



Rozprawa Doktorska

Badanie doświadczalne i analiza
modelowa absorpcji wodoru
w stopach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$,
 $x = 0.1, 0.2, 0.25$

Michał Żurek

Promotor: dr hab. Wojciech Zając, prof. IFJ PAN
Promotor pomocniczy: dr Aleksandra Deptuch

Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
Zakład Badań Materii Miękkiej

Kraków, lipiec 2022

Streszczenie

Współczesna energetyka wodorowa zmagą się z problem efektywnego i bezpiecznego magazynowania wodoru. Jedną z bezpieczniejszych i wydajniejszych metod składowania wodoru jest umieszczenie go w strukturze ciał stałych, w szczególności w formie wodorków metali lub stopów międzymetalicznych [1]. Najbardziej znanym i szeroko stosowanym w tym celu jest stop LaNi_5 [2].

Modyfikacja właściwości absorpcyjnych tego stopu odbywa się na drodze utworzenia trójskładnikowych stopów powstałych w wyniku zastąpienia części atomów Ni innymi atomami np. Al, Sn, Co, Mn [3]. W niniejszej pracy przebadany został roztwór podstawieniowy powstały w wyniku substytucji atomów niklu Ni atomami ołowiu Pb, o większym promieniu atomowym ($r_{\text{Pb}} = 1.80 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ni}} = 1.63 \text{ \AA}$) [4]. Na drodze wytopu łukowego otrzymano jednofazowe stopy o stechiometriach $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$. Badane fazy, za wyjątkiem ostatniej [5], praktycznie nie występują w literaturze.

Jak wykazano w pracy, częściowa substytucja atomów Ni atomami Pb w badanych stopach ma charakter preferencyjny. W zakresie niskiego domieszkowania zastępowane są atomy Ni w pozycji $2c$, a następnie przy wyższych koncentracjach $x_{\text{Pb}} > 0.1$ atomy w pozycji $3g$. Wprowadzenie atomów Pb o większych promieniach atomowych zmienia właściwości krystalograficzne stopów. W całym zakresie domieszkowania obserwowany jest wzrost objętości V komórki elementarnej, który powyżej koncentracji domieszki ołowiu $x_{\text{Pb}} > 0.1$ nie kompensuje efektu redukcji promienia tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych r_t [6]. Struktura krystaliczna w znaczącym stopniu wpływa na właściwości absorpcyjne wodoru w tych stopach.

Wszystkie stopy pochłaniają wodór przy ciśnieniach powyżej ciśnienia absorpcji związku bazowego LaNi_5 oraz poniżej 10 bar. Maksymalna zdolność absorpcji wodoru c_{mac} maleje wraz ze wzrostem domieszkowania ołowiem, osiągając nieznacznie powyżej 1.0 wt.% dla wodorku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ w temperaturze 323 K. Przebadanie kinetyki reakcji pozwoliło na wyznaczenie czasów t_{90} absorpcji i desorpcji t_{10} wodoru w badanych stopach oraz określenie dominującego mechanizmu w procesach. Dla wszystkich badanych próbek najlepsze dopasowanie danych kinetycznych otrzymane zostało modelem pierwszego rzędu JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) [7].

Dane izotermiczne pcT posłużyły do opisu zjawiska absorpcji wodoru modelami fizyki statystycznej przy wykorzystaniu wielkiej funkcji rozdziału Z_{gc} [8]. Stąd możliwe było wyznaczenie ewolucji funkcji termodynamicznych entalpii swobodnej G_a , energii wewnętrznej E_{int} i entropii konfiguracyjnej S_a w zależności od ciśnienia wodoru i temperatury reakcji. Otrzymane wyniki zostały następnie porównane z wodorkami innych związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

Abstract

The modern hydrogen power industry is struggling with the problem of efficient and safe hydrogen storage. Hydrogen can be stored in solids, in particular in the form of metal- or intermetallic hydrides [1]. This method meets both requirements of safety and efficiency. The best known and most widely used alloy for this purpose is the LaNi_5 [2].

Hydrogen absorption properties of this alloy can be modified by partially substituting Ni atoms with e.g. Al, Sn, Co, or Mn, thus producing the respective ternary alloys (solutions) [3]. In the present work, the basal compound was modified by substituting Ni atoms with lead, whose atomic radius is larger ($r_{\text{Pb}} = 1.80\text{\AA}$) than that of Ni ($r_{\text{Ni}} = 1.63\text{\AA}$) [4]. By arc melting of the components, single-phase alloys with the stoichiometries of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ were obtained. To my knowledge, the phases investigated, with the exception of the last one, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ [5], have not been described in the literature.

It has been shown that, in the phases studied herein, the Pb atoms substitute nickel in a preferential way: in the range of low Pb concentration x_{Pb} , Ni atoms in the $2c$ position are substituted, and only for $x_{\text{Pb}} > 0.1$ the substitution affects the $3g$ position. The presence of Pb atoms with larger atomic radii changes the crystallographic properties of the alloys. Over the whole doping range, we observe the growth of the unit cell volume V , which above the lead concentration of $x_{\text{Pb}} > 0.1$ does not compensate the effect of reducing the radius of the tetrahedral interstitial spaces r_t [6]. The crystal structure significantly affects the hydrogen absorption properties in these alloys.

All alloys under this research are capable of absorbing hydrogen at pressures above the absorption pressure of the base compound LaNi_5 , and below 10 bar. The maximum hydrogen uptake capacity c_{mac} decreases with increasing Pb concentration, and finally it reaches the value slightly above 1.0 wt.% for the hydride $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ at 323 K. The kinetics of the hydrogen absorption and desorption reactions in the investigated alloys were studied with the aim to determine the dominant mechanism of these processes. For all samples studied, the best fit of the kinetic data were obtained with the first-order JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) model [7].

The isothermal pcT data were used to describe the hydrogen absorption phenomenon via the statistical physics models, using the grand canonical partition function Z_{gc} [8]. In this way, it was possible to determine the evolution of the thermodynamic functions of free enthalpy G_a , internal energy E_{int} and configuration entropy S_a as functions of hydrogen pressure and the reaction temperature. The obtained results were then compared with those of the hydrides of other compounds $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

Składam serdeczne podziękowania panu dr hab. Wojciechowi Zającowi oraz dr Aleksandrze Deptuch, dr hab. Adamowi Dębskiemu i dr hab. Andrzejowi Budziakowi, mojemu pierwszemu opiekunowi naukowemu za udzielone wskazówki, pomoc i okazaną życzliwość podczas pisania pracy. Dziękuję mojej żonie i najbliższym za wyrozumiałość i cierpliwość.

Niniejsza rozprawa doktorska została wykonana w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój, nr projektu POWR.03.02.00-00-I004/16, współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej.

Spis treści

1	Wprowadzenie	8
2	Fazy metaliczne	8
3	Fazy międzymetaliczne	11
4	Wodorki metali	13
4.1	Powstawanie wodorków metali	15
4.2	Termodynamika wodorków metali	17
4.3	Cechy charakterystyczne wodorków metali	18
4.3.1	Histeresa wodorków S_h	18
4.3.2	Pojemność absorpcyjna odwracalna i maksymalna	19
4.3.3	Efekty powierzchniowe	20
4.3.4	Dekrepitacja ziarna	23
4.3.5	Aktywacja próbki	23
5	Dyfrakcja rentgenowska	24
6	Metody pomiaru sorpcji gazu	25
6.1	Wolumetryczna metoda pomiaru sorpcji gazów – metoda Sieverta	25
6.2	Typy pomiarów absorpcyjnych	27
6.3	Zautomatyzowana aparatura Sieverta	28
6.3.1	Aparatura – układ sterowania i elektroniki	30
6.3.2	Oprogramowanie układu	31
6.3.3	Tryby pracy urządzenia	31
7	Otrzymywanie próbek	33
8	Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych	34
9	Absorpcja i desorpcja wodoru w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, $x_{\text{Pb}}=0.1, 0.2, 0.25$	39
9.1	Cechy charakterystyczne wodorków – jednorodność fazowa S_f .	42
9.2	Cechy charakterystyczne wodorków – histeresa S_h	43
9.3	Cechy charakterystyczne wodorków – własności absorpcyjne wodorków	45
9.4	Właściwości termodynamiczne – Entalpia i entropia wodorków .	47
9.5	Kinetyka reakcji	50
9.5.1	Modele kinetyki reakcji	56
9.5.2	Współczynnik kinetyki reakcji k w procesie absorpcji wodoru	61
9.5.3	Współczynnik kinetyki reakcji k' w procesie desorpcji wodoru	67

9.5.4	Kinetyka reakcji – aktywacja termiczna	70
10	Modelowanie absorpcji przy pomocy modeli fizyki statystycznej	76
10.1	Modele absorpcyjne wodoru	79
10.1.1	Model Langmuira (Model 1)	79
10.1.2	Model monowarstwowego obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem z dwiema energiami (Model 2)	80
10.1.3	Model monowarstwowego obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem z trzema energiami (Model 3)	80
10.1.4	Zmienne modeli i strategia ich optymalizacji	81
10.1.5	Wpływ zmiennych modelu n_α i n_β	81
10.1.6	Wpływ zmiennych modelu N_α i N_β	82
10.1.7	Wpływ zmiennych modelu P_α i P_β	83
10.1.8	Walidacja modeli	84
10.1.9	Interpretacja wyników – ciśnieniowa ewolucja fazy wodorkowej	89
10.1.10	Temperaturowa ewolucja fazy wodorkowej	91
10.1.11	Wpływ domieszki na ewolucję fazy wodorkowej	92
10.1.12	Badanie zmiennych modelu	93
10.1.13	Zmienne energetyczne: energia absorpcji ΔE	100
10.2	Badanie energii wewnętrznej	103
10.3	Badanie entalpii swobodnej	108
10.4	Badanie zmian entropii	111
11	Wodorki związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$	116
11.1	Wpływ zmiennych modelu n_α i n_β	119
11.2	Energia absorpcji	121
11.3	Energia wewnętrzna E_{int}	124
11.4	Entalpia swobodna	126
11.5	Entropia konfiguracyjna	128
12	Podsumowanie	130
A	Masowe zbiorniki wodoru	132
A.1	Opis konstrukcji urządzenia	132
A.2	Układ elektroniczny i oprogramowanie	132
B	Schemat aparatury Sieverta	136
C	Oprogramowanie aparatury Sieverta	138
	Bibliografia	147

1 Wprowadzenie

W przeciągu ostatnich lat coraz większe zainteresowanie jest skierowane na problematykę związaną z energetyką wodorową, czyli koncepcję pozyskiwania energii z gazowego wodoru. Głównym problemem związanym z energetyką wodorową jest znalezienie tanich i efektywnych metod pozyskiwania wodoru oraz opracowanie bezpiecznych i wydajnych metody magazynowania go zarówno w zbiornikach stacjonarnych, jak i w transportowych [1]. W opracowaniu efektywnych metod magazynowania wodoru, sprzyjają jego właściwości fizykochemiczne, które są odmienne od tych spotykanych u innych pierwiastków [9]. W szczególności dotyczy to rozmiaru atomów wodoru oraz jego konfiguracji elektronowej.

Wodór jest najlżejszym pierwiastkiem układu okresowego oraz posiada również najprostszą konfigurację elektronową – orbital $1s^1$. Powoduje to, że wodór tworzy więcej związków niż jakikolwiek inny pierwiastek [9]. W reakcjach chemicznych wodór zachowuje się jak typowy pierwiastek niemetaliczny, a z większością metali i niemetali tworzy związki ogólnie nazywane wodorkami [9].

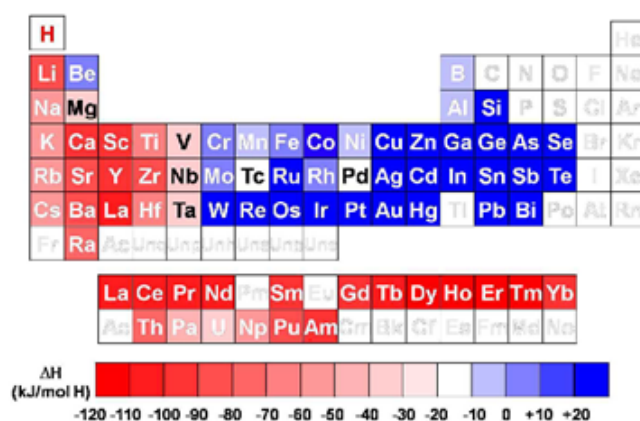
Zdolność do tworzenia się wodorków metali umożliwia przechowywanie wodoru w ciałach stałych. Ta metoda składowania wodoru eliminuje ograniczenia, które są charakterystyczne dla magazynowania go w fazie gazowej lub ciekłej. Gazowe przechowywanie wodoru wymaga mało efektywnego energetycznie sprężenia gazu do wysokiego ciśnienia >300 bar [10, 11], a magazynowanie wodoru w formie ciekłej związane jest z wymogiem utrzymywania niskich temperatur ~ 20 K w zbiornikach [10].

Ciała stałe, np. metale, zapewniają bezpieczne i wydajne warunki przechowywania, ponieważ wodorki metali mogą być eksploatowane w stosunkowo umiarkowanych temperaturach i ciśnieniach w porównaniu z innymi formami magazynowania. Ponadto, niektóre wodorki metali mogą być traktowane jako systemy magazynowania ciepła, ponieważ absorpcja/desorpcja wodoru jest procesem egzotermicznym/endotermicznym [12], który można łatwo wywołać, pracując w warunkach odbiegających od równowagi (powyżej lub poniżej ciśnienia równowagowego dla stałej temperatury) [10, 11].

2 Fazy metaliczne

Jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup ciał stałych są fazy metaliczne. Ze względu na tworzące je pierwiastki, fazy metaliczne można podzielić na fazy proste, utworzone tylko przez pojedyncze pierwiastki metaliczne, roztwory stałe i fazy międzymetaliczne powszechnie określane skrótem (IMC – *intermetallic compound*), złożone z dwóch lub większej liczby pierwiastków. Możliwe konfiguracje w łączeniu pierwiastków są niezwykle liczne i stanowią niemal nieograniczoną przestrzeń dla badań współczesnej metalurgii [3]. Spośród szerokiej grupy faz międzymetalicznych IMC, które w dalszej części pracy będą

nazywane fazami międzymetalicznymi lub stopami wg. przyjętej definicji [13], istnieją takie, o których wiadomo, że są zdolne do absorbowania wodoru w niskich ciśnieniach i temperaturach oraz takie, które pochłaniają wodór tylko pod ekstremalnie wysokim ciśnieniem [9]. Ogólna zasada tworzenia faz międzymetalicznych zdolnych do absorpcji wodoru polega na łączeniu pierwiastków oznaczonych np. jako A, o których wiadomo, że tworzą stabilne wodorki w pobliżu temperatury i ciśnienia otoczenia z pierwiastkami oznaczonymi jako B, charakteryzującymi się małym powinowactwem z wodorem [3]. Powyższa ścieżka otrzymywania faz międzymetalicznych jako absorbentów wodoru, zachodzi wtedy, gdy pierwiastki A i B można połączyć w jednofazowy związek międzymetaliczny lub stop. Do klasyfikacji pierwiastków pod kątem ich powinowactwa z wodorem oraz możliwości utworzenia stabilnych wodorków służy entalpia formowania wodorków poszczególnych pierwiastków (**Rys. 2.1**) [14, 15].

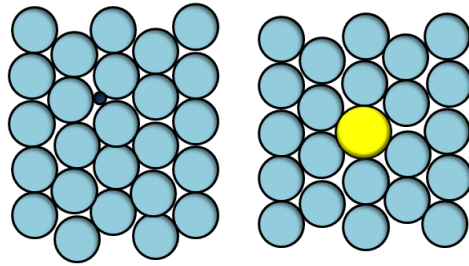


Rys. 2.1: Entalpia formowania wodorków metalicznych. Rysunek pochodzi z pracy [3]

Modyfikacja ogólnych właściwości sorpcyjnych wodoru np. pojemności absorpcyjnej, kinetyki reakcji czy trwałości w tak utworzonych fazach międzymetalicznych jest możliwa przez częściowe lub całkowite zastąpienie atomów A i/lub B innymi pierwiastkami A', A''... i/lub B', B''...

W zależności od konfiguracji atomów tworzących bazę związku oraz atomów zastępujących A, A'... i/lub B, B'... tworzących roztwory stałe możliwe jest otrzymanie roztworów międzywęzłowych lub podstawieniowych (**Rys. 2.2**) [3]. Roztwory międzywęzłowe powstają wtedy, gdy atomy pierwiastka rozpuszczonego A', B' o relatywnie małych promieniach atomowych lokują się w przestrzeniach międzywęzłowych, nie zajmując przy tym żadnych położeń węzłowych atomów rozpuszczalnika. W roztworach podstawieniowych, atomy pierwiastka rozpuszczonego A', B' zajmują wybrane pozycje węzłowe struktury krystalicznej rozpuszczalnika. Przykład powstawania roztworu międzywęzłowego i podstawieniowego przedstawiono na **Rys. 2.2**

Cechą wspólną wszystkich roztworów stałych (międzywęzłowych i podsta-



Rys. 2.2: Roztwór międzywęzłowy i podstawieniowy

wieniowych) jest zachowanie struktury krystalicznej rozpuszczalnika [16]. Wiele kompozycji faz międzymetalicznych lub roztworów stałych zostało przebadanych pod kątem właściwości umożliwiających magazynowanie wodoru. Spośród nich wyróżnione zostały trzy główne i bazowe stechiometrie związków międzymetalicznych typu AB, które charakteryzują się obiecującymi właściwościami magazynowania wodoru:

- IMC typu AB, których wodorki tworzą się spontanicznie pod ciśnieniem otoczenia i w temperaturze pokojowej. Desorpcja wodoru zachodzi tylko w wysokiej temperaturze. Przykładem takiej kompozycji może być wodorek $ZrNi-H$, który powstaje przy ciśnieniu 0.4 bar i temperaturze $226^{\circ}C$ [17, 18].
- IMC typu AB_2 , nazywane fazami Lavesa, które mogą krystalizować w dwóch głównych strukturach: heksagonalnej C14 typu $MgZn$ oraz kubicznej C15 typu $MgCu$. Czasami pojawiają się w postaci fazy typu C36 $MgNi$. Związki AB_2 , jak wykazano w pracach [16, 19], zdolne są do absorpcji wodoru na poziomie ~ 5.0 H/f.u. (*Hydrogen per formula unit*), w temperaturach >300 K. Ponadto wykazano, że są to związki wrażliwe na zanieczyszczenia powierzchni na bazie tlenu [20].
- IMC typu AB_5 , nazywane fazami Hauckego [21], z najbardziej znanym związkiem $LaNi_5$, który charakteryzuje się dobrymi właściwościami absorpcyjnymi wodoru i relatywnie wysoką odpornością na zanieczyszczenia [3]. Fazy Hauckego opisane są ogólnym wzorem stechiometrycznym AB_5 , gdzie A – oznacza pierwiastki o większych promieniach atomowych np. ziemie rzadkie, a B – mniejsze pierwiastki (np. Ni, Cu, Zn, Fe...) [22, 23]. Cechą charakterystyczną faz Hauckego oraz głównym czynnikiem wpływającym na ich powstawanie jest stosunek promieni atomowych składników (r_A/r_B). Stosunek ten jest równy teoretycznie 1.5 [24]. Jak wykazały badania, stabilność faz Hauckego silnie zależy od odległości d_c pomiędzy atomami B – B w sąsiadujących warstwach strukturalnych [24]. Zmniejszanie dystansu poniżej krytycznej wielkości $d_{B-B} \sim 2.6$ Å powoduje utratę stabilności [24]. Fazy Hauckego krystalizują w strukturze heksagonalnej o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni (HCP) [21, 24].

Fazy te w większości wykazują metaliczny charakter wiązań oraz duże stężenie elektronowe czyli stosunek ilości elektronów walencyjnych do liczby atomów w komórce elementarnej [21].

3 Fazy międzymetaliczne typu LaNi_5 oraz $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$

Jak wskazano wcześniej, związek LaNi_5 należy do grupy faz Hauckego. Związek ten krystalizuje w strukturze heksagonalnej typu CaCu_5 i grupie przestrzennej P_6/mmm [22, 25, 26]. Komórka elementarna zawiera jeden atom La w pozycji Wyckoffa $1a$ oraz 5 atomów Ni zlokalizowanych w dwóch pozycjach krystalograficznych. Dwa atomy niklu oznaczone jako Ni^1 znajdują się w pozycji $2c$ oraz 3 atomy Ni oznaczone Ni^2 w pozycji $3g$. Pełny opis położenia atomów w komórce elementarnej został zestawiony w **Tab. 1**.

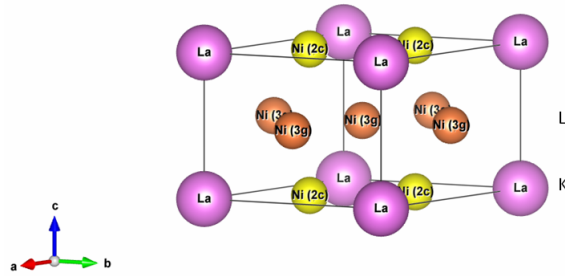
Tab. 1: Położenia atomów w komórce elementarnej związku LaNi_5

Atom	Pozycja Wyckoffa	Położenie w komórce elementarnej
La	$1a$	0, 0, 0
Ni^1	$2c$	$1/3, 2/3, 0$
	$2c$	$2/3, 1/3, 0$
	$3g$	0, $1/2, 1/2$
Ni^2	$3g$	$1/2, 1/2, 1/2$
	$3g$	$1/2, 0, 1/2$

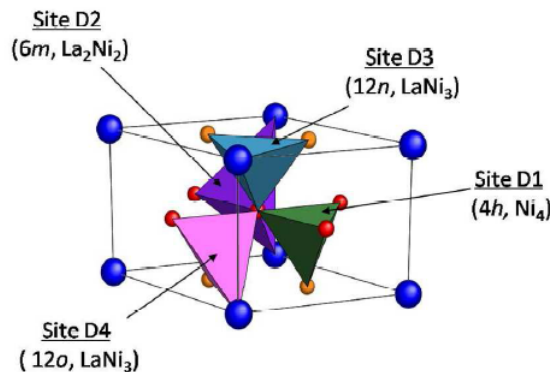
Komórka elementarna LaNi_5 przedstawiona na **Rys. 3.3** charakteryzuje się warstwową budową w postaci płaszczyzn kagomé. Pierwsza płaszczyzna K gęstego upakowania zawiera atomy La i Ni (Ni^1), natomiast drugą warstwę L tworzą wyłącznie atomy Ni (Ni^2). Zespół warstw K+L tworzy podstawowy szkielet strukturalny. Powielanie dubletu warstw K+L wraz ze stałym przesunięciem o wektor $(1/2z)$ równy połowie wysokości komórki względem osi z pozwala na odtworzenie pełnej struktury związku. Badania wykazały, że stabilność związku LaNi_5 silnie zależy od odległości pomiędzy podsieciami niklowymi leżącymi w następujących po sobie płaszczyznach. Stosunek stałych sieciowych c/a z rozważań geometrycznych wynosi około 0.75 [21, 24].

W strukturze LaNi_5 występują obszerne pozycje międzywęzłowe typu tetraedycznego Ni_4 ($4h$), La_2Ni_2 ($6m$), $\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$ ($12o$), $\text{LaNi}_2^{3g}\text{Ni}^{2c}$ ($12n$), oznaczone odpowiednio D1, D2, D3 i D4 oraz pozycja typu oktaedycznego $\text{La}_2\text{Ni}_2^{2c}\text{Ni}_2^{3g}$ ($12n$). Luki te są utworzone przez atomy lantanu i niklu lub samego Ni, jak w przypadku pozycji D1 [22, 24, 26].

Powstałe na bazie związku LaNi_5 trójskładnikowe rozszerzenia fazy międzymetalicznej typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ należą do grupy roztworów podstawieniowych. W ogólnym przypadku, trójskładnikowe pochodne LaNi_5 powstają przez pod-



Rys. 3.3: Komórka elementarna związku LaNi_5



Rys. 3.4: Struktura związku LaNi_5 . Rysunek pochodzi z pracy [3]

stawienie atomów metalu M w miejsce atomów La ($M = \text{Y}, \text{Ca}$, lub pierwiastki ziem rzadkich) i/lub atomów innego pierwiastka metalicznego M ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Sn}, \dots$) w miejsce wybranych atomów Ni w związku bazowym LaNi_5 [3, 15, 26, 27].

W większości trójskładnikowych faz typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ częściowa substytucja atomów Ni innymi atomami o zbliżonych lub większych promieniach atomowych do Ni prowadzi do wzrostu objętości komórki elementarnej i rozpychania sieci krystalicznej, tworząc większe przestrzenie międzywęzłowe do gromadzenia w nich wodoru. Zjawisko to wpływa znacząco na właściwości absorpcyjne dla wodoru przez tak utworzone fazy. Możliwość występowania podobnego efektu przebadano w utworzonych stopach, z substytucją atomów Ni atomami Pb. Z drugiej strony, substytucja atomami o dużych promieniach atomowych powoduje redukcję objętości występujących w strukturze przestrzeni międzywęzłowych, a to znacząco może degradować zdolności absorpcyjne dla wodoru. W niniejszej pracy przebadano fazy $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ pod kątem wystąpienia opisanych efektów i określenia wpływu częściowego podstawienia atomami Pb na zdolności absorpcyjne wodoru.

Jak wykazały badania strukturalne, substytucja atomów po stronie Ni ma charakter preferencyjny i silnie zależny od wielkości wprowadzanych atomów względem atomu bazowego Ni. Stąd dla pierwiastków o dużych promieniach np. Sn, Cu preferowane będzie podstawienie atomów Ni w największych dostępnych miejscach tj. w pozycji 3g, a nie w pozycji 2c [15]. Selekttywne postawienie

atomów Ni może być doskonale uporządkowane, jak ma to miejsce w przypadku platyny Pt, gdzie substytucja atomów występuje tylko w miejscach 3g, aż do ich pełnego nasycenia. Dalsze zwiększanie koncentracji Pt do bardzo dużej zawartości domieszki ($x > 3$) powoduje, że podstawianie atomów Ni zachodzi w pozycjach 2c.

W większości przypadków substytucja atomów Ni nie jest tak uporządkowana, jak dla domieszki Pt i oprócz preferencyjnych miejsc 3g równolegle zajmowane są miejsca 2c. W większości związków podstawieniowych $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ fazy te zachowują strukturę związku bazowego LaNi_5 [3, 15, 28]. Substytucja atomów Ni spełnia prawo Végarda dotyczące roztworów stałych, które mówi, że wzrost objętość komórki elementarnej związku roztworu podstawieniowego jest proporcjonalny do współczynnika jego substytucji [3].

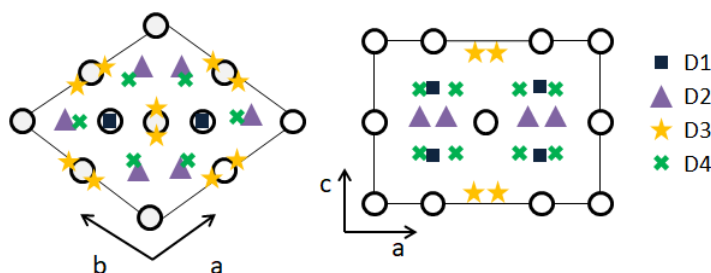
4 Wodorki metali

Wodorki metali to stałe związki powstałe w wyniku odwracalnej reakcji gazowego wodoru z pierwiastkiem metalicznym [12, 23]. W odpowiednich warunkach termodynamicznych (temperatura, ciśnienie) gazowy wodór początkowo adsorbujący się na powierzchni metalu, dysocjuje na atomy, które następnie dyfundują w głąb struktury krystalicznej związku. Spośród szerokiej grupy tak utworzonych wodorków metalicznych można wyróżnić wodorki proste (binarne) składające się tylko z wodoru i jednego metalu oraz na wodorki złożone utworzone na bazie roztworów lub związków międzymetalicznych IMC [3, 9, 12]. Ponieważ we wszystkich przypadkach atomowy wodór jest znacznie mniejszy niż atomy związku bazowego, wodór lokuje się w przestrzeniach krystalograficznych między atomami metali. Wybór miejsc agregacji wodoru zależy od właściwości struktury krystalicznej (np. obecność luk międzywęzłowych) i właściwości chemicznych sieci krystalicznej związków międzymetalicznych. Metale ziem rzadkich i grup przejściowych np. związek LaNi_5 , tworzą fazy międzymetaliczne o objętościowych lukach międzywęzłowych D1..D4. Przestrzenie te, w zależności od wielkości, stanowią naturalne miejsca magazynowania atomów wodoru. Z geometrycznego założenia, obsadzanie przestrzeni międzywęzłowych przez atomy wodoru ograniczone jest przez dwa kryteria: Westlaka oraz Switendicka [29, 30]. Pierwsze z wymienionych kryteriów, oparte na modelu sztywnych kul, zakłada, że atomy wodoru wypełniają luki międzywęzłowe dla których minimalny stosunek promienia atomowego wodoru do promienia atomowego metalu tj. (r_H/r_M) wynosi ~ 0.4 . Kryterium Switendicka uwzględnia siłę odpychania pomiędzy atomami wodoru. Powoduje to, że minimalna odległość, w jakiej mogą się znajdować dwa atomy wodoru nie może być mniejsza niż ~ 2.1 Å. Kryterium Switendicka determinuje ilość pochłoniętego wodoru. Maksymalna możliwa koncentracja wodoru oszacowana jedynie w oparciu o to kryterium wynosi 6 H/f.u. [29].

Wodorki związków międzymetalicznych zwykle nie mają stechiometryczne-

go składu, a zawartość wodoru w nich może się wahać w szerokich granicach. Zmienna koncentracja wodoru wpływa również na możliwy sposób obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych.

Jak wykazały badania neutronowe, w wodorku (deuterku) związku bazowego o składzie $\text{LaNi}_5\text{D}_{0.3}$ zajęte są tylko miejsca D2 (La_2Ni_2) i D3 ($\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$), a miejsca D1 i D4 pozostają puste [3, 18]. To preferencyjne zajęcie miejsc D2 i D3 obserwuje się również w innych międzymetalicznych fazach podstawieniowych typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ otrzymanych na bazie LaNi_5 (**Rys. 4.5**) [2, 3, 28].

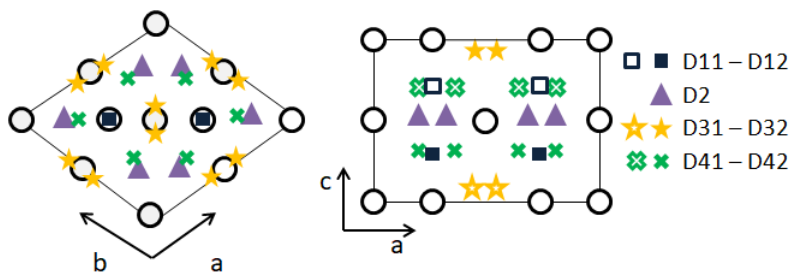


Rys. 4.5: Rzut komórki elementarnej, z zaznaczeniem pozycji międzywęzłowych typu D1, D2, D3, D4. W wodorku zajęte miejscami są miejsca D3 i D2. Atomy metalu zachowują pozycje zgodne z **Tab. 1**

W przypadku wodorków (deuterków) o maksymalnej pojemności wodoru LaNi_5D_6 , rozmieszczenie atomów wodoru charakteryzuje się znacznym zróżnicowaniem obsadzenia miejsc po obu stronach płaszczyzny środkowej $(0, 0, 1/2z)$. Atomy wodoru są rozmieszczone w sposób uporządkowany, jednak pomimo tego nie obsadzają bezpośrednio sąsiadujących ze sobą luk D2 (La_2Ni_2) i D3 ($\text{LaNi}^{3g}\text{Ni}_2^{2c}$). Związane jest to z wymogiem spełnienia kryterium Switendicka i wynikającą z niego minimalizacją odpychającego oddziaływania między atomami wodoru (**Rys. 4.6**) [29]. Wodorek ten nadal zachowuje strukturę heksagonalną związku wyjściowego zgodną z grupą przestrzenną $P6mm$ i podgrupą $P6/mmm$. Zachowanie bazowej struktury krystalograficznej przy koncentracji wodoru ~ 6 H/f.u. występuje w niektórych fazach, takich jak LaNi_5D_6 [31], $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_{6.1}$, $\text{LaNi}_{0.78}\text{Sn}_{0.22}\text{D}_{6.1}$ [15, 32], $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pt}_{0.25}\text{D}_{5.3}$ [15, 33].

Wprowadzenie wodoru w strukturę krystaliczną związku międzymetalicznego prowadzi do dylatacji sieci i zmian objętości komórki elementarnej. W przypadku związków typu LaNi_5 jest to średnio 4% na atom wodoru w komórce elementarnej, stąd uwzględniając całkowitą zdolność sorpcyjną, największa ekspansja sieci krystalicznej może osiągnąć ponad 25% początkowej objętości [3, 15]. Powoduje to, że na skutek absorpcji wodoru, struktura krystaliczna związku ulega znacznym odkształceniom sprężystym i deformacjom plastycznym. W skrajnym przypadku prowadzą one do jej rozpadu [3].

W pracy [15] wykazano, że szybkość generowania dyslokacji podczas rozpadu była skorelowana z ekspansją objętości sieci krystalicznej, co świadczy o tym, że moduł sprężystości związku międzymetalicznego ma wpływ na absorpcję wodoru w sieci. Badania teoretyczne przeprowadzone przez Crivello [22]



Rys. 4.6: Rzut komórki elementarnej, z zaznaczeniem pozycji międzywęzłowych typu D1, D2, D3, D4. Miejsca D1, D3, D4 są uporządkowane po obydwu stronach płaszczyzny $(0, 0, 1/2z)$. Zajęte i puste miejsca w wodorku oznaczono odpowiednio pełnymi i pustymi symbolami. Atomy metalu zachowują pozycje zgodne z **Tab. 1**

potwierdziły, że moduł sztywności związków IMC wpływa na ich właściwości absorpcyjne tj. jeżeli związek międzymetaliczny posiada wyższy moduł sztywności, utworzony na jego bazie wodorek jest mniej stabilny.

Utworzenie wodorku związku międzymetalicznego powoduje istotne modyfikacje w strukturze elektronicznej bazowego związku. Zmiany struktury elektronicznej wpływają na osłabienie oddziaływań między atomami metali. Wynika to z dwóch efektów: wprowadzenia dodatkowych elektronów pochodzących ze zdysocjowanego cząsteczkowego wodoru do pojedynczych atomów oraz ze względu na dylatację sieci, osłabienie wiązań metal – metal. Wykresy gęstości stanów elektronicznych [3, 22] charakteryzują się utworzeniem nowych pasm energetycznych s związanych z elektronami pochodzącymi z atomów wodoru, a także zawężeniem pasm energetycznych charakteryzujących wiązania metal – metal, co wynika z rozdzielania atomów metalu podczas ekspansji sieci krystalicznej [3].

4.1 Powstawanie wodorków metali

Jak zaznaczono w rozdziale (4), wodorki metaliczne powstają w wyniku bezpośredniej reakcji wodoru z metalem



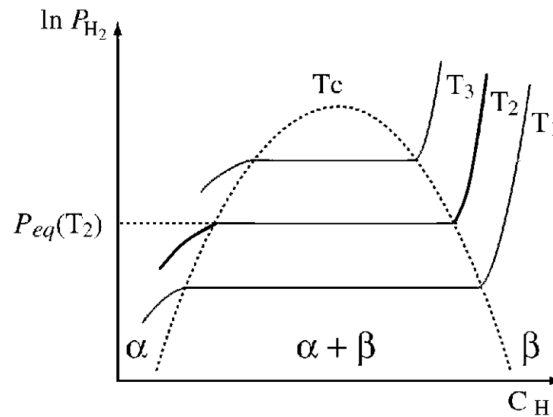
W procesie tworzenia wodorków metali, wodór może być adsorbowany na jego powierzchni i absorbowany w strukturze [34]. W procesie adsorpcji wodór cząsteczkowy poddany jest przyciągającemu oddziaływaniu Van der Waalsa podczas zbliżania się do powierzchni metalu. W efekcie tego następuje jego fizysorpcja ($E_{fiz} \sim -5$ kJ/mol H) w odległości od powierzchni metalu w przybliżeniu równej promieniowi cząsteczki wodoru ($\sim 0,2$ nm) [34]. Tak zaadsorbowany wodór jest słabo związany z powierzchnią metalu.

W procesie tworzenia wodorków metali tylko atomowy wodór może przecho- dzić przez warstwy powierzchniowe metalu, do jego objętości [34, 35]. Dlatego w procesie absorpcji wodoru przez metale, dwuatomowe molekuly gazowego

wiązania wodoru – metal. Na **Rys. 4.8** odpowiada to punktowi E_A na przecięciu krzywych potencjału $H_2 + M$ i $2H + M$. Wysokość bariery potencjału zależy od stanu i składu chemicznego powierzchni metalu. Gdy atom wodoru zostaje chemisorbowany ($E_{chem} \sim 100$ kJ/mol H), następuje przyłączenie elektronu do struktury elektronowej atomów metalu na powierzchni. W następnym etapie chemisorbowany atom wodoru może migrować do warstwy podpowierzchniowej i dyfundować do przestrzeni międzywęzłowych przez strukturę krystaliczną metalu, wnosząc swoje elektrony do struktury pasmowej metalu [37].

4.2 Termodynamika wodorków metali

Termodynamika wodorków metali scharakteryzowana jest izotermami absorpcji i desorpcji wodoru. Izotermy tworzą diagram fazowy ciśnienia równowagowego sorpcji P_f lub desorpcji P_d w zależności od koncentracji wodoru c_H . Przykładowy diagram fazowy roztworu wodoru w metalu został przedstawiony na **Rys. 4.9**. Można na nim wyróżnić trzy podstawowe obszary. Pierwszy z



Rys. 4.9: Przykładowy diagram fazowy wodorku metalu w funkcji w koncentracji wodoru dla różnych temperatur. T_c – temperatura krytyczna dekompozycji wodorku

nich oznaczony przez α to obszar o niskiej koncentracji wodoru $c_H < 0.1$ wt.%. W fazie α wódor jest rozpuszczany w materiale metalu, aż do granicy swojej rozpuszczalności tworząc roztwór stały, w którym zawartość wodoru c_H rośnie wraz z jego ciśnieniem zgodnie z prawem Sieverta $P = (K_s c_H)^2$, K_s – stała Sieverta [16]. Zwiększanie ciśnienia wodoru powoduje nukleację i wzrost zarodków fazy wodorkowej β . Pomiedzy fazą α i β rozciąga się ciągły obszar dwufazowy ($\alpha + \beta$). Wzrost temperatury powoduje, że obszar ($\alpha + \beta$) zawęża się i w ostateczności zanika powyżej temperatury krytycznej T_{kr} , charakterystycznej dla danego typu wodorku. Izotermy w obszarze dwufazowym ($\alpha + \beta$) wykazują charakterystyczny dla większości wodorków metali zakres „plateau” z odpowiadającym mu ciśnieniem równowagowym wodoru P_{eq} , zmieniającym się w zależności od temperatury.

W obszarze dwufazowym ($\alpha + \beta$), w którym następuje przemiana fazowa $\alpha \rightarrow \beta$ lub $\beta \rightarrow \alpha$, ciśnienie równowagowe $P_{eq,f,d}$ w procesie formowania lub

dekompozycji wodorku związane jest ze zmianą entalpii $\Delta H_{f,d}$ i entropii $\Delta S_{f,d}$ w funkcji temperatury T , empiryczną zależnością Van't Hoffa (4.2) [2, 7, 39, 40].

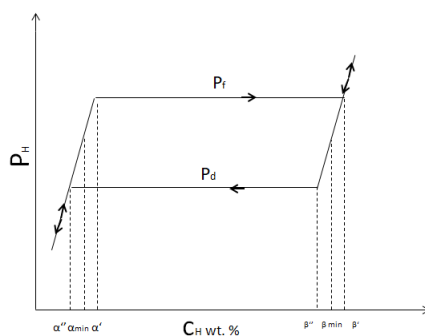
$$\ln(P_{eqf,d}) = \frac{\Delta H_{f,d}}{RT} - \frac{\Delta S_{f,d}}{R} = \frac{\Delta G}{RT} \quad (4.2)$$

W wodorkach entalpia $\Delta H_{f,d}$ jest miarą energii wiązania pomiędzy metalem i wodorem, a tym samym określa ich stabilność. Zmiana entropii $\Delta S_{f,d}$ związana jest z przejściem wodoru z początkowego stanu gazowego do fazy rozpuszczonej w metalu w procesie absorpcji lub odwrotnie w procesie desorpcji wodoru. Standardowo dla wodorków entropia ta wynosi ~ 100 kJ/mol. Entropia tworzenia lub dekompozycji wodorku determinuje zgodnie z zależnością $\Delta Q_{f,d} = \Delta S_{f,d} \cdot T_{f,d}$ [3] ciepło reakcji, jakie jest wytwarzane podczas procesu absorpcji wodoru przez metal lub ciepło jakie musi być dostarczone do układu z zewnątrz w celu zdesorbowania wodoru.

4.3 Cechy charakterystyczne wodorków metali

4.3.1 Histereza wodorków S_h

W większości wodorków metali ciśnienie P_f potrzebne do ich utworzenia jest wyższe niż ciśnienie rozkładu P_d tj. $P_f > P_d$. Dysproporcja w ciśnieniach równowagowych sorpcji P_f i desorpcji P_d jest źródłem histerezy [15, 41]. Innym przejawem występowania zjawiska histerezy w wodorkach jest różnica w maksymalnej i minimalnej rozpuszczalności wodoru podczas jego absorpcji i desorpcji odpowiednio dla fazy α i β [3, 41]. Maksymalna rozpuszczalność wodoru α_{max}^f w fazie α jest wyższa podczas formowania wodorku aniżeli podczas jego dekompozycji α_{max}^d tj. $\alpha_{max}^f > \alpha_{max}^d$. Przeciwnie zachowanie jest zauważalne dla minimalnej rozpuszczalności wodoru $\beta_{min}^d > \beta_{min}^f$ w fazie wodorkowej β . Schematycznie przebieg histerezy wodorków S_h w funkcji koncentracji wodoru został przedstawiony na **Rys. 4.10**. Z punktu widzenia termodynamicznego



Rys. 4.10: Schematyczne przedstawienie zjawiska histerezy w wodorkach

zjawisko absorpcji i desorpcji wodoru w związkach międzymetalicznych IMC jest rodzajem przemiany fazowej, dlatego procesy te można scharakteryzować

energetycznie za pomocą zmiany entalpii swobodnej podczas każdego z nich. Stąd dla procesu absorpcji i desorpcji zachodzi odpowiednio (4.3) [42]:

$$\begin{aligned}\Delta G_f &= \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_f}{P_0} \right) \\ \Delta G_d &= \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_d}{P_0} \right)\end{aligned}\tag{4.3}$$

Ponieważ ciśnienia P_f i P_d i wynikające z nich odpowiednie zmiany entalpii ΔG_f i ΔG_d są różne, stąd histereza wyraża straty energetyczne (4.4)

$$\Delta G = \Delta G_f - \Delta G_d = \frac{1}{2}RT \ln \left(\frac{P_f}{P_d} \right)\tag{4.4}$$

Z mikrostrukturalnego punktu widzenia, zjawisko histerezy można wytłumażyć odkształceniem sprężystym sieci krystalicznej [3]. W procesie absorpcji wodoru ciśnienie P_f jest wyższe, ponieważ generowane w tym procesie naprężenia są antagonistyczne w stosunku do rozszerzania sieci krystalograficznej. Dyslokacje strukturalne powstające podczas absorpcji wodoru muszą się przemieszczać, co jest zjawiskiem energochłonnym.

Aby móc łatwiej zanalizować przebieg histerezy w różnych wodorkach, w literaturze [3, 15, 43] wprowadza się parametr S_h zdefiniowany wzorem (4.5):

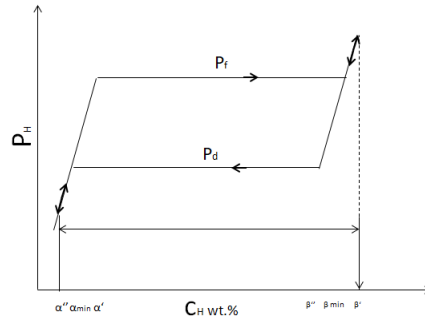
$$S_h = \ln(P_f/P_d)\tag{4.5}$$

W praktycznych zastosowaniach wodorków metali jako zbiorników do gromadzenia wodoru histereza odgrywa ważną funkcję. Po pierwsze determinuje zakres ciśnień roboczych pracy zbiorników wodoru, a po drugie dostarcza informacji o potencjalnych stratach ich wydajności [38].

4.3.2 Pojemność absorpcyjna odwracalna i maksymalna

Kolejnym istotnym parametrem charakteryzującym wodorki metali, w szczególności z punktu widzenia aplikacyjnego, jest ich pojemność absorpcyjna. W ogólnym ujęciu zdolności absorpcyjne wodorków określają ilość zgromadzonego wodoru na jednostkę masy, objętość czy formułę absorbentu. Obecnie najczęściej pojemność absorpcyjną wodorków wyraża się jako procent wagowy (wt.%). Dla jednoskładnikowych wodorków typu MH_x pojemność absorpcyjna może być wyrażana jako stosunek promieni atomowych wodoru do metalu (r_H/r_M) [9]. Z **Rys. 4.11** wynika, że wodorkach można wyróżnić dwa typy pojemności: pojemność odwracalną c_{rev} i maksymalną c_{max} .

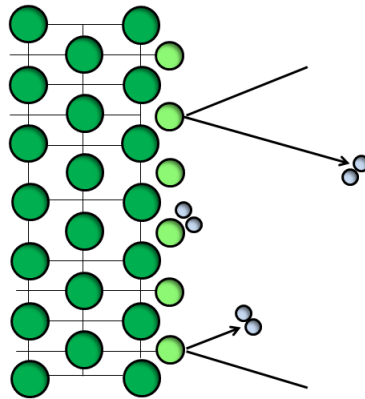
Z definicji pojemność odwracalna c_{rev} jest różnicą w ilości zaabsorbowanego i desorbowanego wodoru w jednym cyklu absorpcji i desorpcji. Dla większości wodorków pojemność odwracalna jest mniejsza niż maksymalna c_{max} .



Rys. 4.11: Schematyczne przedstawienie maksymalnej i odwracalnej pojemności absorpcyjnej wodoru

4.3.3 Efekty powierzchniowe

Przedstawiony w rozdziale (4.1) model oddziaływania wodoru z metalem omówiony został dla przypadku idealnej powierzchni metalu wolnej od zanieczyszczeń powierzchniowych. Jednak w tym modelu nie została uwzględniona rzeczywista powierzchnia metali, która w większości przypadków pokryta jest natywną warstwą tlenkową. Pasywacja powierzchni stanowi barierę dla wnika-
jących w sieć krystaliczną metalu atomów wodoru. W efekcie zanieczyszczenia powierzchniowe ograniczają lub całkowicie blokują zdolności absorpcyjne wodoru [38,44]. W swojej pracy Sandrock i Goodell [45] wyróżnili cztery podstawo-



Rys. 4.12: Schematyczne przedstawienie pasywacji powierzchni metali utrudniającej reakcję dysocjacji wodoru. Kule w jasnych kolorach reprezentują tlenki pokrywające powierzchnię metalu

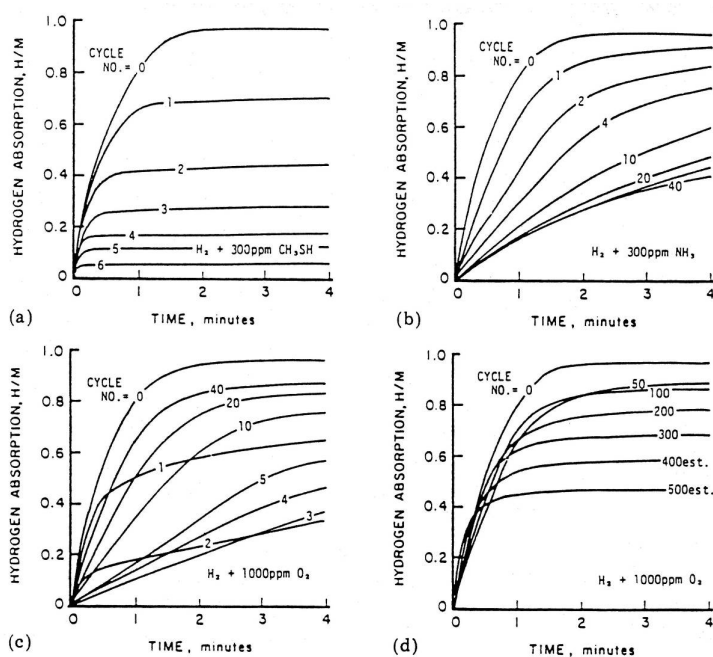
we negatywne efekty wpływu zanieczyszczeń powierzchniowych na właściwości absorpcyjne wodoru w związkach IMC [38].

Zatruwanie powierzchni próbki powoduje szybką utratę pojemności absorpcyjnej wodoru podczas kolejnych cykli. Zanieczyszczenia te prowadzą do blokowania powierzchniowych centrów dysocjacji wodoru, nawet po pokryciu jej tylko monowarstwą. Powoduje to, że dysocjacja wodoru cząsteczkowego H_2 do wodoru atomowego na powierzchni materiału staje się nieaktywna. W ujęciu długoterminowym ciągle zatruwanie powierzchni materiału powoduje całkowi-

tą lub znaczącą utratę zdolności sorpcyjnych [45]. Typowymi gazami zatrzymującymi powierzchnie większości IMC już w temperaturze pokojowej jest CO_2 i gazy zawierające siarkę (np. merkaptan metylowy CH_3SH) [44].

W efekcie retardacji absorpcji i desorpcji wodoru obserwuje się zmiany w kinetyce reakcji, jednak bez znaczącej utraty maksymalnej pojemności absorpcyjnej c_{max} . W fazach LaNi_5 efekt retardacji może być wywołany np. związkami amoniaku NH_3 i CO_2 w temperaturach powyżej 100°C . W niektórych przypadkach efekt retardacji kinetyki może powstawać pod wpływem cyklicznego wodorowania próbki [38, 44, 45].

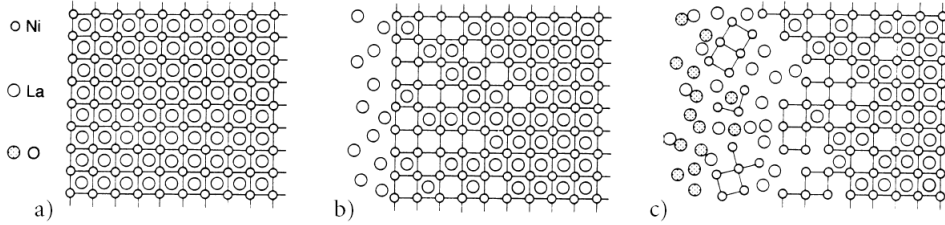
Ostatnim z efektów powierzchniowych mających wpływ na zdolności absorpcyjne wodoru w związkach międzymetalicznych jest reakcja pomiędzy zanieczyszczeniami, a materiałem rodzimym. Reakcja może prowadzić do korozji i trwałej utraty pojemności absorpcyjnej. Poszczególne efekty zostały przedstawione na **Rys. 4.13**.



Rys. 4.13: Wpływ różnych rodzajów oddziaływań zanieczyszczeń z LaNi_5 na profil absorpcji wodoru w funkcji czasu t i wielokrotności cykli wodorowania. (a) Zatrucie powierzchni, (b) Efekt retardacji, (c) Efekt retardacja – reorganizacja powierzchni, (d) Reakcja. Rysunek pochodzi z pracy [45]

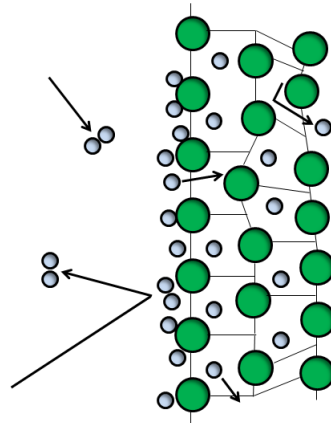
Jak pokazano w pracach [38, 46], związki międzymetaliczne, nawet pomimo wcześniejszej oksydacji lub zanieczyszczenia powierzchni cząsteczkami H_2O , N_2 , CO_2 , CO , które w równym stopniu jak O_2 , degradują jej powierzchnię, mogą nadal posiadać reaktywne centra absorpcyjne wodoru. Na zanieczyszczonej powierzchni dochodzi do reorganizacji jej składu chemicznego minimalizującego energię powierzchniową (**Rys. 4.14**). Podczas reorganizacji powierzchni następuje selektywna oksydacja niektórych składników związku międzymetalicznego. W przypadku rozpatrywanego związku LaNi_5 stwierdzono, że zachodzi

selektywne utlenianie atomów La zapobiegające dalszej pasywacji powierzchni [46]. Zubożona w La powierzchnia związku może nadal być przepuszczalna dla wodoru, którego rolę dysocjacyjną przejmują centra Ni nieoksydowanej powierzchni [38, 47]. Po dysocjacji na powierzchni, atomy wodoru musi zo-



Rys. 4.14: Reorganizacja powierzchni LaNi_5 . Rysunek pochodzi z pracy [46]

stać przetransportowany do wnętrza materiału. Słabe właściwości transportowe warstw powierzchniowych i przypowierzchniowych mogą doprowadzić do adsorpcji wodoru na powierzchni związku. Utworzona w ten sposób warstwa wodorkowa stanowi barierę dla wnikających w głąb sieci atomów wodoru. Ostatecznie powoduje to spowolnienie absorpcji [38]. Analiza powyższych efektów

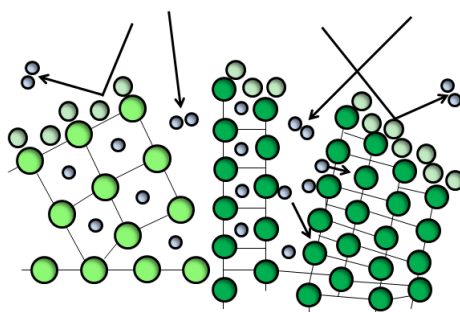


Rys. 4.15: Schematycznie przedstawiona warstwa wodorkowa na powierzchni związku międzymetalicznego

pokazuje, że konieczne jest zachowanie wysokiej czystości powierzchni próbki związku oraz gazu, które są przeznaczone do tworzenia wodorków metali.

4.3.4 Dekrepitacja ziarna

Absorpcja wodoru i towarzyszące jej znaczące rozszerzanie się sieci krystalicznej w pewnych sytuacjach może powodować utratę jej ciągłości i spękania ziaren próbki, czyli tzw. dekrepitację [3, 15, 38]. W wodorkach metali dekrepitacja ziaren prowadzi do odsłaniania nowych czystych powierzchni próbki, które następnie mogą mieć kontakt z wodorem. Powierzchnia ziarna próbki, która jest wolna od oksydacji i innych zanieczyszczeń, sprzyja dysocjacji wodoru i ułatwia jego dyfuzję do objętości. Podczas cyklicznej pracy (absorpcja – desorpcja) postępujący proces dekrepitacji powoduje nadmierne proszkowanie ziaren próbki, które rozpadają się na coraz mniejsze cząstki. W większości przypadków proszkowanie próbki jest efektem szkodliwym. Zachodząca w wyniku proszkowania zmiana przewodności cieplnej, w efekcie zmienia charakterystyki kinetyczne procesu absorpcji wodoru [38]. Proces dekrepitacji może być również wzmocniony w układach wielofazowych, w których pęknięcia tworzą się wzdłuż granic międzyfazowych ze względu na niedopasowanie się rozszerzalności sieci w oddzielnych fazach wodorkowych i niewodorkowych (**Rys. 4.16**) [3, 38].



Rys. 4.16: Schematycznie przedstawiona dekrepitacja sieci krystalicznej związku międzymetalicznego

4.3.5 Aktywacja próbki

Praktycznym rozwiązaniem opisanego w rozdziale (4.3.3) problemu bariery tlenkowej i innych zanieczyszczeń powierzchniowych jest proces aktywacji próbki. Standardowo aktywacja składa się z następujących po sobie etapów – wygrzewania próbki w próżni dynamicznej, a następnie działania na nią atmosferą wodoru o określonym ciśnieniu – powyżej ciśnienia formowania danego typu wodorku IMC. Podczas wygrzewania próbki pod próżnią dynamiczną, atomy tlenu z powierzchni dyfundują w głąb materiału oczyszczając jego powierzchnię, a luźno związane z powierzchnią warstwy zanieczyszczeń są z niej usuwane [38]. Kolejnym etapem aktywacji związku jest wygrzewanie jego próbki w atmosferze wodoru. Przez oczyszczoną z warstwy tlenkowej, w pierwszym etapie aktywacji powierzchnię ziaren próbki wodór po uprzedniej dysocjacji może wnikać w głąb rodzimego materiału. Wnikanie wodoru powoduje powstanie wielofazowych obszarów o różnych koncentracjach wodoru i nierównomiernej

ekspansji komórki elementarnej w tych fazach. Skutkuje to utratą ciągłości sieci krystalicznej i prowadzi do opisanego w rozdziale zjawiska dekreptacji ziaren próbki [3, 38, 44].

W literaturze opisanych zostało wiele metod aktywacyjnych [3, 48, 49]. Najpopularniejsze z nich obejmują wielogodzinne wygrzewanie próbek w temperaturach $(100 - 130)^\circ\text{C}$, a następnie kilkudniowe utrzymywanie ich w atmosferze wodoru o ciśnieniu powyżej ciśnienia formowania P_f wodorku. Na potrzeby poniższej pracy opracowany został szybki system aktywacji próbek. W odróżnieniu od standardowych metod, szybka aktywacja wymagała wyższej temperatury $(180 - 200)^\circ\text{C}$ i ciśnienia $2.5P_f$ przy krótszym czasie wygrzewania. Całkowity czas powtarzania aktywacji w zależności od rodzaju próbek i stopnia jej zanieczyszczenia powierzchni nie przekraczał 48 h.

5 Dyfrakcja rentgenowska

Dyfrakcja rentgenowska należy do jednej z najszerzej rozpowszechnionych metod identyfikacji fazowej i charakteryzacji strukturalnej badanych materiałów. W metodzie dyfrakcji rentgenowskiej wykorzystywane jest monochromatyczne promieniowanie rentgenowskie o długości fali λ z zakresu $(0.5 - 2.5) \text{ \AA}$ [19]. Promieniowanie rentgenowskie padając na kryształ ulega koherentnemu i sprężystemu rozproszeniu na elektronach periodycznie rozmieszczonych atomów sieci krystalicznej. W procesie rozpraszania sprężystego energia promieniowania pozostaje zachowana. Dla promieniowania rozproszonego na równoległych płaszczyznach krystalograficznych interferencyjne warunki wzmocnienia spełnione są wtedy, gdy różnica dróg optycznych ΔS będzie całkowitą wielokrotnością n długości fali λ . Stąd zachodzi warunek (5.1) [50, 51]:

$$n\Delta S = ML + LN = n\lambda \quad (5.1)$$

Prowadzi to do podstawowego równania dyfrakcji czyli wzoru Bragga.

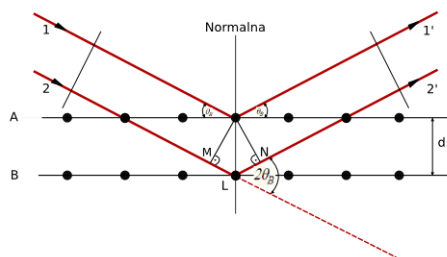
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (5.2)$$

Natężenie promieniowania rozproszonego zależy od struktury krystalicznej i od warunków pomiaru [50]:

$$I_{hkl} \sim L_p |F_{hkl}|^2 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (5.3)$$

Czynnik struktury F_{hkl} opisuje rozpraszanie promieniowania przez strukturę krystaliczną w przeliczeniu na pojedynczą komórkę elementarną złożoną z n atomów o atomowych czynnikach rozpraszania f_1, \dots, f_n :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp(-i\vec{G} \cdot \vec{r}_j) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)) \quad (5.4)$$



Rys. 5.2: Schematyczne przedstawienie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach – wyprowadzenie warunku na interferencję konstruktywną promieniowania rozproszonego. Rysunek pochodzi z [19].

gdzie $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ to wektor sieci odwrotnej opisany przez wskaźniki Millera h, k, l będące liczbami całkowitymi i przez podstawowe wektory translacji sieci odwrotnej $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$; $\vec{r}_j = x_j\vec{a} + y_j\vec{b} + z_j\vec{c}$ to wektor położenia j -tego atomu w komórce elementarnej opisany przez współrzędne cząstkowe x_j, y_j, z_j i przez podstawowe wektory translacji sieci krystalicznej $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$; f_j to atomowy czynnik rozpraszania, który w pierwszym przybliżeniu jest proporcjonalny do liczby atomowej Z pierwiastka i maleje wraz z rosnącą wartością $\sin \theta/\lambda$. F_{hkl} jest na ogół liczbą zespoloną. Moduł $|F_{hkl}|$ określa amplitudę fali rozproszonej. Wpływ temperatury opisany jest przez czynnik $\exp(-B(\sin^2 \theta/\lambda^2))$, gdzie B to czynnik temperaturowy Debye'a-Wallera. Czynnik Lorentza – polaryzacyjny, L_p , uwzględnia utratę części promieniowania spolaryzowanego prostopadłe do płaszczyzny próbki oraz współczynnik Lorentza zależny od metody pomiaru. Dla geometrii Bragga – Brentano, całkowity czynnik L_p zależy od kąta θ w sposób [19]:

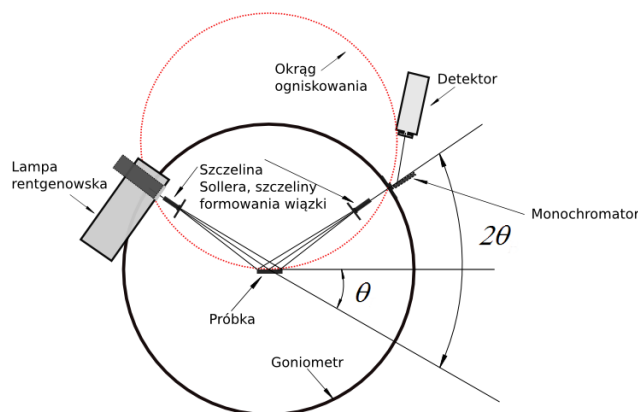
$$L_p \sim \frac{1 + A \cos^2 2\theta}{(1 + A) \sin 2\theta} \quad (5.5)$$

Dyfraktogramy badanych związków otrzymano przy użyciu dyfraktometru PANalytical X'Pert PRO z osią poziomą i geometrią Bragga – Brentano (**Rys. 5.3**). Źródło promieniowania rentgenowskiego stanowiła lampa miedziana z podwójną linią K_α ($K_{\alpha 1}=1.540562 \text{ \AA}$, $K_{\alpha 2}=1.544390 \text{ \AA}$) [52]. Dyfraktometr wyposażony był w półprzewodnikowy paskowy detektor promieniowania i tylny monochromator na bazie monokryształu grafitu, eliminujący promieniowanie fluorescencyjne. Zakres kątowy dyfraktogramów 2θ ustalono na $20^\circ - 110^\circ$, przy wielkości kroku 0.04° i czasie akwizycji wynoszącym 15 sekund na krok.

6 Metody pomiaru sorpcji gazu

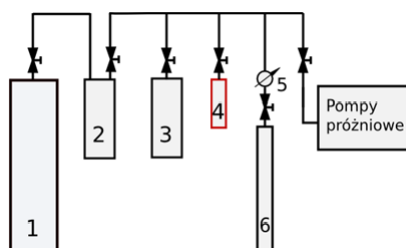
6.1 Wolometryczna metoda pomiaru sorpcji gazów – metoda Sieverta

Istnieje wiele technik pomiarowych stosowanych do badania materiałów i masowych systemów magazynowania wodoru. Do najstarszych i najbardziej



Rys. 5.3: Schematyczne przedstawienie układu pomiarowego dyfraktometru w geometrii Bragga – Brentano. Rysunek pochodzi z [19]

podstawowych należy zaliczyć statyczne techniki grawimetryczne i wolumetryczne [53, 54]. W pracy wykorzystana została metoda wolumetryczna zamiennie nazywana manometryczną lub od nazwiska jej twórcy metodą Sieverta [44]. Uproszczony schemat przykładowej aparatury manometrycznej został przedstawiony na **Rys. 6.4** [19].



Rys. 6.4: Schemat aparatury manometrycznej. 1. Butla z gazem, 2. Zbiornik wodoru, 3. Objętość referencyjna dopasowana do wielkości reaktora i ilości próbki, 4. Reaktor, 5. Manometr, 6. Objętość desorpcyjna. Rysunek pochodzi z [19].

W statycznej metodzie manometrycznej do określenia ilości zaabsorbowanego przez próbkę gazu wykorzystywana jest zależność pomiędzy temperaturą – ciśnieniem i objętością gazu [53, 54]. W stanie początkowym do zbiornika o znanej i dokładnie wyznaczonej objętości V_0 wprowadzony jest wodór o ciśnieniu p_0 . Pomiar ciśnienia w stanie ustalonym pozwala określić dokładną ilość moli gazu wprowadzonego do zbiornika. Zgodnie z równaniem stanu gazu doskonałego liczba moli n gazu zawarta w objętości V_0 oznaczona jest równaniem (6.1):

$$n = \frac{p_0 V_0}{RT} \quad (6.1)$$

gdzie: R – stała gazowa równa 8.314 J/(K mol), T – temperatura.

Po czasie potrzebnym do ustalenia się stanu równowagi termicznej, przez zawór odcinający i magistralę łączeniową o objętości V_m gaz dozowany jest do

reaktora z próbką o objętości V_r . Rozprężenie gazu z początkowej objętości referencyjnej V_0 do objętości końcowej ($V_0 + V_m + V_r$) oraz jego absorpcja przez próbkę powodują, że w układzie (zbiornik gazu – reaktor – próbka) po czasie t ustala się niższe ciśnienie końcowe p_1 . Ilość zabsorbowanego przez próbkę gazu Δn wyznaczona jest z pomiaru ciśnienia równowagowego p_1 i poniższego równania (6.2)

$$\Delta n = n_0 - n_1 = \frac{p_0 V_0}{RT} - \frac{p_1 (V_0 + V_m + V_r)}{RT} \quad (6.2)$$

Metoda wolumetryczna opiera się na równaniach gazowych, które pozwalają na wyznaczenie wielkości molowych na podstawie objętości, ciśnienia i temperatury [53, 54]. W pomiarach sorpcji wodoru prowadzonych w skali laboratoryjnej prosty model (6.1) został zastąpiony znacznie bardziej skomplikowanym modelem gazu, uwzględniającym oddziaływanie międzycząsteczkowe oraz wprowadzającym korektę na objętość zajmowaną przez same cząsteczki gazu. Istnieje kilka modeli dostosowanych do badanego zakresu ciśnień i temperatur np. model Van Der Waalsa czy model Hemmesa [3, 54]. Ostatecznie zdecydowano się na zastosowanie modelu Van Der Waalsa. Stąd równanie (6.1) przyjmuje postać (6.3): [3]

$$p_0 V_0 = nRT \rightarrow \left(p_0 + a \frac{n^2}{V_0^2} \right) (V_0 - nb) = nRT \quad (6.3)$$

gdzie: $a \left(\frac{n}{V} \right)^2$ – oznacza siłę oddziaływania pomiędzy cząsteczkami, a czynnik nb stanowi korektę na objętość zajmowaną przez same cząsteczki gazu. Wartości parametrów a , b są równe odpowiednio $a = 2.4758 \cdot 10^{-2} \text{ m}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \text{ Pa}$, $b = 2.661 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Wyznaczenie n odbywało się metodą iteracyjną, w której wartość początkowa n została przyjęta jako $n = p_0 V / RT$. Następnie kolejne wartości zostały obliczane według zależności $n_{i+1} = n_i - \frac{f(n_i)}{f'(n_i)}$, gdzie $f(n) = \left(p_0 + a \frac{n^2}{V_0^2} \right) (V_0 - nb) - nRT$ oraz $f'(n)$ – pochodna funkcji $f(n)$, tak długo, aż różnica $n + 1$ i n będzie mniejsza niż 0.001 [3].

6.2 Typy pomiarów absorpcyjnych

Scharakteryzowanie właściwości sorpcyjnych wodoru badanych związków międzymetalicznych IMC możliwe jest przez dwa podstawowe typy pomiarów: pomiary kinetyki sorpcji lub desorpcji gazu oraz przez pomiary izotermicznych krzywych pcT (*pressure – concentration – Temperature*). Należy zauważyć, że eksperyment kinetyki sorpcji można uznać za badania podstawowe na bazie którego możliwe jest odtworzenie pełnych krzywych pcT [38, 44].

W kinetyce sorpcji lub desorpcji gazu mierzona jest szybkość zmian koncentracji wodoru w próbce w zależności od czasu t . W odróżnieniu od pomiarów maksymalnej pojemności, które są wykonywane w stanie równowagi termodynamicznej układu (niezależnie od czasu potrzebnego do jego osiągnięcia),

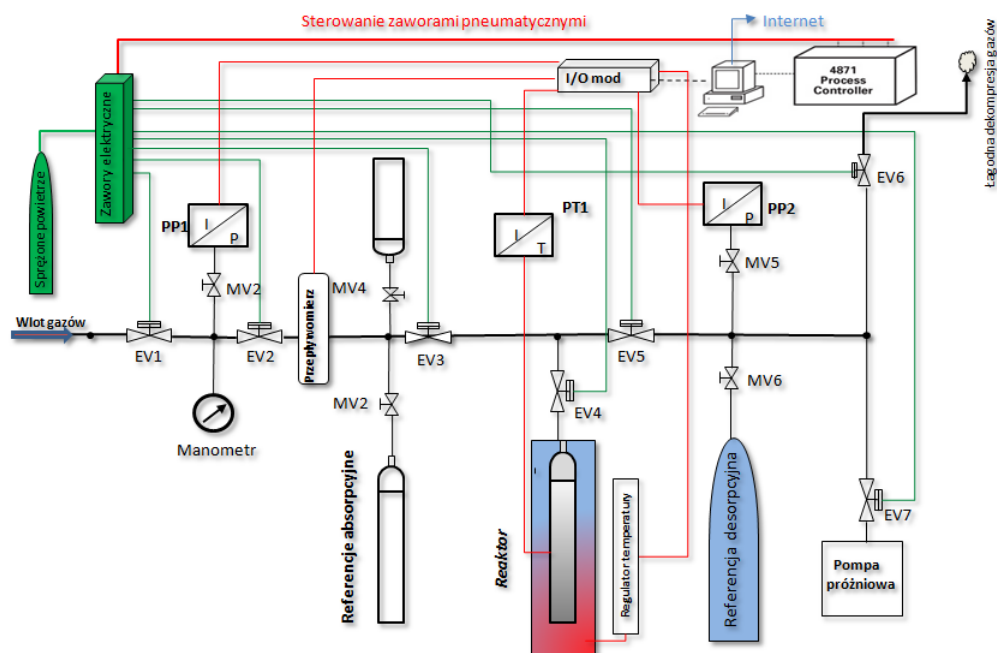
pomiary kinetyki odbywają się w stanie, gdy badany związek zbliża się do jednego z dwóch stanów – pełnego nasycenia w przypadku absorpcji wodoru lub rozładowania w przypadku jego desorpcji [38, 44]. Analiza krzywych kinetycznych pozwala na określenie dominującego mechanizmu w kinetyce reakcji absorpcji i desorpcji wodoru. W uproszczonej formie eksperyment kinetyczny dostarcza informacji o czasach absorpcji t_{90} lub desorpcji wodoru t_{10} z badanego materiału. Informacja ta jest szczególnie użyteczna na potrzeby tworzenia i optymalizacji masowych zbiorników wodoru [38, 44].

6.3 Zautomatyzowana aparatura Sieverta

Wyniki pomiarów zdolności sorpcyjnych materiałów w skali laboratoryjnej otrzymane zostały na komercyjnym analizatorze sorpcji firmy Hiden Isochemie typu IMI – HTP [55]. Konstrukcja reaktora tego urządzenia umożliwiła badanie tylko niewielkich próbek o masie poniżej 1 grama. Bezpośrednie przełożenie wyników badanego związku, uzyskanych w skali laboratoryjnej, na wielkoskalowy system magazynowania wodoru oparty na tym samym związku nie uwzględnia wpływu wszystkich efektów charakterystycznych dla masowych układów magazynowania. Najczęstsze efekty występujące w układach masowych, które są pomijalne w skali laboratoryjnej, dotyczą nierównomiernego rozkładu temperatury czy sposobu dystrybucji wodoru w warstwie absorbentu [38]. Powyższe efekty wpływają na zdolności magazynujące materiałów. Maksymalna pojemność i kinetyka procesu w masowych układach magazynowania jest na ogół niższa od tych wyznaczonych dla tych samych związków w skali laboratoryjnej. Ogólnie przyjmuje się, że próbki związków o wadze powyżej 100 gramów są właściwym kompromisem pomiędzy praktycznymi zagadnieniami syntezy tych związków, a postępowaniem z materiałami o charakterystycznej i nieprzerwanej ciągłości, która występuje w wielkoskalowym systemie magazynowania wodoru [38].

Wodorowanie próbek związków o większych masach wymagało zaprojektowania i zbudowania dedykowanego układu pomiarowego. Założono, że zbudowana przez autora pracy aparatura powinna realizować zadanie zarządzania masowymi zbiornikami wodoru (>500 g) opartymi na związkach IMC. Ponadto maszyna powinna umożliwiać integrację z końcowym odcinkiem linii przemysłowej do odzyskiwania biowodoru – w ramach uczestnictwa w programie BIOSTRATEG 2 [56].

Powstałe urządzenie bazuje na manometrycznej metodzie Sieverta oraz stanowi rozwinięcie aparaturowe schematu ideowego przedstawionego na **Rys. 6.4**. W zależności od zastosowanych i wymieniających elementów – reaktora oraz objętości referencyjnej V_{ref} możliwe jest badanie próbek o wadze od 1 g do 250 g lub realizacja zadań związanych z zarządzaniem masowymi układami magazynowania wodoru. Schemat ideowy aparatury został przedstawiony na **Rys. 6.5** i w Dodatku B, natomiast jej widok ogólny znajduje się na **Rys. 6.6**.



Rys. 6.5: Schemat ideowy zaprojektowanej i zbudowanej w IFJ automatycznej aparatury Sieverta



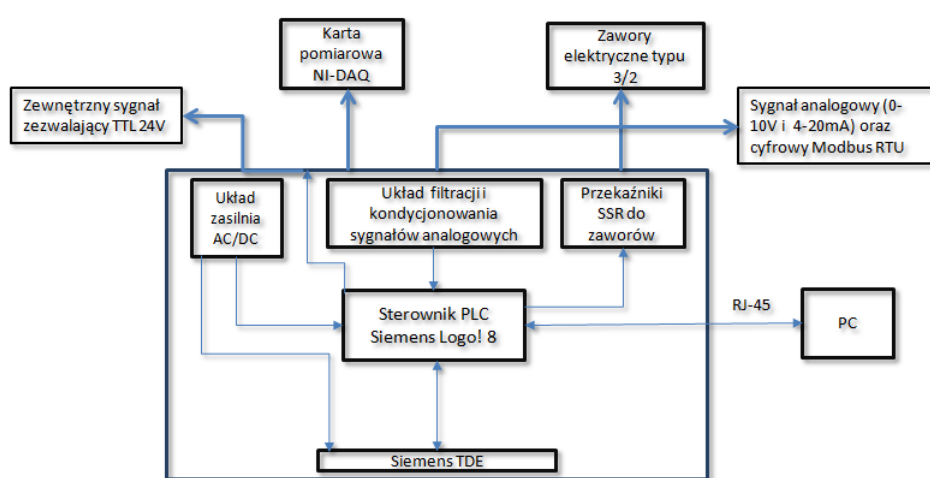
Rys. 6.6: Aparatura Sieverta w IFJ – widok ogólny

Armatura układu wykonana jest z wewnątrz elektropolerowanych rur ze stopu stali SS316L o średnicy zewnętrznej 1/4" i grubości ścianki 1.2 mm. Skręcane połączenia elementów wykorzystują metodę uszczelnienia doczołowego typu metal do metalu Swagelok VCR [57] oraz złącza typu dwupierścieniowego Swagelok TF [58]. Złącza tego typu zapewniają maksymalną szczelność układu i ograniczają potencjalny wyciek gazu. Poszczególne sekcje aparatury zostały oddzielone sterowanymi pneumatycznie zaworami. Zastosowanie pneumatycznych zaworów zwiększa przydatność urządzenia do zastosowania w warunkach zagrożenia wybuchem oraz umożliwia spełnienie podstaw dyrektywy 2014/34/UE. W przypadku braku lub niewystarczającego ciśnienia pneuma-

tycznego zawory pozostają w pozycji domyślnie zamkniętej (NC), odcinając tym samym poszczególne sekcje układu.

6.3.1 Aparatura – układ sterowania i elektroniki

Zaprojektowana aparatura została wyposażona w elektroniczny układ sterowania i akwizycji danych pomiarowych, w tym przebiegu ciśnień we wszystkich sekcjach układu, przepływu gazu oraz poszczególnych temperatur. Aparatura może realizować zadaną przez operatora sekwencję procesu wodorownia w sposób automatyczny i powtarzalny, nie wymagając ciągłego nadzoru. W przypadku wykonywania niezautomatyzowanych procesów lub niestandardowych działań aparatura może być przełączona w ręczny tryb pracy. Schemat ideowy układu sterowania został przedstawiony na rysunku **Rys. 6.7**.



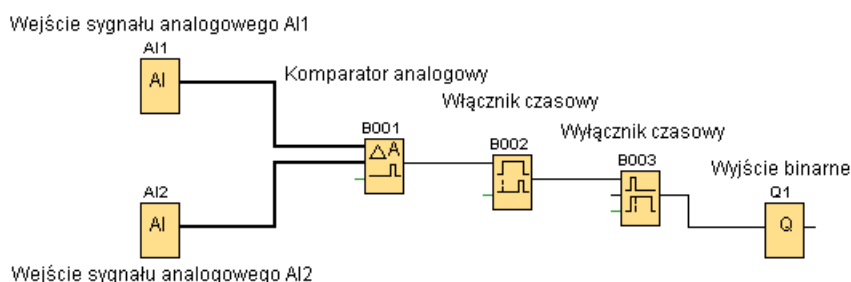
Rys. 6.7: Schemat ideowy układu sterowania zaprojektowanej i zbudowanej w IFJ automatycznej aparatury Sieverta

Instalacja urządzenia na linii produkcyjnej wymagała przyjęcia przemysłowych standardów sterowania zgodnych z normą IEC 61131-3 [59]. Sterowanie oparte zostało na programowalnym sterowniku logicznym PLC (*Programmable Logic Controller*) [60] firmy Siemens LOGO! 8 [61]. Sterownik z modułami rozszerzeń wyposażony jest w układ wejść i wyjść binarnych oraz wejść standardowych sygnałów analogowych napięciowych 0 – 10 V i prądowych 4 – 20 mA. Do podstawowych zadań sterownika należy wykonywanie zaprogramowanej sekwencji poszczególnych etapów procesu tj. sterowanie zaworami, ustawienie i utrzymanie zadanych wartości zmiennych procesowych ciśnienia i przepływu gazu oraz czasowa kontrola procesu wodorowania związków IMC. Tor pomiaru ciśnienia składa się z dwóch czujników z zakresami pomiarowymi 0 – 60 bar i –1 – 50 bar odpowiednio dla gałęzi sorpcyjnej i desorpcyjnej. Mierzone wartości ciśnienia przekazywane są do sterownika standardowym sygnałem prądowym 4 – 20 mA. Akwizycja i zapis wartości zmiennych procesowych odbywały się w pamięci sterownika z częstotliwością 1.5 próbki/s i rozdzielczością przetwornika

analogowo – cyfrowego (ADC) 12 bit. Aby uniknąć zakłóceń elektromagnetycznych zewnętrznych i wewnętrznych tory pomiarowe (ciśnienia, przepływu i temperatur) zostały ekranowane oraz separowane galwanicznie (sygnał – zasilenie – odbiornik sygnału).

6.3.2 Oprogramowanie układu

Oprogramowanie jednostki sterującej PLC powstało w języku funkcjonalnych diagramów blokowych (FBD) [60]. Język ten jest odpowiednikiem schematu przepływu sygnału w obwodach logicznych przedstawionych w formie połączonych ze sobą bramek logicznych, funkcji lub bloków funkcjonalnych. Przepływ sygnału następuje w sposób jawny przez bezpośrednie połączenie z wyjścia jednego bloku (lewa strona bloku) i wejścia innego (prawa strona bloku) lub w sposób niejawny przez zdefiniowanie i przekazywanie wartości zmiennej. Zbiór utworzonych i połączonych w ten sposób bloków nazywany jest siecią lub obwodem. Kolejność wykonywania poszczególnych bloków funkcyjnych w ramach pojedynczej sieci związana jest z położeniem bloku w obwodzie oraz z układem jawnych połączeń pomiędzy poszczególnymi blokami. Wykonywanie programu w postaci schematu blokowego odbywa się z góry na dół oraz z lewej do prawej strony obwodu. Przedstawiony na **Rys. 6.8** przykład w języku



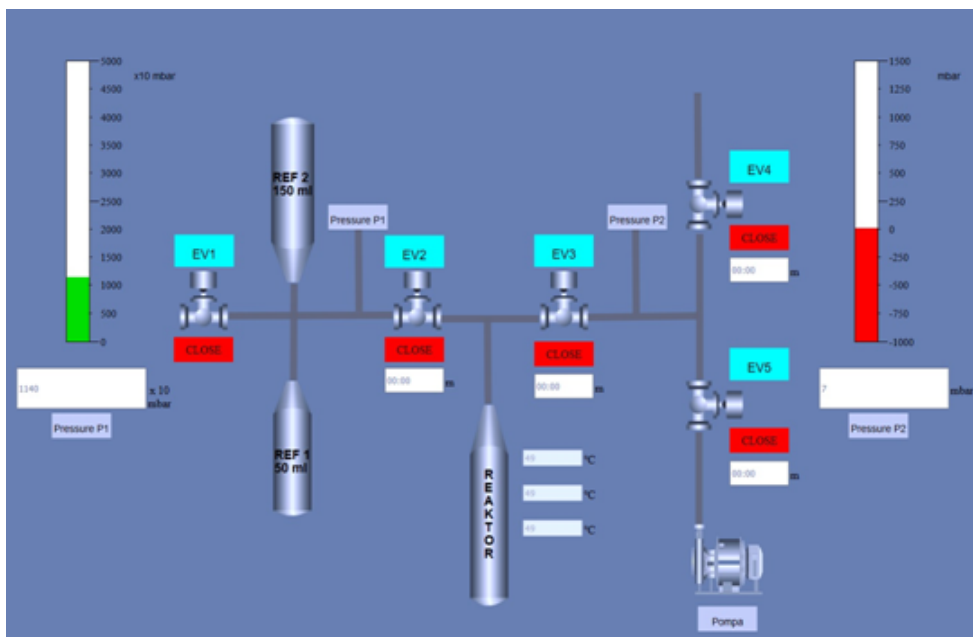
Rys. 6.8: Uproszczony przykład wirtualnej pętli histerezy w języku FBD

FBD dotyczy zastosowania wirtualnej pętli histerezy czasowej mającej na celu ustawienie i utrzymywanie zadanego ciśnienia w układzie Sieverta. Natomiast całość napisanego przez autora programu sterownika PLC została przedstawiona w Dodatku C do pracy. Wizualizacja przebiegu procesu oraz aktualne wartości zmiennych procesowych (ciśnienie, temperatura, przepływ gazu) były na bieżąco aktualizowane na komputerze PC za pośrednictwem system inżynierskiego SCADA (*Supervisory Control And Data Acquisition*) [59].

6.3.3 Tryby pracy urządzenia

Aparatura umożliwiała realizację następujących typów pomiarów:

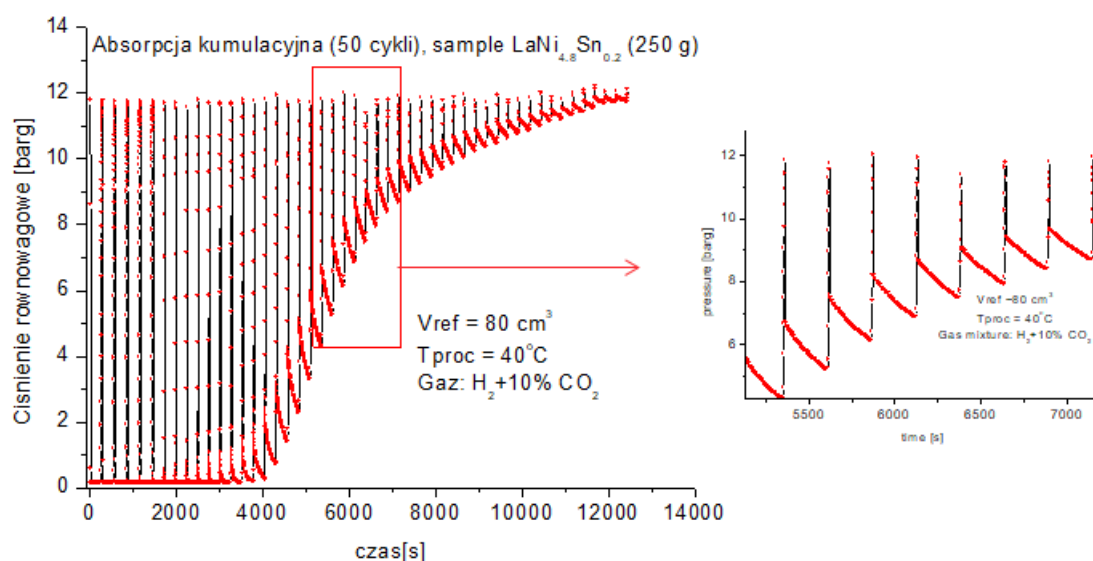
- Pomiar kinetyki sorpcji i desorpcji wodoru przez związki IMC



Rys. 6.9: Widok ogólny panelu operatora w systemie SCADA

- Cykliczne pomiary kinetyki sorpcji i desorpcji – w celu oceny stabilności długoterminowej związków
- Automagiczne zarządzanie procesem wodorowania wielkoskalowego układu magazynowania wodoru wg. określonego przez operatora schematu np. uzyskanie maksymalnej pojemności magazynu, a następnie jego desorpcja do układu zasilania ogni w paliwowych

Przykładowy przebieg ciśnienia wodoru podczas absorpcji w funkcji czasu dla pojedynczego cyklu wodorowania związku został przedstawiony na **Rys. 6.10**.



Rys. 6.10: Przykładowy przebieg ciśnienia w funkcji czasu podczas absorpcji wodoru w próbce $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Pomiary zostały zarejestrowane na zbudowanej aparaturze

7 Otrzymywanie próbek

Próbki związków międzymetalicznych typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) zostały otrzymane na drodze przetopu wsadu w atmosferze ochronnej argonu, przy użyciu pieca łukowego. Zastosowano składniki o wysokim stopniu czystości La (99.50 wt.%), Ni (99.90 wt.%) i Pb (99.99 wt.%). Wcześniejsze doświadczenia w otrzymywaniu związków AB_5 wykazały, że podczas wytopu obserwowane jest intensywne parowanie składników, głównie Ni. Aby skompensować utratę wagi i zachować stechiometrię związku zdecydowano się na zastosowanie 5% naważki Ni. Po wytopie próbki były wolno chłodzone do temperatury pokojowej, a następnie wygrzewane przez 8 h pod próżnią dynamiczną w temperaturze 575 K. Takie postępowanie miało na celu ujednoczenie struktury oraz rozpuszczenie ewentualnych – powstałych podczas wytopu próbki faz obcych, w fazie macierzystej. Następnie próbki zostały sproszkowane w moździerzu ręcznym, a dystrybucja wielkości ziaren została zweryfikowana mikroskopem optycznym z automatycznym układem zliczania i określania wielkości cząstek. Jednorodność i fazowość otrzymanych tą techniką próbek została skontrolowana metodą dyfrakcji rentgenowskiej w temperaturze pokojowej. Do pomiarów dyfrakcyjnych posłużył dyfraktometr X'Pert PRO z lampą Cu. Dyfraktogramy zostały opracowane metodą dopasowania metodą Rietvelda w programie FullProf [62]. Próbki o wysokiej jednorodności czyli niskiej lub zerowej zawartości faz obcych zostały przeznaczone do wodorowania. Ewolucja właściwości sorpcyjnych i desorpcyjnych tych związków została zmierzona wolumetryczną metodą Sieverta w temperaturach 303 K, 313 K i 323 K. Do pomiarów krzywych pCT

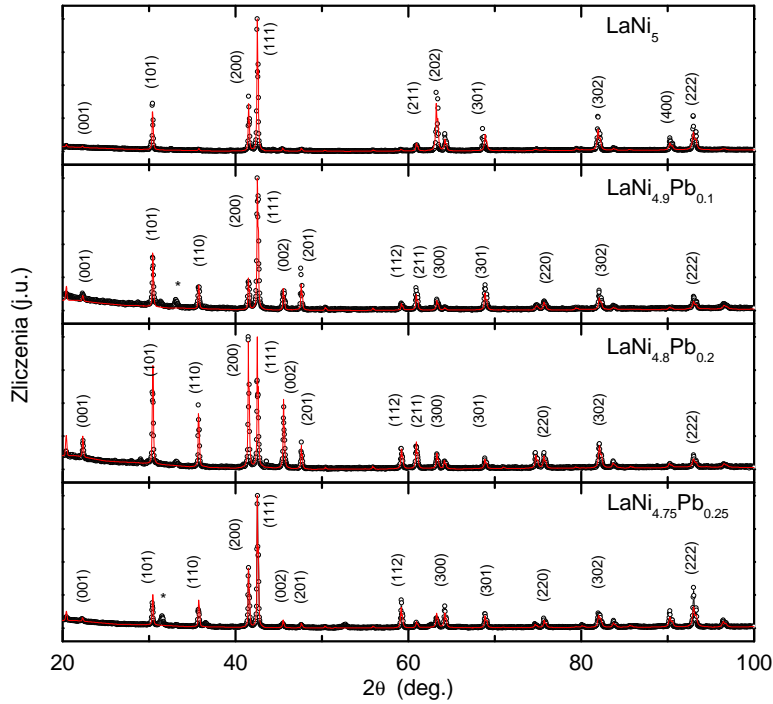
wykorzystany został analizator sorpcji gazów IMI. Pomiary kinetyki reakcji prowadzone były na specjalnie zbudowanej w IFJ aparaturze, której szczegóły i charakterystyka zostały omówione w rozdziale (6.3). Pomiary sorpcji i desorpcji wodoru ograniczone zostały do wyżej wymienionych temperatur, ponieważ uznano, że są to temperatury najczęściej spotykane w typowym środowisku pracy przenośnych magazynów wodoru.

Aby ograniczyć wpływ otoczenia i uzyskać możliwie izotermiczne warunki podczas prowadzenia badań, reaktor z próbką był umieszczony w urządzeniach (piecyk) wyposażonych w elektroniczny regulator z algorytmem sterowania temperaturą typu PID [63]. Zastosowanie regulacji temperatury, przez ciągłą zmianę stanu wyjścia, pozwalało na kompensację uchybu i stabilizację temperatury z dokładnością do ± 0.1 K. W większości testów masa próbki została ograniczona do około 100 mg, aby zredukować ilość ciepła wydzielającego się podczas egzotermicznej reakcji wodorownia. Przed pomiarami wszystkie połączenia skręcane aparatury zostały sprawdzone detektorem szczelności, a objętość układu i reaktora była kalibrowana metodą helową w przypadku analizatora IMI lub wodorem w zbudowanej aparaturze. W eksperymentach związanych z badaniem zdolności absorpcyjnych związków stosowano wodór o czystości 99.999%.

8 Wyniki pomiarów dyfrakcyjnych

Obrazy dyfrakcyjne związków międzymetalicznych $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) w temperaturze 313 K w zakresie kąta 2θ od 20° do 110° zostały przedstawione na **Rys. 8.11**. Wstępna analiza wyników wykazuje, że otrzymane dyfraktogramy charakteryzują się liniami dyfrakcyjnymi o wysokiej intensywności oraz niewielkiej szerokości połówkowej FWHM. Wskazuje to, że dla wszystkich próbek otrzymano dobrze wykształconą strukturę krystaliczną fazy macierzystej. Bezpośrednim i mierzalnym efektem wprowadzenia domieszki Pb jest przesunięcie linii dyfrakcyjnych wraz ze zwiększającą się jej koncentracją x_{Pb} . Przesunięcie linii następuje w kierunku niższych wartości kątów 2θ , oznaczając zwiększenie stałych sieciowych $a(b)$, c , co w konsekwencji prowadzi do wzrostu całkowitej objętości V komórki elementarnej. Analiza dyfraktogramów wykazała, że wszystkie domieszkowane ołowiem próbki w całym zakresie koncentracji domieszki, krystalizują w strukturze heksagonalnej typu CaCu_5 charakterystycznej dla faz Hauckego. Struktura związków domieszkowanych Pb opisana jest grupą przestrzenną $P6/mmm$ (Nr 191) i odpowiada strukturze związku bazowego LaNi_5 . Ponadto stwierdzono, że wszystkie próbki zawierały niewielki ($<2\%$) dodatek faz obcych, głównie La, LaNi_7 , La_2O_3 . Otrzymane z pomiarów dyfrakcyjnych wartości parametrów sieciowych zostały przedstawione w **Tab. 2**.

W procesie krystalizacji stopu wybrane atomy Ni (1.63 \AA) [4] z pozycji $2c$ i/lub $3g$ są podstawiane atomami Pb o większym promieniu atomowym



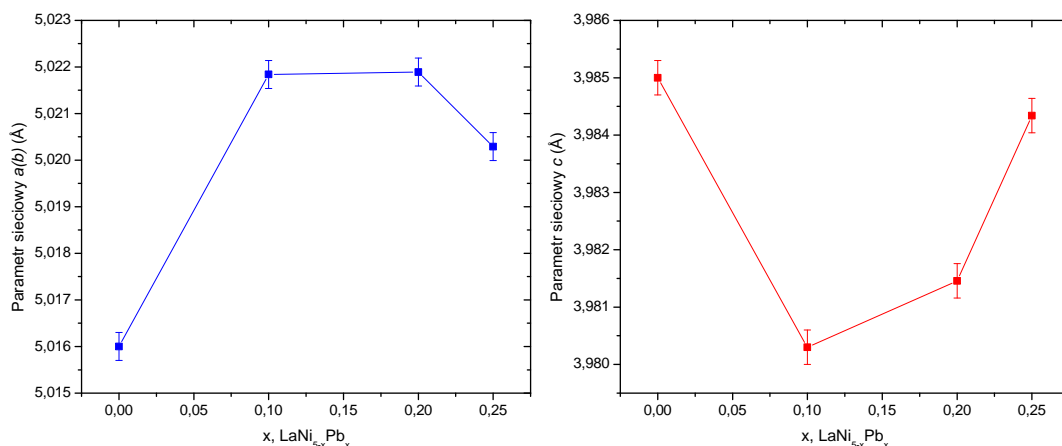
Rys. 8.11: Dyfraktogramy badanych związków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, gdzie $x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$. Dyfraktogramy zostały otrzymane w temperaturze 313 K

Tab. 2: Parametry sieciowe badanych związków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, gdzie $x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$

Związek	Struktura	a, b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	c/a	r_t (Å)
LaNi_5	heksagonalna	5.0160	3.9850	86.810	0.7945	0.3775
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$	heksagonalna	5.0218	3.9803	86.939	0.7925	0.3779
$\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$	heksagonalna	5.0219	3.9815	86.958	0.7928	0.3779
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$	heksagonalna	5.0213	3.9843	86.965	0.7936	0.3778

(1.80 Å) [4]. Niedopasowanie promieni atomowych powoduje zmianę parametrów sieciowych i obserwowany wzrost objętości komórki elementarnej V . W heksagonalnej komórce elementarnej wzrost parametrów sieciowych w kierunku osi $a(b)$ zależy od odległości pomiędzy atomami metalu leżącymi w płaszczyźnie podstawy komórki elementarnej. Wzrost parametrów sieciowych w kierunku heksagonalnej osi c odpowiada za zmiany odległości między warstwami atomów w komórce. Zgromadzone wyniki (**Rys. 8.12**) pokazują, że parametry sieciowe badanych próbek charakteryzują się znaczną zmiennością wzdłuż bazowych kierunków komórki, a ponadto silnie zależą od stopnia domieszkowania ołowiem x_{Pb} .

W zakresie niskiego domieszkowania $0 < x_{\text{Pb}} < 0.1$ widoczny jest intensywny wzrost parametru sieciowego $a(b)$, przy jednoczesnym spadku wartości heksagonalnego parametru c . Wzrost komórki w kierunku płaszczyznowym może

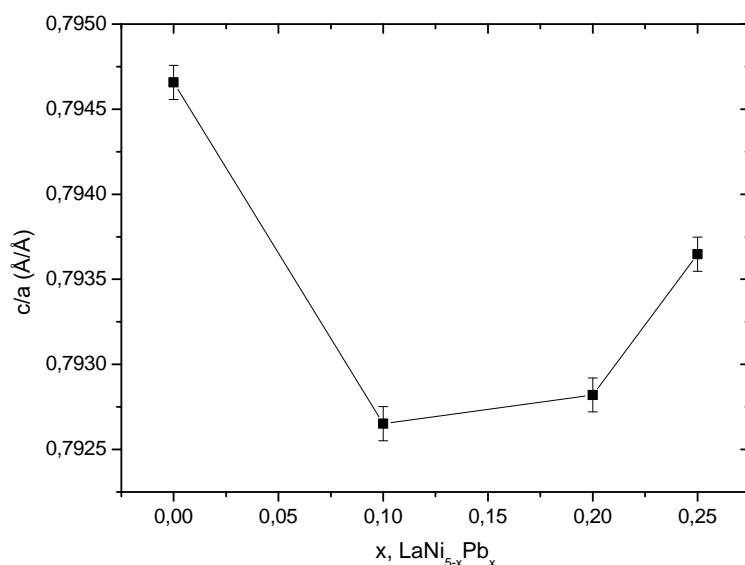


Rys. 8.12: Zmienność parametrów sieciowych $a(b)$ i c w funkcji koncentracji domieszki ołowiu x_{Pb} w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$

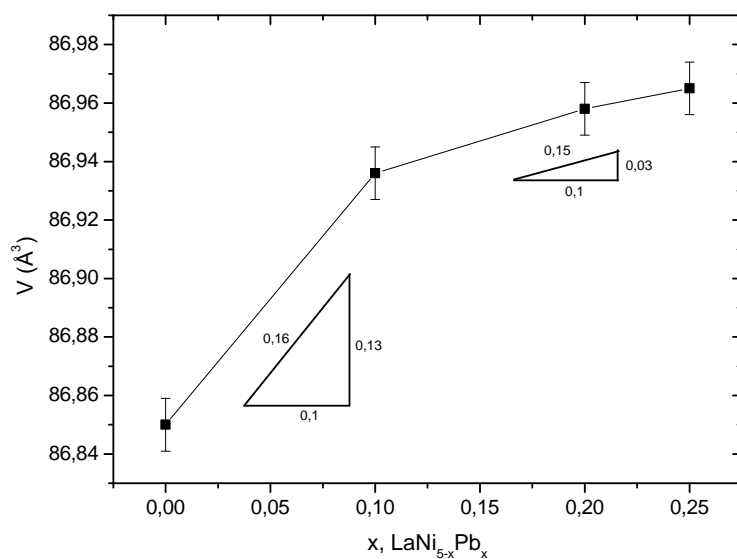
wskazywać, że w tym zakresie domieszkowania, atomy Pb z większym prawdopodobieństwem zastępują atomy Ni położone w pozycjach płaszczyznowych komórki $2c$, aniżeli w pozycjach międzywarstwowych $3g$. Dalszy wzrost koncentracji domieszki w przedziale $0.1 < x_{\text{Pb}} < 0.25$ powoduje, że wartość parametru a pozostaje stała do zakresu stechiometrycznego domieszkowania $x_{\text{Pb}} = 0.2$, a następnie maleje dla $0.2 < x_{\text{Pb}} < 0.25$. Jednocześnie w tym samym przedziale domieszkowania ołowiem $0.1 < x_{\text{Pb}} < 0.25$, obserwuje się występujący z różną dynamiką wzrost wartości stałej sieciowej c . Wskazuje to, że atomy Pb w tym zakresie domieszkowania z większym prawdopodobieństwem obsadzają pozycje międzywarstwowe $3g$ komórki elementarnej – inaczej niż w przypadku niskiego domieszkowania ołowiem $0 < x_{\text{Pb}} < 0.1$.

Preferowane przez atomy Pb obsadzanie pozycji $3g$ spotykane jest też w innych związkach międzymetalicznych $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, w szczególności z pierwiastkami o dużych promieniach atomowych np. $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$. Ponadto dla wszystkich związków zachowana została zależność parametrów sieciowych $c/a > 0.79$, która jest istotnym wskaźnikiem w przewidywaniu wielkości histerezy podczas zjawiska absorpcji i desorpcji wodoru w wodorkach badanych związków (**Rys. 8.13**). W całym zakresie domieszkowania próbek ołowiem występuje wzrost objętości komórki elementarnej V , którego wykres został przedstawiony na **Rys. 8.14**. Widoczne są dwa zakresy wzrostu komórki elementarnej skorelowane ze stopniem domieszkowania próbek ołowiem i dominującym w związku typem podstawienia atomów Ni atomami Pb, odpowiednio w pozycjach krystalograficznych $2c$ lub $3g$. Funkcja opisująca zmienność objętości komórki elementarnej $V = f(x_{\text{Pb}})$ wyrażonej w Å^3 w zależności od stopnia domieszkowania ołowiem x_{Pb} została przedstawiona równaniem (8.1)

$$V(x_{\text{Pb}}) = \begin{cases} 0.86 x_{\text{Pb}} + 86.82_{\pm 0,01}, & 0.0 \leq x_{\text{Pb}} \leq 0.1 \\ 0.19 x_{\text{Pb}} + 86.91_{\pm 0,01}, & 0.1 < x_{\text{Pb}} \leq 0.25 \end{cases} \quad (8.1)$$



Rys. 8.13: Zmienność parametru c/a w funkcji koncentracji domieszki ołowiu x_{Pb} w związkach $LaNi_{5-x}Pb_x$

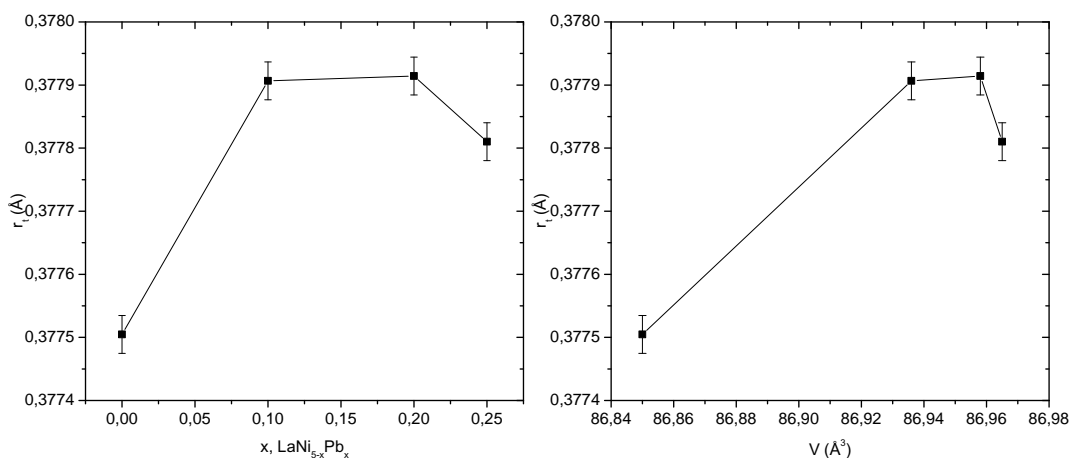


Rys. 8.14: Zmienność objętości V komórki elementarnej w funkcji koncentracji domieszki ołowiu x_{Pb} w związkach $LaNi_{5-x}Pb_x$

Z równania (8.1) widać, że względny wzrost objętości komórki elementarnej ($\Delta V/V_o$) w kierunku płaszczyznowym czyli przy podstawieniu atomów Ni w pozycji (2c) wynosi ($\Delta V/V_o$) = 0.14% i jest słabszy, aniżeli wzdłuż osi heksagonalnej ($\Delta V/V_o$) = 0.18%, gdzie dominuje podstawienie atomów Ni w pozycji 3g. Ponadto, wzrost objętości komórki elementarnej w funkcji koncentracji ołowiu

wiu x_{Pb} zachodzi z różną dynamiką. Stąd, widoczny jest szybszy wzrost objętości komórki ($\Delta V/\Delta x_{\text{Pb}}$) wynoszący ($1.45 \text{ \AA}/x_{\text{Pb}}$) w kierunku płaszczyznowym niż w heksagonalnym, gdzie wynosi ($1.19 \text{ \AA}/x_{\text{Pb}}$).

Jak opisano w rozdziale (3), w strukturze LaNi_5 występują obszerne tetraedryczne luki międzywęzłowe La_2Ni_2 , LaNi_3 , Ni_4 oraz oktaedryczne La_2Ni_4 . Badania neutronowe [3] wykazały, że luki międzywęzłowe tetraedryczne typu D3 i D4 w pozycji Wyckoffa $12n$ i $12o$ o największej dostępnej objętości stanowią miejsca absorpcji wodoru (deuteru). Stąd można wnioskować, że ich objętość i struktura elektronowa mogą bezpośrednio wpływać na zdolność absorpcji wodoru, oraz na właściwości termodynamiczne wodorków tych związków. Dodatkowo należy uwzględnić, że obsadzenie wodorem przestrzeni D3 i D4 podlega kryterium, które determinuje ich minimalną objętość. Podstawienie atomów Ni bazowego związku LaNi_5 , atomami Pb o większych promieniach atomowych powoduje redukcję objętości wewnątrz przestrzeni D3 i D4, ale z drugiej strony prowadzi do wzrostu objętości komórki elementarnej V . Te dwa przeciwstawne zjawiska strukturalnie determinują zdolności sorpcyjne wodoru w badanych związkach. Stąd korzystając bezpośrednio z danych dyfrakcyjnych obejmujących parametry sieciowe $a(b)$, c , objętość komórki elementarnej V oraz modelu sztywnych kul przedstawionego w pracy [6], wyznaczony został maksymalny promień sfery mogącej wypełnić przestrzeń tetraedryczną D3 lub D4. Wyniki obliczeń zostały przedstawione w **Tab. 2** i **Rys. 8.15**. W zakresie zastosowanego



Rys. 8.15: Zmienność promienia tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych typu D3 (D4) w funkcji koncentracji domieszki x_{Pb} i w objętości komórki elementarnej w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$

domieszkowania próbek ołowiem widać, że zależność wielkości r_t tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych, od koncentracji x_{Pb} ołowiu jest zbliżona do przebiegu parametru sieciowego $a(b)$ (**Rys. 8.13**). Stąd można wnioskować, że decydujący wpływ na wielkość przestrzeni D3 lub D4 w tej grupie związków mają wymiary komórki elementarnej w płaszczyźnie jej podstawy, a nie w kierunku heksagonalnym. Następnie na **Rys. 8.15** przedstawiona została zależność wiel-

kości przestrzeni w funkcji rosnącej objętości komórki elementarnej. W zakresie objętości komórki elementarnej, odpowiadającej domieszkowaniu ołowiem $x_{\text{Pb}} < 0.1$, widoczny jest liniowy wzrost promienia przestrzeni tetraedrycznych w funkcji jej objętości. Wskazuje to również, że ekspansja komórki elementarnej jest zjawiskiem dominującym i następuje w wyniku wprowadzenia w pozycje węzłowe struktury związku atomów o większych promieniach atomowych. Przy rosnącym udziale domieszkowania ołowiem, następuje zmniejszenie się wartości r_t . Pokazuje to również, że dalsza ekspansja komórki elementarnej jest słabsza i nie kompensuje zjawiska redukcji objętości przestrzeni tetraedrycznych, spowodowanej wprowadzaniem w strukturę związku atomów ołowiu. Jednocześnie na podstawie wykresu można określić zakres efektywnego dla absorpcji wodoru stopnia domieszkowania próbek ołowiem. Stąd szacuje się, że wartość x_{Pb} nie powinna być większa niż 0.2.

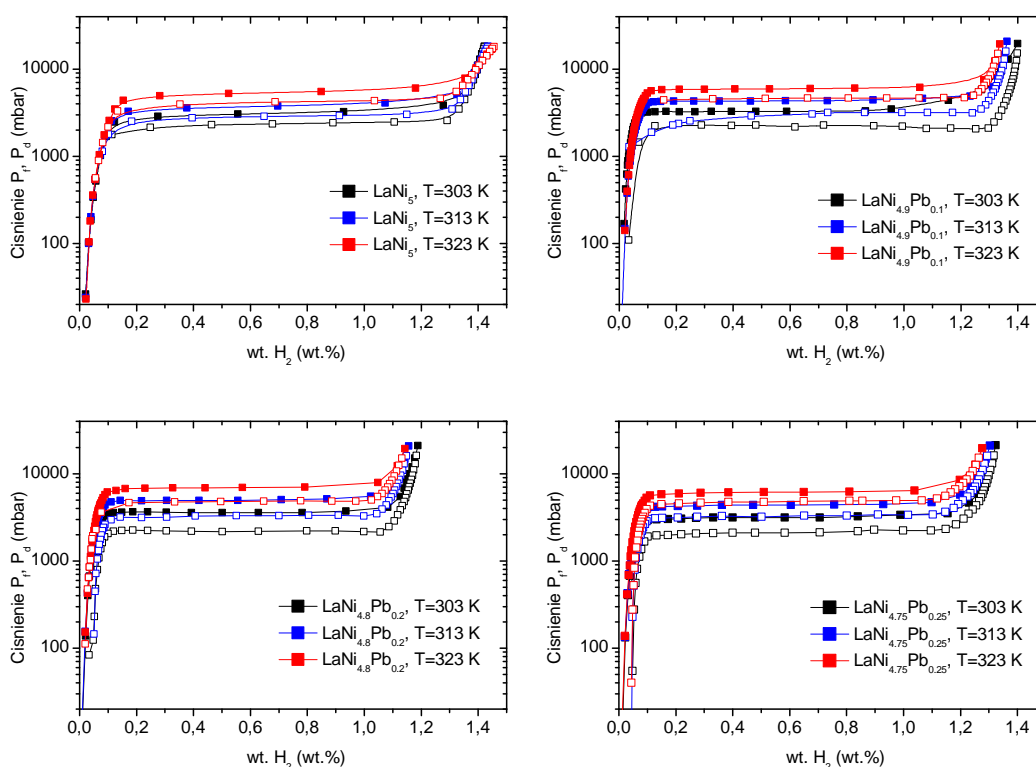
9 Absorpcja i desorpcja wodoru w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, $x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$

Krzywe izotermiczne pcT oraz dane tabelaryczne dla wodorków związków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) w stałych temperaturach eksperymentu absorpcji równych $T = 303 \text{ K}$, $T = 313 \text{ K}$ i $T = 323 \text{ K}$ zostały przedstawione na **Rys. 9.16** i w **Tab. 3**.

Tab. 3: Ciśnienia równowagowe P_f , P_d wodorków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, gdzie $x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$

Związek	Temp (K)	P_f (mbar)	P_d (mbar)	$\sqrt{P_f P_d}$ (mbar)
LaNi_5	303	3140	2351	2760
	313	3766	2862	3283
	323	5506	4198	4808
$\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$	303	3174	2090	2576
	313	4251	3185	3680
	323	5959	4672	5276
$\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$	303	3258	2199	2677
	313	4392	3276	3793
	323	6193	4843	5477
$\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$	303	3571	2270	2847
	313	5021	3414	4140
	323	6930	5025	5901

Izotermy pcT badanych wodorków charakteryzują się pojedynczym płaskim obszarem ciśnień równowagowych, tzw. „plateau”, od 0.2 do 1.3 wt.% H w obszarze dwufazowym ($\alpha + \beta$) o nieznacznym stopniu nachylenia ($< 1 \text{ bar}/1 \text{ wt.}\%$). Ciśnienie równowagowe formowania wodorku oznaczone w dalszej części pra-



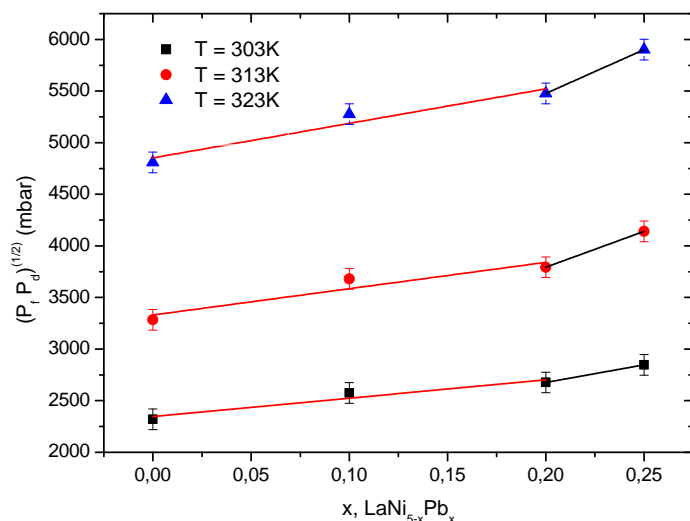
Rys. 9.16: Izotermy p_cT , dla LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ w temperaturze $T = 303 \text{ K}$, $T = 313 \text{ K}$, $T = 323 \text{ K}$

cy indeksem P_f i ciśnienie równowagowe dekompozycji P_d wodoru zostały przyjęte jako środek obszaru dwufazowego ($\alpha + \beta$) odpowiednio dla krzywej sorpcji i desorpcji (**Tab.3**). Następnie wyznaczono znormalizowane ciśnienie równowagowe określone jako $P_{f,d} = \sqrt{P_f P_d}$. Ciśnienie $P_{f,d}$ wodoroków związków domieszkowanych $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) jest wyższe niż wodoru związku bazowego LaNi_5 . Ponadto widoczny jest wzrost znormalizowanego ciśnienia $P_{f,d}$ wraz ze zwiększającym się stopniem domieszkowania próbek ołowiem (**Rys. 9.17**).

Z geometrycznego punktu widzenia, atomy wodoru podczas absorpcji w pierwszej kolejności obsadzają tetraedryczne (D3, D4) przestrzenie międzywęzłowe o największej dostępnej objętości. Powoduje to, że w grupie wodoroków związków typu AB_5 i pochodnych związków podstawieniowych $\text{AB}_{5-x}\text{M}_x$, wartości ciśnienia równowagowego absorpcji i desorpcji wodoru są skorelowane z wielkością promieni r_t tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych.

W badanych związkach promienie r_t tych przestrzeni maleją wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania próbek ołowiem. Makroskopowym odzwierciedleniem efektu redukcji promieni r_t w krzywych absorpcji wodoru p_cT , jest rosnące ciśnienie równowagowe wraz ze wzrostem stopnia koncentracji domieszki ołowiu

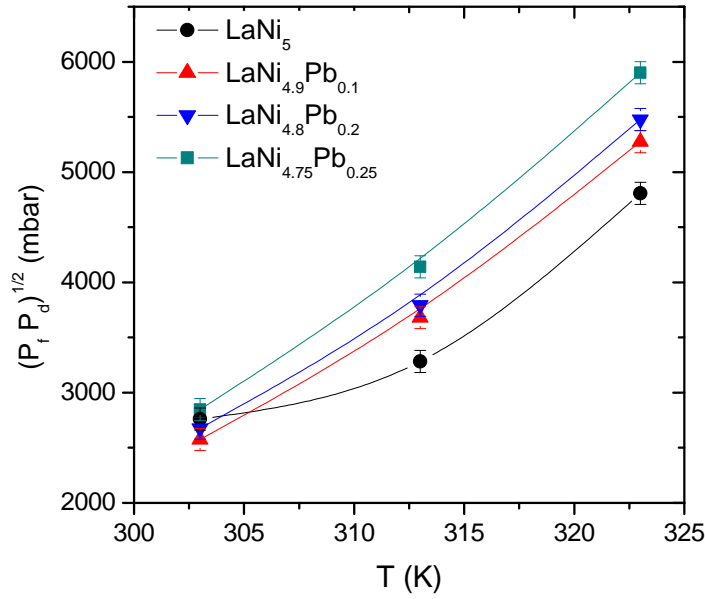
x_{Pb} (**Rys. 9.17**). Z **Rys. 9.17** widać, że ciśnienie równowagowe $P_{f,d}$ w funkcji



Rys. 9.17: Zależność znormalizowanego ciśnienia $P_{f,d}$ w funkcji koncentracji x_{Pb} domieszki ołowiu

koncentracji domieszki x_{Pb} posiada dwa różne przebiegi. W zakresie niskiego domieszkowania $0 < x_{\text{Pb}} < 0.2$ tworzy się roztwór podstawieniowy, gdzie widoczny jest liniowy łagodny wzrost ciśnienia $P_{f,d}$ w funkcji koncentracji domieszki Pb. W roztworze podstawieniowym atomy Pb o większych promieniach atomowych zastępują mniejsze atomy Ni w wybranych pozycjach węzłowych, prowadząc do wzrostu objętości komórki elementarnej. Rosnący udział x_{Pb} atomów Pb o większych rozmiarach powoduje zmniejszenie dostępnej objętości w przestrzeniach międzywęzłowych. Obsadzanie wodorem przestrzeni międzywęzłowych o zredukowanej objętości wymaga pokonania większych energii naprężeń, generowanych w procesie absorpcji, wewnątrz komórki elementarnej. W konsekwencji prowadzi to do mierzonego wzrostu ciśnienia sorpcji i desorpcji.

Dalszy wzrost domieszkowania Pb $x_{\text{Pb}} > 0.2$ powoduje powstanie roztworu międzywęzłowego, to jest lokowanie się nadmiarowych atomów Pb w pozycjach międzywęzłowych. Losowo rozdystrybuowane atomy domieszki zaczynają stanowić barierę energetyczną dla dyfundujących w głąb struktury atomów wodoru. Utrzymanie właściwego stopnia dyfuzji wodoru wymaga dostarczenia do układu dodatkowej energii w postaci aktywacji termicznej lub wzrostu ciśnienia początkowego wodoru w atmosferze próbki. W eksperymencie prowadzonym w izotermicznych warunkach przekłada się to na skokowy wzrost ciśnienia absorpcji i desorpcji $P_{f,d}$ powyżej $x_{\text{Pb}} > 0.2$, widoczny na **Rys. 9.17**. Znormalizowane ciśnienie równowagowe $P_{f,d}$ wodorków wykazuje tendencję wzrostową w funkcji temperatury (**Rys. 9.18**). Temperaturowy wzrost ciśnienia $P_{f,d}$ może być tłumaczony efektem kolizji pomiędzy wzbudzonymi termicznie i dyfundującymi w głąb struktury atomami wodoru uprzednio zaabsorbowanymi w przestrze-



Rys. 9.18: Zależność znormalizowanego ciśnienia $P_{f,d}$ w funkcji temperatury T

niach międzywęzłowych lub i z atomami samej sieci krystalicznej [49]. Największy procentowy przyrost ciśnienia $P_{f,d}$ wynoszący $\sim 55\%$, względem ciśnienia wodorku LaNi_5 , występuje dla próbki wodorku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ w temperaturze $T = 323$ K. Może to sugerować, że atomy wodoru z większym prawdopodobieństwem ulegają kolizji z losowo rozdystrybuowanymi atomami domieszki ołowiu.

9.1 Cechy charakterystyczne wodorków – jednorodność fazowa S_f

Współczynnik nachylenia S_f krzywej pcT w obszarze dwufazowym ($\alpha + \beta$) odzwierciedla stopień jednorodności sieci krystalicznej przez rozkład potencjału chemicznego wodoru w wodorku oraz jest zdefiniowany wzorem (9.1) [64]:

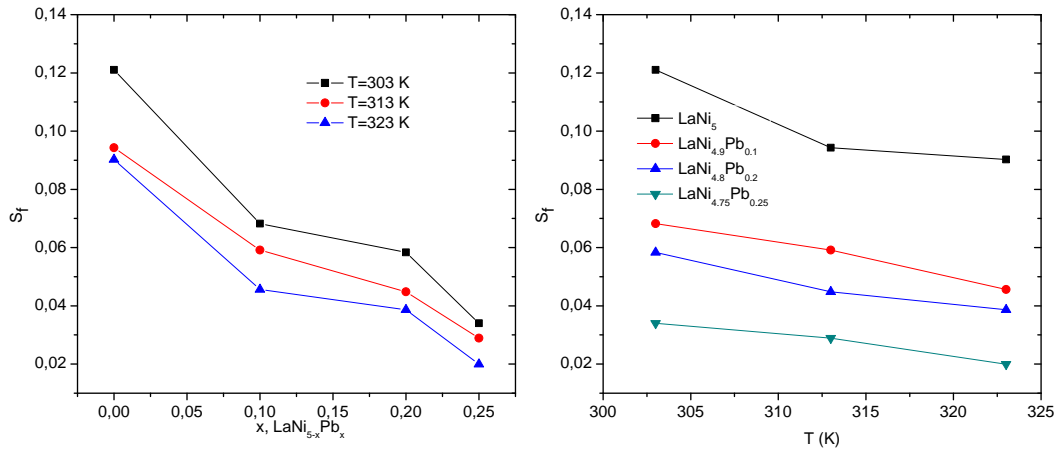
$$S_f = \ln \left(\frac{P_{wt.\%=0.8}}{P_{wt.\%=0.2}} \right), \quad (9.1)$$

gdzie $P_{wt.\%=0.8/0.2}$ oznacza wartość ciśnienia równowagowego absorpcji odpowiadającego koncentracji wodoru równej 0.8 wt.% i 0.2 wt.% maksymalnej pojemności absorpcyjnej wodorku c_{max} . Wzrost wartości stopnia nachylenia obszaru ($\alpha + \beta$) (większa wartość S_f) oznacza niższą jednorodność próbki. Jak pokazano na **Rys. 9.19** dla wszystkich badanych wodorków związków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) wartości parametru S_f są mniejsze od wartości granicznej $S_f = 0,12$ otrzymanej dla związku niedomieszkowanego LaNi_5 w temperaturze $T = 303$ K. Pokazuje to, że wodorki próbek domieszkowanych za-

chowują wysoką homogeniczność strukturalną w zakresie ich stopnia domieszkowania oraz testowanych temperatur $T = 303 \text{ K}$ do $T = 323 \text{ K}$ (**Tab.4**).

Tab. 4: Parametr S_f homogeniczności fazowej wodorków w funkcji temperatury i koncentracji domieszki Pb x_{Pb}

x_{Pb}	S_f		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
0	0.121	0.094	0.090
0.1	0.068	0.059	0.046
0.2	0.058	0.045	0.039
0.25	0.034	0.029	0.020



Rys. 9.19: Parametr S_f homogeniczności fazowej wodorków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ w koncentracji domieszki Pb x_{Pb} i temperatury T

Wyniki zgromadzone na **Rys. 9.19** wskazują również, że wzrost koncentracji domieszki x_{Pb} ołowiu prowadzi do poprawy jednorodności strukturalnej wodorku i obniżenia wartości parametru S_f . Na wykresie **Rys. 9.19** przedstawiona została zależność pomiędzy wartością S_f wodorków, a temperaturą reakcji T . Stąd widoczne jest, że w wyższych temperaturach następuje poprawa homogeniczności fazowej wodorku, jednak może być to efektem zaabsorbowania mniejszej ilości wodoru w podwyższonych temperaturach.

9.2 Cechy charakterystyczne wodorków – histereza S_h

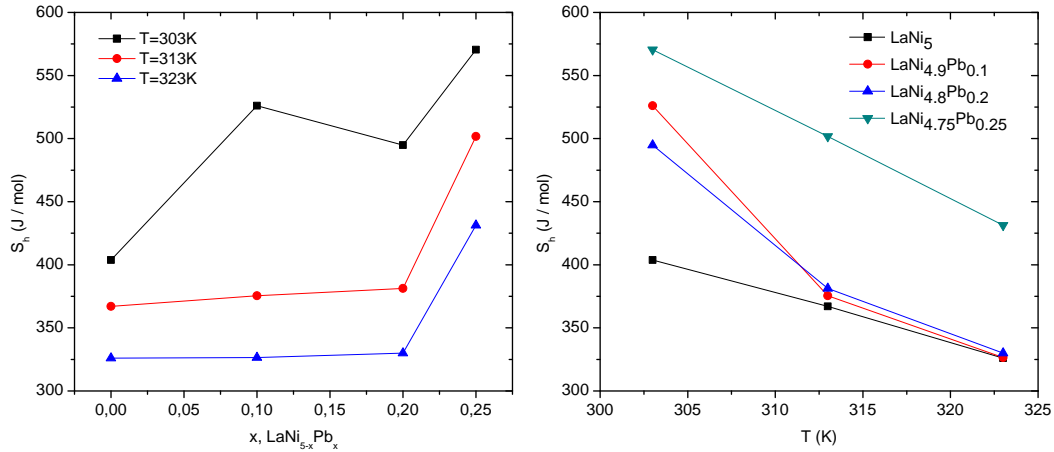
Dla większości wodorków metalicznych ciśnienie P_f formowania jest wyższe od ciśnienia dekompozycji P_d . Oznacza to, że wkład energetyczny potrzebny do utworzenia wodorków jest większy niż energia uwalniana w procesie jego dekompozycji. Tym samym w pełnym cyklu wodorowania i desorpcji wodoru występuje ujemny bilans energetyczny, a powstała różnica w ciśnieniach równowagowych sorpcji P_f i desorpcji P_d jest źródłem histerezy (**Tab.5**).

W wodorkach metali zjawisko histerezy zostało sparametryzowane poprzez wprowadzenie wskaźnika S_h (**Rys. 9.20**), zdefiniowanego wzorem 4.5. W idealnym przypadku czyli braku dysproporcji pomiędzy ciśnieniem sorpcji i desorpcji wodoru, parametr histerezy S_h przyjmuje wartość równą zero. Wzrastająca wartość parametru S_h ($S_h > 0$) oznacza wyższą histerezę. Na **Rys. 9.20** przedstawiona została zależność parametru S_h odpowiednio w funkcji koncentracji domieszki ołowiu x_{Pb} w próbkach oraz z uwzględnieniem temperatury reakcji, stąd zależność (4.5) przyjmuje postać:

$$S_h(P_f, P_d; T) = 1/2RT \ln(P_f/P_d) \quad (9.2)$$

Tab. 5: Zależność parametru S_h od stopnia koncentracji domieszki Pb x_{Pb} i temperatury reakcji T

x_{Pb}	S_h (J/mol)		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
0	403.8	366.9	326.1
0.1	526.0	375.5	326.5
0.2	494.9	381.3	329.9
0.25	570.4	501.7	431.4



Rys. 9.20: Zależność parametru S_h od stopnia koncentracji domieszki Pb x_{Pb} i temperatury reakcji T

Mniejsza wartości parametru c/a oznacza wzrost komórki elementarnej wzdłuż osi $a(b)$ oddalając od siebie potencjalne miejsca absorpcji wodoru. Tym samym dyfuzja atomów wodoru pomiędzy sąsiednimi miejscami absorpcji staje się trudniejsza i wymaga pokonania większej bariery energetycznej na granicy faz α i β . W efekcie do pełnej przemiany fazowej ($\alpha \rightarrow \beta$) wymagane jest wyższe ciśnienie początkowe wodoru i niższe ciśnienie zewnętrzne w atmosferze, w

której znajduje się wodorek podczas desorpcji [3]. Powoduje to wyraźne zwiększenie wartości parametru histerezy S_h widoczne w przedziale domieszkowania próbek ołowiem $0 \geq x_{Pb} \geq 0.1$. Podniesienie koncentracji domieszki Pb do zakresu $0.1 < x_{Pb} < 0.2$ powoduje wzrost parametru sieciowego c przy zachowaniu niezmięionej wartości parametru a, b .

Wodorek związku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ wykazuje odmienne zachowanie od pozostałych. Charakteryzuje się znaczną wartością parametru histerezy S_h niezależnie od temperatury reakcji. Występowanie silnego zjawiska histerezy w tym wodorku nie jest kompensowane przez znaczący wzrost parametru sieciowego c , a w konsekwencji zbliżanie miejsc absorpcji wodoru do siebie. Pomimo największej objętości komórki elementarnej spośród badanych próbek, związek $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ posiada najmniejszy promień tetraedrycznej przestrzeni międzywęzłowej r_t . Dyfundujące atomy w mniejszych przestrzeniach międzywęzłowych generują wyższe naprężenia struktury wymagając pokonania większej bariery energetycznej. W konsekwencji wymagana większa siła napędowa reakcji (wyższe ciśnienie zewnętrzne wodoru) prowadzi do silniejszego zjawiska histerezy w wodorku tego związku.

Temperaturowy przebieg parametru histerezy S_h przedstawiony został na **Rys. 9.20**. Widać, że dla wszystkich badanych wodorków największa wartość parametru histerezy osiągnięta została w najniższej temperaturze 303 K. Podniesienie temperatury reakcji prowadzi do obniżenia bezwzględnej wartości S_h do poziomu ~ 329 J/mol w temperaturze $T = 323$ K i wodorków próbek o koncentracji Pb $x_{Pb} = 0.0$ do $x_{Pb} = 0.2$. Można stąd wnioskować, że najbardziej efektywną temperaturą reakcji sorpcji i desorpcji wodoru, prowadzącą do najmniejszych strat wydajności jest $T = 323$ K.

9.3 Cechy charakterystyczne wodorków – własności absorpcyjne wodorków

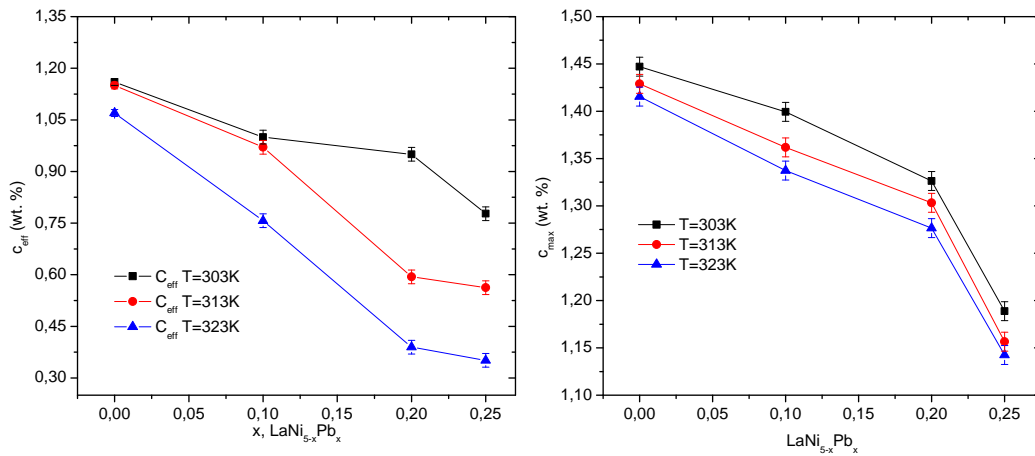
Wprowadzenie domieszki ołowiu do związku LaNi_5 wpływa na zdolność do absorpcji i desorpcji wodoru. Wraz ze wzrostem domieszkowania w szeregu próbek $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, $x_{Pb} = (0.0, 0.1, 0.2, 0.25)$ widoczne jest występujące dla wszystkich temperatur (303 K – 323 K) obniżenie maksymalnej ilości zaabsorbowanego wodoru c_{max} (**Rys. 9.21**).

Maksymalna zdolność sorpcyjna wodorków c_{max} jest złożeniem wielu czynników uwzględniających konfigurację geometryczną komórki elementarnej badanych związków, występujące w niej otoczenie chemiczne, czy czynniki elektronowe i temperaturowe. Z geometrycznego punktu widzenia atomy wodoru z większym prawdopodobieństwem obsadzają w pierwszej kolejności tetraedryczne przestrzenie międzywęzłowe o największej dostępnej objętości, dążąc do minimalizacji energii wewnętrznej układu. Domieszkowanie związków ołowiem powoduje zmianę promieni tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych r_t , które (**Tab. 6**) zwiększają się w przedziale koncentracji domieszki $x_{Pb} \leq 0.2$, a

następnie maleją w zakresie $0.2 < x_{\text{Pb}} \leq 0.25$. Związane jest to z zastosowanym typem domieszkowania, w wyniku którego atomy Pb o większym o promieniu atomowym zastępują mniejsze atomy Ni w pozycjach węzłowych struktury kryształicznej związku macierzystego LaNi_5 . Wprowadzeniu w strukturę związku bazowego większych atomów towarzyszy wzrost objętości komórki elementarnej. Rosnący udział większych atomów Pb ogranicza potencjalnie dostępną dla wodoru przestrzeń międzywęzłową. Mierzalnym efektem działania tych dwóch przeciwstawnych zjawisk jest obniżenie maksymalnej koncentracji c_{max} zabsorbowanego wodoru wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania. Z **Rys. 9.21** widać, że szybkość utraty maksymalnej pojemności absorpcyjnej wodoru c_{max} w funkcji koncentracji x_{Pb} domieszki ołowiu może być łączony z rodzajem roztworu fazowego tworzącego się podczas domieszkowania związków ołowiem. W przedziale stechiometrycznego domieszkowania Pb $x_{\text{Pb}} \leq 0.2$, pojemność maksymalna c_{max} maleje z szybkością $(0.9 \text{ wt.}\% / x_{\text{Pb}})$. Po przekroczeniu stechiometrycznego zakresu domieszkowania próbek ołowiem $x_{\text{Pb}} > 0.2$ widoczna jest szybsza utrata maksymalnej pojemności c_{max} równa $(0.13 \text{ wt.}\% / x_{\text{Pb}})$. W zakresie domieszkowania $0.0 < x_{\text{Pb}} < 0.25$, zachodzi zmiana wartości c_{eff} odpowiadająca długości obszaru dwufazowego $(\alpha + \beta)$ wodorków w funkcji wzrastającej koncentracji domieszki ołowiu (**Rys. 9.21**).

Tab. 6: Zależność wartości c_{eff} i c_{max} od stopnia koncentracji domieszki Pb x_{Pb} i temperatury

x_{Pb}	c_{eff} wt.%			c_{max} wt.%		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
0	1.16	1.15	1.07	1.45	1.43	1.42
0.1	1.00	0.97	0.76	1.40	1.36	1.34
0.2	0.95	0.59	0.39	1.33	1.30	1.28
0.25	0.78	0.56	0.35	1.19	1.16	1.14



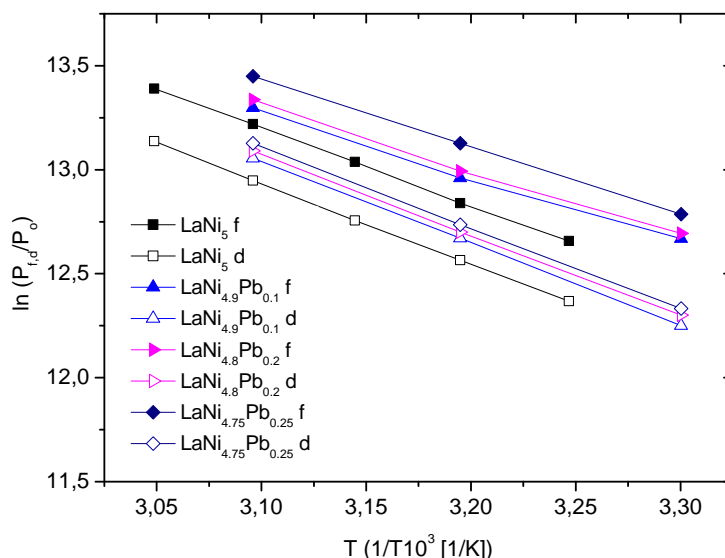
Rys. 9.21: Zależność wartości c_{eff} i c_{max} od stopnia koncentracji domieszki Pb x_{Pb}

9.4 Właściwości termodynamiczne – Entalpia i entropia wodorków

Zmiana entalpii i entropii w procesie formowania i dekompozycji wodorków związków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25$) została wyznaczona z równania van't Hoffa [49, 65, 66].

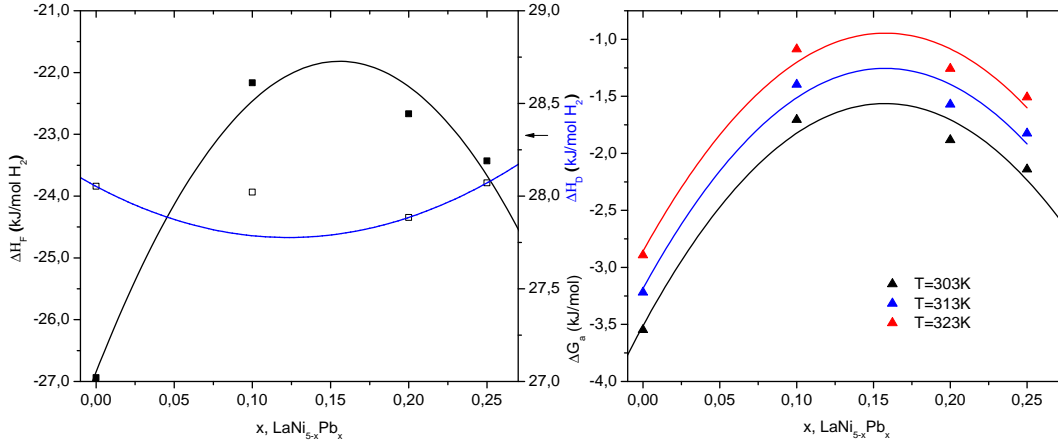
$$\ln(P_{f,d}) = \frac{\Delta H_{f,d}}{RT} - \frac{\Delta S_{f,d}}{R} \quad (9.3)$$

Gdzie P_f , P_d oznaczają ciśnienie równowagowe, T temperaturę próbki oraz R uniwersalną stałą gazową. Dla wszystkich próbek otrzymano liniowe dopasowanie $\ln(P_{f,d})$, w funkcji $(1/T)$, ze współczynnikami nachylenia prostej równym $\frac{\Delta H_{f,d}}{R}$ i przecięcia z osią poziomą $b = \frac{\Delta S_{f,d}}{R}$. Jakość dopasowania określona parametrem R^2 dla wszystkich próbek wynosiła powyżej 0.998. Wyniki zostały przedstawione na **Rys. 9.22** i w **Tab. 7**. Wyznaczone ze współczyn-



Rys. 9.22: Przebieg wartości entalpii absorpcji ΔH_f , i desorpcji ΔH_d w funkcji koncentracji x_{Pb} domieszki ołowiu

ników dopasowania prostej wartości zmiany entalpii $\Delta H_{f,d}$ i entropii $\Delta S_{f,d}$ dla wodorków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25$) są porównywalne z wynikami raportowanymi dla innych wodorków związków podstawieniowych typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ [2, 49, 65, 66]. Wyznaczona z równania van't Hoffa entalpia stanowi miarę energii wiązania wodór – metal (H–M), a tym samym określa stabilność wodorków. Silniejsza energia wiązania wodór – metal powoduje, że związki te łatwiej absorbują wodór oraz wymagane jest niższe ciśnienie potrzebne do utrzymania stanu równowagi pomiędzy wodorem związanym w próbce oraz w stanie wolnym w jej atmosferze. We wszystkich badanych wodorkach próbek



Rys. 9.23: Przebieg wartości entalpii absorpcji ΔH_f , desorpcji ΔH_d i energia swobodna Gibbsa w funkcji koncentracji x_{Pb} domieszki ołowiu

Tab. 7: Zmiana entalpii i entropii formowania i dekompozycji wodorków badanych związków

x_{Pb}	ΔH_f kJ/mol	ΔH_d kJ/mol	ΔS_f J/mol K	ΔS_d J/mol K
0	-26.9	28.1	-102.1	106.9
0.1	-22.7	27.9	-82.2	104.9
0.2	-23.4	28.2	-95.8	103.8
0.25	-22.2	28.1	-97.7	104.6

$LaNi_{5-x}Pb_x$ ($x_{Pb} = 0.1, 0.2, 0.25$) wartości bezwzględne entalpii ΔH_f formowania są niższe niż w wodorku związku bazowego $LaNi_5$ (**Rys. 9.22, Tab.7**). Niższe bezwzględne wartości entalpii ΔH_f absorpcji w próbkach domieszkowanych ołowiem $LaNi_{5-x}Pb_x$ ($x_{Pb} = 0.1, 0.2, 0.25$) wskazują, że wodorki tych związków charakteryzują się słabszą energią wiązania wodoru. W konsekwencji oznacza to, że są mniej stabilne niż wodorek związku wyjściowego oraz wymagają wyższego ciśnienia wodoru do ich utworzenia. Potwierdzają to również pomiary wartości ciśnienia formowania wodorków, które rosną wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania ołowiem. Z krzywej ΔH_f w funkcji x_{Pb} koncentracji domieszki Pb (**Rys. 9.23**) widoczne jest również, że minimalna bezwzględna wartość entalpii otrzymana została dla wodorku $x_{Pb} = 0.1$, a ponadto rośnie wraz ze wzrostem domieszkowania $x_{Pb} > 0.1$ do $x_{Pb} \leq 0.25$, co tym samym pokazuje, że stabilność wodorków również rośnie. Entalpia formowania wodorku jest jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących związek międzymetaliczny jako potencjalny absorbent wodoru. Jak określono w pracy [2] ciepło formowania wodorku metalicznego powinno wynosić od -40 kJ/mol do -15 kJ/mol. W przypadku, gdy entalpia osiąga wartości $\Delta H_f > -15$ kJ/mol, wodorek nie jest wystarczająco stabilny do zasilania np. ogniwa paliwowego w temperaturze pokojowej. Z drugiej strony, jeżeli wartości entalpii formowania

wodoru są znacząco poniżej -40 kJ/mol oznacza to, że wodorek jest zbyt stabilny, powodując trudności w desorpcji wodoru. Entalpia formowania wszystkich otrzymanych wodorków zawiera się umownych granicach od -40 kJ/mol do -15 kJ/mol, czyli wodorki mogą być rozważane jako potencjalne magazyny wodoru.

Samorzutność procesu absorpcji wodoru w wodorkach określa energia swobodna Gibbsa ($\Delta G_a = \Delta H_f - T\Delta S_f$) (**Rys. 9.23**). Dla wszystkich wodorków w procesie absorpcji otrzymano ujemne wartości energii swobodnej Gibbsa, potwierdzając tym samym, że badane związki w reakcji z wodorem mogą utworzyć stabilne wodorki w zakresie testowanych temperatur $T = 303$ K do $T = 323$ K. Reakcja absorpcji wodoru jest spontaniczna w kierunku, w którym spada energia swobodna, stąd i z **Rys. 9.23** można określić, że samorzutność reakcji absorpcji wodoru jest największa dla LaNi_5 i najmniejsza dla $x_{\text{Pb}} = 0.1$. Wzrost domieszkowania próbek ołowiem $x_{\text{Pb}} > 0.1$ do $x_{\text{Pb}} \leq 0.25$ powoduje nieznaczną poprawę samorzutności reakcji. Należy zauważyć, że poprawa spontaniczności reakcji w badanych wodorkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ związana jest ze zdolnościami absorpcyjnymi związków tj. większa spontaniczność reakcji absorpcji wodoru występuje w wodorkach związków o mniejszej pojemności absorpcyjnej c_{max} . Analizując wykres przedstawiony na **Rys. 9.23** widać, że spontaniczność reakcji absorpcji wodoru w tych związkach zależy od temperatury, stąd im niższa temperatura, tym reakcja absorpcji wodoru w wodorkach zachodzi bardziej spontanicznie.

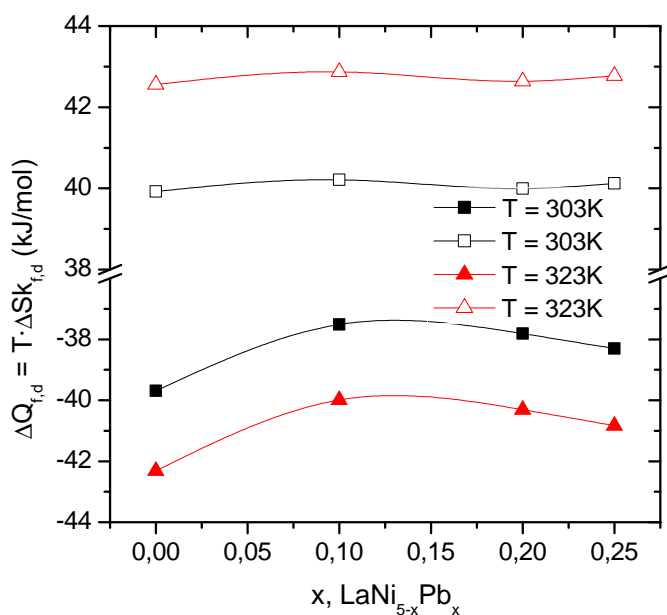
Bezwzględna wartość zmiany entropii formowania wodorków ΔS_f we wszystkich próbkach wynosi około 100 J/mol K. Wskazuje, że w procesie absorpcji wodoru nastąpiła przemiana fazy metalicznej α do fazy wodorkowej β , która występuje we wszystkich próbkach. Bezwzględna entropia formowania wodoru ΔS_f determinuje ciepło $\Delta Q_f = T \cdot \Delta S_f$ rozproszone do otoczenia podczas procesu absorpcji wodoru przez próbkę.

Wartości ΔS_f otrzymane dla wodorków próbek domieszkowanych ołowiem są niższe niż dla wodoru LaNi_5 . Stąd można wnioskować, że reakcja wodorowania w próbkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2, 0.25$) ma charakter słabiej egzotermiczny. Oznacza to również, że ciepło ΔQ_f wydzielone podczas reakcji absorpcji wodoru w próbkach związków domieszkowanych jest mniejsze niż w bazowym LaNi_5 (**Rys. 9.24**).

Wartości bezwzględne zmiany entalpii ΔH_d i entropii ΔS_d otrzymane w procesie desorpcji wodoru z próbek domieszkowanych ołowiem są nieznacznie wyższe niż w wodoru LaNi_5 (**Rys. 9.23**).

Bezwzględna wartość entropii procesu desorpcji wodoru ΔS_d we wszystkich badanych próbkach wodorków jest wyższa niż bezwzględna wartości entropii absorpcji wodoru ΔS_f tj. $|\Delta S_d| > |\Delta S_f|$. Oznacza to, że ciepło (energia) jakie należy dostarczyć do układu w celu zdesorbowania wodoru z próbki jest większe niż ciepło (energia) wydzielające się w procesie absorpcji wodoru (**Rys. 9.24**). Różnica w wartościach entalpii $\Delta H_{f,d}$ i entropii $\Delta S_{f,d}$ w procesie absorpcji i

desorpcji wodoru wynika z obecności silnego zjawiska histerezy.



Rys. 9.24: Ciepło reakcji absorpcji i desorpcji wodoru w zależności od domieszkiwania związków ołowiem

9.5 Kinetyka reakcji

Jednym z parametrów charakteryzujących zbiorniki wodoru oparte na wodorokach metali jest czas potrzebny do osiągnięcia pełnego naładowania i rozładowania zbiornika. W masowych układach magazynowania szybkość gromadzenia wodoru zależna jest od parametrów zewnętrznych procesu takich jak ciśnienie początkowe gazu, temperatura, zdolności sorpcyjne danego typu absorbentu oraz sposobu dystrybucji wodoru wewnątrz jego warstwy [44]. W warunkach eksperymentalnych przebadano i oceniono wpływ stopnia domieszkiwania ołowiem związku bazowego, początkowego ciśnienia wodoru P_0 nad próbką oraz temperatury T na szybkość reakcji procesu absorpcji i desorpcji.

Otrzymanie na poziomie laboratoryjnym miarodajnych i wiarygodnych wyników, na podstawie których możliwe jest określenie mechanizmów dominujących w kinetyce reakcji, wymagało uzyskania i utrzymywania przez cały czas pomiarów stabilnych izotermicznych warunków eksperymentu.

Badane związki są próbkami proszkowymi o ograniczonym kontakcie ziaren między sobą. W takich układach występuje słabe przewodnictwo ciepła na granicy ziaren i znaczne wewnątrz nich. Ciepło, które jest generowane lub pobierane podczas oddziaływania wodoru z próbką może powodować lokalne skoki temperatury, które znacząco wpływają na szybkość reakcji. Aby zredukować potencjalne międzyziarnowe gradienty temperatury oraz poprawić przewod-

nictwo cieplne i pojemność cieplną próbki do każdej z nich dodany został balast termiczny. Jako materiał balastu termicznego wykorzystano sproszkowany grafit o czystości 99.999%. Udział wagowy proszku grafitowego nie przekraczał 1.5% wagi każdej z próbek. Całkowita największa masa próbki z wypełniaczem grafitowym nie była większa niż 500 mg.

Dla nieznacznych objętościowo próbek ($<1\text{cm}^3$) reaktor zapewniał równomierną dystrybucję wodoru wewnątrz objętości sproszkowanej próbki – niezależniąc tym samym eksperyment kinetyczny od wpływu charakterystyki samego reaktora. Pozostała przestrzeń reaktora – niezajęta przez próbkę – została uzupełniona gęsto ubitą watą z włókna szklanego.

Przed właściwymi pomiarami kinetyki reakcji próbki zostały odpowiednio zaktywowane w docelowym reaktorze zgodnie z procedurą przedstawioną w rozdziale (4.3.5), a następnie poddane trzykrotnemu pełnemu cyklowi absorpcji i desorpcji wodoru. Takie przygotowanie próbek miało na celu ich pełną aktywację, oczyszczenie ich powierzchni oraz wstępną dekrepitację ziaren. Aby zapewnić spójność eksperymentu wszystkie próbki podlegały takiej samej procedurze przygotowawczej.

Podczas pomiarów do objętości referencyjnej dostarczono wodór o właściwym ciśnieniu zapewniającym, że po dekompresji go do objętości reaktora z próbką zachowane zostanie ciśnienie początkowe wodoru P_0 w atmosferze próbki na poziomie $N \sim 1.5P_{eq}$, gdzie P_{eq} – oznacza ciśnienie równowagowe. Po czasowej stabilizacji wymaganego ciśnienia i temperatury automatycznie otwarty został zawór łączący objętość referencyjną i stabilizowany termicznie reaktor z próbką. Po upływie czasu potrzebnego do zaabsorbowania wodoru przez próbkę, zawór łączący objętość referencyjną z reaktorem został zamknięty. Pochłonięty przez próbkę wodór był następnie desorbowany do utrzymywanego w stałej temperaturze zbiornika odpompowanego do ciśnienia <1 mbar. Czas desorpcji założony został na 40 min. Po tym czasie cała aparatura została odpompowana, a umieszczona w reaktorze próbka była poddana ponownej procedurze aktywacyjnej. Następnie badanie powtarzano, dla początkowego ciśnienia wodoru P_0 zwiększonego do $N \sim 2.0P_{eq}$. Analogicznie, eksperyment został przeprowadzony dla pozostałych kombinacji ciśnień i temperatur $c(N, T)$. Stąd macierz pomiarowa wygląda następująco.

Tab. 8: Macierz pomiarowa kombinacji $c(N, T)$ parametrów ciśnienia i temperatury stosowana w pomiarach kinetyki reakcji absorpcji wodoru w badanych związkach. N – oznacza wielokrotność ciśnienia równowagowego P_{eq} , T – temperatura reakcji

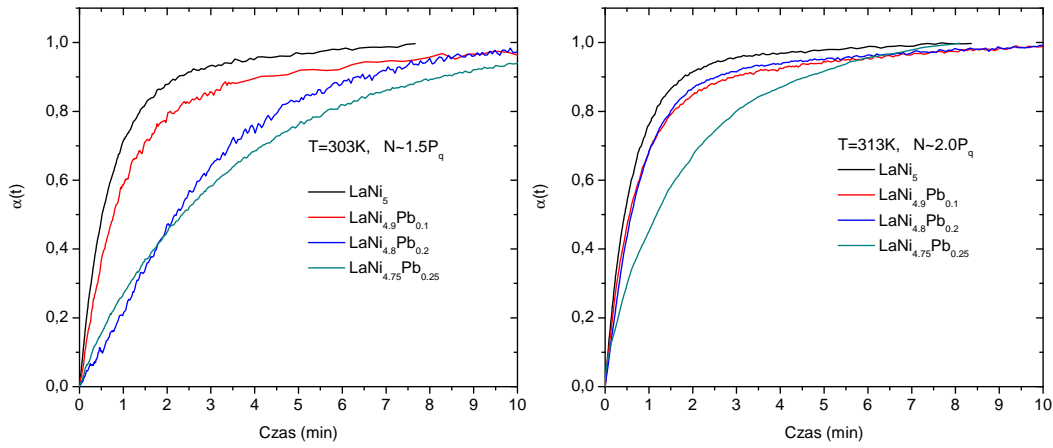
Ciśnienie	$c(N, T)$		
	Temperatura		
$N \sim 1.5P_{eq}$	303 K	313 K	323 K
$N \sim 2.0P_{eq}$	303 K	313 K	323 K
$N \sim 2.5P_{eq}$	303 K	313 K	323 K

W regularnych interwałach czasowych wykonywany był odczyt chwilowej

wartości ciśnienia P_t w reaktorze (oraz kontrolny odczyt zmian ciśnienia w objętości referencyjnej). Następnie wykorzystując wzór (9.4) otrzymane dane z przebiegu ciśnienia wodoru w reaktorze podczas procesu sorpcji zostały prze-liczone na frakcję próbki $\alpha(t)$ przereagowaną do postaci wodorku metalu w czasie t [67, 68] (9.4).

$$\alpha(t) = \frac{P_0 - P_t(t)}{P_0 - P_{eq}} \quad (9.4)$$

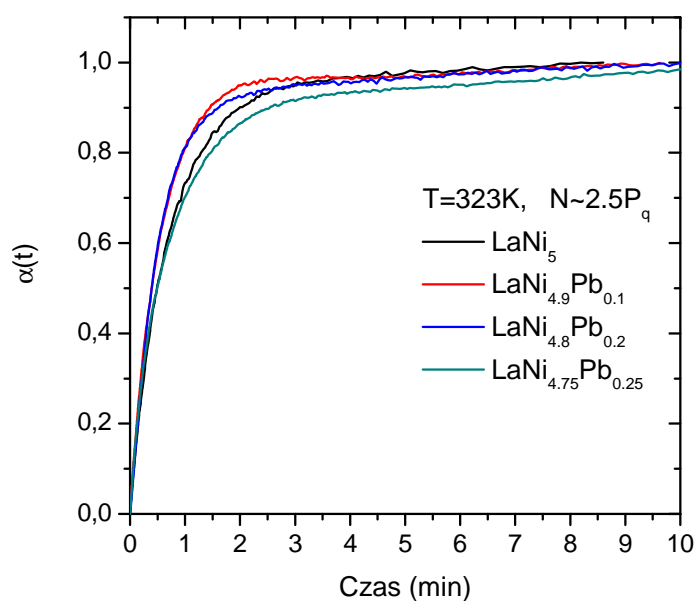
Przykładowe wyniki krzywych kinetycznych $\alpha = f(t; T, P_{eq}, x_{Pb})$ wodorków, otrzymane w skrajnych kombinacjach warunków ciśnieniowych i temperaturowych eksperymentu tj. $c(N \sim 1.5P_{eq}, 303 \text{ K})$, $c(N \sim 2.0P_{eq}, 313 \text{ K})$, $c(N \sim 2.5P_{eq}, 323 \text{ K})$ zostały przedstawione na **Rys. 9.25** i **Rys. 9.26**. Widać, że wszystkie związki przereagowały do postaci wodorków metali, uzyskując $>90\%$ udział fazy wodorkowej w skrajnych warunkach eksperymentu.



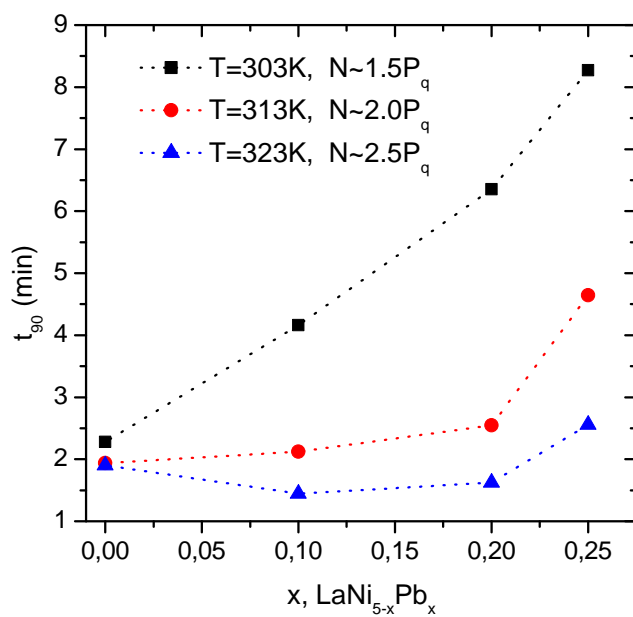
Rys. 9.25: Przebieg krzywych kinetycznych badanych związków w skrajnych i środkowych warunkach eksperymentu odpowiednio $c(N \sim 1.5P_{eq}, 303 \text{ K})$ i $c(N \sim 2.0P_{eq}, 313 \text{ K})$

Uwzględnienie wyników otrzymanych w wybranych punktach skrajnych umożliwia szacunkową ocenę wpływu parametrów eksperymentu: temperatury reakcji, ciśnienia początkowego wodoru oraz stopnia domieszkowania związków ołowiem na czasy absorpcji wodoru t_{90} . Dodatkowo, możliwe jest określenie podatności wodorków badanych związków na zmieniające się warunki otoczenia takie jak ciśnienie wodoru i temperatura reakcji.

Analiza czasu t_{90} , otrzymana z krzywych kinetycznych (**Rys. 9.27**) wykazała, że modyfikacja parametrów eksperymentu $c(N, T)$, przy ustalonym stopniu domieszkowaniu próbek ołowiem x_{Pb} , znacząco wpływa na czasy absorpcji wodoru. Zjawisko to jest głównie widoczne w związkach o wysokim stopniu domieszkowania ołowiem $x_{Pb} > 1.0$. Z wykresu widać, że najdłuższe czasy absorpcji wodoru t_{90} otrzymano dla wszystkich związków w najniższym ciśnieniu początkowym $N \sim 1.5P_{eq}$ wodoru i najniższej temperaturze reakcji $T = 303 \text{ K}$. Jednocześnie zmiana układu ciśnienie – temperatura (p, T) w kierunku wyższych



Rys. 9.26: Przebieg krzywych kinetycznych badanych związków w skrajnych warunkach eksperymentu ($N \sim 2.5P_{eq}$, 323 K)



Rys. 9.27: Przebieg krzywych czasowych t_{90} wodorków w skrajnych warunkach eksperymentu

wartości prowadzi do redukcji czasu absorpcji t_{90} . Stąd można wnioskować, że zjawisko absorpcji wodoru w tych związkach jest aktywowane zarówno termicznie jak i ciśnieniowo. Zmiana czasu absorpcji wodoru t_{90} nie zachodzi jednakowo

Tab. 9: Przebieg krzywych czasowych wodorków w skrajnych warunkach eksperymentu

x_{Pb}	t_{90} (min)		
	$T = 303 \text{ K}, N \sim 1.5P_{eq}$	$T = 313 \text{ K}, N \sim 2.0P_{eq}$	$T = 323 \text{ K}, N \sim 2.5P_{eq}$
0	2.28	1.94	1.90
0.1	4.16	2.12	1.45
0.2	6.35	2.54	1.62
0.25	8.27	4.64	2.56

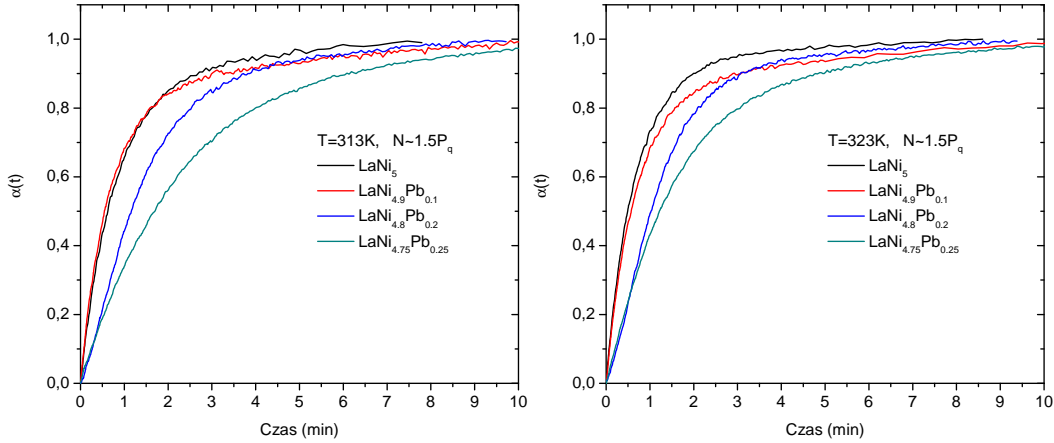
we wszystkich związkach. Największy wzrost czasu t_{90} wynoszący odpowiednio $\sim 25\%$ i $\sim 36\%$ względem LaNi_5 zachodzi w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ o koncentracji ołowiu x_{Pb} równej 0.2 i 0.25. W związku bazowym LaNi_5 zmienność ciśnienia początkowego wodoru i temperatury reakcji nie wpływa znacząco na czasy absorpcji wodoru. Pokazuje to, że stabilność związków w zmiennych warunkach otoczenia maleje wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania ich ołowiem.

W dalszej kolejności, mając na uwadze, że każdorazowo przed zmianą warunków badania (inne ciśnienie, temperatura) próbki były odpompowane i poddawane procesowi aktywacji, możliwe było określenie wpływu stopnia domieszkowanie próbki LaNi_5 ołowiem na szybkość reakcji absorpcji wodoru. W tym celu zbadano kinetykę reakcji absorpcji wodoru wszystkich związków przy ustalonym ciśnieniu początkowym wodoru i zmienianej temperaturze reakcji.

Tab. 10: Czasy absorpcji wodoru t_{90} w zależności od stopnia domieszkowania związków ołowiem, temperatury i ciśnienia

T (K)	N	t_{90} (min)			
		LaNi_5	$\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$	$\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$	$\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$
303		2.28	4.16	6.35	8.27
313	$N \sim 1.5P_{eq}$	2.18	3.31	3.72	6.19
323		2.00	3.11	3.18	4.79
303		2.08	3.28	2.51	6.18
313	$N \sim 2.0P_{eq}$	1.94	2.12	2.54	4.64
323		2.64	3.12	1.95	3.55
303		2.11	3.06	5.37	5.77
313	$N \sim 2.5P_{eq}$	2.08	0.99	1.33	2.59
323		1.90	1.45	1.62	2.56

Analiza danych z krzywych kinetycznych (**Rys. 9.28**) zebranych w temperaturach 303 K, 313 K i 323 K i ciśnieniu początkowym wodoru równym $N \sim 1.5P_{eq}$ ciśnienia równowagowego absorpcji danego związku, wskazuje na istotny wpływ domieszki na kinetykę reakcji sorpcji i desorpcji wodoru. Najkrótszy czas t_{90} potrzebny do uzyskania 90% stopnia przereagowania związku do postaci wodorku metalu, zmierzony został dla próbki niedomieszkowanej ołowiem w temperaturach $T=303 \text{ K}$, $T=313 \text{ K}$ i $T=323 \text{ K}$. Spośród próbek

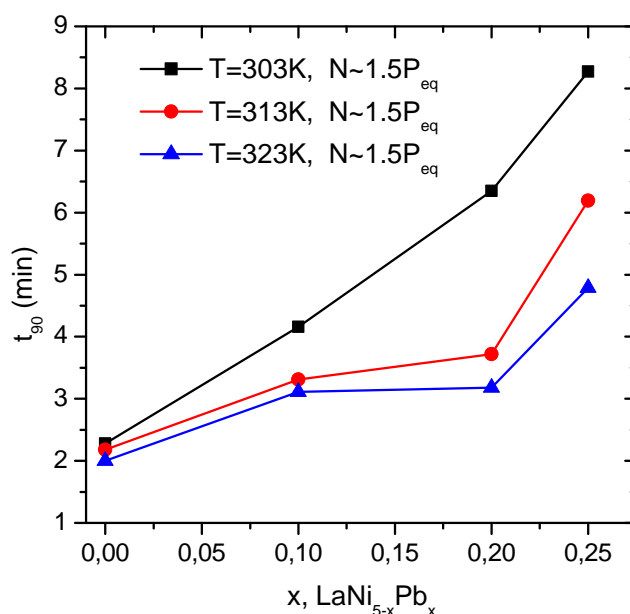


Rys. 9.28: Przebieg krzywych kinetycznych badanych związków w temperaturze $T = 313$ K i $T = 323$ K. Ciśnienie $N \sim 1.5P_{eq}$

Tab. 11: Zależność czasów absorpcji wodoru t_{90} od temperatury i ustalonego ciśnienia $N \sim 1.5P_{eq}$

x_{Pb}	t_{90} (min)		
	$T=303$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$	$T=313$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$	$T=323$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$
0	2.28	2.18	2.01
0.1	4.16	3.31	3.11
0.2	6.35	3.72	3.18
0.25	8.27	6.19	4.79

domieszkowanych ołowiem najkrótsze czasy t_{90} wyznaczone zostały kolejno dla wodorków $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ we wszystkich temperaturach reakcji. W odniesieniu do związku bazowego LaNi_5 jest widoczny wyraźny i wynoszący odpowiednio $\sim 10\%$ i $\sim 12\%$ spadek szybkości reakcji w temperaturze 303 K. W wyższych temperaturach $T = 313$ K i $T = 323$ K różnica w kinetyce reakcji absorpcji wodoru pomiędzy związkiem referencyjnym LaNi_5 a $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ oraz $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ jest mniejsza. Próbka o maksymalnym stopniu domieszkowania ołowiem tj. $x_{Pb} = 0.25$ charakteryzuje się najmniejszą szybkością reakcji i w efekcie dłuższymi czasami absorpcji wodoru t_{90} spośród wszystkich mierzonych związków. Powyższe zależności kinetyczne reakcji można powiązać z typem domieszkowania oraz rodzajem powstałego w wyniku domieszkowania roztworu. W badanych fazach w pozycje węzłowe atomów Ni wprowadzane są atomy ołowiu Pb o większym promieniu atomowym. W konsekwencji prowadzi to do powstania większych luk międzywęzłowych i łatwiejszej agregacji wodoru w ich przestrzeniach. Mierzalnym efektem jest wyraźna poprawa szybkości reakcji obserwowana dla wodorków stopów $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$. W przypadku próbki $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$, gdzie występuje redukcja przestrzeni międzywęzłowych, a wzrost objętości komórki elementarnej nie kompensuje efektu postawienia atomów Ni większymi atomami Pb, widoczny jest znaczny spadek wydajności



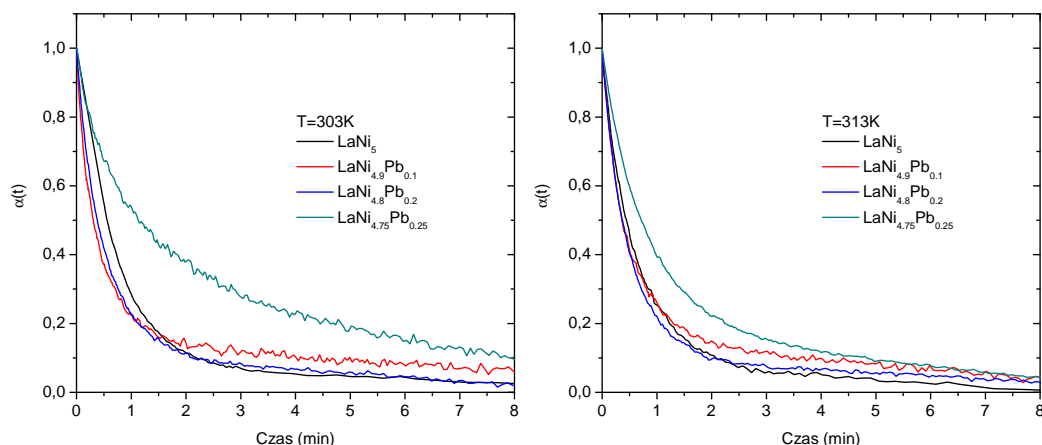
Rys. 9.29: Zależność czasów absorpcji wodoru t_{90} od stopnia domieszkowania związków ołowiem

absorpcji. Dodatkowo należy uwzględnić, że w powstałym roztworze międzywęzłowym o wysokim stopniu domieszkowania, dyfundujące atomy wodoru mogą z większym prawdopodobieństwem ulegać kolizji z losowo rozdystrybuowanymi atomami domieszki. Prawdopodobieństwo zderzeń termicznych rośnie wraz ze stopniem domieszkowania próbki. Powyższe efekty składają się na wyraźne pogorszenie szybkości reakcji absorpcji dla wodoru związku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ (**Rys. 9.29**).

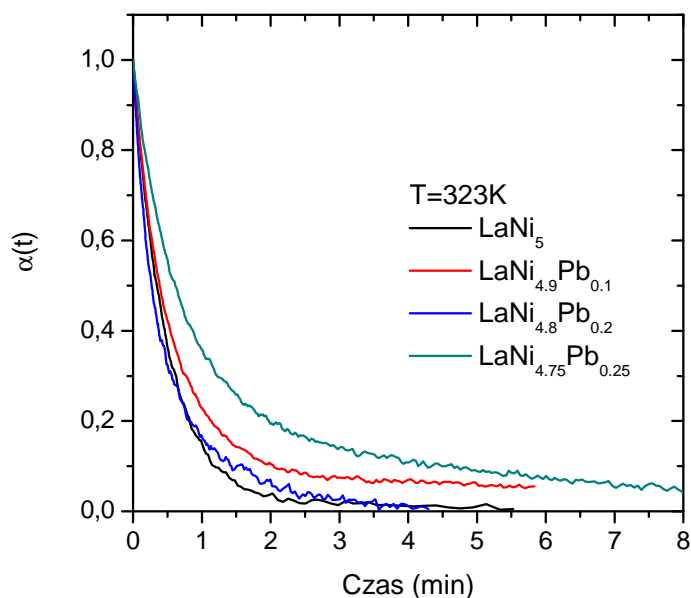
Krzywe kinetyki desorpcji wodoru przedstawione na **Rys. 9.30**. Czas t_{10} potrzebny na zdesorbowanie wodoru z próbki do pozostałej 10% frakcji wodoru jest najkrótszy w przypadku LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$. Nieznacznie dłuższe czasy t_{10} zarejestrowane zostały dla próbki roztworów międzywęzłowych $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$. Podobnie, jak w procesie absorpcji wodoru w próbce $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ otrzymane czasy desorpcji t_{10} są znacząco dłuższe niż w pozostałych związkach, niezależnie od temperatury procesu. We wszystkich wodorach czasy otrzymane w procesie desorpcji są krótsze niż w procesie absorpcji ($t_{10} < t_{90}$). Można to wytłumaczyć tym, że powstałe w wyniku absorpcji wodoru w związkach dyslokacje i ścieżki dyfuzji ułatwiają migrację atomów wodoru podczas desorpcji. W efekcie prowadzi to do skrócenia czasu desorpcji.

9.5.1 Modele kinetyki reakcji

Dominujący mechanizm kinetyczny reakcji absorpcji i desorpcji wodoru można określić poprzez analizę tych reakcji przy użyciu izotermicznych mo-



Rys. 9.30: Przebieg krzywych kinetycznych desorpcji wodoru badanych związków w temperaturze $T = 303 \text{ K}$ oraz $T = 313 \text{ K}$ i ciśnieniu $N \sim 1.5P_{eq}$



Rys. 9.31: Przebieg krzywych kinetycznych desorpcji wodoru badanych związków w temperaturze $T = 323 \text{ K}$ i ciśnieniu $N \sim 1.5P_{eq}$

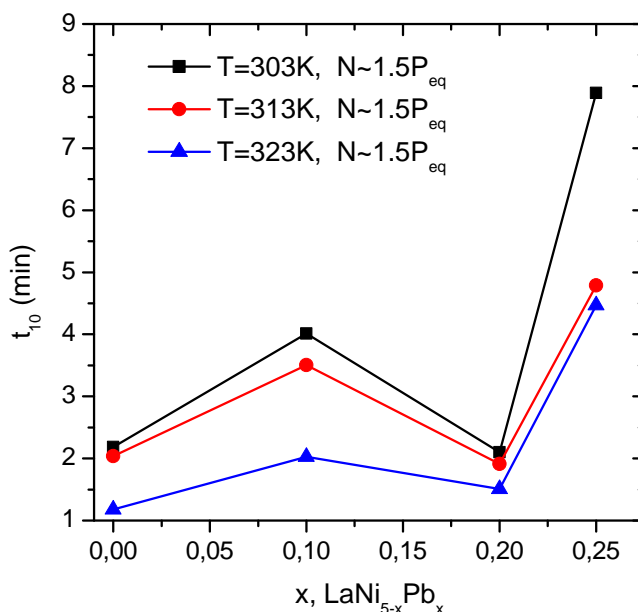
deli kinetycznych. Jak zaznaczono w rozdziale (9.5), kinetyka procesu formowania wodorków metali w początkowym etapie reakcji jest opisana ogólnym równaniem (9.5) [7, 69]

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = k \cdot F(\alpha(t)) \quad (9.5)$$

gdzie $\alpha(t)$ – oznacza frakcję próbki przereagowaną do postaci wodorku metalu w chwili czasu t (9.4), a $F(\alpha)$ – jest funkcyjną formą modelu kinetycznego skorelowanego z dominującym w kinetyce reakcji mechanizmem np. dyfuzją, czy nukleacją i wzrostem fazy wodorkowej. Istnieje wiele szeroko stosowanych modeli

Tab. 12: Zależność czasów desorpcji wodoru t_{10} od temperatury i ustalonego ciśnienia $N \sim 1.5P_{eq}$

x_{Pb}	t_{10} (min)		
	$T=303$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$	$T=313$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$	$T=323$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$
0	2.19	2.04	1.18
0.1	4.01	3.51	2.03
0.2	2.10	1.91	1.51
0.25	7.89	4.79	4.47

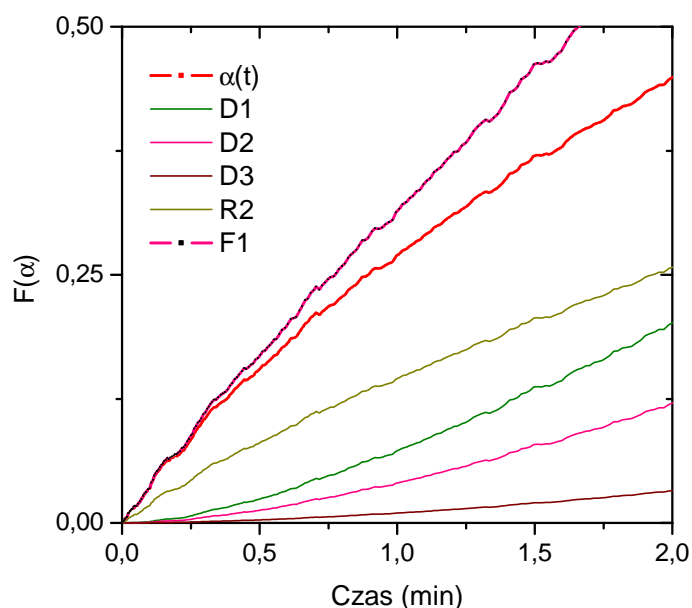


Rys. 9.32: Zależność czasów desorpcji wodoru t_{10} od stopnia domieszkowania związków ołowiem

kinetycznych, takich jak Jandera [69] czy Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) [69,70]. W **Tab. 13** zebrane zostały znane z literatury [7,69,70] funkcyjne postacie $F(\alpha)$ różnych modeli kinetycznych. Następnie modele te zostały podzielone ze względu na powiązany z nimi rodzaj mechanizmu kinetyki reakcji oraz kształt krzywych izotermicznych $F(\alpha)$. Funkcyjna postać modelu kinetyki

Tab. 13: Modele kinetyki reakcji

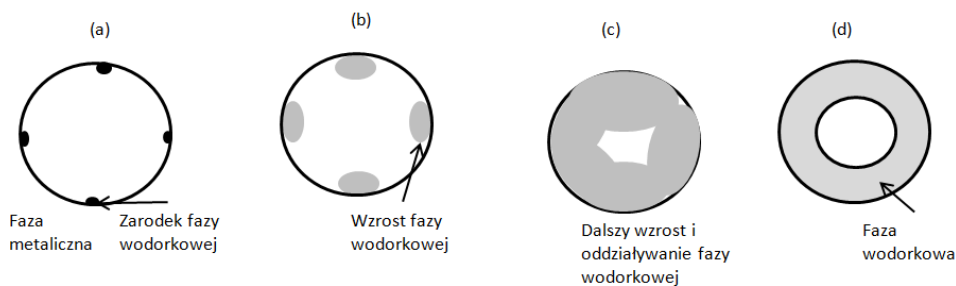
Symbol	Model	$F(\alpha)$
D1	jednowymiarowy model dyfuzyjny	α^2
D2	dwuwymiarowy model dyfuzyjny	$\alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha)$
D3	trójwymiarowy model dyfuzyjny (Jandera)	$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2$
R2	dwuwymiarowy model geometryczny	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
F1	Nukleacja i wzrost (JMAK)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/n}, n = 1$



Rys. 9.33: Modele kinetyki reakcji

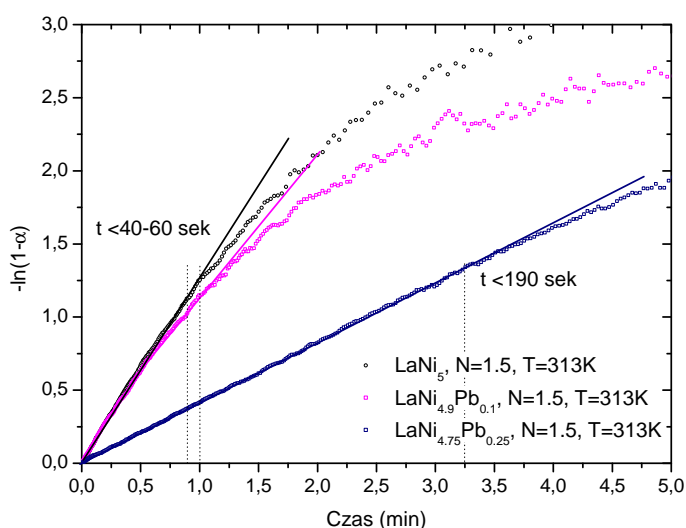
reakcji $F(\alpha)$ z najlepszym dopasowaniem do danych eksperymentalnych $\alpha(t)$ określa najwłaściwszy model kinetyki reakcji absorpcji (desorpcji), a wraz z nim dominujący w tym procesie mechanizm. Na **Rys. 9.33** wykreślone zostały modele wyszczególnione w **Tab. 13**. Kształt krzywych izotermicznych $F(\alpha(t))$ przedstawionych modeli następnie został graficznie porównany z krzywymi $\alpha(t)$ otrzymanymi dla badanych wodorków związków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ i przedstawionymi na **Rys. 9.33** odpowiednio w procesie absorpcji i desorpcji wodoru.

Dla wszystkich danych eksperymentalnych $\alpha(t)$ badanych wodorków, najlepsze dopasowanie otrzymano modelem Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorova (F1) pierwszego rzędu $n = 1$, gdzie $F(\alpha(t)) = -\ln(1 - \alpha(t))$. Model ten opisuje mechanizm kinetyki reakcji oparty na nukleacji i następującym po niej wzroście fazy wodorkowej (**Rys. 9.34**) [68, 71]. W stanie początkowym chemisorbowany wodór, na tlenkowej warstwie powierzchni materiału rodzimego, prowadzi do powstania zarodków fazy β . Wzrastające zarodki fazy wodorkowej β zaczynają się przekrywać oraz tworzyć kurczącą się otoczkę wokół pozostałej fazy α . Powierzchnia styku na granicy faz α i β ulega zwiększeniu w początkowym stanie zarodkowania, a następnie zmniejsza się podczas kurczenia fazy otoczki. Oznacza to, że od tego momentu szybkość reakcji kontrolowana jest przez procesy brzegowe np. przemiany fazowe (faza $\alpha \rightarrow$ faza β) [68, 71]. Analiza dla LaNi_5 i próbek domieszkowanych ołowiem w temperaturach reakcji $T = 303 \text{ K}$, $T = 313 \text{ K}$, $T = 323 \text{ K}$ (**Rys. 9.35**) uwidacznia, że przebieg krzywych kinetyki absorpcji wodoru w związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0,0, 0,1, 0,2, 0,25$) nie jest liniowy w całym zakresie czasowym reakcji. Absorpcja wodoru zachodzi z różną szybkością, a najwolniejszy z etapów procesu determinuje



Rys. 9.34: Schematyczne ujęcie procesu nukleacji i wzrostu fazy wodorkowej β

całkowitą szybkość reakcji. Oznacza to również, że w badanych wodorkach różne mechanizmy wzrostu fazy wodorkowej kontrolują kinetykę reakcji absorpcji wodoru w początkowym i dalszych etapach procesu [68]. Takie zachowanie jest wytłumaczalne na bazie wspomnianego wcześniej modelu F1 uwzględniającego zarodkowanie i wzrost fazy wodorkowej β oraz następujące po nich przemiany fazowe [71]. Dla próbek o niskim domieszkowaniu ołowiem tj. $x_{Pb} = 0.0, 1.0, 2.0$ w przedziale czasu poniżej 40 sekund reakcja absorpcji zachodzi gwałtownie, a następnie po upływie czasu 40 – 60 sekund widocznie spowalnia. W próbce wodorku $LaNi_{4.75}Pb_{0.25}$ czasy te są odpowiednio dłuższe i wynoszą około 3 min.

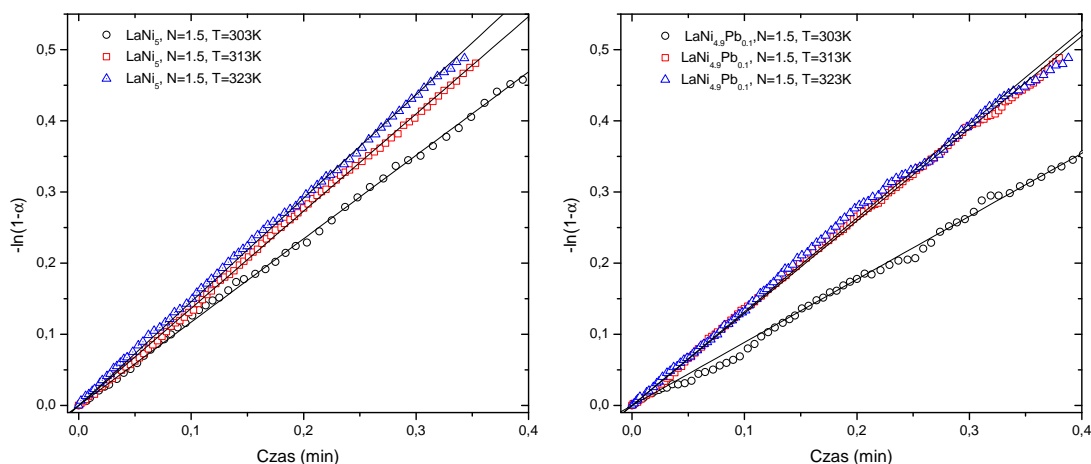


Rys. 9.35: Dopasowanie graficzne modelu kinetyki reakcji. Model Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorova F1 pierwszego rzędu $n=1$

9.5.2 Współczynnik kinetyki reakcji k w procesie absorpcji wodoru

Kolejno wyznaczony model kinetyki reakcji F1: $-\ln(1 - \alpha(t)) = kt$ dopasowany został liniowo w funkcji czasu t . W dopasowaniu wybrano przedział czasowy od początku reakcji t_0 , aż do chwili czasu t_n w której zachodzi $|\ln(1 - \alpha(t_n)) - \alpha(t_n)| \leq 0.01$. Współczynnik nachylenia dopasowanej prostej a w uwzględnianym zakresie czasowym reakcji $[t_0, t_n]$ tożsamy jest ze współczynnikiem kinetyki reakcji k . W ten sposób określony został współczynnik kinetyki reakcji k dla wszystkich kombinacji parametrów ciśnienia oraz temperatury określonych zgodnie z macierzą pomiarową $c(N, T)$ (**Tab.8**).

Wyniki pomiarów i dopasowania numeryczne przyjętego modelu kinetycznego F1 dla wybranej kombinacji ciśnienia początkowego wodoru $N \sim 1.5P_{eq}$ w atmosferze próbki i temperatury od $T=303$ K zostały przedstawione na **Rys. 9.36** i **Rys. 9.37**. Analogiczne wykresy otrzymano dla pozostałych kombinacji $c(N, T)$.



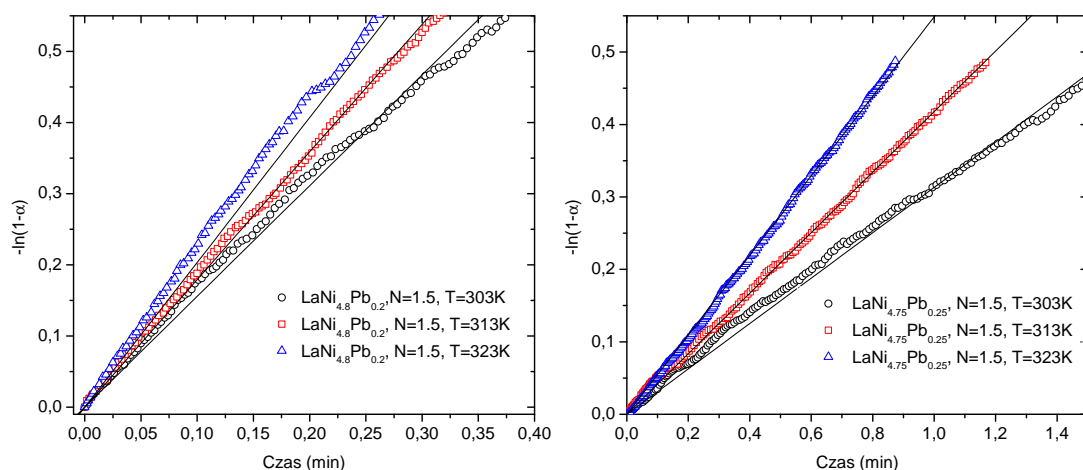
Rys. 9.36: Liniowa zależność $-\ln(1 - \alpha)$ w funkcji czasu dla LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$

Wyniki dopasowania modelu i wyznaczone z nich wartości współczynnika kinetyki reakcji absorpcji wodoru k zostały zestawione w **Tab. 14**.

Tab. 14: Współczynnik kinetyki reakcji absorpcji k przy ciśnieniu $N \sim 1.5P_{eq}$, wynikający z przyjętego modelu w badanych wodorkach

x_{Pb}	k (1/min)		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
0	1.172	1.367	1.457
0.1	0.886	1.217	1.318
0.2	0.264	0.508	0.639
0.25	0.313	0.418	0.549

Na podstawie otrzymanych dopasowań modelu kinetyki reakcji absorpcji wodoru dla wszystkich kombinacji $c(N, T)$, określony został wpływ zmienności



Rys. 9.37: Liniowa zależność $-\ln(1 - \alpha)$ w funkcji czasu dla $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

Tab. 15: Współczynnik kinetyki reakcji absorpcji k przy ciśnieniu $N \sim 2.0P_{eq}$, wynikający z przyjętego modelu w badanych wodorkach

x_{Pb}	k (1/min)		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
0	1.438	1.556	1.565
0.1	1.127	1.256	1.424
0.2	0.556	1.130	1.565
0.25	0.355	0.673	0.883

Tab. 16: Współczynnik kinetyki reakcji absorpcji k przy ciśnieniu $N \sim 2.5P_{eq}$, wynikający z przyjętego modelu w badanych wodorkach

x_{Pb}	k (1/min)		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
0	1.563	1.595	1.678
0.1	1.187	1.859	2.416
0.2	1.780	2.782	3.110
0.25	0.949	1.471	1.741

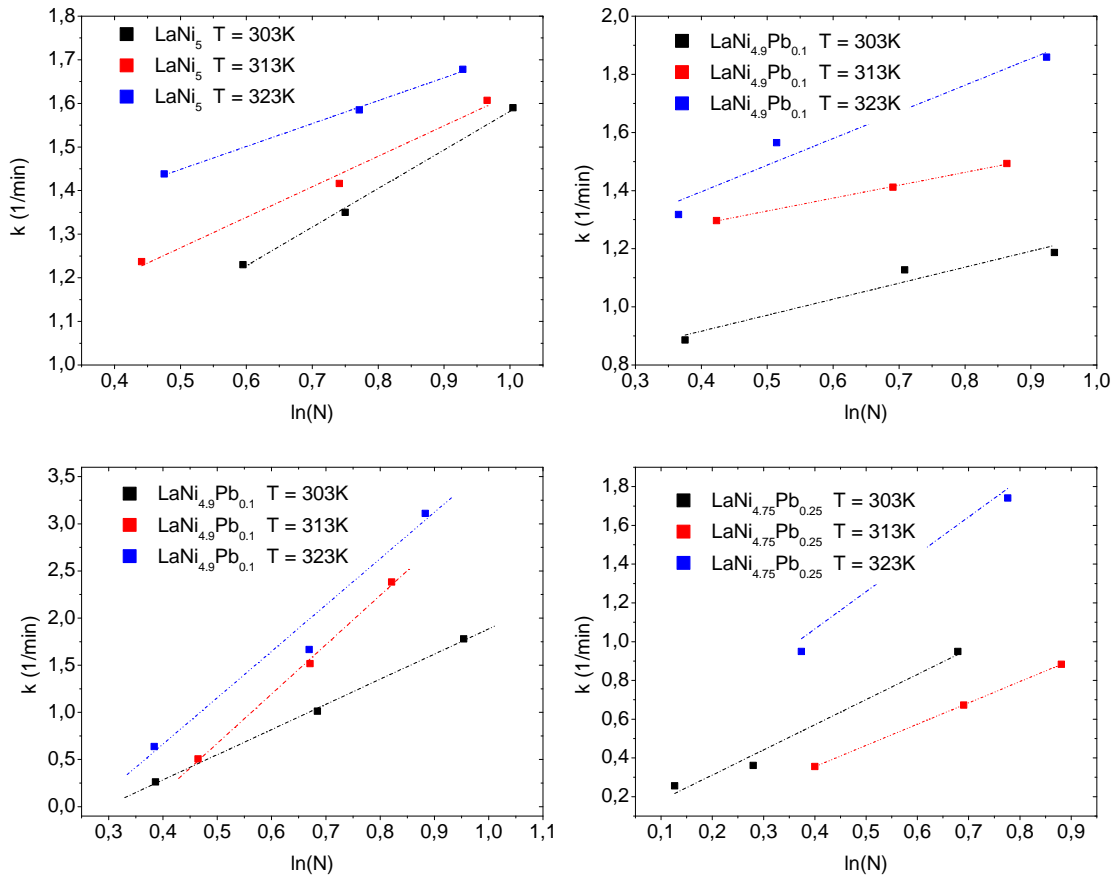
ciśnienia początkowego wodoru i temperatury na kinetykę reakcji absorpcji wodoru tj. $k = k(P_0, T)$ w badanych związkach. W tym celu na **Rys. 9.38** wykreślona została zależność współczynnika kinetyki reakcji k w funkcji $\ln(N)$, gdzie N oznacza wielokrotność ciśnienia równowagowego absorpcji danego związku w ustalonej temperaturze $T = 303$ K, $T = 313$ K, $T = 323$ K. Z **Rys. 9.38** widoczna jest liniowa korelacja ($R^2 > 0,89$) między logarytmem naturalnym z wielokrotności ciśnienia równowagowego sorpcji wodoru w atmosferze próbki $\ln(N)$, a współczynnikiem kinetyki reakcji absorpcji k we wszystkich temperaturach. Stąd można wnioskować, że wzrost ciśnienia początkowego P_0 wodoru w atmosferze wokół próbki powoduje wyraźną zmianę kinetyki reakcji we

wszystkich badanych wodorkach.

Wyjaśnienie powyższej obserwacji związane jest z siłą napędową przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$, będącą wynikiem nierównomiernej początkowej koncentracji wodoru w atmosferze próbki i zaabsorbowanego w stanie równowagowym w wodorku metalu. Makroskopowo, dysproporcja w koncentracjach wodoru w stanie gazowym i związanym odzwierciedla różnicę w ciśnieniach zewnętrznym wodoru w atmosferze próbki P_0 i wodoru zaabsorbowanego w stanie równowagowym P_{eq} . Stąd w procesie absorpcji, wysokie ciśnienie początkowe wodoru P_0 prowadzi do wzrostu tempa reakcji absorpcji, a w desorpcji odwrotnie – wyższe ciśnienie powoduje spowolnienie reakcji. Należy zauważyć, że jeżeli ciśnienie wodoru P_0 będzie niższe od ciśnienia równowagowego P_{eq} przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$, wygenerowany zostanie tylko roztwór fazy α . W sytuacji, gdy ciśnienie początkowe wodoru jest znacznie większe niż ciśnienie równowagowe przemiany fazowej $\alpha \rightarrow \beta$ tj. $P_0 \gg P_{eq}$ faza β jest tworzona gwałtownie na powierzchni ziarna. Powstała powierzchniowa warstwa wodorkowa może prowadzić do powstania bariery ograniczającej dalsze wnikanie wodoru w głąb ziarna. W efekcie prowadzi to do spowolnienia procesu reakcji absorpcji. Na wykresach przedstawiających wartość współczynnika k w zależności od temperatury T widać, że wzrost temperatury reakcji przy ustalonym ciśnieniu początkowym i stopniu domieszkowania próbek ołowiem, znacząco wpływa na zwiększenie kinetyki proces absorpcji wodoru.

Pomimo, że tendencja do wzrostu szybkości reakcji wraz z rosnącą temperaturą jest zachowana we wszystkich badanych związkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ to intensywność wpływu temperatury na kinetykę absorpcji wodoru jest zależna od stechiometrii danego związku. Procentowe zmiany wartości współczynnika kinetyki reakcji k przy rosnącej temperaturze eksperymentu z $T = 303$ K do $T = 313$ K i $T = 323$ K, zostały wyznaczone przy założeniu liniowego wzrostu współczynnika $k = f(T)$ w funkcji temperatury. Wyniki zebrane na **Rys. 9.40** pokazują, że na zmiany temperatury reakcji przy ustalonym ciśnieniu początkowym wodoru, najbardziej podatna jest próbka $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$, gdzie Δk wynosi odpowiednio $\sim 103\%$ w 313 K i $\sim 180\%$ w 323 K, przy ciśnieniu $N \sim 2.0P_{eq}$. Ponadto można stwierdzić, że zwiększanie ciśnienia początkowego wodoru do $N \sim 2.5P_{eq}$ nie powoduje już tak znaczącej zmiany w kinetyce reakcji. Podobne zachowanie zachodzi w próbce $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$. W przypadku związku $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$, największa zmiana współczynnika k , wynosząca $\sim 97\%$, zachodzi przy zwiększeniu temperatury reakcji do $T = 323$ K i ciśnienia początkowego wodoru do $N \sim 2.5P_{eq}$.

Inne zachowanie temperaturowo–ciśnieniowe współczynnika kinetycznego reakcji k zaobserwowane zostało w związku niedomieszkowanym. Niewielkie różnice w kinetyce otrzymane dla wodoru LaNi_5 pomiędzy temperaturą $T = 323$ K i $T = 303$ K oraz mały wpływ ciśnienia mogą wskazywać, że osiągnięta została wartość graniczna szybkości procesu absorpcji k . Dalsze zwiększanie temperatury $T > 323$ K, czy ciśnienia $N \sim 2.5P_{eq}$ nie prowadzi do istotnej



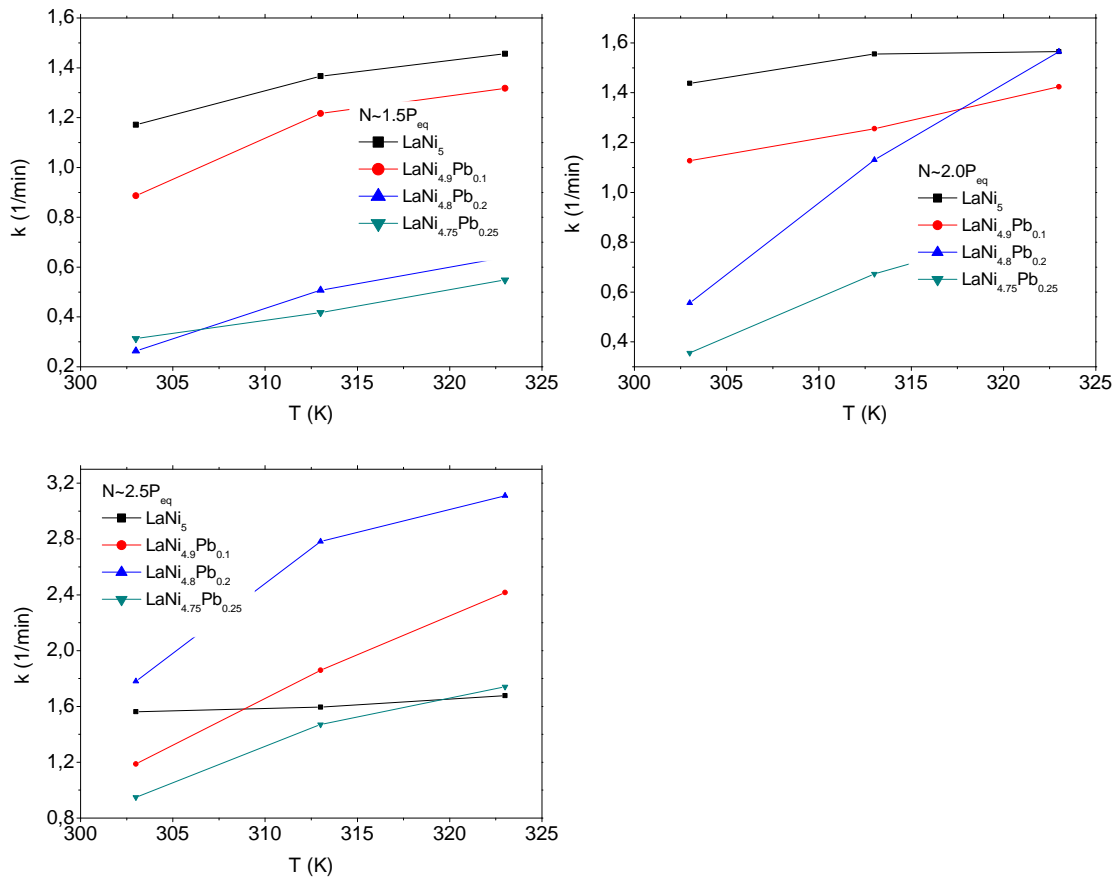
Rys. 9.38: Zależność współczynnika kinetyki reakcji k absorpcji od ciśnienia początkowego wodoru będącego wielokrotnością ciśnienia równowagowego. Współczynnik kinetyki absorpcji wyznaczono w stałej temperaturze $T = 303$ K, $T = 313$ K i $T = 323$ K

Tab. 17: Ułamkowa zmiana wartości współczynnika kinetyki reakcji k pomiędzy skrajnymi warunkami eksperymentu $T = 303$ K, $T = 313$ K

$\Delta k, T = 313$ K			
x_{Pb}	$N \sim 1.5P_{eq}$	$N \sim 2.0P_{eq}$	$N \sim 2.5P_{eq}$
0	0.17	0.08	0.02
0.1	0.37	0.11	0.57
0.2	0.93	1.03	0.56
0.25	0.33	0.89	0.55

poprawy kinetyki reakcji.

Z analizy Δk można również wnioskować, że istnieje optymalna kombinacja parametrów ciśnienia początkowego wodoru i temperatury $c(N, T)$, charakterystyczna dla danego związku, która prowadzi do uzyskania najlepszej kinetyki



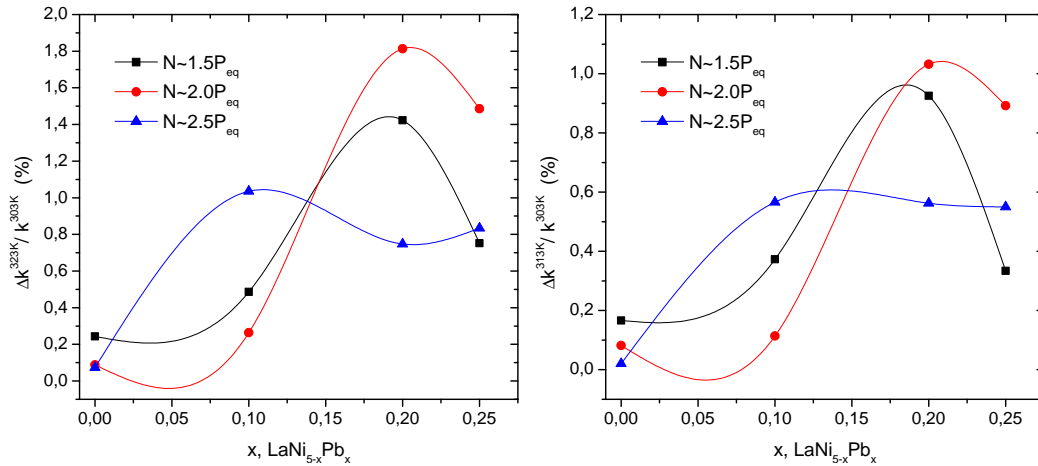
Rys. 9.39: Zależność współczynnika kinetyki reakcji k absorpcji od temperatury reakcji przy ustalonym ciśnieniu początkowym wodoru będącym wielokrotnością ciśnienia równowagowego odpowiednio $N \sim 1.5P_{eq}$, $N \sim 2.0P_{eq}$, $N \sim 2.5P_{eq}$

reakcji absorpcji wodoru.

Tab. 18: Ułamkowa zmiana wartości współczynnika kinetyki reakcji k pomiędzy skrajnymi warunkami eksperymentu $T = 303$ K i $T = 323$ K

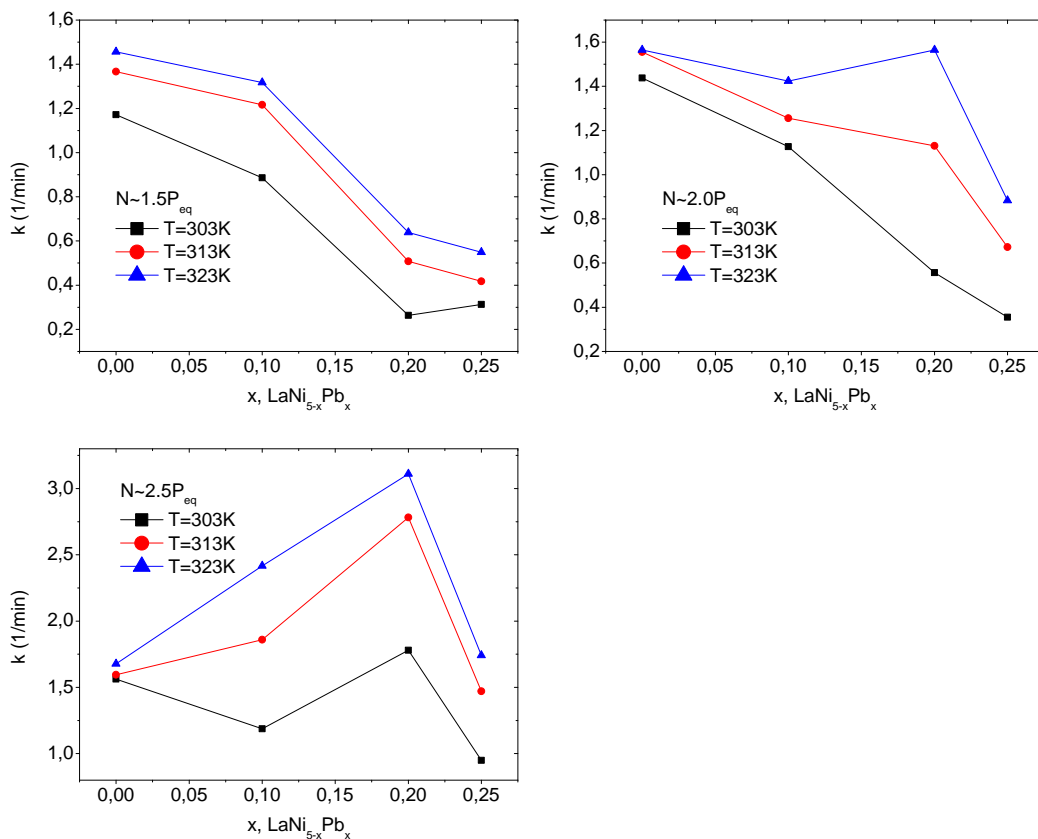
$\Delta k, T = 323$ K			
x_{Pb}	$N \sim 1.5P_{eq}$	$N \sim 2.0P_{eq}$	$N \sim 2.5P_{eq}$
0	0.24	0.09	0.07
0.1	0.49	0.26	1.04
0.2	1.42	1.81	0.75
0.25	0.75	1.49	0.83

Następnie przeanalizowano wpływ domieszkowania związków ołowiem na zmienność współczynnika kinetyki reakcji k w ustalonej temperaturze oraz ciśnieniu początkowym wodoru, które jak poprzednio określone zostało jako wielokrotność ciśnienia równowagowego badanego związku.



Rys. 9.40: Uławkowa zmiana wartości współczynnika kinetyki reakcji k pomiędzy skrajnymi warunkami eksperymentu $T = 323 \text{ K}$ i $T = 313 \text{ K}$

Wyniki zostały zestawione na Rys. 9.41. Wyniki $k = f(x_{\text{Pb}})$ pokazują, że



Rys. 9.41: Zależność współczynnika kinetyki reakcji k absorpcji od koncentracji domieszki ołowiu w temperaturze 303 K, 313 K, 323 K oraz przy ustalonym ciśnieniu

kinetyka reakcji absorpcji wodoru zależy od stopnia domieszkowania związków ołowiem. W niskich ciśnieniach $N \sim 1.5P_{eq}$ zbliżonych do ciśnienia równowagowego, największe wartości współczynnika k zanotowane zostały dla związku niedomieszkowanego ołowiem, niezależnie od temperatury reakcji. Ponadto dla wszystkich wodorków zaobserwowano, że wzrost stopnia domieszkowania ołowiem powoduje redukcję wartości badanego współczynnika k , zachowując relację $k(\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}) < k(\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}) < k(\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}) < k(\text{LaNi}_5)$. Wyniki można powiązać z wartościami energii swobodnej Gibbsa ΔG_a , stąd próbki o większej spontaniczności reakcji charakteryzują się wyższymi wartościami współczynnika k . Przy ciśnieniu $N \sim 2.0P_{eq}$ ogólna tendencja do spadku wartości k wraz z rosnącą koncentracją $k(\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}) < k(\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}) < k(\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}) < k(\text{LaNi}_5)$ domieszki jest zachowana, jednak wyjątek stanowią wysokie wartości współczynnika k dla próbki $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$. Inaczej zachodzi w przy wyższych ciśnieniach $N \sim 2.5P_{eq}$, gdzie dla próbek $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ widoczny jest wzrost współczynnika k we wszystkich temperaturach. Ze względu na wartości k , związki można sklasyfikować:

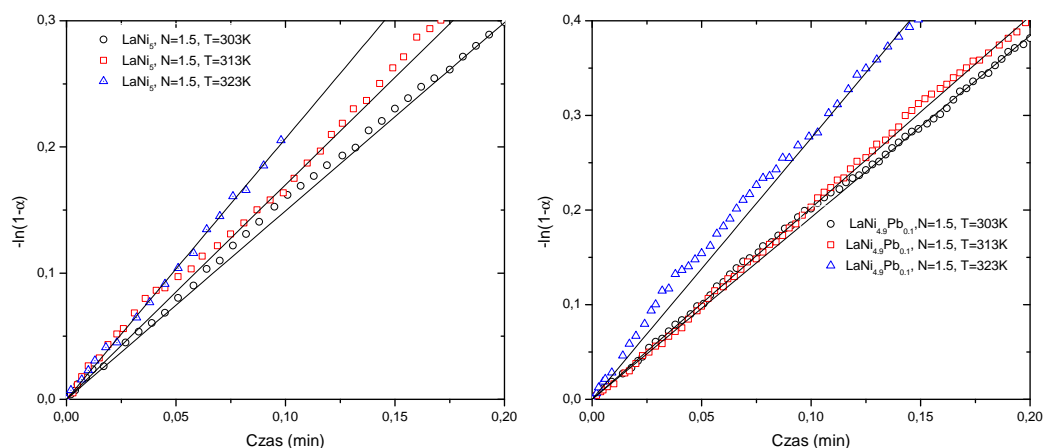
$$k(\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}) < k(\text{LaNi}_5) < k(\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}) < k(\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}).$$

We wszystkich przypadkach dla próbki $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ otrzymuje się najniższe wartości k . Stąd można wnioskować, że domieszkowanie próbki ołowiem na poziomie $x_{\text{Pb}} = 0.2$ daje zadowalającą szybkość reakcji. Inaczej zachodzi w przypadku najwyższego ciśnienia, gdzie dla próbek o koncentracji $x_{\text{Pb}} = 0.2$ i 0.25 widoczny jest wyraźny wzrost wartości współczynnika kinetyki reakcji. Może to być związane z faktem, że próbki po kolejnych cyklach eksperymentu nie zostały całkowicie zaktywowane, lub potrzebują wyższych ciśnień i dłuższego procesu aktywacji.

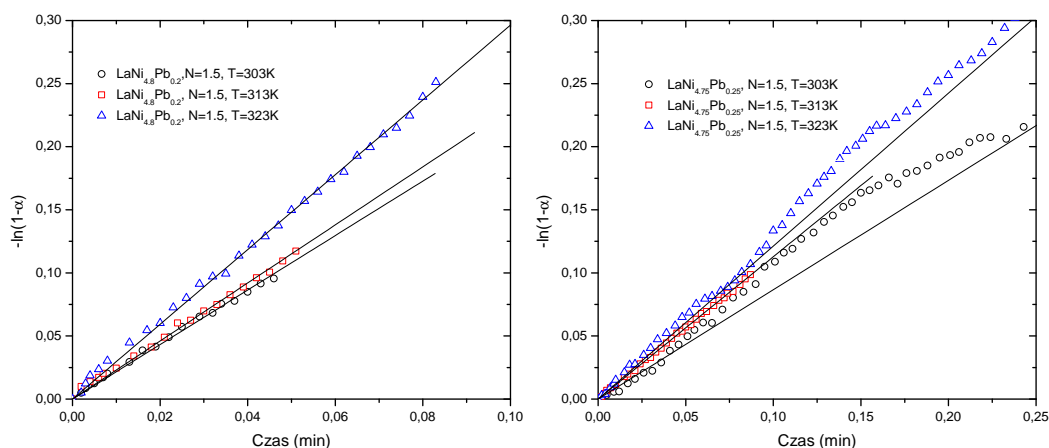
9.5.3 Współczynnik kinetyki reakcji k' w procesie desorpcji wodoru

Analogicznie jak w rozdziale (9.5) wyznaczony został najlepszy model kinetyki reakcji desorpcji. Ze względu na zbliżony charakter krzywych czasowych kinetyki sorpcji i desorpcji założono, że model Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorova (F1) pierwszego rzędu $n=1$ będzie właściwy do opisu procesu desorpcji wodoru. Następnie zastosowano model F1, z funkcijną postacią $F1 = -\ln(1-\alpha(t))$, gdzie $\alpha(t)$ jest pozostałą frakcją próbki niezdesorbowaną do postaci metalu. Podobnie jak w absorpcji, w dopasowaniu wybrano przedział czasowy od początku reakcji, aż do chwili czasu t_d w której różnica pomiędzy wartościami wynikającymi z przyjętego modelu $F1 = -\ln(1-\alpha(t))$, a pozostałą frakcją wodorku $\alpha(t)$ spełnia zależność $|\ln(1-\alpha(t)) - \alpha(t)| \leq 0.01$. Współczynnik nachylenia dopasowanej prostej a w uwzględnianym zakresie czasowym reakcji $[0, t_d]$ tożsamy jest ze współczynnikiem kinetyki reakcji desorpcji k' . Wyniki dopasowania modelu i wyznaczone wartości współczynnika kinetyki reakcji desorpcji wodoru zostały zestawione w **Tab. 19**.

Na **Rys. 9.44** przedstawiono wartość współczynnika k' desorpcji w zależności od temperatury T przy ustalonym ciśnieniu i stopniu domieszkowania ołowiem.



Rys. 9.42: Liniowa zależność $-\ln(1 - \alpha)$ w funkcji czasu dla LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$



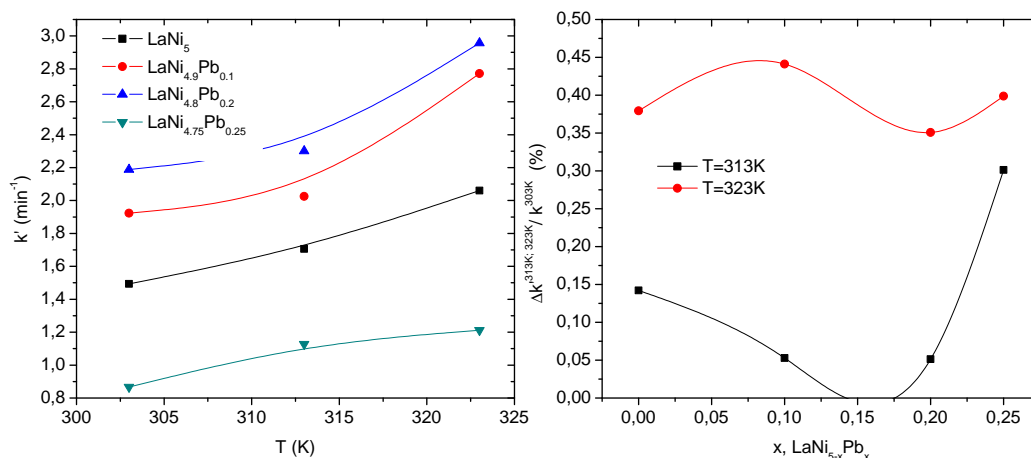
Rys. 9.43: Liniowa zależność $-\ln(1 - \alpha)$ w funkcji czasu dla $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

Tab. 19: Współczynnik kinetyki reakcji desorpcji k' wynikający z przyjętego modelu w badanych wodorkach

x_{Pb}	k' (1/min)		
	$T = 303 \text{ K}, N \sim 1.5P_{eq}$	$T = 313 \text{ K}, N \sim 1.5P_{eq}$	$T = 323 \text{ K}, N \sim 1.5P_{eq}$
0	1.493	1.706	2.060
0.1	1.923	2.025	2.771
0.2	2.189	2.301	2.956
0.25	0.867	1.128	1.212

Z **Rys. 9.44** widać, że wraz ze wzrostem temperatury reakcji T , związanym z dostarczaniem większej ilości ciepła do badanego układu, obserwuje się zmianę szybkości desorpcji wodoru. Podobnie jak w opisanym w powyższym rozdziale procesie absorpcji wodoru, tendencja do wzrostu wartości współczynnika k' wraz z rosnącą temperaturą jest zachowana we wszystkich badanych związkach.

Wpływ temperatury na kinetykę desorpcji wodoru zależy silnie od stechiometrii związków. Stąd, największa procentowa zmiana wartości współczynnika



Rys. 9.44: Zależność współczynnika kinetyki reakcji k' desorpcji oraz procentowa zmiana k' w zależności od koncentracji domieszki ołowiu

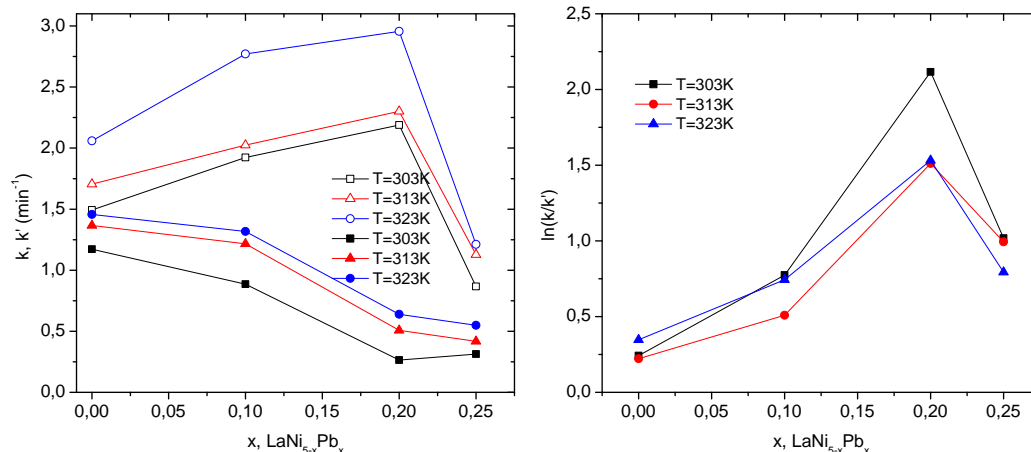
kinetyki reakcji $\Delta k'$ pomiędzy temperaturami eksperymentu 303 K i 313 K, wynosząca $\sim 30\%$, wyznaczona została dla związku o koncentracji domieszki ołowiu $x_{\text{Pb}} = 0.25$. Dalsze zwiększanie temperatury do 323 K dla tego związku prowadzi tylko do nieznacznej, równej $\sim 10\%$ poprawy kinetyki desorpcji.

Próbka wodoru $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ wykazuje największą zależność temperaturową kinetyki reakcji, szczególnie intensywną w wyższych temperaturach $T = 323$ K, gdzie widoczna jest $\sim 40\%$ zmiana współczynnika k' względem temperatury bazowej 303 K. W związku o najwyższej wartości k' , czyli $x_{\text{Pb}} = 0.2$, jest widoczny słabszy wpływ aktywacji temperaturowej, która jest zbliżona wartościami do związku referencyjnego LaNi_5 i wynosi $\sim 35\%$ w $T = 323$ K.

W kolejnym kroku przebadano wpływ stopnia domieszkowania związków na szybkość desorpcji wodoru, a następnie porównano z procesem jego absorpcji (**Rys. 9.45**).

Tab. 20: Zmiana wartości współczynnika kinetyki reakcji k' pomiędzy skrajnymi warunkami eksperymentu $T = 303$ K i $T = 323$ K

x_{Pb}	$\Delta k'$	
	$T = 313$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$	$T = 323$ K, $N \sim 1.5P_{eq}$
0	0.14	0.38
0.1	0.05	0.44
0.2	0.05	0.35
0.25	0.30	0.40



Rys. 9.45: Zależność współczynników kinetyki reakcji k i k' oraz logarytm ich stosunku $\ln(k/k')$ w zależności od koncentracji domieszki ołowiu

9.5.4 Kinetyka reakcji – aktywacja termiczna

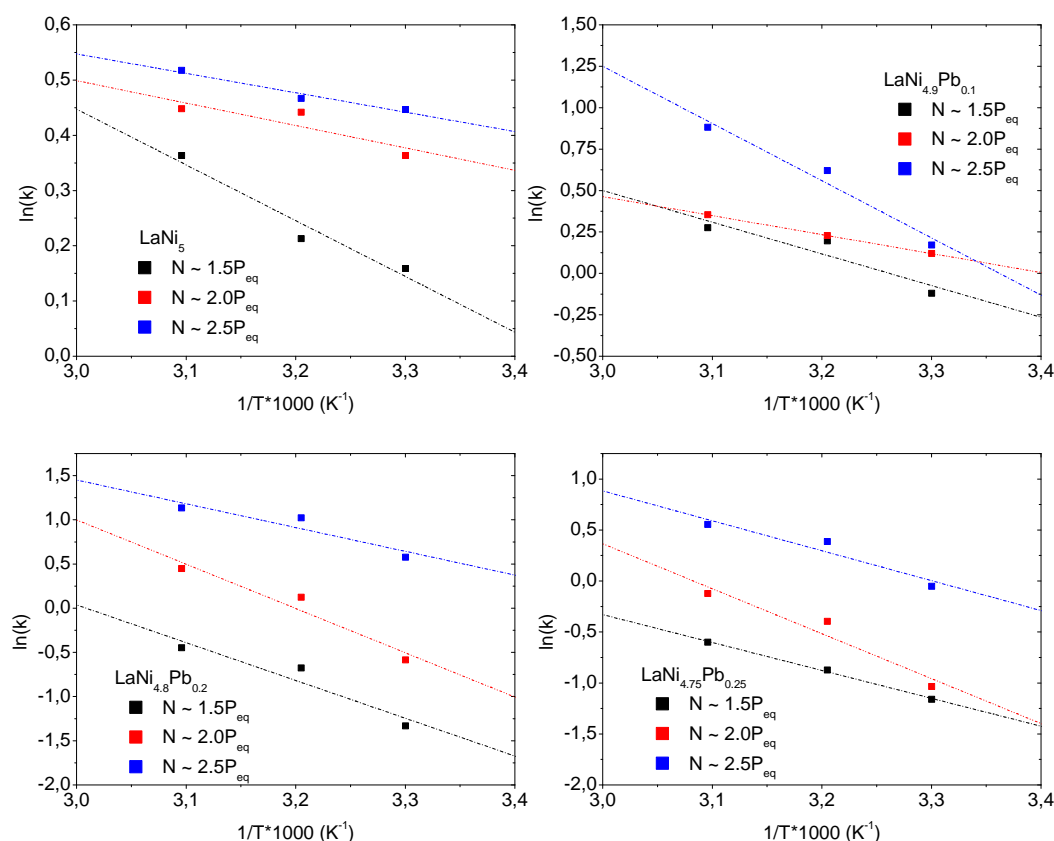
Dla większości procesów aktywowanych termicznie współczynnik kinetyki reakcji k jest dobrze opisany za pomocą równania Arrheniusa (9.6) [38].

$$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (9.6)$$

Gdzie A – stanowi czynnik przedeksponencjalny, E_A – oznacza energię aktywacji. Czynnik A może być interpretowany jako potencjalna szybkość reakcji, jeśli energia termiczna jest znacznie wyższa niż E_A . Przyjmując logarytm naturalny z powyższego równania (9.6) otrzymujemy zależność Arrheniusa w zlinearyzowanej postaci (9.7).

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_A}{RT}\right) \quad (9.7)$$

Na podstawie równania (9.7) wykreślono wartości logarytmów współczynników kinetyki reakcji $\ln(k)$ wyznaczonych w rozdziale (9.5), w funkcji odwrotności temperatury ($\frac{1}{T}$), przy stałej wartości ciśnienia początkowego wodoru równej odpowiednio $N \sim 1.5P_{eq}$, $N \sim 2.0P_{eq}$, $N \sim 2.5P_{eq}$. W wyniku otrzymano szereg prostych o współczynniku nachylenia $a = \frac{E_A}{R}$ i przecięciu z osią rzędnych w punkcie $b = \ln(A)$ (**Rys. 9.46**). Wartości współczynnika kinetyki reakcji k otrzymane z danych kinetycznych i przyjętego modelu kinetyki reakcji F1 są wartościami wypadkowymi będącymi złożeniem następujących po sobie etapów procesu absorpcji wodoru w związkach np. nukleacji i wzrostu fazy wodorkowej. Stąd można wnioskować, że energia aktywacji E_A występująca we wzorach (9.6) i (9.7) dotyczy nie tylko pojedynczego etapu reakcji, ale całej grupy sprzężonych ze sobą etapów reakcji [72]. Stąd, w odniesieniu do występującej we wzorach (9.6), (9.7) energii E_A oraz czynnika $\ln(A)$ używany jest odpowiednio termin „pozornej energii aktywacji” E_A^{app} i pozornego czynnika $\ln(A_{app})$ [72, 73]. Wzór



Rys. 9.46: Wykresy Arrheniusa dla wodorków badanych związków

Arrheniusa (9.7) przyjmuje wtedy postać (9.8)

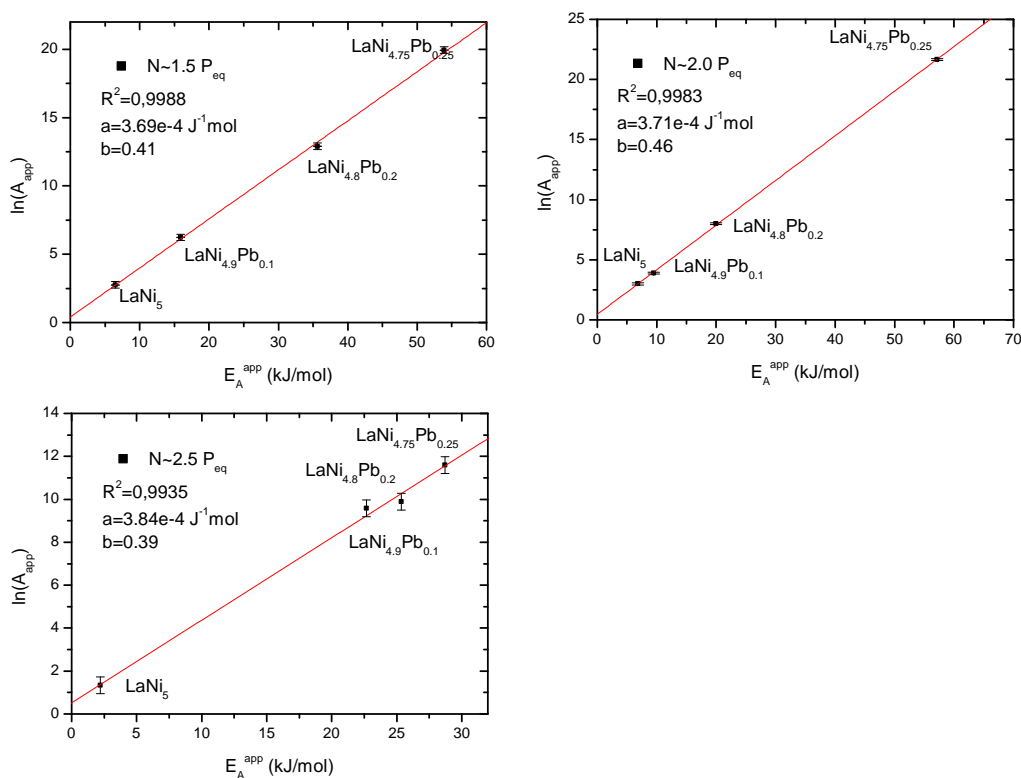
$$\ln(k) = \ln(A_{app}) - \left(\frac{E_A^{app}}{RT} \right) \quad (9.8)$$

Z równania (9.8) widać, że pozorna energia aktywacji jest związana z czynnikiem $\ln(A_{app})$. W literaturze zjawisko to jest nazywane efektem kompensacji i oznaczane skrótowo CE [72,73]. Efekt kompensacji jest znany i obserwowany w wielu dziedzinach badawczych np. w emisji elektronów, katalizie heterogenicznej i homogenicznej, temperaturowo programowalnej absorpcji (desorpcji) oraz dyfuzji [72]. W niektórych przypadkach zmiany czynnika $\ln(A_{app})$ i pozornej energii aktywacji przyjmują liniową zależność zgodnie z równaniem Cramera – Constabla (9.9) [73].

$$\ln(A_{app}) = a_c E_A^{app} + b_c \quad (9.9)$$

Pomimo, że charakter efektu kompensacji CE nie jest całkowicie poznany, to istnieje wiele możliwych wytłumaczeń tego zjawiska. Jednym z wyjaśnień szczególnie pasującym do badanej grupy związków (wodorków) jest heterogeniczność w aktywności i dystrybucji centrów absorpcyjnych wodoru w próbkach [72].

Dlatego w dalszej części pracy zbadano możliwość wystąpienia oraz pochodzenia efektu kompensacji CE w grupie wodorków badanych związków oraz przeanalizowano wpływ domieszki ołowiu w $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ na jego ewentualną intensywność. W tym celu dla wszystkich badanych próbek wykreślone zostały zależności wartości logarytmu naturalnego czynnika przedeksponencjalnego w funkcji pozornej energii aktywacji tj. $\ln(A_{app}) = a_c(E_A^{app}) + b_c$ w nawiązaniu do równania Cramera – Constabla (9.9) na podstawie danych $\ln(k)$ wyznaczonych z wykresów Arrheniusa (**Rys. 9.46**) i danych kinetycznych. Z **Rys. 9.47**

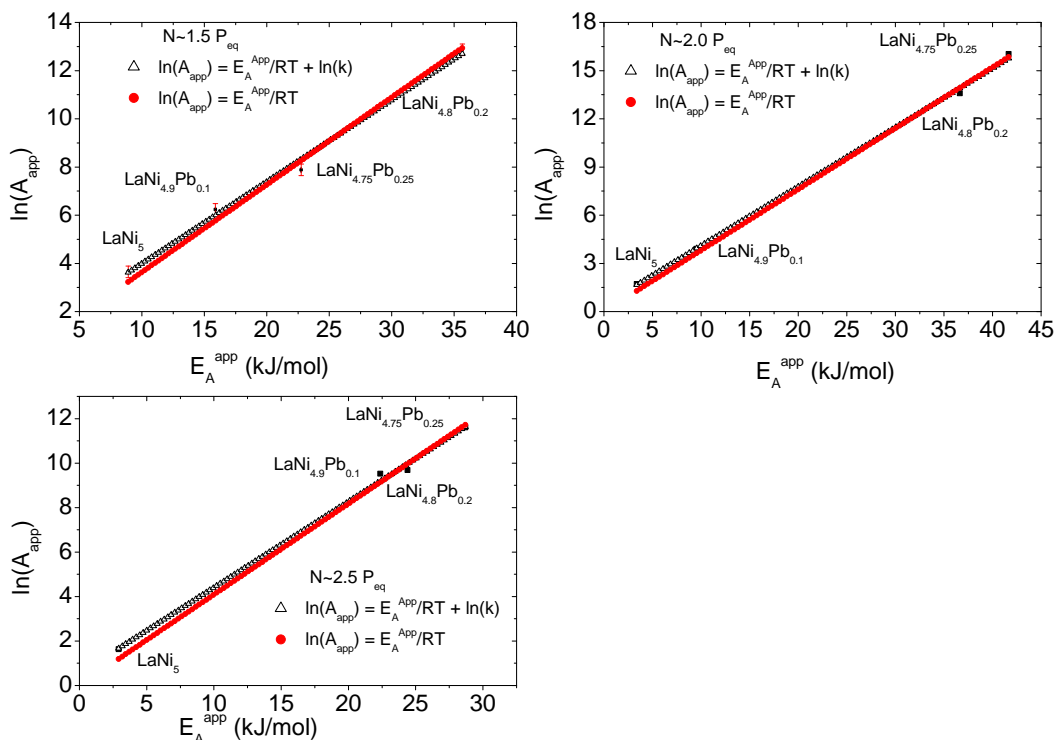


Rys. 9.47: Zależność pomiędzy pozornym $\ln(A_{app})$, a energią aktywacji E_A^{app} . Wykreślone równanie Cramera – Constabla.

widoczna jest liniowa korelacja ($R^2 > 0.998$) pomiędzy czynnikiem $\ln(A_{app})$, a pozorną energią aktywacji E_A^{app} . Pokazuje to, że w badanych związkach występuje efekt kompensacji. Wyznaczone energie aktywacji E_A^{app} w tej grupie wodorków obejmują przedział od 8 – 54 kJ/mol.

Następnie, aby zweryfikować pochodzenie prefaktora $\ln(A_{app})$, zbadany został współczynnik nachylenia prostej w równaniu Cramera – Constabla (9.9) $a_c = \frac{1}{RT_m}$, który po przekształceniu do postaci umożliwiającej wyznaczenie temperatury T_m przyjmuje formę $T_m = \frac{1}{a_c R}$, gdzie temperatura T_m występująca we współczynniku nachylenia a_c stanowi uśrednioną temperaturę eks-

perymentu osobno dla $N \sim 1.5P_{eq}$, $N \sim 2.0P_{eq}$ i $N \sim 2.5P_{eq}$. Otrzymane dla każdej konfiguracji pomiarowej ciśnienia, temperatury T_m pozostają w dobrej zgodności z rzeczywistą średnią temperaturą stosowaną w eksperymencie równą $T_{eks} = 313$ K i wyznaczaną dla każdej wartości N . Następnie wykreślono $\ln(A_{app}) = \frac{1}{RT_m} E_A^{app}$. Z **Rys. 9.48** widać, że istotny wkład do czynnika $\ln(A_{app})$, pochodzi właśnie od składnika $\frac{1}{RT_m}$, a pominięcie czynnika $\ln(k)$ w dopasowaniu prostej $\ln(A_{app}) = a_c E_A^{app} + \ln(k)$, nie powoduje istotnych różnic w wartościach $\ln(A_{app})$.

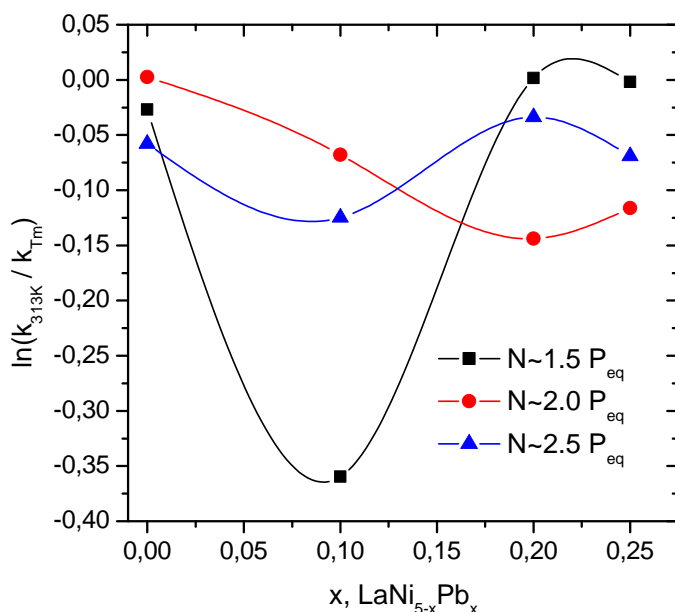


Rys. 9.48: Zależność pomiędzy $\ln(A_{app})$, a energią aktywacji E_A^{app} z uwzględnieniem temperatury T_m

Analogicznie wartości współczynnika kinetyki reakcji k_m (9.10) wyznaczone w temperaturze T_m nie odbiegają znacząco od współczynnika kinetyki k wyznaczonego wprost z danych kinetycznych

$$k_m = \exp \left(\ln(A_{app}) - \frac{E_A^{app}}{RT_m} \cdot 1000 \right). \quad (9.10)$$

Wskazuje to, że występowanie efektu kompensacji $\ln(A_{app})$ może być wyjaśnione przyjętą metodą analizy danych kinetycznych, a nie fizycznym zjawiskiem heterogeniczności w aktywności i dystrybucji centrów absorpcyjnych wodoru w próbkach. Zgodnie z powyższym, obserwacja efektu kompensacji powiązanego z równaniem Arrheniusa może być prowadzona w odniesieniu do



Rys. 9.49: Porównanie wartości współczynnika kinetyki reakcji k w temperaturze T_{eks} i współczynnika k_m otrzymanego w temperaturze T_m

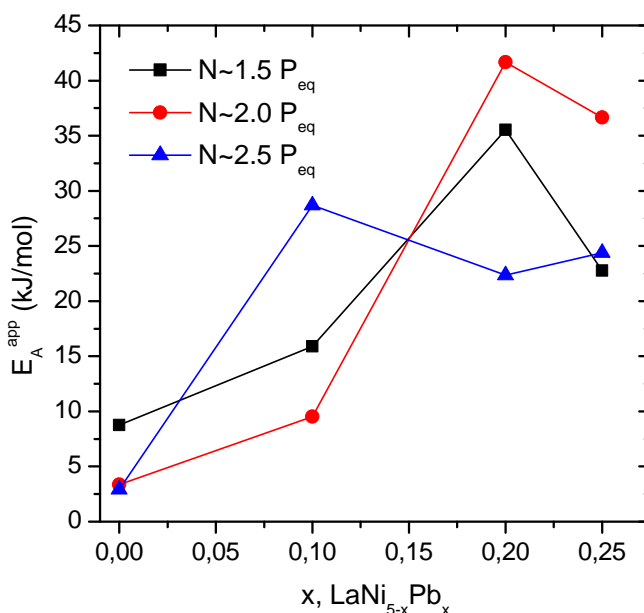
Tab. 21: Zestawienie otrzymanych wartości $\ln(A_{app})$, E_A^{app} i współczynników kinetyki reakcji wyznaczonych w średniej temperaturze eksperymentu i wyznaczonej z równania Cramera – Constabla

x_{Pb}	NP_{eq}	E_A^{app}	$\ln(A_{app})$	$k_m(T=T_m)$	$k(T=313K)$
0.0	1.5	8.75	3.65	1.404	1.367
	2.0	3.37	1.72	1.552	1.556
	2.5	2.92	1.63	1.690	1.595
0.1	1.5	15.89	6.23	1.247	1.217
	2.0	9.52	3.90	1.344	1.256
	2.5	28.70	11.60	2.106	1.859
0.2	1.5	35.55	12.86	0.555	0.556
	2.0	41.67	16.03	1.305	1.130
	2.5	22.37	9.52	2.878	2.782
0.25	1.5	22.76	7.88	0.482	0.481
	2.0	36.65	13.59	0.756	0.673
	2.5	24.40	9.69	1.576	1.471

samego czynnika $\frac{1}{RT}$ oraz ograniczona tylko do analizy pozornej energii aktywacji.

Na **Rys. 9.50** wykreślona została zależność energii aktywacji od stopnia domieszkowania x_{Pb} próbek ołowiem. Najniższą energię aktywacji wyznaczono dla wodorku związku bazowego $LaNi_5$. Próbki domieszkowane ołowiem w zakresie $x_{Pb} = 0.1 - 0.25$ charakteryzują się wyższą pozorną energią aktywacji

zawierającą się w przedziale (10 – 42) kJ/mol.



Rys. 9.50: Zależność energii aktywacji E_A^{app} od stopnia domieszkowania ołowiem i wielokrotności N ciśnienia P_{eq}

Powszechnie wiadomo, że im mniejsza energia aktywacji tym większy jest współczynnik kinetyki reakcji oraz większa jest szybkość całego procesu. Powyższe stwierdzenie ma odzwierciedlenie w wyznaczonych wartościach współczynnika kinetyki reakcji k oraz przebiegu krzywych kinetycznych (**Rys. 9.39**). Zastosowanie jednakowej metody aktywacji termicznej próbek, umożliwia powiązanie energii aktywacji badanych wodorków z ich stopniem odporności na zanieczyszczenia powierzchniowe. Podczas pierwszych cykli absorpcji i desorpcji wodoru szybkość reakcji wzrasta, w efekcie utworzenia świeżej i wolnej od zanieczyszczeń powierzchni oraz dekrepitacji ziaren. Większa powierzchnia swobodna ziaren pozwala na utworzenie krótszych ścieżek dyfuzji wodoru, aż do osiągnięcia stanu ustalonego. W konsekwencji, powyższe procesy kondycjonowania próbek prowadzą do obniżenia energii aktywacji. Stąd można stwierdzić, że niższa energia aktywacji oznacza, że związek jest mniej podatny na zanieczyszczenia powierzchniowe, a osiągnięcie stanu ustalonego wymaga przeprowadzenia mniejszej ilości cykli aktywacyjnych. Z **Rys. 9.50** widać, że próbki wraz ze wzrastającym stopniem domieszkowania ołowiem charakteryzują się mniejszą odpornością na zanieczyszczenia powierzchniowe.

10 Modelowanie absorpcji przy pomocy modeli fizyki statystycznej

W kolejnych rozdziałach przedstawiony został modelowany proces absorpcji wodoru w wodorkach badanych związków przy wykorzystaniu modeli znanych z fizyki statystycznej. Modele te zostały zaadaptowane wprost z opisu zjawiska adsorpcji cząsteczek gazu na powierzchni absorbentu oraz stanowią rozwinięcie powierzchniowych modeli Hendrego, Langmuira, Freundlicha czy BET (Brunauer – Emmett – Teller) [74–76] Stosowalność modeli powierzchniowych (adsorpcyjnych) do opisu absorpcyjnych zjawisk masowych występujących w ciałach stałych posiada uzasadnienie, ponieważ zarówno adsorpcja i absorpcja należą do tej samej grupy procesów równowagi dyfuzyjnej. Z matematycznego punktu widzenia, równania opisujące adsorpcję ($\frac{\partial C}{\partial t} + D_{ads}\Delta C = h_{ads}(C - C_e)$) i absorpcję ($\frac{\partial C}{\partial t} + D_{abs}\Delta C = h_{abs}(C - C_e)$) są identyczne, klasyfikując te dwa zjawiska do opisu wspólną teorią fizyki statystycznej i jednakowym formalizmem matematycznym [77, 78]. Wskazuje to, że różnica pomiędzy tymi zjawiskami przyjmuje charakter czysto ilościowy, a nie jakościowy. Podstawowa różnica pomiędzy adsorpcją a absorpcją zawiera się w kinetyce reakcji dla obu procesów. Dyfuzyjność adsorpcyjna D_{ads} , która jest dyfuzyjnością gazów jest znacząco większa niż dyfuzyjność absorpcji w ciele stałym D_{abs} tj. ($D_{ads} \gg D_{abs}$) [74, 77]. Dodatkowo należy zauważyć, że absorpcja określana jest w odniesieniu do jednostki objętości materiału i ma charakter typowo objętościowy. Z kolei w procesie adsorpcji tą samą jednostką będzie warstwa powierzchniowa o określonej grubości.

W ujęciu statystycznym proces absorpcji jest traktowany jako dystrybucja zmiennej ilości N molekuł wodoru w N_m dostępnych centrach absorpcyjnych czyli w przestrzeniach międzywęzłowych w jednostce masy absorbentu. Teoretyczne ujęcie procesu sorpcji wymagało przyjęcia następujących założeń upraszczających i standaryzujących model:

- Badane układy wodorków metali są traktowane jako termodynamicznie otwarte. To założenie oznacza, że układ może wymieniać z otoczeniem zarówno energię, jak i materię. Układy wodorków metali mają możliwość wymiany cząsteczek wodoru ze stanu swobodnego na zaabsorbowany w przypadku absorpcji lub odwrotnie w procesie desorpcji. Każdy kierunek przepływu cząsteczek wodoru związany jest z pobieraniem lub uwalnianiem przez układ energii w postaci ciepła. W podejściu statystycznym wszystkie procesy zachodzące w termodynamicznie otwartych układach mogą być opisane przez wielki zespół kanoniczny.
- Cząsteczki wodoru, przed dysocjacją na powierzchni absorbentu, są traktowane jako gaz doskonały, a stąd pomijane jest oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami wodoru w stanie swobodnym.

- Charakterystyka energetyczna cząsteczki wodoru jest określona przez wewnętrzne stopnie swobody, w tym stopnień translacyjny, rotacyjny, elektronowy i wibracyjny. Uproszczenie modelu uwzględnia w obliczeniach tylko najważniejsze stopnie swobody, których wystąpienie jest warunkowane termicznie. Są to: stopień swobody translacyjny o charakterystycznej temperaturze translacji $\theta_{tr} = 10 - 15$ K oraz stopień swobody rotacyjny o typowej temperaturze rotacji $\theta_{rot} = 85.3$ K [79]. Pozostałe stopnie swobody, elektronowy i wibracyjny, które nie są wzbudzone termicznie zostały pominięte w zastosowanym modelu [74, 80].

Punktem wyjścia w teoretycznym opisie zjawiska absorpcji wodoru w metalach jest założenie, że rozpatrywana para gaz – absorbent tworzy układ otwarty cechujący się stałą temperaturą T , potencjałem chemicznym μ i energią ϵ . W układach otwartych fluktuacji podlega energia, ale także liczba cząstek. Z otoczeniem wymieniane jest ciepło i materia. Powyższe warunki zachodzą w procesie sorpcji, w którym cząsteczki gazu przechodzą z początkowego stanu wolnego (gazowego) do stanu związanego w metalu, a procesowi towarzyszy wydzielanie dużej ilości ciepła. W fizyce statystycznej układy otwarte stanowią tzw. wielki zespół kanoniczny opisany wielką funkcją rozdziału (10.1), która określa mikroskopowy stan układu w zależności od sytuacji fizycznej, w której ten układ się znajduje [74, 80, 81]:

$$z_{gc} = \sum_{N_i} e^{-\beta(\epsilon_i - \mu)N_i} \quad (10.1)$$

Gdzie ϵ_i jest energią absorpcji miejsca międzywęzłowego, μ jest jego potencjałem chemicznym, a N_i jest poziomem obsadzenia wodorem danego miejsca międzywęzłowego. N_i może przyjmować dwie wartości: 0 gdy miejsce międzywęzłowe jest puste, lub 1 w sytuacji kiedy miejsce absorpcyjne jest zajęte przez atom wodoru. Parametr β jest zdefiniowany jako $1/k_B T$, gdzie k_B jest stałą Boltzmanna, a T jest temperaturą bezwzględną układu.

Zakładając początkowo, że miejsca absorpcji N_M na jednostkę masy są identyczne, czyli, że atomy wodoru mogą być absorbowane na każdym z tych miejsc z jednakowym prawdopodobieństwem, to całkowita funkcja rozdziału wielkiego zespołu kanonicznego jest wyrażona w postaci równania (10.2) [74, 80, 81]

$$Z_{gc} = (z_{gc})^{N_M} \quad (10.2)$$

Średnią liczbę atomów wodoru obsadzających N_M przestrzeni międzywęzłowych oblicza się z poniższego równania (10.3) [74]

$$N_a = k_B T \frac{\partial \ln(Z_{gc})}{\partial \mu} = k_B T N_M \frac{\partial \ln(z_{gc})}{\partial \mu} \quad (10.3)$$

Analogicznie do wyrażenia (10.3) oraz przy założeniu monowarstowego obsadzenia dostępnych dla wodoru przestrzeni międzywęzłowych o dwóch różnych

energiach $-\epsilon_\alpha$ i $-\epsilon_\beta$ oraz zmiennej liczbie $N_{m\alpha}$ i $N_{m\beta}$ atomów wodoru w nich zaabsorbowanych, wielką funkcję rozdziału dla tak utworzonego zespołu kanonicznego można wyrazić wzorem (10.4) [74, 80, 82]

$$Z_{gc} = (z_{gc\alpha})^{N_\alpha} (z_{gc\beta})^{N_\beta} \quad (10.4)$$

Wykorzystując postać funkcji rozdziału ze wzoru (10.1) równanie (10.4) przyjmuje formę odpowiednio dla pierwszego (α) i drugiego (β) typu przestrzeni międzywęzłowych (10.5) i (10.6) [74, 79, 81]

$$z_{gc\alpha} = \sum_{N_\alpha=0,1} e^{-\beta(-\epsilon_\alpha-\mu)N_\alpha} = 1 + e^{\beta(\epsilon_\alpha+\mu)} \quad (10.5)$$

$$z_{gc\beta} = \sum_{N_\beta=0,1} e^{-\beta(-\epsilon_\beta-\mu)N_\beta} = 1 + e^{\beta(\epsilon_\beta+\mu)} \quad (10.6)$$

Potencjał chemiczny przestrzeni międzywęzłowej μ występujący we wzorach (10.5) (10.6) jest określony równaniem: $\mu = \mu_m n$, gdzie μ_m to potencjał pojedynczej cząstki wodoru w stanie wolnym, a n jest liczbą atomów zaabsorbowanych w tej przestrzeni. Potencjał chemiczny μ_m wodoru w stanie wolnym (gazowym) wyraża się równaniem (10.7) [74, 79, 80].

$$\mu_m = k_B T \ln \left(\frac{N}{Z_{gc}} \right) \quad (10.7)$$

$$Z_{gc} = z_{gtr} \cdot z_{grot} \quad (10.8)$$

Funkcja Z_{gc} występująca w powyższym równaniu (10.8) jest funkcją rozdziału swobodnej cząsteczki wodoru z uwzględnieniem wkładu od stopnia swobody translacyjnego (10.9) i rotacyjnego (10.10) do całkowitej jej energii [74, 79, 80].

$$z_{gtr} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (10.9)$$

$$z_{grot} = \frac{T}{2\theta_{rot}}, \quad (10.10)$$

gdzie m jest masą zaabsorbowanej cząsteczki (1.00784 u), h stałą Plancka, a V objętością badanego układu. Funkcja rozdziału z_{gtr} (10.9) na jednostkę objętości gazu idealnego, może być wyrażona w zależności od ciśnienia pary nasyconej P_{vs} i energii parowania ΔE_v wzorem (10.11) [74, 79, 80, 83]:

$$z_{gtr} = \beta P_{vs} \exp \left(\frac{\Delta E_v}{RT} \right), \quad (10.11)$$

gdzie P_{vs} – jest ciśnieniem pary nasyconej (10.12) [8]

$$P_{vs} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T \exp \left(\frac{-\Delta E_v}{RT} \right) \quad (10.12)$$

skąd, po uwzględnieniu wzorów (10.11) i (10.12) otrzymuje się rozwiniętą postać z_{gtr} (10.13)

$$z_{gtr} = \beta \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} k_B T e^{-\frac{\Delta E^v}{RT}} e^{\frac{\Delta E^v}{RT}} \quad (10.13)$$

Wykorzystując kanoniczną funkcję rozdziału podaną w równaniu (10.4) i wyrażenie z równania (10.3), średnią liczbę obsadzenia atomami wodoru przestrzeni międzywęzłowych typów α i β można wyrazić wzorami: (10.14)

$$N_{a\alpha} = \frac{N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}}, \quad N_{a\beta} = \frac{N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} \quad (10.14)$$

W stanie równowagi n_α i n_β są liczbami atomów przypadającymi na jedno miejsce oraz ϵ_α , ϵ_β , są energiami, a $P_\alpha = k_B T Z_g e^{-\beta \epsilon_{n\alpha}}$ i $P_\beta = k_B T Z_g e^{-\beta \epsilon_{n\beta}}$ są ciśnieniami w połowie nasycenia odpowiadającymi odpowiednio pierwszemu α i drugiemu β typu miejsc [74, 77]. Średnią liczbę N_a zaabsorbowanych atomów wodoru dla obu tych miejsc oblicza się według wzoru (10.15) [74, 77]:

$$N_a = n_\alpha N_{a\alpha} + n_\beta N_{a\beta}. \quad (10.15)$$

W konsekwencji, wykorzystując wzór (10.15) i (10.14), średnią liczbę atomów zaabsorbowanego wodoru w funkcji ciśnienia P można przedstawić za pomocą (10.16) [74, 77, 79].

$$N_a = n_\alpha \frac{N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} + n_\beta \frac{N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} \quad (10.16)$$

Ilości $Q_{\alpha sat}$ i $Q_{\beta sat}$ zaabsorbowanego wodoru w stanie nasycenia dla każdego typu miejsc absorpcji są określone równaniami (10.17) [74, 77, 79]:

$$Q_{\alpha sat} = \frac{1}{N_\alpha + N_\beta} \frac{n_\alpha N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} \quad (10.17)$$

$$Q_{\beta sat} = \frac{1}{N_\alpha + N_\beta} \frac{n_\beta N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}}$$

Całkowita ilość wodoru Q_{sat}^{mod} zgromadzona w wodorku metalu w stanie nasycenia wyznaczona jest z równania (10.18)

$$Q_{sat}^{mod} = Q_{\alpha sat} + Q_{\beta sat} \quad (10.18)$$

10.1 Modele absorpcyjne wodoru

10.1.1 Model Langmuira (Model 1)

Model Langmuira zakłada, że wszystkie potencjalne miejsca absorpcji wodoru są identyczne, oraz mogą być obsadzone z jednakowym prawdopodobieństwem. Każde miejsce absorpcji wodoru może być zajęte tylko przez jeden atom

wodoru, lub pozostać puste. Funkcja rozdziału przy tak przyjętych założeniach modelu, dla pojedynczego miejsca absorpcyjnego przyjmuje postać (10.19):

$$Z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\epsilon_\alpha+\mu)}. \quad (10.19)$$

Podobnie jak w rozdziale (10) uwzględniono, że w stanie równowagi n jest liczbą atomów przypadających na jedno miejsce, N_i oznacza liczbę miejsc absorpcyjnych i – tego typu w jednostce objętości absorbentu. Parametr ϵ oznacza energię, a $P_\alpha = k_B T Z_g e^{-\beta\epsilon_\alpha}$ jest ciśnieniem połowicznego nasycenia miejsca absorpcji. Na podstawie zależności (10.3) średnia liczba atomów wodoru w funkcji ciśnienia przyjmuje postać (10.20):

$$N_a = \frac{N}{1 + \frac{P_\alpha}{P}} \quad (10.20)$$

10.1.2 Model monowarstwowego obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem z dwiema energiami (Model 2)

Wyprowadzenie modelu zostało przedstawione w rozdziale (10) i obejmuje równania (10.1 – 10.15). Finalnie zależność całkowitej ilości zaabsorbowanego wodoru w funkcji ciśnienia przyjmuje postać (10.21):

$$N_a = N_{a\alpha} + N_{a\beta} = \frac{n_\alpha N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} + \frac{n_\beta N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} \quad (10.21)$$

10.1.3 Model monowarstwowego obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem z trzema energiami (Model 3)

W tym modelu zakłada się, że atomy wodoru mogą, tworząc monowarstwę, obsadzać miejsca absorpcji na trzech poziomach energii. Przyjęcie, że danemu poziomowi energii absorpcji odpowiada określony typ miejsca absorpcji, oznacza, że wodór może agregować w trzech przestrzeniach różnego typu. Wielka kanoniczna funkcja rozdziału przyjmuje postać:

$$Z_{gc} = (z_{gc\alpha})^{N_\alpha} (z_{gc\beta})^{N_\beta} (z_{gc\gamma})^{N_\gamma} \quad (10.22)$$

Gdzie $z_{gc\alpha}$, $z_{gc\beta}$ i $z_{gc\gamma}$ są funkcjami rozdziału opisującymi stan każdego typu miejsca absorpcji, które mogą być wyrażone równaniem (10.23)

$$Z_{gc} = \sum_{N_i=0,1} e^{-\beta(\epsilon_i-\mu)N_i} = 1 + e^{\beta(\epsilon_\alpha+\mu)} \quad (10.23)$$

Podobnie jak w Modelu 2, uwzględniono, że w stanie równowagi układu n_α , n_β , n_γ są liczbami atomów przypadającymi na jedno miejsce, N_i oznacza liczbę miejsc absorpcyjnych i -tego typu w jednostce objętości absorbentu. Parametry ϵ_α , ϵ_β , ϵ_γ są energiami, a $P_\alpha = k_B T Z_g e^{-\beta\epsilon_{n\alpha}}$, $P_\beta = k_B T Z_g e^{-\beta\epsilon_{n\beta}}$ i $P_\gamma = k_B T Z_g e^{-\beta\epsilon_{n\gamma}}$ oznaczają ciśnienia połowicznego nasycenia miejsc absorpcji

odpowiednio pierwszego, drugiego i trzeciego typu. Stąd zależność całkowitej ilości zaabsorbowanego wodoru od ciśnienia przyjmuje postać (10.24):

$$N_a = N_{a\alpha} + N_{a\beta} + N_{a\gamma} = \frac{n_\alpha N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} + \frac{n_\beta N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} + \frac{n_\gamma N_\gamma}{1 + \left(\frac{P_\gamma}{P}\right)^{n_\gamma}} \quad (10.24)$$

10.1.4 Zmienne modeli i strategia ich optymalizacji

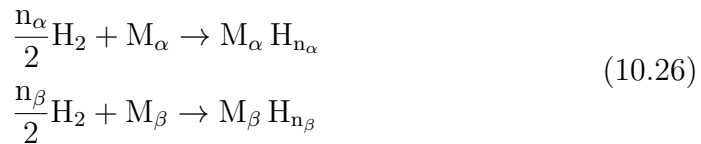
Aby lepiej zrozumieć zmienne liczbowe występujące w powyższych modelach oraz określić ich późniejszy wpływ na obliczane wielkości fizykochemiczne wodorków, zmienne te zostały podzielone na grupy i odniesione do danych własności fizycznych testowanego układu. Pierwszą grupę zmiennych tzw. sterujących, stanowią wartości $n_{\alpha,\beta}$ i $N_{\alpha,\beta}$, które reprezentują odpowiednio: liczbę atomów wodoru zgromadzonych w danym rodzaju przestrzeni międzywęzłowej w fazie α , β oraz gęstość obsadzonych wodorem miejsc absorpcyjnych określonego typu, przypadających na jednostkę objętości komórki. Ostatnia grupa zmiennych P_α , P_β modelu określanych mianem „fizycznych”, opisuje oddziaływanie energetyczne pomiędzy absorbowanym wodorem, a miejscem absorpcyjnym. Wpływ zmienności poszczególnych parametrów został omówiony na przykładzie Modelu 2 i wodorku związku bazowego LaNi₅.

10.1.5 Wpływ zmiennych modelu n_α i n_β

W procesie absorpcji wodoru zachodzi odpowiednio:

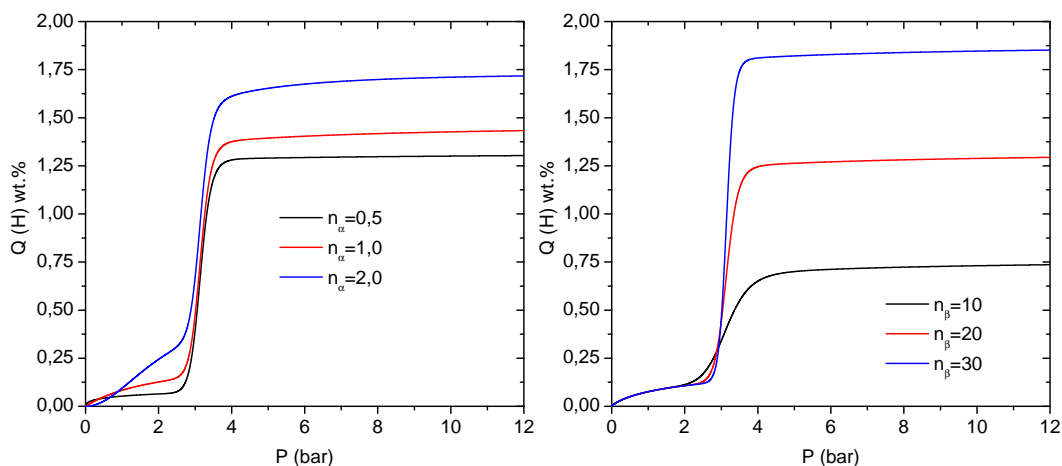


gdzie MH_n jest badanym wodorkiem metalu złożonym z komórek elementarnych zdolnych do absorpcji n ilości wodoru. Jak zaznaczono w rozdziale (10), absorpcja zachodzi na dwóch różnych typach miejsc absorpcji oraz przy dwóch poziomach energii, które implikują istnienie skorelowanych z nimi dwóch faz α i β . Stąd równanie absorpcji (10.25) można rozdzielić na składowe fazowe, pochodzące od danego typu miejsca absorpcji odpowiednio w fazie α i β (10.26)



Wartości n_α i n_β określające liczbę atomów wodoru zgromadzonych w danym rodzaju przestrzeni międzywęzłowej ma bezpośredni wpływ na całkowitą ilość zaabsorbowanego wodoru oraz przebieg krzywych izotermicznych $p_c T$ procesu absorpcji wodoru. Wyniki symulacji dla różnych wartości n_α i n_β przedstawiono na **Rys. 10.51**.

Z **Rys. 10.51** widać, że przy ustalonych pozostałych parametrach modelu, wzrost wartości n_α prowadzi do istotnego zwiększenia ilości zaabsorbowanego

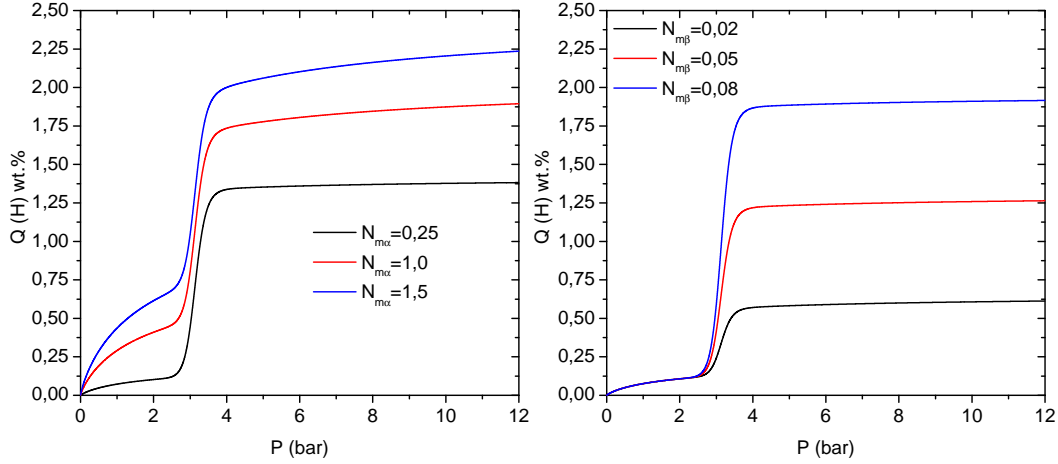


Rys. 10.51: Efekt wartości zmiennych n_α i n_β w procesie absorpcji wodoru w temperaturze $T = 303$ K. Wodorek związku bazowego LaNi_5

wodoru w całym zakresie ciśnień, oraz wyraźnej zmiany kształtu krzywych p_cT w szczególności w niskich ciśnieniach. Wynika to z faktu, że w stanie początkowym procesu potencjalne miejsca absorpcji wodoru są w większości puste. Dyfundujące atomy wodoru mogą z łatwością obsadzać miejsca najbardziej korzystne energetycznie. n_β wykazuje silną zależność od ciśnienia P_β formowania fazy β . Dla niskich ciśnień ($P < P_\beta$), rosnąca wartość n_β powoduje tylko nieznaczne zmiany w ilości zaabsorbowanego wodoru. Istotny wpływ wartości parametru na ilość zaabsorbowanego wodoru obserwuje się dopiero w zakresie ciśnień powyżej ciśnienia połowicznego nasycenia P_β , gdzie wraz ze wzrostem wartości n_β , nasycenie wodorem rośnie. Zależność ciśnieniowa parametru n_β wynika z małego prawdopodobieństwa absorpcji wodoru w miejscach fazy β w niskich ciśnieniach. Przy małych wartościach n_β nasycenie wodorem fazy β wymaga wyższych ciśnień i jest to związane z trudnością atomów wodoru w znalezieniu pustych miejsc absorpcyjnych w pobliżu nasycenia.

10.1.6 Wpływ zmiennych modelu N_α i N_β

Zmienne modelowe N_α i N_β określają gęstość obsadzonych miejsc absorpcyjnych wodoru danego typu, przypadających na jednostkę objętości komórki. Jak widać na **Rys. 10.52**, całkowita ilość zaabsorbowanego wodoru rośnie wraz ze wzrostem wartości N_α . Powyższa zależność zachodzi już przy niskich ciśnieniach, nawet poniżej ciśnienia nasycenia fazy α . Stąd można wnioskować, że parametr ten pojawia się już w pierwszej fazie absorpcji wodoru. W przypadku parametru N_β , wzrost jego wartości prowadzący do wyższego nasycenia wodorem, występuje tylko w wysokich ciśnieniach, powyżej P_β . W niskich ciśnieniach wpływ zmiennej N_β na ilość zaabsorbowanego wodoru jest pomijalny. Stąd można zauważyć, że zmienna ta odnosi się do fazy β i jest praktycznie zaniedbywalna w fazie niskonasyczonej wodorem α .



Rys. 10.52: Efekt wartości zmiennych N_α i N_β w procesie absorpcji wodoru w temperaturze $T = 303$ K. Wodorek związku bazowego LaNi_5

10.1.7 Wpływ zmiennych modelu P_α i P_β

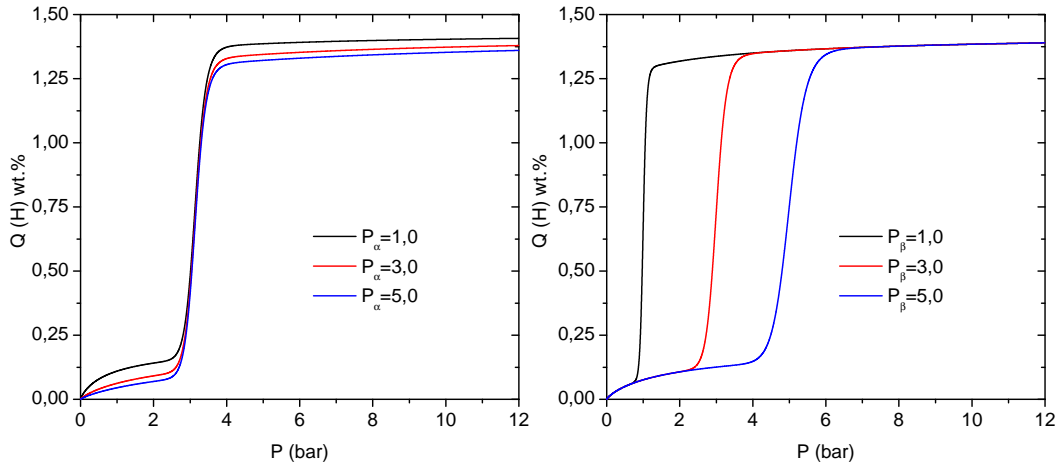
Ostatnia grupa zmiennych modelu określanymi mianem „fizycznych”, definiuje oddziaływanie energetyczne pomiędzy absorbowanym wodorem a miejscem absorpcji. Energie absorpcji wodoru ΔE_α i ΔE_β w miejscach absorpcji fazy α i β są obliczane przy użyciu wartości zmiennych energetycznych P_α , P_β i ciśnienia pary nasyconej P_{vs} (10.29) [8] wodoru i określają je następujące zależności (10.27), (10.28) [74, 79, 80]:

$$\Delta E_\alpha = RT \ln \left(\frac{P_{vs}}{P_\alpha} \right) \quad (10.27)$$

$$\Delta E_\beta = RT \ln \left(\frac{P_{vs}}{P_\beta} \right) \quad (10.28)$$

$$P_{vs} = \exp \left(3,2915 \cdot 10^{-4} T^2 + 1,1125 \ln(T) - \frac{94,896}{T} + 12,69 \right). \quad (10.29)$$

Zmienne modelu P_α i P_β są ciśnieniami odpowiadającymi połowicznemu nasyceniu wodorem miejsc absorpcji fazy α i β oraz określane są bezpośrednio z krzywych pcT . Dzięki temu łączą model teoretyczny z danymi doświadczalnymi oraz stanowią istotne wartości początkowe w optymalizacji modelu. Wpływ zmienności P_α na całkowitą ilość pochłoniętego wodoru został przedstawiony na **Rys. 10.53**. Stąd widać, że wzrost P_α nie wpływa znacząco na formowanie się fazy niskonasyczonej wodorem α , która jest przesunięta w kierunku wyższych ciśnień. Zgodnie z równaniem (10.30), wyższa wartość parametru P_α powoduje obniżenie energii absorpcji wodoru ΔE_α w fazie α . Z **Rys. 10.53** widać, że spadek wartości zmiennej P_β prowadzi do wyraźnego wzrostu nasycenia fazy β , nie powodując przy tym zmian w maksymalnej ilości zaabsorbowanego wodoru. Stąd można wnioskować, że wzrost ciśnienia nie zmienia maksymalnej pojemności absorpcyjnej wodoru, ale wpływa na dynamikę procesu opóźniając lub przyspieszając go względem zmian ciśnienia.



Rys. 10.53: Efekt wartości zmiennych P_α i P_β w procesie absorpcji wodoru w temperaturze $T = 303$ K. Wodorek związku bazowego LaNi_5

10.1.8 Walidacja modeli

Właściwy model odpowiadający danym doświadczalnym został wybrany na poziomie matematycznym i fizycznym. Matematyczna walidacja modelu sprowadza się do dopasowania go do doświadczalnych izoterm absorpcji wodoru p_cT przekształconych do postaci $Q = f(P)$, poprzez numeryczną optymalizację jego zmiennych. Jakość dopasowania modelu została zweryfikowana przez analizę wartości współczynnika korelacji regresji R^2 oraz resztkowego błędu średniokwadratowego RMSE – znanego również jako błąd standardowy regresji [79]. Dopasowany model wykazuje dobrą korelację z danymi doświadczalnymi, jeżeli współczynnik regresji R^2 jest bliski 1, a wartość RMSE jest bliska zeru. Najlepsze parametry dopasowania w całym zakresie danych doświadczalnych uzyskane zostały modelem monowarstwowego obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem z odpowiednio dwiema energiami (Model 2) i trzema energiami (Model 3) absorpcji.

Na płaszczyźnie fizycznej, modele 2 i 3 zostały zweryfikowane w odniesieniu do znanych rzeczywistych własności wodorków badanych związków, takich jak struktura krystalograficzna, czy ilość i wielkość przestrzeni międzywęzłowych. Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, związki międzymetaliczne $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ zachowują strukturę heksagonalną typu CaCu_5 z dwoma typami możliwych miejsc międzywęzłowych: tetraedrycznym (D3, D4) i oktaedrycznym (O), które stanowią naturalne miejsca absorpcji wodoru, pozwalając na spełnienie kryterium Switendicka [29]. Różnice w wielkościach i rodzajach atomów tworzących miejsca międzywęzłowe (D) i (O) implikują różne energie ϵ i potencjały chemiczne μ tych przestrzeni. Powoduje to, że w trakcie absorpcji, atomy wodoru agregują w wymiennych miejscach na dwóch poziomach absorpcji, oraz przy różnych wartościach ciśnienia. W konsekwencji, nierównomierna absorpcja w tych przestrzeniach międzywęzłowych prowadzi do utworzenia i

współistnienia dwóch faz α i β o różnej koncentracji wodoru. Przyjęty model powinien pozwalać na opis ewolucji ciśnieniowej i temperaturowej dwóch faz. W założeniu fazę α stanowi roztwór stały wodoru w metalu o niskiej koncentracji wodoru (~ 0.1 wt.%), a faza β jest w pełni wykształconym wodorkiem metalu o maksymalnej zawartości wodoru (>1.2 wt.%). Zjawisko fazowości jest widoczne w przebiegu krzywych izotermicznych p_cT (**Rys. 9.16**).

Uwzględnienie powyższych założeń fizycznych oraz weryfikacja akceptowalnych wartości współczynników korelacji R^2 i RMSE zgromadzona w **Tab. 22** i **Tab. 23** wskazuje, że Model 2 – uwzględniający monowarstwowe obsadzenie atomami wodoru dwóch typów przestrzeni międzywęzłowych jest najbardziej adekwatny w odniesieniu do wodorków związków międzymetalicznych typu AB_5 i $AB_{5-x}M_x$.

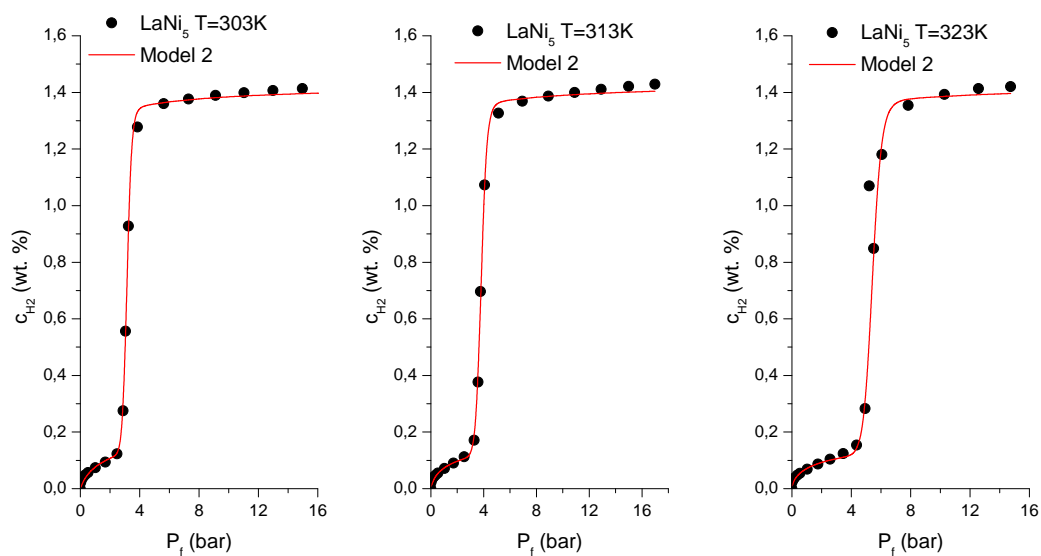
Tab. 22: Wartości współczynników R^2 i RMSE dopasowania modelu (Model 2)

	LaNi ₅			LaNi _{4.9} Pb _{0.1}		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
R^2	0.998	0.998	0.997	0.976	0.969	0.993
RMSE	0.014	0.017	0.011	0.015	0.079	0.031

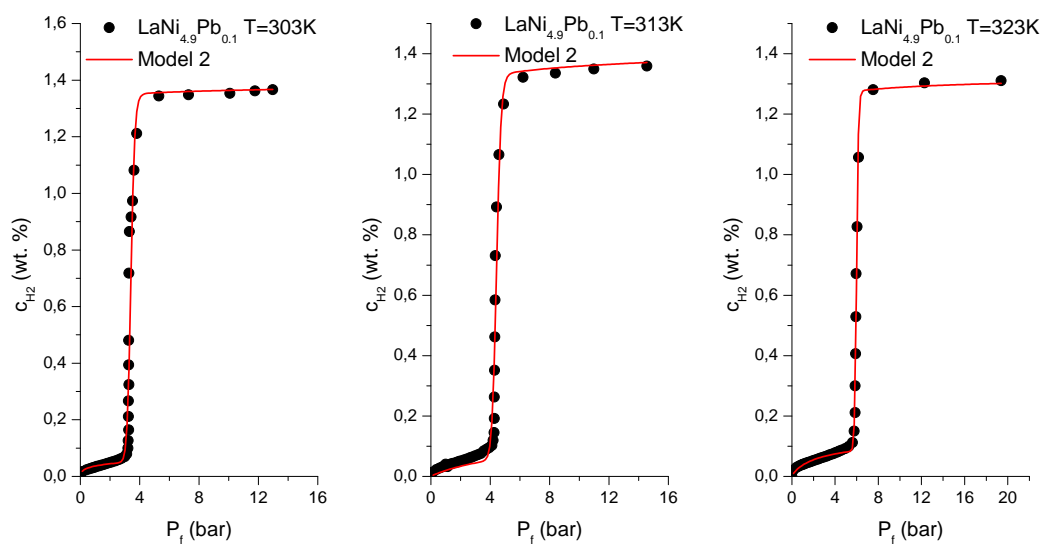
Tab. 23: Wartości współczynników R^2 i RMSE dopasowania modelu (Model 2)

	LaNi _{4.8} Pb _{0.2}			LaNi _{4.75} Pb _{0.25}		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
R^2	0.947	0.988	0.998	0.995	0.996	0.997
RMSE	0.149	0.064	0.021	0.054	0.043	0.017

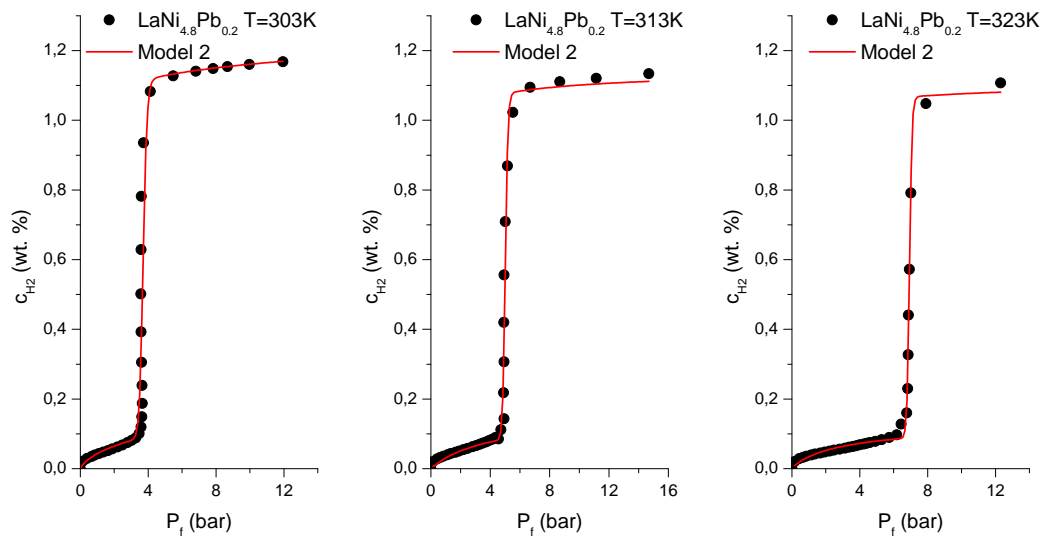
Na **Rys. 10.54**, **Rys. 10.55**, **Rys. 10.56**, **Rys. 10.57** przedstawiono dopasowania modelu (Model 2) do eksperymentalnych krzywych p_cT w różnych temperaturach reakcji, otrzymane dla badanych wodorków.



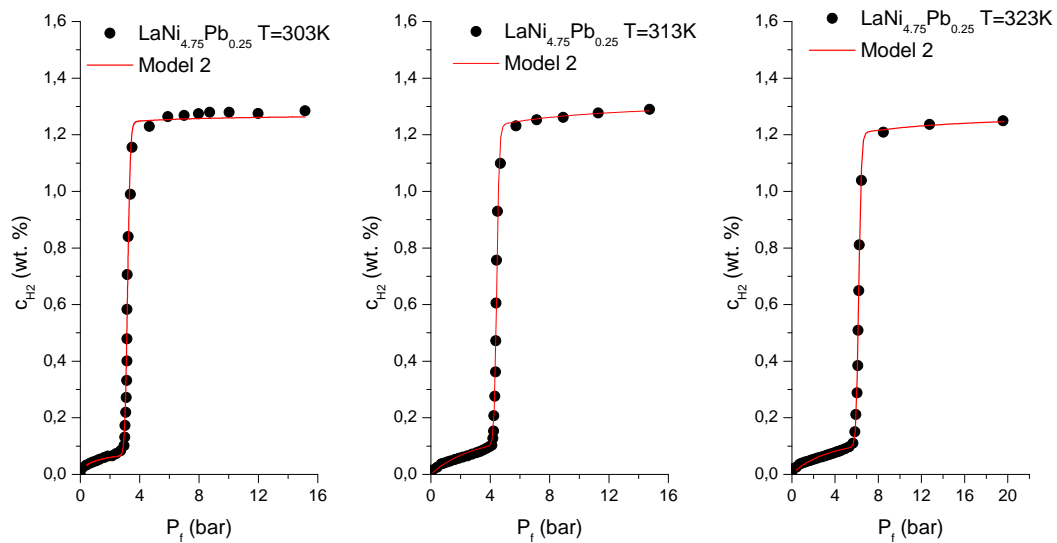
Rys. 10.54: Dopasowanie numeryczne modelu (Model 2) do danych doświadczalnych – woderek związku LaNi_5



Rys. 10.55: Dopasowanie numeryczne modelu (Model 2) do danych doświadczalnych – woderek związku $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$



Rys. 10.56: Dopasowanie numeryczne modelu (Model 2) do danych doświadczalnych – woderek związku $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$



Rys. 10.57: Dopasowanie numeryczne modelu (Model 2) do danych doświadczalnych – woderek związku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

Wartości parametrów otrzymane z dopasowania modelu (Model 2) do danych eksperymentalnych są zebrane w **Tab. 24** i **Tab. 25**.

Tab. 24: Wartości parametrów modelu (Model 2)

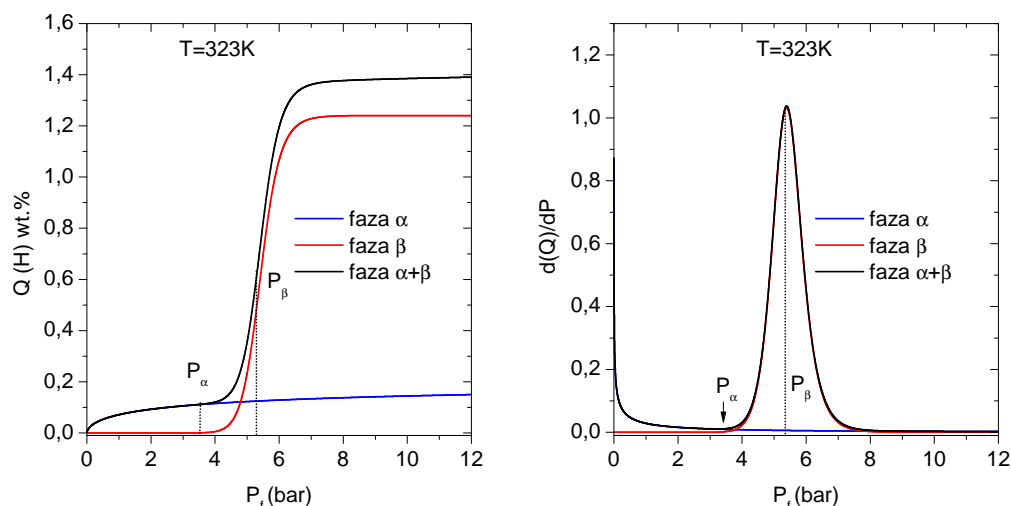
Parametry	LaNi ₅			LaNi _{4.9} Pb _{0.1}		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
n_α	0.84	0.68	0.59	0.44	0.93	0.84
n_β	21.72	18.87	17.99	27.30	30.00	69.37
N_α	0.26	0.32	0.38	0.25	0.16	0.16
N_β	0.06	0.07	0.07	0.05	0.04	0.02
P_α	2.13	2.70	3.57	3.41	4.43	3.10
P_β	3.14	3.81	5.42	5.10	7.39	5.99

Tab. 25: Wartości parametrów modelu (Model 2)

Parametry	LaNi _{4.8} Pb _{0.2}			LaNi _{4.75} Pb _{0.25}		
	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K	$T = 303$ K	$T = 313$ K	$T = 323$ K
n_α	0.75	1.01	0.90	0.74	1.01	0.97
n_β	34.12	59.27	95.17	42.96	44.06	54.17
N_α	0.34	0.15	0.15	0.13	0.20	0.18
N_β	0.03	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02
P_α	8.37	3.90	3.22	3.19	3.86	4.63
P_β	3.71	5.01	6.93	8.19	4.44	8.20

10.1.9 Interpretacja wyników – ciśnieniowa ewolucja fazy wodorkowej

Korzystając z zależności (10.15) i (10.16) opisujących ilość zaabsorbowanego wodoru w funkcji ciśnienia oraz uwzględniając dopasowane zmienne modelu, możliwe stało się wyznaczenie przebiegu udziału poszczególnych faz α i β .



Rys. 10.58: Ewolucja ciśnieniowa faz α i β w temperaturze $T = 323$ K dla wodoru związku LaNi_5

- **Zakres ciśnień:** $0 < P < P_{\alpha sat}$

Ogólną dyskusję wyników przeprowadzono tylko dla wodoru związku bazowego LaNi_5 , ponieważ, jak wykazano w dalszej części pracy, przemiany fazowe zachodzące dla wodoroków serii próbek domieszkowych ołowiem mają podobny charakter, jednak występują przy innych ciśnieniach granicznych oraz z różną dynamiką. Na **Rys. 10.58** przedstawiono funkcję $Q(P)$ i jej pochodną dQ/dP , która reprezentuje różnicę ilości zaabsorbowanego wodoru przypadającego na jednostkę ciśnienia. Występowanie lokalnego maksimum krzywej dQ/dP wskazuje na obecność przemian fazowych. Pierwsze z ekstremów w krzywej dQ/dP , którego środek położony jest poniżej ciśnienia 1 bar dla wodoru LaNi_5 , związany jest z procesem formowania fazy α . Drugie z ekstremów o znacznie większej intensywności i środku położonym przy ciśnieniu około ~ 5.3 bar odpowiada za przemianę, w wyniku której powstaje faza wodorkowa β . Po uformowaniu się zarodków fazy α (**Rys. 10.58**), następuje jej intensywny wzrost będący efektem zwiększającego się stopnia obsadzenia przestrzeni międzywęzłowych wodorem, w funkcji rosnącego ciśnienia wewnątrz próbki. Rozrost fazy α zachodzi z różną dynamiką – w niskich ciśnieniach (< 0.9 bar) widoczny jest gwałtowny wzrost udziału fazy α , który następnie spowalnia, aż do ciśnienia równego $P_{\alpha sat}$ (**Rys. 10.58**). Obserwowany przebieg fazy

α można wytłumaczyć faktem, że większość miejsc absorpcji wodoru w stanie początkowym jest pusta. Zdysocjowane atomy wodoru po ich fizycznej adsorpcji na powierzchni ziarna, mogą dyfundować w głąb sieci, pozostając w najbardziej korzystnych energetycznie miejscach absorpcji fazy α . Zwiększenie koncentracji wodoru w związku powoduje redukcję liczby dostępnych dla wodoru miejsc absorpcji oraz spowolnienie reakcji. Jest to widoczne na **Rys. 10.58** jako charakterystyczne „plateau fazowe” powyżej ciśnienia P_α oraz zanik dQ/dP . Dalsze zwiększanie koncentracji wodoru prowadzi ostatecznie do osiągnięcia granicy pojemności wodorowej fazy α przy ciśnieniu równym $P_{\alpha sat}$. Jednocześnie w przedziale ciśnień $[0...P_{\alpha sat}]$, ogólny udział fazy wodorkowej β pozostaje bliski zeru.

- **Zakres ciśnień:** $P_{\alpha sat} < P < P_{\beta sat}$

Rosnące ciśnienie wodoru wewnątrz objętości związków powoduje wzrost stopnia wypełnienia wodorem miejsc absorpcji i całkowite nasycenie fazy α . Atomy wodoru zaczynają wypełniać miejsca absorpcji drugiego typu, tworząc fazę wodorkową β . Faza wodorkowa β zarodkuje i rośnie na skutek ujemnego potencjału chemicznego wewnątrz miejsc absorpcji drugiego typu. Maksimum dQ/dP związane z przejściem fazowym występuje przy ciśnieniu 5.4 bar, natomiast sam proces przemiany fazy β zachodzi w przedziale ciśnień od $P_{\alpha sat}$ do $P_{\beta sat}$, osiągając połowiczne nasycenie przy ciśnieniu P_β (**Rys. 10.58**).

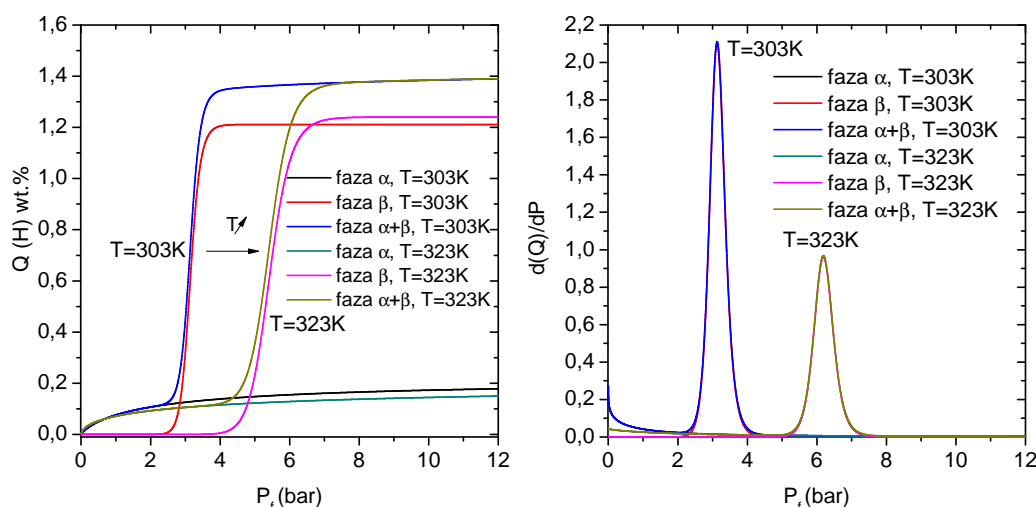
Zmienne modelu odpowiadające za ilość zaabsorbowanych atomów wodoru są większe niż w fazie α , przy jednocześnie mniejszej gęstości miejsc absorpcji N_β w stosunku do N_α dla fazy α . Powstała faza wodorkowa jest znacznie bogatsza w wodór (~ 1.2 wt.%) oraz posiada większą zdolność jego magazynowania w porównaniu z fazą α (~ 0.1 wt.%). Wzrost ciśnienia wodoru w próbce prowadzi do wzrostu koncentracji wodoru w fazie β , podczas gdy nasycenie fazy α utrzymuje się na stałym poziomie. Pokazuje to również, że nie ma reakcji pośredniej przejścia z fazy α do β i tym samym nie występuje pośrednia faza eutektyczna ($\alpha\beta$). Stąd można wnioskować, że istniejące w tym samym czasie, niezależne od siebie dwie fazy α i β są wynikiem obsadzenia wodorem dwóch różnych typów przestrzeni międzywęzłowych. Energia absorpcji fazy α jest większa niż fazy β , wskazując tym samym na większą stabilność fazy niskonasyconej wodorem.

- **Zakres ciśnień:** $P_{\beta sat} < P$

Powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\beta sat}$ występuje współistnienie tylko dwóch faz z różną abundancją od 10% do 90% dla α i β . W ciśnieniach powyżej i poniżej odpowiednio ciśnienia nasycenia $P_{\beta sat}$ i pary nasyconej wodoru P_{vs} , wodorek metalu jest nasycony wodorem, który jest z nim trwale związany. Jednakże na **Rys. 10.58** nie ma żadnego ekstremum w tym przedziale ciśnień, co tłumaczy zanik innych faz niż α i β .

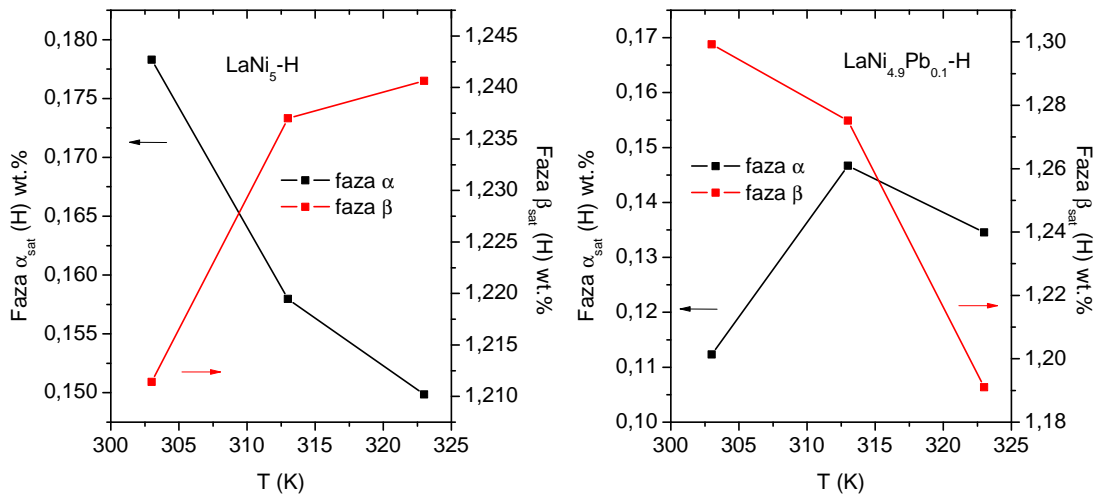
10.1.10 Temperaturowa ewolucja fazy wodorkowej

Temperaturowa ewolucja krzywych fazowych $Q(P)$ dla wodorku związku bazowego LaNi_5 oraz faz α i β została przedstawiona szczegółowo na **Rys. 10.59**. Widać, że formowanie fazy nisko- i wysokonasyczonej wodorem zachodzi w zbliżony sposób dla skrajnych temperatur, w których prowadzone były pomiary absorpcji wodoru ($T = 303 \text{ K}$ i 323 K). Podwyższenie temperatury do 323 K prowadzi do przesunięcia „plateau” krzywych fazowych $Q(P)$ oraz położenia maksimum krzywych dQ/dP w kierunku wyższego ciśnienia formowania (**Rys. 10.59**). Korzystając ze wzorów (10.15)(10.16) wyznaczono zależność po-

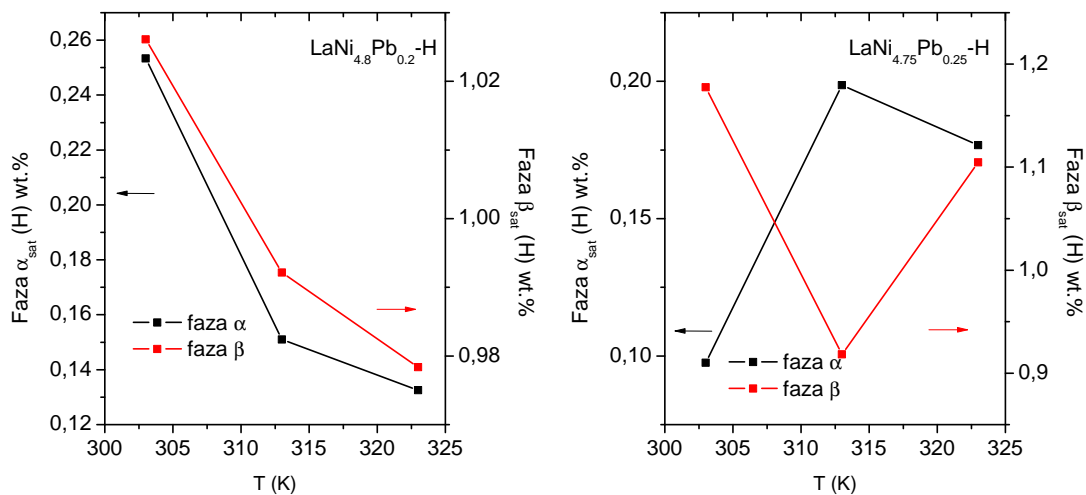


Rys. 10.59: Zmienność maksymalnej pojemności wodoru w fazie α , β w zależności od temperatury dla wodorków związków LaNi_5

jemności absorpcyjnej wodoru Q w fazach α i β w funkcji temperatury oraz przy ustalonym stałym ciśnieniu ($P > P_{\beta sat}$), wyższym od ciśnienia formowania fazy β dla badanych wodorków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ ($x_{\text{Pb}} = 0.0, 0.1, 0.2, 0.25$). Wyniki obliczeń zostały zestawione na **Rys. 10.60** i **Rys. 10.61**. Dla wszystkich wodorków badanych związków widać, że w wyższych temperaturach reakcji maksymalna pojemność absorpcyjna wodoru fazy α maleje przy jednoczesnym wzroście pojemności fazy β . Powyższe zjawisko można wytłumaczyć efektem termicznym, w wyniku którego w podwyższonych temperaturach atomy wodoru mają dostatecznie dużą energię do migracji z miejsc absorpcji fazy α do znacznie bardziej pojemnej fazy β . Ostatecznie, atomy wodoru lokują się miejscach absorpcyjnych faz najbardziej korzystnych energetycznie.



Rys. 10.60: Zmienność maksymalnej pojemności wodoru w fazie α , β w zależności od temperatury dla wodorków związków LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$



Rys. 10.61: Zmienność maksymalnej pojemności wodoru w fazie α , β w zależności od temperatury dla wodorków związków $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

10.1.11 Wpływ domieszki na ewolucję fazy wodorkowej

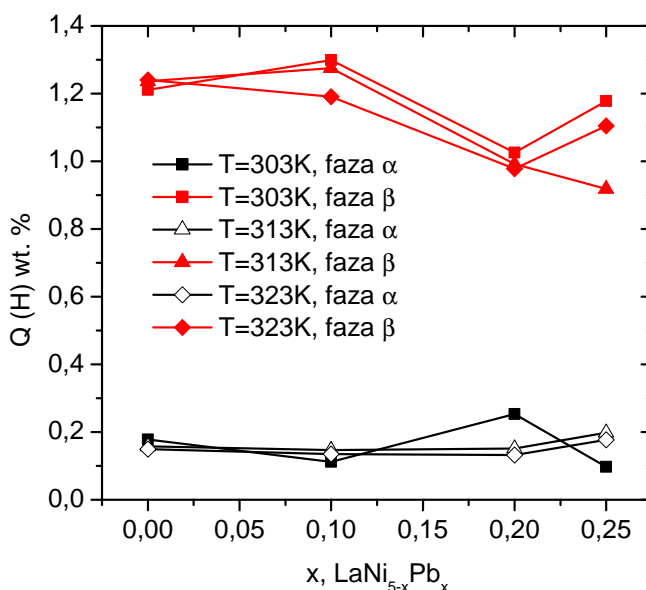
W wodorkach związków domieszkowanych, wraz ze wzrostem koncentracji domieszki ołowiu widoczny jest spadek pojemności wodoru w fazach α i β , co zostało przedstawione na **Rys. 10.62**. Sumaryczna pojemność absorpcyjna faz ($Q_{\alpha_{sat}} + Q_{\beta_{sat}}$), wyznaczona z modelu, odzwierciedla maksymalną pojemność absorpcyjną c_{max} wodorku. Wielkość ta maleje wraz z rosnącą temperaturą, pozostając w dobrej zgodności z danymi doświadczalnymi

Tab. 26: Pojemność absorpcyjna dla wodorków LaNi_5 i $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$

wt. %	LaNi_5			$\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
$Q_{\alpha sat}$	0.22	0.22	0.22	0.11	0.15	0.13
$Q_{\beta sat}$	1.21	1.24	1.24	1.30	1.28	1.19
Q_{sat}^{mod}	1.43	1.45	1.46	1.41	1.42	1.33
c_{max}	1.45	1.43	1.42	1.40	1.36	1.34

Tab. 27: Pojemność absorpcyjna dla wodorków $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

wt. %	$\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$			$\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
$Q_{\alpha sat}$	0.11	0.15	0.13	0.10	0.20	0.18
$Q_{\beta sat}$	1.30	1.28	1.19	1.18	0.92	1.10
Q_{sat}^{mod}	1.41	1.42	1.33	1.28	1.12	1.28
c_{max}	1.33	1.30	1.29	1.19	1.16	1.14



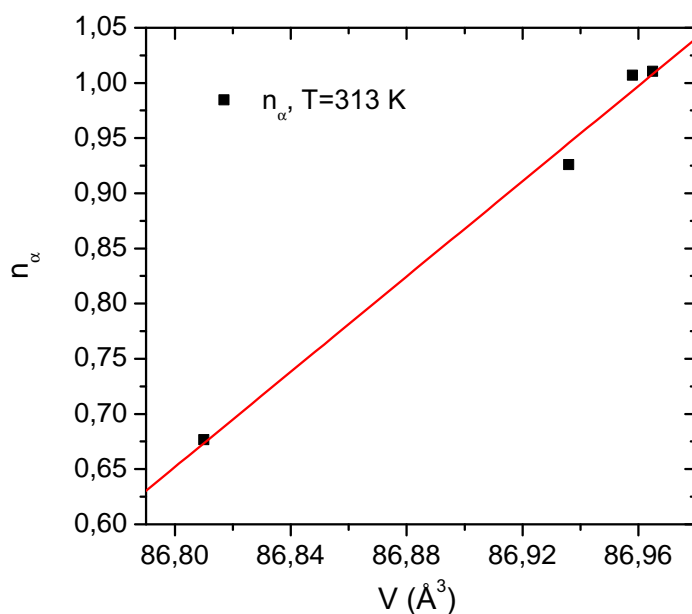
Rys. 10.62: Pojemność absorpcyjna wodoru w temperaturach 303 K – 323 K w fazach α i β wykreślona w zależności od stopnia domieszkowania próbek ołowiem

10.1.12 Badanie zmiennych modelu

Zmienna n_α

Analiza wartości zmiennych (n_α , n_β) dopasowywanych numerycznie w ramach przyjętego modelu informuje o potencjalnym sposobie magazynowania atomów wodoru w przestrzeniach międzywęzłowych. Gdy zmienne n_α lub n_β przyjmują wartości mniejsze lub równe jedności, oznacza to, że atom wodoru może być zakotwiczony w sąsiadujących miejscach absorpcyjnych lub określona liczba

miejsca absorpcji zostaje zajęta przez dokładnie jeden atom wodoru – pozostawiając resztę miejsc pustych. Drugi sposób agregacji wodoru dla zmiennych modelu n_α lub n_β większych lub równych jedności bazuje na zakotwiczeniu wieloatomowym. Oznacza to, że w danym miejscu absorpcyjnym liczba agregujących atomów wodoru jest większa od jedności. Otrzymane z modelu wartości zmiennych n_α dla badanych związków w fazie niskonasyconej wodorem wykazują liniową korelację ($R^2 = 0.98$) z objętością komórki elementarnej nienawodorowanych związków w temperaturze 313 K (**Rys. 10.63**). Zależność ta



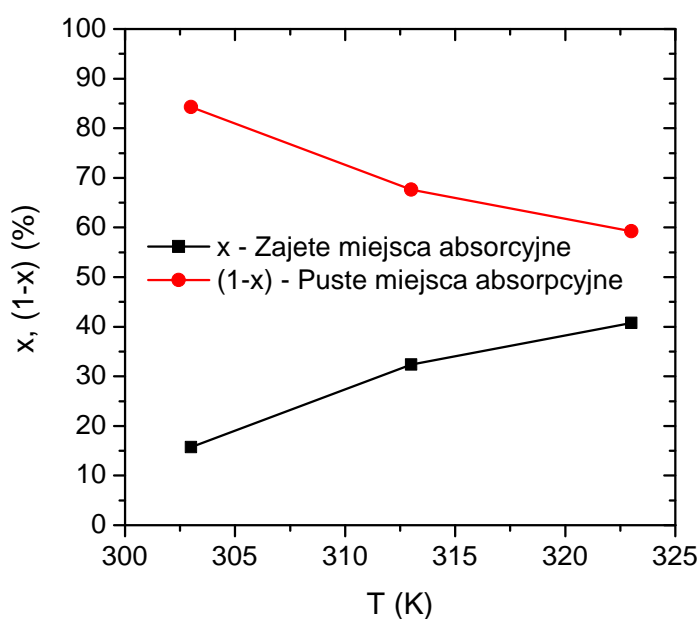
Rys. 10.63: Zależność wartości zmiennych n_α od objętości komórki elementarnej nienawodorowanych związków

może być wyjaśniona wzrostem objętości komórki elementarnej, który pozwala na absorpcję większej ilości wodoru.

W wodorku związku bazowego w temperaturze $T = 303$ K do $T = 323$ K zmienne n_α przyjmują wartości mniejsze od jedności. To dowodzi, że atomy wodoru podczas absorpcji w fazie α w zakresie testowanych temperatur ulegają skupieniu w sąsiadujących ze sobą przestrzeniach międzywęzłowych, lub obsadzają tylko wybrane miejsca absorpcji. Z krystalograficznego punktu widzenia, obsadzenie sąsiadujących przestrzeni międzywęzłowych w tym wodorku jest możliwe ze względu na to, że komórka elementarna związku bazowego posiada niewielkie rozmiary w płaszczyźnie a , (b), przy dużej wartości osi c (największa wartość stosunku c/a spośród badanych związków wynosząca $c/a = 0.7945$). W komórce ściśniętej wzdłuż osi $a(b)$ miejsca absorpcji, które leżą w płaszczyźnie jej podstawy znajdują się w nieznaczącej odległości od siebie, umożliwiając zakotwiczenie danego atomów wodoru na więcej niż jednym miejscu absorpcji. Dodatkowo, ściśle ułożenie miejsc absorpcyjnych wpływa na ich dużą gęstość

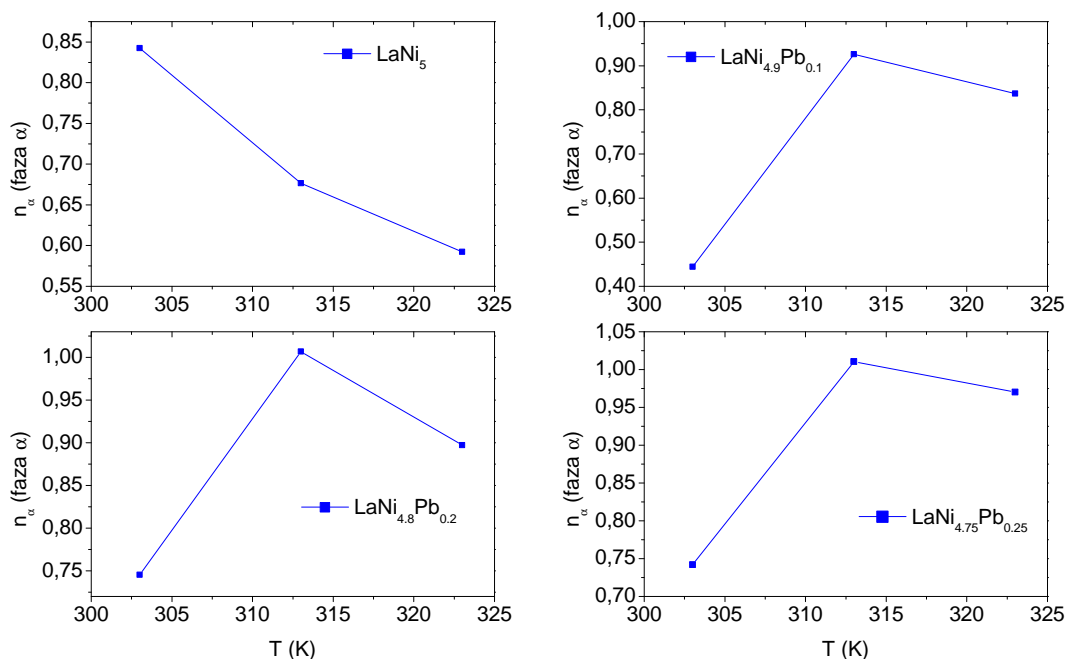
w jednostce objętości, powodując powstanie nadmiaru liczby pustych miejsc absorpcyjnych w odniesieniu do zajętych spełniając relację $n_\alpha < 1$.

Przy ustalonym N_α , możliwe jest wyznaczenie zmienności temperaturowej ułamkowego udziału x zajętych miejsc absorpcyjnych N_α dokładnie przez 1 atom wodoru. Pozostała liczba tj. $(1 - x)$ przestrzeni międzywęzłowych pozostaje pusta. Zatem spełnione jest równanie $(1 - x) = n_\alpha(T)$. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na **Rys. 10.64**, skąd widać, że wraz ze wzrostem temperatury T zmniejsza się ilość nieobsadzonych przestrzeni absorpcyjnych.



Rys. 10.64: Przebieg liczby pustych i obsadzonych dokładnie jednym atomem wodoru miejsc absorpcyjnych w wodorku LaNi_5 w funkcji temperatury

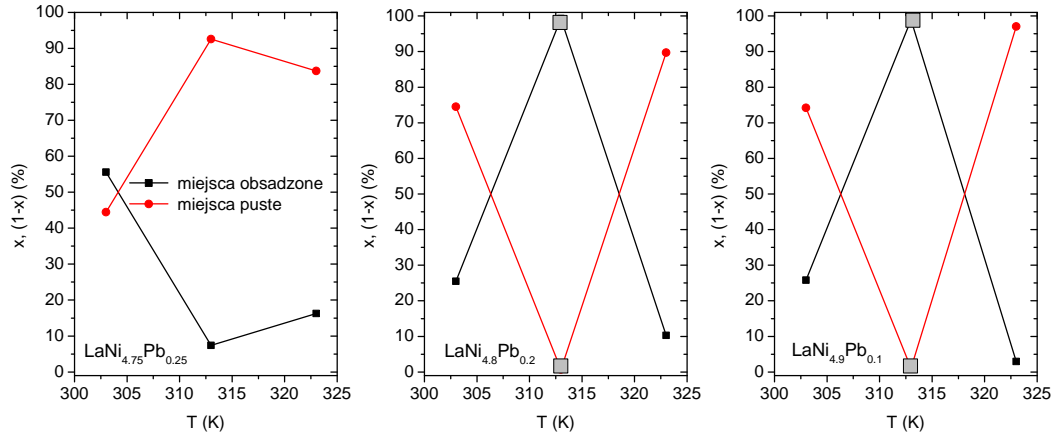
W wodorkach domieszkowanych przebieg zmiennej n_α jest znacznie bardziej złożony. W temperaturach $T < 313$ K, zmienna n_α przyjmuje wartości < 1 , a następnie osiąga lokalne maksimum w 313 K równe lub nieznacznie większe od jedności. Następnie w przedziale temperatur (313 – 323) K, zmienna n_α nieznacznie maleje, będąc mniejszą od 1. Sugeruje to, że w niskich temperaturach dominuje obsadzenie monoatomowe, które następnie przechodzi w kierunku wieloatomowego w temperaturze $T = 313$ K. Stąd można wnioskować, że w przypadku rosnącej temperatury w przedziale (303 – 313) K dylatacja temperaturowa komórki elementarnej oraz rozpychanie sieci w zakresie sprężystym (2 – 3) Å [79], przez wnikające atomy powoduje, że miejsca absorpcyjne mają dostatecznie dużą wielkość do zgromadzenia więcej niż jednego wodoru wewnątrz swojej objętości [74, 79, 80]. Po przekroczeniu nasycenia atomami wodoru miejsca absorpcyjnego, w wyższych temperaturach ($T > 313$ K) nadmiarowe atomy wodoru słabiej związane z miejscem absorpcyjnym uzyskują wystarczającą energię termiczną do wzbudzenia i dyfuzji pomiędzy miejscami. W począt-



Rys. 10.65: Przebieg wartości zmiennych n_α w funkcji temperatury

owym etapie procesu absorpcji, przy nadmiarze liczby miejsc absorpcyjnych dyfundujące atomy wodoru mogą obsadzać większą liczbę najbardziej preferowanych energetycznie miejsc. Tym samym liczba zgromadzonych atomów wodoru w poszczególnych miejscach absorpcyjnych ulega redukcji. Tłumaczy to malejący przebieg modelowej zmiennej n_α w funkcji temperatury.

Jak stwierdzono wcześniej z wartości parametru $1 < n_\alpha < 2$, przy ustalonym N_α , możliwe jest wyznaczenie udziału procentowego x miejsc absorpcyjnych N_α , obsadzonych przez dokładnie 1 atom wodoru. Pozostała liczba $(1 - x)$ przestrzeni międzywęzłowych jest obsadzona przez dwa atomy wodoru, a zatem z równania $1 \cdot x + 2(1 - x) = n_\alpha(T)$, można wyznaczyć, jak zmienia się zajętość wodorem miejsc absorpcyjnych w badanych wodorkach (**Rys. 10.66**).

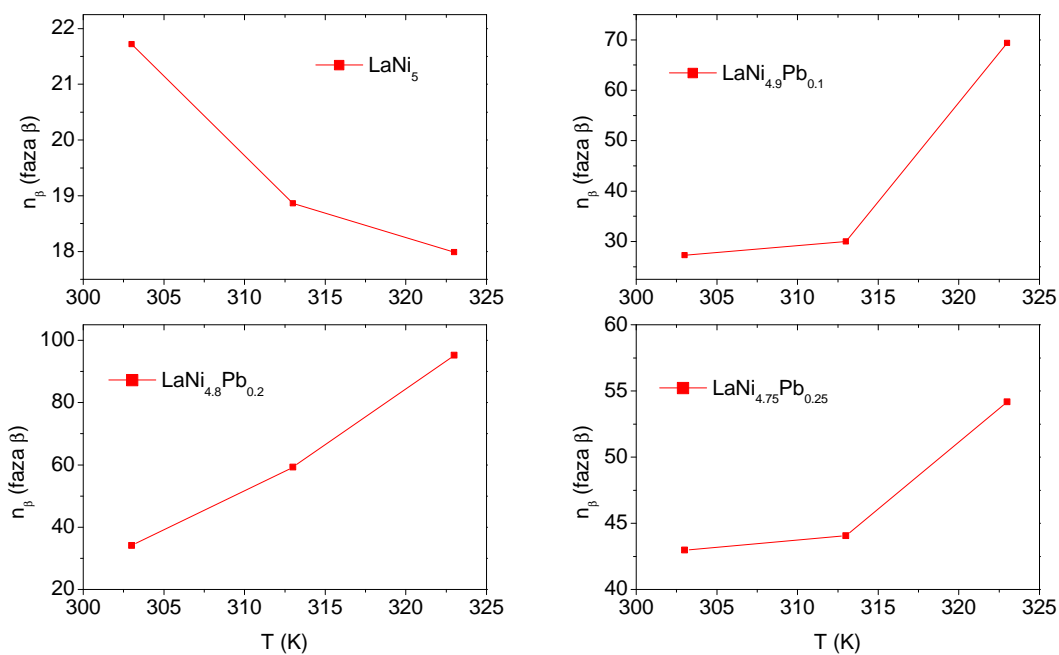


Rys. 10.66: Przebieg liczby pustych i obsadzonych dokładnie 1 atomem wodoru miejsc absorpcyjnych w wodorku $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$. W przypadku wodorku o koncentracji domieszki Pb równej 0.2 i 0.25 w temperaturze $T = 313$ K przedstawiona została zmienność ilości miejsc absorpcji zajętych przez 1 i 2 (szary punkt) atomy wodoru. W pozostałych temperaturach obsadzenie zmienia się od 0 do 1 atomu wodoru w danym miejscu absorpcji.

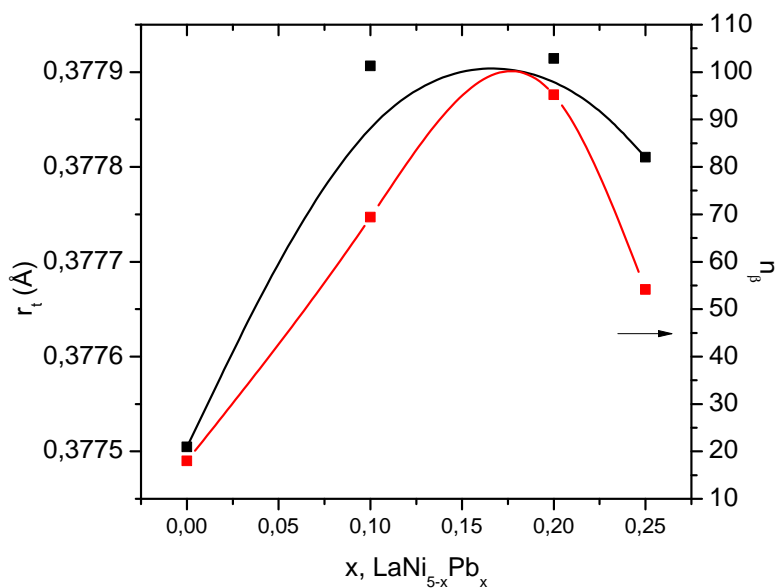
Zmienna n_β

Dla wszystkich wodorków zmienna n_β w fazie wysokonasyconej wodorem β przyjmuje wartości większe od jedności, $n_\beta \gg 1$. Oznacza to, że w danym miejscu absorbowanych jest więcej niż jeden atomów wodoru, a faza β jest bardziej pojemna ze względu na wchłanianie wodoru, niż faza α . Ponadto przebieg modelowego parametru n_β wodorków jest skorelowany z przebiegiem wielkości promieni r_t tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych (D) nienawodorowanych związków w funkcji koncentracji domieszki ołowiu (**Rys. 10.68**). Stąd wodorki związków ($x_{\text{Pb}} = 0.1, 0.2$) o największych promieniach przestrzeni międzywęzłowych r_t charakteryzują się największymi wartościami zmiennej n_β , a zatem są zdolne do zaabsorbowania większej liczby atomów wodoru w danej przestrzeni międzywęzłowej. Dla wodorku związku o $x_{\text{Pb}} = 0.25$, który posiada przestrzenie (D) o najmniejszym promieniu ze wszystkich związków domieszkowanych, widoczne jest gwałtowne obniżenie wartości n_β , tym samym odzwierciedlając zjawisko szybkiego zaniku ilości zaabsorbowanego wodoru w tym związku.

Zmienne N_α i N_β określają gęstości dostępnych miejsc receptorowych odpowiednio w fazie α i β . Na **Rys. 10.67** przedstawiono temperaturową ewolucję gęstości efektywnie zajętych miejsc międzywęzłowych (N_α i N_β). Stąd widoczne jest, że ilość miejsc absorpcyjnych N_α w fazie α jest większa niż ilość miejsc absorpcyjnych N_β fazy β ($N_\alpha \gg N_\beta$). Zachowanie to można przypisywać zjawisku dekrepitacji ziaren próbki występującemu w początkowym etapie reakcji absorpcji wodoru w fazie α . W procesie dekrepitacji wnikaający w głąb struktury wódór powoduje ekspansję sieci krystalicznej i kruszenie ziaren próbki. W efekcie odsłaniane są nowe dostępne dla atomów wodoru miejsca absorpcji.

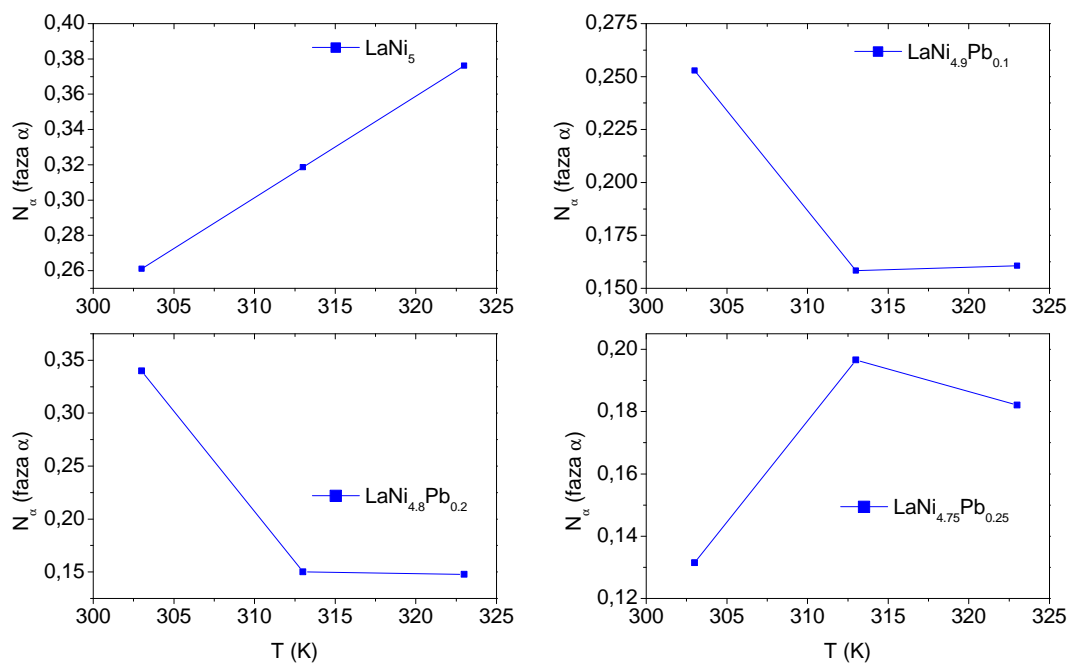


Rys. 10.67: Przebieg wartości parametrów n_β w funkcji temperatury



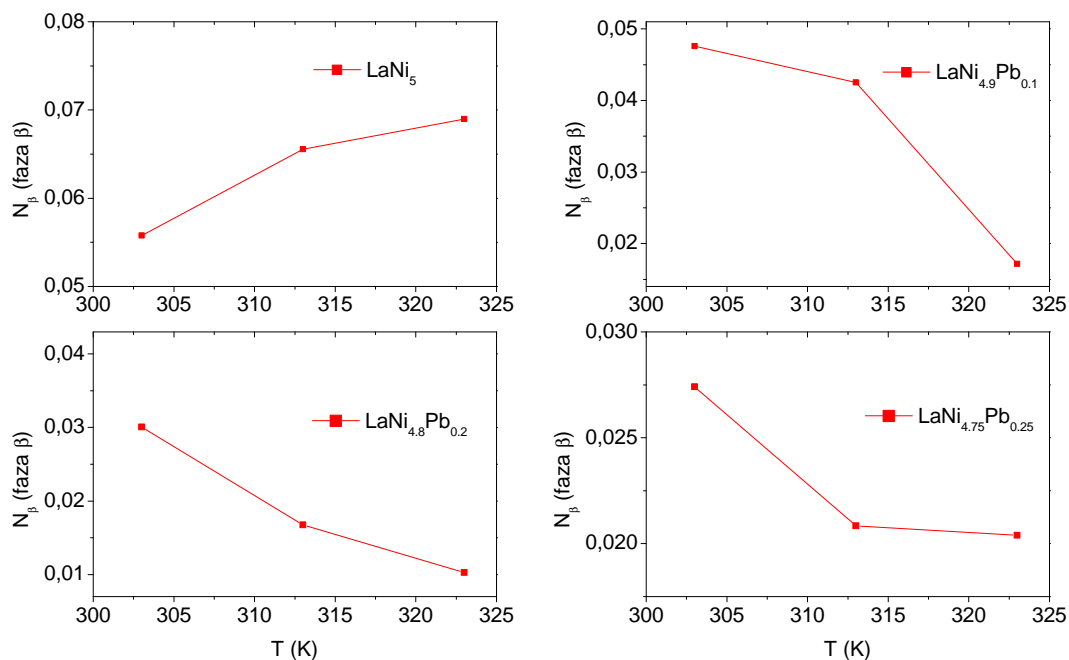
Rys. 10.68: Przebieg zmiennej n_β (czerwony) i wielkości promienia tetraedrycznych przestrzeni międzywęzłowych r_t w nienawodorowanych związkach (czarny)

Gęstość zajętych miejsc receptorowych N_α dla wodorków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ wykazuje tendencję rosnącą wraz z temperaturą, a dla pozostałych malejącą (**Rys. 10.69**). W fazie β , ilość zajętych miejsc receptorowych N_β dla wodorków związków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$ rośnie, a w przypadku $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$,



Rys. 10.69: Przebieg wartości zmiennej N_α w funkcji temperatury

$\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ obserwuje się niewielki spadek (Rys. 10.70).



Rys. 10.70: Przebieg wartości zmiennej N_β w funkcji temperatury

10.1.13 Zmienne energetyczne: energia absorpcji ΔE

Energie absorpcji ΔE_α i ΔE_β są obliczane przy użyciu wartości parametrów energetycznych P_α , P_β i ciśnienia pary nasyconej P_{vs} wodoru. Wartości ΔE_α i ΔE_β są określone następującymi zależnościami (10.30), (10.31):

$$\Delta E_\alpha = RT \ln \left(\frac{P_{vs}}{P_\alpha} \right) \quad (10.30)$$

$$\Delta E_\beta = RT \ln \left(\frac{P_{vs}}{P_\beta} \right) \quad (10.31)$$

gdzie R jest stałą gazu idealnego, a P_{vs} wynika z równań (10.12) [8]. Energie absorpcji ΔE_α i ΔE_β charakteryzują rodzaj wiązań pomiędzy atomami wodoru a miejscami absorpcyjnymi odpowiednio w fazach α i β . Kształtowanie się energii absorpcji ΔE_α i ΔE_β dla wodorku LaNi_5 i wodorków próbek domieszkowanych ołowiem $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ przedstawiono na **Rys. 10.71**, **Rys. 10.72**, a wartości liczbowe w **Tab.28** do **Tab.31**.

Tab. 28: Energie absorpcji (Model 2) wodorków LaNi_5

	LaNi_5		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
P_{vs} (Pa)	$1,82 \cdot 10^{21}$	$1,45 \cdot 10^{22}$	$1,23 \cdot 10^{23}$
ΔE_α (kJ/mol)	121,42	130,21	139,36
ΔE_β (kJ/mol)	120,44	129,31	138,23

Tab. 29: Energie absorpcji (Model 2) wodorków $\text{LaNi}_{4,9}\text{Pb}_{0,1}$

	$\text{LaNi}_{4,9}\text{Pb}_{0,1}$		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
P_{vs} (Pa)	$1,82 \cdot 10^{21}$	$1,45 \cdot 10^{22}$	$1,23 \cdot 10^{23}$
ΔE_α (kJ/mol)	120.24	128.92	139.73
ΔE_β (kJ/mol)	119.22	127.59	137.97

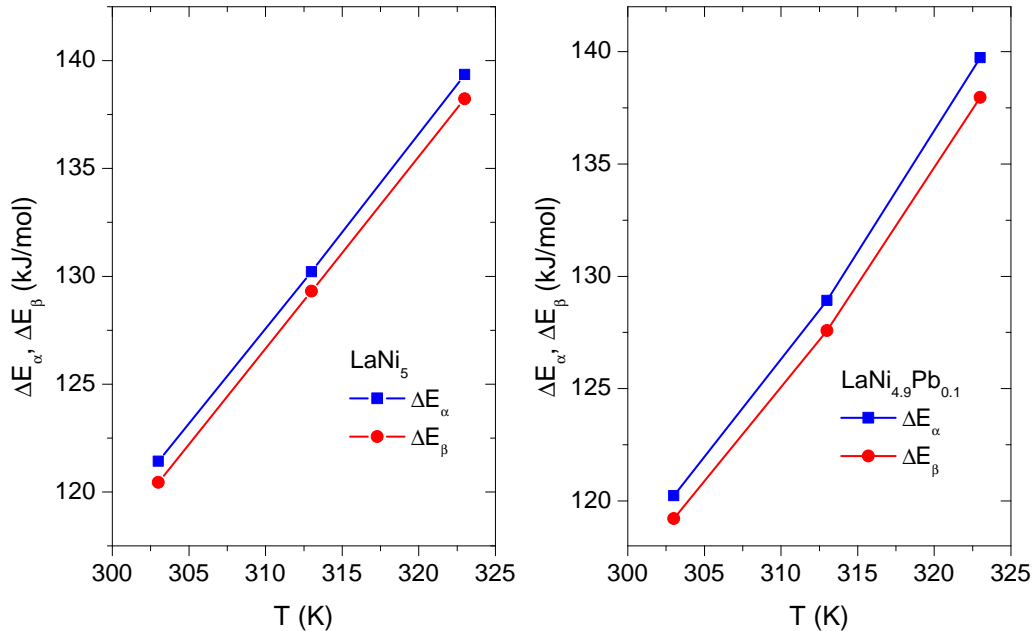
Tab. 30: Energie absorpcji (Model 2) wodorków $\text{LaNi}_{4,8}\text{Pb}_{0,2}$

	$\text{LaNi}_{4,8}\text{Pb}_{0,2}$		
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
P_{vs} (Pa)	$1,82 \cdot 10^{21}$	$1,45 \cdot 10^{22}$	$1,23 \cdot 10^{23}$
ΔE_α (kJ/mol)	117.97	129.25	139.63
ΔE_β (kJ/mol)	120.02	128.60	137.58

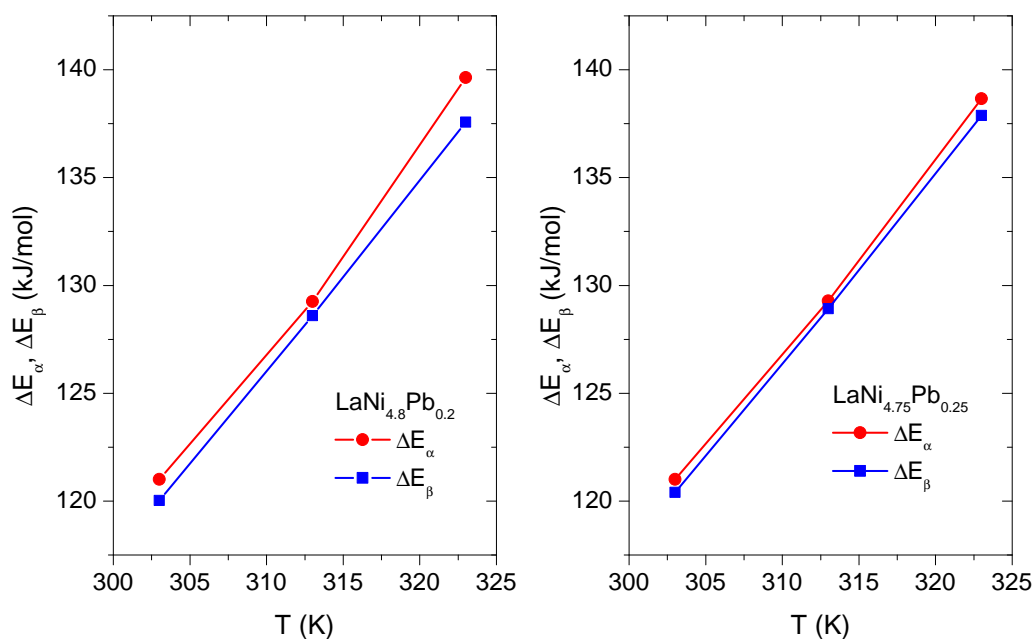
Tab. 31: Energie absorpcji (Model 2) wodorków $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

$\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$			
	$T = 303 \text{ K}$	$T = 313 \text{ K}$	$T = 323 \text{ K}$
P_{vs} (Pa)	$1.82 \cdot 10^{21}$	$1.45 \cdot 10^{22}$	$1.23 \cdot 10^{23}$
ΔE_α (kJ/mol)	120.40	129.28	138.66
ΔE_β (kJ/mol)	118.03	128.91	137.13

Wartości energii absorpcji wszystkich wodorków związków domieszkowanych są zbliżone do wartości uzyskanych dla wodorku związku bazowego. Dla wszystkich próbek energie absorpcji ΔE_α , ΔE_β i desorpcji przyjmują wartości powyżej 100 kJ/mol, skąd można wnioskować, że w atomy wodoru są chemisorbowane na miejscach absorpcyjnych przez utworzone wiązanie chemiczne o charakterze metalicznym. Ponadto w przypadku każdego z wodorków badanych związków zachowana jest zależność $\Delta E_\alpha > \Delta E_\beta$, wskazując, że wodór jest silniej wiązany w fazie α niż w β . Można to wytłumaczyć tym, że gęstość dyslokacji struktury jaka powstała po absorpcji wodoru w fazie α jest wystarczająca do ułatwienia migracji atomów wodoru podczas ich absorpcji w fazie β . Powoduje to, że przy obsadzeniu fazy β potrzebne są tylko niewielkie reorganizacje struktury, które wymagają mniejszego wkładu energii. Stąd zachodzi obserwowana zależność $\Delta E_\alpha > \Delta E_\beta$. Wszystkie badane wodorki wykazują rosnącą zależność energii absorpcji ΔE_α , ΔE_β w funkcji rosnącej temperatury. Zostało to przedstawione na (**Rys. 10.71** i **Rys. 10.72**).

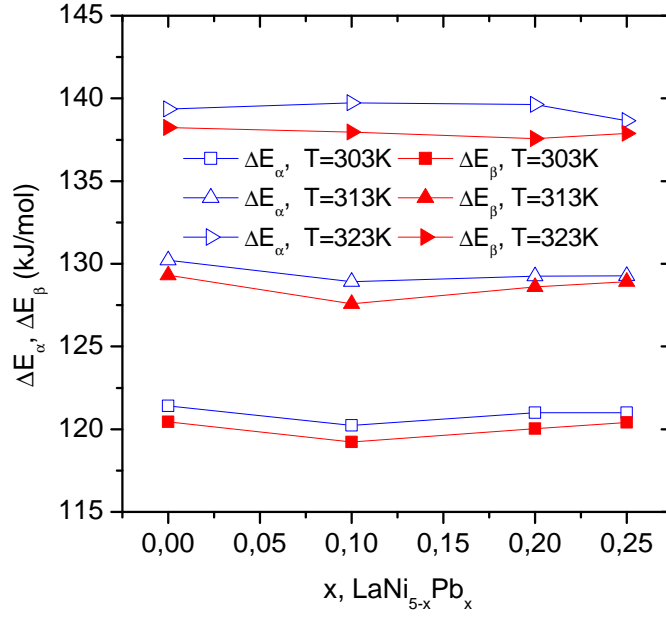


Rys. 10.71: Zależność wartości energii absorpcji od temperatury reakcji w wodorkach związków LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$



Rys. 10.72: Zależność wartości energii absorpcji od temperatury reakcji w wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$, $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$

Zachowanie to można wytłumaczyć efektem termicznym – w wyższej temperaturze miejsca absorpcji charakteryzują się większą energią i trudniej jest atomom wodoru obsadzać ich objętości. W związku z tym, aby atomy wodoru mogły być absorbowane w tym samym miejscu, konieczne jest większe ciśnienie początkowe gazu, stąd energia absorpcji rośnie wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 10.71) i (Rys. 10.72).



Rys. 10.73: Przebieg wartości energii absorpcji w funkcji koncentracji domieszki ołowiu w temperaturach $T = 303 \text{ K}$, $T = 313 \text{ K}$, $T = 323 \text{ K}$

10.2 Badanie energii wewnętrznej

Energia wewnętrzna E_{int} jest sumą wszystkich form energii kinetycznej, energii potencjalnej oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowego, które obejmuje energię oddziaływania między miejscem absorpcji w strukturze krystalicznej badanego związku, a gazem. Wkład do całkowitej energii wewnętrznej pochodzący od procesu absorpcji E_{int} jest zapisany równaniem (10.32) [74, 79, 81]:

$$E_{int} = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \right) \quad (10.32)$$

Podstawiając do (10.32) równanie (10.2), a następnie wykonując operacje różniczkowania wyrażenia (10.32), równanie na zmianę energii wewnętrznej E_{int} układu przyjmuje następującą postać (10.33):

$$E_{int} = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}} + \frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}} \right) - k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha} \ln \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}} + \frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta} \ln \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}} \right) \quad (10.33)$$

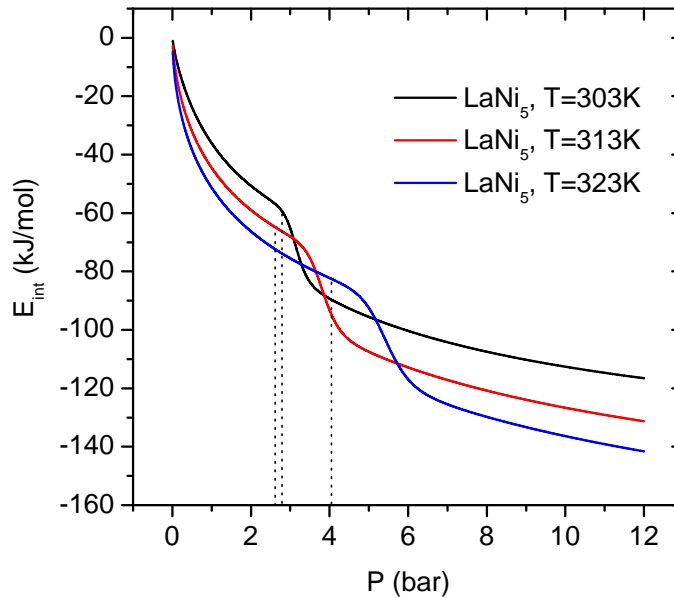
Uwzględniając to, że absorpcja wodoru zachodzi na dwóch różnych typach miejsc absorpcyjnych powiązanych z fazą α i β , powyższe wyrażenie na całkowitą energię wewnętrzną układu można rozdzielić na składniki pochodzące od

jednego i drugiego typu miejsc absorpcji wodoru (10.34) i (10.35).

$$E_{int\alpha} = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha}\right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha}\right)^{n_\alpha}} \right) - k_B T \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha}\right)^{n_\alpha} \ln \left(\frac{P}{P_\alpha}\right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha}\right)^{n_\alpha}} \right) \quad (10.34)$$

$$E_{int\beta} = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta}\right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta}\right)^{n_\beta}} \right) - k_B T \left(\frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta}\right)^{n_\beta} \ln \left(\frac{P}{P_\beta}\right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta}\right)^{n_\beta}} \right) \quad (10.35)$$

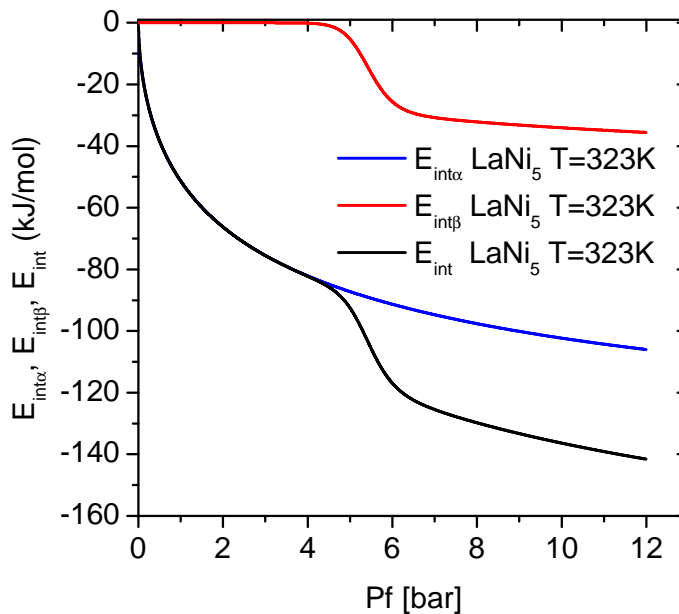
Rezultaty obliczeń energii wewnętrznej zostały przedstawione na **Rys. 10.74**, a ogólną dyskusję poprowadzono na przykładzie wyników otrzymanych dla wodoru związku bazowego LaNi_5 . W związkach domieszkowanych ołowiem przebieg energii wewnętrznej w funkcji ciśnienia i udziału fazowego jest podobny.



Rys. 10.74: Zależność energii wewnętrznej absorpcji od ciśnienia i temperatury reakcji

W stanie początkowym procesu absorpcji wodoru (ciśnienie 0 bar) całkowita energia wewnętrzna układu wódór – wódór, wódór – metal oraz metal – metal E_{int} przyjmuje równowagowy poziom odniesienia tzw. „zerowy”. Wzrost ciśnienia wodoru w atmosferze wokół próbki powoduje powstanie silnych oddziaływań pomiędzy cząsteczkami samego gazu, oraz między gazem a powierzchnią próbki. Wskutek tych oddziaływań następuje zmiana stanu równowagi układu i w konsekwencji całkowita energia wewnętrzna przyjmuje większe wartości od poziomu odniesienia. Dalsze zwiększanie ciśnienia wodoru w atmosferze próbki powoduje wzrost wartości bezwzględnej energii wewnętrznej E_{int} . Należy zauważyć, że w całym procesie absorpcji wodoru energia wewnętrzna układu przyjmuje ujemne wartości z niewielkim punktem przegięcia skupionym

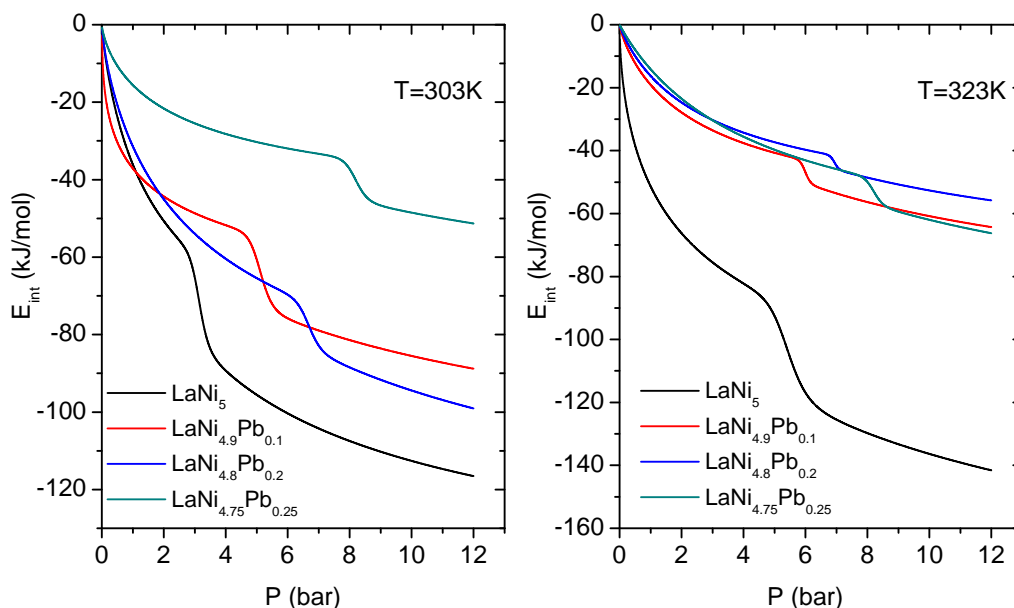
przy ciśnieniu odpowiadającym ciśnieniu formowania fazy β . Położenie punktu przegięcia zmienia się wraz temperaturą tj. wyższa temperatura reakcji implikuje wyższe ciśnienie anomalii. Zwiększanie temperatury reakcji przy ustalonym ciśnieniu wodoru powyżej ciśnienia formowania wodoru P_f powoduje wzrost bezwzględnej wartości całkowitej energii wewnętrznej układu, co może być wytłumaczone silniejszymi oddziaływaniami wewnątrz układu gaz – metal. Na **Rys. 10.74** przedstawiona została ewolucja całkowitej energii wewnętrznej układu w funkcji ciśnienia wodoru z uwzględnieniem wkładu do energii pochodzącego od poszczególnych faz α i β .



Rys. 10.75: Zależność składowych energii wewnętrznej absorpcji fazy α i β od ciśnienia i temperatury reakcji

Ujemne wartości energii składowych $E_{int\alpha}$, $E_{int\beta}$ całkowitej energii wewnętrznej E_{int} świadczą o egzotermicznym charakterze procesu absorpcji wodoru i uwalnianiu energii do otoczenia, zachodzącym w obydwu fazach α i β [74, 79, 81]. Przy ciśnieniach poniżej ciśnienia nasycenia miejsc absorpcji fazy α , wkład do całkowitej energii wewnętrznej $E_{int\beta}$ skorelowany z absorpcją wodoru w fazie β jest stały i przyjmuje wartości bliskie zero. Dopiero wzrost ciśnienia powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha sat}$ fazy niskowodorowej α powoduje wyraźną zmianę wartości $E_{int\beta}$ (**Rys. 10.75**). Ponadto należy zauważyć, że wkład do energii całkowitej E_{int} pochodzący od fazy α charakteryzuje się większymi wartościami bezwzględnymi energii niż w fazie β . Oznacza to, że przy absorpcji wodoru w fazie α , rozpraszana jest do otoczenia większa ilość energii niż przy agregacji wodoru w fazie β . Wynika to z konieczności utworzenia nowych ścieżek dyfuzji przez migrujące w głąb struktury ziarna atomy wodoru [74, 79].

Dyfundujące atomy wodoru powodują punktową deformację struktury i powstanie silnych naprężeń strukturalnych, które mogą prowadzić do dekrepitacji ziaren. W efekcie dekrepitacji, w początkowym etapie absorpcji wodoru w fazie α uwalniana jest większa ilość energii niż w fazie β . Na **Rys. 10.76** przedstawiono ewolucję temperaturową energii wewnętrznej E_{int} wodorków $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ w zależności od ciśnienia dla dwóch temperatur absorpcji $T = 303 \text{ K}$ i $T = 323 \text{ K}$. Przy ustalonym stałym ciśnieniu sorpcji 10 bar całkowita bezwzględna war-



Rys. 10.76: Zależność całkowitej energii wewnętrznej absorpcji od ciśnienia i temperatury reakcji dla badanych wodorków

tość energii wewnętrznej $|E_{int}|$ w temperaturze absorpcji wodoru $T = 303 \text{ K}$ i $T = 323 \text{ K}$ jest największa dla wodorku LaNi_5 . Wzrost stopnia domieszkowania ołowiem powoduje obniżenie bezwzględnych wartości energii wewnętrznej w temperaturze 303 K i 323 K. Zmianę energii wewnętrznej układu można powiązać z metodą domieszkowania próbek ołowiem tj. wodorki związku bazowego i domieszkowanego w sposób stechiometryczny charakteryzują się największymi bezwzględnymi wartościami energii wewnętrznej. W przypadku wodorków pozostałych związków, niestechiometrycznych $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$, wyliczone zostały najniższe bezwzględne wartości energii w $T = 303 \text{ K}$. W temperaturze 323 K wodorek związku bazowego nadal zachowuje najwyższe wartości bezwzględne energii wewnętrznej. Wodorki związków domieszkowanych przyjmują znacznie niższe wartości energii wewnętrznej, zachowując zaobserwowaną wcześniej w najniższej temperaturze tendencję do spadku energii wraz ze wzrostem stopnia domieszkowania ołowiem.

Wyższe wartości bezwzględne energii w wodorku LaNi_5 wskazują, że proces absorpcji w tym związku i temperaturach 303 K do 323 K jest silniej egzo-

termiczny niż w przypadku pozostałych wodorków (**Rys. 10.76**). Stąd można wnioskować, że wprowadzenie domieszki ołowiu poprawia charakterystykę termiczną wodorków oraz ich bilans energetyczny poprzez obniżenie ilości energii jaką należy odebrać lub dostarczyć odpowiednio w procesie absorpcji i desorpcji wodoru.

Wyniki obliczeń energii wewnętrznej potwierdzają również wnioski dotyczące bilansu cieplnego wodorków wyciągnięte w rozdziale (9.4) na podstawie wykresów van't Hoffa i entropii absorpcji. Dodatkowo można stwierdzić, że wodorki związków wyjściowych o największych promieniach przestrzeni międzywęzłowych (D) posiadają najniższą bezwzględną energię wewnętrzną. Wynika to stąd, że obsadzanie wodorem większych przestrzeni generuje mniejsze naprężenia struktury, obniżając całkowitą wewnętrzną energię układu.

10.3 Badanie entalpii swobodnej

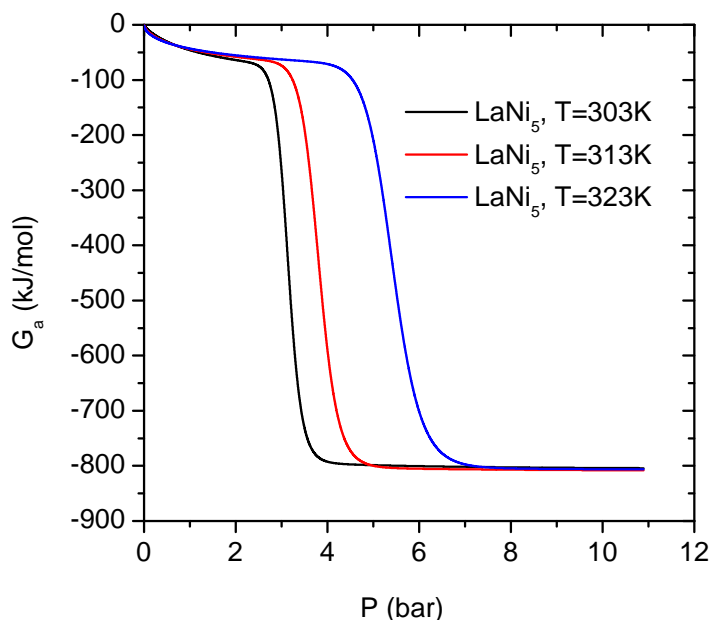
Entalpia swobodna G_a jest jedną z funkcji termodynamicznych. Zmiana entalpii swobodnej dostarcza informacji o spontaniczności układu oraz jego oddziaływaniu ze środowiskiem zewnętrznym [74, 79, 81]. Funkcja G_a jest zdefiniowana następująco (10.36) [74, 79, 81]:

$$G_a = \mu N_a, \quad (10.36)$$

gdzie N_a zgodnie ze wzorem (10.37) jest średnią ilością zaabsorbowanego wodoru, μ to potencjał chemiczny określony równaniem (10.7). Podstawiając do wzoru (10.36) zależności (10.15) i (10.16), otrzymuje się ostateczny wzór na G_a (10.37) [74, 79, 81]:

$$G_a = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{n_\alpha N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} + \frac{n_\beta N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} \right). \quad (10.37)$$

Rezultaty obliczeń entalpii swobodnej zostały przedstawione na **Rys. 10.77**, a ogólna dyskusja prowadzona jest na przykładzie wyników otrzymanych dla wodoru związku bazowego LaNi_5 . W związkach domieszkowanych ołowiem przebieg entalpii swobodnej w funkcji ciśnienia i udziału fazowego jest zbliżony.



Rys. 10.77: Zależność zmian entalpii swobodnej układu w procesie absorpcji od ciśnienia i temperatury reakcji w wodoru związku LaNi_5

Rys. 10.77 ilustruje obliczony z równania (10.37) przebieg wartości entalpii swobodnej w funkcji ciśnienia wodoru w związku LaNi_5 . Na początku

procesu absorpcji wodoru (ciśnienie 0 bar) wartość entalpii jest zerowa. Dopiero wzrost ciśnienia wodoru w atmosferze próbki powoduje zapoczątkowanie reakcji oraz spadek wartości entalpii swobodnej. Ujemne wartości entalpii swobodnej w szerokim zakresie ciśnień wskazują, że proces absorpcji wodoru w związku LaNi_5 jest zjawiskiem spontanicznym [82].

Przebieg krzywych $G_a(P)$ pokazuje, że samorzutność reakcji absorpcji wodoru zależna jest od ciśnienia. Przy niskich ciśnieniach (<1 bar) reakcja zachodzi gwałtownie, a następnie spowalnia w zakresie średnich ciśnień (2 – 4 bar) w temperaturze 303 K. Dalsze zwiększanie ciśnienia wodoru powyżej 4 bar w temperaturze 303 K powoduje, że bezwzględne wartości G_a się nie zmieniają, a układ nie wykazuje poprawy spontaniczności reakcji. Oznacza to, że istnieje ciśnienie graniczne nasycenia, powiązane z temperaturą reakcji, powyżej którego reakcja absorpcji nie zachodzi.

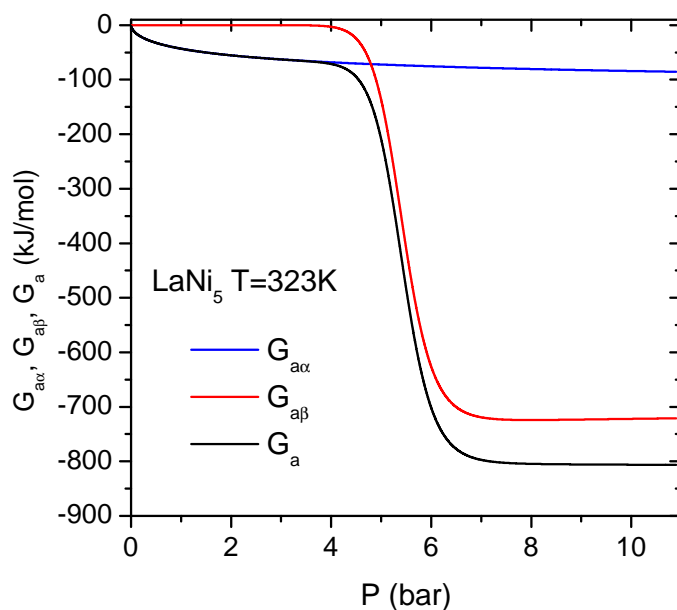
Analiza temperaturowa pokazuje, że wzrost temperatury wyraźnie poprawia samorzutność reakcji absorpcji wodoru tylko na początku procesu i w niskich ciśnieniach ($P < 1$ bar). Stąd można wnioskować, że absorpcja wodoru w tym związku jest zjawiskiem w znacznym stopniu aktywowanym ciśnieniowo, a zmiana temperatury nie powoduje istotnej poprawy spontaniczności reakcji.

Podobnie jak w przypadku energii wewnętrznej E_{int} , równania całkowitej entalpii swobodnej G_a mają dwa wkłady, pochodzące pierwotnie od pierwszego i drugiego typu miejsc absorpcyjnych w strukturze związku oraz związanych z nimi faz α i β . Oznaczone odpowiednio: $G_{a\alpha}$ i $G_{a\beta}$ wyrażają się równaniami (10.38), (10.39) [74, 79, 81].

$$G_{a\alpha} = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{n_\alpha N_\alpha}{1 + \left(\frac{P_\alpha}{P}\right)^{n_\alpha}} \right) \quad (10.38)$$

$$G_{a\beta} = k_B T \ln \frac{\beta P}{Z_g} \left(\frac{n_\beta N_\beta}{1 + \left(\frac{P_\beta}{P}\right)^{n_\beta}} \right) \quad (10.39)$$

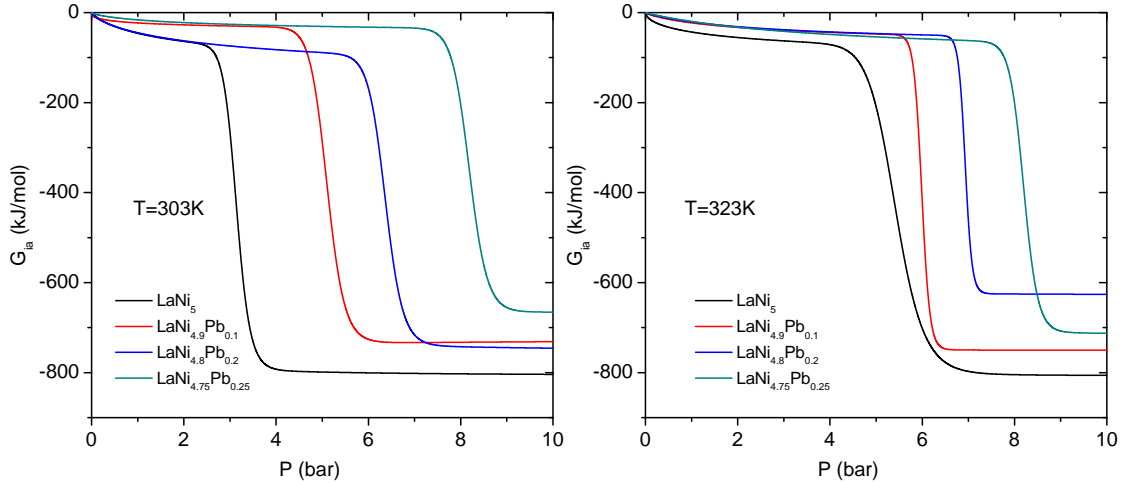
Na **Rys. 10.78** przedstawiona została ewolucja fazowa entalpii swobodnej układu w funkcji ciśnienia wodoru z uwzględnieniem wkładu pochodzącego od poszczególnych faz α i β . Z przebiegu G_a (**Rys. 10.78**) widać, że entalpia swobodna fazy niskonasyczonej wodorem α pojawia się już w niskich ciśnieniach. Przy ciśnieniu powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha sat}$ fazy α , entalpia swobodna $G_{a\alpha}$ pozostaje stała niezależnie od dalszego wzrostu ciśnienia. Tym samym proces absorpcji wodoru w tej niskonasyczonej wodorem fazie α traci swoją początkową spontaniczność. Przy ciśnieniu powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha sat}$, zaczyna się pojawiać wkład $G_{a\beta}$ do entalpii całkowitej, pochodzący od fazy wysokonasyczonej wodorem. Wartości entalpii swobodnej $G_{a\beta}$ powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha sat}$ są niższe niż $G_{a\alpha}$. Uwzględniając fakt, że spontaniczność reakcji rośnie w kierunku niższych wartości G_a , można wnioskować, że absorpcja atomów wodoru w fazie β przebiega znacznie bardziej samorzutnie niż w fazie α . Ma to również odzwierciedlenie w wyznaczonych energiach absorpcji, które są wyższe



Rys. 10.78: Przebieg składowych entalpii swobodnej procesu absorpcji wodoru w wodorku LaNi₅ w temperaturze reakcji $T = 323$ K

w fazie α niż β . Obsadzenie bardziej energetycznych miejsc fazy niskonasyczonej wodorem wymaga większego wkładu energetycznego i skutkuje mniejszą spontanicznością reakcji.

Na **Rys. 10.79** przedstawiono wykresy całkowitej entalpii swobodnej G_a dla pozostałych wodorków związków domieszkowanych ołowiem. Należy zauważyć, że wodorki związku niedomieszkowanego LaNi₅ oraz domieszkowanego LaNi_{4.9}Pb_{0.1} charakteryzują się największymi bezwzględnymi wartościami G_a w temperaturze 323 K. Dodatkowo w tych wodorkach obserwuje się relatywnie słabą zależność maksymalnej wartości entalpii swobodnej G_a od temperatury reakcji. Wyniki obliczeń entalpii swobodnej korespondują z danymi doświadczalnymi kinetyki reakcji absorpcji wodoru. Wyższa samorzutność procesu czyli większe bezwzględne wartości G_a oznaczają wyższą spontaniczność reakcji i szybszą kinetykę reakcji absorpcji i desorpcji. Stąd krótsze czasy t_{90} i t_{10} . Co innego obserwujemy w wodorkach LaNi_{4.8}Pb_{0.2} i LaNi_{4.75}Pb_{0.25}. Pokazuje to, że reakcja absorpcji wodoru w związkach silniej domieszkowanych ołowiem zachodzi w sposób mniej samorzutny. W niższych temperaturach zachodzi wzrost maksymalnej bezwzględnej wartości entalpii swobodnej. W wodorku LaNi_{4.8}Pb_{0.2}, domieszkowanym stechiometrycznie ołowiem, przebieg krzywych entalpii swobodnej oraz maksymalne wartości bezwzględne są zbliżone do tych, które zostały wyznaczone dla LaNi₅. W wodorku tym również widoczna jest wyraźna zależność maksymalnej wartości entalpii od temperatury reakcji.



Rys. 10.79: Przebieg entalpii swobodnej procesu absorpcji wodoru w badanych wodorokach i temperaturze reakcji $T = 303\text{ K}$ i $T = 323\text{ K}$

10.4 Badanie zmian entropii

Badanie ewolucji entropii układu w procesie absorpcji wodoru dostarcza informacji o poziomie jego jednorodności i stopniu nieuporządkowania [74, 79, 81]. Zmiana entropii, podobnie jak entalpii swobodnej układu jest wskaźnikiem spontaniczności procesu zachodzącego w nim. W fizyce statystycznej entropia układu jest określona poprzez wielki potencjał J , który jest charakterystyczną funkcją stanu wielkiego zespołu kanonicznego Z_{gc} badanego układu (10.40) [8, 84]:

$$J = -k_B T \ln Z_{gc} \quad (10.40)$$

Wielki potencjał J jest zdefiniowany wyrażeniem (10.41) [74, 79, 81]:

$$J = E_{int} - \mu N_a - T S_a \quad (10.41)$$

Wyrażenie $E_{int} - \mu N_a$ ze wzoru (10.41) można rozwinąć z wykorzystaniem równań na energię wewnętrzną (10.33) i średnią liczbę atomów (10.3) otrzymując zależność 10.42:

$$E_{int} - \mu N_a = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} + \frac{\mu}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} \right) - \frac{\mu}{\beta} \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \mu} = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} \quad (10.42)$$

Następnie końcowa postać wzoru (10.42) została wstawiona do równania (10.41). W efekcie otrzymano wyrażenie na wielki potencjał J (10.40) w rozwiniętej postaci (10.43) [74, 79, 81]:

$$J = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} - T S_a \quad (10.43)$$

Następnie przyrównując równania (10.42) i (10.43) oraz porządkując wyrazy, równanie na entropię S_a można wyrazić w prostej postaci (10.45) [74, 79, 81]:

$$T S_a = -\frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} + k_B T \ln Z_{gc} \quad (10.44)$$

$$\frac{S_a}{k_B} = -\beta \frac{\partial \ln Z_{gc}}{\partial \beta} + \ln Z_{gc} \quad (10.45)$$

Ostatecznie, podstawiając (10.5 – 10.8) i wykonując operacje algebraiczne na równaniu (10.45), można otrzymać równania wynikowe dla entropii S_a dane wzorem (10.46) [74, 79, 81].

$$\begin{aligned} S_a = k_B & \left(N_\alpha \ln \left(1 + \frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha} + N_\beta \ln \left(1 + \frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta} \right) \\ & - k_B \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha} \ln \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}} + \frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta} \ln \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}} \right) \end{aligned} \quad (10.46)$$

Podobnie jak w przypadku energii wewnętrznej E_{int} , (10.48) lub entalpii swobodnej G_a równanie na entropię procesu absorpcji (10.46) można podzielić na dwa wkłady, pochodzące od pierwszego i drugiego typu miejsc absorpcyjnych oraz związane z występowaniem dwóch faz α i β . Równania z uwzględnieniem fazowości procesu zostały wyprowadzone poniżej (10.48), (10.49) odpowiednio dla fazy α i β [74, 79, 81].

$$S_a = S_{a\alpha} + S_{a\beta} \quad (10.47)$$

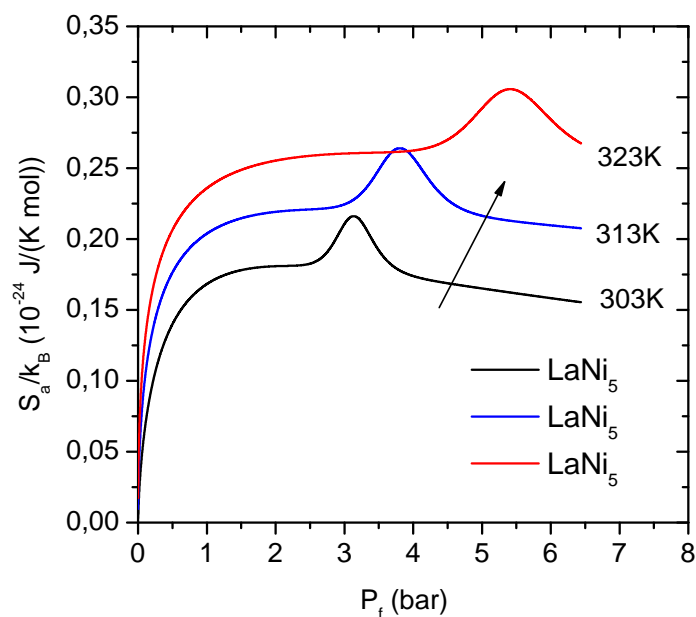
$$S_{a\alpha} = k_B \left(N_\alpha \ln \left(1 + \frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha} - \left(\frac{N_\alpha \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha} \ln \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}}{1 + \left(\frac{P}{P_\alpha} \right)^{n_\alpha}} \right) \right) \quad (10.48)$$

$$S_{a\beta} = k_B \left(N_\beta \ln \left(1 + \frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta} - \left(\frac{N_\beta \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta} \ln \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}}{1 + \left(\frac{P}{P_\beta} \right)^{n_\beta}} \right) \right) \quad (10.49)$$

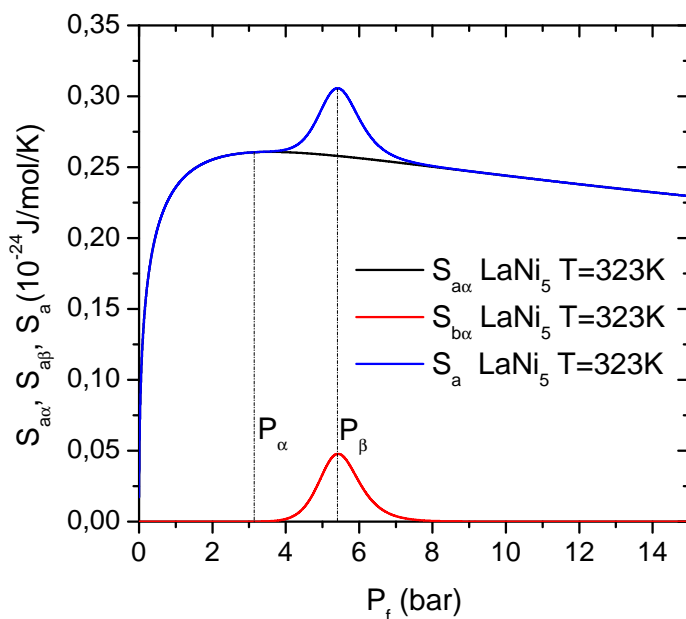
Na **Rys. 10.80** przedstawia ewolucję entropii w funkcji ciśnienia wodoru związku LaNi_5 . Widać, że wykres entropii posiada dwa maksima, które występują w okolicach ciśnień odpowiadających przemianom fazowym α i β . Podobną sytuację obserwuje się w wodorokach związków domieszkowanych ołowiem, dlatego dyskusja dotyczy tylko stopu podstawowego.

Entropia S_a wykazuje różne zachowanie poniżej i powyżej ciśnienia połowicznego nasycenia P_α i P_β odpowiednio fazy α i β . Analizując przebieg S_a widzimy, że entropia $S_{a\alpha}$ przyjmuje niewielkie wartości na początku procesu sorpcji wodoru. Świadczy to o tym, że badany układ w niskich ciśnieniach pozostaje w stanie równowagi z otaczającą go atmosferą gazową wodoru oraz zachowuje wysoki stopień homogeniczności. Mikroskopowo odpowiada to sytuacji, w której przeważająca ilość dostępnych dla wodoru miejsc absorpcyjnych N_α jest pusta lub tylko w nieznacznym stopniu obsadzona N atomami wodoru.

Entropia konfiguracyjna badanego układu, określająca liczbę możliwych kombinacji w obsadzeniu N atomów wodoru na N_m miejscach absorpcyjnych wynosi $C_{N_m}^N = \frac{N!}{N!(N-N_m)!}$ oraz silnie zależy od liczby atomów wodoru [79].



Rys. 10.80: Ewolucja entropii konfiguracyjnej wodoru związku LaNi_5 w temperaturze $T = 303 \text{ K}$, $T = 313 \text{ K}$, $T = 323 \text{ K}$

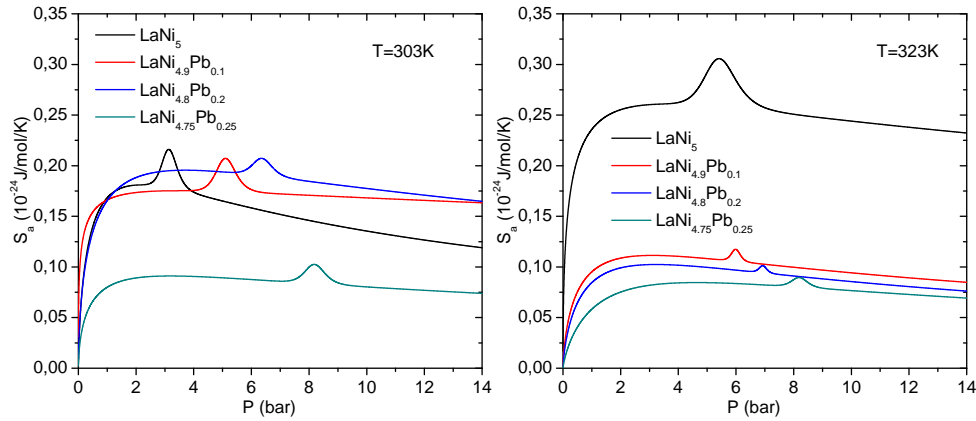


Rys. 10.81: Ewolucja entropii konfiguracyjnej wodoru związku LaNi_5 w temperaturze $T = 323 \text{ K}$

Wzrost ciśnienia wodoru powoduje zapoczątkowanie absorpcji i obsadzanie coraz większej ilości miejsc absorpcyjnych, prowadząc do zaburzenia początkowego stanu równowagi i zmiany stopnia uporządkowania układu. W efekcie prze-

jawia się to jako gwałtowny wzrost wartości entropii i spontaniczności reakcji w funkcji rosnącego ciśnienia. Wzrastająca entropia osiąga pierwsze lokalne maksimum przy ciśnieniu odpowiadającym ciśnieniu połowicznego nasycenia miejsc absorpcyjnych fazy α . Przy ciśnieniu P_α , atomy wodoru posiadają dostateczną energię do migracji pomiędzy miejscami absorpcyjnymi fazy α i absorpcji w najbardziej korzystnych energetycznie. W efekcie tego następuje wzrost stopnia nieuporządkowania konfiguracyjnego układu jest spowodowany intensywną dyfuzją atomów wodoru. Dalsze zwiększanie ciśnienia $P > P_\alpha$ powoduje wzrost koncentracji wodoru i zmniejszenie liczby nieobsadzonych miejsc fazy α . Rosnąca liczba zajętych miejsc absorpcyjnych fazy α przy jednoczesnej redukcji liczby pozostałych wolnych dla wodoru miejsc absorpcji powoduje skrócenie długości ścieżki i tym samym zanik stopnia nieuporządkowania konfiguracyjnego układu. Zjawisko to odbija się w tendencji $S_{\alpha\alpha}$ dążenia do zera powyżej połowy nasycenia ciśnienia P_α .

Wyczerpanie możliwych do obsadzenia wodorem miejsc fazy α prowadzi do absorpcji wodoru w miejscach drugiego typu i do formowania nowej fazy β . Drugie, znacznie bardziej intensywne maksimum $S_{\alpha\beta}$ jest osiągane przy ciśnieniu $P = P_\beta$ i odpowiada połowicznemu nasyceniu miejsc absorpcyjnych dla wodoru w fazie β . Powyżej połowy ciśnienia nasycenia P_β atomy wodoru uzyskują mniejsze prawdopodobieństwo wyboru wolnych miejsc receptorowych, więc entropia $S_{\alpha\beta}$ fazy β maleje. Po osiągnięciu nasycenia dla obu faz α i β , stopień nieuporządkowania konfiguracyjnego zmierza do niższych wartości dla obu faz (**Rys. 10.81**).



Rys. 10.82: Ewolucja entropii konfiguracyjnej dla wodorków badanych związków w temperaturze $T = 303$ K i $T = 323$ K

Na **Rys. 10.82** przedstawiony został przebieg entropii dla wodorków związków domieszkowanych ołowiem w skrajnych temperaturach eksperymentu $T = 303$ K i $T = 323$ K. Największe wartości entropii konfiguracyjnej w temperaturze $T = 303$ K i $T = 323$ K otrzymane zostały dla wodorku związku niedomieszkowanego ołowiem. Wzrost temperatury reakcji absorpcji wodoru prowadzi do redukcji stopnia nieuporządkowania konfiguracyjnego badanych układów, które

przejawia się niższymi wartościami S_a . Można to wyjaśnić efektem zaabsorbowania mniejszej ilości wodoru wraz z rosnącą temperaturą reakcji. Wysokie wartości entropii w temperaturze $T = 323$ K wskazują również, że reakcja absorpcji w tym związku zachodzi z największą samorzutnością. W pozostałych wodorkach zmiany wartości entropii konfiguracyjnej w temperaturze $T = 323$ K są mniejsze niż w $T = 303$ K oraz zawierają się w przedziale pomiędzy wartościami otrzymanymi dla związków o skrajnych wartościach domieszkowania. W obydwu temperaturach najniższa wartość entropii konfiguracyjnej została wyznaczona dla wodorku $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$. Jest to efekt zaabsorbowania przez ten związek najmniejszej ilości wodoru. Zmienność entropii układu odzwierciedla przebieg temperaturowy wartości bezwzględnej entalpii swobodnej i utratę spontaniczności reakcji absorpcji. Wyższa wartość entropii konfiguracyjnej S_a odzwierciedla większą samorzutność reakcji.

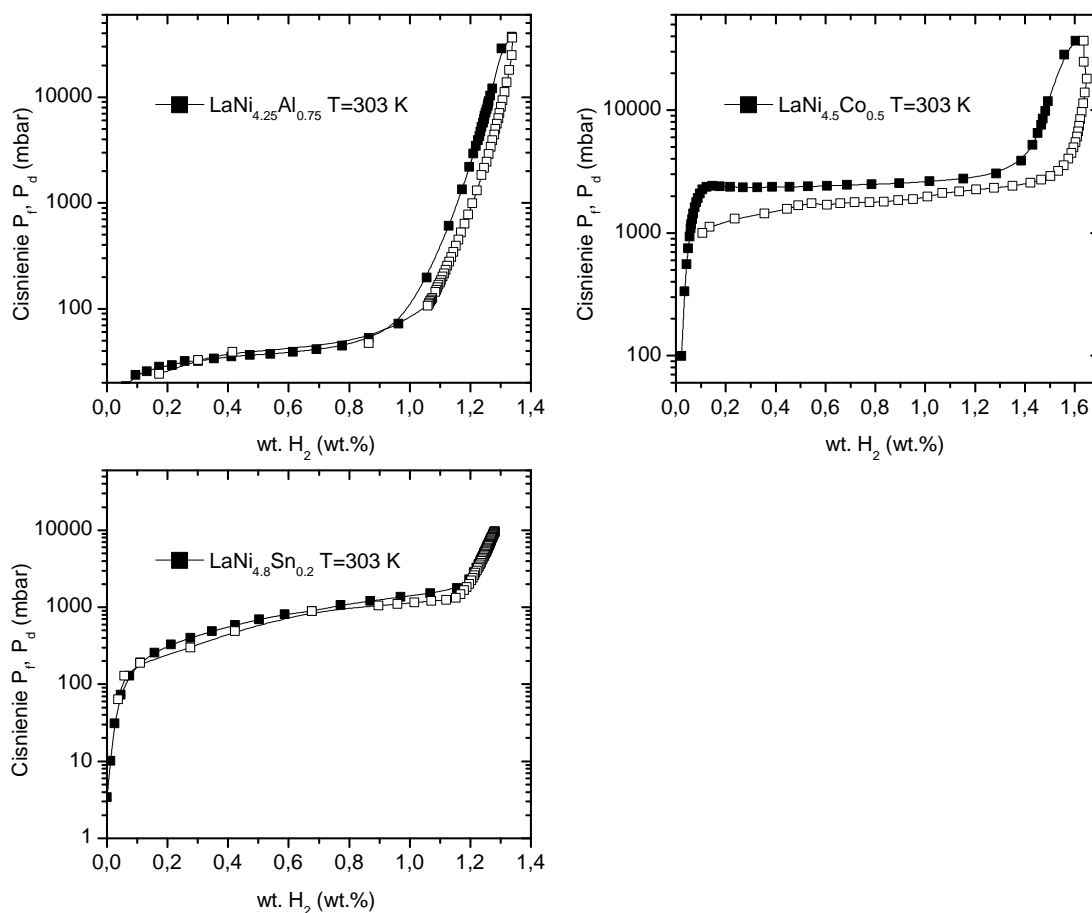
11 Wodorki związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

W ciągu ostatnich lat intensywnie badano wpływ podstawienia niklu w celu optymalizacji pojemności absorpcyjnej wodoru w tych związkach. Jako pierwiastki zastępcze rozważane są głównie pierwiastki grupy 3d (Mn, Fe, Co, itp.) oraz niektóre pierwiastki 4p (Al, Sn, Ge...) [27]. Cechą wspólną wszystkich tych związków jest zdolność do absorpcji wodoru w temperaturach pokojowych oraz zachowanie struktury krystalicznej związku bazowego LaNi_5 [3, 22, 28]. Powoduje to, że związki te stanowią naturalne tło porównawcze dla badanego w niniejszej pracy związku domieszkowanego Pb. Zdecydowano się na przebadanie komercyjnie dostępnych związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Właściwości termodynamiczne wyżej wymienionych związków zostały wyznaczone w oparciu o testowany teoretyczny model absorpcji (Model 2) [74].

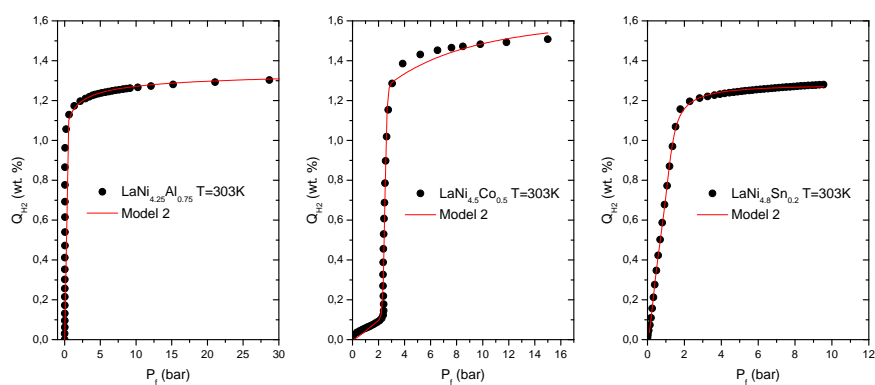
Na **Rys. 11.83** zebrane zostały krzywe izotermiczne pCT procesu sorpcji i desorpcji wodoru w wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ w stałej temperaturze 303 K. Izotermy pCT badanych wodorków charakteryzują się pojedynczym płaskim obszarem ciśnień równowagowych od 0.2 do 1.6 wt.% H.

Związek $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ o najwyższym stopniu domieszkowania dodatkowym metalem, charakteryzuje się nisko położonym, poniżej 1 bar, ciśnieniem równowagowym absorpcji. Maksymalna pojemność absorpcyjna dla wodoru w tym związku wynosi 1.3 wt.% w temperaturze $T = 303$ K. Kolejny dobrze znany związek $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ o niższym stopniu podstawienia Ni charakteryzuje się wyżej położonym ciśnieniem równowagowym oraz znacząco wyższą pojemnością maksymalną wodoru – większą niż w przypadku związku bazowego LaNi_5 . Z punktu widzenia krystalograficznego wszystkie testowane związki międzymetaliczne $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ zachowują strukturę CaCu_5 odpowiadającą strukturze związku wyjściowego LaNi_5 [22, 24, 79]. Zatem, jak stwierdzono w rozdziale (3), absorpcja wodoru może zachodzić w dwóch rodzajach przestrzeni międzywęzłowych, prowadząc do powstania dwóch faz α i β o różnej koncentracji wodoru. Z tego powodu, dopasowanie postulowanego modelu (Model 2) do krzywych izotermicznych absorpcji pCT jest uzasadnione. Wyniki dopasowania modelu 2 zostały przedstawione na **Rys. 11.84** i w tabeli **Tab.32**.

Dla wszystkich testowanych związków uzyskano dobre dopasowanie ($R^2 > 0.998$) modelu do danych eksperymentalnych. Wyznaczone modelowe zmienne posłużyły do dalszych obliczeń funkcji termodynamicznych oraz analizy stanu mikroskopowego badanych układów podczas absorpcji wodoru. Na **Rys. 11.85** przedstawiono przebieg zależności pojemności absorpcyjnej wodorków w funkcji rosnącego ciśnienia wodoru oraz wykres pochodnej dQ/dP , która reprezentuje różnicę ilości zaabsorbowanego wodoru przypadającą na jednostkę rosnącego ciśnienia.



Rys. 11.83: Krzywe izotermiczne p - c absorpcji i desorpcji wodoru w badanych związkach w temperaturze $T = 303$ K

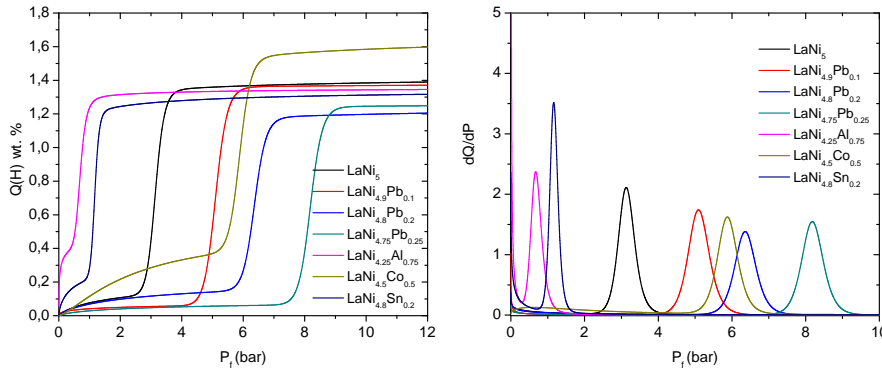


Rys. 11.84: Dane eksperymentalne izoterm p - c absorpcji wodoru w wodorkach związków $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$, $LaNi_{4.5}Co_{0.5}$ i $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$ wraz z dopasowaniem do nich modelem teoretycznym (Model 2)

Widać, że próbki $LaNi_{4.25}Al_{0.75}$ i $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$ w odróżnieniu od związków domieszkowanych Pb lub Co charakteryzują się intensywnym wzrostem fazy niskonasyconej wodorem, który występuje już w przy niskich ciśnieniach. Po-

Tab. 32: Wartość parametrów modelu (Model 2) – wodorki związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

Parametry	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	$\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$
n_α	0.55	1.34	0.71
n_β	7.34	32.92	16.39
N_α	0.91	0.38	0.52
N_β	0.12	0.03	0.06
P_α	0.04	2.49	0.62
P_β	0.70	5.89	1.17



Rys. 11.85: Ewolucja ciśnieniowa fazy wodorkowej w wodorkach badanych związków w temperaturze $T = 303 \text{ K}$

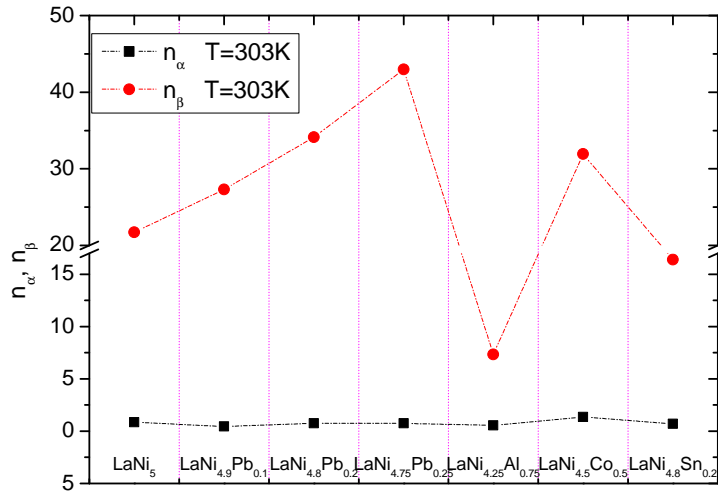
Tab. 33: Pojemność absorpcyjna - wodorki związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

wt. %	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	$\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$
	$T = 303 \text{ K}$		
$Q_{\alpha sat}$	0.50	0.51	0.37
$Q_{\beta sat}$	0.87	1.15	0.99
Q_{sat}^{mod}	1.37	1.65	1.36
c_{max}	1.35	1.61	1.30

twierdza to krzywa różnicowa dQ/dP , wykazująca dwa wyraźne maksima. Położenie tych maksimów łączy się z ciśnieniami formowania poszczególnych faz odpowiednio fazy nisko- i wysokonasyconej wodorem. W wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ ciśnienia formowania fazy α i β są w zakresie niższych wartości, niż w wodorkach związków typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$. W przypadku próbki domieszkowanej kobaltem ciśnienie nasycenia fazy β wodorem jest wyższe niż w wodorkach LaNi_5 , $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ oraz lokuje się pomiędzy ciśnieniem nasycenia dla wodorków $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$.

11.1 Wpływ zmiennych modelu n_α i n_β

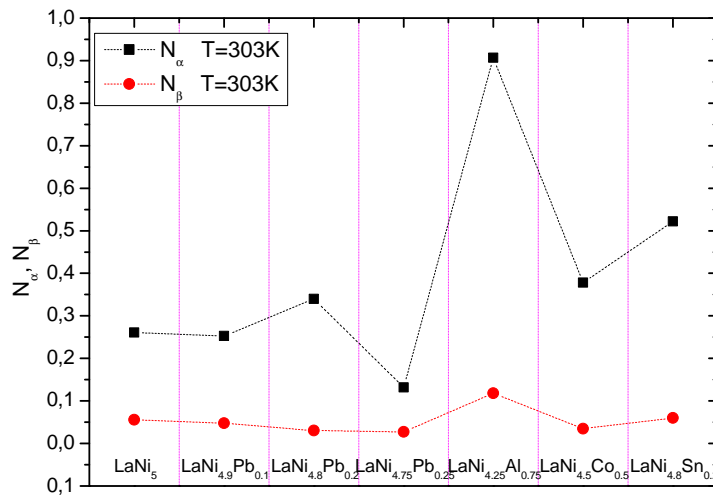
Na **Rys. 11.86** przedstawiono zmienność modelowych parametrów n_α i n_β otrzymanych z dopasowania modelu do danych doświadczalnych. Parametry te są utożsamiane z ilością wodoru zgromadzonego w przestrzeniach absorpcyjnych odpowiednio fazy α i β .



Rys. 11.86: Przebieg zmienności parametrów n_α i n_β w badanych wodorkach

Z **Rys. 11.86** widać, że w wodorku związku bazowego LaNi₅, LaNi_{4.25}Al_{0.75}, LaNi_{4.9}Pb_{0.1}, LaNi_{4.8}Sn_{0.2} wartości n_α są mniejsze od jedności. Sugeruje to, że w temperaturze $T = 303$ K w wodorkach tych dominuje monoatomowe obsadzenie przestrzeni absorpcyjnych wodorem. Wyjątek stanowi wodorek LaNi_{4.5}Co_{0.5}, który zachowuje wartości parametru n_α większe od jedności. Wskazuje to na dominujące wieloatomowe obsadzenie przestrzeni międzywęzłowych wodorem w tym związku. Podobnie jak w przypadku LaNi_{5-x}Pb_x, można wyznaczyć proporcje obsadzenia przestrzeni absorpcyjnych w sposób monoatomowy i wieloatomowy, skąd otrzymano wartości zbliżone do wodorku związku LaNi_{4.8}Pb_{0.2}. We wszystkich omawianych wodorkach, parametr n_β skorelowany z fazą wysokonasyconą wodorem β jest większy od jedności. Ponadto dla wszystkich wodorków zachowana jest zależność $n_\beta \gg n_\alpha$ pomiędzy wartościami badanych parametrów. Oznacza to, że w fazie β dominuje obsadzenie wieloatomowe przestrzeni międzywęzłowych, a sama faza β we wszystkich wodorkach jest znacznie bardziej pojemna niż faza α .

Co innego zachodzi w przypadku parametrów N_α i N_β , określających gęstości zajętych przez wodór miejsc absorpcyjnych odpowiednio w fazie α i β (**Rys. 11.87**). Dla wszystkich testowanych wodorków spełniona jest odwrotna, niż w przypadku parametrów n_α i n_β relacja, $N_\alpha \gg N_\beta$.



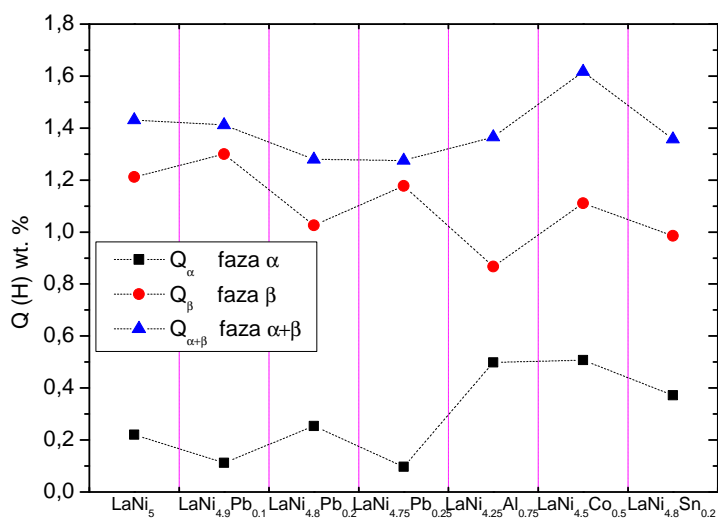
Rys. 11.87: Przebieg zmienności parametrów N_α i N_β w badanych wodorkach

Relacja $N_\alpha > N_\beta$ została zaobserwowana już w wodorkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ i jest przypisywana występowaniu zjawisku dekrepitacji ziaren próbki, które jest szczególnie silne w początkowym etapie reakcji absorpcji wodoru w fazie α . W tym procesie wnikaący w głąb struktury wódor powoduje ekspansję sieci krystalicznej, która prowadzi do kruszenia ziaren próbki oraz odsłaniania nowych, dostępnych dla atomów wodoru miejsc absorpcyjnych. Zjawisko to jest szczególnie intensywnie w wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, o czym mogą świadczyć otrzymane duże wartości parametru N_α , które są znacząco wyższe niż w pozostałych próbkach.

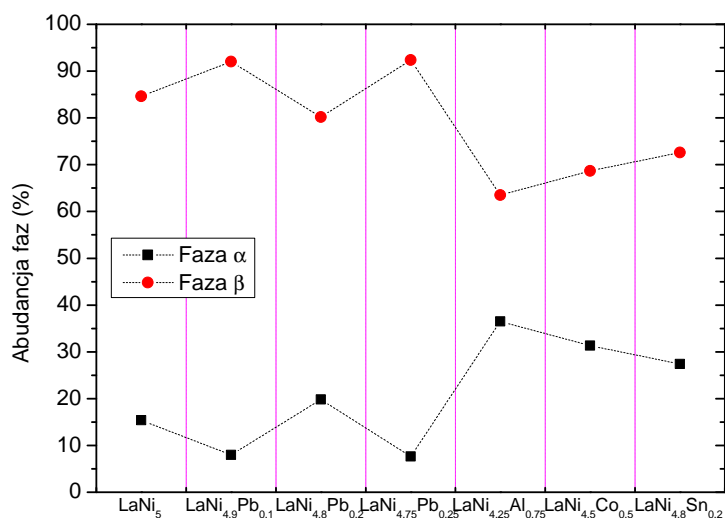
Przebieg średniej ilości zaabsorbowanego wodoru w poszczególnych fazach odpowiednio $Q_\alpha = n_\alpha N_\alpha$ i $Q_\beta = n_\beta N_\beta$ badanych związków został przedstawiony na **Rys. 11.85**. Zmienność wartości Q_α i Q_β potwierdza wcześniejszą obserwację, że we wszystkich badanych wodorkach faza β jest znacznie bardziej pojemna, co wpływa na abudancję faz α i β , w stanie ich maksymalnego nasycenia (**Rys. 11.88**).

Z **Rys. 11.89** widać, że dla wszystkich wodorków badanych związków dominujący procent ($> 60\%$ maksymalnej pojemności c_{max}) zaabsorbowanego wodoru jest ulokowany tylko w jednej fazie β , a tym samym tylko w jednym rodzaju przestrzeni międzywęzłowych.

Ponadto należy zauważyć, że w wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ udział procentowy fazy α zmienia się od $>25\%$ w $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ do $<40\%$ w wodorku $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, oraz jest znacząco wyższy niż w związku bazowym i wodorkach związków domieszkowanych ołowiem, gdzie udział fazy α nie przekracza 20% .



Rys. 11.88: Przebieg średniej ilości zaabsorbowanego wodoru w poszczególnych fazach badanych wodorków



Rys. 11.89: Przebieg średniej ilości zaabsorbowanego wodoru w poszczególnych fazach badanych wodorków

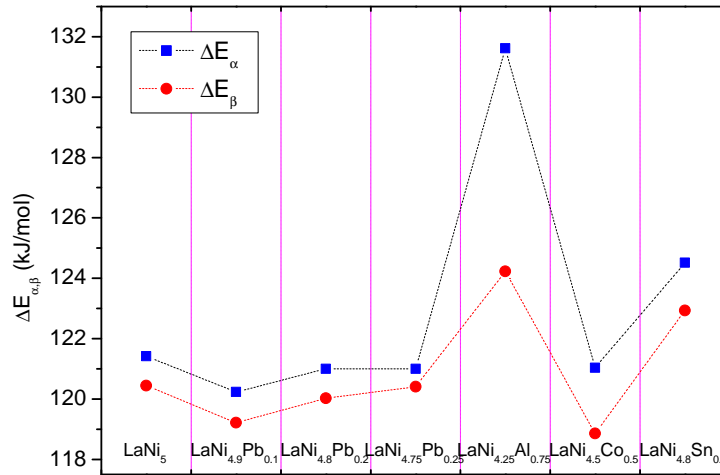
11.2 Energia absorpcji

Domieszkowanie związku LaNi₅ innymi pierwiastkami znacząco wpływa nie tylko na pojemność absorpcyjną wodoru, czy ciśnienia formowania i dekompozycji wodorku, ale również kształtuje minimalne energie absorpcji ΔE wodoru. Jak pokazano we wcześniejszych rozdziałach, energie absorpcji ΔE_{α} i ΔE_{β}

charakteryzują rodzaj wiązań utworzonych pomiędzy atomami wodoru a miejscami absorpcyjnymi odpowiednio fazy α i β . Przebieg wartości energii absorpcji ΔE_α i ΔE_β wyznaczony z parametrów modelu i wzorów (10.30) i (10.31), dla wodorków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ został przedstawiony na **Rys. 11.90**, a wyniki liczbowe w **Tab. 34**. Zgodnie z przewidywaniami, energie absorpcji ΔE_α , ΔE_β poszczególnych faz przyjmują wartości znacznie wyższe niż 100 kJ/mol. Stąd można wnioskować, że w dodatkowo testowanych próbkach wodorków, atomy wodoru podlegają procesowi chemisorpcji w miejscach absorpcyjnych. Pomędzy atomami wodoru a miejscem absorpcyjnym tworzone są wiązania chemiczne wodór – metal o charakterze metalicznym. Tym samym wodorki $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ wykazują analogiczne właściwości z próbkami pozostałych wodorków badanych związków tj. LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$.

Tab. 34: Energie absorpcji wodoru w fazach α , β

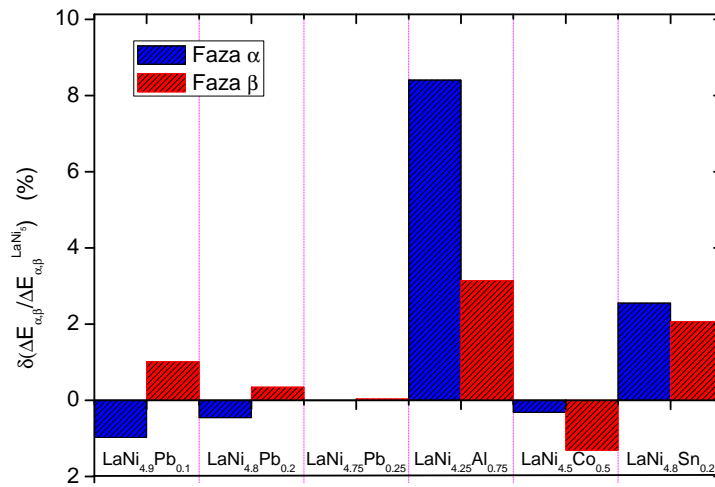
	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$	$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	$\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$
P_{vs} (Pa)	$1.82 \cdot 10^{21}$	$1.82 \cdot 10^{21}$	$1.82 \cdot 10^{21}$
E_α (kJ/mol)	131.62	121.03	124.52
E_β (kJ/mol)	124.23	118.86	122.93



Rys. 11.90: Przebieg zmienności energii absorpcji w fazach α i β w badanych wodorkach

Ponadto w przypadku każdego z dodatkowo badanych wodorków zachowana jest zależność $\Delta E_\alpha > \Delta E_\beta$. Oznacza to, że wodór jest silniej wiązany w fazie α niż w fazie β . Zjawisko to zostało obserwowane i opisane już wcześniej

w próbkach LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$. Stąd wytłumaczenie tej zależności w wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ może być zbliżone i wynika z faktu, że podczas absorpcji wodoru w fazie α konieczne jest utworzenie przez dyfundujący wodór nowych ścieżek dyfuzji oraz reorganizacja struktury np. wzrost objętości komórki elementarnej. Gęstość dyslokacji w strukturze, które powstały po absorpcji w fazie α jest wystarczająca, aby ułatwić migrację wodoru podczas obsadzania fazy β . Powoduje to, że absorpcja wodoru w miejscach fazy β wymaga mniejszego wkładu energii. Stąd zachodzi obserwowana zależność $\Delta E_\alpha > \Delta E_\beta$.



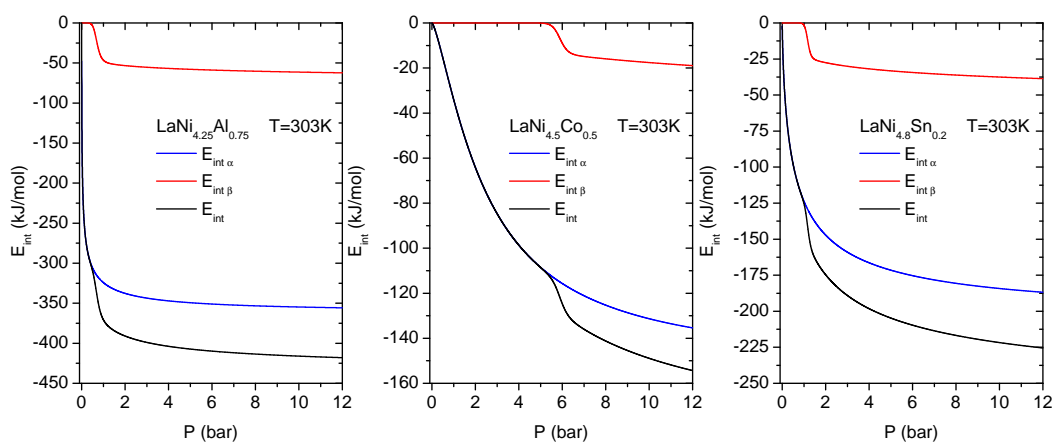
Rys. 11.91: Przebieg zmienności energii absorpcji w fazach α i β w badanych wodorkach w odniesieniu do energii absorpcji $\Delta E_{\alpha,\beta}$ w wodorku związku bazowego LaNi_5

Należy również zwrócić uwagę (**Rys. 11.91**), że wodorki dodatkowych związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ charakteryzują się największymi energiami absorpcji spośród wszystkich badanych związków, pomimo, że posiadają relatywnie nisko położone ciśnienia nasycenia. W przypadku $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ jest to wzrost energii absorpcji ΔE równy $\sim 8,4\%$ i $\sim 3,2\%$, odpowiednio w fazie α i β , względem wodorku bazowego LaNi_5 lub $\text{LaNi}_{4.75}\text{Pb}_{0.25}$. Dla wodorku $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ różnica ta jest mniejsza i wynosi $\sim 2,5\%$ oraz $\sim 2,0\%$ odpowiednio dla faz α i β . Inną charakterystykę energetyczną absorpcji wykazuje wodorek $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, gdzie obie energie ΔE_α i ΔE_β są niższe niż w LaNi_5 . Sugeruje to, że wodorek ten z całego szeregu próbek najłatwiej absorbuje wodór. Tym samym wkład energetyczny potrzebny do jego utworzenia jest mniejszy niż w LaNi_5 . Na dalszym etapie przeanalizowano zmienność potencjałów termodynamicznych tj. energii wewnętrznej, entalpii swobodnej oraz entropii konfiguracyjnej w wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Otrzymane na drodze obliczeń teoretycznych wyniki zostały następnie porównane z

wartościami wyznaczonymi dla wodorków LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ i opisanymi w poprzednich rozdziałach LaNi_5 .

11.3 Energia wewnętrzna E_{int}

Zmiana energii wewnętrznej układu związana z procesem absorpcji E_{int} , podobnie jak w rozdziale (10.2) została wyznaczona z równań (10.32, 10.33). Jak wykazano w poprzednich rozdziałach, absorpcja wodoru w wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ zachodzi na dwóch różnych typach miejsc absorpcyjnych, których energie potencjalne oddziaływań wnoszą wkład do całkowitej energii wewnętrznej układu. Wyniki obliczeń zostały przedstawione na **Rys. 11.92**.



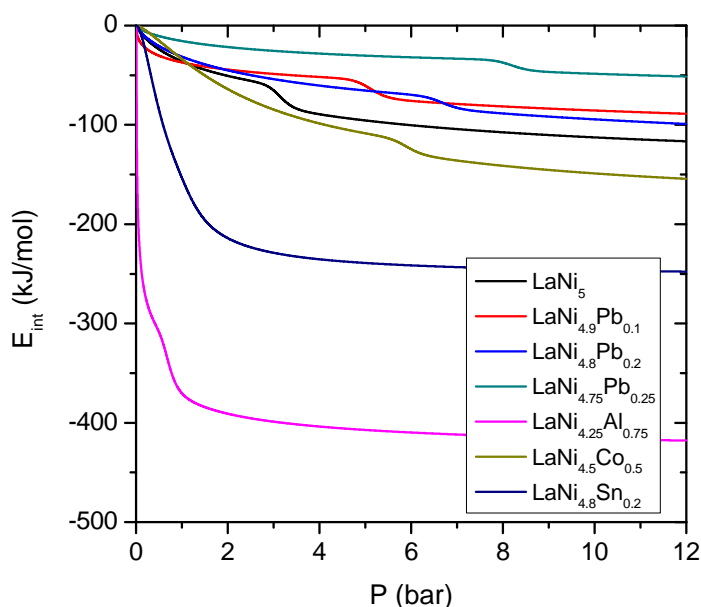
Rys. 11.92: Całkowita energia wewnętrzna E_{int} oraz wkłady od faz α , β w wodorkach badanych związków

Dla wszystkich próbek wodorków otrzymano ujemne wartości składowych energii wewnętrznej $E_{int\alpha}$, $E_{int\beta}$, co świadczy o egzotermicznym charakterze procesu i uwalnianiu energii do otoczenia podczas absorpcji wodoru w fazie α i β .

Zmiana energii wewnętrznej w całym zakresie ciśnień wodoru przyjmuje ujemne wartości z niewielkim punktem przegięcia położonym przy ciśnieniu odpowiadającym ciśnieniu absorpcji wodoru w fazie β . Wzrost ciśnienia powyżej ciśnienia nasycenia fazy niskowodorowej α odpowiednio dla $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ powoduje wyraźną zmianę wartości $E_{int\beta}$ (**Rys. 11.92**). We wszystkich wodorkach wkład do energii całkowitej E_{int} pochodzący od fazy α przyjmuje większe wartości bezwzględne niż w fazie β . Odzwierciedla to również przebieg energii absorpcji ΔE , która jest wyższa w fazie α niż w β . Stąd można wnioskować, że przy absorpcji wodoru w miejscach fazy α rozpraszana jest do otoczenia większa ilość energii. Zjawisko różnej energii wewnętrznej w fazach α i β występuje również w wodorkach LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ oraz wyjaśnione jest koniecznością utworzenia nowych ścieżek dyfuzji przez atomy wodoru migrujące w głąb struktury ziarna [74, 74]. Dyfundujące atomy wodoru

powodują punktową deformację struktury i powstanie silnych naprężeń strukturalnych, które mogą prowadzić do dekrepitacji ziaren. W efekcie dekrepitacji, w początkowym etapie absorpcji wodoru w fazie α uwalniana jest większa ilość energii niż w fazie β .

Należy również zwrócić uwagę na to, że badane wodorki wykazują różny przebieg krzywych całkowitej energii wewnętrznej E_{int} w funkcji ciśnienia. W związku $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, już nieznaczny wzrost ciśnienia wodoru w atmosferze próbki do około 100 mbar powoduje skokowy wzrost wartości bezwzględnej E_{int} . Wskutek tego następuje zaburzenie początkowego stanu równowagi układu wodór – metal i skokowa zmiana całkowitej energii wewnętrznej. Co innego zachodzi w wodorkach $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$, gdzie widoczny jest powolny wzrost bezwzględnej wartości energii wewnętrznej w zależności od rosnącego ciśnienia wodoru. Przebieg energii całkowitej w wodorkach tych związków jest zbliżony do przebiegu wyznaczonego dla LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ (**Rys. 11.93**).

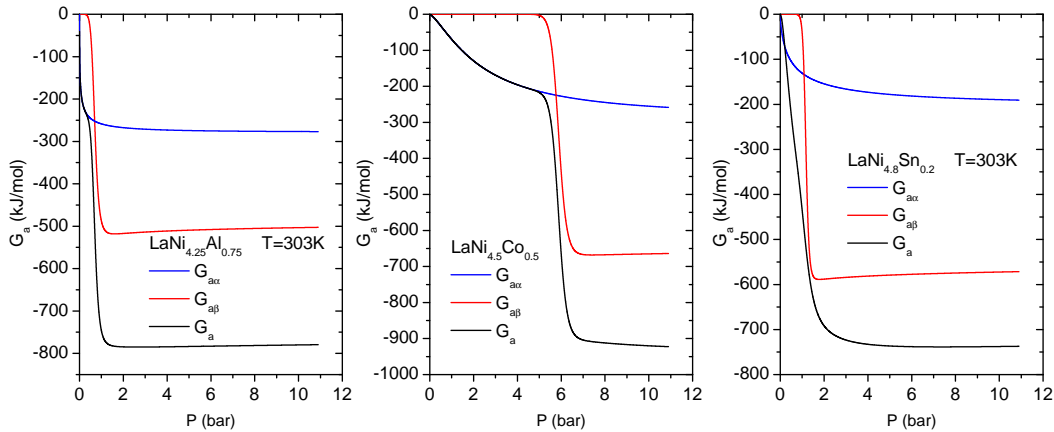


Rys. 11.93: Całkowita energia wewnętrzna E_{int} absorpcji wodorków w temperaturze $T = 303 \text{ K}$

Całkowita energia wydzielana w procesie absorpcji wodoru pokazuje, że wodorki związków $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ klasyfikują się na podobnym poziomie, a wodorek $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ jest najmniej efektywny termodynamicznie.

11.4 Entalpia swobodna

Przebieg krzywych entalpii swobodnej $G_a(P)$ z uwzględnieniem wkładu od poszczególnych faz α i β przedstawiony został na **Rys. 11.94**.



Rys. 11.94: Entalpia swobodna w testowanych wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$

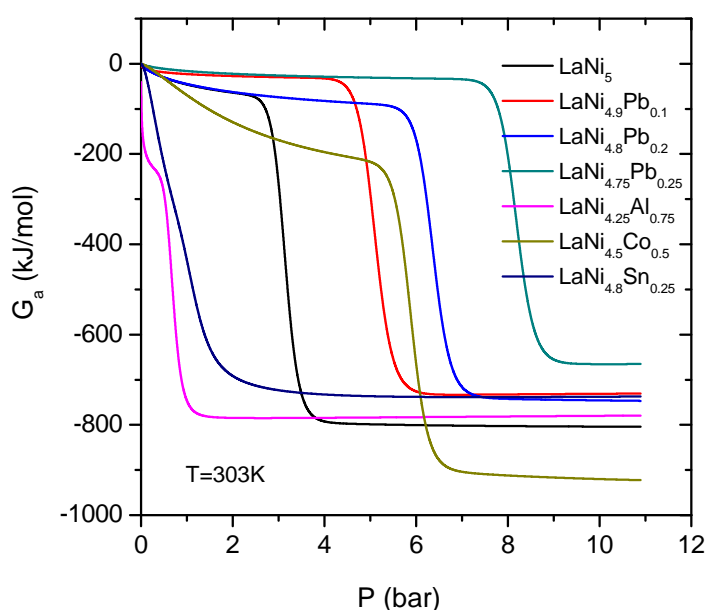
Wszystkie wodorki zachowują ujemną wartość zmiany entalpii swobodnej, w szerokim zakresie ciśnień i w temperaturze równej $T = 303\text{K}$. Sugeruje to, że reakcja absorpcji wodoru w tych związkach, podobnie jak w LaNi_5 i $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ jest zjawiskiem spontanicznym. Przy braku ciśnienia reakcja nie zachodzi, dopiero wzrost ciśnienia wodoru powyżej minimalnej wartości charakterystycznej dla danego związku powoduje zapoczątkowane reakcji. Stąd można wnioskować, że w wodorkach absorpcja jest zjawiskiem aktywowanym ciśnieniowo i występuje tylko w określonym przedziale ciśnień.

Tworzenie wodorków związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ przy niskich ciśnieniach ($P < 1$ bar) charakteryzuje się intensywnym wzrostem wartości bezwzględnej entalpii swobodnej, a następnie spowolnieniem jej wzrostu w zakresie średnich ciśnień (2 – 4) bar. Dalsze zwiększanie ciśnienia wodoru w powyżej ~ 4 bar nie ma wpływu na wartości G_a , a układ nie wykazuje poprawy spontaniczności reakcji. Co innego zachodzi dla wodorku $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, gdzie widoczny jest stopniowy wzrost bezwzględnej wartości entalpii w funkcji rosnącego ciśnienia wodoru.

Analiza entalpii swobodnej w poszczególnych fazach wskazuje na wspólną cechę występującą we wszystkich wodorkach. Entalpia swobodna fazy nisko-nasyconej wodorem α pojawia się w niższych ciśnieniach, co jest efektem obsadzania miejsc absorpcji w tej fazie. Powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha\text{sat}}$ fazy α , następuje wyhamowanie procesu absorpcji wodoru w tej fazie, a składnik entalpii swobodnej G_{α} pochodzący od tej fazy przyjmuje wartości stałe niezależne od dalszych zmian ciśnienia. Powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha\text{sat}}$ następuje obsadzanie miejsc absorpcji drugiego typu i formowane fazy β . Z procesem tym związany jest ponowny wzrost spontaniczności reakcji widoczny jako niezero-

wy wkład $G_{a\beta}$ do entalpii całkowitej, pochodzący od fazy wysokonasyczonej wodorem. Dodatkowo we wszystkich związkach wartości entalpii swobodnej $G_{a\beta}$ powyżej ciśnienia nasycenia $P_{\alpha sat}$ są niższe niż $G_{a\alpha}$.

To ujawnia kolejną wspólną cechę stanu mikroskopowego wszystkich badanych wodorków, wskazującą, że reakcja absorpcji wodoru zachodzi bardziej spontanicznie w fazie β niż α . Jest to wytłumaczalne jako efekt wyższych energii absorpcji w fazie α niż β [74,81]. Powoduje to, że obsadzenie wodorem bardziej energetycznych miejsc absorpcji jest bardziej wymagające energetycznie, a zatem pogarsza spontaniczność reakcji. Na **Rys. 11.95** zostały przedstawione w celach porównawczych obliczone wartości całkowitej entalpii swobodnej dla wszystkich testowanych wodorków.

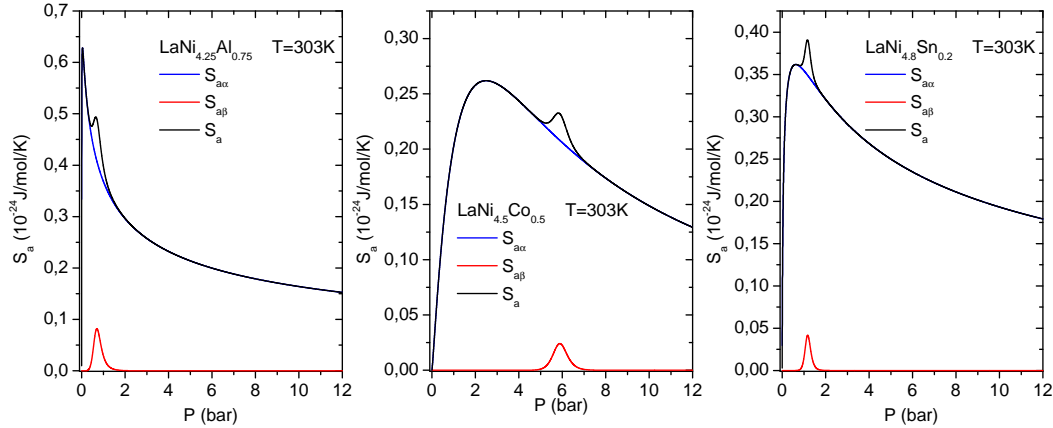


Rys. 11.95: Wykres entalpii swobodnej w wodorkach wszystkich badanych związków w temperaturze $T = 303$ K

Mając na uwadze fakt, że spontaniczność reakcji rośnie w kierunku niższych wartości G_a , można wnioskować, które związki międzymetaliczne w temperaturze $T = 303$ K absorbują wodór tworząc trwałe wodorki. Najniższe wartości G_a otrzymane zostały dla $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i kolejno dla związku bazowego LaNi_5 . Najwyższe wartości entalpii wyliczone zostały dla wodorku związku $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ o najwyższym stopniu domieszkowania ołowiem. Z kolei wodorki związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.25}$ wykazują zbliżone wartości entalpii swobodnej do $\text{LaNi}_{4.9}\text{Pb}_{0.1}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Pb}_{0.2}$.

11.5 Entropia konfiguracyjna

Ewolucja entropii układu w procesie absorpcji wodoru S_a w badanych związkach dostarcza informacji o jednorodności układu i stopniu jego nieuporządkowania [79]. Podobnie jak w rozdziale (10.4) entropia konfiguracyjna została wyznaczona dla pozostałych wodorków związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. Entropia konfiguracyjna badanego układu określa liczbę możliwych kombinacji obsadzenia atomów wodoru na miejscach absorpcyjnych [8, 74, 79].



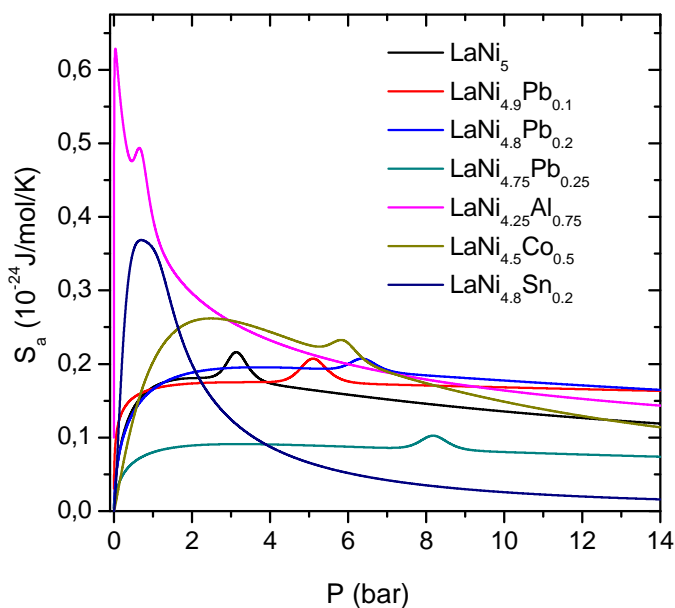
Rys. 11.96: Wykres entropii konfiguracyjnej w wodorkach związków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ w temperaturze $T = 303 \text{ K}$

Wzrost ciśnienia wodoru we wszystkich wodorkach powoduje zapoczątkowanie reakcji absorpcji i obsadzanie coraz większej liczby miejsc absorpcyjnych. Prowadzi to do zaburzenia początkowego stanu równowagi i zmiany stopnia uporządkowania układu. Objawia się to jako gwałtowny wzrost wartości entropii i spontaniczności reakcji w funkcji rosnącego ciśnienia. Zjawisko skokowej zmiany uporządkowania układu widoczne jest w wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. W przypadku $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ wzrost entropii zachodzi znacząco wolniej oraz w wyższych ciśnieniach.

We wszystkich wodorkach, przy ciśnieniu P_α nasycenia fazy α , atomy wodoru uzyskują energię wystarczającą do migracji pomiędzy miejscami absorpcyjnymi tej fazy i agregowania w najbardziej korzystnych energetycznie. Przejawia się to wzrostem stopnia nieuporządkowania konfiguracyjnego układu, widocznym na wykresie S_a w funkcji ciśnienia jako wyraźne maksimum, które położone jest w pobliżu ciśnienia P_α , charakterystycznego dla danego wodorku. W wodorkach $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ maksimum to posiada niewielką szerokość połówkową i położone jest dokładnie przy ciśnieniu P_α . W przypadku $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ maksimum entropii konfiguracyjnej jest znacznie bardziej rozmyte ciśnieniowo i asymetryczne. Przebieg entropii w funkcji ciśnienia w tym związku jest najbardziej zbliżony do tego co jest obserwowane w $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$.

Podobnie jak w pozostałych wodorkach, dalsze zwiększanie ciśnienia $P >$

P_α powoduje rosnącą koncentrację wodoru przy zmniejszającej się liczbie nieobsadzonych miejsc fazy α . Oznacza to redukcję możliwych kombinacji w obsadzeniu wodorem miejsc absorpcyjnych i w efekcie powoduje widoczny zanik stopnia nieuporządkowania konfiguracyjnego układu. Powoduje to dążenie S_a do zera powyżej ciśnienia nasycenia P_α . Wyczerpanie wszystkich możliwych miejsc absorpcyjnych fazy α prowadzi do absorpcji wodoru w miejscach drugiego typu. Tak rozpoczyna się formowanie nowej fazy β . Widoczne na **Rys. 11.97** drugie maksimum $S_{a\beta}$ występuje przy ciśnieniu P_β i odpowiada połowicznemu nasyceniu miejsc absorpcyjnych dla wodoru w fazie β . W wodorkach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ i $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ maksimum to jest bardziej intensywne niż w $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, sugerując, że agregacja wodoru w miejscach absorpcji fazy β prowadzi do większego stopnia nieuporządkowania układu. Powyżej ciśnienia nasycenia P_β atomy wodoru uzyskują mniejsze prawdopodobieństwo wyboru wolnych miejsc absorpcyjnych, stąd entropia $S_{a\beta}$ fazy β maleje. Po osiągnięciu nasycenia dla obu faz α i β , stopień nieuporządkowania konfiguracyjnego we wszystkich wodorkach zmierza dla obu faz do zera.



Rys. 11.97: Wykres entropii konfiguracyjnej wodorków wszystkich badanych związków w temperaturze $T = 303 \text{ K}$

Na **Rys. 11.97** widać, że największa absorpcyjna entropia konfiguracyjna występuje dla wodorku związku $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ i kolejno dla $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ i $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$. Wartości otrzymane dla tych wodorków są wyższe niż w $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$.

12 Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy wykazano, że jest możliwość otrzymania jednofazowego roztworu podstawieniowego związku typu $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ o różnej koncentracji domieszki ołowiu. Związki domieszkowane w zakresie $x_{\text{Pb}} \leq 0.25$ zachowują strukturę krystaliczną związku bazowego LaNi_5 . W zakresie domieszkowania $x_{\text{Pb}} < 0.1$ występuje preferowane podstawienie atomów Ni w pozycji Wyckoffa 2c. Wzrost koncentracji domieszki powoduje dalszą substytucję atomów Ni w pozycji 3g. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono również, że częściowa substytucja atomami Pb powoduje rozpychanie sieci krystalicznej i wzrost objętości komórki elementarnej, jednak to nie prowadzi do spodziewanego wzrostu ilości zaabsorbowanego wodoru w badanych fazach. Jak wyjaśniono w pracy, może być to związane z substytucją atomów Ni większymi atomami Pb i związaną z tym redukcją przestrzeni międzywęzłowych. Przestrzenie międzywęzłowe stanowią naturalne miejsca składowania wodoru w strukturze krystalicznej tych związków.

Następnie w dalszej części pracy przebadane zostały zdolności absorpcyjne wodoru przez wodorki otrzymanych związków. W badaniach zaobserwowany został istotny wpływ koncentracji domieszki ołowiu na właściwości absorpcyjne i desorpcyjne badanych wodorków, które następnie zostały odniesione do znanego związku LaNi_5 . W porównaniu do LaNi_5 zauważono pogorszenie ogólnych właściwości absorpcyjnych i desorpcyjnych wodoru w fazach $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$.

Pomiary kinetyczne wykonane zostały na specjalnie zaprojektowanej i zbudowanej między innymi do tego celu aparaturze manometrycznej. Krzywe izotermiczne pcT otrzymane zostały na komercyjnym analizatorze sorpcji IMI.

Zauważono, że rosnąca koncentracja domieszki x_{Pb} w znaczącym stopniu pogarsza maksymalną pojemność absorpcyjną c_{max} wodoru w tych związkach oraz znacząco wpływa na czasy absorpcji t_{90} i desorpcji t_{10} wodoru. Wykazano, że zdolności absorpcyjne wodoru w tym związku są silnie połączone z jego strukturą krystaliczną oraz wielkością przestrzeni międzywęzłowych typu tetraedrycznego. Analiza kinetyki reakcji absorpcji wodoru pozwoliła na zidentyfikowanie dominującego w tym procesie mechanizmu odpowiedzialnego za tworzenie się fazy wodorkowej β . Jak wykazano w rozdziale (9.5), najlepsze dopasowanie krzywych kinetycznych otrzymano modelem F1, pierwszego rzędu $n=1$, uwzględniającym zarodkowanie i następujący po nim wzrost fazy wodorkowej.

W części teoretycznej pracy eksperymentalne dane pcT posłużyły do wyznaczenia niektórych parametrów termodynamicznych takich jak E_{int} , G_a , S_a dla badanych układów $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$. W wyznaczeniu funkcji termodynamicznych posłużono się modelami znanymi z fizyki statystycznej [74, 79, 81]. Wykazano, że zjawisko absorpcji wodoru w związkach domieszkowanych ołowiem $\text{LaNi}_{5-x}\text{Pb}_x$ jest samorzutne. Świadczą o tym ujemne wartości zmiany entalpii swobodnej w całym zakresie ciśnień. Dodatkowo zauważono, że reakcja absorp-

cji wodoru w tych związkach jest aktywowana ciśnieniowo. Zwiększanie ciśnienia powyżej wartości granicznej nie powoduje poprawy spontaniczności reakcji. Otrzymane wyniki, zostały następnie porównane z wynikami otrzymanymi dla innych wodorków $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$.

A Masowe zbiorniki wodoru

A.1 Opis konstrukcji urządzenia

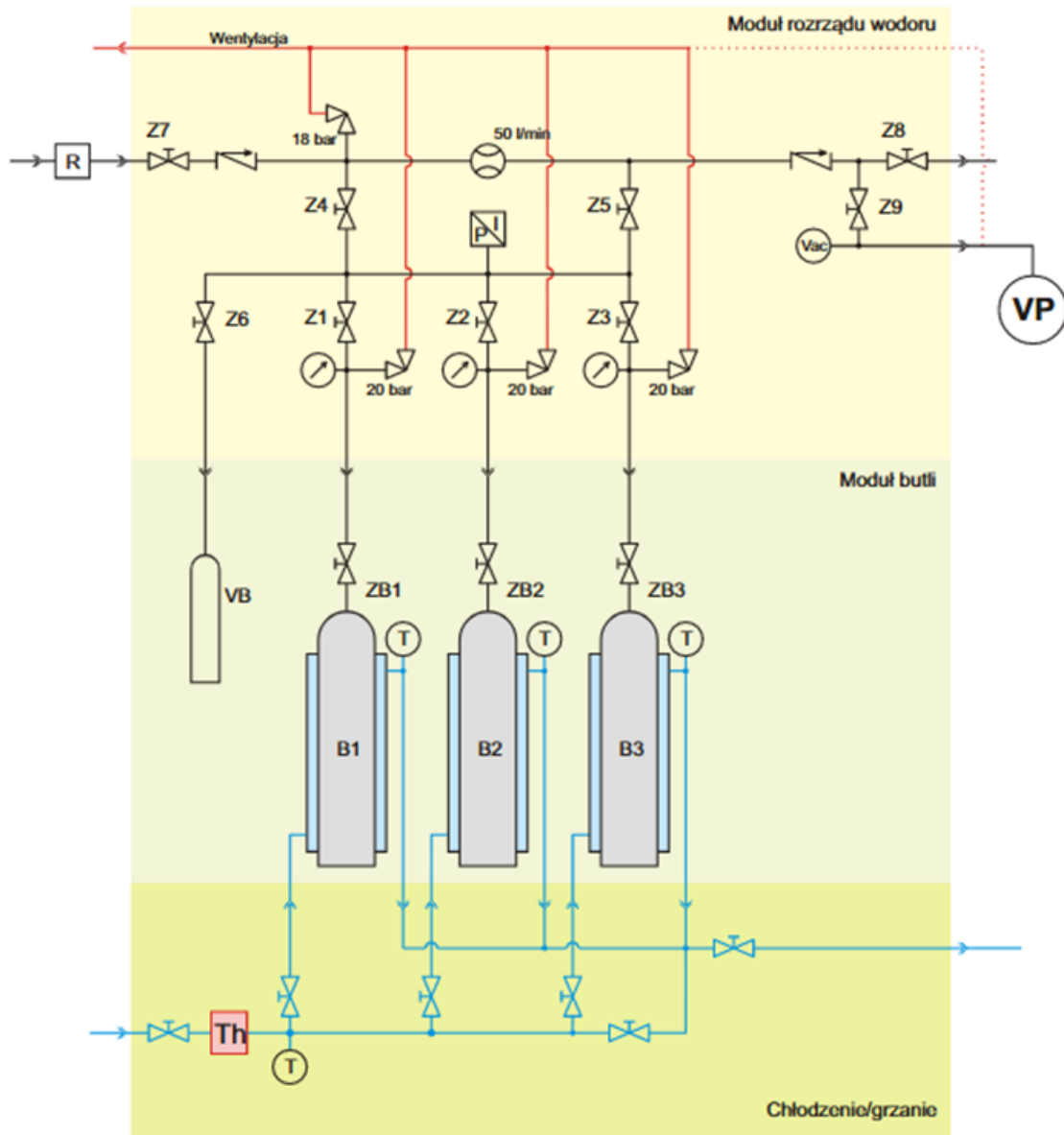
W ramach uczestnictwa w programie BIOSTRATEG zaprojektowane zostały pod kierownictwem doktora. Z. Sułka masowe zbiorniki do magazynowania wodoru. W konstrukcji założono, że urządzenie w podstawowej funkcji magazynowania powinno zgromadzić 5000 l H₂, a ponadto stanowić regulowaną magistralę w instalacji przemysłowej do przesyłu wodoru od układu doczyszczania do jego końcowego odbiornika czyli ogniw paliwowych (**Rys. A.98**). Magistrala główna T1 układu wykonana jest z bezszwowych rur z wysokogatunkowej stali nierdzewnej typu SS316L, o wymiarach Ø10x1.25 mm. Wszystkie połączenia poszczególnych elementów zrealizowane są na złączach dwupierścieniowych typu Swagelok Tube Fitting [58]. Do magistrali głównej dołączony jest równolegle przez zawór EV0 podukład M1 odpowiedzialny za magazynowanie wodoru i jego desorpcję do ogniw paliwowych (**Rys. A.98**). Podukład M1 (**Rys. A.99**) przeznaczony do gromadzenia wodoru został oparty na trzech zbiornikach firmy MAHYTEC typu MHT-MAGNUM, z wkładem absorpcyjnym na bazie stopu międzymetalicznego FeTi. Wymiary zewnętrzne zbiorników wynoszą Ø14.4 x 63.1 cm przy wadze netto około 23 kg. Zdolność sorpcyjna każdego ze zbiorników wynosi nominalnie 2000±100 nl H₂, w temperaturze pokojowej oraz przy ciśnieniu absorpcji/desorpcji wodoru poniżej 10 barg. Największe dopuszczalne ciśnienie wejściowe wodoru wykorzystywane podczas napełniania zbiornika nie powinno przekraczać -1 do 15 barg. Minimalna i maksymalna temperatura procesu musi być utrzymywana w przedziale między 10°C, a 85°C. Przy zachowaniu wyżej wymienionych warunków czas potrzebny do pełnego naładowania/rozładowania zbiorników w temperaturze pokojowej wynosi około 2h ± 30 min. Stałość parametrów temperaturowych procesu zapewnia wbudowany wewnątrz zbiorników wymiennik ciepła chłodzony cieczą np. wodą. Płaszcz zewnętrzny zbiorników wykonany jest ze stopu aluminium AA6063. Zawory doprowadzające gaz do (Z1 – Z3) zbiorników są zgodne z normą ISO 10297 i wyposażone w przyłącza dwupierścieniowe typu Swagelok Tube Fitting. Zabezpieczenie temperaturowo – ciśnieniowe procesu realizowane jest przez moduły TPRD, zainstalowane w głównych zaworach butlowych (ZB1 – ZB3) zbiorników. Moduły TPRD złożone są ze szklanych ampulek, które ulegają zniszczeniu po osiągnięciu temperatury reakcji – typowo 110°C, uwalniając wodór przez odpowietrzniki zaworów bezpieczeństwa w krótkim czasie. Maksymalne ciśnienie statyczne zbiorników wynosi 100 barg.

A.2 Układ elektroniczny i oprogramowanie

Urządzenie zostało wyposażone przez autora w elektroniczne układy regulacji, odczytu oraz kondycjonowania sygnałów, które następnie podlegają próbkowaniu z częstotliwością 1 Próbk./sek i akwizycji na komputerze PC.

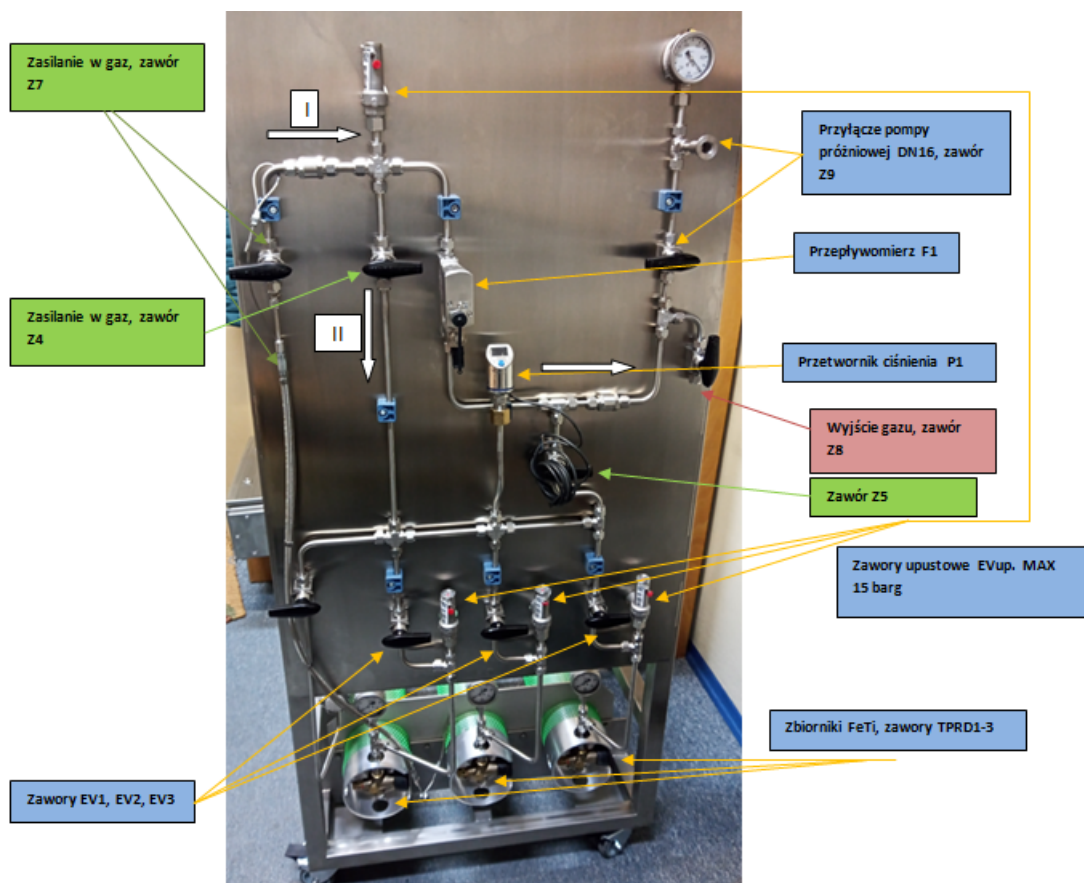


Rys. A.98: Zbiornik masowy – schemat ideowy

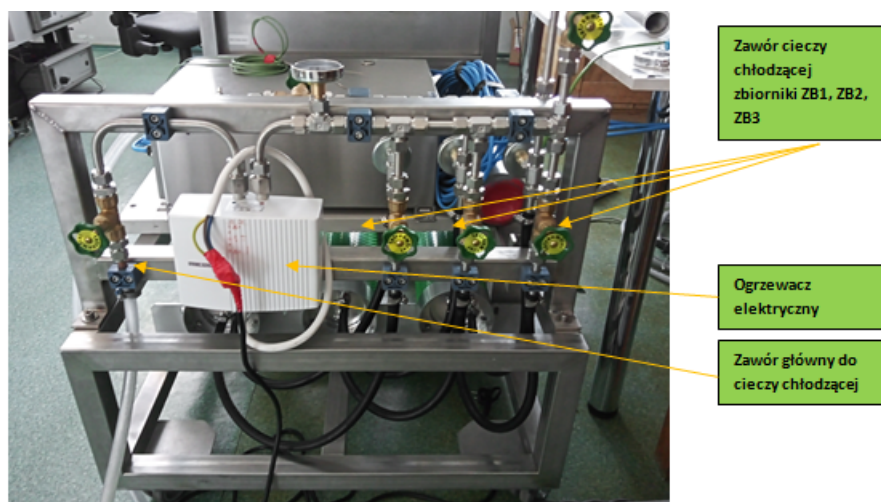


Rys. A.99: Zbiornik masowy – schemat szczegółowy budowy

Mierzony i regulowany jest w sposób ciągły przepływ gazu w zakresie 0 – 50 l/min przez regulator F1. Pomiar ciśnienia w magistrali głównej T1 oraz dodatkowej magistrali M1 realizowany jest przez przetwornik ciśnienia P1, w zakresie



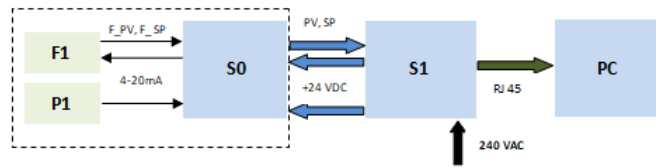
Rys. A.100: Zbiornik masowy – elewacja frontowa



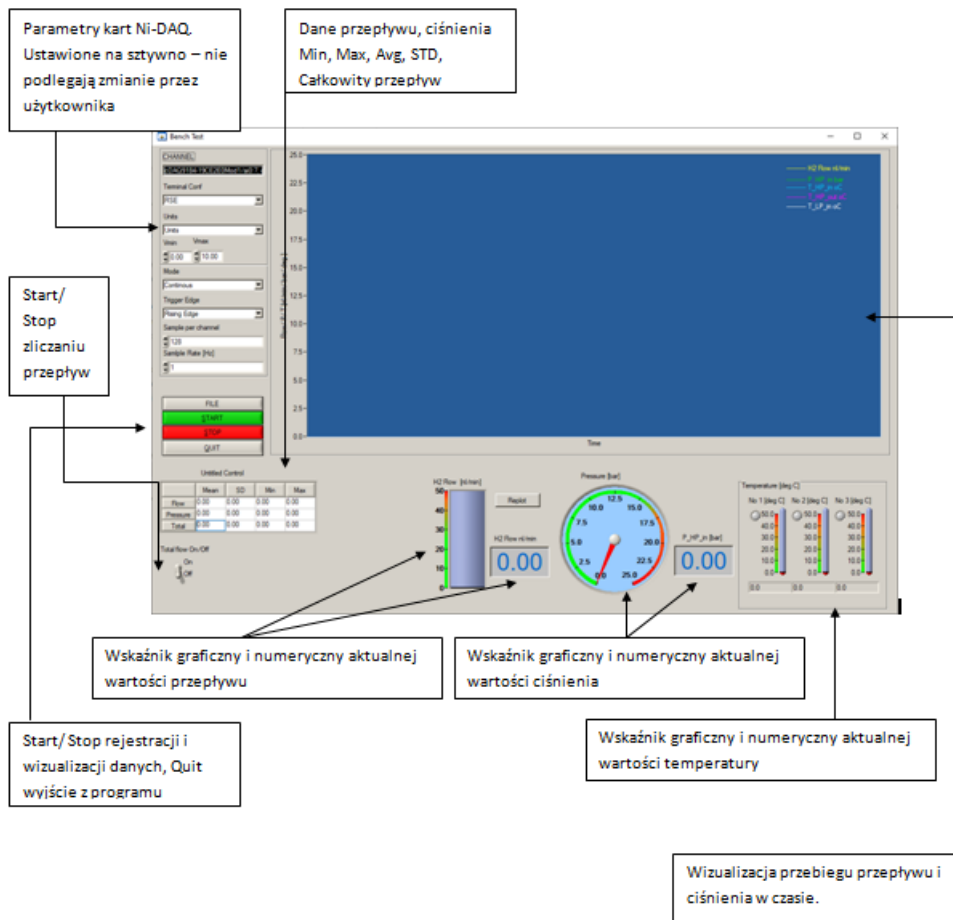
Rys. A.101: Zbiornik masowy – elementy stabilizacji temperatury zbiorników

od -1 barg do 25 barg. Aktualne wartości ciśnienia i przepływu przekazywane są do skrzynki S1 za pomocą zestandaryzowanego i potrójnie separowanego galwanicznie (wejście/ wyjście/ zasilanie) sygnału prądowego 4 – 20 mA. Po filtracji i kondycjonowaniu sygnały te są przesyłane do karty pomiarowej NI DAQ typu 9201, połączonej z komputerem PC. Za wizualizację i zapis pa-

rametrów procesu odpowiada specjalnie napisane i zwalidowane przez autora dedykowane oprogramowanie.



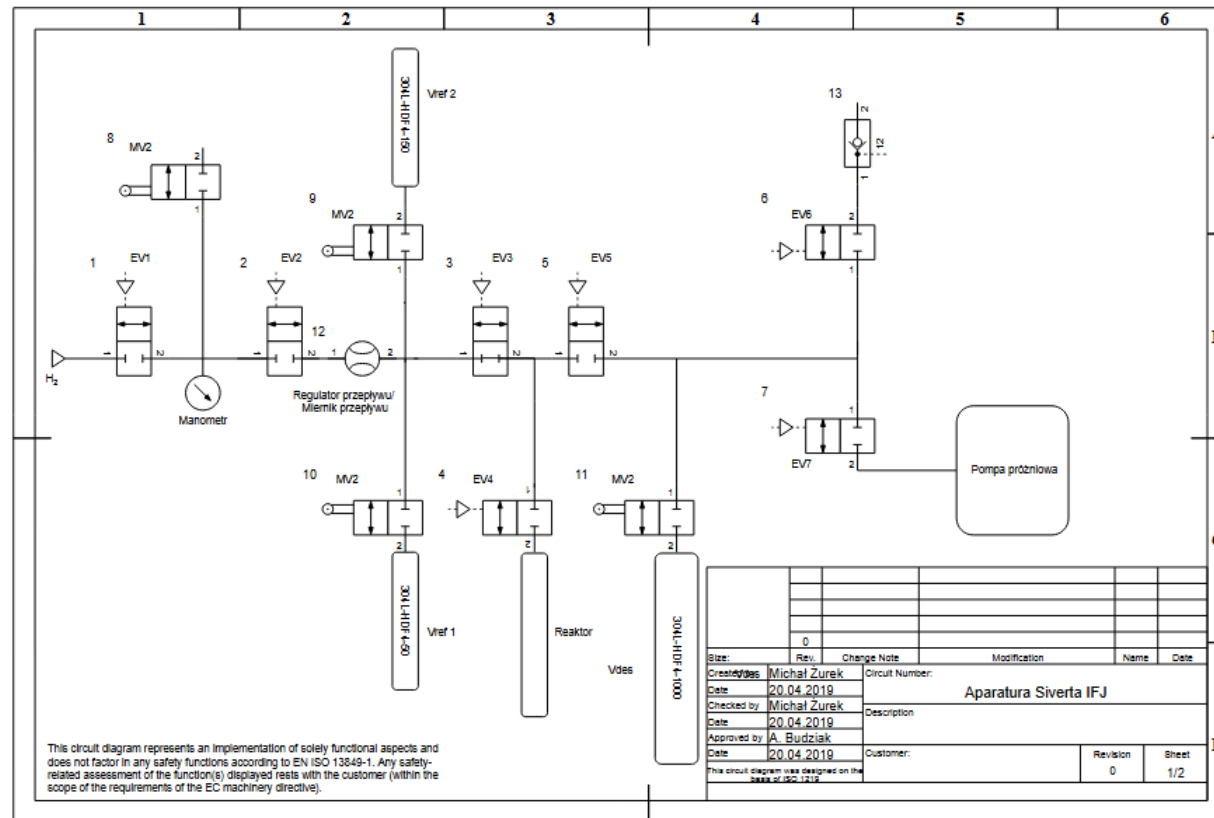
Rys. A.102: Zbiornik masy – schemat elektryczny



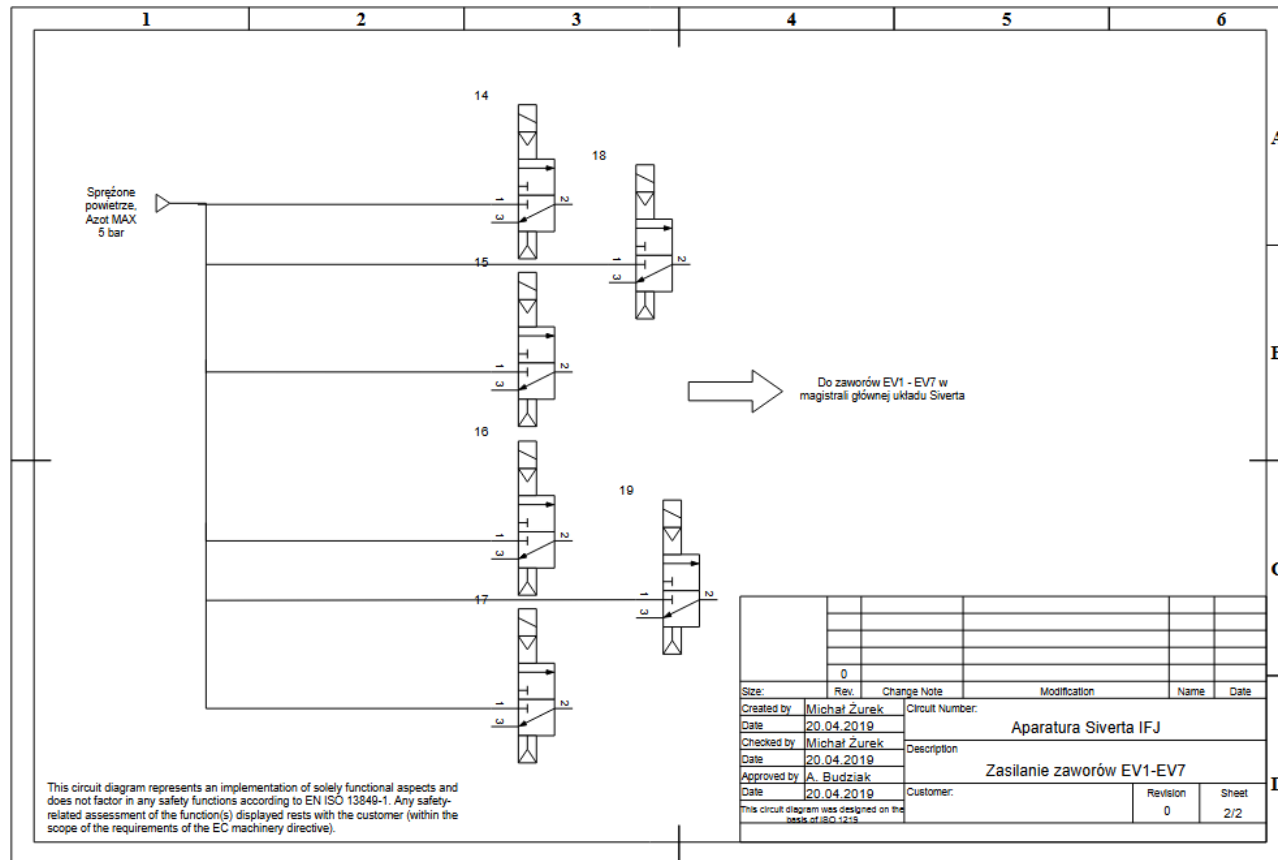
Rys. A.103: Zbiornik masy – widok okna głównego oprogramowania do wizualizacji i kontroli procesu wodorowania

B Schemat aparatury Sieverta

136

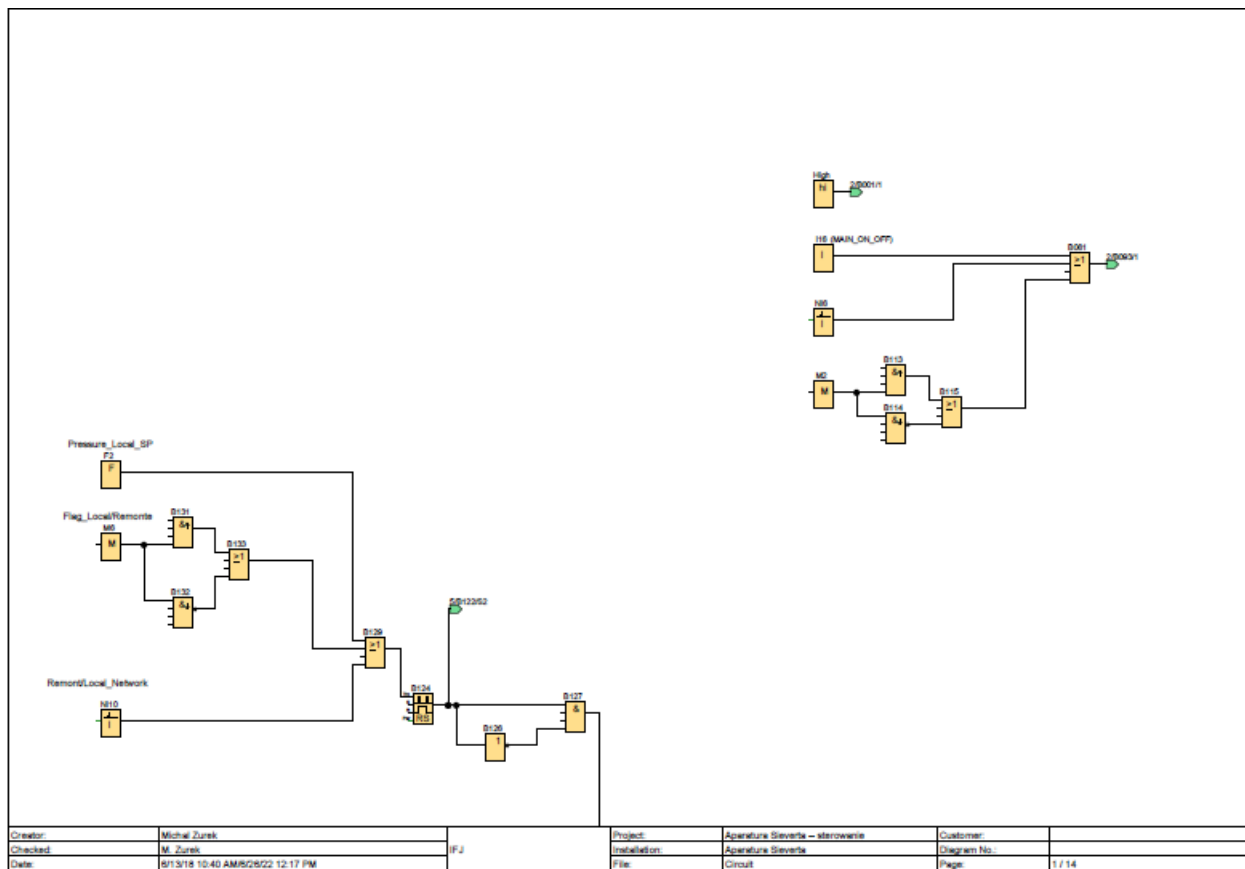


Rys. B.104: Schemat pneumatyczny aparatury Sieverta

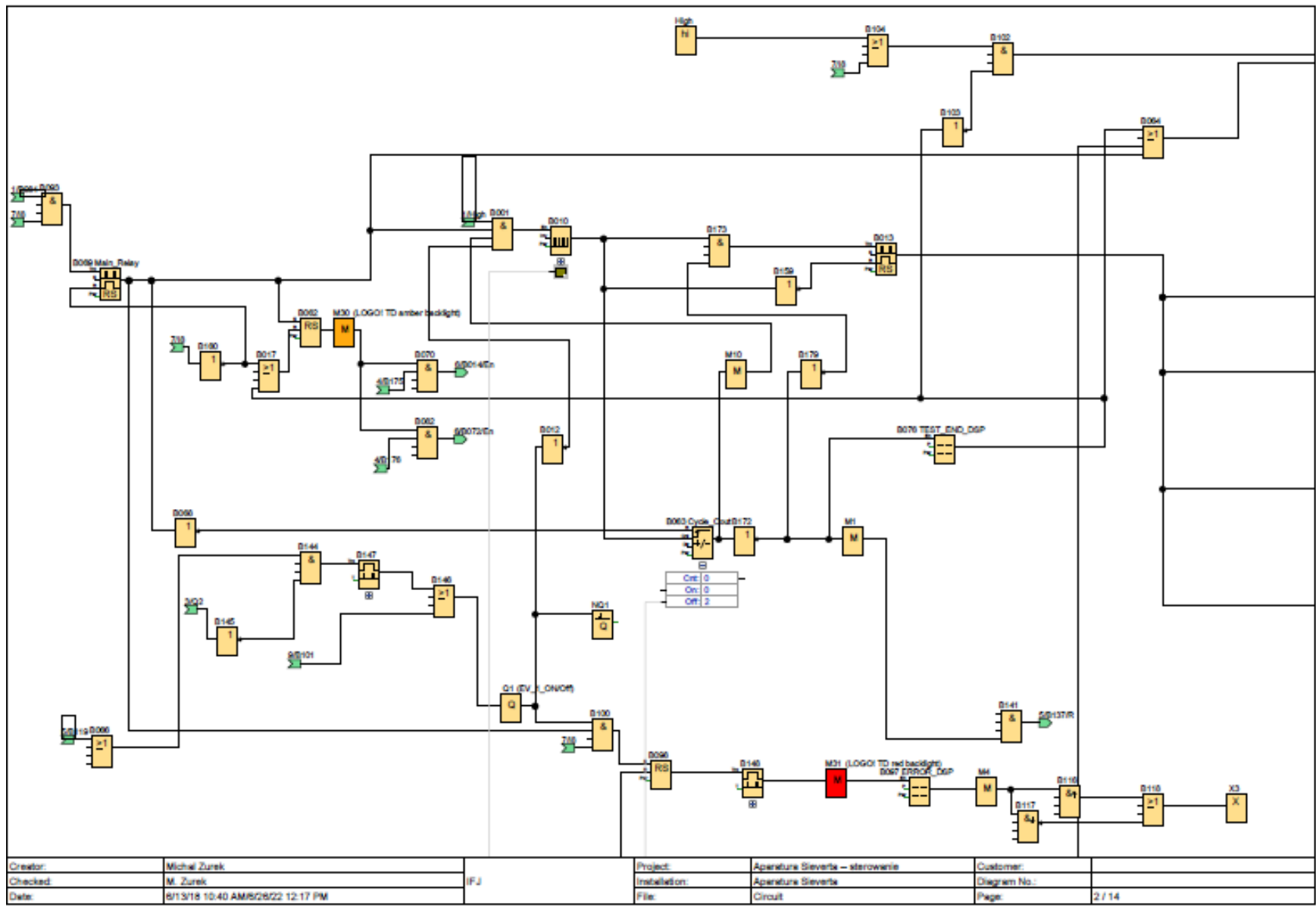


Rys. B.105: Schemat zasilania zaworów pneumatycznych

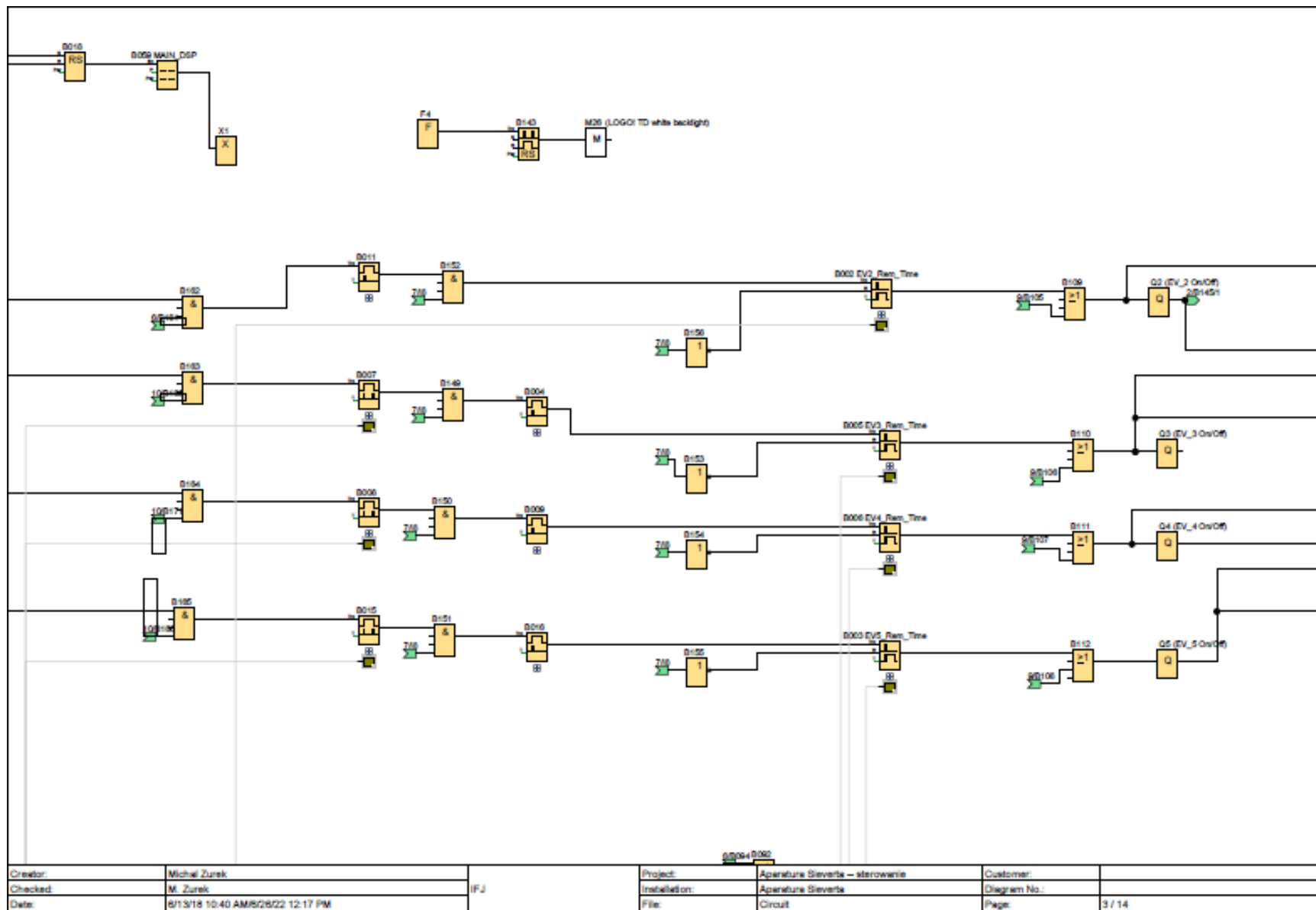
C Oprogramowanie aparatury Sieverta



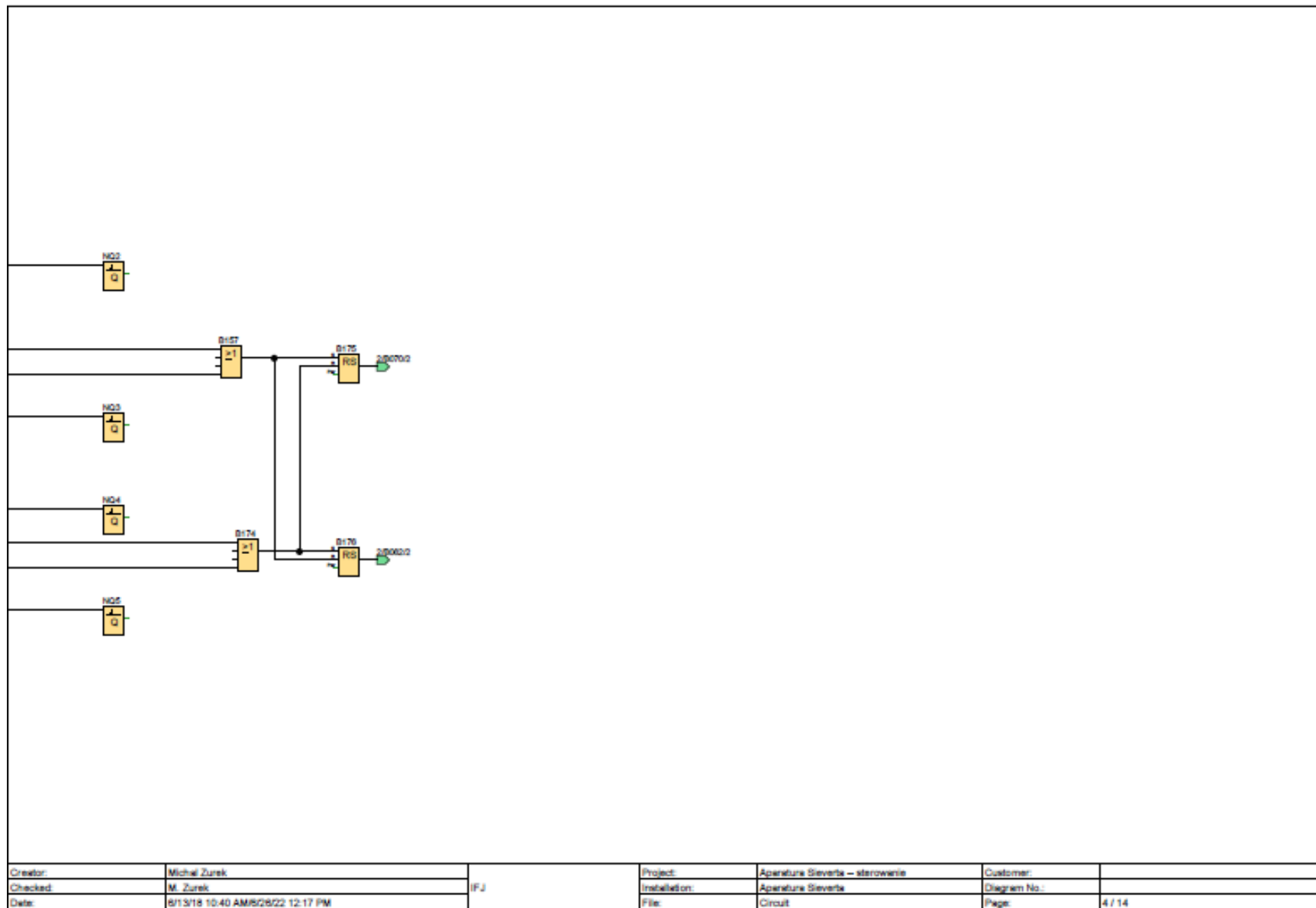
Rys. C.106: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 1/9



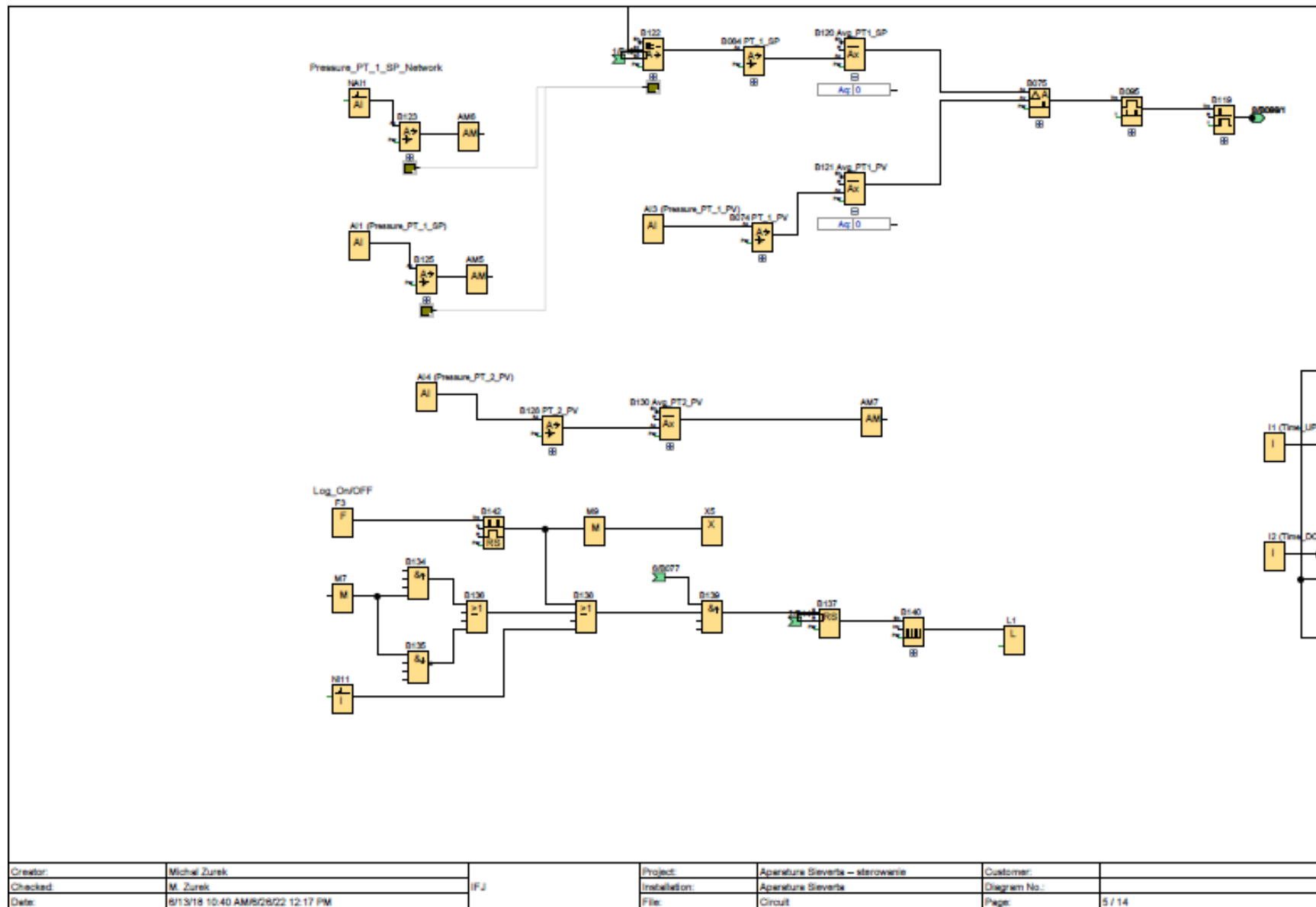
Rys. C.107: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 2/9



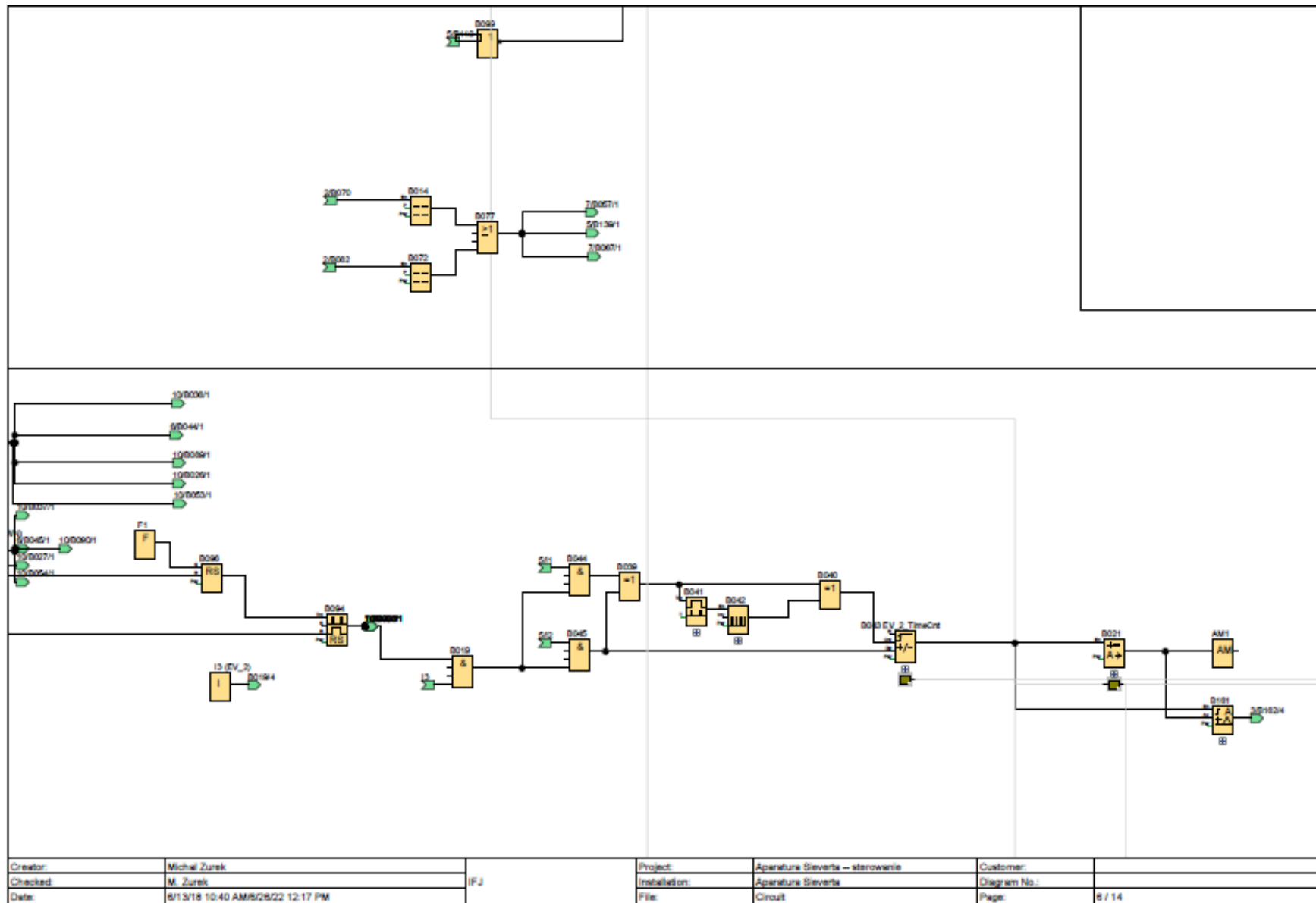
Rys. C.108: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 3/9



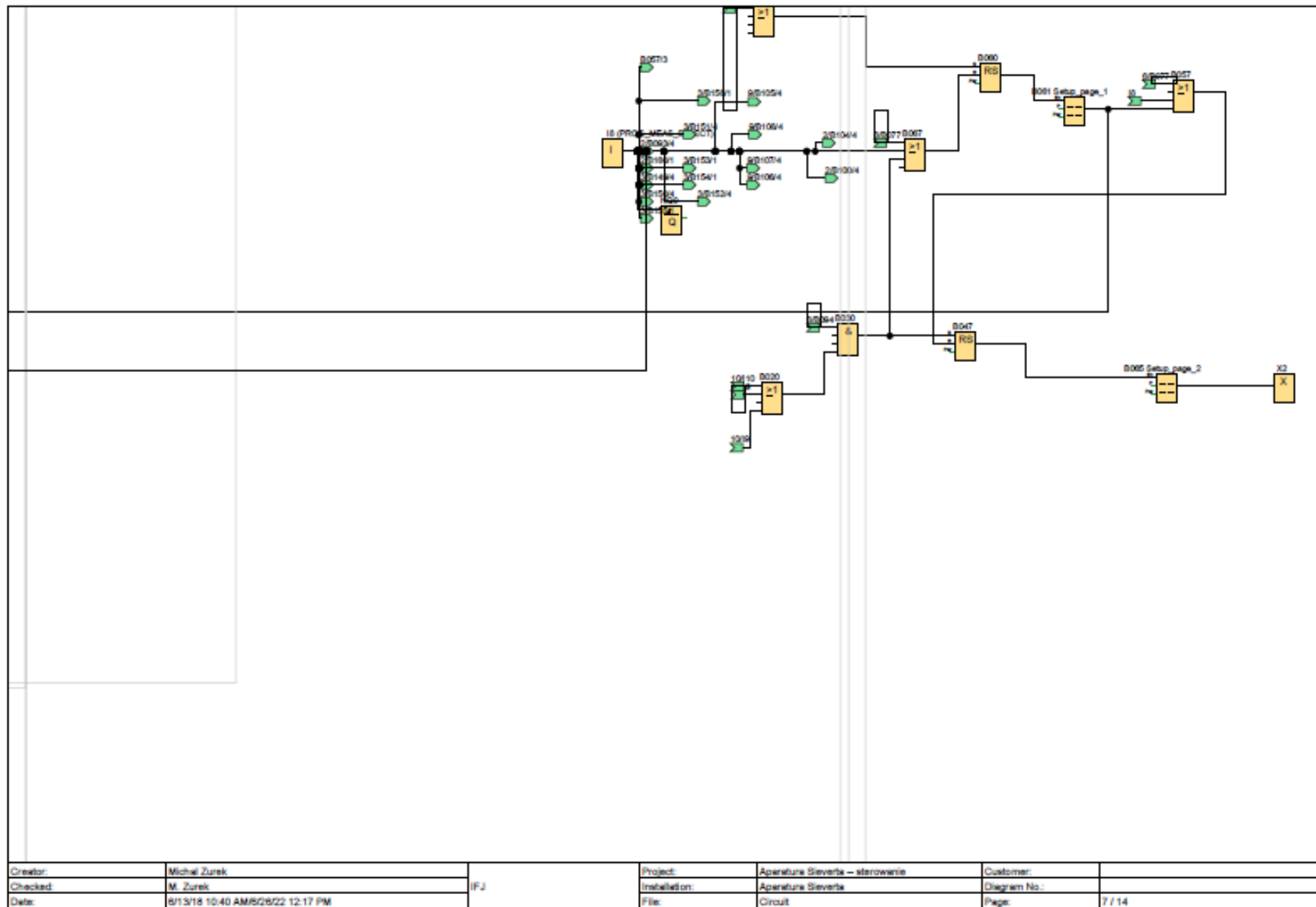
Rys. C.109: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 4/9



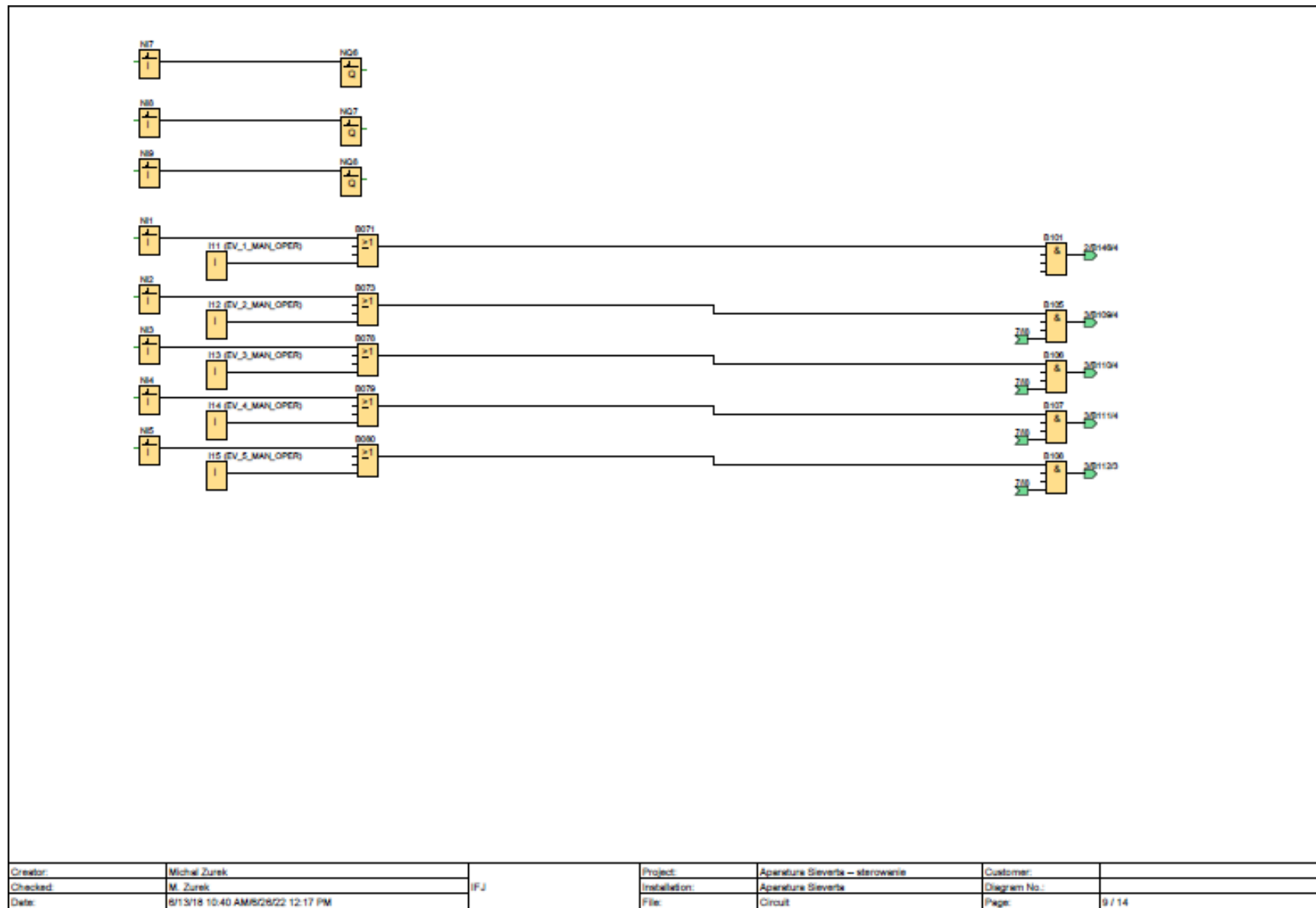
Rys. C.110: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 5/9



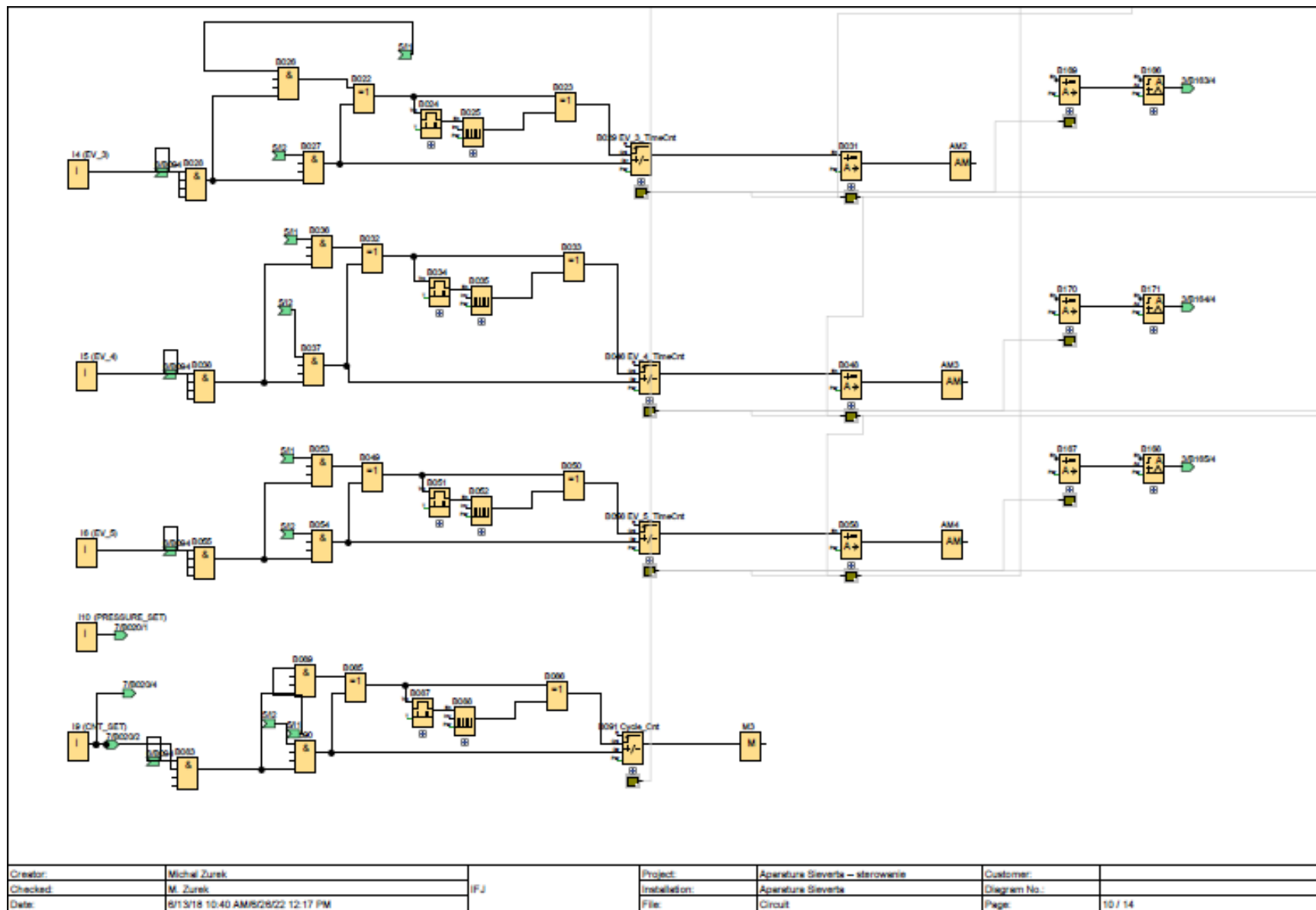
Rys. C.111: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 6/9



Rys. C.112: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 7/9



Rys. C.113: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 8/9



Rys. C.114: Schemat programu sterownika aparatury Sieverta B – 9/9

Bibliografia

- [1] Figiel H.; Paja A. Hydrogen in the laves phase type intermetallic compounds of rare earths with manganese. *Przemysł Chemiczny*, 84/11:863–867, 2005.
- [2] CHENG Hong-hui CAO Da-li. Effects of al partial substitution for Ni on properties of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 17:967–971, 2007.
- [3] Jocelyn Prigent. Investigation of structural and hydrogen absorption properties in the system $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$, ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ag}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Au}$).
- [4] J. C. Slater. Atomic radii in crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 41(10):3199–3204, 1964.
- [5] Z. Łodziana, A. Dębski, G. Cios, and A. Budziak. Ternary $\text{LaNi}_{4.75}\text{M}_{0.25}$ hydrogen storage alloys: Surface segregation, hydrogen sorption and thermodynamic stability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(3):1760–1773, 2019.
- [6] C.E. Lundin, F.E. Lynch, and C.B. Magee. A correlation between the interstitial hole sizes in intermetallic compounds and the thermodynamic properties of the hydrides formed from those compounds. *Journal of the Less Common Metals*, 56(1):19–37, 1977.
- [7] Kuo-Chih Chou and Lijun Jiang. A study on the hydriding-dehydriding kinetics of $\text{Mg}_{1.9}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}$. *Journal of Materials Science - J MATER SCI*, 39:61–65, 01 2004.
- [8] Nesrine Mechi, Lotfi Sellaoui, Ismahen Ben Khemis, Houcine Dhaou, Salah Knani, Abdelmajid Jemni, and Abdelmottaleb Ben Lamine. A microscopic study of absorption and desorption of hydrogen in $\text{LaNi}_{4.85}\text{Al}_{0.15}$ using the grand canonical ensemble of statistical physics. *Fluid Phase Equilibria*, 425:215–229, 2016.
- [9] Bohdan Stalinski; Janusz Terpiłowski. *Wodor i wodorki*. Wydawnictwo WNT, Warszawa, 1986.
- [10] Lys A.; Fadonougbo J. Enhancing the hydrogen storage properties of A_xB_y intermetallic compounds by partial substitution: A short review. *Hydrogen*, 1:38–63, 2020.
- [11] Michel L. Trudeau. Advanced materials for energy storage. *MRS Bulletin*, 24(23):1938–1425, 1999.

- [12] N.A.A. Rusman and M. Dahari. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(28):12108–12126, 2016.
- [13] Gustav E. R. Schulze. *Metallphysik*. Springer Vienna, Vienna, 1974.
- [14] Anders Andreasen. Predicting formation enthalpies of metal hydrides, 12 2004.
- [15] Jean-Marc Joubert, Valérie Paul-Boncour, Fermín Cuevas, Junxian Zhang, and Michel Latroche. The LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 862:158163, 2021.
- [16] A. Budziak, M. Żurek, J. Żukrowski, M. Bałanda, A. Pacyna, and M. Czaplą. Influence of hydrogen on structural and magnetic properties of the hexagonal laves phase HoMn₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(5):735–741, 2012.
- [17] P. Dantzer. Metall. mater. trans. a - phys. metall. *Metall. Mater. Trans. A - Phys. Metall.*, 34:29–38, 01 2001.
- [18] Michel N. Etude des proprietes thermodynamiques, microstructurales et electroniques du systemes zrni-h.
- [19] Michał Żurek. Przemiany strukturalne i magnetyczne w wodorkach HoMn₂.
- [20] Knosp. Performance of an AB₂ alloy in sealed ni–mh batteries for electric vehicles: quantification of corrosion rate and consequences on the battery performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295:770–774, 1999.
- [21] Werner Haucke. Kristallstruktur von CaZn₅ und CaCu₅. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 244(1):17–22, 1940.
- [22] Crivello. Relationship between compressibility and hydrogen absorption in some haucke compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406:565–569, 2005. Proceedings of the 9th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH2004).
- [23] Filippo Agresti, Ashish Khandelwal, Amedeo Maddalena, and G. Principi. Recent achievements on materials for hydrogen storage. *International Journal of Nuclear Hydrogen Production and Applications*, 2:122–136, 01 2009.
- [24] J. Deportes. Long-period superlattice due to ordering of pairs os substitution atoms in rm5 haucke phases. *Journal of the Less Common Metals*, 40:299–304, 1975.

- [25] The Materials Project. Materials data on LaNi_5 by materials project.
- [26] A Percheron-Guégan, C Lartigue, J.C Achard, P Germi, and F Tasset. Neutron and x-ray diffraction profile analyses and structure of LaNi_5 , $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ and $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ intermetallics and their hydrides (deuterides). *Journal of the Less Common Metals*, 74(1):1–12, 1980.
- [27] Stanislava Todorova, Borislav Abrashev, Vesselina Rangelova, Lyuben Mihaylov, Evelina Vassileva, Konstantin Petrov, and Tony Spassov. Hydrogen gas phase and electrochemical hydriding of $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ ($m = \text{sn, co, al}$) alloys. *Materials*, 14:14, 12 2020.
- [28] Stability of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ alloys cycled in hydrogen — part 1 evolution in gaseous hydrogen storage performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(29):15159–15172, 2019.
- [29] A. C. Switendick. Band structure calculations for metal hydrogen systems*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 117(117):89–112, 1979.
- [30] D.G. Westlake. Site occupancies and stoichiometries in hydrides of intermetallic compounds: Geometric considerations. *Journal of the Less Common Metals*, 90(2):251–273, 1983.
- [31] C Lartigue, A Percheron-Guegan, J.C Achard, and J.L Soubeyrou. Hydrogen (deuterium) ordering in the LaNi_5D_x , $x \leq 5$ phases: A neutron diffraction study. *Journal of the Less Common Metals*, 113(1):127–148, 1985.
- [32] Yumiko Nakamura, Toru Ishigaki, Takashi Kamiyama, and Etsuo Akiba. Crystal structure and hydrogen occupation of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}\text{D}_x$ ($5.0 \leq x \leq 6.1$) on the desorption isotherm studied by in situ neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 384(1):195–202, 2004.
- [33] Yumiko Nakamura, Robert C. Bowman, and Etsuo Akiba. Variation of hydrogen occupation in $\text{LaNi}_{4.78}\text{Sn}_{0.22}\text{D}_x$ along the p–c isotherms studied by in situ neutron powder diffraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 431(1):148–154, 2007.
- [34] Vladimir Blagojevic, Dejan Minic, Jasmina Grbovic Novakovic, and Dragica Minic. *Hydrogen Economy: Modern Concepts, Challenges and Perspectives*, page 26. 10 2012.
- [35] Vladimir Blagojevic, Dejan Minic, Jasmina Grbovic Novakovic, and Dragica Minic. Hydrogen economy: Modern concepts, challenges and perspectives. 2012.
- [36] J. E. Lennard-Jones. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces. *Trans. Faraday Soc.*, 28:333–359, 1932.

- [37] Andreas Züttel. Materials for hydrogen storage. *Materials Today - MATTER TODAY*, 6:24–33, 09 2003.
- [38] K.J. Gross. Best practices for characterizing hydrogen storage properties of materials. pages 1–579, 06 2022.
- [39] Dragica Minic. Modern concepts of conversion and storage of energy by dispersed materials absorption. *Science of Sintering*, 24(3):247–259, 2002.
- [40] F. Laurencelle, Zahir Dehouche, and Jacques Goyette. Hydrogen sorption cycling performance of $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*, 424:266–271, 11 2006.
- [41] Ted B. Flanagan, B.S. Bowerman, and G.E. Biehl. Hysteresis in metal/hydrogen systems. *Scripta Metallurgica*, 14(4):443–447, 1980.
- [42] Ted B. Flanagan and James F. Lynch. Thermodynamics of a gas in equilibrium with two nonstoichiometric condensed phases. application to metal/hydrogen systems. *The Journal of Physical Chemistry*, 79(5):444–448, 1975.
- [43] Bowerman B.S. Flanagan Ted B. and Biehl G.E. Hysteresis in metal/hydrogen systems. *Scripta METALLURGICA*, 14(4):443–447, 1980.
- [44] K.J. Gross. Intermetallic materials for hydrogen storage.
- [45] G.D. Sandrock and P.D. Goodell. Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations. *Journal of the Less Common Metals*, 104(1):159–173, 1984.
- [46] Andreas Züttel, Felix Meli, and Louis Schlapbach. Influence of electrode thickness on charge-discharge behaviour of AB_5 -type metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*, 221(1):207–211, 1995.
- [47] W. Wallace, Robert Karlicek, Jr, and H. Imamura. Mechanism of hydrogen absorption by LaNi_5 . *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 06 1979.
- [48] James J. Reilly and John R. Johnson. The kinetics of the absorption of hydrogen by LaNi_5H_x -undecane suspensions. *Journal of the Less Common Metals*, 104(1):175–190, 1984.
- [49] S.L. Li, P. Wang, W. Chen, G. Luo, D.M. Chen, and K. Yang. Effect of non-stoichiometry on hydrogen storage properties of $\text{La}(\text{Ni}_{3.8}\text{Al}_{1.0}\text{Mn}_{0.2})_x$ alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(8):3537–3545, 2010.
- [50] S. Waltoś. *Opuscula Musealia vol. 19/2011*. Wydawnictwo UJ.
- [51] R. Pielaszek. *Nanodyfrakcja rentgenowska*.

- [52] J. A. BEARDEN. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, 39:78–124, Jan 1967.
- [53] Michael Biemann, Shunsuke Kato, Philippe Mauron, Andreas Borgschulte, and Andreas Zuttel. Characterization of hydrogen storage materials by means of pressure concentration isotherms based on the mass flow method. *Review of Scientific Instruments*, 80:083901 – 083901, 09 2009.
- [54] Darren Broom. *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*, volume 27. 01 2011.
- [55] Hiden Isochema. Hiden isochema.
- [56] Rada NCBR. *Strategiczny program badań naukowych i prac rozwojowych „Środowisko naturalne, rolnictwo i leśnictwo” - BIOSTRATEG2/297310/13/NCBR/2016*.
- [57] Swagelok Company. *Swagelok VCR*.
- [58] Swagelok Company. *Swagelok Tube Fitting*.
- [59] R. W. Lewis. *Modelling Distributed Control Systems Using IEC 61499*. Institution of Electrical Engineers, GBR, 2001.
- [60] Bolton W. *Programmable Logic Controllers*. Elsevier Newnes, Oxford UK, 2011.
- [61] Siemens Industry GmbH. *Siemens Industry*.
- [62] Juan Rodríguez-Carvajal. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1):55–69, 1993.
- [63] Jerzy Brzozka. *Regulatory i układy automatyki*. Mikom, Warszawa, 2004.
- [64] Lü Lijun, Cheng Honghui, Han Xingbo, Lei Guanhong, Tang Xiaoxing, Wang Chengbin, Liu Wei, and Li Xiaolin. Structures and hydrogen storage properties of $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) alloys. *Rare Metal Materials and Engineering*, 45(1):56–61, 2016.
- [65] H. Drulis, V.V. Pavlyuk, W. Iwasieczko, K. Giza, H. Bala, and V. V. Pavlyuk. Thermodynamical properties of La–Ni–T (T = mg, bi and sb) hydrogen storage systems. 181(1), 2008.
- [66] Shanshanlovely Luo, Ted Flanagan, and Robert Bowman. Hydrogen isotherms for $\text{LaNi}_{4.6}\text{M}_{0.4}$ alloys where m=group 4a elements. *Journal of Alloys and Compounds - J ALLOYS COMPOUNDS*, 330:531–535, 01 2002.

- [67] O BOSER. Hydrogen sorption in LaNi_5 . *Journal of The Less Common Metals*, 46:91–99, 04 1976.
- [68] J.T. Koh, A.J. Goudy, P. Huang, and G. Zhou. A comparison of the hydriding and dehydriding kinetics of LaNi_5 hydride. *Journal of the Less Common Metals*, 153(1):89–100, 1989.
- [69] J. D. HANCOCK and J. H. SHARP. Method of comparing solid-state kinetic data and its application to the decomposition of kaolinite, brucite, and BaCO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 55(2):74–77.
- [70] Ammar Khawam and Douglas Flanagan. Solid-state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals. *The journal of physical chemistry. B*, 110:17315–28, 10 2006.
- [71] Jeong In Han and J.-Y Lee. Hydriding kinetics of LaNi_5 and $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$. *International Journal of Hydrogen Energy*, 14:181–186, 12 1989.
- [72] Anders Andreasen, Tejs Vegge, and Allan Pedersen. Compensation effect in the hydrogenation/dehydrogenation kinetics of metal hydrides. *The journal of physical chemistry. B*, 109:3340–4, 04 2005.
- [73] Andrew K. Galwey and Michael Mortimer. Compensation effects and compensation defects in kinetic and mechanistic interpretations of heterogeneous chemical reactions. *International Journal of Chemical Kinetics*, 38(7):464–473.
- [74] Nadia Bouaziz, Marwa Ben Manaa, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Physicochemical and thermodynamic investigation of hydrogen absorption and desorption in $\text{LaNi}_{3.8}\text{Al}_{1.0}\text{Mn}_{0.2}$ using the statistical physics modeling. *Results in Physics*, 9:1323–1334, 2018.
- [75] Irving Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9):1361–1403, 1918.
- [76] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2):309–319, 1938.
- [77] Sarra Wjihi, Mohamed Bouzid, Lotfi Sellaoui, Salah Knani, Houcine Dhaou, Abdelmajid Jemni, and Abdelmottaleb Ben Lamine. P-c isotherms of $\text{LaNi}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}$ alloy at different temperatures statistical physics modeling of hydrogen sorption onto $\text{LaNi}_{4.75}\text{Fe}_{0.25}$: Microscopic interpretation and thermodynamic potential investigation. *Fluid Phase Equilibria*, 414:170–181, 2016.

- [78] Sarra Wjihi, Lotfi Sellaoui, Mohamed Bouzid, Houcine Dhaou, Salah Knani, Abdelmajid Jemni, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Theoretical study of hydrogen sorption on LaNi_5 using statistical physics treatment: microscopic and macroscopic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(5):2699–2712, 2017.
- [79] Nadia Bouaziz, Yosra Ben Torkia, Fatma Aouaini, Amal Nakbi, Houcine Dhaou, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Statistical physics modeling of hydrogen absorption onto $\text{LaNi}_{4.6}\text{Al}_{0.4}$: Stereographic and energetic interpretations. *Separation Science and Technology*, 54(16):2589–2608, 2019.
- [80] S. Knani. Modeling of the psychophysical response curves using the grand canonical ensemble in statistical physics. *Food Biophysics 2*, page 183–192, 2007.
- [81] Mohamed Bouzid, Lotfi Sellaoui, Mohamed Khalfaoui, Hafedh Belmabrouk, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Adsorption of ethanol onto activated carbon: Modeling and consequent interpretations based on statistical physics treatment. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 444:853–869, 2016.
- [82] M. Khalfaoui, S. Knani, M.A. Hachicha, and A. Ben Lamine. New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by bet based on statistical physics treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 263(2):350–356, 2003.
- [83] Lotfi Sellaoui, Hanen Guedidi, Salah Knani, Laurence Reinert, Laurent Duclaux, and Abdelmottaleb Ben Lamine. Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon. *Fluid Phase Equilibria*, 387:103–110, 2015.
- [84] Lucienne Couture and Robert Zitoun. *Physique statistique*, volume 375. Ellipses Paris, 1992.