

УДК 533.924:54.19.

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МЕТАЛЛОГИДРИДОМ ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

И.Н. Серeda

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

пл. Свободы 4, 61022, Харьков, Украина

E-mail: igorsereda@mail.ru

Received April 12, 2013

Работа посвящена экспериментальным исследованиям особенностей процессов поглощения и выделения водорода геттерным гидридообразующим сплавом $Zr_{50}V_{50}$ в плазме тлеющего разряда. Такой подход создает возможность проведения реакций, которые при использовании классических методов протекают лишь в экстремальных условиях. В работе определены условия, при которых происходит поглощение водорода такими сплавами в условиях разряда. Получена корреляция между количеством поглощенного водорода в зависимости от внешних параметров разряда и количества десорбированного водорода.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: металлгидрид, тлеющий разряд, сорбция-десорбция водорода, масс-спектрометрия, плазма

PECULIARITIES OF HYDROGEN SORPTION BY METAL-HYDRIDE IN PLASMA OF GLOW DISCHARGE

I.N. Sereda

V.N. Karazin Kharkiv National University

4 Svobody Sq., 61022, Kharkov, Ukraine

The paper is devoted to experimental investigations of the processes peculiarities of hydrogen absorption and desorption by getter hydride-forming $Zr_{50}V_{50}$ alloy in plasma of glow discharge. Such a way creates a possibility to make reactions that using common methods is only at extreme conditions. In this work the conditions of hydrogen absorption by such alloys in glow discharge were determined. The correlation between the absorbed hydrogen quantity depending on external discharge parameters and desorbed hydrogen quantity were carried out.

KEY WORDS: metal-hydride, glow discharge, sorption-desorption of hydrogen, mass-spectrometry, plasma

ОСОБЛИВОСТІ ПОГЛИНАННЯ МЕТАЛОГІДРИДОМ ВОДНЮ В ПЛАЗМІ ТЛЮЧОГО РОЗРЯДУ

І.М. Серeda

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

пл. Свободи 4, 61022, Харків, Україна

Робота присвячена експериментальним дослідженням особливостей процесів поглинання та виділення водню геттерним гідрідоутворюючим сплавом $Zr_{50}V_{50}$ в плазмі тліючого розряду. Такий підхід будує можливість проведення реакцій, які при застосуванні класичних методів ідуть лише в екстремальних умовах. В роботі визначені особливості при яких здійснюється поглинання водню такими сполуками в умовах розряду. Отримана кореляція між кількістю водню, що поглинається, в залежності від зовнішніх параметрів розряду і кількістю водню, що десорбується.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: металлгидрид, тліючий розряд, сорбція-десорбція водню, мас-спектрометрия, плазма

Системы хранения водорода на основе металлгидридных технологий давно нашли применение в различных областях науки и техники. Металлогидридные системы являются альтернативой традиционно применяемым устройствам для энерготехнологической переработки водорода: его хранения, очистки от газовых примесей либо селективного извлечения из водородосодержащих газов с последующей подачей его потребителю. Существенное развитие за последние десятилетие получило создание систем напуска водорода для плазменных устройств. В этом случае металлгидридные накопители служат не только для хранения водорода, а и, как правило, выполняют функцию электродов газоразрядных устройств [1]. Гидридообразующие геттерные материалы на основе $Zr-V$ сплавов являются перспективной базой для изготовления таких электродов. Данные интерметаллические соединения при комнатной температуре обладают равновесными давлениями, не превышающими $10^{-2} - 10^{-1}$ Тор, а разложение гидридных фаз этих материалов позволяет обеспечивать практически равномерный напуск изотопов водорода в интервале рабочих температур 400 – 900 К [2]. Однако наряду с хорошо изученными процессами выделения водорода под воздействием бомбардирующих частиц из плазмы будут также происходить и процессы его поглощения, обусловленные геттерными свойствами материала. Выше перечисленные процессы выделения-поглощения являются конкурирующими [3 - 4]. Отсутствие экспериментальных данных о динамике поглощения водорода металлгидридами в плазме не позволяет с уверенностью определить влияние металлгидридных электродов на физические процессы, протекающие в разряде, и параметры плазмы в таких системах. Цель работы - проведение дополнительных экспериментальных исследований динамики сорбции водорода в плазме газового разряда. Опираясь на известные результаты [3], полученные при изучении тлеющего разряда с

металлогидридными элементами, дальнейшие исследования целесообразно проводить в такой же системе, как наиболее простой и хорошо изученной.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Тлеющий разряд зажигался в предварительно откачанной вакуумной камере, которая представляла собой цилиндрическую стеклянную колбу диаметром 77 мм. Электроды разряда имели форму дисков и располагались на расстоянии 55 мм друг от друга. Верхний электрод (анод) диаметром 58 мм был изготовлен из нержавеющей стали. Нижний электрод (катод) диаметром 50 мм был изготовлен из меди. Катод разряда был оборудован системой водяного охлаждения и помещался в керамический стакан, препятствующий развитию паразитных разрядов на боковой и нижней поверхностях катода. Исследуемый порошкообразный металлогидрид $Zr_{50}V_{50}H_x$ насыпался в стакан из нержавеющей стали с толщиной стенок 0,5 мм, который располагался над поверхностью медного катода и имел гальваническую связь с последним посредством системы выполненных из того же материала, что и сам стакан, токопроводов. Такое конструктивное исполнение было необходимо для тепловой развязки исследуемого порошка с водоохлаждаемым катодом. Температура стакана из нержавеющей стали контролировалась термопарой, спай которой был приварен к центру дна стакана с наружной стороны. Степень первоначального насыщения водородом металлогидрида составляла величины порядка 70% и 50% или $160 \text{ см}^3/\text{г}$ и $110 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно при нормальных условиях. Масса навески образца составляла 5 г.

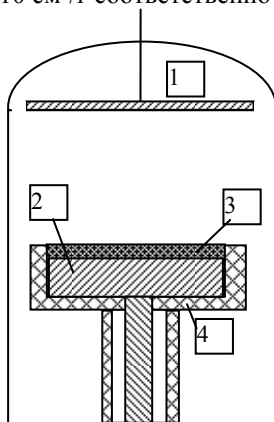


Рис. 1. Схема расположения электродов разряда
1 – анод; 2 – медный катод;
3 – металлогидридный порошок;
4 – керамический изолятор

Катод находился под потенциалом земли, на анод подавался потенциал 0 - 4 кВ. Динамика поглощения металлогидридом водорода исследовалась в условиях динамического вакуума с помощью монопольного масс-спектрометра МХ-7304, подключенного к камере и имеющего собственную систему откачки. В ходе экспериментов осуществлялось сканирование второй атомной единицы массы (молекулярный водород). Запись сигналов проводилась с периодом 10 сек. Давление остаточного газа в вакуумной камере не превышало значения $2 \cdot 10^{-2}$ Тор. Диапазон исследуемых давлений составлял $10^{-1} - 4$ Тор.

Перед включением разряда проводилась «промывка» всей системы водородом. Для этого с помощью игольчатого натекавателя осуществлялась подача водорода в камеру из баллона. По прошествии некоторого времени (около 5 мин) амплитуда сигнала водорода на масс-спектрометре выходила на некоторое постоянное

значение, которое мы будем считать фоновым значением для данного давления. Все последующие измерения проводились относительно фонового значения. Скорость откачки и напуска в ходе исследований не менялись.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные зависимости сигнала водорода H_2 в разряде от времени при давлении 0,3 Тор в случае металлогидридного катода 70% и 50% степени насыщенности приведены на рис. 2. Как видно из рисунка, при включении разряда и установки разрядного тока на уровне $I_p = 20$ мА происходит увеличение амплитуды сигнала. Это связано с тем, что под воздействием ионной бомбардировки осуществляется удаление поверхностных загрязнений, далее происходит разогрев образца, десорбция из него водорода и, как следствие, давление и разрядный ток увеличиваются. Если оставить параметры разряда неизменными, то вкладываемая в металлогидрид мощность приведет к дальнейшему увеличению давления водорода в камере, что вызовет появление страт, а затем и переход разряда в дуговую форму. Поэтому, когда разрядный ток достигал значения $I_p \approx 30$ мА, а давление в камере существенно увеличивалось, производилось принудительное уменьшение тока разряда до величины порядка 10 мА. При этом амплитуда сигнала молекулярного водорода в масс-спектре резко уменьшалась значительно ниже фонового значения. В дальнейшем регистрировалось плавное возрастание амплитуды сигнала до фонового значения. В случае 70% насыщения водородом металлогидрида выход на фоновое значение амплитуды сигнала происходил в течение примерно 15 мин.

При использовании металлогидридного катода с 50 % насыщением водородом уменьшение тока разряда с 30 мА до 10 мА также приводит к снижению амплитуды сигнала водорода в масс-спектре ниже фонового значения. Однако величина, на которую уменьшается амплитуда, меньше, чем в предыдущем случае, а сигнал существенно быстрее выходит на фоновое значение (в течение 6–7 мин).

В случае принудительного выключения разряда в момент, когда амплитуда сигнала масс-спектрометра ниже фонового значения, достижение фона происходит гораздо быстрее (около 3 мин для всех случаев), чем для режима работы разряда.

В контрольных экспериментах с медным катодом (рабочий газ водород), а также при работе в атмосфере аргона в присутствии металлгидрида снижения уровня сигнала молекулярного водорода в масс-спектре ниже фонового значения не наблюдалось вне зависимости от параметров разряда.

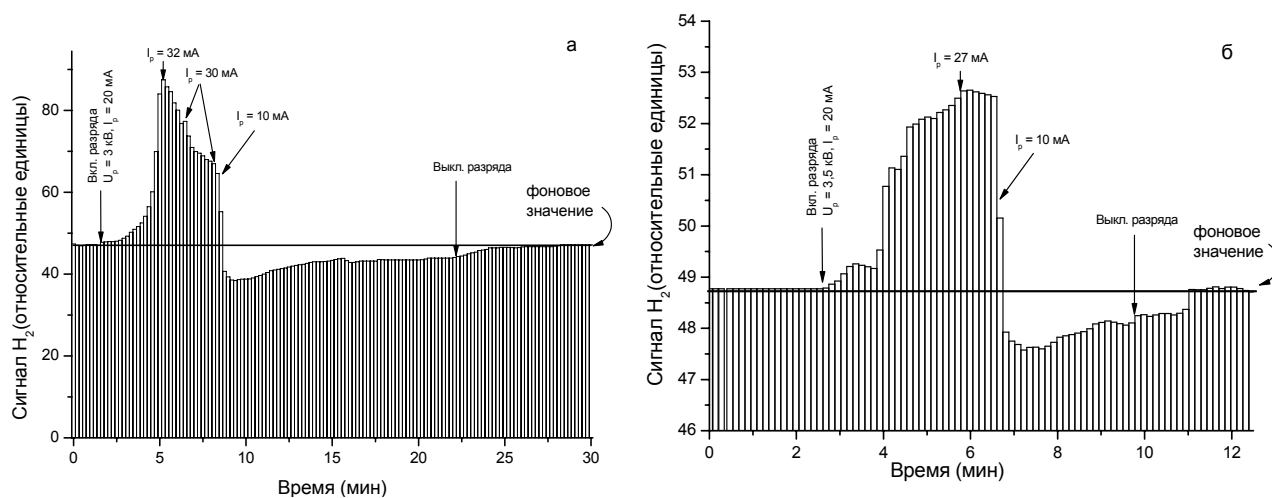


Рис.2. Зависимость сигнала водорода H_2 в разряде при давлении 0,3 Тор от времени в случае металлгидридного катода а – 70% степени насыщенности, б – 50% степени насыщенности

Такое поведение амплитуды сигнала молекулярного водорода в масс-спектре было характерно для всех исследуемых рабочих давлений.

Основываясь на полученных результатах, представляется вероятным следующее объяснение наблюдаемого эффекта. Снижение амплитуды сигнала ниже фонового значения, по-видимому, связано с процессами поглощения водорода металлгидридом. Под воздействием бомбардировки заряженными частицами из плазмы десорбция водорода происходит из приповерхностного слоя такого материала и приводит к обеднению водородом этой области. При резком уменьшении теплового воздействия на металлгидрид скорость десорбции водорода падает и становится ниже скорости его поглощения. Поскольку процесс гидрирования протекает, скорее всего, на поверхности помещенного в плазму образца [3], то обедненный приповерхностный слой восполняется водородом из газовой фазы разряда. При этом, когда металлгидрид служит катодом газоразрядного промежутка, существует дополнительный поток газа к катоду в виде ионной компоненты. Поэтому время, при котором скорость сорбции превышает скорость десорбции водорода, увеличивается по сравнению со случаем отсутствия плазмы.

Следует отметить, что по мере выработки водорода из металлгидрида количество десорбированного газа уменьшается при неизменном тепловом воздействии на материал. Соответственно количество поглощенного водорода также уменьшается.

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При использовании металлгидридного катода в тлеющем разряде в условиях постоянства разрядного тока скорость десорбции водорода существенно превышает скорость его сорбции.
2. Поглощение водорода металлгидридным катодом в плазме происходит при резком уменьшении тока разряда в условиях десорбции из катода водорода.
3. В исследуемом диапазоне давлений под воздействием разряда поглощается значительно большее количество водорода по сравнению со случаем обычной тепловой релаксации металлгидрида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basteev A.V., Obolenskiy M.A., Solovey V.V. Aktivatsiya vodoroda i vodorod soderzhashchikh energonositeley. – Kiev: Naukova dumka, 1993. - 162 s.
2. Barosi T., Giorgi A. A non – evaporable getter for low temperatures // Vacuum. – 1973. - Vol. 23, № 1. - P.15–19.
3. Verbitskiy V.N., Lototskiy M.V., Mitrokhin S.V., Semenenko K.N. Vzaimodeystvie intermetallicheskich soedineniy s vodorodom v plazme tleyushchego razryada // Vestn. Mosk. un-ta. – Khimiya. – 1983. - T.24, №4. - S.414 – 418.
4. Klochko Ye.V., Lototskiy M.V., Popov V.V., Shmal'ko Yu.F., Borysko V.N. Sorption and electrotransfer characteristics of hydrogen – gettering materials in contact with a hydrogen plasma // J. Alloys and Compounds. – 1997. - Vol. 261. - P.259–262.