

SANDRA V. KUMRIĆ
DRAGICA LJ. STOJIĆ
BOŽIDAR Đ. CEKIĆ

Institut za nuklearne nauke Vinča,
Beograd, Srbija

NAUČNI RAD

UDK 661.883.2:546.11:544.723

DOI: 10.2298/HEMIND0903159K

ISPITIVANJE KINETIKE HIDRIRANJA INTER-METALNIH JEDINJENJA Hf_2Ni , Hf_2Co I Hf_2Fe *

U ovom radu ispitivana je kinetika hidriranja polikristalnih materijala Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe u temperaturskom opsegu 348–823 K, pri pritisku vodonika od 1 bar. Proces apsorpcije vodonika izveden je u specijalno konstruisanoj volumetrijskoj aparaturi. Određeni su kapaciteti apsorpcije, konstante brzina reakcija i energije aktivacije za reakciju apsorpcije vodonika. Dobijene energije aktivacije su: za Hf_2Ni 38,44 kJ/mol, za Hf_2Co 19,62 kJ/mol i za Hf_2Fe 2,74 kJ/mol. Dobijeni kinetički parametri pokazuju da je Hf_2Fe najbolji apsorber vodonika među ispitivanim intermetalima.

U današnje vreme, kada su izvori fosilnih goriva (nafta, ugalj) gotovo iscrpljeni i ekološki zahtevi pooštreni, javila se potreba za razvojem novih i ekološki prihvatljivih izvora energije. Hemijski izvori energije od kojih se puno očekuje su gorivne čelije. Vodonik je, kao obnovljiv izvor energije, najprivlačnije gorivo za gorivne čelije jer ima odličnu elektrohemijsku reaktivnost, obezbeđuje odgovarajuću gustinu snage za automobilsku primenu i u toku reakcije ne proizvodi zagađujuće produkte. Vodonik je najobilniji element u univerzumu, ali je više od 99% vodonika vezano u jedinjenjima sa drugim elementima kao što je to kiseonik u vodi ili ugljenik u fosilnim gorivima. Zbog toga se vodonik mora dobiti preradom ovih njegovih jedinjenja, pre nego što se iskoristi.

Za primenu vodonika kao izvora energije u pokretanim, a takođe i u mnogim slučajevima stacionarnim potrošačima, najvažniju ulogu igraju volumetrijska i gravimetrijska gustina vodonika u materijalima za njegovo skladištenje. Postoji šest različitih načina za skladištenje vodonika: boce pod visokim pritiskom vodonika u gasnom stanju (do 800 bara), kriogene boce sa vodonikom u tečnom stanju (na $T = 21$ K), materijali sa velikom specifičnom površinom na kojoj je vodonik adsorbovan (na $T < 100$ K), metali i intermetalna jedinjenja u kojima je vodonik apsorbovan u intersticijalnim praznim pozicijama, kovalentna i jonska jedinjenja u kojima je vodonik hemijski vezan i reaktivni metali koji u reakciji oksidacije sa vodom oslobađaju vodonik (Li, Na, Mg, Al, Zn). Razvijanje sigurnih, pouzdanih, jeftinih i kompaktnih tehnika za skladištenje vodonika je jedan od velikih izazova.

Način za skladištenje vodonika, koji se danas dosta proučava i usavršava je skladištenje vodonika u obliku hidrida metala i intermetalnih jedinjenja [1,2]. Metali i legure koje se koriste za skladištenje vodonika trebalo bi da apsorbuju vodonik što bliže atmosferskom pritisku, da je proces apsorpcije reverzibilan i da prilikom ponavljanja ciklusa apsorpcije i desorpcije ne menjaju svoje

fizičko-hemijske osobine. U tom smislu proučavaju se strukturni, termodinamički i kinetički parametri ovih sistema [3]. Čuvanje vodonika u metalnim hidridima ima brojne prednosti: hidridi imaju veliki gravimetrijski i volumetrijski kapacitet, reakcija hidriranja metala je egzoterman, spontan proces, vodonik se relativno lako može osloboditi zagrevanjem hidrida. Nedostaci metalnih hidrida koji se mogu ispoljiti i na čijem otklanjanju se dosta radi su: cena, procesi apsorpcije i desorpcije nisu dovoljno efikasni i osetljivi su na nečistoće, postoji histerezis prilikom procesa apsorpcija/desorpcija [4], razgradnja i smanjenje kapaciteta apsorpcije prilikom cikličnog ponavljanja apsorpcije i desorpcije [5].

Mukai i saradnici [6] ispitivali su hidriranje legura na bazi hafnijuma bez ispitivanja kinetike ovih reakcija i dobili da je kapacitet apsorpcije za Hf_2Ni 0,92, za Hf_2Co 0,95 i za Hf_2Fe 1,13.

U ovom radu predstavljeni su rezultati dobijeni ispitivanjem kinetike apsorpcije vodonika u intermetalnim legurama Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe .

EKSPERIMENTALNI DEO

Intermetalna jedinjenja Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe korišćena u ovom eksperimentu dobijena su topljenjem hafnijuma (čistoće 99,95%), nikla (čistoće 99,995%), kobalta (čistoće 99,95%) i gvožđa (čistoće 99,99%) u radiofrekventnoj indukcionoj peći u atmosferi čistog argona. Hf_2Ni ima prostornu grupu simetrije I4/mcm, a Hf_2Co i Hf_2Fe Fd3m.

Posle usitnjavanja uzoraka u ahatnom avanu određena masa (oko 100 mg) uzoraka izmerena na analitičkoj vagi, stavlja se u kvarcnu epruvetu tipičnog volumetrijskog uređaja [3]. Kvarcna epruveta se zatim pričvršćuje vakuumskim spojem za ostatak aparature i smešta u cilindričnu peć povezanu sa termoregulacionim sistemom. Pre početka merenja svaki uzorak se degazira 2 h na temperaturi od 873 K, u vakuumu od 1×10^{-3} mbar. Posle degaziranja uzoraka pristupa se prvo aktivaciji, a zatim merenju kinetike apsorpcije vodonika pri određenoj temperaturi. Merenja su izvršena u temperaturskom opsegu 348–823 K. U svakom eksperimentu u sistem se preko vakuumske slavine uvodi vodonik čistoće 99,9% do pritiska od 1 bar koji se meri živinim manometrom. Apсорpcija vodonika izvedena je pri konstantnoj zapre-

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: S. Kumrić, Laboratorija za materijale, Institut za nuklearne nauke Vinča, p. pr. 522, 11000 Beograd, Srbija.

E-pošta: skumric@gmail.com

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 20. januar 2009.

mini sistema od 152,50 cm³. Promena pritiska vodonika prilikom apsorpcije meri se pomoću diferencijalnog živinog manometra sve do momenta uspostavljanja ravnoteže na zadatoj temperaturi. Posle hidriranja, dehidriranje je izvedeno pod istim uslovima kao i degazacija. Količina vodonika apsorbovana u uzorku, izračunava se iz izmerenog pada pritiska. Relativni pad pritiska u eksperimentu ne prelazi 5%, pa se uslovi u eksperimentu mogu smatrati izobarnim.

REZULTATI I DISKUSIJA

Iz rezultata merenja koji predstavljaju promenu pritiska vodonika sa vremenom, indirektno se preko jednačine idealnog gasnog stanja može dobiti odnos apsorbovanog broja atoma vodonika po molekulu legure:

$$\Delta pV = nRT \quad (1)$$

gde je Δp izmerena promena pritiska, V zapremina vodonika koja iznosi 152,50 cm³, n broj molova vodonika, R gasna konstanta koja iznosi 8,314 J K⁻¹ mol⁻¹ i T apsolutna temperatura na kojoj se nalazi vodonik.

Ova jednačina daje vezu između promene pritiska izmerene u eksperimentu u paskalima i broja molova, n , apsorbovanog vodonika. Za izračunavanje broja atoma vodonika koji je apsorbovan po molekulu legure, potrebno je uzeti u obzir molarne mase i mase uzoraka korišćene u eksperimentu. Tako, jednačine iz kojih se direktno iz merenog pada pritiska izračunava broj apsorbovanih atoma vodonika po molekulu legure (H/M) su:

$$\text{Za Hf}_2\text{Ni } H/M = \Delta p / 23,96 \quad (2)$$

$$\text{Za Hf}_2\text{Co } H/M = \Delta p / 14,38 \quad (3)$$

$$\text{Za Hf}_2\text{Fe } H/M = \Delta p / 12,20 \quad (4)$$

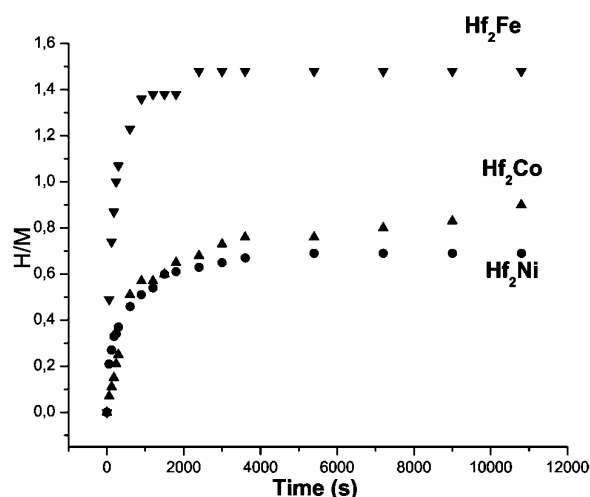
Iz eksperimentalnih podataka dobijaju se izoterme hidriranja koje predstavljaju broj apsorbovanih atoma vodonika (H/M) u funkciji vremena. Kao primer na slici 1 predstavljene su izoterme hidriranja za sva tri jedinjenja na temperaturi od 573 K.

Iz apsorpcionih izoterma se mogu izračunati kinetički parametri hidriranja na različitim temperaturama. Za dobijanje kinetičkih parametara korišćena je jednačina za reakciju prvog reda:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 p_{H_2}^{1/2} (a - x) \quad (5)$$

gde je x koncentracija atoma vodonika po molekulu legure u trenutku merenja, a kapacitet hidriranja legure, odnosno H/M_{\max} . Integralni oblik ove jednačine, uzimajući da je konstanta brzine hidriranja $k = k_1 p_{H_2}^{1/2}$, s obzirom da je pritisak vodonika konstantan, jeste:

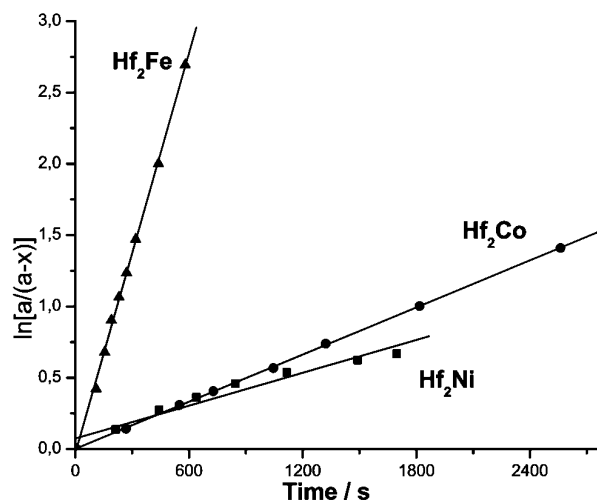
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \quad (6)$$



Slika 1. Apsorpcione izoterme za Hf₂Ni, Hf₂Co i Hf₂Fe na T = 573 K.

Figure 1. The hydrogen absorption isotherms of Hf₂Ni, Hf₂Co and Hf₂Fe at T = 573 K.

Iz zavisnosti $\ln[a/(a-x)]$ u funkciji vremena za Hf₂Ni, Hf₂Co i Hf₂Fe na temperaturi od 573 K (slika 2), vidi se je ona linerna, sa koeficijentom pravca jednakim konstanti brzine reakcije na datoj temperaturi.



2. Zavisnosti $\ln[a/(a-x)]$ od vremena za Hf₂Ni, Hf₂Co i Hf₂Fe na T = 573 K.

Figure 2. The dependence $\ln[a/(a-x)]$ versus time of Hf₂Ni, Hf₂Co and Hf₂Fe at T = 573 K.

U tabeli 1 date su vrednosti konstanti brzina, na temperaturi 573 K dobijene iz ovih grafika, kao i vrednosti za kapacitete hidriranja.

Na osnovu Arenijusove jednačine:

$$k = A \exp(-E_a / RT) \quad (7)$$

odnosno

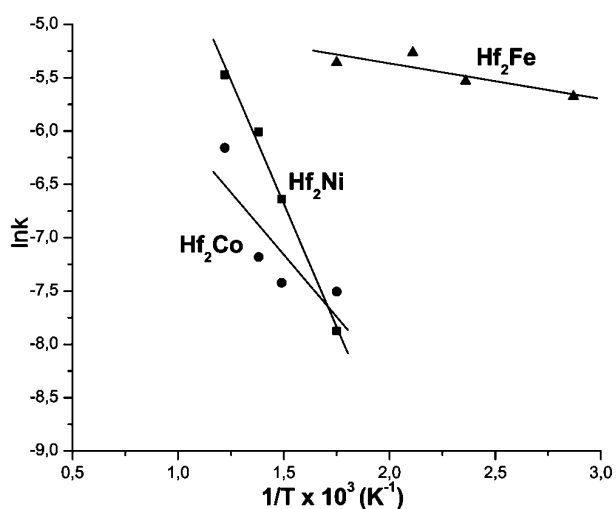
$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (8)$$

Tabela 1. Vrednosti kapaciteta i konstante brzine hidriranja za Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe na $T = 573 K$

Table 1. The hydriding capacities and the rate constants of Hf_2Ni , Hf_2Co and Hf_2Fe at $T = 573 K$

Parametar	Hf_2Ni	Hf_2Co	Hf_2Fe
H/M_{max}	0,69	0,90	1,48
$k \times 10^3 / s^{-1}$	0,38	0,55	4,72

crtanjem zavisnosti $\ln k = f(1/T)$ odnosno Arenijusovih dijagrama (slika 3) za Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe , može se iz njihovih nagiba odrediti energija aktivacije za ispitivani proces apsorpcije vodonika. Dobijene vrednosti su: 38,44 kJ/mol za Hf_2Ni , 19,62 kJ/mol za Hf_2Co , a za Hf_2Fe 2,74 kJ/mol.



Slika 3. Arenijusovi dijagrami za Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe .
Figure 3. Arrhenius plots of Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe .

ZAKLJUČAK

Intermetalna jedinjenja Hf_2Ni , Hf_2Co i Hf_2Fe ispitivana u ovom radu apsorbuju vodonik u ispitivanom opsegu temperatura. Prema dobijenoj energiji aktivacije za posmatrani proces apsorpcije vodonika mogu se poredati na sledeći način: $Hf_2Ni > Hf_2Co > Hf_2Fe$. Uzimajući u obzir energije aktivacije, kao i konstante brzine i kapacitete hidriranja na temperaturi od 573 K može se zaključiti da najbolje kinetičke osobine za apsorpciju vodonika ima legura Hf_2Fe , zatim Hf_2Co , a najmanje povoljne osobine ima legura Hf_2Ni .

Zahvalnica

Ovaj rad je urađen uz podršku Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta 141 022.

LITERATURA

- [1] L. Schlapbach, Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988, p. 3.
- [2] S.N. Klyamkin, K.N. Semenenko, Pseudobinary intermetallic compounds in $Hf_2M'-Hf_2M''$ ($M', M''=Mn, Fe, Ni, Cu$) systems and their interaction with hydrogen at high pressures, *J. Alloys Compd.* **293–295** (1999) 426–428.
- [3] B.R. Simonović, S. Mentus, M.V. Šušić, Kinetics of tantalum hydriding: the effect of palladization, *Int. J. Hydrogen Energ.* **25** (2000) 1069–1073.
- [4] A.Y. Esayed, Hysteresis and thermodynamic characterization of $Nb_{1-x}Cr_x$ ($x = 0.03, 0.05, 0.1$), *J. Power and Energy*, **214** (6) (2000) 669–676.
- [5] B.R. Simonović, S. Mentus, M.V. Šušić, Multiple hydriding/dehydriding of $Zr_{1.02}Ni_{0.98}$ alloy, *Int. J. Hydrogen Energ.* **24** (1999) 449–454.
- [6] D. Mukai, H. Miyata, K. Aoki, Hydrogen absorption and desorption properties of Hf-based intermetallic compounds, *J. Alloys Compd.* **293–295** (1999) 417–420.

SUMMARY**INVESTIGATION OF HYDROGEN ABSORPTION KINETICS ON INTERMETALLIC COMPOUNDS****Hf₂Ni, Hf₂Co AND Hf₂Fe**

Sandra V. Kumrić, Dragica Lj. Stojić, Božidar D. Cekić

Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, 11000 Belgrade, Serbia

(Scientific paper)

Polycrystalline intermetallics Hf₂Ni, Hf₂Co and Hf₂Fe are investigated as the hydrogen absorbers in the temperature range 348 to 823 K, under the constant hydrogen pressure of 1 bar. The absorption process was carried out in typical volumetric apparatus and H/M mole ratios together with rate constants and activation energies for hydrogen absorption reaction were determined. Achieved hydrogen absorption capacities at 573 K are: 0.60, 0.90 and 1.48 and rate constants at 573 K are: 0.38×10^{-3} , 0.55×10^{-3} and $4.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for Hf₂Ni, Hf₂Co and Hf₂Fe respectively. Determined activation energies are: for Hf₂Ni, 38.44 kJ/mol, for Hf₂Co, 19.62 kJ/mol and 2.74 kJ/mol for Hf₂Fe. From the obtained experimental results, it was concluded that Hf₂Fe has the best hydrogen absorption ability among the examined intermetallics.

Ključne reči: Hf • Intermetallici • Energija aktivacije • Konstanta brzine • Kapacitet hidriranja • Izoterma hidriranja

Key words: Hf • Intermetallics • Activation energy • Rate constant • Hydriding capacity • Hydriding isotherm