

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЁТКИ

PACS numbers: 61.72.sd, 64.70.kd, 64.75.Bc, 88.30.rd

Термическое поэтапное дегидрирование аланата кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$. Фазовый состав системы в процессе дегидрирования

С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, З. А. Матысина*, Д. А. Зарицкий*,
Е. А. Каменецкая

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03142 Киев, Украина
*Днепропетровский национальный университет,
ул. Научная, 13,
49050 Днепропетровск, Украина*

Разработана статистическая теория термического поэтапного распада аланата кальция с выделением водорода. Рассчитаны свободные энергии всех составляющих фаз химических реакций в зависимости от температуры, концентрации атомов водорода, их активности и значений энергетических параметров системы. Получены условия термодинамического равновесия всех фаз, определяющие температурную зависимость концентрации водорода. С использованием литературных экспериментальных данных оценены численные значения энергетических констант. Построены графики температурной зависимости растворимости водорода в фазах, на которых проявляются изломы или изгибы в точках фазовых переходов. Получен график температурной зависимости выделения водорода в системе с ростом температуры. Проведено сравнение численных значений свободных энергий фаз в точках фазовых превращений, подтверждающее экспериментально проявляющийся фазовый состав системы, т.е. возможность реализации каждой фазы в определённых температурных и концентрационных по водороду интервалах.

Розроблено статистичну теорію термічного поетапного розпаду аланату кальцію з виділенням водню. Розраховано вільні енергії усіх складових фаз хімічних реакцій залежно від температури, концентрації атомів водню, їх активності і значень енергетичних параметрів системи. Одержано умови термодинамічної рівноваги всіх фаз, що визначають температурну залежність концентрації водню. З використанням літературних експериментальних даних оцінено чисельні значення енергетичних констант. Побудовано графіки температурної залежності розчинності водню у фазах, на яких проявляються злами або вигини в точках фазових переходів.

Одержано графік температурної залежності виділення водню в системі із зростанням температури. Проведено порівняння чисельних значень вільних енергій фаз в точках фазових перетворень, що підтверджує експериментально виявлений фазовий склад системи, тобто можливість реалізації кожної фази у певних температурних і концентраційних за воднем інтервалах.

The statistical theory of thermal stage-by-stage decomposition of calcium alanate with the release of hydrogen is developed. The calculation of free energies of all constituent phases of chemical reactions is performed on the basis of molecular-kinetic theory. Their dependences on temperature, hydrogen-atoms' concentration and activity, values of energy parameters of the system are determined. The conditions of thermodynamic equilibrium of all phases determining the temperature dependence of hydrogen concentration are found. The numerical values of energy constants are evaluated, using the literature experimental data. The plots of temperature dependence of hydrogen solubility in the studied phases are constructed with the curve breaks and bends at the points of transitions between phases. The plot of temperature dependence of hydrogen extraction from the system with the temperature rise is obtained. The comparison of numerical values of free energies of phases in the points of phase transformations is performed that confirms the experimentally revealed phase composition of the system, i.e. the possibility of each phase realization in the certain temperature and hydrogen-concentration ranges.

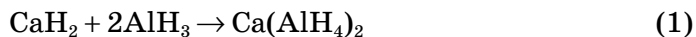
Ключевые слова: статистическая теория, фазовые переходы, Ca–Al–H, термический распад, выделение водорода.

(Получено 2 октября 2013 г.; окончат. вариант — 14 января 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

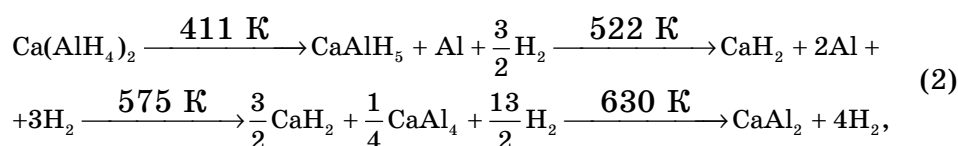
Поиски материалов в качестве водородного топлива в последние годы привели к открытию ряда новых соединений с высоким реверсивным содержанием водорода. Такими, например, является аланат кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ и продукт его распада CaAlH_5 .

Получить аланат кальция можно механохимически: измельчением гидридов кальция и алюминия и дальнейшим их прессованием [1–7]



либо же в результате химических реакций с использованием соединений, содержащих хлор или натрий. В этом случае образуются допированные материалы.

При термообработке с повышением температуры аланат кальция подвергается распаду в несколько этапов при разных температурах [8–19]:

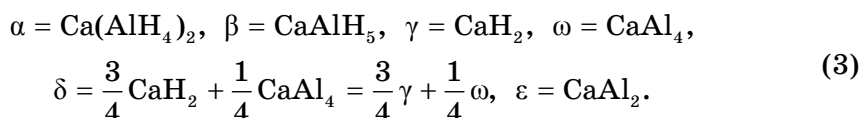


и в результате на выходе имеем водород по разным источникам от 7,7% вес. до 7,9% вес. Приведенные химические реакции могут быть использованы в целях хранения и затем извлечения водорода [20–25]. Образование фазы с кристаллами CaAl_4 обнаружено не во всех литературных источниках, отмечается появление этой фазы, например, в работе [8].

Экспериментальные исследования термических фазовых превращений аланата кальция с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC или ДСК), температурной гравиметрии (TG или ТГ) дифференциального термического анализа (DTA или ДТА), термически программированной десорбции (TPD или ТПД) и др. обнаружили появление на графиках этих процессов экзо-, эндопики, изгибы или изломы в точках фазовых превращений [1, 25–32].

На рисунке 1 приведены некоторые графики экспериментальных исследований процесса распада аланата кальция. Такие графики позволяют установить температуру фазовых превращений, а также температурный интервал реализации каждой фазы.

Фазы химических реакций (2) обозначим символами



В обозначениях (3) не учтено наличие чистого алюминия с нулевой или ничтожно малой концентрацией водорода и наличие свободного водорода, концентрация которого в фазах нас будет интересовать. Предполагается, что сплавы CaAl_4 и CaAl_2 обладают слабой растворимостью водорода (до 2,5% вес. H согласно экспериментальным данным). Основными носителями водорода являются молекулярные кристаллы α и β . В них формируются полиэдральные водородные комплексы с атомами алюминия в их центре: тетраэдрические AlH_4 в α -фазе и октаэдрические AlH_6 в β -фазе. Структура и свойства фаз α и β экспериментально изучались в работах [33–41].

Из рисунка 1 видно, что фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ проявляется наличием экзопика (рис. 1, а–з), а превращения $\beta \rightarrow \gamma$, $\gamma \rightarrow \delta$, $\delta \rightarrow \varepsilon$ — эндопиков. При фазовых переходах $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ с появлением изгибов на кривых (б–з) рис. 1 имеют место большие перепады концентрации водорода, а для других фазовых переходов эти перепады малы. Кроме того, не во всех экспериментах выявлено наличие δ -фазы

в силу слабой стабильности сплава CaAl_4 , что уже отмечалось выше.

Представляет интерес разработка статистической теории химических реакций (2), расчет растворимости водорода в фазах, определение количественного выхода водорода из фаз с повышением температуры, а также оценка фазового состава системы в разных температурных интервалах.

Для решения поставленных, задач рассчитывались свободные энергии фаз, определялись условия их равновесного состояния, оценивалась растворимость водорода в фазах.

2. ТЕОРИЯ

2.1. Свободные энергии фаз. Уравнения термодинамического равновесия

Рассчитаем свободную энергию фаз, исследуя функцию состояния системы и ее изменения в процессе наводороживания.

Функция состояния системы может быть записана в виде

$$Z = \sum_n \exp(-E_n/kT), \quad (4)$$

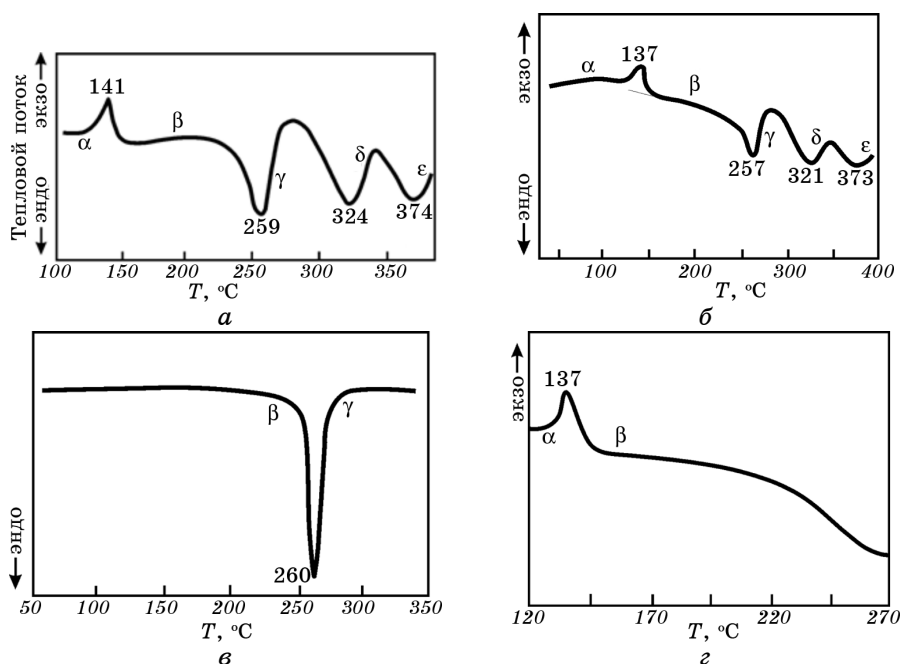


Рис. 1. Экспериментальные графики DSC (а, б, в, з), TG (д, е, ж) и TPD (з) фаз α , β , γ , δ , ϵ , полученные в режиме нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ (а, б, з, д, е, ж) и $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ (в, з) [26–28, 30, 32].

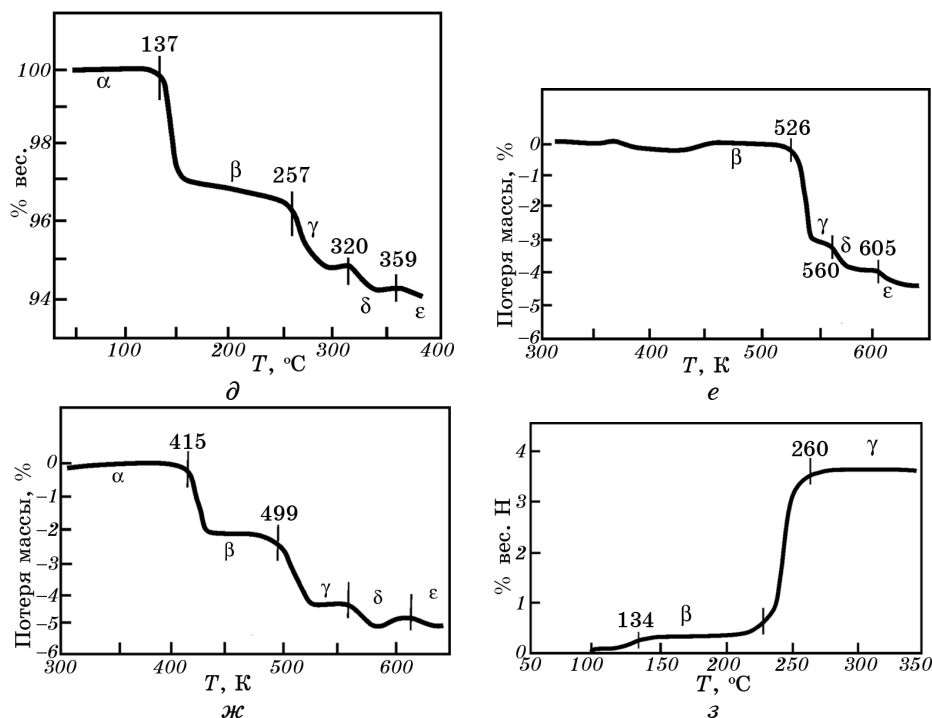


Рис. 1. (продолжение).

где E_n — энергия системы в n -ом состоянии, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Суммирование в (4) проводится по всем конфигурациям атомов системы. Некоторые конфигурации атомов являются энергетически равноценными, их количество определяется термодинамической вероятностью W . С учетом этого обстоятельства в (4) вместо величины $\exp(-E_n/kT)$ можно написать $W_n \exp(-E_n/kT)$, где W_n — число состояний с энергией E_n . В этом случае суммирование по n будет проводиться по всем конфигурациям атомов, которым соответствуют равные энергии E_n .

Появление каждого атома водорода в сплаве изменяет энергию системы на величину химического потенциала μ . С появлением в сплаве N_H атомов водорода функция состояния будет равна

$$Z = \sum_n W_n \exp\left(\frac{-E_n + N_H \mu}{kT}\right) = \lambda N_H \sum_n W_n \exp(-E_n/kT), \quad (5)$$

где $\lambda = \exp(\mu/kT)$ — абсолютная активность атомов водорода, определяющая множитель, на который увеличивается функция состояния при появлении в сплаве одного атома водорода. Известно, что

для атомарного водорода величина λ пропорциональна $P^{1/2}$, для молекулярного водорода — давлению P .

Равновесному состоянию системы соответствует максимальное слагаемое функции состояния Z , которое по величине превосходит сумму всех остальных слагаемых. Обозначим его Z_{\max} . Это слагаемое определяет свободную энергию системы по формуле

$$F = -kT \ln Z_{\max} = E_n - kT \ln W_n - kTN_H \ln \lambda. \quad (6)$$

Обозначим свободную энергию каждой фазы индексом i соответствующим разным фазам ($\alpha, \beta, \gamma, \omega, \delta, \varepsilon$) и будем проводить расчет свободной энергии каждой фазы по формуле [42–44].

Свободную энергию каждой фазы рассчитываем по формуле [42–44]

$$F_i = E_i - kT \ln W_i - kTN_H \ln \lambda_i, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \omega, \delta, \varepsilon. \quad (7)$$

где E_i — внутренняя конфигурационная энергия, определяемая суммой энергий взаимодействия атомов, W_i — термодинамическая вероятность, равная числу состояний фазы с отличающимися энергиями.

Свободную энергию рассчитываем методом средних энергий с использованием упрощающих приближений: учитываем взаимодействие атомов для ближайших атомных пар, пренебрегаем корреляцией в замещении позиций кристаллической решетки атомами, принимаем структуры фаз геометрически идеальными. Кроме того, поскольку нас интересует содержание водорода в фазах, при расчете внутренней энергии E_i будем учитывать взаимодействие атомных пар с атомами водорода, энергии же взаимодействия пар атомов металлов будем вносить в постоянное слагаемое энергии E_{0i} .

Аланат кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ или $\text{Ca}(\text{AlD}_4)_2$. Кристалл стехиометрического состава обладает орторомбической структурой типа $\text{Ca}(\text{BF}_4)_2$ (рис. 2) [29, 33, 39, 40], содержит в элементарной ячейке 24 атома металлов, из которых 8 атомов кальция и 16 алюминия. Атомы алюминия располагаются в центре тетраэдров, в вершинах которых находятся атомы водорода. Атомы кальция размещаются в центре несколько деформированной квадратной антипризмы, к вершинам которой примыкают водородные тетраэдры.

Параметры кристаллической решетки аланата кальция, а также межатомные расстояния в парах Ca–H, Al–H (или Ca–D, Al–D) в работах [25, 26, 33, 35, 37–39] были найдены такими (в Å)

$$\begin{aligned} a &= 13,37, 13,4084, 13,486, 13,4491, \quad r_{\text{CD}} = 2,1999 - 2,3401, \\ b &= 9,28, 9,5622, 9,532, 9,5334, \quad r_{\text{AD}} = 1,3986 - 1,6395, \\ c &= 8,91, 8,9470, 9,053, 9,0203. \end{aligned} \quad (8)$$

Согласно структуре рисунка 2 каждый атом кальция окружен во-

семью атомами водорода, атом алюминия — четырьмя атомами водорода и атом водорода в тетраэдре — тремя атомами водорода. При этом некоторые позиции атомов водорода могут быть вакантными.

Расчет чисел атомных пар дает выражения

$$N_{\text{CH}} = 8Nc, N_{\text{AH}} = 8Nc, N_{\text{HH}} = 24Nc^2, \quad (9)$$

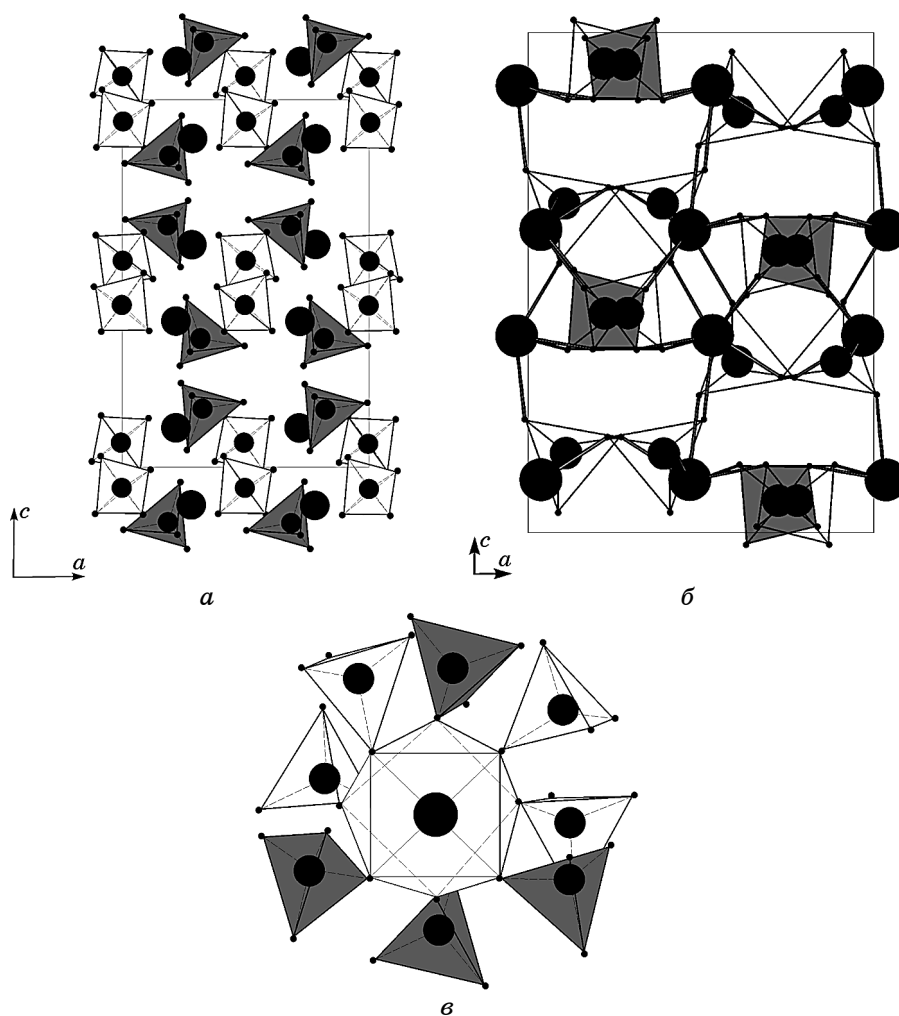


Рис. 2. Структура кристалла аланата кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ в разных ракурсах (*a*, *б*) и квадратная антипризма с атомами Са в ее центре (*в*) [29, 33, 39, 40]. К вершинам антипризмы примыкают тетраэдры AlH_4 с атомами алюминия в их центре и атомами водорода в вершинах тетраэдров. Темные и светлые тетраэдры отличаются различным расстоянием пар Al–H. Параллелограммом выделена элементарная ячейка кристалла.

где N — число атомов кальция, $2N$ — число атомов алюминия, $8N$ — число позиций атомов водорода, на которых размещаются N_{H} атомов водорода, N_{CH} , N_{AH} , N_{HH} — числа ближайших атомных пар Ca–H, Al–H, H–H.

Внутренняя конфигурационная энергия E_{α} будет равна

$$E_{\alpha} = E_{0\alpha} + N_{\text{CH}}u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + N_{\text{AH}}u_{\text{AH}}^{(\alpha)} + N_{\text{HH}}u_{\text{HH}}^{(\alpha)} = 8N[u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + u_{\text{AH}}^{(\alpha)}c + 3u_{\text{HH}}^{(\alpha)}c^2], \quad (10)$$

где $u_{\text{CH}}^{(\alpha)}$, $u_{\text{AH}}^{(\alpha)}$, $u_{\text{HH}}^{(\alpha)}$ — энергии взаимодействия указанных пар атомов и

$$c = N_{\text{H}}/(8N) \quad (11)$$

— концентрация атомов водорода по отношению к количеству их позиций.

Термодинамическая вероятность W_{α} распределения атомов водорода по их позициям по правилам комбинаторики определяется формулой

$$W_{\alpha} = \frac{(8N)!}{N_{\text{H}}!(8N - N_{\text{H}})!}, \quad (12)$$

откуда, используя формулу Стирлинга $\ln X! = X(\ln X - 1)$, справедливую для больших чисел X , находим натуральный логарифм термодинамической вероятности

$$\ln W_{\alpha} = -8N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (13)$$

Теперь по формуле (4) с учетом (7), (8) и (10) находим свободную энергию α -фазы

$$F_{\alpha} = E_{0\alpha} + 8N[(u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + u_{\text{AH}}^{(\alpha)})c + 3u_{\text{HH}}^{(\alpha)}c^2] + 8kTN[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] - 8kTNc \ln \lambda_{\alpha}. \quad (14)$$

Полученное выражение определяет зависимость свободной энергии α -фазы от температуры, концентрации атомов водорода, их активности и энергетических параметров.

В состоянии термодинамического равновесия свободная энергия α -фазы должна быть минимальной. Из условия минимума

$$\partial F_{\alpha} / \partial c = 0 \quad (15)$$

находим соотношение, определяющее количественное содержание водорода в α -фазе, в виде

$$\ln(c / [(1 - c)\lambda_{\alpha}]) = -(u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + u_{\text{AH}}^{(\alpha)} + 6u_{\text{HH}}^{(\alpha)}c) / (kT) \quad (16)$$

или

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda_\alpha} \exp\left(\frac{u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + u_{\text{AH}}^{(\alpha)} + 6u_{\text{HH}}^{(\alpha)}c}{kT} \right) \right]^{-1}. \quad (17)$$

Кристалл CaAlH_5 (или CaAlD_5). Это промежуточный продукт термического распада аланата кальция. Кристалл обладает моноклинной структурой типа $\alpha\text{-SrAlF}_5$ (рис. 3), состоит из изогнутых слоев (перпендикулярных оси a) атомов кальция (соединенных пунктирными прямыми) и отдельных слоев из цепочек октаэдров AlH_6 , которых имеется два типа с разными расстояниями в паре атомов Al–H (или Al–D) (обозначены на рис. 3 темными и светлыми октаэдрами). Водородные октаэдры с атомами алюминия в их центре располагаются зигзагообразными цепочками вдоль оси b .

В элементарной ячейке кристалла содержится по N атомов кальция и алюминия и $5N$ атомов водорода. При этом один атом водорода является общим для двух соседних октаэдров.

Структура кристалла CaAlH_5 такова, что ее параметры a , b , c и межатомные расстояния ближайших пар Ca–H, Al–H, H–H (или D–D) равны [26, 34–39, 41]

$$a = 8,334, 8,3797, 8,340, 8,391, 9,8000, r_{\text{CD}} = 2,187 - 2,6499,$$

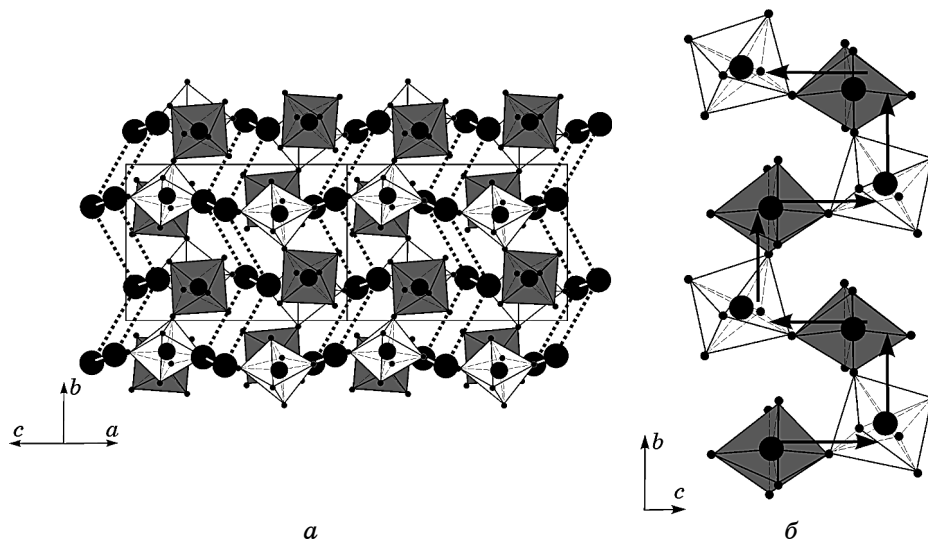


Рис. 3. Структура кристалла CaAlH_5 (а) и зигзагообразная цепочка октаэдров AlH_6 с атомами алюминия в их центре и атомами водорода в вершинах октаэдров (б) [14, 39, 40]. Параллелограммами выделены две элементарные ячейки кристалла. Темные и светлые октаэдры отличаются различным расстоянием пар Al–H в них.

$$\begin{aligned} b &= 6,927, 6,9293, 6,948, 6,902, 6,9081, r_{AD} = 1,7198 - 1,7788, \\ c &= 9,709, 9,8138, 9,714, 9,812, 12,4503. \end{aligned} \quad (18)$$

(последние значения параметров решетки и межатомные расстояния приведены для кристаллов CaAlD_5).

В рассматриваемом кристалле атомы кальция окружены девятью или десятью атомами водорода, атомы алюминия имеют по шесть ближайших атомов водорода и каждый атом водорода в вершине октаэдра имеет четыре ближайших атома водорода.

В этом случае числа ближайших атомных пар равны

$$N_{\text{CH}} = 9Nc, \quad N_{\text{AH}} = 6Nc, \quad N_{\text{HH}} = 20Nc^2. \quad (19)$$

Расчет внутренней конфигурационной энергии дает формулу

$$E_{\beta} = E_{0\beta} + N[3(3u_{\text{CH}}^{(\beta)} + 2u_{\text{AH}}^{(\beta)})c + 20u_{\text{HH}}^{(\beta)}c^2]. \quad (20)$$

Термодинамическая вероятность распределения атомов водорода по их позициям определяется выражением

$$W_{\beta} = \frac{(5N)!}{N_{\text{H}}!(5N - N_{\text{H}})!} \quad (21)$$

откуда получаем ее натуральный логарифм в виде

$$\ln W_{\beta} = -5N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (22)$$

Подставляя соотношения (20), (22) в (7), находим свободную энергию β -фазы

$$\begin{aligned} F_{\beta} &= E_{0\beta} + N[3(3u_{\text{CH}}^{(\beta)} + 2u_{\text{AH}}^{(\beta)})c + 20u_{\text{HH}}^{(\beta)}c^2] + 5kTN[c \ln c + \\ &+ (1 - c) \ln(1 - c)] - 5kTNc \ln \lambda_{\beta}, \end{aligned} \quad (23)$$

минимизируя которую по концентрации водорода, находим уравнение равновесного состояния системы в виде

$$\ln \frac{c}{(1 - c)\lambda_{\beta}} = -\frac{3(3u_{\text{CH}}^{(\beta)} + 2u_{\text{AH}}^{(\beta)}) + 40u_{\text{HH}}^{(\beta)}c}{5kT} \quad (24)$$

или в виде

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda_{\beta}} \exp\left(\frac{3(3u_{\text{CH}}^{(\beta)} + 2u_{\text{AH}}^{(\beta)}) + 40u_{\text{HH}}^{(\beta)}c}{5kT}\right) \right]^{-1}. \quad (25)$$

Гидрид кальция CaH_2 . Этот кристалл обладает орторомбической

структурой $C23$ типа $PbCl_2$ (рис. 4) [45–56], параметры решетки которого (в Å) по разным источникам определены так

$$\begin{aligned} a &= 5,9247, 5,9600, 5,936, 5,761, 5,9251, 5,92852, 6,137, 5,957, 5,948, \\ b &= 3,5833, 3,6007, 3,600, 3,496, 3,607, 3,57774, 3,694, 3,602, 3,607, \\ c &= 6,8022, 6,8164, 6,838, 6,686, 6,7761, 6,78957, 7,098, 6,809, 6,852. \end{aligned} \quad (26)$$

Элементарная ячейка кристалла содержит четыре атома кальция и восемь атомов водорода. Позиции всех атомов и водорода, и кальция, которые на рис. 4 пронумерованы, по отношению к параметрам решетки a , b , c выписаны в таблицах 1 и 2.

Согласно рисунку 4 межатомные расстояния для ближайших атомных пар равны

$$\begin{aligned} r_{H_3H_4} &= r_{H_5H_6} = b/2, \\ r_{C_1H_1} &= r_{C_2H_2} = r_{C_3H_7} = r_{C_4H_8} = 3b/4, \\ r'_{C_1H_2} &= r'_{C_2H_1} = r'_{C_3H_8} = r'_{C_4H_7} = (a^2 + b^2 + c^2/4)^{1/2} / 4. \end{aligned} \quad (27)$$

Экспериментальное измерение этих расстояний дало результаты в Å

$$\begin{aligned} r_{HH} &= 2,6624, \\ r_{CH} &= 2,274, 2,204, 2,2478, \\ r'_{CH} &= 2,544, 2,348, 2,6308. \end{aligned} \quad (28)$$

Обозначим через N и $2N$ числа атомов кальция и позиций атомов водорода,

$$c = N_H / (2N) \quad (29)$$

— концентрация атомов водорода.

Расчет чисел ближайших атомных пар дает выражения

$$N_{HH} = Nc/16, \quad N_{CH} = N'_{CH} = Nc^2/8. \quad (30)$$

Теперь внутренняя конфигурационная энергия γ -фазы будет равна

$$E_\gamma = E_{0\gamma} + \frac{N}{8} [(u_{CH}^{(\gamma)} + u_{CH}^{(\gamma)})c + \frac{1}{2} u_{HH}^{(\gamma)}c^2]. \quad (31)$$

Термодинамическая вероятность определяется формулой

$$W_\gamma = \frac{(2N)!}{N_H!(2N - N_H)!} \quad (32)$$

и натуральный логарифм ее будет равен

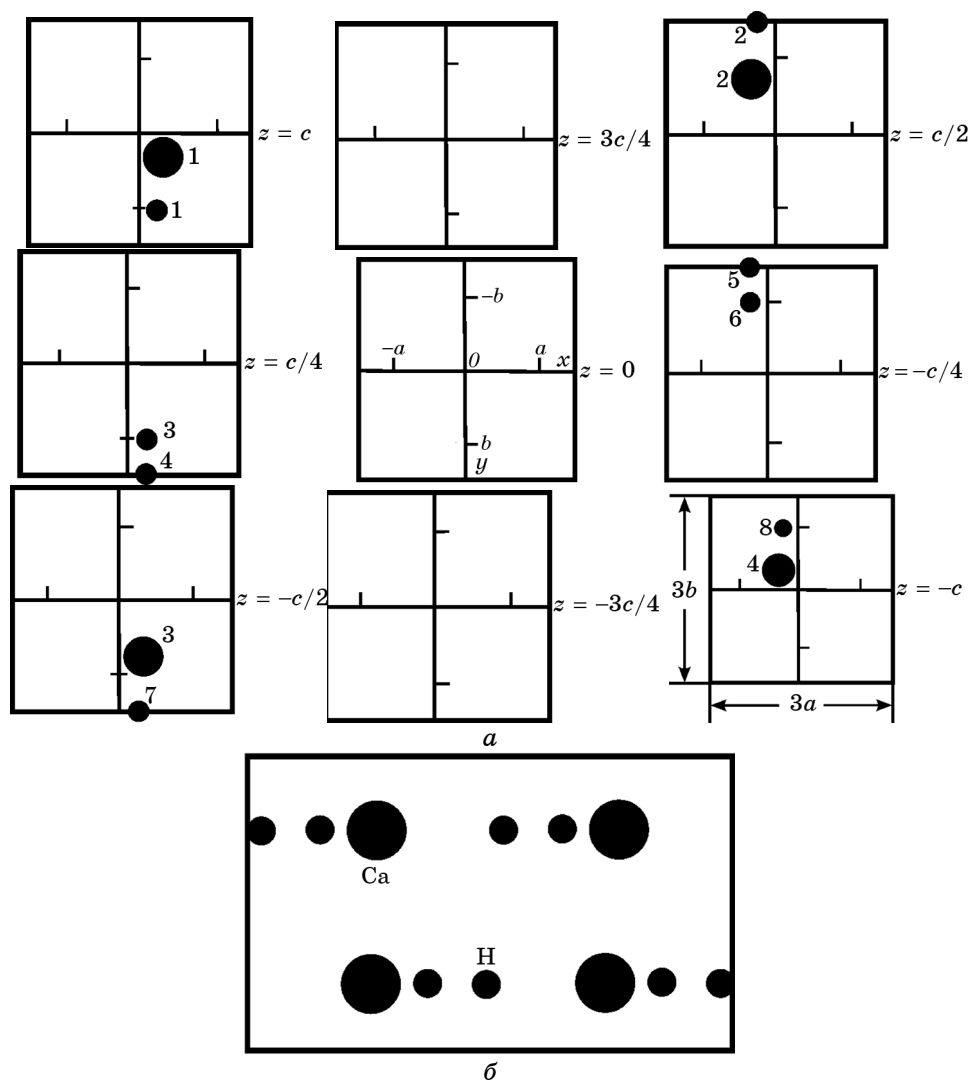


Рис. 4. Элементарная ячейка кристалла CaH_2 структуры $C23$ типа PbCl_2 в проекции на планарные плоскости, перпендикулярные оси c , для разных значений координаты z ; \bullet, \bullet — позиции соответственно атомов кальция и водорода (а); геометрически оптимизированная схема структуры элементарной ячейки кристалла CaH_2 (б).

$$\ln W_\gamma = -2N[c \ln c + (2c) \ln(1 - c)]. \quad (33)$$

С учетом формул (29), (31), (33) находим свободную энергию γ -фазы

ТАБЛИЦА 1. Позиции восьми атомов водорода в элементарной ячейке гидрида кальция CaH_2 по отношению к параметрам решетки a, b, c .

| | x/a | y/b | z/c |
|--------------|-------|-------|-------|
| H_1 | 1/4 | 1 | 1 |
| H_2 | -1/4 | -3/2 | 1/2 |
| H_3 | 1/4 | 1 | 1/4 |
| H_4 | 1/4 | 3/2 | 1/4 |
| H_5 | -1/4 | -3/2 | -1/4 |
| H_6 | -1/4 | -1 | -1/4 |
| H_7 | 1/4 | 3/2 | -1/2 |
| H_8 | -1/4 | -1 | -1 |

ТАБЛИЦА 2. Позиции четырех атомов кальция в элементарной ячейке гидрида кальция CaH_2 по отношению к параметрам решетки a, b, c .

| | x/a | y/b | z/c |
|---------------|-------|-------|-------|
| Ca_1 | 1/4 | 1/4 | 1 |
| Ca_2 | -1/4 | -3/4 | 1/2 |
| Ca_3 | 1/4 | 3/4 | -1/2 |
| Ca_4 | -1/4 | -1/4 | -1 |

$$F_\gamma = E_{0\gamma} + \frac{N}{8} [(u_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u'_{\text{CH}}^{(\gamma)})c + \frac{1}{2} u_{\text{HH}}^{(\gamma)} c^2] + 2kTN [c \ln c + (1-c) \ln(1-c)] - 2kTNc \ln \lambda_\gamma, \quad (34)$$

Уравнение равновесного состояния гидрида кальция CaH_2 находим в виде

$$16 \ln \frac{c}{(1-c)\lambda_\gamma} = - \frac{u_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u'_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u_{\text{HH}}^{(\gamma)} c}{kT} \quad (35)$$

или

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda_\gamma} \exp \left(\frac{u_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u'_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u_{\text{HH}}^{(\gamma)} c}{16kT} \right) \right]^{-1}. \quad (36)$$

Кристалл CaAl_4 . Исследование кальций-алюминиевых сплавов по их водородосодержанию показало, что растворимость водорода в них невелика $\leq 2,5\%$ вес. H, а процессы водородной абсорбции–

десорбции требуют применения определенных температурных режимов и поэтому использование этих сплавов в качестве накопителей водорода не является эффективным.

Формируются сплавы CaAl_4 , CaAl_2 при термическом распаде аланата кальция. При этом сплав CaAl_4 не является стабильным и не во всех экспериментальных работах по исследованию распада аланата кальция он выявлен.

Структура кристалла CaAl_4 тетрагональная $D1_3$ типа BaAl_4 (рис. 5) [57–60]. Ее параметры решетки найдены такими (в Å)

$$\begin{aligned} a &= 4,28, 4,36, 4,35, \\ c &= 11,03, 11,09, 11,07. \end{aligned} \quad (37)$$

Элементарная ячейка кристалла содержит два атома кальция и восемь атомов алюминия. Атомы водорода могут располагаться в центрах некоторых планарных плоскостей, а также на боковых ребрах элементарной ячейки по оси z , как показано на рис. 5. Однако боль-

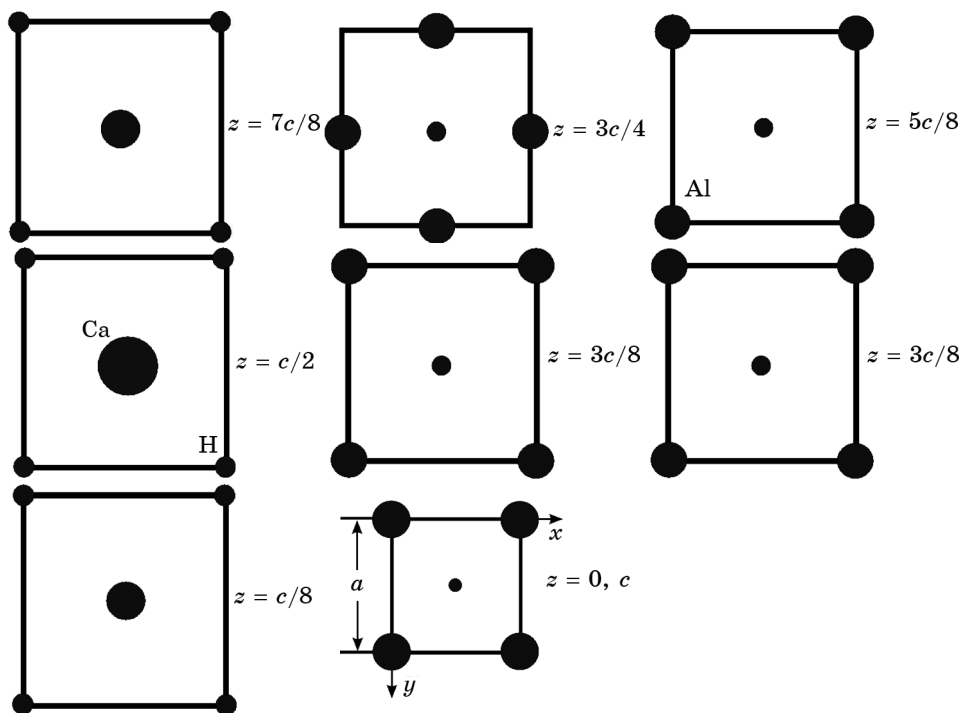


Рис. 5. Тетрагональная структура $D1_3$ типа BaAl_4 кристалла CaAl_4 в проекции на планарные плоскости, перпендикулярные оси z , для разных значений координаты z ; a , c — параметры решетки; \bullet , \bullet , \bullet — позиции атомов кальция, алюминия и водорода соответственно.

шинство этих позиций вакантно в силу малой концентрации водорода.

Числа атомов кальция и алюминия соответственно равны N и $4N$, а числа позиций атомов водорода равно $8N$, при этом концентрация атомов водорода по отношению к числу их позиций равна

$$c = N_{\text{H}}/(8N). \quad (38)$$

Атомы кальция и алюминия окружены четырьмя атомами водорода на расстоянии r_{CH} , r_{AH} и двумя на расстоянии r'_{CH} , r'_{AH} и половина атомов водорода имеют по одному ближайшему водородному атому на расстоянии r_{HH} , где

$$r_{\text{CH}} = r_{\text{AH}} = a/\sqrt{2}, \quad r'_{\text{CH}} = r'_{\text{AH}} = c/8, \quad r_{\text{HH}} = c/8. \quad (39)$$

Расчет чисел ближайших атомных пар дает формулы

$$N_{\text{CH}} = 4Nc, \quad N'_{\text{CH}} = 2Nc, \quad N_{\text{AH}} = 16Nc, \quad N'_{\text{AH}} = 8Nc, \quad N_{\text{HH}} = 2Nc^2. \quad (40)$$

С учетом этих соотношений (40) находим внутреннюю конфигурационную энергию в виде

$$F_{\omega} = E_{0\omega} + 2N\{[2u_{\text{CH}}^{(\omega)} + u'_{\text{CH}}^{(\omega)} + 4(2u_{\text{AH}}^{(\omega)} + u'_{\text{AH}}^{(\omega)})]c + u_{\text{HH}}^{(\omega)}c^2\}. \quad (41)$$

Термодинамическая вероятность кристалла определяется формулой

$$W_{\omega} = \frac{(8N)!}{N_{\text{H}}!(8N - N_{\text{H}})!} \quad (42)$$

и ее натуральный логарифм будет равен

$$\ln W_{\omega} = -8N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (43)$$

По формуле (7) с учетом (41) и (43) находим свободную энергию кристалла CaAl_4

$$F_{\omega} = E_{0\omega} + 2N\{[2u_{\text{CH}}^{(\omega)} + u'_{\text{CH}}^{(\omega)} + 4(2u_{\text{AH}}^{(\omega)} + u'_{\text{AH}}^{(\omega)})]c + u_{\text{HH}}^{(\omega)}c^2\} + 8N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] - 8kTNc \ln \lambda_{\omega}, \quad (44)$$

минимизируя которую по концентрации c , находим уравнение термодинамического равновесия кристалла в виде

$$\ln \frac{c}{(1 - c)\lambda_{\omega}} = - \frac{2u_{\text{CH}}^{(\omega)} + u'_{\text{CH}}^{(\omega)} + 4(2u_{\text{AH}}^{(\omega)} + u'_{\text{AH}}^{(\omega)}) + 2u_{\text{HH}}^{(\omega)}c}{4kT} \quad (45)$$

или в виде

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda_{\omega}} \exp \left(\frac{2u_{\text{CH}}^{(\omega)} + u_{\text{CH}}^{\prime(\omega)} + 4(2u_{\text{AH}}^{(\omega)} + u_{\text{AH}}^{\prime(\omega)} + 2u_{\text{HH}}^{(\omega)c})}{4kT} \right) \right]^{-1}. \quad (46)$$

Кристалл CaAl_2 . Этот кристалл имеет кубическую решетку $C15$ типа MgCu_2 (рис. 6) [60–69], в элементарной ячейке которой содержится восемь атомов кальция, 16 атомов алюминия и 8 тетрапозиций атомов водорода. Параметры решетки по литературным экспериментальным данным были найдены такими (в Å)

$$a = 8,0413, 8,0402, 8,0793, 8,04, 8,02, 8,038, 7,89, \quad (47)$$

а расстояния между ближайшими парами Ca-H , Al-H , H-H атомов в соответствии с рис. 6 равны

$$r_{\text{CH}} = \frac{a\sqrt{2}}{2}, \quad r_{\text{AH}} = \frac{a\sqrt{3}}{8}, \quad r_{\text{HH}} = \frac{a}{2}, \quad (48)$$

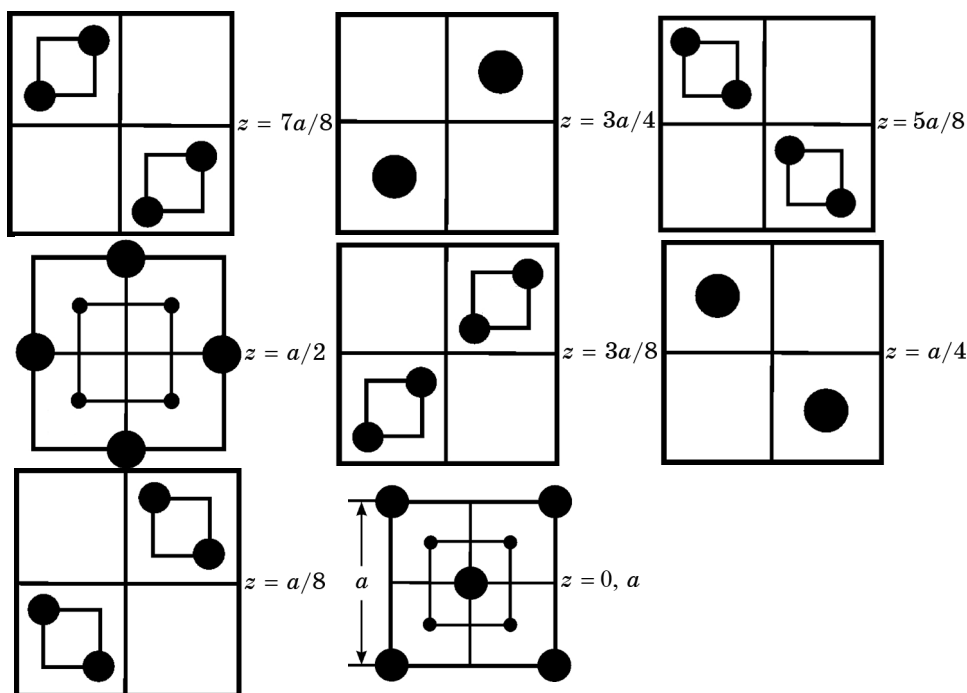


Рис. 6. Элементарная ячейка кристалла CaAl_2 кубической структуры $C15$ типа MgCu_2 в проекции на планарные плоскости, перпендикулярные оси z , для разных значений координаты z ; a — параметр решетки; \bullet , \bullet , \bullet — узлы соответственно атомов кальция и алюминия и тетрамеждоузлия атомов водорода.

при этом каждый атом водорода имеет по два ближайших атома кальция и алюминия и четыре ближайших атома водорода.

Обозначим числа атомов кальция, алюминия и позиций атомов водорода величинами N , $2N$, N , соответственно. Тогда расчет чисел ближайших атомных пар получаем в виде

$$N_{\text{CH}} = 2Nc, \quad N_{\text{AH}} = 2Nc, \quad N_{\text{HH}} = 2Nc^2. \quad (49)$$

Суммируя энергии взаимодействия этих пар, находим внутреннюю конфигурационную энергию

$$E_\varepsilon = E_{0\varepsilon} + 2N[(u_{\text{CH}}^{(\varepsilon)} + u_{\text{AH}}^{(\varepsilon)})c + u_{\text{HH}}^{(\varepsilon)}c^2]. \quad (50)$$

Термодинамическая вероятность кристалла CaAl_2 определяется формулой

$$W_\varepsilon = \frac{N!}{N_{\text{H}}!(N - N_{\text{H}})!}, \quad (51)$$

а ее натуральный логарифм выражением

$$\ln W_\varepsilon = -N[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]. \quad (52)$$

Теперь по формуле (4) находим свободную энергию

$$E_\varepsilon = E_{0\varepsilon} + 2N[(u_{\text{CH}}^{(\varepsilon)} + u_{\text{AH}}^{(\varepsilon)})c + u_{\text{HH}}^{(\varepsilon)}c^2] + kTN[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] - kTNc \ln \lambda_\varepsilon. \quad (53)$$

Уравнение термодинамического равновесия кристалла имеет вид

$$\ln \frac{c}{(1 - c)\lambda_\varepsilon} = -\frac{2(u_{\text{CH}}^{(\varepsilon)} + u_{\text{AH}}^{(\varepsilon)} + 2u_{\text{HH}}^{(\varepsilon)}c)}{kT} \quad (54)$$

или

$$c = \left[1 + \frac{1}{\lambda_\varepsilon} \exp\left(\frac{2(u_{\text{CH}}^{(\varepsilon)} + u_{\text{AH}}^{(\varepsilon)} + 2u_{\text{HH}}^{(\varepsilon)}c)}{kT}\right) \right]^{-1}. \quad (55)$$

2.2. Интерпретация результатов расчетов. Оценка температурной зависимости концентрации извлекаемого водорода в процессе распада аланата кальция. Проверка фазового состава системы при росте температуры

Сравнивая формулы (14), (23), (34), (44), (53) для свободных энергий фаз α , β , γ , ω , ε , убеждаемся, что их можно представить в виде единой

формулы, которая в расчете на один атом металла каждой фазы

$$f_i = F_i/N_i, \quad (56)$$

принимает вид

$$f_i = e_i + U_i c_i + U'_i c_i^2 + n_i k T \Delta - n_i k T c_i \ln \lambda_i, \quad i = \alpha, \beta, \gamma, \omega, \varepsilon, \quad (57)$$

где $e_i = E_{0i}/N_i$,

$$N_i = 3N, 2N, N, 5N, 3N \quad (58)$$

— числа атомов металлов в соответствующих фазах и

$$\begin{aligned} U_\alpha &= (8/3)(u_{\text{CH}}^{(\alpha)} + u_{\text{AH}}^{(\alpha)}), \quad U'_\alpha = 8u_{\text{HH}}^{(\alpha)}, \quad n_\alpha = 8/3, \\ U_\beta &= (3/2)(3u_{\text{CH}}^{(\beta)} + 2u_{\text{AH}}^{(\beta)}), \quad U'_\beta = 10u_{\text{HH}}^{(\beta)}, \quad n_\beta = 5/2, \\ U_\gamma &= (1/8)(u_{\text{CH}}^{(\gamma)} + u_{\text{CH}}^{(\gamma)}), \quad U'_\gamma = (1/16)u_{\text{HH}}^{(\gamma)}, \quad n_\gamma = 2, \\ U_\omega &= (2/5)[2u_{\text{CH}}^{(\omega)} + u_{\text{CH}}^{(\omega)} + 4(2u_{\text{AH}}^{(\omega)} + u_{\text{AH}}^{(\omega)})], \quad U'_\omega = (2/5)u_{\text{HH}}^{(\omega)}, \quad n_\omega = 8/5, \\ U_\varepsilon &= (2/3)(u_{\text{CH}}^{(\varepsilon)} + u_{\text{AH}}^{(\varepsilon)}), \quad U'_\varepsilon = (2/3)u_{\text{HH}}^{(\varepsilon)}, \quad n_\varepsilon = 1/3, \end{aligned} \quad (59)$$

$$\Delta = c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c). \quad (60)$$

Аналогично формулы (17), (25), (36), (46), (55), определяющие равновесное содержание водорода в фазах, записываем единой формулой

$$c_i = \left[1 + \frac{1}{\lambda_i} \exp\left(\frac{U_i + U'_i c}{n_i k T}\right) \right]^{-1}. \quad (61)$$

Формула (57) позволяет выяснить характер температурной и концентрационной зависимости свободных энергий фаз и тем самым выяснить фазовый состав системы в процессе термического распада аланата кальция, а формула (61) дает возможность установить характер температурной зависимости содержания водорода в фазах и оценить количественный выход водорода из всех фаз с ростом температуры.

Для решения этих задач следует оценить энергетические параметры всех фаз с учетом, что в точках фазовых переходов термодинамические функции (свободная энергия) и термодинамические параметры (количество водорода в фазах перехода и температура перехода) одинаковы. Среднюю температуру фазовых превращений определим по местоположению пиков и изгибов на экспериментальных кривых рис. 1, а концентрацию водорода определим из вида химических реакций (2) по количественному содержанию водорода в кристаллах. В результате находим температуры фазовых

превращений в эВ и концентрации водорода в точках переходов

$$\begin{aligned}
 kT_{\alpha\beta} &= 0,0353, \quad c_{\alpha\beta} = 0,625 \text{ при переходе } \alpha \rightarrow \beta, \\
 kT_{\beta\gamma} &= 0,0449, \quad c_{\beta\gamma} = 0,25 \text{ при переходе } \beta \rightarrow \gamma, \\
 kT_{\gamma\delta} &= 0,0495, \quad c_{\gamma\delta} = 6,1875 \text{ при переходе } \gamma \rightarrow \delta, \\
 kT_{\delta\varepsilon} &= 0,0542, \quad c_{\delta\varepsilon} = 0,02 \text{ при переходе } \delta \rightarrow \varepsilon.
 \end{aligned} \tag{62}$$

Теперь по формулам (55) и (58) находим энергии фаз в эВ

$$\begin{aligned}
 U_{\alpha} &= 0,0795, \quad U'_{\alpha} = -0,204, \quad e_{\alpha\beta} = e_{\alpha} - e_{\beta} = 0,0059, \\
 U_{\beta} &= 0,237, \quad U'_{\beta} = -0,451, \quad e_{\beta\gamma} = e_{\beta} - e_{\gamma} = 0,0063, \\
 U_{\gamma} &= 0,283, \quad U'_{\gamma} = -0,736, \quad e_{\gamma\delta} = e_{\gamma} - e_{\delta} = 0,019, \\
 U_{\omega} &= 0,414, \quad U'_{\omega} = -1,589, \\
 U_{\varepsilon} &= 0,112, \quad U'_{\varepsilon} = -2,7.
 \end{aligned} \tag{63}$$

Как видим, суммарные энергетические параметры межатомного взаимодействия в кристаллах возрастают с увеличением температуры их реализации (кроме энергии U_{ε}), что указывает на рост стабильности возникающих новых фаз.

Подставляя найденные энергии (63) в формулы (61) для каждой фазы, найдем температурную зависимость равновесной концентрации водорода в каждой фазе. Удобно эту задачу решать графически. Левую и правую части формулы (61) обозначим символами φ_1 и φ_2 , которые, например, для α -фазы при активности атомов водорода $\lambda_{\alpha} = 1$ равны

$$\varphi_1 = c_{\alpha}, \quad \varphi_2 = \left[1 + \exp\left(\frac{5(U_{\alpha} + U'_{\alpha}c)}{8kT}\right) \right]^{-1}. \tag{64}$$

Далее строим графики $\varphi_1(c)$ и $\varphi_2(c, T)$ (рис. 7). Первый график есть прямая с тангенсом угла наклона 45° , второй строим в нескольких экземплярах для разных температур. Точки пересечения функций φ_1 и φ_2 определяют значение концентрации водорода для каждой температуры. По этим точкам строим график — температурную зависимость равновесной концентрации водорода в фазах.

В качестве примера на рисунке 7 приведены графики функций φ_1 и φ_2 для α - и ω -фаз. Как видим из этого рисунка, в случае ω -фазы функции φ_1 и φ_2 имеют по две точки пересечения. Это обстоятельство приводит к тому, что на графике температурной зависимости равновесной концентрации водорода в фазе $\delta = 3\gamma/4 + \omega/4$, как видим из рис. 8, при разных технологиях эксперимента возможно проявление разных процессов выхода водорода с ростом температуры: либо атомы водорода резко почти полностью выходят из δ -фазы вблизи температуры $T_{\gamma\delta}$ (пунктирная кривая на рис. 8), либо атомы водорода задерживаются в δ -фазе и выхо-

дят из нее при температуре $T_{\delta\epsilon}$ (сплошная кривая на рис. 8).

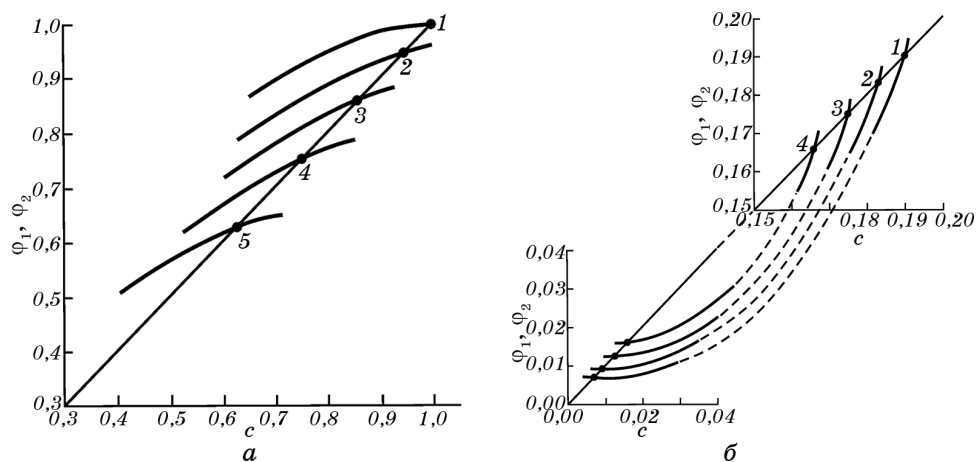


Рис. 7. К расчету графиков температурной зависимости содержания водорода в фазах α и ω (соответственно кривые (а) и (б)) химических реакций (2). Кружочками отмечены точки пересечения прямой $\phi_1 = c$ и кривых $\phi_2(c, T)$, определяющие значения концентраций водорода при температурах, в эВ равных: 1 — 0,010, 2 — 0,015, 3 — 0,020, 4 — 0,025, 5 — 0,0353 (а), 1 — 0,049, 2 — 0,052, 3 — 0,055, 4 — 0,058 (б).

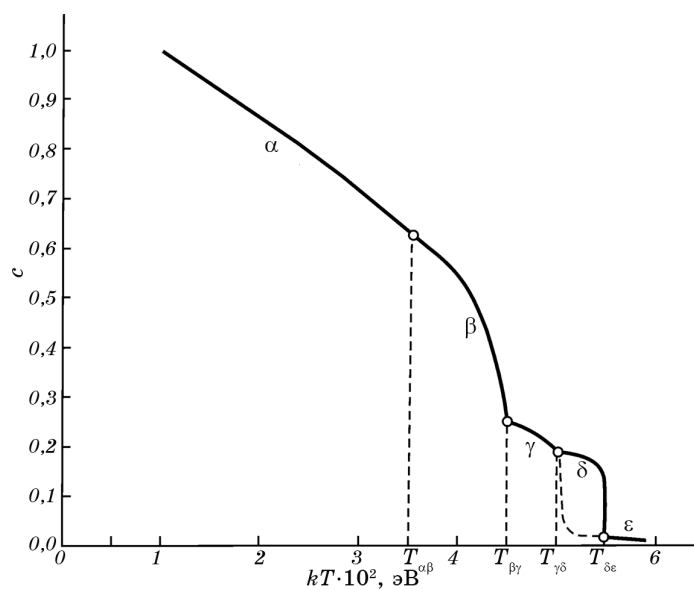


Рис. 8. Расчетный график содержания водорода в фазах α , β , γ , δ , ϵ в процессе роста температуры и реализации фазовых переходов. Кружочками отмечены точки фазовых переходов.

На рисунке 8 представлен график температурной зависимости содержания водорода в фазах. Как видим из этого рисунка, при температурах фазовых переходов на кривых $c(T)$ проявляются изгибы или изломы, которые при постановке эксперимента могут несколько сглаживаться. Однако их проявление может позволить выявить термические фазовые переходы в системе и оценить температуры этих превращений.

На рисунке 9 приведен график зависимости концентрации свободного водорода, извлекаемого из системы с ростом температуры. Так же, как и на кривой рис. 8, при температурах фазовых превращений проявляются изгибы или изломы.

Фазовый состав системы можно оценить, сравнивая численные значения свободных энергий. Реализоваться должна фаза с меньшим значением свободной энергии. В точках же фазовых превращений температуры и концентрации водорода превращающихся фаз, как и их свободные энергии, должны быть одинаковы.

В качестве примера на рис. 10 приведены расчетные графики концентрационной зависимости свободных энергий для пар фаз α - β , β - γ и γ - δ , построенные при температурах соответственно фазовых переходов $T_{\alpha\beta}$, $T_{\beta\gamma}$, $T_{\gamma\delta}$. Согласно рисунку 10 убеждаемся, что α -фаза существует при температуре, меньшей $T_{\alpha\beta}$, β -фаза — при температуре ниже $T_{\beta\gamma}$ и γ -фаза — ниже температуры $T_{\gamma\delta}$. Особенность, про-

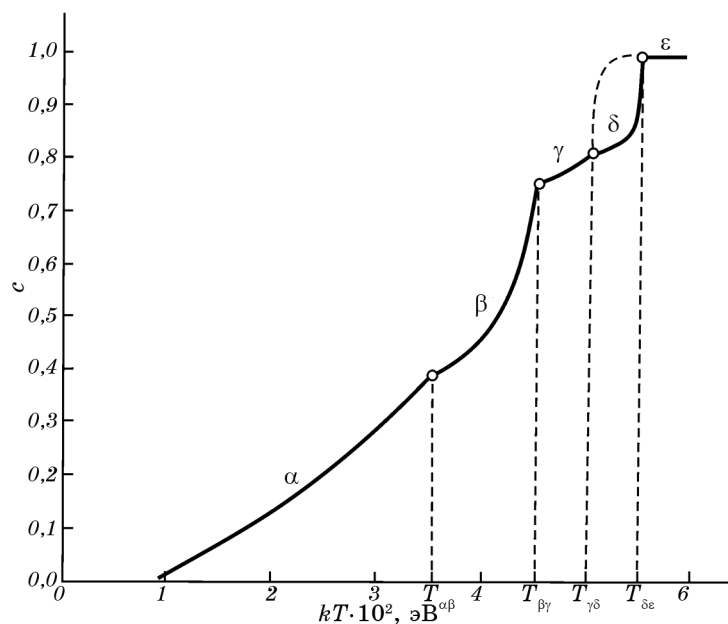


Рис. 9. Расчетный график термической десорбции водорода из фаз α , β , γ , δ , ϵ . Кружочками отмечены точки фазовых переходов.

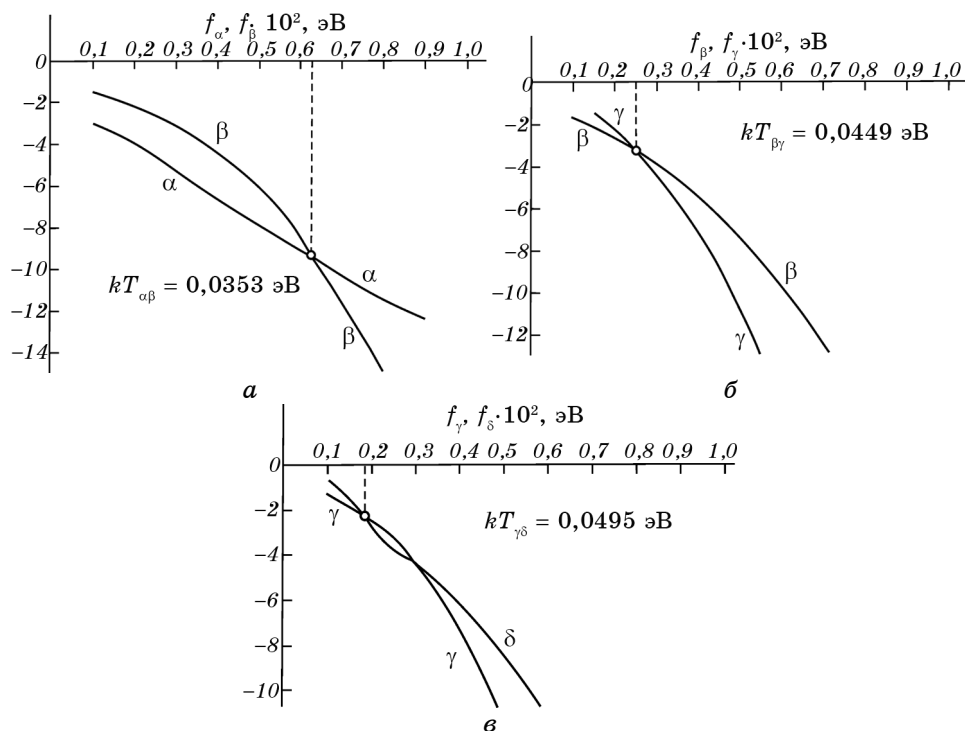


Рис. 10. Сравнение графиков концентрационных зависимостей свободных энергий фаз α - β , β - γ и γ - δ , построенных соответственно для температур фазовых переходов $T_{\alpha\beta}$, $T_{\beta\gamma}$, $T_{\gamma\delta}$. Кружочками отмечены точки фазовых переходов.

являющаяся на последнем графике рис. 10, связана с описанным выше обстоятельством выхода водорода из δ -фазы.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана статистическая теория фазовых превращений в аланате кальция с ростом температуры. Изучен распад системы с образованием новых фаз: гидридов кальций-алюминиевых сплавов. Рассчитаны свободные энергии фаз, установлена их зависимость от температуры, концентрации атомов водорода, их активности и энергетических констант. Рассчитаны уравнения термодинамического равновесия фаз, определяющие концентрацию водорода в каждой фазе. Построен график температурной зависимости содержания водорода в фазах, а также количественный выход водорода из системы в результате термического распада аланата кальция. Приведен пример оценки изменения фазового состояния системы с ростом температуры.

Выполненные расчеты показывают, что экспериментальное опреде-

ление характера температурной зависимости состава фаз по водороду может позволить выявить наличие в системах, подобных аланату кальция, фазовых превращений и оценить температуры фазовых переходов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Мальцева, А. И. Голованова, Т. Н. Дымова, Д. П. Александров, *Журнал неорганической химии*, **46**, № 12: 1965 (2001).
2. M. Fichtner, C. Frommen, and O. Fuhr, *Inorg. Chem.*, **44**, No. 10: 3479 (2005).
3. M. Felderhoff, B. Bogdanovic, and F. Schüth, *Abstracts of H-Workshop on Hydrogen Storage with Novel Nanomaterials (October 23–27, 2005, Bad Honnef)*, p. 32.
4. M. Schwarz, A. Haiduc, H. Stil, P. Paulus, and H. Geerlings, *J. Alloys Compd.*, **404–406**: 762 (2005).
5. N. Morisaku, K. Komiya, L. Yuzhan, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, and S. Orimo, *Adv. Mater. Res.*, **26–28**: 869 (2007).
6. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, and M. Morinaga, *J. Alloys Compd.*, **446–447**: 237 (2007).
7. J. Huot, D. B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, and T. R. Jensen, *Progress in Materials Science*, **58**, No. 1: 30 (2013).
8. M. Mamatha, B. Bogdanovic, A. Pommerin, M. Felderhoff, and F. Schuth, *J. Alloys Compd.*, **407**, No. 1–2: 78 (2006).
9. M. Mamatha, C. Weidenthaler, M. Pommerin, and F. Schuth, *J. Alloys Compd.*, **416**, No. 1–2: 303 (2006).
10. O. M. Løvvik and P. N. Molin, *Proceedings of AIP Conf. on Hydrogen in Matter (June 13–17, 2005) (Uppsala: 2006)*, p. 85.
11. H. Kabbour, Ch. C. Ahn, S.-J. Hwang, R. C. Bowman, and J. Graetz, *J. Alloys Comp.*, **446–447**: 264 (2007).
12. M. Felderhoff, *Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications* (Ed. A. Leon) (Berlin: Springer: 2008), p. 455.
13. C. Wolverton, D. J. Siegel, A. R. Akbarzadeh, and V. Ozoliņš, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**: 064228 (2008).
14. A. Marashdeh and T. J. Frankcombe, *J. Chem. Phys.*, **128**, No. 23: 234505 (2008).
15. A. A. Marashdeh, *A Cluster Density Functional Theory Study of the Interaction of Hydrogen Storage System NaAlH₄ with Transition Metal Catalysts* (Thesis of Dissert. for PhD) (Leiden: Leiden University: 2008).
16. B. Bogdanovic, M. Felderhoff, and G. Streukens, *J. Serb. Chem. Soc.*, **74**, No. 2: 183 (2009).
17. S. Sartori, A. Leon, O. Zabara, J. Muller, M. Fichtner, and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, **476**, No. 1–2: 639 (2009).
18. N. N. Mal'tseva, N. B. Generalova, A. Yu. Masanov, K. Yu. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **57**, No. 13: 1631 (2012).
19. J. Graetz and B. C. Hauback, *MRS Bulletin*, **38**, No. 6: 473 (2013).
20. H. Kabbour, C. C. Ahn, R. C. Bowman, and S.-J. Hwang, *Abstracts of MH-2006 Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamental and Applications (October 1–6, 2006, Lahaina)*, p. 42.
21. X. Ke, C. Chen, and O. M. Løvvik, *Bulletin of American Phys. Society*, **52**, No. 1: Abstract R1.00134 (2007).
22. S. A. Orefuwa, *Effect of Dopants on the Hydrogen Storage Properties of Calci-*

- um Alanate and Infra-Red Study of Some Selected Alanates* (Thesis of Dissert. for PhD) (Dover: 2008).
23. N. Hanada, W. Lohstroh, and M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 1: 131 (2008).
 24. L. George and S. K. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5454 (2010).
 25. T. D. Huan, M. Amsler, M. A. L. Marques, S. Botti, A. Willand, and S. Goedecker, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, No. 13: 135502 (2013).
 26. T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, and S. Orimo, *Materials Transactions*, **50**, No. 1: 182 (2009).
 27. V. Iosub, T. Matsunaga, K. Tange, and M. Ishikiriya, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 2: 906 (2009).
 28. X. Xiao, C. Li, L. Chen, X. Fan, H. Kou, and Q. Wang, *J. Alloys Comp.*, **509**, No. 2: S743 (2011).
 29. I. P. Jain, P. Jain, and A. Jain, *J. Alloys Compd.*, **503**, No. 2: 303 (2010).
 30. C. Li, X. Xiao, L. Chen, K. Jiang, S. Li, and Q. Wang, *J. Alloys Comp.*, **509**, No. 3: 590 (2011).
 31. C. Li, X. Xiao, P. Ge, J. Xue, S. Li, H. Ge, and L. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, No. 1: 936 (2012).
 32. J. Graetz, *ISRN Mater. Sci.*, ID 863025 (2012).
 33. O. M. Løvvik, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 14: 144111-1 (2005).
 34. C. Weidenthaler, T. J. Frankcombe, and M. Feilderhoff, *Inorg. Chem.*, **45**, No. 10: 3849 (2006).
 35. C. Wolverton and V. Ozolinš, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 6: 064228 (2007).
 36. A. Klaveness, P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellveg, and A. Kjekshus, *J. Alloys Comp.*, **433**, Nos. 1–2: 225 (2007).
 37. C. Wolverton, D. J. Siegel, A. R. Akbarzadeh, and V. Ozolinš, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**: 064228 (2008).
 38. B. C. Hauback, *Z. Kristallogr.*, **223**, No. 10: 636 (2008).
 39. T. Sato, M. H. Sorby, K. Ikeda, S. Sato, B. C. Hauback, and S. Orimo, *J. Alloys Comp.*, **487**, Nos. 1–2: 472 (2009).
 40. T. Sato, M. H. Sorby, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, B. C. Hauback, S. Orimo, and K. Yamada, *Abstracts of WPI- AIMR Annual Workshop (March 25–27, 2010, Sendai)*.
 41. T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, S. Orimo, and K. Yamada, *Inorg. Chem.*, **50**, No. 17: 8007 (2011).
 42. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2006).
 43. З. А. Матысина, С. Ю. Загинайченко, Д. В. Щур, *Растворимость примесей в металлах, сплавах, интерметаллидах, фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2006).
 44. З. А. Матысина, Д. В. Щур, С. Ю. Загинайченко, *Атомные, фуллереновые и другие молекулярные фазы внедрения* (Днепропетровск: Издательство «Маковецкий»: 2012).
 45. T. Sichla and H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**: 453 (1996).
 46. A. E. Gridani and M. E. Mouhtadi, *J. Mol. Struct. Theochem*, **532**: 183 (2000).
 47. P. Morris, D. K. Ross, S. Ivanov, D. R. Weaver, and O. Serot, *J. Alloys Compd.*, **363**, Nos. 1–2: 88 (2004).
 48. H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, J. J. Rush, and T. Yildirim, *J. Alloys Comp.*, **436**, No. 1: 51 (2007).
 49. L. G. Hector, J. F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe, and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **76**,

- No. 1: 014121 (2007).
50. J. S. Tse, D. D. Klug, S. Desgreniers, J. S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, and D. T. Jiang, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 13: 134108 (2007).
 51. Y. Li, B. Li, T. Cui, Ya. Li, L. Zhang, Y. Ma, and G. Zou, *J. Phys: Condens. Matter.*, **20**, No. 4: 045211 (2008).
 52. M. Gonzalez-Silveira, R. Gremaud, H. Schreuders, M. J. Setten, E. Batyrev, A. Rougier, L. Dupont, E. G. Bardaji, W. Lohstroh, and B. Dam, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 32: 13895 (2010).
 53. J. A. Alonso, M. Retuerto, J. Sanchez-Benitez, and M. T. Fernandez-Diaz, *Z. Kristallogr.*, **225**, No. 6: 225 (2010).
 54. L. George and S. K. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5454 (2010).
 55. M. Corno, E. Pinatel, P. Ugliengo, and M. Baricco, *Proceedings of 5th Hydrogen & Energy Int. Symp. (January 24–29, 2011, Stoos, Switzerland)*, p. 17.
 56. R. C. Ropp, *Encyclopaedia of the Alkaline-Earth Compounds* (Oxford: Elsevier Science & Tech.: 2013), p. 1250.
 57. E. Veleckis, *J. Less Common Met.*, **80**, No. 2: 241 (1981).
 58. V. P. Itkin, C. B. Alcock, P. J. Ekeren, and H. A. Oonk, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **9**, No. 6: 652 (1988).
 59. G. J. Miller, F. Li, and H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, No. 9: 3739 (1993).
 60. D. Zhou, J. Liu, J. Zhang, and P. Peng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, No. 2: 250 (2007).
 61. H. Tanaka, H. Miyamura, N. Kuriyama, T. Sakai, and I. Uehara, *Calcium–Aluminium System Hydrogen Absorbing Alloy*, U.S. Patent No. 5803995 (Published September 8, 1998).
 62. H. Tanaka, H. Takeshita, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, D. Noréus, A. Züttel, L. Schlapbach, and S. Suda, *IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage* (2001), p. 23.
 63. D. Kevorkov and R. Schmid-Fetzer, *Z. Metallkd.*, **92**, No. 8: 946 (2001).
 64. X. G. Min, Y. S. Sun, F. Xue, W. W. Du, and D. Y. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 1: 88 (2003).
 65. H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, **24**, No. 6: 580 (2003).
 66. M. A. Parvez, X. Wang, E. Essadiqi, and M. Medraj, *Magnesium Technology* (Eds. N. Neelameggham, H. I. Kaplan, and B. R. Powell) (Warrendale: TSM: 2005), p. 179.
 67. W. Y. Yu, N. Wang, X. B. Xiao, B. Y. Tang, L. M. Peng, and W. J. Ding, *Solid State Sciences*, **11**, No. 8: 1400 (2009).
 68. D. Shapiro, D. Fuks, and A. Kiv, *Information Technologies and Computer Modelling*, **13**, No. 1: 7 (2010).
 69. E. Deligoz, K. Colakoglu, H. Ozisik, and Y. O. Cifti, *Computational Materials Science*, **68**: 27 (2013).

REFERENCES

1. H. H. Mal'tseva, A. I. Golovanova, T. N. Dymova, and D. P. Aleksandrov, *Zhurnal Neorganicheskoy Khimii*, **46**, No. 12: 1965 (2001) (in Russian).
2. M. Fichtner, C. Frommen, and O. Fuhr, *Inorg. Chem.*, **44**, No. 10: 3479 (2005).
3. M. Felderhoff, B. Bogdanovic, and F. Schüth, *Abstracts of H-Workshop on Hydrogen Storage with Novel Nanomaterials (October 23–27, 2005, Bad Honnef)*, p. 32.
4. M. Schwarz, A. Haiduc, H. Stil, P. Paulus, and H. Geerlings, *J. Alloys Compd.*,

- 404–406: 762 (2005).
5. N. Morisaku, K. Komiya, L. Yuzhan, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, and S. Orimo, *Adv. Mater. Res.*, **26–28**: 869 (2007).
 6. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, and M. Morinaga, *J. Alloys Compd.*, **446–447**: 237 (2007).
 7. J. Huot, D. B. Ravnsbæk, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, and T. R. Jensen, *Progress in Materials Science*, **58**, No. 1: 30 (2013).
 8. M. Mamatha, B. Bogdanovic, A. Pommerin, M. Felderhoff, and F. Schuth, *J. Alloys Compd.*, **407**, No. 1–2: 78 (2006).
 9. M. Mamatha, C. Weidenthaler, M. Pommerin, and F. Schuth, *J. Alloys Compd.*, **416**, No. 1–2: 303 (2006).
 10. O. M. Løvrik and P. N. Molin, *Proceedings of AIP Conf. on Hydrogen in Matter (June 13–17, 2005)* (Uppsala: 2006), p. 85.
 11. H. Kabbour, Ch. C. Ahn, S.-J. Hwang, R. C. Bowman, and J. Graetz, *J. Alloys Comp.*, **446–447**: 264 (2007).
 12. M. Felderhoff, *Hydrogen Technology. Mobile and Portable Applications* (Ed. A. Leon) (Berlin: Springer: 2008), p. 455.
 13. C. Wolverton, D. J. Siegel, A. R. Akbarzadeh, and V. Ozoliņš, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**: 064228 (2008).
 14. A. Marashdeh and T. J. Frankcombe, *J. Chem. Phys.*, **128**, No. 23: 234505 (2008).
 15. A. A. Marashdeh, *A Cluster Density Functional Theory Study of the Interaction of Hydrogen Storage System NaAlH₄ with Transition Metal Catalysts* (Thesis of Disser. for PhD) (Leiden: Leiden University: 2008).
 16. B. Bogdanovic, M. Felderhoff, and G. Streukens, *J. Serb. Chem. Soc.*, **74**, No. 2: 183 (2009).
 17. S. Sartori, A. Leon, O. Zabara, J. Muller, M. Fichtner, and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, **476**, No. 1–2: 639 (2009).
 18. N. N. Mal'tseva, N. B. Generalova, A. Yu. Masanov, K. Yu. Zhizhin, and N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **57**, No. 13: 1631 (2012).
 19. J. Graetz and B. C. Hauback, *MRS Bulletin*, **38**, No. 6: 473 (2013).
 20. H. Kabbour, C. C. Ahn, R. C. Bowman, and S.-J. Hwang, *Abstracts of MH-2006 Int. Symposium on Metal-Hydrogen Systems. Fundamental and Applications (October 1–6, 2006, Lahaina)*, p. 42.
 21. X. Ke, C. Chen, and O. M. Løvrik, *Bulletin of American Phys. Society*, **52**, No. 1: Abstract R1.00134 (2007).
 22. S. A. Orefuwa, *Effect of Dopants on the Hydrogen Storage Properties of Calcium Alanate and Infra-Red Study of Some Selected Alanates* (Thesis of Disser. for PhD) (Dover: 2008).
 23. N. Hanada, W. Lohstroh, and M. Fichtner, *J. Phys. Chem. C*, **112**, No. 1: 131 (2008).
 24. L. George and S. K. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5454 (2010).
 25. T. D. Huan, M. Amsler, M. A. L. Marques, S. Botti, A. Willand, and S. Goedecker, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, No. 13: 135502 (2013).
 26. T. Sato, K. Ikeda, H.-W. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, and S. Orimo, *Materials Transactions*, **50**, No. 1: 182 (2009).
 27. V. Iosub, T. Matsunaga, K. Tange, and M. Ishikiriya, *Int. J. Hydrogen Energy*, **34**, No. 2: 906 (2009).
 28. X. Xiao, C. Li, L. Chen, X. Fan, H. Kou, and Q. Wang, *J. Alloys Comp.*, **509**, No. 2: S743 (2011).
 29. I. P. Jain, P. Jain, and A. Jain, *J. Alloys Compd.*, **503**, No. 2: 303 (2010).

30. C. Li, X. Xiao, L. Chen, K. Jiang, S. Li, and Q. Wang, *J. Alloys Comp.*, **509**, No. 3: 590 (2011).
31. C. Li, X. Xiao, P. Ge, J. Xue, S. Li, H. Ge, and L. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, No. 1: 936 (2012).
32. J. Graetz, *ISRN Mater. Sci.*, ID 863025 (2012).
33. O. M. Løvvik, *Phys. Rev. B*, **71**, No. 14: 144111 (2005).
34. C. Weidenthaler, T. J. Frankcombe, and M. Feilderhoff, *Inorg. Chem.*, **45**, No. 10: 3849 (2006).
35. C. Wolverton and V. Ozolinš, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 6: 064228 (2007).
36. A. Klaveness, P. Vajeeston, P. Ravindran, H. Fjellveg, and A. Kjekshus, *J. Alloys Comp.*, **433**, No. 1–2: 225 (2007).
37. C. Wolverton, D. J. Siegel, A. R. Akbarzadeh, and V. Ozolinš, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**: 064228 (2008).
38. B. C. Hauback, *Z. Kristallogr.*, **223**, No. 10: 636 (2008).
39. T. Sato, M. H. Sorby, K. Ikeda, S. Sato, B. C. Hauback, and S. Orimo, *J. Alloys Comp.*, **487**, Nos. 1–2: 472 (2009).
40. T. Sato, M. H. Sorby, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, B. C. Hauback, S. Orimo, and K. Yamada, *Abstracts of WPI–AIMR Annual Workshop (March 25–27, 2010, Sendai)*.
41. T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, S. Orimo, and K. Yamada, *Inorg. Chem.*, **50**, No. 17: 8007 (2011).
42. Z. A. Matysina and D. V. Schur, *Vodorod i Tverdogaznye Prevrashcheniya v Metallakh, Splavakh i Fulleritakh* (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
43. Z. A. Matysina, S. Yu. Zaginaichenko, and D. V. Schur, *Rastvorimost' Primesey v Metallakh, Splavakh, Intermetallidakh, Fulleritakh* (Dnepropetrovsk: Nauka i Obrazovanie: 2006) (in Russian).
44. Z. A. Matysina, D. V. Schur, and S. Yu. Zaginaichenko, *Atomnye, Fullerenovye i Drugie Molekulyarnye Fazy Vnedreniya* (Dnepropetrovsk: Izdatel'stvo 'Makovetskiy': 2012) (in Russian).
45. T. Sichla and H. Jacobs, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**: 453 (1996).
46. A. E. Gridani and M. E. Mouhtadi, *J. Mol. Struct. Theochem*, **532**: 183 (2000).
47. P. Morris, D. K. Ross, S. Ivanov, D. R. Weaver, and O. Serot, *J. Alloys Compd.*, **363**, Nos. 1–2: 88 (2004).
48. H. Wu, W. Zhou, T. J. Udovic, J. J. Rush, and T. Yildirim, *J. Alloys Comp.*, **436**, No. 1: 51 (2007).
49. L. G. Hector, J. F. Herbst, W. Wolf, P. Saxe, and G. Kresse, *Phys. Rev. B*, **76**, No. 1: 014121 (2007).
50. J. S. Tse, D. D. Klug, S. Desgreniers, J. S. Smith, R. Flacau, Z. Liu, J. Hu, N. Chen, and D. T. Jiang, *Phys. Rev. B*, **75**, No. 13: 134108 (2007).
51. Y. Li, B. Li, T. Cui, Ya. Li, L. Zhang, Y. Ma, and G. Zou, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, No. 4: 045211 (2008).
52. M. Gonzalez-Silveira, R. Gremaud, H. Schreuders, M. J. Setten, E. Batyrev, A. Rougier, L. Dupont, E. G. Bardaji, W. Lohstroh, and B. Dam, *J. Phys. Chem. C*, **114**, No. 32: 13895 (2010).
53. J. A. Alonso, M. Retuerto, J. Sanchez-Benitez, and M. T. Fernandez-Diaz, *Z. Kristallogr.*, **225**, No. 6: 225 (2010).
54. L. George and S. K. Saxena, *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, No. 11: 5454 (2010).
55. M. Corno, E. Pinatel, P. Ugliengo, and M. Baricco, *Proceedings of 5th Hydrogen*

- & *Energy Int. Symp. (January 24–29, 2011)* (Switzerland: Stoos: 2011), p. 17.
56. R. C. Ropp, *Encyclopedia of the Alkaline-Earth Compounds* (Oxford: Elsevier Science & Tech.: 2013), p. 1250.
 57. E. Veleckis, *J. Less Common Met.*, **80**, No. 2: 241 (1981).
 58. V. P. Itkin, C. B. Alcock, P. J. Ekeren, and H. A. Oonk, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **9**, No. 6: 652 (1988).
 59. G. J. Miller, F. Li, and H. F. Franzen, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, No. 9: 3739 (1993).
 60. D. Zhou, J. Liu, J. Zhang, and P. Peng, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **17**, No. 2: 250 (2007).
 61. H. Tanaka, H. Miyamura, N. Kuriyama, T. Sakai, and I. Uehara, *Calcium–Aluminium System Hydrogen Absorbing Alloy*, U.S. Patent No. 5803995 (Published September 8, 1998).
 62. H. Tanaka, H. Takeshita, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara, D. Noréus, A. Züttel, L. Schlapbach, and S. Suda, *IEA Task 12: Metal Hydrides and Carbon for Hydrogen Storage* (2001), p. 23.
 63. D. Kevorkov and R. Schmid-Fetzer, *Z. Metallkd.*, **92**, No. 8: 946 (2001).
 64. X. G. Min, Y. S. Sun, F. Xue, W. W. Du, and D. Y. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, No. 1: 88 (2003).
 65. H. Okamoto, *J. Phase Equilibria*, **24**, No. 6: 580 (2003).
 66. M. A. Parvez, X. Wang, E. Essadiqi, and M. Medraj, *Magnesium Technology* (Eds. N. Neelameggham, H. I. Kaplan, and B. R. Powell) (Warrendale: TSM: 2005), p. 179.
 67. W. Y. Yu, N. Wang, X. B. Xiao, B. Y. Tang, L. M. Peng, and W. J. Ding, *Solid State Sciences*, **11**, No. 8: 1400 (2009).
 68. D. Shapiro, D. Fuks, and A. Kiv, *Information Technologies and Computer Modelling*, **13**, No. 1: 7 (2010).
 69. E. Deligoz, K. Colakoglu, H. Ozisik, and Y. O. Cifti, *Computational Materials Science*, **68**: 27 (2013).