

KINETICS OF HYDROGEN EXTRACTION FROM ERBIUM AND VANADIUM HYDRIDES

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

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

Introduction.

A study of hydrides decomposition kinetics was the aim of this work. Attempt was made to determine a role of such factors as: hydrogen desorption, permeation through phase interface, a shape of particles was taken into account too. For this purpose hydrogen extraction from Erbium and Vanadium hydrides was studied by TDS method. Some mathematical models were proposed and analysis of experimental data was done.

Experiment.

Samples saturation by hydrogen and degassing were performed in the same device without contact with air. Samples were about 10 mg of powders. Mean size of particles was about 20 nm for Er and 100 nm for V. Hydrogen extraction was studied by TDS method with linear heating at rates from 0.02 to 0.3 K/sec. Heating was performed in stainless steel crucible. Released hydrogen was continuously pumped; desorption flux was measured by time-of-flight mass-spectrometer.

Models.

Three models of hydride decomposition were proposed. For each of models system of differential equations was constructed. Solving these equations we obtained theoretical flux curves. Experimental curves were fitted by theoretical ones.

All models represented here have some assumptions:

- Hydride core shrinking occurs during hydrogen extraction from particles.
- Hydrogen desorption from particles surface obeys to Arrhenius second order desorption from subsurface area:
 $Jd = Kd \cdot C\alpha \cdot C\beta \cdot \exp(-Ed/kT)$.
- At heating all particles have the same temperature.
- Hydrogen diffusion is fast enough and hydrogen concentration within one phase has no gradient.

Table of symbols:

Jd – flux density of hydrogen desorption from particle surface.

Ji – flux density of hydrogen passing through hydride-solution interface.

$C\alpha$, $C\beta$ – hydrogen concentration in solution and hydride phases.

$C\alpha_0$, $C\beta_0$ – equilibrium hydrogen concentration in solution and hydride phases.

Ed , Kd – activation energy and preexponential factor for hydrogen desorption.

Ei , Ki – activation energy and preexponential factor for hydrogen permeation through hydride-solution interface.

$\rho(S)$ – distribution function of particles surface.

Described models, assumptions and fitting parameters are below.

1. Model with reversible reaction on hydride-solution interface.

- Powder consists of spherical particles of identical radius.
- Hydrogen transition through phases interface is described by formula of reversible first order reaction: $Ji = Ki \cdot (1 - C\alpha/C\alpha_0) \cdot \exp(-Ei/kT)$. Here the rate of hydrogen transition from hydride to solution is proportional to the deviation of hydrogen concentration in solution from the equilibrium one.

• Hydrogen concentration in hydride phase is constant: $C\beta = C\beta_0$.

• Fitting parameters: Kd , Ed , Ki , Ei .

2. Model with bimetallic type phenomena on the interphase boundary.

- Powder consists of spherical particles of identical radius.
- Concentrations of hydrogen in two phases are described as $C\beta/C\alpha = C\beta_0/C\alpha_0$. This ratio is typical for the boundary between two metals.
- Hydrogen transition through phases interface is described by formula:

$$Ji = Ki \cdot \exp(-Ei/kT)$$

• Fitting parameters: Kd , Ed , Ki , Ei .

3. Model with fast hydrogen interchange on interphase and particles of different shape.

- Powder consists of particles of identical volume and different surface (different shape and roughness).
- Hydrogen concentration in hydride phase is constant: $C\beta = C\beta_0$.
- Hydrogen transition rate from hydride to solution is so fast that hydrogen concentration in solution is always equilibrium (until hydride is over): $C\alpha = C\alpha_0$.
- Fitting parameters: Kd , Ed , $\rho(S)$

* Fax: 07 (812) 428 4449 E-mail: voit@paloma.spbu.ru

Results of Er.

Reaction of decomposition $\text{ErH}_2 \rightarrow \text{Er} + \text{H}_2$ was studied experimentally.

Samples of Er at the beginning of cycling (~5 cycles) achieves maximum of capacity. After that they gradually (~30 cycles) loose it. Simultaneously all three models show gradual increasing of activation energy of hydrogen desorption. Most probably it was caused by progressive formation of carbon impurity on particles surface. This impurity was detected by Auger spectroscopy on used samples.

Experimental TDS peak and fitted one by model 1 are showed on fig.1. Peaks fitted by models 2 and 3 are similar to model 1. It is necessary to note that on the all three fittings there is difference between experimental peak and fitted one at the back front of peak – experimental peak falls slowly than theoretical ones.

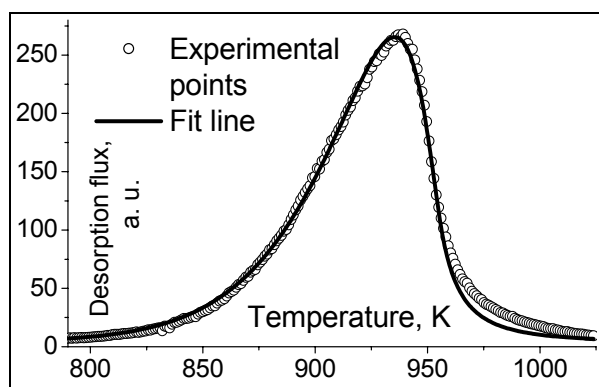


Fig. 1

Results of fitting by model 1:

$E_d = 165 \pm 15 \text{ kJ/mole}$, $E_i < 5 \text{ kJ/mole}$.

This model shows that process at interphase has non-activative nature. Interphase rates depend on preexponential factor only.

Results of fitting by model 2:

$E_d = 190 \pm 25 \text{ kJ/mole}$, $E_i = 230 \pm 60 \text{ kJ/mole}$.

Results of fitting by model 3:

$E_d = 150 \pm 15 \text{ kJ/mole}$.

Distribution function of particles surface was modeled by set of ten particles groups.

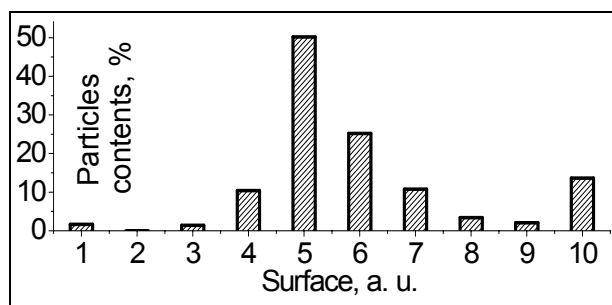


Fig.2.

Typical structure of distribution function is showed on fig. 2. Parameters of this function can differ for different experiments, but shape of this function is stable: main wide peak at middle surfaces, small peak at big surfaces and very small peak at little surfaces.

Results of V.

Experimental and fitted peaks of vanadium hydride decomposition $\text{V}_2\text{H} \rightarrow \text{V} + \text{H}_2$ are showed on fig.3. Obtained experimental data cannot be explained by any of proposed models. We can propose one of possible explanations. Equilibrium hydrogen concentrations (C_{α_0} , C_{β_0}) strong depend on temperature in vanadium, but our models suppose C_{α_0} and C_{β_0} to be constant.

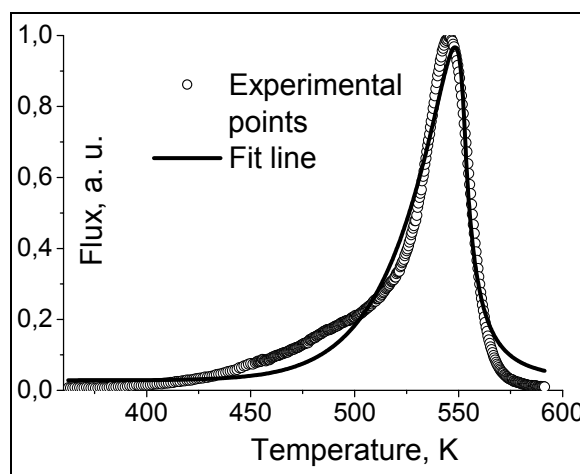


Fig.3.

Summary.

TDS experiments of erbium and vanadium decomposition were performed.

Set of mathematical models for fitting experimental results was proposed.

These models satisfactorily describe erbium experiments.

Experimental peaks of vanadium are more complicated and cannot be described by these models.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ГИДРИДОВ ЭРБИЯ И ВАНАДИЯ

Войт А. П.*, Евард Е. А., Габис И. Е.

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

Введение

В данной работе исследовалась кинетика выделения водорода из гидридов. Делалась попытка определить влияние на этот процесс таких факторов как десорбция и переход водорода из фазы гидрида в фазу раствора, а также формы частичек материала. Для этого процесс выделения водорода из указанных гидридов был экспериментально исследован методом ТДС. Разработано несколько математических моделей по которым проводился анализ результатов экспериментов.

Эксперимент

Насыщение водородом и дегазация проводились в одной установке без промежуточного контакта образцов с воздухом. Образцы массой ≈ 10 мг представляли собой порошки с характерными размерами частичек 20 нм для Er и 100 нм для V. Процесс выделения водорода исследовался методом ТДС с линейными скоростями нагрева от 0.02 до 0.3 К/сек. Нагрев проходил в тигле из нержавеющей стали. Выделяющийся водород непрерывно откачивался, десорбционный поток измерялся при помощи времяпролётного масспектрометра.

Модели

Для обработки результатов экспериментов были предложены три модели процесса выделения водорода из гидридов. Во всех моделях делаются следующие допущения:

- В процессе выделения водорода происходит постепенное сжатие гидридного ядра.
- Процесс десорбции водорода с поверхности частичек описывается аррениусовской ассоциативной (квадратичной) десорбцией из приповерхностного объёма:
$$Jd = Kd \cdot C\alpha^2 \cdot \exp(-Ed/kT).$$
- В процессе нагрева все частицы порошка обладают одинаковой температурой.
- Диффузия водорода достаточно быстрая и концентрация водорода в пределах одной частицы и фазы равномерна.

Для каждой из моделей составлялась система дифференциальных уравнений, в результате решения которой строилась модель-

ная кривая десорбционного потока. Варьируя параметры модели, экспериментальную кривую аппроксимировали теоретической.

Используемые обозначения:

Jd – плотность потока десорбирующегося с поверхности частицы.

Ji – плотность потока водорода проходящего через границу гидрид-раствор.

Ca , $C\beta$ – концентрация водорода в фазе раствора и гидрида.

Ca_0 , $C\beta_0$ – равновесная концентрация водорода в фазе раствора и гидрида.

Ed , Kd – энергия активации и предэкспонента десорбции с поверхности.

Ei , Ki – энергия активации и предэкспонента перехода водорода через границу гидрид-раствор.

$\rho(S)$ – функция плотности распределения частиц по величине поверхности.

1. Модель с обратимой реакцией на границе гидрид-раствор.

- Порошок состоит из сферических частиц одинакового радиуса.
- Процесс перехода водорода из гидрида в раствор описывается формулой для обратимой реакции первого порядка:
$$Ji = Ki \cdot (1 - Ca/Ca_0) \cdot \exp(-Ei/kT).$$
 Здесь скорость перехода водорода из гидрида в раствор пропорциональна отклонению концентрации водорода в растворе от равновесного значения.
- Концентрация водорода в гидридной фазе постоянна $C\beta = C\beta_0$.
- Параметры аппроксимации: Kd , Ed , Ki , Ei .

2. Модель с биметаллическим характером процессов на границе гидрид-раствор.

- Порошок состоит из сферических частиц одинакового радиуса.
- Концентрации водорода в двух фазах подчиняются соотношению $C\beta/Ca = C\beta_0/Ca_0$ (соотношение характерное для границы раздела между двумя металлами).
- Плотность потока водорода через границу гидрид-раствор:
$$Ji = Ki \cdot \exp(-Ei/kT).$$
- Параметры аппроксимации: Kd , Ed , Ki , Ei .

* Факс: 07 (812) 428 4449 E-mail: voit@paloma.spbu.ru

3. Модель с быстрым обменом на границе гидрид-раствор и частицами разной формы.

- Порошок состоит из частиц одинакового объёма и разной поверхности (разной формы и шероховатости).
- Концентрация водорода в фазе гидрида всегда постоянна $C\beta = C\beta_0$.
- Скорость перехода водорода из гидридной фазы в раствор настолько высока, что концентрация водорода в фазе раствора всегда равновесна с гидридом (пока гидрид имеется в наличии) $C\alpha = C\alpha_0$.
- Параметры аппроксимации: $Kd, Ed, \rho(S)$

Результаты обработки экспериментов с Er

Для Er исследовалась реакция разложения $ErH_2 \rightarrow Er + H_2$.

Образцы Er по мере циклирования вначале быстро (~5 циклов) достигали максимума ёмкости, после чего постепенно её теряли (~30 циклов). При этом все три модели показывают постепенный рост энергии активации десорбции с уменьшением ёмкости образца. Вероятнее всего это связано с постепенным образованием углеродного загрязнения на поверхности частиц (обнаружено в результате Оже-спектроскопии на отработанных образцах).

На рис.1 представлен экспериментальный график и результат аппроксимации по модели 1. Графики аппроксимации по моделям 2 и 3 аналогичны. Отметим, что на всех подгонках имеется расхождение на заднем фронте пика – модельная кривая спадает быстрее, чем экспериментальная.

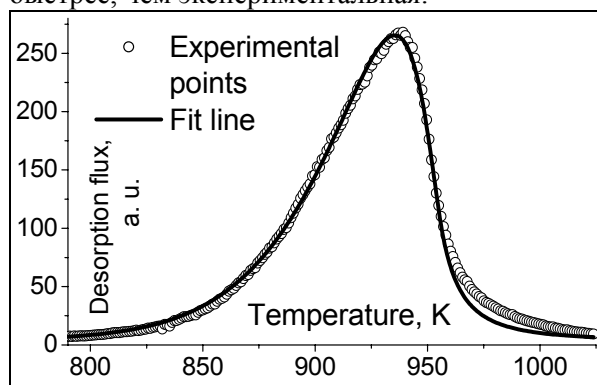


Рис. 1

Результаты аппроксимации по модели 1:
 $Ed = 165 \pm 15 \text{ kJ/mole}$, $Ei < 5 \text{ kJ/mole}$.

Эти результаты позволяют сделать следующий вывод: процесс перехода фазы гидрида в фазу раствора носит безактивационный характер и его скорость определяется только величиной предэкспоненциального фактора.

Результаты аппроксимации по модели 2:
 $Ed = 190 \pm 25 \text{ kJ/mole}$, $Ei = 230 \pm 60 \text{ kJ/mole}$.

Результаты аппроксимации по модели 3:

$Ed = 150 \pm 15 \text{ kJ/mole}$. Распределение частиц по площади поверхности моделировалось набором из десяти групп частиц.

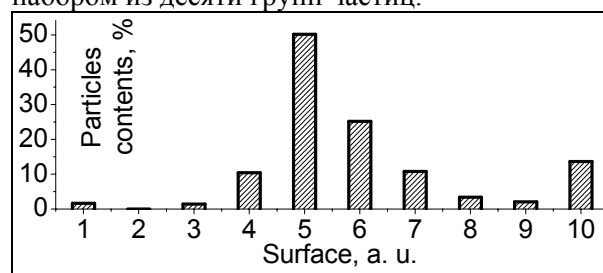


Рис.2.

Характерный вид функции плотности распределения приведён на рис.2. Конкретные параметры распределения (положение и ширина максимума) меняются от опыта к опыту, но всегда присутствуют два дополнительных максимума: средний при больших поверхностях и маленький при малых.

Результаты обработки экспериментов с V

На рис.3 приведены экспериментальный пик ТДС и его аппроксимация. Полученные экспериментальные данные не удаётся объяснить в рамках предложенных моделей. Возможные причины – у ванадия в отличие от эрбия с температурой сильно меняются равновесные концентрации в гидриде и растворе (в данных моделях $C\alpha_0$ и $C\beta_0$ считаются независимыми от температуры).

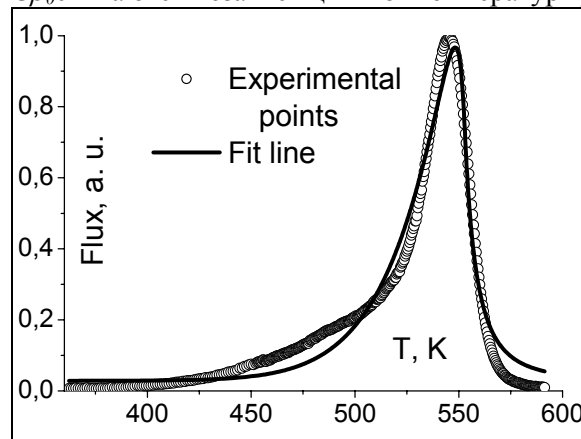


Рис.3

Выводы

Проведены исследования кинетики разложения гидридов эрбия и ванадия.

Разработан ряд математических моделей для обработки результатов экспериментов по ТДС для гидридов металлов.

Данные модели удовлетворительно описывают экспериментальные результаты для эрбия.

Десорбционный пик гидрида ванадия имеет более сложную структуру и не может быть описан в рамках предложенных моделей.