

HYDROGEN ABSORPTION PROPERTIES OF $ZrFe_x$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$) ALLOYS

Sivov R.B.^{*}, **Zotov T.A.**, **Verbetsky V.N.**

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry,
Leninskie Gory 3, Moscow, 119992, Russia

^{*}Fax: (495)932-88-46

E-mail: rsivov@mail.ru

Introduction

Recently high pressure hydrides were only of scientific interest. Now hydrogen storage and transportation at high pressure attract attention of auto and energy companies. This makes the high pressure hydrides perspective materials for practical applications.

High pressure hydrides can also be used in metal hydride compressors, where hydrogen pressure raising is realized only by the temperature and alloy composition.

$ZrFe_2$ with Laves phase structure was considered as hydride non-forming IMC. The reaction with hydrogen was realized for this compounds [1, 2] with the application of super high pressure of 10000 atm. It was estimated that reaction with hydrogen at 100°C starts at 1.1 GPa (10856 atm). Equilibrium dissociation pressure is 0.35 GPa (3454 atm) at 100°C for $ZrFe_2$ hydride. Lattice expansion is 25.93% for $ZrFe_2$ hydride. Hydrogen content was calculated on base of lattice expansion rule of 2.85 Å³/H. Hydride composition is $ZrFe_2H_4$.

Our earlier investigation showed that IMC $ZrFe_2$ starts to react with hydrogen at room temperature and pressure near 800 atm. Hydride composition at hydrogen pressure of 1900 atm is $ZrFe_2H_{3.5}$. Equilibrium absorption pressure is 690 atm and desorption pressure is 325 atm at room temperature [3].

$ZrFe_2$ possesses the wide range of homogeneity 27.7-34.3 at.% Zr ($ZrFe_{1.9}$ - $ZrFe_{2.7}$). A change of hydrogen sorption characteristics of IMC towards improvement or deterioration of their properties can be at the change of structure stoichiometries. However the study of hydrogen properties of alloys from range of $ZrFe_2$ homogeneity was not described in literature until now. In this work the $ZrFe_x$ - H_2 systems ($1.9 \leq x \leq 2.5$) were studied with this purpose.

Experimental

Alloys were prepared by arc-melting the mixtures of pure initial metals under argon atmosphere. With the purpose of homogenization, the alloys were remelted four times. The alloys were exposed to annealing (240 h, 900°C) for additional homogenization. After annealing

samples were quenched to cold water. The composition of alloys was examined by a scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive X-ray analyzer and powder X-ray diffraction. The refinement of diffraction profiles was performed using the Rietveld method.

The hydrogen absorption properties were studied by measuring PC absorption and desorption isotherms using a high hydrogen pressure apparatus at hydrogen pressure below 3000 atm described in [4].

Calculation of amount of absorbed or desorbed hydrogen were done using a modified van-der-Vaals equation (1):

$$[p + a(p)/V^\alpha][V - b(p)] = RT, \quad (1)$$

where $a(p)$, $b(p)$ and $\alpha(T)$ parameters were determined by analysis of large massive experimental data of hydrogen compressibility [5].

The thermodynamic characteristics (ΔH and ΔS) IMC hydrides were calculated from Vant-Hoff equation for dependence of $\ln f$ on $1/T$:

$$RT \ln(f_p) = \Delta_r H - T \Delta_r S. \quad (2)$$

The values of fugacities were determinate with equation (3), using the real molar hydrogen volumes, obtained from equation (1):

$$RT \ln(f_p) = RT \ln p - \int_0^p (V_{id} - V_{real}) dp. \quad (3).$$

The hydriding reaction products were investigated by X-ray. At first the autoclave with hydrogen saturated sample was cooled to liquid nitrogen temperature. Then hydrogen pressure in autoclave was reduced to 1-2 atm. After that the sample holder was opened to air. In order to inhibit hydrogen recombination centers on hydride surface, cooled hydride was exposed with air for 5-10 min. IMC hydride was replaced from sample holder to metallic container cooled to liquid nitrogen temperature. All studied samples were inflammable at these conditions. For the additional passivation the container with sample was kept in liquid nitrogen for time more than 1 h. The sample was put out from liquid nitrogen directly before X-rays analysis. The analysis time was extremely short, but sufficient for identification of lattice periods of hydride phases. The changes of sample volume during hydrogen absorption and desorption

were taken into account in calculations of PC-isotherms.

Results and discussion

The X-ray powder diffraction analysis and SEM results indicate that alloys were single-phase (C15) structure, their composition corresponds to planned in experiment. The lattice constant practically linearly depends on a composition.

It was estimated that increase of iron content in $ZrFe_2$ must lead to significant increase of equilibrium hydrogen dissociation pressure. For example, dissociation pressure of $ZrFe_{2.5}$ and $ZrFe_{1.9}$ hydride is 700 and 210 atm respectively. The hydride composition and weight hydrogen content decreases with Fe content in the samples (1.75 mass.% H_2 for $ZrFe_{1.9}$ and (1.6 mass.% H_2 for $ZrFe_{2.5}$).

Conclusions

The composition of samples in homogeneity domain boundaries can be considered as the additional factor influencing on hydrogen sorption properties of alloys based on the IMC $ZrFe_2$.

Acknowledgement

This work was supported in part by RFBR Grant № 09-08-01075.

References

1. Filipek S.M., Jacob I., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Marchuk I., Mogilyanski D., Pielaszek J. Investigations of $ZrFe_2$ and $ZrCo_2$ under very high pressure of gaseous hydrogen and deuterium // *Pol. J. Chem.* 2001. V.75. P. 1921-1926.
2. Filipek S.M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Jacob I., Marchuk I., Dorogova M., Hirata T., Kaszkur Z. Synthesis of novel deuterides in several Laves phases by using high pressure of gaseous deuterium // *J. Phys. Cond. Mat.* 2002. V.14. P. 11261-11264.
3. Zotov T., Movlaev E., Mitrokhin S., Verbetsky V. Interaction in $(Ti,Sc)Fe_2-H_2$ and $(Zr,Sc)Fe_2-H_2$ systems // *J. Alloys Comp.* 2008. V.459. P. 220-224.
4. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. Synthesis and properties of AB_5 -type hydrides at elevated pressure // *J. Alloys Comp.* 2007. V.446-447. P. 603-605.
5. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // *J. Phys. C: solid state phys.* 1986. V.19. P. 3571-3585.

ВОДОРОДОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИМС $ZrFe_x$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$)

Сивов Р.Б.* , Зотов Т.А., Вербецкий В.Н.

Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские Горы 3, Москва, 119992, Россия

*Факс: (495)932-88-46

E-mail: rsivov@mail.ru

Введение

До настоящего времени гидриды высокого давления представляли исключительно научный интерес. Однако в последние годы хранение и транспортировка водорода при высоком давлении все больше привлекает внимание автомобильных и энергетических компаний. Что, в свою очередь, автоматически переводит гидриды ИМС высокого давления в разряд перспективных материалов.

Кроме того, гидриды высокого давления могут быть использованы в металлгидридных компрессорах, в которых повышение давления водорода осуществляется только за счет температуры и выбора гидрида.

ИМС $ZrFe_2$ со структурой фазы Лавеса долгое время считалось негидридообразующим. Применение сверхвысоких давлений около 10000 атм, как это было сделано в работах [1-2], дало возможность осуществить реакцию с водородом для ИМС $ZrFe_2$. Было установлено, что при температуре 100°C реакция с водородом началась при давлении 1.1 ГПа (10856 атм), давление диссоциации гидрида ИМС $ZrFe_2$ при 100°C – 0.35 ГПа (3454 атм), расширение решетки - 25.93%. Содержание водорода, вычисленное из предположения расширения решетки 2.85 Å³/H соответствует составу гидрида $ZrFe_2H_4$.

Проведенное нами ранее исследование показало, что для ИМС $ZrFe_2$ реакция с водородом начинается при давлении H_2 около 800 атм. Состав гидрида при давлении 1900 атм соответствует $ZrFe_2H_{3.5}$. Равновесные давления абсорбции и десорбции на плато при комнатной температуре составляют 690 и 325 атм соответственно [3].

Для ИМС $ZrFe_2$ характерна широкая область гомогенности 27.7-34.3 ат.% Zr ($ZrFe_{1.9}$ - $ZrFe_{2.7}$). При изменении стехиометрии состава закономерно может происходить изменение водородосорбционных характеристик ИМС как в сторону улучшения их свойств, так и в сторону ухудшения. Однако исследование водородосорбционных характеристик сплавов из области гомогенности соединения $ZrFe_2$ к настоящему времени в литературе не описано.

С этой целью в работе были исследованы системы $ZrFe_x-H_2$ ($1.9 \leq x \leq 2.5$).

Экспериментальная часть

Образцы были приготовлены сплавлением шихты чистых металлов на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Плавка проводилась в атмосфере очищенного аргона под давлением 1 – 1.5 атм. С целью гомогенизации сплавов образцы переплавлялись 4 раза. Для дополнительной гомогенизации выплавленные сплавы, подвергали отжигу, продолжительность которого составляла 240 часов при температуре 900°C. После отжига сплавы были закалены путем погружения в холодную воду.

Фазовый состав сплавов был определен методами рентгенофазового анализа. Уточнение диффракционных профилей проводилось с использованием метода Ритвельда. Состав сплавов и их гомогенность также контролировали с помощью электронного микроскопа LEO Supra 50VP (катод с полевой эмиссией). Рентгеноспектральный микроанализ проводили с использованием системы Oxford INCA Energy+ (разрешение Si (Li) детектора 129 эВ на линии K_{α} Mn 5.894 эВ).

Исследование водородосорбционных свойств ИМС проводилось методом построения изотерм абсорбции-десорбции в координатах давление – состав в установке высокого давления водорода до 3000 атм, описанной в работе [4]. Расчет количества поглотившегося или выделившегося водорода проводили с использованием модифицированного уравнения Ван-дер-Ваальса (1), в котором параметры $a(p)$, $b(p)$ и $\alpha(T)$ определены на основе большого массива экспериментальных данных по сжимаемости водорода [5].

$$[p + a(p)/V^{\alpha}][V - b(p)] = RT \cdot (1)$$

Термодинамические характеристики гидридов – изменение энтальпии и энтропии десорбции водорода вычисляли из зависимости $\ln f_{H_2}$ от $1/T$ по уравнению Вант-Гоффа:

$$RT \ln(f_p) = \Delta_r H - T \Delta_r S \cdot (2)$$

Летучести были определены по формуле (3),

исходя из реальных мольных объемов водорода, полученных из уравнения (1):

$$RT \ln(f_p) = RT \ln p - \int_0^p (V_{id} - V_{real}) dp. \quad (3)$$

Методом РФА были исследованы продукты гидрирования сплавов. Для этого автоклав с насыщенным водородом образцом охлаждался до температуры жидкого азота. Затем давление водорода над образцом снижалось до 1-2 атм. После чего, автоклав раскручивался и охлажденный гидрид находился в контакте с воздухом в течение 5-10 мин с целью ингибирования центров рекомбинации водорода на поверхности образца. Гидрид ИМС перемещался из автоклава в охлажденный до температуры жидкого азота металлический контейнер. При таких условиях все исследованные образцы не были пирофорны. Для дополнительного пассивирования контейнер с образцом выдерживался в жидком азоте не менее 1 часа. Образец вынимался из азота непосредственно перед РФА, при этом время анализа было максимально коротким, но достаточным для определения периодов решетки гидридных фаз. Результаты РФА анализа гидридов были использованы при построении РС-изотерм для учета изменения объема образца при гидрировании.

Результаты и обсуждение

По данным рентгенофазового и рентгеноспектрального микроанализа отожженные образцы ИМС были однофазны (С15), их состав отвечал запланированному в эксперименте. Причем период решетки практически линейно зависит от состава.

Исследование показало, что увеличение содержания железа в $ZrFe_2$ приводит к существенному возрастанию давления диссоциации гидридов. Например, для ИМС $ZrFe_{2.5}$ оно составляет 700 атм, в то время как ИМС $ZrFe_{1.9}$ имеет равновесное давление десорбции водорода на плато 210 атм. При этом массовое содержание водорода уменьшается с

увеличением содержания железа в сплавах (от 1.75 масс.% для ИМС $ZrFe_{1.9}$ до 1.6 масс.% для ИМС $ZrFe_{2.5}$).

Выводы

В дополнение к легированию другими металлами в качестве фактора, влияющего на водородосорбционные свойства сплавов на основе ИМС $ZrFe_2$, может быть рассмотрено изменение состава образцов в границах области гомогенности.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-08-01075.

Литература

1. Filipek S.M., Jacob I., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Marchuk I., Mogilyanski D., Pielaszek J. Investigations of $ZrFe_2$ and $ZrCo_2$ under very high pressure of gaseous hydrogen and deuterium // *Pol. J. Chem.* 2001. V.75. P. 1921-1926.
2. Filipek S.M., Paul-Boncour V., Percheron-Guegan A., Jacob I., Marchuk I., Dorogova M., Hirata T., Kaszkur Z. Synthesis of novel deuterides in several Laves phases by using high pressure of gaseous deuterium // *J. Phys. Cond. Mat.* 2002. V.14. P. 11261-11264.
3. Zotov T., Movlaev E., Mitrokhin S., Verbetsky V. Interaction in $(Ti,Sc)Fe_2-H_2$ and $(Zr,Sc)Fe_2-H_2$ systems // *J. Alloys Comp.* 2008. V.459. P. 220-224.
4. Mitrokhin S., Zotov T., Movlaev E., Verbetsky V. Synthesis and properties of AB_5 -type hydrides at elevated pressure // *J. Alloys Comp.* 2007. V.446-447. P. 603-605.
5. Hemmes H., Driessen A., Griessen R. Thermodynamic properties of hydrogen at pressures up to 1 Mbar and temperatures between 100 and 1000 K // *J. Phys. C: solid state phys.* 1986. V.19. P. 3571-3585.