

PACS: 88.30.rd, 66.30.J-, 66.30.-h, 05.70.Ln

К.В. Гуменник<sup>1</sup>, В.В. Румянцев<sup>1</sup>, В.М. Юрченко<sup>1</sup>, М.К. Галинский<sup>2</sup>

## КИНЕТИКА АБСОРБЦИИ ВОДОРОДА МЕТАЛЛАМИ ВБЛИЗИ ГРАНИЦЫ НАСЫЩЕНИЯ

<sup>1</sup>Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Донецкий национальный университет  
ул. Университетская, 24, г. Донецк, 83001, Украина

Статья поступила в редакцию 25 сентября 2012 года

*С феноменологических позиций исследован вопрос влияния притягивающего водород-водородного взаимодействия на кинетику поглощения водорода металлами при сохраняющейся однородности формирующегося раствора внедрения. Предсказан ряд возможных эффектов вследствие этого взаимодействия вблизи линии насыщения со стороны однофазной области. Численное решение полученного диффузионного уравнения указывает на возможность поэтапной абсорбции водорода. Приведены экспериментальные данные, косвенно подтверждающие теоретические выводы.*

**Ключевые слова:** абсорбция водорода металлом, неидеальный раствор, граница насыщения, замедление абсорбции

*З феноменологічних позицій досліджено питання впливу притягальної водень-водневої взаємодії на кінетику поглинання водню металами за збереження однорідності утворюваного розчину проникнення. Передбачено низку можливих ефектів внаслідок зазначеної взаємодії поблизу лінії насичення з боку однофазної області. Чисельне рішення отриманого дифузійного рівняння вказує на можливість поетапної абсорбції водню. Наведено експериментальні дані, що побічно підтверджують отримані теоретичні висновки.*

**Ключові слова:** абсорбція водню металом, неідеальний розчин, границя насичення, уповільнення абсорбції

### Введение

Водород в качестве источника энергии обладает рядом ценных качеств, таких как экологическая чистота, возобновляемость, низкая масса, высокое энергосодержание и пр. Одним из ключевых вопросов водородной энергетики является усовершенствование способов хранения водорода. Как известно, жидкофазный способ весьма проблематичен главным образом с точки

зрения безопасности. Основной технической альтернативой ожигению водорода является его хранение и транспортировка в виде твердых гидридов [1].

Многие металлы и металлические сплавы, будучи помещенными в  $H_2$ -атмосферу, абсорбируют значительное количество водорода [2]. Имеется множество экспериментальных работ, посвященных способам улучшения кинетики поглощения водорода. Наряду с абсорбционными свойствами монокристаллических [3] и пленочных образцов [4,5] активно исследуются возможности увеличения поглощающей поверхности путем размола [6] и монодисперсии [7], изучаются адсорбционные свойства отдельных кристаллографических плоскостей [8]. Многие материалы, способные вмещать значительный относительный объем водорода, являются плохими абсорбентами из-за высокого энергетического барьера поверхностной диссоциации и/или формирования поверхностного гидрида [9]. В этой связи весьма перспективна технология покрытия основного абсорбента тонкой пленкой катализатора диссоциации водорода [10,11]. Наиболее пригоден для этой цели палладий [12].

В монокристаллических образцах при низких (порядка 1% при нормальных условиях) концентрациях атомы водорода входят в металлическую матрицу в виде невзаимодействующих примесей внедрения ( $\alpha$ -фаза). При повышении концентрации растворенные атомы начинают взаимодействовать (притягиваться), сохраняя при этом гомогенное распределение в объеме сплава. Во многих случаях существует некоторая критическая концентрация, выше которой водородный раствор становится пересыщенным, и происходит выпадение  $\beta$ -фазы, обогащенной водородом (гидридной). Фазы  $\alpha$  и  $\beta$  сосуществуют в широких концентрационных пределах; при концентрациях, близких к единице, весь раствор переходит в гидридную фазу [2].

Одним из наблюдаемых критических явлений вблизи фазового перехода  $\alpha \rightarrow \alpha + \beta$  является возникновение сильной зависимости диффузионного коэффициента от концентрации, связанное с отклонением от поведения идеального раствора [2]. В абсорбционных экспериментах это обстоятельство проявляется в виде замедления поглощения водорода при приближении границы растворимости и резкого ускорения абсорбции при переходе в двухфазную область [13,14].

В настоящей работе неидеальность твердого раствора водорода в металле учитывается путем введения феноменологической константы взаимодействия растворенных атомов. На этой основе рассматривается кинетическая задача насыщения водородом изначально чистого монокристаллического образца до концентрации, близкой к единице. Температура образца предполагается достаточно высокой, так что формирующийся раствор внедрения все время остается в однофазном состоянии. При этом предположении переход к равновесию сопровождается непрерывным понижением термодинамического потенциала системы (не связан с преодолением энергетических барьеров) и потому может быть описан диффузионным уравнением. Отметим, что

применительно к рассматриваемым явлениям первый закон Фика в его стандартной форме становится некорректным и должен быть заменен выражением диффузионного потока примесей внедрения через градиент их химического потенциала. Главный интерес в полученных результатах представляет аномальная кинетика абсорбции вблизи границы растворимости.

### Модель и основные уравнения

Рассмотрим массивный монокристаллический образец, который в некоторый момент времени приводится в контакт с водородной атмосферой. Будем предполагать склонность материала образца к абсорбции водорода (что справедливо, например, в отношении многих палладиевых сплавов). В феноменологической модели это обстоятельство должно отражаться в наличии энергетической константы  $u < 0$ , абсолютная величина которой есть энергетическое преимущество пребывания атома водорода в виде примеси внедрения в кристалле по сравнению со свободным атомарным состоянием.

Неидеальность раствора водорода в металле, а именно наличие притягивающего Н–Н-взаимодействия, учтем в приближении среднего поля и ближайших соседей, введя соответствующую энергетическую константу  $w < 0$ . Наконец, для вычисления конфигурационной энтропии водородной подсистемы примем модель регулярного раствора. В пренебрежении дилатацией абсорбирующей решетки термодинамический потенциал рассматриваемой системы совпадает (с точностью до константы) с ее свободной энергией.  $F = E - TS$ . При указанных предположениях объемная плотность свободной энергии  $F/V$  как функция концентрации  $c = N_{\text{H}}/N$  имеет вид

$$f(c) = -n|u|c - \frac{z}{2}n|w|c^2 + nT[c \ln c + (1-c) \ln(1-c)], \quad (1)$$

где  $n = N/V$  – объемная плотность междоузлий внедрения,  $N_{\text{H}}$  – число атомов водорода в рассматриваемом объеме,  $z$  – координационное число,  $T$  – температура, выраженная в энергетических единицах. Мы оставили за рамками рассмотрения такие факторы, как собственный объем атомов водорода (см., напр., [15]), возникновение индуцированных вакансий на узлах металла-растворителя при высоких концентрациях абсорбата [16] и пр. Помимо стремления к разумной простоте модели сделанные упрощения оправдываются тем, что вблизи критической точки соответствующие вклады в свободную энергию (1) в действительности относительно малы и ими можно пренебречь.

Из выражения для свободной энергии (1) диффузионное уравнение, описывающее пространственно-временную эволюцию концентрации водорода внутри образца, получается согласно следующим известным [2,15–20] рассуждениям. Поскольку достижение термодинамического равновесия в системе происходит путем массопереноса, можно утверждать, что в каждый момент времени система неравновесна в меру пространственной неоднород-

ности химического потенциала, который получается из (1) дифференцированием по концентрации. Иными словами, диффузионный поток в каждой точке пропорционален градиенту химического потенциала, а в коэффициенте пропорциональности необходимо учесть связь подвижности атомов водорода с коэффициентом диффузии – соотношение Эйнштейна. С другой стороны, для концентрации как для сохраняющегося параметра порядка справедливо дифференциальное уравнение непрерывности. Учет обоих этих обстоятельств приводит к нелинейному диффузионному уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla \left\{ \left[ 1 - \frac{z|w|c(1-c)}{T} \right] \nabla c \right\}, \quad (2)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии. Обезразмерим уравнение (2), введя нормированные координаты  $\rho = \mathbf{r}/L_0$ , нормированную температуру  $\theta = T/T_c$  и безразмерное время  $\tau = (D/L_0^2)t$ . Здесь  $L_0$  – характерный размер образца, а  $T_c = z|w|/4$  – критическая температура, ниже которой уравнение (2) становится некорректным (выражение в квадратных скобках принимает отрицательные значения для значений концентрации в окрестности 1/2-й). Термодинамический смысл критической температуры – граница устойчивости 50%-го раствора, ниже которой химический потенциал становится немонотонной функцией концентрации и возможно концентрационное расслоение раствора. В итоге имеем:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \nabla \left\{ \left[ 1 - \frac{4c(1-c)}{\theta} \right] \nabla c \right\}, \quad (3)$$

где операторы Гамильтона безразмерные.

Полученное уравнение параболического типа (3) необходимо снабдить начальным и граничным условиями, а также задать геометрию области  $V$ , внутри которой ищется решение. Соответствующая информация должна, разумеется, содержаться в физической постановке задачи. Изначально чистый образец соответствует нулевому значению концентрации внутри области  $V$  в начальный момент времени:

$$c|_{\rho \in V, \tau=0} = 0. \quad (4)$$

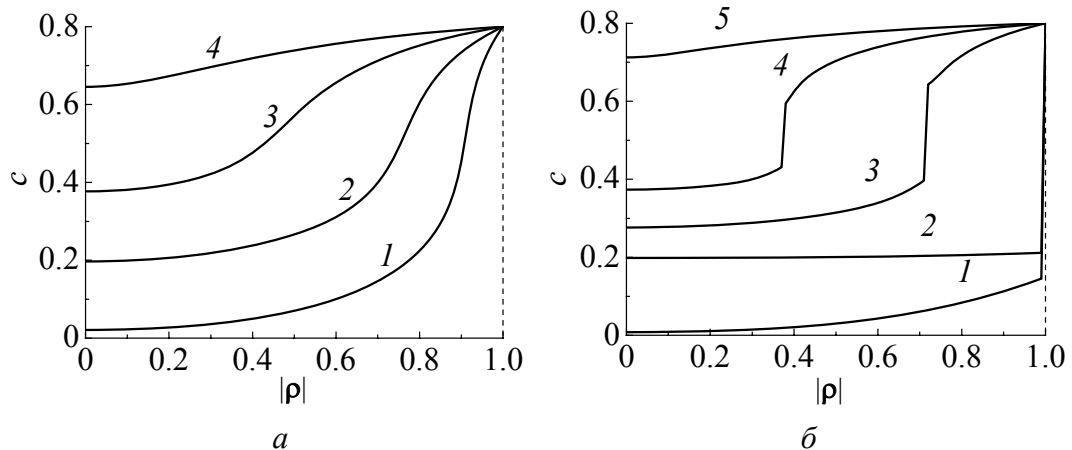
На границе области  $\partial V$  концентрация в течение всего процесса остается равной некоторой константе  $c_b$ , определяемой химическим потенциалом водородной атмосферы, который, в свою очередь, есть функция давления и температуры. (Обычно речь идет о высоких давлениях, при которых газ неидеален.) Итак,

$$c|_{\rho \in \partial V} = c_b. \quad (5)$$

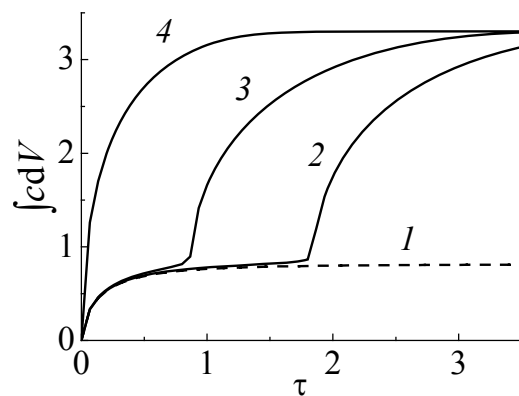
Наконец, будем считать, что имеем дело со сферическим образцом, радиус которого, в соответствии с принятой нормировкой координат, равен единице.

**Численное решение диффузионной задачи и основные результаты**

Диффузионное уравнение (3) с начальным и граничным условиями (4) и (5) решалось численно в условиях сферической симметрии для значений температур, приближающихся *сверху* к критической точке  $\theta = 1$ . На рис. 1 показана временная эволюция радиального распределения концентрации в сферическом образце для  $\theta = 1.1$  и  $\theta = 1.0001$ . На рис. 2 представлены кривые суммарной абсорбции водорода при различных температурах.



**Рис. 1.** Эволюция радиального распределения концентрации абсорбированного водорода в цилиндрическом образце при значениях безразмерной температуры  $\theta = 1.1$  (а) и  $\theta = 1.0001$  (б): а: 1 –  $\tau = 0.06$ , 2 – 0.26, 3 – 0.66, 4 – 1.06; б: 1 –  $\tau = 0.06$ , 2 – 1.73, 3 – 2.4, 4 – 3.33, 5 – 4



**Рис. 2.** Кривые суммарной абсорбции водорода для значений безразмерной температуры  $\theta$ : 1 – 1, 2 – 1.0001, 3 – 1.0004, 4 – 1.1

Результаты численного решения позволяют сделать следующие выводы. Вдали от критической температуры абсорбция происходит за безразмерные времена порядка единицы и по всем признакам качественно не отличается от стандартной фиковской диффузии (концентрационные профили на рис. 1,а, кривая абсорбции для  $\theta = 1.1$  на рис. 2). Эффекты неидеальности раствора проявляются в непосредственной близости от критической температуры, при значениях  $\theta$ , отличных от единицы на величины порядка десятых тысячных. Кинетика абсорбции приобретает при этом специфический

двухэтапный характер. На первом этапе происходит почти равномерное насыщение образца до концентрации, примерно равной  $1 - c_b$  (профили для  $\tau = 0.06$  и  $\tau = 1.73$  на рис. 1,б). Скорость суммарной абсорбции при этом вначале максимальна и постепенно снижается почти до нуля (участки кривых для  $\theta = 1.0001$  и  $\theta = 1.0004$  до точки излома, рис. 2). Второй этап начинается «отрывом» резко выраженного диффузионного фронта от границы образца (профиль для  $\tau = 2.4$  на рис. 1,б). Абсорбционная кривая проходит при этом точку излома, и скорость абсорбции резко возрастает (рис. 2). Затем следует равномерное насыщение образца до равновесной концентрации  $c_b$  при постепенном снижении скорости абсорбции (профили для  $\tau = 3.33$  и  $\tau = 4$  на рис. 1,б, участки кривых для  $\theta = 1.0001$  и  $\theta = 1.0004$  после точки излома, рис. 2). Формально при  $\theta \rightarrow 1$  время полной абсорбции возрастает до бесконечности, а при  $\theta = 1$  второй этап вообще не наступает (кривая 1 на рис. 2). Время десорбции в соответствии с предсказаниями построенной модели остается конечным при любых температурах. В некоторых случаях это не соответствует действительности [21]. Устранение данного противоречия требует, по-видимому, учета дополнительных механизмов критического замедления диффузии [22,23].

Насколько нам известно, прямых наблюдений двухэтапной абсорбции при сохраняющейся однофазности раствора в литературе не описано. Связано это, по-видимому, с трудностью достижения необходимых температурно-давленческих областей. В то же время хорошо известен поэтапный характер поглощения водорода, ассоциированный с переходом в двухфазную область [13,14]. Можно надеяться поэтому, что по мере усовершенствования экспериментальной техники выводы настоящей статьи найдут более непосредственное подтверждение.

### Выводы

В статье построена феноменологическая теория кинетики абсорбции водорода монокристаллическим металлическим образцом. Учет притягивающего взаимодействия между водородными примесями внедрения приводит к диффузионному уравнению с зависящим от концентрации коэффициентом диффузии. Предполагается, что фазовая траектория формирующегося раствора внедрения проходит выше, но в непосредственной близости от купола двухфазной области в координатах  $T-c$  (купола бинодали). Расчет показывает отклонение от поведения идеального раствора при приближении к границе двухфазной области (границе насыщения). В частности, абсорбция приобретает выраженный двухэтапный характер, скорость абсорбции меняется немонотонно, а время полной абсорбции неограниченно возрастает. Наблюдается явление отрыва резко выраженного диффузионного фронта от границы образца. Имеются экспериментальные данные, косвенно подтверждающие полученные выводы.

1. *Michael Hirscher (ed.)*, Handbook of Hydrogen Storage: New Materials for Future Energy Storage, Wiley-VCH, Weinheim (2010).
2. *Г. Аелефельд, И. Фелькль (ред.)*, Водород в металлах 1: Основные свойства 2: Прикладные аспекты. Мир, Москва (1981).
3. *W.C. Chen, B.J. Heuser*, J. All. Comp. **312**, 176 (2000).
4. *M. Pasturel, M. Slaman, H. Schreuders, J.H. Rector, D.M. Borsa, B. Dam, R. Griessen*, J. Appl. Phys. **100**, 023515 (2006).
5. *Y. Yamada, K. Tajima, S. Bao, M. Okada, K. Yoshimura*, Sol. Energ. Mat. Sol. Cells **93**, 2143 (2009).
6. *B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrimb, M. Hirscher*, Int. J. Hydr. Energy **32**, 1121 (2007).
7. *S. Rather, R. Zacharia, S.W. Hwang, M. Naik, K.S. Nahm*, Chem. Phys. Lett. **438**, 78 (2007).
8. *B.D. Kay, C.H.F. Peden, D.W. Goodman*, Phys. Rev. **B34**, № 2, 817 (1986).
9. *J. Rydén, B. Hjörvarsson, T. Ericsson, E. Karlsson, A. Krozer, B. Kasemo*, J. Less Common Met. **152**, 295 (1989).
10. *E.M.B. Heller, A.M. Vredenberg, D.O. Boerma*, Appl. Surf. Sci. **253**, 771 (2006).
11. *A.S. Pratt, D.B. Willey, I.R. Harris*, Plat. Met. Rev. **43**, № 2, 50 (1999).
12. *K. Nakamura, H. Uchida, E. Fromm*, J. Less Common Met. **80**, 19 (1981).
13. *A. Krozer, B. Kasemo*, J. Phys.: Cond. Matt. **1**, 1533 (1989).
14. *A. Krozer, B. Kasemo*, J. Less Common Met. **160**, 323 (1990).
15. *Л.И. Смирнов*, Металлофиз. Новейшие Технол. **30**, 147 (2008).
16. *Л.И. Смирнов*, Металлофиз. Новейшие Технол. **30**, 1583 (2008).
17. *Б.Я. Любов*, Кинетическая теория фазовых превращений, Металлургия, Москва (1969).
18. *Б.Я. Любов*, Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах, Наука, Москва (1981).
19. *А.А. Смирнов*, Теория сплавов внедрения, Наука, Москва (1979).
20. *А.А. Смирнов*, Теория диффузии в сплавах внедрения, Наукова думка, Киев (1982).
21. *М.В. Гольцова, Ю.А. Артеменко, В.И. Зайцев*, ФММ **84**, 140 (1997).
22. *М.В. Гольцова, Ю.А. Артеменко, Л.И. Смирнов*, ФММ **89**, 71 (2000).
23. *А.И. Олемской, А.А. Кацнельсон*, Синергетика конденсированной среды, Едиториал УРСС, Москва (2003).

*K.V. Gumennyk, V.V. Rumyantsev, V.M. Yurchenko, M.K. Galinskiy*

## NEAR-SOLVUS KINETICS OF HYDROGEN ABSORPTION IN METALS

Solid state hydrogen storage is currently the main alternative to the expensive and hazardous liquefaction technologies. Palladium-based alloys have long been known to absorb prodigious amounts of hydrogen and to possess the necessary catalytic properties. While there is an exhaustive and repeatable data on *thermodynamic* properties of various metal hydrides, certain aspects of absorption *kinetics* remain unclear. The way the attractive H–H interaction and the presence of a two-phase region in the hydride phase diagram affect various kinetic scenarios of hydrogenation has not yet been fully investigated. Mathematical description of hydrogenation accompanied by the first-order phase transition involves insurmountable fundamental difficulties connected with the non-monotonic

decrease of thermodynamic potential and hence with inability to write down the governing differential equation for concentration. On the contrary kinetic paths which lie within the single phase region allow application of the standard mathematical tools of the theory of diffusion. In the present work we adopt phenomenological approach to address the effect of attractive hydrogen-hydrogen interaction on hydrogen absorption kinetics in metals under preserved homogeneity of the interstitial solid solution thus formed. A number of peculiar near-solvus kinetic effects are predicted. Numerical solution of the obtained diffusion equation is indicative of a possible multi-stage course of absorption. Hydrogenation rate is shown to slow down in the vicinity of the two-phase region boundary. Predictions of the model are corroborated by the experimental literature data.

**Keywords:** hydrogen absorption in metals, non-ideal solution, solubility limit, absorption slowdown

**Fig. 1.** Temporal evolution of radial distribution of absorbed hydrogen concentration in a spherical monocrystalline sample under the reduced temperature value  $\theta = 1.1$  (*a*) and  $\theta = 1.0001$  (*b*): *a*:  $1 - \tau = 0.06, 2 - 0.26, 3 - 0.66, 4 - 1.06$ ; *b*:  $1 - \tau = 0.06, 2 - 1.73, 3 - 2.4, 4 - 3.33, 5 - 4$

**Fig. 2.** Cumulative absorption curves for the reduced temperature values  $\theta$ :  $1 - 1, 2 = 1.0001, 3 - 1.0004, 4 - 1.1$