

EQUILIBRIUM DEUTERIUM PRESSURES OVER PALLADIUM AND ITS ALLOYS

Demina S.V.^{*}, Glagolev M.V., Vedenev A.I

Russian Federal Nuclear Center- All-Russia Scientific Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF), 607190, Sarov, Nizhny Novgorod region, Russia

Introduction

Hydrogen accumulation, based upon the reversible sorption of hydride-forming metals, is a widely used way of hydrogen storage. One of the main requirements to hydrogen sources for hydrogen energetics is a release temperature, which shouldn't exceed 373K according to modern views [1, 2]. From this point of view, some alloys on the basis of palladium are of special interest.

Results and Discussion

As a result of the fulfilled work, equilibrium deuterium pressures over palladium (foil, powder) and Pd-In-Ru, Pd-Y(foil)-alloys, proposed for the utilization in the work [3], have been measured. The isotherms measured over (22^oC – 100^oC) temperature range in the process of deuterium desorption are presented in Figs.1, 2. Pd-Y—D₂ system is characterized by the absence of palladium deuteride isotherms plateau (Fig. 1)¹

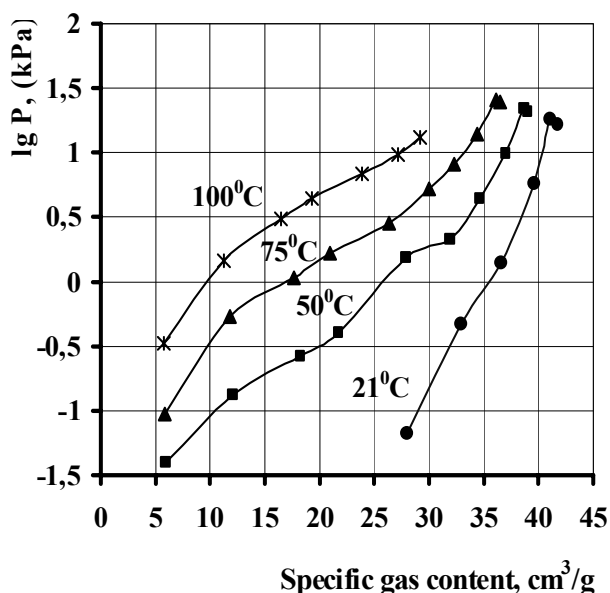


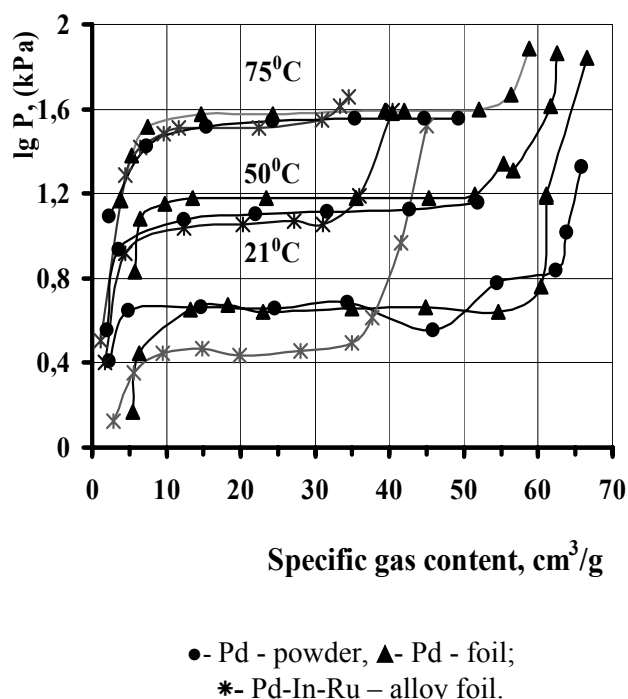
Fig.1 Equilibrium pressure isotherms for Pd-Y—D₂ system

Pd-In-Ru alloy deuteride isotherms (Fig. 2) are characterized by the presence of plateau. The

extent of alloy plateau region at room temperature is ~35 cm³/g and by ~40% smaller in comparison with palladium isotherm.

The value of the equilibrium plateau pressure for Pd-In-Ru alloy is 1,6 times lower than for palladium and constitutes ~2,7 kPa (~20,5 mm Hg) at room temperature.

Fig.2 Equilibrium desorption pressure isotherms for Pd—D₂, Pd-In-Ru— D₂ systems



The dependences of equilibrium desorption (sorption) pressures on inverse temperature have been plotted on the basis of measured isotherms.

Such a dependence for Pd-In-Ru alloy at deuterium content in the alloy ≈ 20 cm³/g (plateau middle) is presented in Fig. 3.

The dependences of equilibrium sorption and desorption pressures on temperature for the alloy deuteride can be expressed by the relations:

$$\lg P_{\text{abs.}}(\text{kPa})=6,66-1787,0/T;$$

$$\lg P_{\text{des.}}(\text{kPa})=7,49-2082,3/T.$$

The values of enthalpy and entropy for Pd-In-Ru alloy deuteride decomposition and formation have been calculated from the obtained dependences:

$$\Delta H_{\text{des}}= 40 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{des.}}= 105 \text{ J/mol-deg};$$

* Fax: (831 30)4 59 43 E-mail: Demina@dep19.vniief.ru

$$\Delta H_{\text{abs.}} = 34 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{abs.}} = 89 \text{ J/mol}\cdot\text{deg.}$$

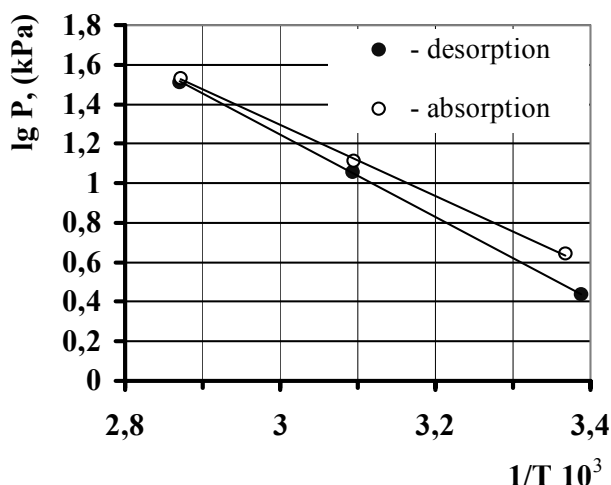


Fig. 3. Temperature dependence of equilibrium deuterium pressure for Pd-In-Ru alloy.

The dependences of the equilibrium sorption-desorption pressures for palladium foil deuteride on temperature can be expressed by the relations:

$$\lg P_{\text{abs.}} (\text{kPa}) = 6,89 - 1756,8/T;$$

$$\lg P_{\text{des.}} (\text{kPa}) = 6,93 - 1862,2/T.$$

The values of enthalpy and entropy for palladium deuteride decomposition and formation are, respectively:

$$\Delta H_{\text{des.}} = 36 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{des.}} = 94 \text{ J/mol}\cdot\text{deg.},$$

$$\Delta H_{\text{abs.}} = 34 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{abs.}} = 94 \text{ J/mol}\cdot\text{deg.}$$

and are in good agreement with literary data [4].

The phenomenon of hysteresis is typical of the studied Pd-In-Ru—D₂ system as well as of the majority of metal-hydride systems [5]. It is characterized by the ratio of equilibrium sorption pressure ($P_{\text{abs.}}$) to the equilibrium desorption pressure ($P_{\text{des.}}$). The effect of hysteresis, $P_{\text{abs.}}/P_{\text{des.}}$, at deuterium interaction with Pd-In-Ru alloy is in the limits of 1,1-1,6 over the investigated temperature range. This value is ~1,5 times lower than that for the palladium foil.

Conclusion

1. The isotherms for equilibrium deuterium pressure over palladium foil and Pd-In-Ru, Pd-Y – alloys are plotted in the temperature range of (21-100)⁰C. Pd-Y—D₂ system isotherms are characterized by the absence of plateau. The value of the equilibrium desorption pressure for Pd-In-Ru alloy in the middle of plateau is ~2,7 kPa (~20,5 mm Hg) at room temperature. The extent of the plateau region is ~35cm³/g at temperature mentioned above.

2. The values of enthalpy and entropy for Pd-In-Ru alloy deuteride decomposition and formation are calculated. These values are, respectively:

$$\Delta H_{\text{des.}} = 40 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{des.}} = 105 \text{ J/mol}\cdot\text{deg.};$$

$$\Delta H_{\text{abs.}} = 34 \text{ kJ/mol}, \Delta S_{\text{abs.}} = 89 \text{ J/mol}\cdot\text{deg.}$$

3. The value of hysteresis $P_{\text{abs.}}/P_{\text{des.}}$ at deuterium interaction with Pd-In-Ru alloy in the temperature range of (21 - 75)⁰C is within the limits of 1,2-1,3.

References

1. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P. AC // MRS Bulletin. – 1999. - P. 45.
2. Tarasov B.P. // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. –2000. – Vol.1. – P. 168.
3. . Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 164,S.797-802 (1989) R.C.J. Wieleman, M. Doyle and I.R. Harris. A Comparison of the Permeability, Solubility, and Diffusion Characteristics of H and D in a Palladium –8% Yttrium and Palladium-25% Silver Solution Alloy.
4. R. Lasser, K.-H. Klatt. Solubility of hydrogen isotopes in palladium. 1983, Physical Review B, vol. 28, № 2, pp. 748-757.
5. Kolachev B.A., Shalin R.E., Iljin A.A. Reference book. Alloys- hydrogen accumulators. Moscow, Metallurgy. 1995.

РАВНОВЕСНЫЕ ДАВЛЕНИЯ ДЕЙТЕРИЯ НАД ПАЛЛАДИЕМ И ЕГО СПЛАВАМИ

Демина С.В.*, Глаголев М.В., Веденеев А.И.

Российский Федеральный Ядерный Центр - Всероссийский Научно - Исследовательский
Институт Экспериментальной Физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ),
607190 Саров, Нижегородской обл., Россия

Введение

Аккумуляция водорода, основанная на обратимой сорбции гидридообразующих металлов, является широко используемым способом хранения водорода. Одним из основных требований, предъявляемых к источникам водорода для водородной энергетики, является температура выделения, которая по современным представлениям не должна превышать 373К [1, 2]. С этой точки зрения представляет интерес ряд сплавов на основе палладия.

Результаты и обсуждение

В результате проведенной работы измерены равновесные давления дейтерия над палладием (фольга, порошок) и сплавами Pd-In-Ru, Pd-Y (фольга), предложенными к использованию в работе [3]. Изотермы, измеренные в температурном диапазоне от 22°C до 100°C в процессе десорбции дейтерия, представлены на рисунках 1, 2. Система Pd-Y—D₂ характеризуется отсутствием плато изотерм (рис. 1) дейтерида палладия.²

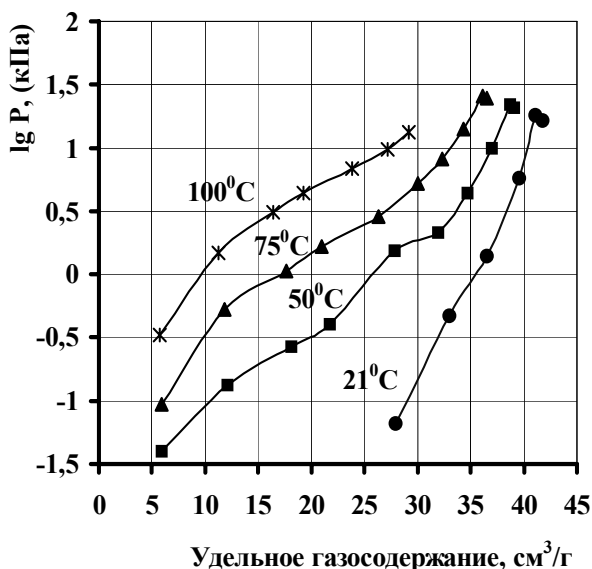


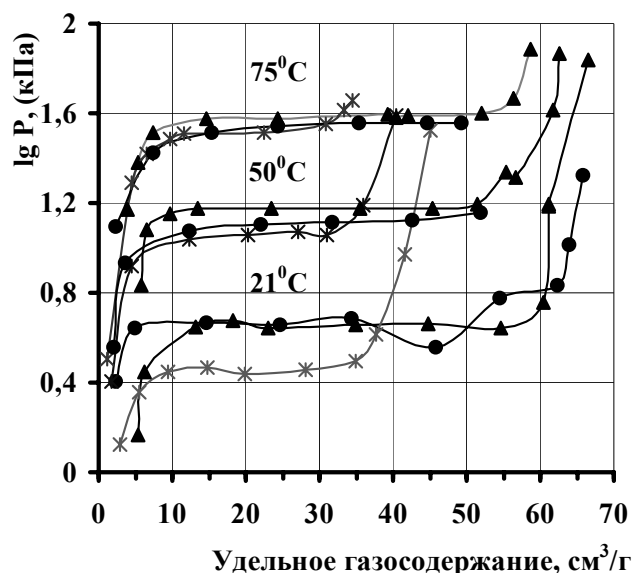
Рис.1 Изотермы равновесного давления в системе Pd-Y—D₂

Изотерма дейтерида сплава Pd-In-Ru (рис. 2) характеризуется наличием плато. Протяженность области плато сплава при комнат-

ной температуре составляет ~35 см³/г и на ~40% меньше по сравнению с изотермой палладия. Значение равновесного давления на плато для сплава Pd-In-Ru в 1,6 раз меньше, чем для палладия и составляет при комнатной температуре ~2,7кПа (~20,5 мм рт.ст.).

- - порошок Pd, ▲ - фольга Pd;
- * - фольга сплава Pd-In-Ru

Рис.2 Изотермы равновесного давления



десорбции в системах Pd—D₂, Pd-In-Ru—D₂

На основе измеренных изотерм построены зависимости равновесных давлений десорбции (сорбции) от обратной температуры.

На рис. 3 приведена такая зависимость для сплава Pd-In-Ru при содержании дейтерия в сплаве ≈ 20 см³/г (середина плато).

Зависимости равновесных давлений сорбции и десорбции дейтерида сплава от температуры имеют вид:

$$\lg P_{\text{абс.}}(\text{кПа}) = 6,66 - 1787,0/T;$$

$$\lg P_{\text{дес.}}(\text{кПа}) = 7,49 - 2082,3/T.$$

Из полученных зависимостей были рассчитаны значения энтальпии и энтропии разложения и образования дейтерида сплава Pd-In-Ru, соответственно:

$$\Delta H_{\text{дес.}} = 40 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{дес.}} = 105 \text{ дж/моль}\cdot\text{град};$$

$$\Delta H_{\text{абс.}} = 34 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{абс.}} = 89 \text{ дж/моль}\cdot\text{град}.$$

* Факс: (831 30)4 59 43 E-mail: Demina@dep19.vniief.ru

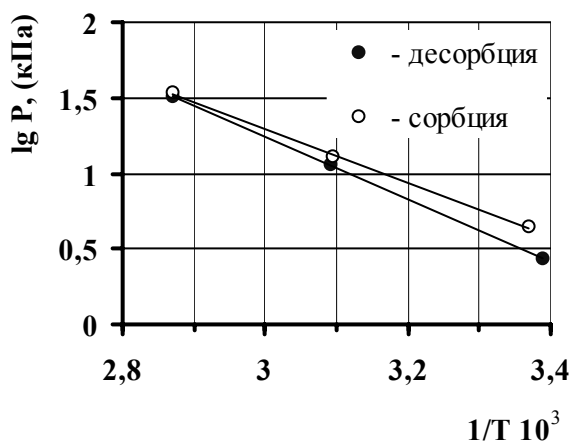


Рис. 3. Зависимость равновесного давления дейтерия над сплавом Pd-In-Ru от температуры.

Зависимости равновесных давлений сорбции и десорбции дейтерида фольги палладия от температуры имеют вид:

$$\lg P_{\text{абс.}} (\text{кПа}) = 6,89 - 1756,8/T;$$

$$\lg P_{\text{дес.}} (\text{кПа}) = 6,93 - 1862,2/T.$$

Значения энтальпии и энтропии разложения и образования дейтерида палладия составляют, соответственно:

$$\Delta H_{\text{дес.}} = 36 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{дес.}} = 94 \text{ дж/моль}\cdot\text{град};$$

$\Delta H_{\text{абс.}} = 34 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{абс.}} = 94 \text{ дж/моль}\cdot\text{град}$ и хорошо соотносятся с литературными данными [4].

Изученной системе Pd-In-Ru—D₂, как и большинству металло-гидридных систем, присуще явление гистерезиса [5], характеризующееся отношением равновесного давления сорбции (P_{абс.}) к равновесному давлению десорбции (P_{дес.}). Эффект гистерезиса P_{абс.}/P_{дес.} при взаимодействии дейтерия со сплавом Pd-In-Ru в диапазоне исследованных температур находится в пределах 1,1-1,6 и в ~1,5 раза меньше аналогичной величины для фольги палладия.

Заключение

1. Построены изотермы равновесных давлений дейтерия над фольгой палладия и сплавами Pd-In-Ru, Pd-Y в диапазоне температур (21-100)⁰C. Система Pd-Y—D₂ характеризуется отсутствием плато изотерм. Значение равновесного давления десорбции для сплава Pd-In-Ru на середине плато при комнатной температуре составляет ~2,7 кПа (~20,5 мм рт. ст.). Протяженность области плато при указанной температуре составляет ~35см³/г.
2. Рассчитаны значения энтальпии и энтропии разложения и образования дейтерида сплава Pd-In-Ru. Значения указанных величин составляют, соответственно,
 $\Delta H_{\text{дес.}} = 40 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{дес.}} = 105 \text{ дж/моль}\cdot\text{град};$
 $\Delta H_{\text{абс.}} = 34 \text{ кДж/моль}, \Delta S_{\text{абс.}} = 89 \text{ дж/моль}\cdot\text{град}.$
3. Значение гистерезиса P_{абс.}/P_{дес.} при взаимодействии дейтерия со сплавом Pd-In-Ru в диапазоне температур (21 - 75)⁰C находится в пределах =1,2-1,3.

Литература

1. Dresselhaus M.S., Williams K.A., Eklund P. AC // MRS Bulletin. – 1999. - P. 45.
2. Tarasov B.P. // Int. Sci. J. Alternative Energy and Ecology. –2000. – Vol.1. – P. 168.
3. Zeitschrift fur Physikalische Chemie Neue Folge, Bd. 164, S.797-802 (1989) R.C.J. Wieleman, M. Doyle and I.R. Harris. A Comparison of the Permeability, Solubility, and Diffusion Characteristics of H and D in a Palladium–8% Yttrium and Palladium-25% Silver Solution Alloy.
4. R. Lasser, K.-H. Klatt. Solubility of hydrogen isotopes in palladium. 1983, Physical Review B, vol. 28, № 2, pp. 748-757.
5. Колачев Б.А., Шалин Р.Е., Ильин А.А. Справочник. Сплавы-накопители водорода. Москва, Металлургия. 1995.