

УДК 538.9-405 + 62-1/-9

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ПРИ ПОМОЩИ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА GAS REACTION CONTROLLER LP

Кудияров В.Н., Лидер А.М.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: victor31479@mail.ru*

Описаны принцип работы, конструкция и основные компоненты автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP, а также методика проведения экспериментов по изучению процессов сорбции и десорбции водорода. Использование комплекса позволяет проводить эксперименты в диапазоне температур от -30°C до 1000°C и в диапазоне давлений от 0,02 до 202,64 кПа (для камеры низкого давления) и до 5066 кПа (для камеры высокого давления). Комплекс может быть использован для проведения вакуумного отжига образцов с размерами, не превышающими значения $\varnothing 30$ мм на 80 мм (для камеры низкого давления). Максимальный размер образцов для камеры высокого давления ограничен значением $\varnothing 6$ мм на 20 мм. Работоспособность комплекса и достоверность получаемых результатов проверены на образцах LaNi_5 и Y.

Ключевые слова: сорбция водорода, десорбция водорода, автоматизированный комплекс

INVESTIGATION OF HYDROGEN SORPTION AND DESORPTION PROCESSES WITH THE HELP OF AUTOMATED COMPLEX GAS REACTION CONTROLLER LP

Kudiiarov V.N., Lider A.M.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: victor31479@mail.ru

The operational principle, construction and main components of automated complex Gas Reaction Controller LP and experimental technique of hydrogen sorption and desorption processes investigation have been described in this work. Using the complex allows to conduct experiments in temperature range from -30°C to 1000°C and in pressure range from 0,02 to 202,64 kPa (for low-pressure chamber) and for 5066 kPa (for high-pressure chamber). Complex can be used to conduct vacuum annealing of samples with sizes not exceed values $\varnothing 30$ mm and 80 mm (for low-pressure chamber). The maximum size of samples for high-pressure chamber is $\varnothing 6$ mm and 20 mm. Complex operability and results reliability have been verified by using samples of LaNi_5 and Y.

Keywords: hydrogen sorption, hydrogen desorption, automated complex

Изучение процессов сорбции и десорбции водорода представляет интерес для различных фундаментальных и прикладных задач. Так, в сфере водородной энергетики необходимо изучать материалы-накопители водорода [10]. Накопители водорода исследуются на максимальную емкость [13], изучаются условия введения и вывода водорода и количество таких циклов [11]. В ядерной энергетике и в тех отраслях промышленности, где такие гидридообразующие материалы, как сплавы циркония [8], различные марки стали [5], титановые сплавы [7] подвергаются наводороживанию и охрупчиванию, необходимо разрабатывать методы защиты от проникновения водорода. Для этого поверхности этих материалов модифицируют различными воздействиями [9] или наносят на них защитные покрытия [4]. Изучение таких методов защиты и сравнение эффективности того или иного способа возможно при изучении и сравнении процессов сорбции водорода образцами до нанесения защитных покрытий и после. Также представляет интерес создание неразрушающих методов контроля для определения повышения содержания водорода и формирования гидридов в конструкционных материалах. Для этого необходимо подготавливать серии

образцов с заранее заданными различными концентрациями водорода. Подготовка серий образцов также необходима для изучения фундаментальных вопросов в системах материал-водород [1, 6]. Все эти возможности реализованы в автоматизированном комплексе Gas Reaction Controller (GRC) Low Pressure Model. Конструкция автоматизированного комплекса GRC разработана коллективом кафедры Общей физики ФТИ Национального исследовательского Томского политехнического университета. Реализация комплекса осуществлена фирмой Advanced Materials Corporation. В настоящей работе описаны принцип работы, конструкция и основные компоненты, различные режимы работы автоматизированного комплекса GRC LP. Описание методики изучения процессов сорбции и десорбции водорода и проверка достоверности получаемых результатов выполнены на образцах LaNi_5 и Y.

Принцип работы

Автоматизированный комплекс GRC разработан для определения количества сорбированного газа различными твердыми телами в различных диапазонах температур и давлений. Принцип работы GRC можно понять из рис. 1.

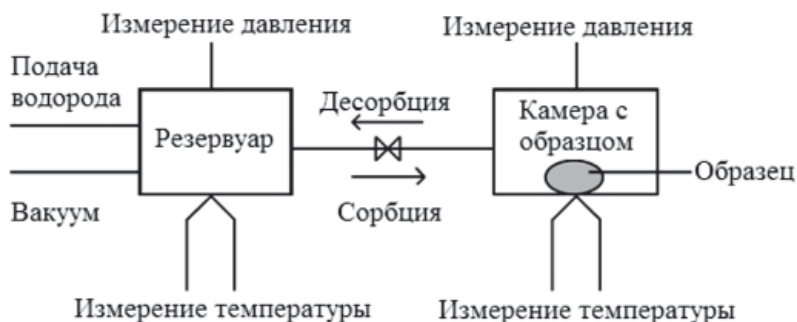


Рис. 1. Принцип работы автоматизированного комплекса GRC

Заданное количество водорода напускается в резервуар и определяется его молярный объем (N_0) по давлению и температуре. Затем открывается клапан между резервуаром и реакционной камерой, и водород передается из резервуара в реакционную камеру. После внедрения водорода в твердое тело реакция завершается, и вычисляется общее молярное количество водорода (N_g) в камере с образцом и в резервуаре.

Молярный объем водорода поглощенного твердым телом (N_s) находится по формуле (1).

$$N_s = N_0 - N_g. \quad (1)$$

Если в твердом теле уже содержится некоторое известное количество водорода (N_{s0} (к примеру, электрохимическим методом сформированный гидрид), то перед началом реакции необходимо внести значение содержания водорода в программу. Тогда для расчета молярного объема водорода, поглощенного твердым телом, формула (1) изменяется с учетом начальной концентрации водорода в твердом теле (формула (2)).

$$N_s = N_{s0} + N_0 - N_g. \quad (2)$$

Поскольку молярный объем водорода рассчитывается по закону идеального газа, то точность системы ограничивается точностью измерений давления и температуры. Когда температура постоянно поддерживается одинаковой, точное измерение давления является основным фактором и необходимым условием [2]. При проведении экспериментов по изучению сорбции водорода на GRC точность измерения количества поглощенного водорода составляет $0,3 \text{ см}^3$ при нормальных условиях.

Количество водорода в реакционной камере до, в процессе и после реакции с образцом определяется по давлению водорода, его температуре и занимаемому им объему. Уравнение для одного моля газа записывается по формуле

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \frac{D(T)}{V^3}, \quad (3)$$

где $B(T)$, $C(T)$ и $D(T)$ – второй, третий и четвертый коэффициенты, зависящие от температуры. Эти коэффициенты рассчитываются по уравнению Beattie and Bridgeman [14] при помощи пяти констант. Уравнения для коэффициентов представлены в формуле

$$\begin{aligned} B(T) &= B_0 - \frac{A_0}{RT} - \frac{c}{T^3}; \\ C(T) &= -B_0 b + \frac{A_0 a}{RT} - \frac{B_0 c}{T^3}; \\ D(T) &= \frac{B_0 b c}{T^3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для водорода значения констант: $A_0 = 0,1975$, $a = -0,00506$, $B_0 = 0,02096$, $b = -0,04359$, $c = 504$.

Из уравнений (3) и (4) количество молекул газа в известном объеме и при известных давлении и температуре рассчитывается по формуле

$$n = \frac{\left(\frac{pV}{RT}\right)}{1 + B(T)\frac{n}{V} + C(T)\frac{n^2}{V^2} + D(T)\frac{n^3}{V^3}}. \quad (5)$$

Значение n определяется операционным методом. Количество поглощенного водорода определяется как в абсолютном значении (см^3), так и в относительном (массовые проценты). Абсолютное значение количества поглощенного водорода определяется как молярный объем водорода, поглощенного твердым телом (рассчитанный по формуле (1) или (2)), умноженный на 22413,6. Относительное значение количества поглощенного в массовых процентах (wt) определяется по формуле

$$wt = \frac{N_s \cdot M_G}{m \cdot 100}, \quad (6)$$

где m – масса образца и M_G – молярная масса газа ($2 \cdot 1,0079$ для водорода). Если известна молярная масса для образца, то

соотношение (x) атомов газа к атомам образца определяется по формуле

$$x = \frac{2N_s}{n/M} = \frac{2M}{M_G} \frac{wt}{100} = \frac{M \cdot wt}{100,79}. \quad (7)$$

К примеру, если образец LaNi_5 (с молярным весом 432 г) сорбировал 1,4 масс. % водорода (значение рассчитывается по формуле (6)), то количество водорода на один моль образца составит $432 \text{ г} \cdot 1,4 \text{ масс. \%} = 6,05 \text{ г}$. Тогда молярное содержание атомов водорода по формуле (7) составит $6,05/1,0079 = 6,00$. Таким образом, формула гидрида будет $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,00}$.

Конструкция и основные компоненты

Автоматизированный комплекс GRC, схема которого изображена на рис. 2, состоит из компьютера (1) с программным обеспечением на базе LabVIEW, высокотемпературной печи или криостата (2), камер для образцов (3): низкого (4) и высокого (5) давлений

и контроллера (6). Контроллер состоит из электронной системы управления комплексом (7) и вакуумной части. Вакуумная часть состоит из резервуара (8), резервуара низкого давления (9), резервуара высокого давления (10), системы пневматических и ручных клапанов, дросселей, вакуумметров, натекателей и фильтров. В целях безопасности между резервуарами (низкого и высокого давления) и камерами для образцов установлены системы экстренного удаления водорода (11), через которые водород удаляется при превышении максимально допустимого давления. Для создания и поддержания вакуума в системе используется вакуумный пост (12), состоящий из форвакуумного мембранного и турбомолекулярного насосов. Водород в вакуумную систему подается из баллона (13) или генератора (14). Для предотвращения повреждений соединительных проводов вследствие нагрева между печью и контроллером установлена система охлаждения (15).

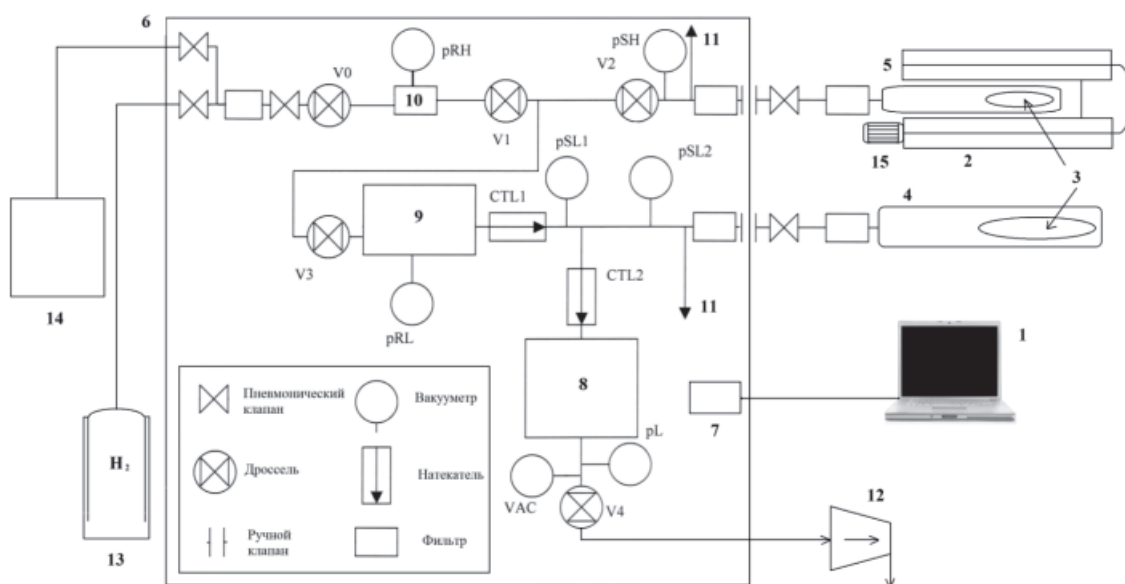


Рис. 2. Схема автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller:

1 – компьютер; 2 – печь/криостат; 3 – образец; 4 – камера низкого давления; 5 – камера высокого давления; 6 – контроллер; 7 – электронная система управления комплексом; 8 – резервуар; 9 – резервуар низкого давления; 10 – резервуар высокого давления; 11 – система экстренного удаления водорода; 12 – вакуумный пост; 13 – баллон с водородом; 14 – генератор водорода; 15 – система охлаждения

Использование криостата и высокотемпературной печи позволяет проводить исследования в диапазоне температур от -30°C до 1000°C . При работе с высокими температурами используется линейный нагрев образца в камере с заданной скоростью нагрева при постоянной откачке. Постоянная откачка необходима для удаления десорбированных газов в процессе нагрева. Линейный нагрев с заданной ско-

ростью и возможность поддержания высокого вакуума в камере делают возможным проведение вакуумного отжига образцов. Максимальный размер образцов ограничен размерами камер: $\varnothing 30 \text{ мм}$ на 80 мм для камеры низкого давления и $\varnothing 6 \text{ мм}$ на 20 мм для камеры высокого давления. Максимальное значение давления водорода в камере низкого давления составляет $202,64 \text{ кПа}$, в камере высокого давления – 5066 кПа .

Методика проведения экспериментов

Для решения многих задач, стоящих перед исследователями взаимодействия водорода с материалами, могут быть использованы автоматические режимы работы GRC:

1. SOAK. В камеру с образцом напускается водород с заданным давлением при определенной температуре. Образец выдерживается в данной атмосфере необходимое время. С заданной периодичностью значения давления и температуры и количество поглощенного водорода записываются на компьютер. Данный режим может использоваться для изучения кинетики сорбции водорода и для подготовки образцов с заранее заданными концентрациями.

2. RELEASE. При работе в этом режиме (часто используется сразу после режима SOAK) давление водорода в камере с образцом, уже содержащим водород, постепенно уменьшается. На компьютер фиксируется зависимость количества десорбированного водорода от времени (изучение кинетики десорбции водорода). Многократное использование режимов SOAK и RELEASE без извлечения образца из вакуумной камеры позволяет исследовать максимально возможное количество циклов сорбции и десорбции водорода в материалах-накопителях.

3. PCI. Построение зависимости максимального количества сорбированного (PCI absorption) или десорбированного (PCI desorption) водорода от давления в камере при постоянной температуре. При использовании данного режима можно получить важную информацию о характере реакций сорбции и десорбции водорода, такую как гистерезис сорбции и десорбции водорода и их скорости.

4. Monitor. Регулярная запись на компьютер значений температуры и давления.

Режим используется при осуществлении нагрева образца перед напуском водорода и при вакуумном отжиге.

Эксперименты по изучению процессов сорбции и десорбции водорода выполняются в следующей последовательности: образец взвешивается, масса и плотность заносятся в программное обеспечение комплекса, образец помещается в камеру, камера подсоединяется к вакуумной системе и вакуумируется, осуществляется линейный нагрев (либо охлаждение) с непрерывной откачкой. Затем выполняется один из режимов, описанных выше. После завершения режима производится откачка водорода из камеры и охлаждение (либо нагрев).

Для проверки работоспособности комплекса и достоверности получаемых результатов были исследованы образцы LaNi_5 и Y . Образец LaNi_5 массой 1,6642 г., обернутый кварцевой ватой (0,1086 г.) для предотвращения попадания в камеру маленьких частиц металла, образующихся при сорбции и десорбции водорода, помещался в камеру высокого давления. Образцы активировались для сорбции водорода напуском и откачкой водорода из камеры по нескольку раз. Затем проводилось исследование в режиме PCI при высоких давлениях и комнатной температуре. Образец Y массой 1,2101 г., обернутый танталовой фольгой (с массой 3,3715 г.) и кварцевой ватой (0,58 см³), помещался в камеру низкого давления. Исследование проводилось в режиме PCI при низких давлениях и при температуре 800°C.

На рис. 3 изображены графики зависимости количества сорбированного и десорбированного образцами водорода от давления в камере. Кинетика сорбции водорода образцами приведена на рис. 4.

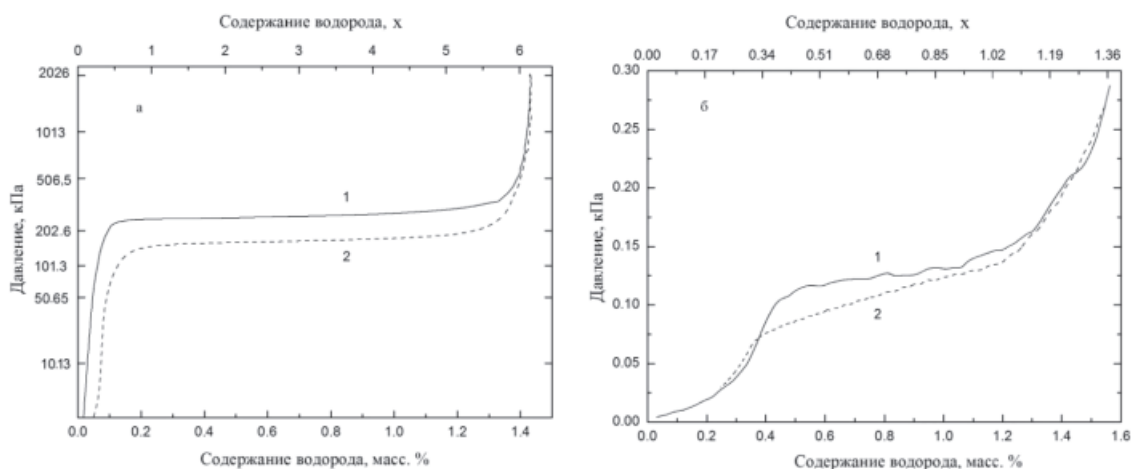


Рис. 3. График зависимости количества сорбированного и десорбированного водорода образцами (а – LaNi_5 , б – Y) от давления в камере: 1 – сорбция; 2 – десорбция

LaNi_5 является очень хорошо исследованным материалом-накопителем водорода, может сорбировать большое количество водорода при комнатной температуре с образованием гидрида LaNi_5H_6 и используется при калибровке установок для исследования процессов сорбции и десорбции водорода [3, 12]. Y является менее изученным материалом для накопления водорода, но при по-

вышенной температуре и низких давлениях может сорбировать большое количество водорода. Полученные результаты, представленные на рисунках 3 и 4, хорошо согласуются с результатами других авторов [3, 12]. Это свидетельствует о том, что комплекс правильно сконструирован и точно собран, а получаемые при использовании комплекса результаты являются достоверными.

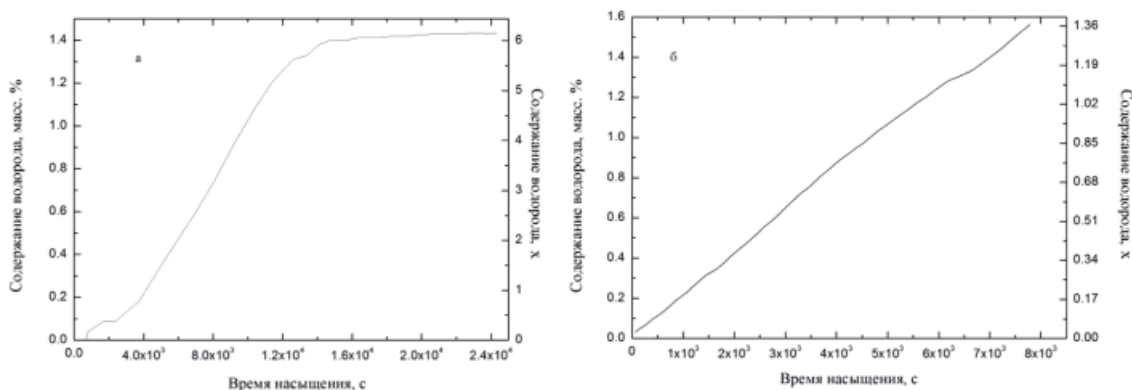


Рис. 4. График зависимости количества сорбированного водорода образцами (а – LaNi_5 , б – Y) от времени

Заключение

Принцип работы, конструкция и основные компоненты автоматизированного комплекса Gas Reaction Controller LP, а также методика проведения экспериментов по изучению процессов сорбции и десорбции водорода описаны в работе. Использование комплекса позволяет изучать процессы сорбции и десорбции водорода в диапазоне температур от -30°C до 1000°C и в диапазоне давлений от 0,02 до 202,64 кПа (для камеры низкого давления) и до 5066 кПа (для камеры высокого давления). Комплекс также может быть использован для проведения вакуумного отжига образцов с размерами, не превышающими значения $\varnothing 30$ мм на 80 мм (для камеры низкого давления). Максимальный размер образцов для камеры высокого давления ограничен значением $\varnothing 6$ мм на 20 мм. Проведена проверка работоспособности комплекса и достоверности получаемых результатов на образцах LaNi_5 и Y .

Список литературы

1. Кудияров В.Н., Лидер А.М., Пушилина Н.С., Кренинг Х.В. Особенности распределения водорода в титане ВТ1-0 в зависимости от способа насыщения: электролитическим способом и методом Сиверса // Альтернативная энергетика и экология. – 2012. – № 11 – С. 10–15.
2. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // Journal Alloys and Compounds 446-447 (2007) 687–691.

3. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. et al. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // International Journal of Hydrogen Energy. – 2007. – № 32. – P. 3046–3053.
4. Denis Levchuk, Harald Bolt, Max Dobeli, Simon Eggenberger, Beno Widrig, Jurgen Ramm. Al-Cr-O thin films as an efficient hydrogen barrier // Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5043–5047.
5. Dong C.F., Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9879–9884.
6. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiyarov V.N., Kroening M. Investigation of hydrogen distribution from the surface to the depth in technically pure titanium alloy with the help of glow discharge optical emission spectroscopy // Applied Mechanics and Materials Vol. 302 (2013) pp. 92–96.
7. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: hydrogen embrittlement of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5976–5980.
8. McRae G.A., Coleman C.E., Leitch B.W. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials 396 (2010) 130–143.
9. Pushilina N.S., Stepanova E.N., Berezneeva E.V., Lider A.M., Chernov I.P., Ivanova S.V. Effect of pulsed electron beam treatment and hydrogen on properties of zirconium alloy // Applied Mechanics and Materials Vol. 302 (2013) pp. 66–71.
10. Rather S., Mehrj-ud-din N., Zacharia R., Hwang S.W., Kim A.R., Nahm K.S. Hydrogen storage of nanostructured TiO₂-impregnated carbon Nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 961–966.
11. Srinivas G., Sankaranarayanan V., Ramaprabhu S. Kinetics of hydrogen absorption in Ho_{1-x}MmxCo₂ alloys // Journal of Alloys and Compounds 448 (2008) 159–165.
12. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high hydrogen sorption

materials // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. № 35. P. 10387–10395.

13. Zacharia R., Kim K.Y., Hwang S.W., Nahm K.S. Intrinsic linear scaling of hydrogen storage capacity of carbon Nanotubes with the specific surface area // Catalysis Today 120 (2007) 426–431.

14. Z. Physik 62, 95 (1930).

References

1. Kudiiarov V.N., Lider A.M., Pushilina N.S., Kroening M. Osobenosti raspredelenia vodoroda v titane VT1-0 v zavisimosti ot sposoba nasicheniya: elektroliticheskimimetodom Sivertsy // Mezhdunarodniy nauchniy zhurnal «Alternativnaya energetika i ekologiya» no. 11 (115) 2012.

2. Broom D.P., Moretto P. Accuracy in hydrogen sorption measurements // Journal Alloys and Compounds 446–447 (2007) 687–691.

3. Cheng H.H., Deng X.X., Li S.L. et al. Design of PC based high pressure hydrogen absorption/desorption apparatus // International Journal of Hydrogen Energy. 2007. no. 32. pp. 3046–3053.

4. Denis Levchuk, Harald Bolt, Max Dobeli, Simon Eggenberger, Beno Widrig, Jurgen Ramm. Al-Cr-O thin films as an efficient hydrogen barrier // Surface & Coatings Technology 202 (2008) 5043–5047.

5. Dong C.F., Liu Z.Y., Li X.G., Cheng Y.F. Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 9879–9884.

6. Lider A.M., Pushilina N.S., Kudiiarov V.N., Kroening M. Investigation of hydrogen distribution from the surface to the depth in technically pure titanium alloy with the help of glow discharge optical emission spectroscopy // Applied Mechanics and Materials Vol. 302 (2013) pp. 92–96.

7. Madina V., Azkarate I. Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: hydrogen embrittlement of titanium alloys // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5976–5980.

8. McRae G.A., Coleman C.E., Leitch B.W. The first step for delayed hydride cracking in zirconium alloys // Journal of Nuclear Materials 396 (2010) 130–143.

9. Pushilina N.S., Stepanova E.N., Berezneeva E.V., Lider A.M., Chernov I.P., Ivanova S.V. Effect of pulsed electron beam treatment and hydrogen on properties of zirconium alloy // Applied Mechanics and Materials Vol. 302 (2013) pp. 66–71.

10. Rather S., Mehraj-ud-din N., Zacharia R., Hwang S.W., Kim A.R., Nahm K.S. Hydrogen storage of nanostructured TiO₂-impregnated carbon Nanotubes // International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 961–966.

11. Srinivas G., Sankaranarayanan V., Ramaprabhu S. Kinetics of hydrogen absorption in Ho_{1-x}Mm_xCo₂ alloys // Journal of Alloys and Compounds 448 (2008) 159–165.

12. Voskuilen T., Zheng Y., Pourpoint T. Development of a Sievert apparatus for characterization of high hydrogen sorption materials // International Journal of Hydrogen Energy. 2010. no. 35. pp. 10387–10395.

13. Zacharia R., Kim K.Y., Hwang S.W., Nahm K.S. Intrinsic linear scaling of hydrogen storage capacity of carbon Nanotubes with the specific surface area // Catalysis Today 120 (2007) 426–431.

14. Z. Physik 62, 95 (1930).

Рецензенты:

Мамонтов А.П., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики Физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск;

Тимченко Н.А., д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики Физико-технического института, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.