

УДК 669-413:669.788.019.24

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМО-ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ Ti, Zr, Pd, Ni

Чжан Хунжу

Научный руководитель: профессор Ю.И. Тюрин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

RESEARCH AND MODELING OF HYDROGEN THERMAL DESORPTION FROM FROM Ti, Zr, Pd, Ni

Zhang Hongru

Scientific Supervisor: Prof. Y.I. Tyurin

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050

E-mail: zhanghongru1993@gmail.com

Abstract. *Thermo-stimulated hydrogen release (TSHR) at linear heating ($1\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) from Ti, Zr, Pd, Ni with various thicknesses ($0.05\div 1\text{ mm}$) was investigated. The physical and mathematical models of hydrogen release were established considering, taking into account the diffusion of hydrogen atoms to the surface and the formation and desorption of hydrogen molecules from the surface. Based on the established models and experimental TSHR spectra, a program for simulating the hydrogen release process was developed based on MATLAB.*

Введение. В аспекте прикладных исследований при разработке накопителей водорода [1] важно изучить процессы диффузионного выхода атомарного водорода на поверхность и кинетические механизмы формирования и десорбции молекул водорода с поверхности, включая совместное решение диффузионных и кинетических уравнений [2-4]. В наших исследованиях основное внимание уделяется процессу термостимулированного газовыделения (ТСГВ) водорода из Ti, Zr, Pd, Ni. Было проведено экспериментальное изучение и моделирование процессов диффузионного выхода водорода на поверхность металлических образцов и кинетических процессов формирования и десорбции с поверхности в вакуум молекулярного водорода.

Материалы и эксперименты. В рамках серии экспериментов использовались металлы Ti, Zr, Pd, Ni. Электролитической насыщение проводилось в 0,1-1,0 М растворе H_2SO_4 в течение 0.5-72 часов при плотности тока 0,02- 0,2 А/см² и нормальных условиях.

Для изучения процессов диффузионного выхода водорода из плоских металлических пластин были выполнены эксперименты по термо-стимулированному газовыделению (ТСГВ) водорода из образцов различной толщины в вакуум при нагреве со скоростью 1 град/с. Регистрация выхода водорода при ТСГВ осуществлялась квадрупольными масс-спектрометрами.

На рис. 1а представлены результаты по ТСГВ водорода из пластинки титана и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. На рис. 1б представлены результаты по ТСГВ водорода из циркония (Э110) и аппроксимации экспериментальных кривых для образцов различной толщины. При длительномкатодном насыщении пластинки Ti (>24 часа) и Zr (>20час) в спектре ТСГВ появляется второй высокотемпературный пик, связанный с образованием гидридной фазы [4,5].

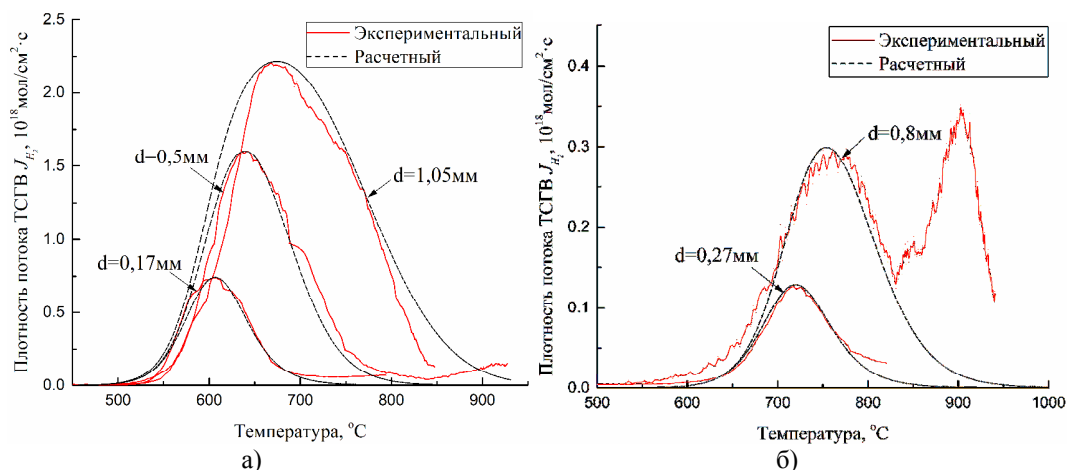


Рис. 1. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Ti и Zr различной толщины. Катодное насыщение: а) Ti: $d = 0,17-1,05$ мм, $t = 6$ ч, $I = 0.2$ А, $H_2O + H_2SO_4$ (1М); б) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5М); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (1М). Скорость нагрева 1 град/сек

Графики ТСГВ водорода из Pd и Ni представлены на рис. 2. В данных образцах переходных металлов 4-6 периодов VIII группы водород может накапливаться в значительных количествах в виде твердых растворов, но второго высокотемпературного пика связанного с разложением гидридных фаз не наблюдается, даже при значительных временах насыщения их водородом.

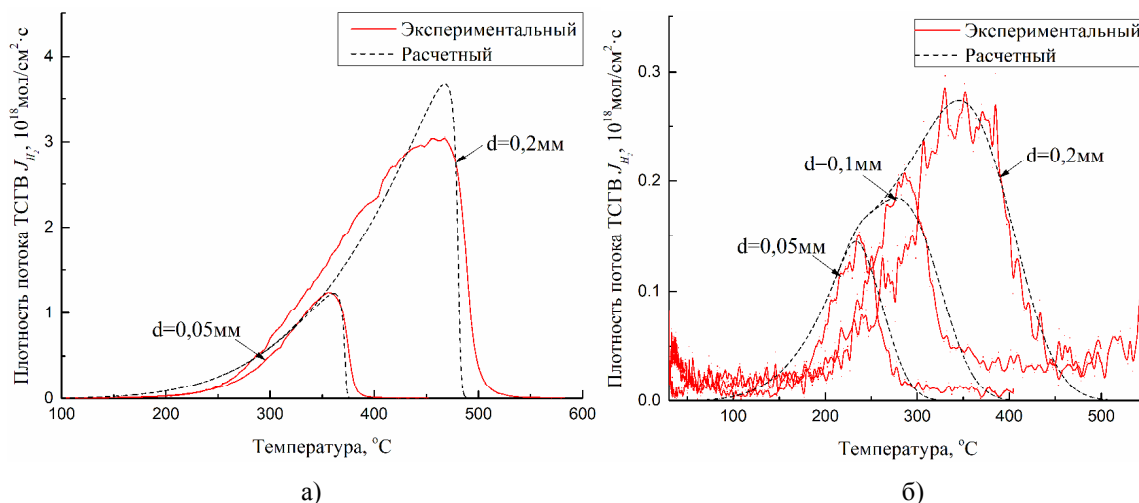


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные зависимости термо-стимулированного газовыделения водорода из пластинок Pd и Ni различной толщины. Катодное насыщение: а) Zr: $d = 0,27$ мм, $t = 24$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5М); $d = 0,8$ мм, $t = 21$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (1М); б) Pd: $d = 0,05$ мм, $t = 0,5$ ч, $j = 100$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,5М); $d = 0,2$ мм, $t = 20$ ч, $j = 19$ мА/см², $H_2O + H_2SO_4$ (0,1М).

Скорость нагрева 1 град/сек

Моделирование процессов ТСГВ. Диффузионную составляющую опишем одномерным уравнением диффузии. Координата x направлена перпендикулярно боковым граням пластины, начало координат $x = 0$ в центре пластины [4]:

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad D(t) = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{k(T_0 + \beta t)} \right]$$

Учет процессов рекомбинации атомов на поверхности в реакциях первого и второго порядка, десорбции молекул H_2 позволяет качественно и количественно верно описать кривые ТСГВ для Ti, Zr (рис.1), Pd, Ni (рис.2) при граничных условиях:

$$\text{Ti и Zr: } \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp K_0 \exp\left(-\frac{E_K}{kT}\right) n_H^2\left(\pm \frac{d}{2}, t\right)$$

$$\text{Pd и Ni: } \begin{cases} \pm D \left. \frac{\partial n}{\partial x} \right|_{x=\pm \frac{d}{2}} = \mp J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N \\ \frac{dN_1}{dt} = -J_H\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) \sigma_1 N - 2kN_1^2(t) \\ \frac{dN_2}{dt} = kN_1^2(t) - \nu_{-3}N_2(t) \\ N + N_1 + N_2 = N_0 \end{cases}$$

Используя метод конечных разностей, мы разработали программу на основе MATLAB для имитации этого прогресса. На рис. 1 и 2 представлены экспериментальная (красные) и расчетная (черный) результаты радиационно-десорбции процесса, результат моделирования и эксперимента имеют хорошее согласие.

Заключение. Проведено экспериментальное исследование и моделирование процессов диффузионного выхода водорода в вакуум из предварительно насыщенных водородом плоских металлических образцов различной толщины при термическом линейном нагреве. Результаты расчетов, полученные с использованием кинетических граничных условий, соответствуют полученным экспериментальным данным. Метод программируемого термо-газовыделения водорода в условиях линейного нагрева плоских металлических образцов различной толщины представляет удобный метод определения энергий активации, частотных факторов, констант скорости кинетических процессов на поверхности и предэкспоненциальных множителей и энергии активации диффузионных процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Manickam K., Mistry P., Walker G., Grant D., Buckley C. et al. Future perspectives of thermal energy storage with metal hydrides // *Int J Hydrogen Energy*. – 2019. V. 44 (15). – P. 7738-7745. <http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.011>
2. Zaika YV, Bormatova EP. Parametric identification of hydrogen permeability model by delay times and conjugate equations // *Int J Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36(1). – P. 1295–305. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.099>.
3. Ferrin P, Kandoi S, Nilekar AU, Mavrikakis S. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study // *Surface science*. – 2012. – V. 606(7-8). – P. 679–689. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.017>
4. Tyurin YI, Sypchenko VS, Nikitenkov NN, et al. Comparative study of the hydrogen isotopes yield from Ti, Zr, Ni, Pd, Pt during thermal, electric current and radiation heating[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2019;44:20223–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.185>
5. Rokhmanenkov A.S., Kuksin A.Y., Yanilkin A.V. Simulation of hydrogen diffusion in TiH x structures [J] // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – V. 118(1). – P. 28–38. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100094>