

TEMPERATURE OSCILLATION METHOD FOR STUDY OF FORMATION AND DECOMPOSITION OF METAL HYDRIDES

E.A.Evard*, A.P.Voyt, I.E.Gabis

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

Introduction

One of the methods that let study kinetics of hydride decomposition is TDS. Desorption peak obtained at heating in vacuum of a saturated sample contains information about the rate of moving of hydride-solution interface, hydrogen diffusion in the bulk of a metal (hydride) and proper desorption rate from the metal to vacuum. Changing conditions of formation or decomposition of a hydride one can obtain a series of desorption curves and fit them using some model to evaluate kinetic parameters of pointed reactions. However this method has some troubles.

- At cycling hydride-forming metals are inclined to cracking and cleaving. It can result in changing of the bulk-surface ratio.
- Activated samples are very susceptible to any pollution. Presence of impurities in gas at saturation results in formation of a passivation layer on the surface of metal powder. It can drastically affect the kinetics of desorption (absorption) of hydrogen.
- Metal particles could have different temperature during desorption in vacuum under indirect heating. Those particles which contact heated wall of experimental chamber probably have the temperature close to goal one. However each subsequent layer of powder is most likely more cold.

All these factors result in distortion and shift of the desorption peak and absence of reproducibility of measurements. Therefore it is rather difficult to interpret results of TDS.

So we propose a method of thermal cycling in hydrogen medium. Performance of the experiment allows studying kinetics of hydrogen absorption and desorption simultaneously.

Idea of the method

Hydrogen is let in experimental chamber containing a sample up to definite pressure. After that the chamber is locked. Cycles of heating-cooling result in cycles of decomposition-formation of hydride phase. Amount of absorbed (desorbed) hydrogen is calculated using change of pressure in

the chamber of known volume. Multifold thermal cycling is used for statistics collection.

Under these experimental conditions it is possible to overcome noted difficulties of TDS to a considerable degree.

- Cleaving of a sample to smaller particles with changing of bulk-surface ratio has an effect on temperature dependency of absorption-desorption curves. At cleaving period they depend on a number of the cycle. Coincidence of curves corresponding to different cycles indicates establishing of stationary size distribution of particles. Only cycles satisfying to this condition are used for the following treatment.
- Preparation for the experiment includes pumping of degassed sample up to 10^{-7} Torr and infill the chamber with diffusion cleaned hydrogen. After that the experimental chamber is locked. So we avoid the contact between activated sample and oxygen containing impurities. Probability of the formation of passivation layer is much smaller.
- Since hydrogen is a good heat carrier the problem of temperature equalization of metal particles is solved.

Hydride formation is carried out under slow controlled cooling of a sample from temperature at which only hydrogen solution exists at using pressure. Therefore uncontrolled self-heating of the metal does not occur at gradual concentration increase.

Experimental technique

We studied the kinetics of formation and decomposition of metal hydrides by means of two variants of thermal cycling method.

In the first one subsequent heating up to temperature higher than that of hydride decomposition and cooling to the room temperature were performed. Thermal cycling was controlled by the computer. Time dependency of temperature could be arbitrary; we used linear heating. The range of pressure oscillation was determined by its initial value, mass of a studied sample and volume of experimental chamber at fixed temperature range.

* Fax: +7 (812) 4284449 email: evard@paloma.spbu.ru

After several cycles a steady state regime of pressure oscillation was established. Good reproducibility of measurements let us to average absorption-desorption curves over big number of cycles. Modifying conditions of thermal cycling we obtained series of absorption-desorption curves suitable for the mathematical treatment and evaluation of the rates of interaction of hydrogen with hydride-forming metal. Fig.1 demonstrates thermal cycling of vanadium at the rate of heating (cooling) $+0.1/-0.1$ K/s. Fig.1,c shows time dependency of the flux of absorption (under cooling) and desorption (under heating).

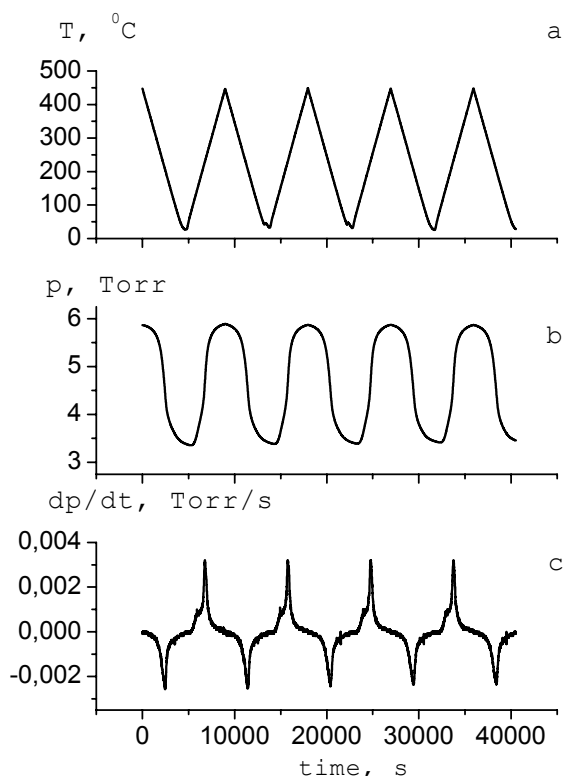


Fig.1. Thermal cycling of V sample (8.5 mg). Time dependencies are shown for: a – temperature, b – pressure, c – pressure derivative.

In the second variant of thermal cycling in hydrogen medium the sinusoidal temperature oscillation was setted after initial heating of the sample and establishing stationary pressure in the chamber. The magnitude of oscillation was in the range

2-20 K, the period was 100-1000 seconds. After transient period the steady state pressure oscillation was established, associated with uptake and release of hydrogen from the sample. Frequencies of temperature oscillation and pressure oscillation were coincident with good accuracy. Magnitude and lagging of pressure oscillation depended on frequency and magnitude of temperature oscillation (Fig.2).

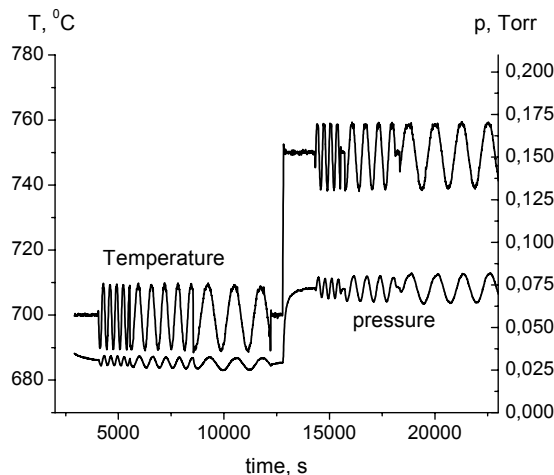


Fig.2. Thermal cycling of ErH_2 at 700 и 750 $^{\circ}\text{C}$, oscillation period – 50, 100 и 200 s.

Summary.

The method of thermal cycling in hydrogen medium is proposed for a study of kinetics of formation and decomposition of metal hydrides. The method was tested in investigation of V-H and Er-H systems.

Computer simulation of the processes in the metal-hydrogen system under the condition of thermal cycling is performed. The evaluation of kinetic parameters of movement rate of hydride-resolution interface, hydrogen diffusion in the bulk of metal and hydride, rate of hydrogen desorption from a metal to vacuum is carried out.

МЕТОД ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Евард Е.А.*, Войт А.П., Габис И.Е.

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

Введение.

Один из методов, позволяющих получить информацию о кинетике разложения гидридов – термодесорбционная спектрометрия. Десорбционный пик, полученный при линейном нагреве в вакууме насыщенного образца, содержит информацию о скорости движения интерфейса гидрид-раствор, диффузии водорода в объеме металла (гидрида), и собственно скорости десорбции водорода из металла в вакуум. Варьируя условия формирования гидрида либо условия дегазации (например, скорость нагрева) можно получить серию десорбционных кривых и затем аппроксимировать их на основе той или иной модели, используя подгоночные параметры для оценки констант скоростей указанных реакций. Однако этот способ сопряжен с определенными трудностями.

- В процессе циклирования гидридообразующие металлы склонны к растрескиванию и раскалыванию на более мелкие частицы;
- Активированные образцы очень чувствительны к малейшим загрязнениям. Присутствие примесей в водороде при насыщении приводит к образованию пассивирующего слоя на поверхности порошинок металла, что может радикально повлиять на кинетику выделения (поглощения) водорода образцом;
- При дегазации в вакууме в условиях косвенного нагрева металлические порошинки могут иметь разброс по температуре. Частицы, непосредственно контактирующие с нагреваемой стенкой экспериментальной ячейки, имеют температуру близкую к заданной. Однако каждый последующий слой порошинок, вероятнее всего более холодный.

Перечисленные факторы приводят к искажению формы и сдвигу десорбционного пика, и отсутствию повторяемости экспериментальных результатов. Интерпретация результатов по ТДС оказывается затруднительной.

Поэтому предлагается метод термопрограммируемого циклирования образцов в атмосфере водорода. Постановка эксперимента позволяет

исследовать кинетику и поглощения, и выделения водорода.

Идея метода.

В экспериментальную ячейку с образцом напускается водород до заданного давления, после чего ячейка изолируется. Циклы нагрев–остужение приводят к циклам разложения–формирования гидридной фазы. Количество поглощенного (выделившегося) водорода вычисляется по падению (росту) давления в ячейке известного объема. Для набора статистики используется многократное циклирование по температуре.

При таком подходе удастся в значительной степени преодолеть перечисленные трудности метода ТДС.

- Раскалывание образцов на более мелкие частицы с изменением отношения объем–поверхность отражается на зависимости адсорбционно-десорбционных кривых от номера цикла. Совпадение соответствующих кривых свидетельствует об установлении стационарного распределения по размерам частиц. Для последующей обработки используются только циклы, удовлетворяющие этому условию.
- Процедура подготовки к эксперименту включает откачку дегазированного образца до 10^{-7} Торр и напуск диффузионно-очищенного водорода, после чего экспериментальная ячейка отсекается. При этом удается избежать контакта активированного образца с кислородсодержащими примесями и образования пассивирующего слоя.
- Т.к. водород является хорошим теплоносителем, решается также проблема уравнивания всех порошинок по температуре.

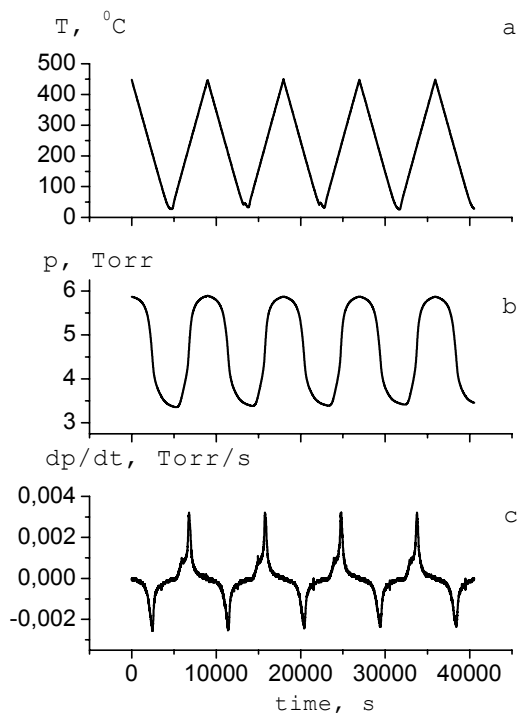
Гидридообразование проводится при медленном контролируемом остужении образца от температур, превышающих область существования гидридной фазы при данном давлении. Поэтому при постепенном росте концентрации водорода в металле не происходит неконтролируемый саморазогрев образца.

* Факс: +7 (812) 4284449 email: evard@paloma.spbu.ru

Техника эксперимента.

В нашей работе исследование кинетики взаимодействия водорода с металлами проводилось с помощью двух вариантов метода термоциклирования.

В первом выполнялись последовательно нагрев до температуры, превышающей температуру разложения гидридной фазы, и остужение образца до комнатной температуры. Термоциклирование проводилось под контролем ЭВМ. Закон изменения температуры мог быть произвольным; мы использовали линейную зависимость температуры от времени. Диапазон колебаний давления определялся его начальной величиной, массой исследуемого образца и объемом экспериментальной ячейки. После нескольких циклов устанавливался стационарный режим колебаний давления. Хорошая воспроизводимость результатов позволила проводить усреднение кривых поглощения и выделения водорода по большому числу циклов. Варьируя условия термоциклирования, получили серии адсорбционно-десорбционных кривых, пригодных для математической обработки и оценки констант скоростей взаимодействия водорода с гидридообразующим металлом. На рис.1 приведен пример термоциклирования образца ванадия со скоростью нагрева/охлаждения $+0.1/-0.1$ К/с. Рис.1,с иллюстрирует зависимость от времени потоков адсорбции (при охлаждении) и десорбции (при нагреве).



Ри

с.1. Термоциклирование образца V массой 8.5 мг. На рисунке зависимости от времени: а – температуры, b – давления, с – производной от давления.

Во втором варианте после нагрева образца до некоторой температуры и установления стационарного давления в ячейке задавался синусоидальный режим изменения температуры. Амплитуда колебаний варьировалась в пределах $2-20$ °С, период – 100-1000 секунд. Через некоторое время в замкнутой камере с образцом устанавливались синусоидальные колебания давления, связанные с выделением и поглощением водорода в образце. Частота колебаний температуры и давления совпадали с хорошей точностью. Амплитуда и запаздывание по фазе осцилляций давления определялись амплитудой и частотой осцилляций температуры (см. Рис.2).

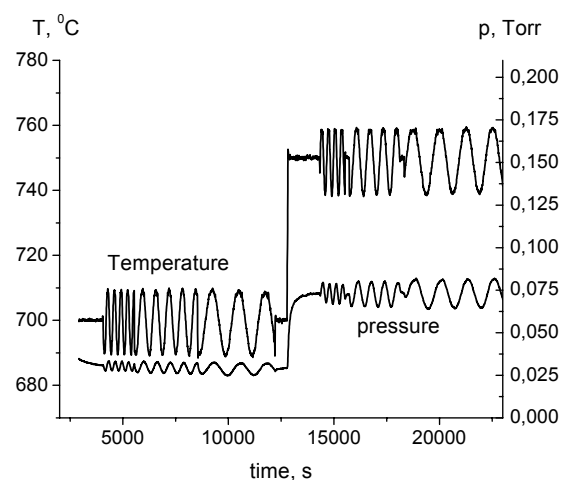


Рис.2. Термоциклирование ErH_2 при 700 и 750 °С, период осцилляций 50, 100 и 200 с.

Выводы

Предложен метод термоциклирования в атмосфере водорода для исследования кинетики формирования и разложения гидридов металлов. Метод апробирован при изучении систем V-H, Er-H.

Проведено моделирование процессов, протекающих в системе металл-водород при термоциклировании. Проводятся расчеты кинетических параметров скорости движения интерфейса гидрид-раствор, диффузии водорода в объеме металла и гидрида и скорости десорбции водорода из металла в газовую среду.