Annuaire de l'Université de Sofia "St. Kliment Ohridski", Faculté de Physique, 96, 2003

АБСОРБЦИЯ НА ВОДОРОД В ИНТЕРМЕТАЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВАТА НА МИШМЕТАЛ ОТ ТИПА $MmNi_5$

ПЕТЪР ЧОЛАКОВ, НИКОЛА СТАНЕВ*

Катедра „Физика на кондензираната материя“

**Катедра „Физика на твърдото тяло и микроелектрониката“*

Петър Чолаков, Никола Станев. АБСОРБЦИЯ НА ВОДОРОД В ИНТЕРМЕТАЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВАТА НА МИШМЕТАЛ ОТ ТИПА $MmNi_5$

Изследвана е абсорбцията на водород в $MmNi_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$ и $MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}$, синтезирани чрез дъгово топене, при налягане на водорода до 50 atm в температурния интервал 20–60°C посредством апаратура, основаваща се на волуметричен метод. Получени са техните десорбционни PC-изотерми и основните им десорбционни параметри. Получените експериментални резултати показват, че изследваните интерметални съединения са подходящи за приложение като водородоакумулиращи материали.

Peter Tcholakov, Nikola Stanev. HYDROGEN ABSORPION IN MISCHMETAL $MmNi_5$ TYPE INTERMETALLIC COMPOUNDS

Hydrogen absorption in $MmNi_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$ and $MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}$, prepared by arc melting, were studied at hydrogen pressure up to 50 atm in a temperature range 20–60°C by a volumetric type setup. There desorption PC isotherms and main absorption parameters were obtained. The experimental results point, that the investigated intermetallic compounds are suitable for use as hydrogen storage materials.

Keywords: hydrogen storage material, mischmetal intermetallic compounds, metal hydride
PACS number: 86.40K

УВОД

Известно е, че интерметални съединения от типа RNi_5 (R – лантанид), класически представител на които е $LaNi_5$, абсорбират обратимо значително количество водород, образувайки нестабилни метални хидриди. Техен недостатък, който ограничава използването им като водородоакумулиращи материали, е високата им цена. По тази причина се изследват и прилагат в практиката интерметални съединения от тип, в който скъпият лантан е заместен с няколкократно по-евтиния мишметал Mm (нерафинирана сплав от лантаниди) [1–5].

Интерметалното съединение $MmNi_5$ притежава същата абсорбционна способност както $LaNi_5$, но налягането на десорбирания от него водород е високо (над 30 atm при 20° C), което го прави неприложим като водородоакумулиращ материал. Установено е, че замяната на част от Ni с 3d преходни метали, както и с Al, води до понижаване на налягането на десорбирания водород [2–5]. В нашата работа [4] е показано, че замяната на 6% от Ni-атоми с Mn-атоми (интерметално съединение $MmNi_{4,7}Mn_{0,3}$) води до значително понижаване на налягането, до 2,4 atm, запазвайки голяма абсорбционна способност, но основен негов недостатък е значителното изменение в налягането при десорбиране на водорода – от 10 до 1 atm при 20° C. Затова представлява интерес изследването на десорбционни свойства на интерметални съединения с участие и на друг метал освен Mn, като количеството на заместените атоми Ni остава същото. За тази цел ние използваме Al, който успешно е прилаган като заместител на Ni [3–5].

В работата се представят експериментални резултати от изследване абсорбцията на водород в интерметални съединения със състави $MmNi_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$ и $MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}$.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ МЕТОДИ

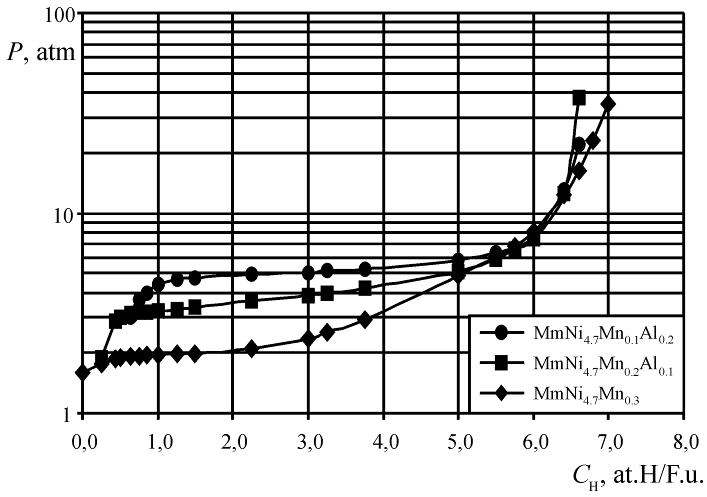
Синтезиране на образците. Образци от изучаваните съединения с маса от 5–6 g са получени посредством дъгово топене на стехиометрични количества от Mm, Ni, Mn и Al в студен тигел и аргонова атмосфера и последваща хомогенизация на образците с продължителност 200 часа при температура 1050° C във вакуум 10^{-4} Torr. Проведеният рентгеноструктурен анализ установи, че образците са монофазни в рамките на грешката на метода и притежават характерната за този тип съединения хексагонална $CaCu_5$ тип кристалографска структура.

Изследване на абсорбция и десорбция на водород. Абсорбцията и десорбцията на водород в образци от интерметалните съединения е изследвана с лабораторна апаратура, основаваща се на обемен (волуметричен) метод за измерване. Описание на апаратурата и методиката на измерванията са описани в работата [6]. Апаратурата дава възможност за измерване на PC-изотерми (зависимост на количеството водород абсорбиран или десорбиран от образеца от налягането на водорода при постоянна температура) и на кинетиката на абсорбцията. От PC-изотермите се определят основните десорбционни характеристики и параметри на изследвания материал, дадени по-долу в текста.

Активиране на образците. Преди провеждане на измерванията се извършва активиране на изследвания образец, за да се получи развита повърхност и по този начин да се достигне максимална абсорбционна способност. За целта се провеждат 12–15 абсорбционно-десорбционни цикли, като всеки цикъл включва запълване на реактора с образеца с водород (с чистота 99,997%) под налягане 50 atm при стайна температура. След завършване на абсорбционния процес се провежда десорбция на водорода при температура 100° C и при динамичен вакуум 10^{-3} Torr в продължение на 1 час. В резултат на активирането образецът се диспергира до микронни размери.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

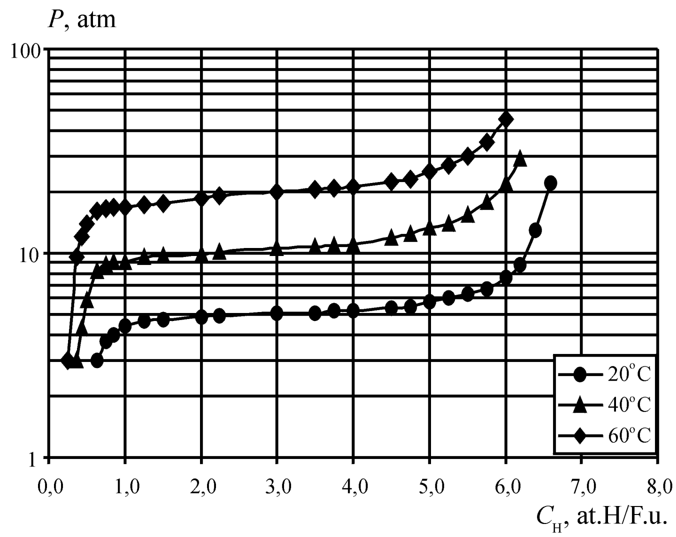
Десорбцията на водород в $MmNi_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}$ и $MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}$ е изследвана при налягане на водорода до 50 atm и в температурния диапазон 20–60° C, като за всяко съединение са получени по три десорбционни PC-изотерми. На фиг. 1 са показани получените изотерми при 20° C на тези съединения, както и на $MmNi_{4.7}Mn_{0.3}$, а на фиг. 2 са показани изотермите при 20, 40 и 60 ° C за $MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}$.



Фиг. 1

Получените резултати показват, че заместването на част от Mn с Al в $MmNi_{4.7}Mn_{0.3}$ повишава незначително налягането на десорбирания водород и намалява изменението на налягането при разпадане на хидрида, като с увеличаване съдържанието на Al $P_{\beta-\alpha}$ нараства, а $\Delta P_{\beta-\alpha}$ намалява. При това количеството на десорбирания водород от двата състава практически остава същото, т. е. те притежават много добра абсорбционна способност.

В заключение ще отбележим, че получените експериментални резултати показват, че изследваните интерметални съединения са подходящи за приложение като водородоакумулиращи материали.



Фиг. 2

Таблица 1

Хибрид на съединения	H_2, w.%	$P_{\beta\alpha}$, atm	$\Delta P_{\beta\alpha}$, atm	ΔH, ccal/mol	ΔS, ccal/mol.mol
$MmNi_{4.7}Mn_{0.3}H_{6.3}$	1.45	2.4	9.5	10.2	36.3
$MmNi_{4.7}Mn_{0.2}Al_{0.1}H_{6.1}$	1.42	4.0	5	6.4	24.7
$MmNi_{4.7}Mn_{0.1}Al_{0.2}H_{6.1}$	1.42	5.1	4	5.7	21.4

ЛИТЕРАТУРА

1. Ivey, D. G., D. O. Northwood. *J. of Mat. Sci.*, **18**, 1981, 321.
2. Pourarian, F., W. E. Wallace. *Int. J. Hydrogen Energy*, **11**, 1986, 789.
3. Wang, Qi-dong, J. Wu, C. Chen. *Zeitschrift fur Phys. Chem. NF*, Bd **164**, 1989, 1293.
4. Stanev, N., P. Tcholakov, A. Apostolov. *Proc. Suppl. BPL.*, **2**, 1994, 1855.
5. Чолаков, П., Н. Станев. *Научни трудове – ВТУ „А.Кънчев“*, **XXXV**, 2, 1994, 33.
6. Станев, Н., Я. Дамянов. *Годишник на СУ – Физ. Фак.*, **91**, 2001, 121.

Постъпила април 2003 г.

Петър Чолаков
Софийски Университет „Св. Климент Охридски“
Физически факултет
Катедра „Физика на кондензираната материя“
Бул. „Джеймс Баучър“ 5
1164 София, България
Тел. 62-56-382