

ABSORPCJA WODORU ORAZ KRYSTALOGRAFICZNE CHARAKTERYSTYKI STOPU $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$

B. Rożdżyńska-Kiełbik¹, V.V. Pavlyuk¹, H. Drulis²,

W. Iwasieczko², H. Bala^{1,3}

¹ Instytut Chemii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie,

² Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław,

³ Katedra Chemii, Politechnika Częstochowska

W pracy przedstawiono wyniki badań nawodorowania oraz krystalograficzne charakterystyki stopu $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ sporządzonego na bazie LaNi_5 przez podstawienie 10at% niklu cynkiem i porównano je z wynikami otrzymanymi dla wyjściowego LaNi_5 . Parametry sieci krystalicznej badanych stopów (LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$) wyznaczono metodą rentgenograficzną. Dla w/w międzymetalicznych związków wykonano izotermę PCT metodą desorpcji wodoru w zakresie temperatur 293 do 333K. Izotermę PCT wykorzystano do wyznaczenia stałych termodynamicznych desorpcji wodoru stosując równanie van't Hoffa. Dokonano porównania parametrów krystalograficznych i termodynamicznych stopów bez dodatku cynku (LaNi_5) oraz zawierającego 10at% Zn ($\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$). Stwierdzono, że częściowe podstawienie niklu cynkiem w ilości 10at% ma wyraźny wpływ zarówno na parametry sieci krystalicznej jak i na parametry izoterm PCT.

WSTĘP

Stopy magazynujące wodór wywołują coraz większe zainteresowanie ze względu na wszechstronne możliwości ich zastosowania [1-4].

W szczególności mogą one znaleźć szerokie zastosowanie jako: akumulatory wodoru, elektrody ogniw, kompresory, pompy ciepła, katalizatory uwodorniania i rozwodorowywania związków organicznych itd.

Spośród znanych związków międzymetalicznych mogących znaleźć potencjalnie największe zastosowanie przede wszystkim w ogniwach wodorkowych oraz jako akumulatory wodoru na pierwszy plan wysuwa się związek dwuskładnikowy LaNi_5 (struktura typu CaCu_5) [5, 6]. W niektórych aplikacjach tego rodzaju związków międzymetalicznych stawiane są jednak szczególne wymagania dotyczące ich własności. Aby sprostać tym żądaniom czynione są próby modyfikacji składu tych związków poprzez częściowe podstawienie La czy Ni przez inne pierwiastki np. Ce ($\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ni}_5$) [7], Sn ($\text{LaNi}_{5-x}\text{Sn}_x$) [8], Ge ($\text{LaNi}_{5-x}\text{Ge}_x$) [9] i inne.

W niniejszej pracy przedstawiamy izotermę PCT oraz krystalograficzne charakterystyki stopu $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$, będącego roztworem stałym cynku w LaNi_5 .

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

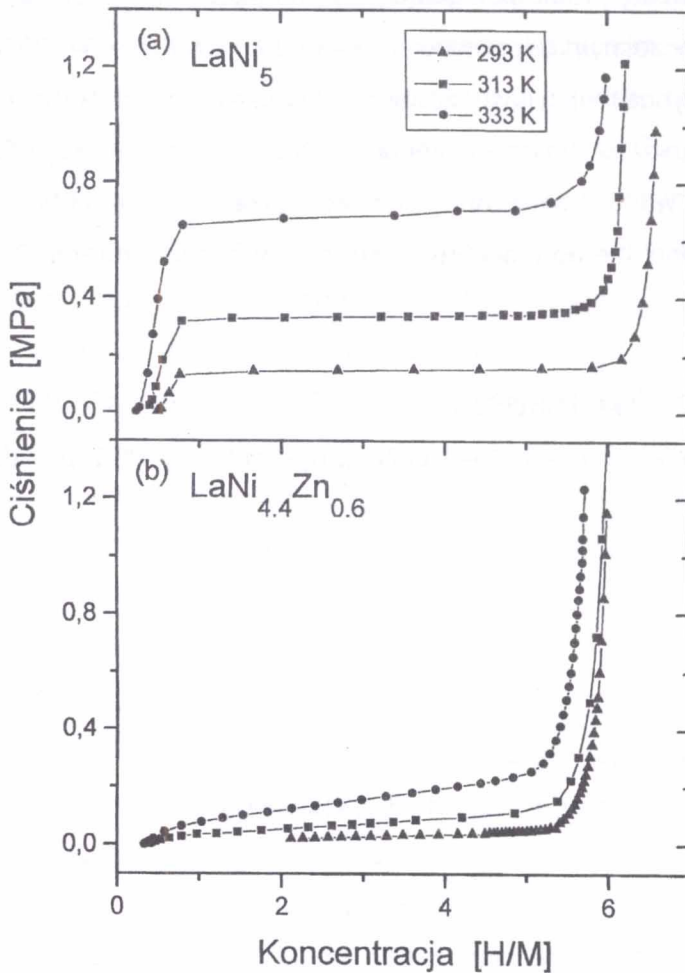
Obiektem badań były związki międzymetaliczne: wyjściowy LaNi_5 i wykonany na jego bazie $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$, które sporządzono z pierwiastków spektralnie czystych (La - 99.99%, Ni - 99.99%, Zn - 99.99%) przetapiając je w piecu łukowym w atmosferze argonu. Homogenizacja stopów była prowadzona w ciągu 400 godzin w temperaturze 470K. Badania rentgenograficzne próbek badanych stopów wykonano przy użyciu dyfraktometru proszkowego STOE wyposażonego w licznik pozycyjnie czuły. Parametry sieci licząco korzystając z programu LATCON, podobnie jak w pracy [10]. Syntezę wodorków oraz izotermę PCT wykonywano przy użyciu stalowej aparatury ciśnieniowej. Sprawdzanie szczelności aparatury i proces skalowania objętości reaktora z próbką przeprowadzano za pomocą helu. Do badań użyto gazowego wodoru o najwyższej czystości, którego źródłem był wodorek LaNi_5H_6 . Próbkę do badań tensymetrycznych o masie ok. 2g były w postaci litej. Proces syntezy wodorków (wodorowania) poprzedzony był

aktywacją każdej próbki polegającą na podgrzewaniu jej do temperatury 670K i jednoczesnym odpompowywaniem do próżni ($p = 5 \cdot 10^{-6}$ Tr). Czas aktywacji wynosił 4h. Ilość zaabsorbowanego wodoru była określana wolumetrycznie ze zmian ciśnienia w objętości pomiarowej. Zawartość związanego wodoru określano z dokładnością do ± 0.02 H/M*. Izotermę PCT mierzono metodą desorpcji wodoru w temperaturach 293, 313 i 333K.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

Otrzymane dla stopów LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ izotermę PCT przedstawiono na rys.1.

* Symbol H/M oznacza liczbę moli wodoru związana przez 1 mol związku międzymetalicznego. Jest to zatem indeks stechiometryczny n we wzorze LaNi_5H_n .



Rys. 1. Izotermy PCT desorpcji wodoru dla stopów: (a) LaNi_5 , (b) $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$.

Z rys.1 wynika, że stop zawierający 10at% Zn wykazuje niższe ciśnienie równowagowe wodoru w obszarze plateau niż czysty LaNi_5 . Wartość ciśnienia równowagowego w tym obszarze bardzo silnie zależy od temperatury i wynosi w przypadku $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ odpowiednio 0.028 MPa (293K), 0.072 MPa (313K) i 0.153 MPa (333K), podczas gdy dla LaNi_5 wynosi ono odpowiednio 0.158 (293K), 0.337 (313K) i 0.689 MPa (333K).

Odcinki plateau na izotermach otrzymanych dla próbki $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ nie są równoległe do osi koncentracji, a ich nachylenie rośnie ze wzrostem temperatury. Obniżenie ciśnienia równowagowego w obszarze plateau w przypadku $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ tylko nieznacznie zmniejsza koncentrację wodoru w stopie.

Tabela 1. Krystalograficzne parametry stopów: LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ oraz równowagowe ciśnienie wodoru i termodynamiczne funkcje jego desorpcji.

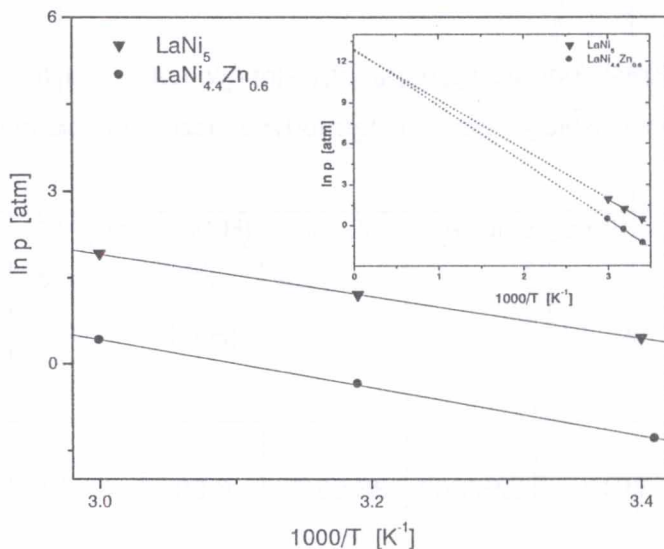
Stopy	Stałe sieciowe		$V_{\text{komórki}}$ elementarnej [Å^3]	$(\text{H}/\text{M})_{\text{ma}}$ ^(a) [H/M]	$P_{\text{H}_2}^{\text{des (b)}}$ 293 K [MPa]	ΔH^{des} [kJ/mol H_2]	ΔS^{des} [J/K mol H_2]
	a [Å]	c [Å]					
LaNi_5	5.013(1)	3.978(2)	86.58(5)	6.58	0.158	30.6	107.7
$\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$	5.026(1)	3.997(1)	87.43(4)	5.99	0.028	34.8	107.8

^(a) Stosunek ten wyznaczano przy temp. 293 K i ciśnieniu wodoru 2MPa

^(b) Ciśnienie odczytywano w środku plateau - przy koncentracji wodoru 3 H/M

Jak pokazano w Tabeli 1 w temperaturze 293K i przy ciśnieniu wodoru 2 MPa związek LaNi_5 wodoruje się do maksymalnego składu 6.58 ± 0.02 [H/M], a $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$ do składu 5.99 ± 0.02 [H/M]. Izotermy desorpcji wodoru otrzymane dla stopu LaNi_5 mają przebieg klasyczny. Plateau jest praktycznie horyzontalne.

Na rys.2 przedstawiono zależność pomiędzy ciśnieniem równowagowym wodoru a temperaturą w obszarze plateau $\ln p_{eq} = f(1/T)$ dla badanych stopów.



Rys. 2. Zależność ciśnienia równowagowego wodoru od temperatury w obszarze plateau dla stopów LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.4}\text{Zn}_{0.6}$.

Do sporządzenia rys.2 stosowano wartości ciśnień równowagowych odczytywanych z izoterm PCT w obszarze plateau dla koncentracji wodoru $H/M = 3$. Jak widać, zależności $\ln p_{eq} = f(1/T)$ wykazują przebieg prostoliniowy, z bardzo dobrą korelacją. Korzystając z równania van't Hoffa obliczono wartości entalpii i entropii procesu desorpcji wodoru z wodorków badanych związków. Błąd wyznaczenia tych funkcji termodynamicznych nie przekracza 0.1%. Jak wynika z tabeli 1, wartość entropii bez względu na obecność Zn w LaNi_5 jest stała i wynosi 107.7 J/K mol H_2 , entalpia zaś zależy od składu i w przypadku stopu zawierającego 10at% Zn osiąga wyższą wartość (34.8 kJ/mol H_2), w

stosunku do stopu bez dodatku cynku (30.6 kJ/mol H₂). Wartości ΔH^{des} i ΔS^{des} zmierzone dla stopu LaNi₅ są zbieżne z danymi wyznaczonymi przez innych autorów [11, 12]. W tabeli 1 przedstawiono również stałe sieciowe i objętości komórek elementarnych dla LaNi₅ i LaNi_{4.4}Zn_{0.6}. Jak wynika z tabeli 1, częściowe (10at %) podstawienie niklu - cynkiem - pierwiastkiem o większym promieniu atomowym powoduje wzrost obydwu parametrów sieci krystalicznej *a* i *c* oraz wzrost objętości komórki elementarnej o około 1%. Otrzymany związek jest jednofazowy i zachowuje strukturę typu CaCu₅, charakterystyczną dla wyjściowego LaNi₅ [10].

Przeprowadzone badania wykazały, że częściowe podstawienie niklu cynkiem w LaNi₅ jest korzystne z punktu widzenia obniżenia ciśnienia równowagowego wodoru. Badania izoterm PCT dla szerszego zakresu zawartości Zn w związku LaNi₅, w obszarze roztworu stałego będą przedmiotem naszych kolejnych publikacji.

WNIOSKI

Stop LaNi_{4.4}Zn_{0.6} wykazuje w porównaniu z wyjściowym LaNi₅: około 5-krotnie niższe ciśnienie równowagowe wodoru w obszarze plateau, niewiele niższą koncentrację wodoru [H/M] przy $p_{\text{H}_2} = 2$ MPa i temp. 293K, niższą wartość entalpii desorpcji wodoru i taką samą wartość entropii dla tego procesu, taki sam typ struktury (CaCu₅), wzrost obydwu parametrów sieci krystalicznej *a* i *c* oraz około 1% wzrost objętości komórki elementarnej.

LITERATURA

1. G.D. Sandrock, E.L. Huston, Chemtech., 11, 754 (1981)
2. Y. Osumi, Chem. Econ. Eng. Rev., 16, 12 (1984)
3. E.D. Snijder, G.F. Versteeg, W.P.M. van Swaaij, Chem. Eng. Sci., 48, 2429 (1993)

4. H. Wenzl, *Int. Metals Rev.*, 27, 140 (1982)
5. H.F. Bittner, C.C. Badcock, *J. Electrochem. Soc.*, 130(5), 93C (1989)
6. C. Iwakura, Y. Kajiya, H. Yoneyama, T. Sakai, K. Oguro, H. Ishikawa, *J. Electrochem. Soc.*, 136(5), 1351 (1989)
7. Y.C. Huang, M. Tada, T. Watanabe, K. Fujita, *Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conference*, Zurich, ergamon Press, Oxford, 1613 (1979)
8. S. Luo, W. Luo, J.D. Clewley, Ted B. Flanagan, L.A. Wade, *J. Alloys Compd.*, 231, 467-472 (1995)
9. C. Witham, R.C. Bowman Jr., B. Fultz, *J. Alloys Compd.*, 253, 574 (1997)
10. V.V. Pavlyuk, I.M. Opainych, O.I. Bodak, T. Palasińska, B. Rożdżyńska, H. Bala, *Polish J. Chem.*, 71, 309 (1997)
11. S. Luo, W. Luo, J.D. Clewley, Ted B. Flanagan, R.C. Bowman Jr., *J. Alloys Compd.*, 231, 473 (1995)
12. G. Sandroock, P. Goodell, E. Huston and P. Golben, *Z. Phys. Chem., N.F.*, 164, 1285 (1989)