збурень дає правильний опис основних особливостей фазових діаграм в широкому діапазоні тисків водню. За умови рівності хімічних потенціалів H-підсистеми гідриду та  $\text{H}_2$ -фази (в розрахунку на атом H) отримані рівняння, що зв'язують тиск газоподібної фази  $\text{H}_2$  з параметрами гідриду  $c$  і  $T$  (фазові діаграми). В запропонованій обчислювальній процедурі не використовуються підгінні параметри або емпіричні кореляції, і вона спирається на атомні характеристики водневої підсистеми та металевої матриці, що мають однозначне фізичне значення. Як об'єкт дослідження обрано гідрид інтерметаліду  $\text{LaNi}_5$ . Особливий інтерес викликає розташування критичної точки  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу в системі  $\text{LaNi}_5$  – водень, для якої відсутні значення параметрів, отриманих експериментально. В роботі наведені розрахункові значення критичних параметрів  $\beta \rightarrow \alpha$ -переходу  $T_c=445$  К,  $p_c=87$  атм. Визначені розрахунковим шляхом дані про термодинамічні параметри  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходу (ентальпія, ентропія і тиск на плато ізотерм) дають можливість окреслити межі розчинності водню в  $\text{LaNi}_5$  за тисків до 500 атм та добре узгоджуються з наявними в літературі експериментальними даними.*

**Ключові слова:** водень, металогідриди, інтерметалеві сполуки, фазові діаграми, решітковий газ.