

# APPLICATION OF THE METAL HYDRIDE ACTIVATION EFFECT OF HYDROGEN ISOTOPES FOR PLASMA CHEMICAL TECHNOLOGIES

Yu. F. Shmal'ko\*, Ye. V. Klochko

A.N. Podgorny Institute for Mechanical Engineering Problems of National Academy of Science of the Ukraine, 2/10 Pozharsky Str., Kharkov, 61046 Ukraine

## Introduction

One of the major ways of the chemical reactions speed and selectivity intensify is creation of super equilibrium concentration of the vibration-excited molecules in the reacting gas medium. Now for this purpose two ways are used - the gas discharge and a laser beam irradiation of a reacting gas mixture [1]. Alongside with the mentioned above methods there is a new method [2], based on features of interaction of some alloys and compounds with chemically active gases. Interesting peculiarity of convertible interaction hydrides forming metals and alloys with gaseous hydrogen is the thermodesorbic activation effect. This phenomenon proves to be true direct and indirect results of numerous experiments and is that processes of a metal hydrides formation and decomposition are accompanied by significant deviations of a near surface gas phase layers condition from thermodynamic balance. Thus emissions of the excited molecules [3], hydrogen atoms [4], and ions [5] from a metal hydrides surface in a gas phase are observed. In the present paper results carried out by authors of the experimental researches directed on control of the plasma chemical reactions kinetics by using of vibration-excited molecules of hydrogen, which desorbed from metal hydrides are systematized.

## Results and discussion

Well-known catalytic activity of an intermetallic hydrides forming compounds in the reactions connected to carry of hydrogen, as a rule, spoke occurrence of atomic hydrogen near to a surface of hydride [6]. However now there are no convincing experimental proofs of this assumption. High recombination factors for hydrogen atoms on metal catalyst surfaces [7], also raise the doubts that the determining role in the kinetic reactions improvement with participation of hydrogen is connected with atoms H.

In papers [2,3] results of mass - spectrometer measurements of structure neutral components of the magnetron discharge hydrogen plasma were

resulted. This research has shown that using metal hydride cathode stimulates various plasma chemical reactions with participation of hydrogen. Direct mass- spectrometer measurements [8, 9] have shown, that in structure of hydrogen, which desorbed from a metal hydrides surface in dynamic vacuum super equilibrium concentration of vibration-excited molecules  $H_2$  are observed. The given explanation of the metal hydrides catalytically activity proves to be true results of research of the discharge with metal hydride cathodes parameters. In particular, it is shown [10], that the vibration-excited hydrogen molecules from a surface of such cathodes results in essential increase of concentration of negative ions  $H^-$  in the near cathode areas of the discharge. Formation of negative ions is caused by an intensification of the dissociate sticking low energetically electrons process to molecules of hydrogen, desorbed from a metal hydride electrode. As the section of this process quickly grows with increase of oscillatory quantum number of molecules  $H_2$  [1], concentration of negative ions  $H^-$  in the near cathode areas is rather sensitive to a power condition of a hydrogen molecules, desorbed from a metal hydride surface.

The analysis of the adjusted above research results shows, that a metal hydride activations process of hydrogen in conditions of interaction with hydrogen plasma, probably, passes in some stages. At the first stage there is an emission of vibration-excited hydrogen molecules from a metal hydride surface in plasma. In a plasma medium these molecules capture a low energy electrons. The formed negatively molecular ion is unstable and breaks up during the order of  $10^{-13}$  seconds, with formation of atomic ion  $H^-$ . As a sections of the negative ions  $H^-$  disintegration process as a result of collisions with particles of plasma considerably exceed sections of their formation, during the order characteristic collisions time, negative ions lose superfluous electron. Thus in a plasma medium the increased concentration of a hydrogen atoms is formed which have high chemical activity. The described mechanism of a

\*Тел: 38 (0572)944716

Email: smalko@ipmach.kharkov.ua

hydrogen activation by metal hydrides was used in technology of synthesis diamond coatings in glow discharge [ 11 ]. It was shown, that use of a metal hydride activation in this case results in substantial increase of quality of synthesized coverings, increase of growth rate of a diamond film, and also to decrease of probability of transition of the glow discharge in an arc mode.

### Conclusions

In the present work results of the experimental researches carried out by authors directed on a plasma- chemical reactions kinetics management with use of vibration-excited hydrogen molecules, desorbed from metal hydrides are stated. It is shown, that use of hydrides forming materials – a convertible hydrogen sorbents of low pressure as electrodes of discharge devices for technological assignment effectively allows to operate by velocity of the plasma -chemical reactions proceeding with application of hydrogen.

### References

1. Capitelly M., ed. Non Equilibrium Vibrational Kinetics. Topics in Current Physics. Springer Verlag Berlin, 1986.
2. Klochko Ye.V., Lototsky M.V., Shmal'ko Yu.F., a.a. Investigation of plasma interaction with metal hydride. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1999, **24**: 169-175.
3. Shmal'ko Yu.F., Borisko V.M., Klochko Ye.V., a.a. -About vibration excitation of the hydrogen molecules desorbed from metal hidrides – Proceedings of National Academy of Sciences of the Ukraine, 2000, **11**: 91-95 (in ukr).
4. Savvin N.N., Mjasnikov I.A., Lobashina N.E. Non-stationary emission of hydrogen atoms from a surface as-grown layer metal on glass at the presence of molecular hydrogen. *Journ. of physical chemistry*, 1985, **59**(10): 2641-2643 (in rus.).
5. Bachman C.H., Silberg P.A. Termionic ions from hydrogen palladium. *J. Appl. Phys.*, 1958, **29**(8): 1266-1267.
6. Lobashina N.E., Savvin N.N., Mjasnikov I.A. Formation and transport of hydrogen atoms from the metal-activator on a surface of the carrier (spill-over effect) and in a gas phase. *Reports of Academy of Sciences of USSR*, 1983, **268**(6): 1434-1437, (in rus.).
7. Lavrenko V.A. Recombination of hydrogen atoms on a solid state surface. Nauka, Kiev, 1973, (in rus.).
8. Shmal'ko Yu.F., Lototsky M.V., Skripal' L.P., a.a. Research of a hydrogen activation process by metal hydrides. II. Mass-spectrometer definition of potential and section of a hydrogen ionization. - *Problems of nuclear sciences and engineering. Nucl. engineering and technology*, 1989, **1**: 58-61, (in rus.).
9. Shmal'ko Yu.F., Klochko Ye.V. and Lototsky M.V. Influence of isotopic effect on the shift on the ionization potentials of hydrogen desorbed from metal hydride surface. *Int. J. Hydrogen Energy*, 1996, 21(11/12): 1057–1059.
10. Borisko V.N., Klochko Ye.V., Shmal'ko Yu.F., a.a. A technological plasma source of negative ions. *Problems of nuclear sciences and engineering. Physics of radiating damages and radiating material sciences*, 1998, **3** (69), **4** (70): 179-182, (in rus).
11. Pashnev V.K., Opalev O.A., Shmal'ko Yu.F., a.a. A Highly Effective Setup for Diamond Coating Deposition. *Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*, editors: Y. Tseng, K. Miyoshi, M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Koga, K. Kobashi and G. A. J. Amaratunga. -Auburn, Alabama (USA), 2001: 327-332.

# ПРИМЕНЕНИЕ ЭФФЕКТА МЕТАЛЛОГИДРИДОГО АКТИВИРОВАНИЯ ВОДОРОДА В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

**Ю.Ф. Шмалько\***, Е.В. Ключко

Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины,  
ул. Дм. Пожарского, 2/10, Харьков, 61046, Украина

## Введение

Одним из перспективных путей повышения скорости и селективности химических реакций является создание сверхравновесных концентраций колебательно-возбужденных молекул реагирующей газовой среды. В настоящее время для этого используются два способа – газовый разряд и облучение реагирующей газовой смеси лазерным лучом [1]. Наряду с упомянутыми выше методами существует новый метод [2], основанный на особенностях взаимодействия некоторых сплавов с химически активными газами.

Одной из интересных особенностей обратимого взаимодействия гидридо-образующих металлов и сплавов с газообразным водородом является эффект его сорбционного активирования. Указанный эффект подтверждается прямыми и косвенными результатами многочисленных экспериментов. Он состоит в том, что процессы образования и разложения металлгидридов сопровождаются значительными отклонениями состояния приповерхностного слоя газовой фазы от термодинамического равновесия. При этом наблюдается эмиссия с поверхности металлгидрида в газовую фазу возбужденных молекул [3], водородных атомов [4] и ионов [5].

В настоящей работе изложены предварительные результаты проведенных авторами экспериментальных исследований, направленных на управление кинетикой плазмохимических реакций с использованием колебательно-возбужденных молекул водорода, десорбируемого из металлгидридов.

## Результаты и обсуждение

Известная каталитическая активность гидридов интерметаллических соединений в реакциях, связанных с переносом водорода, как правило, объяснялась появлением атомарного водорода вблизи поверхности гидрида [6]. Однако в настоящее время отсутствуют убедительные экспериментальные доказательства этого предположения. Высокие коэффициенты рекомбинации атомов водорода

на металлических поверхностях [7], к которым можно отнести и поверхность металлгидридного катализатора, также вызывают сомнения в том, что в интенсификации реакций с участием водорода определяющую роль играет эмиссия атомов H непосредственно в газовую фазу.

В работах [2, 3] нами приведены результаты масс-спектрометрических измерений состава нейтральной компоненты плазмы магнетронного разряда, горящего в среде водорода. Эти исследования показали, что использование металлгидридного катода стимулирует различные плазмохимические реакции с участием водорода. Обнаруженное влияние металлгидрида на кинетику химических реакций, протекающих в плазме разряда, легко объясняется возможной эмиссией колебательно-возбужденных молекул H<sub>2</sub> с поверхности металлгидридного катода. Прямые масс-спектрометрические измерения [8, 9] показали, что в составе водорода, десорбируемого с поверхности металлгидридов в динамический вакуум, наблюдаются сверхравновесные концентрации колебательно-возбужденных молекул H<sub>2</sub>.

Данное объяснение каталитической активности металлгидрида подтверждается результатами исследования параметров разрядов с металлгидридными катодами. В частности, показано [10], что десорбция колебательно-возбужденных молекул водорода с поверхности таких электродов приводит к существенному увеличению концентрации отрицательных ионов H<sup>-</sup> в прикатодной области разряда. Образование отрицательных ионов вызвано интенсификацией процесса диссоциативного прилипания низкоэнергетичных электронов плазмы к молекулам водорода, десорбированного из металлгидрида. Поскольку сечение этого процесса быстро возрастает с увеличением колебательного квантового числа молекул водорода [1], то концентрация отрицательных ионов H<sup>-</sup> в прикатодной области весьма

\*Тел: 38 (0572)944716

Email: smalko@ipmach.kharkov.ua

чувствительна к энергетическому состоянию молекул водорода, десорбируемого с поверхности металлгидрида.

Анализ изложенных выше результатов исследований показывает, что процесс металлгидридного активирования водорода в условиях взаимодействия металлгидрида с водородной плазмой, вероятно, проходит в несколько этапов. На первом этапе происходит эмиссия колебательно-возбужденных молекул водорода с поверхности металлгидрида в плазму. В объеме плазмы эти молекулы захватывают электроны низких энергий. Образовавшийся отрицательно заряженный молекулярный ион является неустойчивым и распадается за время порядка  $10^{-13}$  секунды с образованием атомарного иона  $H^-$ . Поскольку сечения процесса распада отрицательных ионов  $H^-$  при столкновениях с частицами плазмы значительно превышают сечения их образования, то за время порядка характерного времени столкновений отрицательные ионы теряют избыточный электрон. Таким образом, в объеме плазмы образуется повышенная концентрация атомов водорода, которые обладают высокой химической активностью. Описанный механизм активирования водорода металлгидридами был использован в технологии синтеза алмазных пленок в тлеющем разряде [11]. Было показано, что использование металлгидридного активирования в этом случае приводит к значительному повышению качества синтезируемых покрытий, увеличению скорости роста алмазной пленки, а также к снижению вероятности перехода разряда в дуговой режим.

## Выводы

В настоящей работе изложены результаты проведенных авторами экспериментальных исследований, направленных на управление кинетикой плазмохимических реакций с использованием колебательно-возбужденных молекул водорода, десорбируемого из металлгидридов. Показано, что использование металлгидридных материалов - обратимых сорбентов водорода низкого давления - в качестве электродов газоразрядных устройств технологического назначения, позволяет эффективно изменять кинетику плазмохимических реакций, протекающих с участием водорода.

## Литература

1. Capitelly M., ed. Non Equilibrium Vibrational Kinetics. Topics in Current Physics. Springer Verlag Berlin, 1986.
2. Klochko Ye.V., Lototsky M.V., Shmal'ko Yu.F., a.a. Investigation of plasma interaction with metal hydride. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 24: 169-175.
3. Шмалько Ю.Ф., Клочко Є.В., Соловей В.В. та ін. Про коливальне збудження молекул водню, який десорбується із металогідридів. Доповіді НАН України, 2000, 11: 91-95.
4. Саввин Н.Н., Мясников И.А., Лобашина Н.Е. Нестационарная эмиссия атомов водорода с поверхности свеженанесенных на стекло металлических слоев в присутствии молекулярного водорода. Журн. физ. химии, 1985, 59(10): 2641-2643.
5. Bachman C.H., Silbert P.A. Termionic ions from hydrogen palladium. J. Appl. Phys., 1958, 29(8): 1266-1267.
6. Лобашина Н.Е., Саввин Н.Н., Мясников И.А. Образование и перенос атомов водорода с металла-активатора на поверхность носителя (спилловер-эффект) и в газовую фазу. Доклады Академии наук СССР, 1983, 268(6): 1434-1437.
7. Лавренко В.А. Рекомбинация атомов водорода на поверхности твердых тел. Киев: Наукова думка, 1973.
8. Шмалько Ю.Ф., Лотоцкий М.В., Скрипаль Л.П. и др. Исследование процесса активирования водорода металлгидридами. II. Масс-спектрометрическое определение потенциала и сечения ионизации водорода. Вопр. атом. науки и техники. Сер. Ядер. техника и технология, 1989, 1: 58-61.
9. Shmal'ko Yu.F., Klochko Ye.V. and Lototsky M.V. Influence of isotopic effect on the shift on the ionization potentials of hydrogen desorbed from metal hydride surface. Int. J. Hydrogen Energy, 1996, 21(11/12): 1057-1059.
10. В.Н.Бориско, Е.В.Клочко, Ю.Ф.Шмалько и др. Технологический плазменный источник отрицательных ионов. Вопр. атомн. науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 1998, 3(69), 4(70): 179-182.
11. Pashnev V.K., Opalev O.A., Shmal'ko Yu.F., a.a. A Highly Effective Setup for Diamond Coating Deposition. Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conference/Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001), editors Y. Tseng, K. Miyoshi, M. Yoshikawa, M. Murakawa, Y. Koga, K. Kobashi and G. A. J. Amarantunga. - Auburn, Alabama (USA), 2001: 327-332.