

MECHANISMS OF METAL HYDRIDES DECOMPOSITION

Gabis I.*, Voyt A., Evard E., Zaika Yu. ⁽¹⁾, Chernov I. ⁽¹⁾, Dobrotvorski A.

V.A.Fock Institute of Physics 198504, St.-Petersburg, Russia,

⁽¹⁾ Institute of Applied Mathematical Research of Karelian

Research Center of RAS, 11, Pushkinskaya st., Petrozavodsk, Russia, 185610

Introduction

Metal-hydride technologies have excellent prospects for hydrogen storage. Commercial devices designed for that makes a number of demands to metal hydride. One of principal is the ensuring of specified rates of sorption and release of the gas. The information about mechanisms of metal hydrides formation and decomposition and evaluation of rate constants effecting on hydrogen sorption/desorption are necessary for that.

Powders of some transition and rear-earth hydride-forming metals are objects of this study. The absorption/desorption of hydrogen by particles of powder is conditioned by involved simultaneous reactions of absorption and desorption (recombination) on the surface of the metal, diffusion of hydrogen in the metal bulk and in different hydride phases, formation and decomposition of hydride phases.

Results of experimental and theoretical study of kinetics of desorption of hydrogen from metal hydrides are presented. Experimental methods used in this work are TDS and barometric one.

Results and discussion

Possible mechanisms of hydrogen release from metal hydrides are described. They explain common peculiarities of decomposition of hydrides. They are based on following assumptions.

1. At hydrogenation of a metal a concentration of hydrogen in solid solution increases to a certain critical value C_{crit} . On reaching it a lattice becomes unstable that results in hydride phase formation. In the inverse process at hydrogen desorption from a hydride its concentration decreases to another, critical for hydride existence value C_{crit}^* . Hydride phase loses stability below this value.
2. Rates of exchange between phases of solution and hydride by hydrogen atoms are high enough to ensure a local equilibrium of concentrations on both sides of a border with equilibrium constant γ . A relationship $\gamma \cdot C_{crit} >$

C_{crit}^* is valid that explains a hysteresis of sorption-desorption on PTC diagrams.

3. Particles of a powder are considered in spherical approximation. A model of shrinking core of hydride is accepted.

The last assumption is done on a base of following experimental data that give an opportunity to prefer a “shrinking core” model to a “nucleation and growth” one [1]. In the second case when the nucleation commences the surface that separates the phases of solution and hydride grows monotonically until germs begin to intersect. Thus at initial stages of decomposition of hydride at *constant temperature* the amount of hydrogen moving from a hydride to a solid solution must grow, that results in increase of its concentration in the solution and finally of the desorption flux. For the “shrinking core” model the monotonic decrease should be present due to monotonically decreasing boundary surface. Fig. 1 shows two curves corresponding to desorption of hydrogen from ErH_2 . For the curve 2 the heating was stopped at temperatures $600\text{ }^{\circ}C$. The decrease of the flux at constant temperature is present, thus a “shrinking core” model is more probable for erbium powder. Dashed curve presents a probable behavior of desorption flux corresponding to a “nucleation and growth” model.

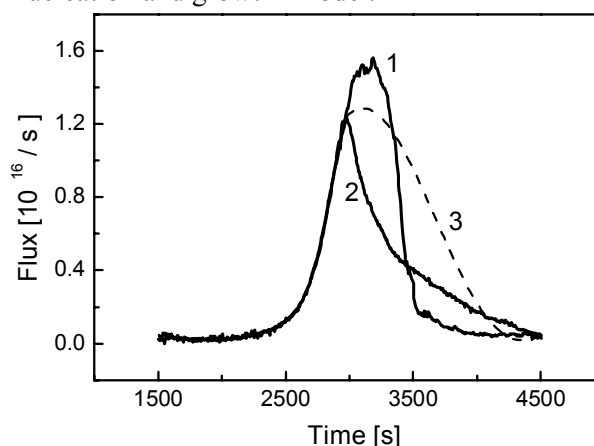


Fig.1. 1 – TDS curve of H_2 from ErH_2 . 2 – the heating was stopped at temperatures $600\text{ }^{\circ}C$. 3 – probable flux corresponding to a “nucleation and growth” model.

* Fax: 812 428 4449. e-mail: gabis@pobox.spbu.ru

Mathematical models of hydrogen release from metal hydrides are developed in order to compare with experimental data.

Distributed model. In common case release of hydrogen from a particle of hydride is presented by a boundary problem. Migration of hydrogen in hydride phase and in solid solution obeys second Fick's law. Nonlinear dynamical condition on external boundary, usual for metals [2] is determined by a balance of fluxes of migration, desorption and re-adsorption. Following conditions are valid on hydride-solution interface:

- local equilibrium of concentration of hydrogen on both sides of a border and
- hydrogen concentration in a hydride is equal to the critical value C_{crit}^* .

In a particle center a natural condition of absence of hydrogen flux is implemented. Stephan-type condition of hydride-solution boundary rate is derived from a balance of hydrogen fluxes transported through the border.

Confluent model ("fast diffusivity"). If particles of hydride powder are small enough ($R < 10 \text{ mkm}$), the characteristic time of diffusion transfer is low ($t_D < 10 \text{ c}$), because high enough diffusivity ($D > 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{c}$) even at moderate temperature. So at slow heating rates (0.1-0.3 K/c) one can consider that concentration gradient of hydrogen in hydride and solid solution is equal to zero that results in the confluence of the problem.

At this conditions the release of hydrogen from a particle of hydride may be limited by:

- low rate of hydrogen desorption (at least in initial stages of a heating) or
- low rate of hydride decomposition.

The last case must be considered especially because it is known that a change of phase associated with a lattice reconstruction without hydrogen is fast and have low activation energy [3]. The question if the same is valid at high concentrations of hydrogen is developed absolutely insufficiently.

If decomposition of hydride phase may have high rate, it can not limit the overall rate of the release of hydrogen from a particle containing hydride. At that the desorption rate of hydrogen is the only one factor effecting on its value. In this case at linear heating the desorption flux has specific pointed shape (see Fig. 2), not characteristic to real TDS spectra. Two reasons may explain the smoothed shape of experimental curves:

1. A distribution of particles by size and shape smoothes a sharpness of peaks.

2. In presence of hydrogen a change of phase associated with hydride decomposition has a low rate and can limit the overall rate of the release of hydrogen.

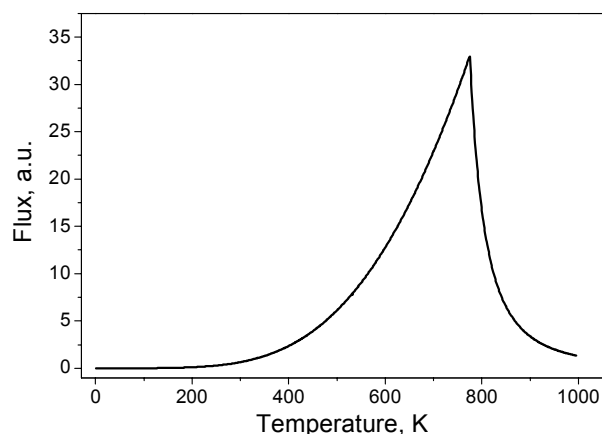


Fig.2. Computer simulation of desorption at high rate of decomposition of hydride.

The last case seems to be possible. It means a limitation of hydrogen release by low rate of its desorption at low temperatures and then a switching to the limitative role of the rate of hydride decomposition.

A comparison of presented model with experimental data is presented. Rate constants of elementary processes effecting on hydrogen release from metal hydrides are evaluated.

Conclusion

Experimental study of hydrogen release from some transition and rear-earth hydride-forming metals is performed using TDS and barometric methods. Mathematical models are advanced and their comparison with experimental data is done.

Литература

1. M. Brill, J. Bloch, M.H. Mintz. Experimental verification of the formal nucleation and growth rate equations - initial UH₃ development on uranium surface. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 266(20): 180-185.
2. Gabis I., Kompaniec T., Kurdyumov A., Lyasnikov V. Problems with unsteady-state non-linear boundary conditions in evaluations of hydrogen diffusivity. Sov. Mat. Sci. 1985, 21(4): 106-107.
3. Physical material Science, V. 2. Phase transitions in metal and alloys and alloys with spetal physical properties. Moskow, "Metallurgy" 1987.

МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Габис И.Е.*¹, Войт А.П., Евард Е.А., Заика Ю.В.⁽¹⁾, Чернов И.А.⁽¹⁾, Добротворский А.М.

НИИ Физики им. В.А.Фока СПбГУ, 198504, Санкт-Петербург, Россия,

⁽¹⁾ Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН, 185610, Россия, Республика Карелия, г. Петрозаводск, ул. Пушкинская, 11

Введение

Использование гидридных технологий для хранения водорода имеет прекрасные перспективы. Промышленные устройства, предназначенные для этого, накладывают определенные требования на используемые материалы. Одно из главных требований – обеспечение заданной скорости выделения и поглощения газа, что требует информации о механизмах формирования и разложения гидридов металлов и оценок скоростей процессов, оказывающих влияние на поглощение и выделение водорода.

Объектами данного исследования являются порошки некоторых переходных и редкоземельных гидридообразующих металлов. Поглощение / выделение водорода частицами порошка обуславливается одновременным протеканием реакций адсорбции и десорбции на поверхности металла, диффузии водорода по металлу и гидридным фазам различного состава, образования и разложения гидридных фаз. В работе представляются результаты экспериментальных и теоретических исследований кинетики выделения водорода из гидридов металлов. Экспериментальные результаты получены с помощью ТДС и барометрического метода.

Результаты и обсуждение

В работе описываются вероятные механизмы выделения водорода, объясняющие общие особенности разложения гидридов металлов. Они основаны на следующих допущениях.

1. При гидрировании металла концентрация водорода в твердом растворе растет до некоторой критической величины C_{crit} , при достижении которой решетка теряет стабильность, что приводит к формированию гидридной фазы. В обратном процессе при выделении водорода из гидрида его концентрация уменьшается до другой, критической для существования гидрида, величины C_{crit}^* , ниже которой теряется стабильность гидридной фазы.

2. Скорости обмена водородом между фазами гидрида и раствора через межфазную границу достаточно высоки, так что существует локальное равновесие концентраций водорода по обе

стороны границы с константой равновесия γ . Выполняется $\gamma C_{crit} > C_{crit}^*$, что объясняет гистерезис сорбция-десорбция на РТС диаграммах.

3. Частицы порошка рассматриваются в сферическом приближении. Принимается модель сжимающегося ядра гидрида.

Последнее предположение сделано на основании следующих экспериментальных результатов, дающих возможность предпочесть ее модели «появления и роста зародышей» [1]. Для нее после появления первого зародыша в течение некоторого времени площадь поверхности, разделяющая фазы гидрида и раствора, монотонно растет как за счет увеличения размера зародышей, так и из-за увеличения их количества. Поэтому *при постоянной температуре* должен наблюдаться рост количества водорода, переходящего из гидрида в раствор, рост его концентрации в растворе и рост потока десорбции, и лишь при взаимном пересечении растущих зародышей – его спад. Для модели «сжимающегося ядра» из-за все уменьшающейся площади границы раздела фаз должен наблюдаться монотонный спад. На рис.1 приведены десорбционные кривые, соответствующие выделению водорода из дигидрида эрбия.

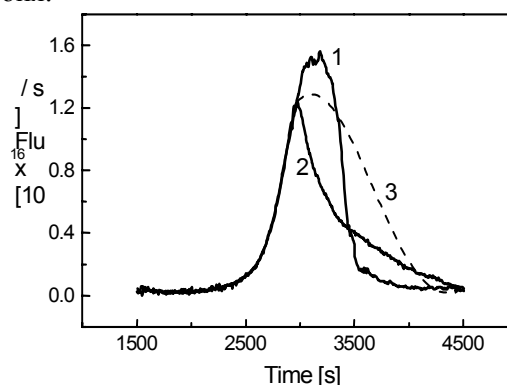


Рис.1. 1 – ТДС кривая ErH₂. 2 – нагрев остановлен при 600 °С. 3 – кривая для модели «появления и роста зародышей».

Для кривой 2 нагрев остановлен при температуре 600 °С. Наблюдается только спад потока при постоянной температуре, значит более вероятна модель «сжимающегося ядра». Пунктиром показан вероятный поток для

* Fax: 812 428 4449. e-mail: gabis@pobox.spbu.ru

модели «появления и роста зародышей».

Для сопоставления с экспериментальными данными сформулированы математические модели, описывающие выделение водорода из гидридов металлов.

Распределенная модель. В общем случае выделение водорода из частицы гидрида представлено граничной задачей, в которой диффузия водорода по гидридной фазе и раствору определяется вторым законом Фика. На внешней границе выполняется обычное для металлов нелинейное динамическое условие, определяемое балансом диффузионного, десорбционного и реадсорбционного потоков [2]. На границе раствор-гидрид соблюдаются:

- локальное равновесие концентраций водорода по обе стороны границы и
- условие равенства концентрации в гидриде критической величине C^*_{crit} .

В центре частицы выполняется естественное условие отсутствия потока. Скорость движения границы определяется условием типа Стефана, выводимого из баланса потоков водорода, переносимых через границу гидрид-раствор.

Вырожденная модель (“быстрая диффузия”). Если частицы порошка гидрида достаточно малы ($R < 10$ мкм), то уже при умеренных температурах коэффициент диффузии водорода достаточно велик ($D > 10^{-7}$ см²/с), а характерные времена диффузии оказываются малыми ($t_D < 10$ с). Поэтому при низких скоростях нагрева (0.1-0.3 К/с) можно считать, что градиент концентрации водорода в объеме раствора или гидрида равен нулю, что ведет к вырождению задачи.

При этом выделение водорода из частицы гидрида может быть лимитировано:

- низкой скоростью десорбции водорода (по крайней мере, в начале нагрева) или
- низкой скоростью разложения гидрида.

Последний вариант должен быть рассмотрен особо, поскольку известно, что в отсутствие водорода фазовый переход, связанный с перестройкой решетки металла идет с очень низкими энергиями активации и очень высокими скоростями [3]. Вопрос о том, сохраняется ли подобная картина при наличии большого количества водорода, исследован недостаточно.

Если разложение гидридной фазы может идти с высокими скоростями, оно не может лимитировать общую скорость выделения водорода из частицы с гидридом. При этом единственным фактором, определяющим ее величину, оказывается скорость десорбции водорода. Поток десорбции в условиях линейного нагрева имеет характерный заостренный вид

(см. рис. 2), не свойственный реальным спектрам ТДС. Причин этому может быть две:

3. Распределение частиц металла по размерам «сглаживает» остроту пиков.
4. В присутствии водорода фазовый переход, связанный с разложением гидрида идет с невысокой скоростью и может лимитировать общую скорость выделения водорода.

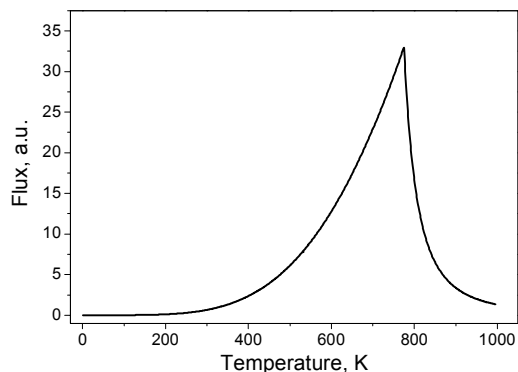


Рис.2. Модельная ТДС кривая при высокой скорости разложения гидрида.

Последний вариант представляется предпочтительным. Он подразумевает лимитирование выделения водорода низкой скоростью его десорбции при невысоких температурах, а затем переход к ограничивающему влиянию скорости разложения гидрида металла.

В работе проводится сопоставление моделей с экспериментальными результатами, и приводятся оценки констант скоростей элементарных процессов, влияющих на выделение водорода из гидридов металлов.

Выводы

С использованием барометрической методики и ТДС проведено экспериментальное исследование выделения водорода из некоторых переходных и редкоземельных гидридообразующих металлов. Предложены математические модели этого процесса и проведено их сопоставление с экспериментальными данными.

Литература

1. M. Brill, J. Bloch, M.H. Mintz. Experimental verification of the formal nucleation and growth rate equations - initial UH₃ development on uranium surface. J.All.Comp., 1998, 266(20):180-185.
2. Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Курдюмов А.А., Лясников В.Н. Применение задач с нелинейными нестационарными граничными условиями в измерениях коэффициентов диффузии водорода. ФХММ, 1985, 21(4): 106-107.
3. Физическое металловедение, том 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах и сплавы с особыми физическими свойствами. Москва, "Металлургия" 1987.