

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

Sereda I.N.*, Klochko Ye.V., Ryabchikov D.L, Tseluyko A.F.

Kharkiv national university by V.N. Karazin,

Kurchatov av. 31, Kharkiv, 61108 Ukraine

*Fax: 38 (057) 335 05 25 E-mail: igorsereda@mail.ru

Introduction

The hydride-forming getter materials on the ground of Zr-V alloy are perspective base of electrodes for plasma devices manufacturing [1, 2]. It allows to provide inner supply of spectral pure hydrogen at the needful region of discharge gap [1]. However, with the bright clear processes of hydrogen desorption at the discharge gas phase under the influence of particles bombarding from plasma, the competitive processes of hydrogen sorption will take place as well [3, 4]. Hereby the necessity of carrying out experimental investigations of hydrogen sorption dynamics in plasma of gas discharge is stipulated. Guiding by known results [3] carried out at glow discharge with metal-hydride elements it is reasonably the following investigations to carry out in the same system as the simplest and well examined.

Results and discussion

Investigated powder of $Zr_{50}V_{50}H_x$ metal-hydride was put on the top of cathode surface. The temperature of cathode was controlled with thermocouple. The initial hydrogen saturation degree of metal-hydride was about 70% or $160 \text{ cm}^3/\text{g}$ at normal conditions. The weigh of the sample was 5 g. The range of investigated pressures was $0.1 \div 4 \text{ Tor}$.

For the analyzing of metal-hydride hydrogen sorption dynamics in discharge the mass spectrometer MH-7304 was applied. In the experiments the mass spectrometer was tuned on the second mass, the signal was saving with the period of 10 sec. The working pressure in the chamber was setting by hydrogen supplying from balloon. Under such conditions the amplitude of hydrogen signal from mass spectrometer was registered, which we will name the background value. The following measurements were carrying out in regard to the background value.

The typical dependences of hydrogen H_2 signal in the discharge at the pressure of 0.3 Tor on the time are presented in figure 1.

One can see that at the discharge switching on ($U_d=3 \text{ kV}$, $I_d=20 \text{ mA}$) the increasing of signal amplitude occurs.

It is due to that under the influence of ion bombarding the adsorb hydrogen layer on the

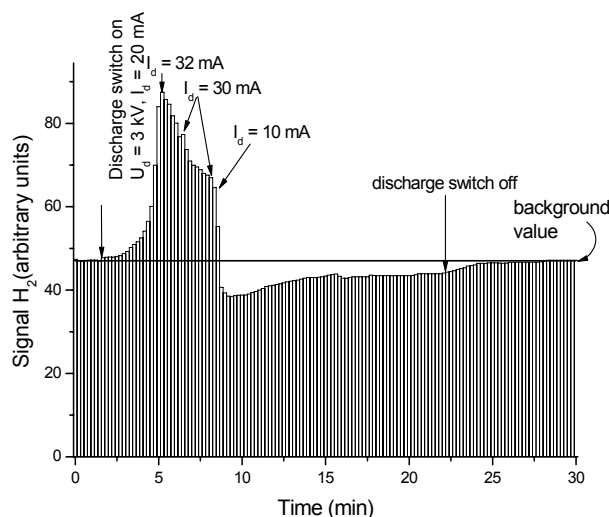


Fig. 1. Dependence of H_2 signal in the discharge on time at hydrogen pressure of 0.3 Tor.

surface is evaporated. Then the heating of the sample and hydrogen desorption occurs. The hydrogen pressure increases up to 0.7 – 0.8 Tor and the discharge current up to 30 mA too. If the discharge parameters keep steady, the input into metal-hydride power will lead to following increasing of the hydrogen pressure, striations appearing and discharge transition into arc mode. Therefore, when the pressure is increasing the forced reducing of discharge current down to 10 mA was performed. At this, the signal amplitude from mass spectrometer drastically decreases and became sufficiently lower than background value. In the sequel the signal amplitude slowly increases keeping as before lower than the background value pending approximately 15 minutes until it reaches the background one.

It worth mentioned that in case of forced discharge switching off the reaching of the background value occurs significantly faster than for discharge working mode (see fig. 1).

As far as hydrogen is desorbing from metal-hydride the forced decreasing of discharge current leads to reducing of H_2 signal from mass spectrometer lower than background value as well. However the magnitude which the amplitude decreases on lower than in case of 70 % saturation

and the signal sufficiently faster reaches the background value (during 6 - 7 min).

At discharge working in argon there is no any decreasing of signal H_2 from mass spectrometer. In case of check experiments with clean copper cathode at fixed hydrogen pressure there is no signal decreasing too.

Basing on carried out results it may be following explanation of observed phenomena. Signal amplitude reducing lower than the background value is obviously concerned with the processes of hydrogen sorption by metal-hydride. Under the influence of charged particles bombarding from plasma the hydrogen desorption occurs from near-surface layer at the expense of its heating and leads to hydrogen pauperization of this region. Hydrogen reimbursement takes place due to its diffusion from deeper layers or from other hydride phases which is characterized by higher hydrogen binding energy. A drastic decrease of heating influence upon the metal-hydride leads to reducing of hydrogen desorption velocity. Since the hydrogen diffusion velocity in such a material is much lower than the hydrogen feeding toward the surface from plasma then depleted near-surface layer is compensated for the loss from gas phase of the discharge.

Thus the quantity of sorbed hydrogen by metal-hydride is connected with desorbed one. In our experiments at maintaining listed above circumstances approximately 40 % of desorbed hydrogen was taken up back by metal-hydride.

In case of gas discharge when the metal-hydride is playing role of the discharge gap cathode the hydrogen flow toward the cathode mainly by discharge current. So the time when sorption velocity is higher than desorption one increases comparably with the instance of current failing.

Conclusions

Thus, metal-hydride cathode using in glow discharge at permanent discharge parameters leads to hydrogen desorption. The processes of sorption are not observed.

The hydrogen sorption in glow discharge occurs at forced reducing of discharge current.

The quantity of hydrogen taken up back by metal-hydride in plasma is about 40 % from desorbed one.

As the hydrogen flow to the cathode surface is done mainly by discharge current, then the time when the velocity of sorption higher than desorption one increases comparably with the instance of current failing.

References

1. Yu.F. Shmal'ko, V.V. Solovey and M.V. Lototsky. Use of hydrides in systems for supplying vacuum physical-energy installations. Hydrogen Energy Progress X. Proc. 10-th World Hydrogen Energy Conf. – Ed. by D.L.Block, T.N.Veziroglu. – Int. Association for Hydrogen Energy, 1994, 2: 1311–1319.
2. Ye.V. Klochko, M.V. Lototsky, V.V. Popov, Yu.F. Shmal'ko, V.N. Borysko. Investigation of plasma interaction with metal hydride. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 24: 169 – 174.
3. В.Н. Вербецкий, М.В. Лотоцкий, С.В. Митрохин, К.Н. Семенов. Взаимодействие интерметаллических соединений с водородом в плазме тлеющего разряда. Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1983, 24(4): 414-418.
4. Ye.V. Klochko, M.V. Lototsky, V.V. Popov, Yu.F. Shmal'ko, V.N. Borysko. Sorption and electrotransfer characteristics of hydrogen – gettering materials in contact with a hydrogen plasma. J. Alloys and Compounds, 1997, 261: 259 – 262.

ДИНАМИКА СОРБЦИИ МЕТАЛЛОГИДРИДОМ ВОДОРОДА В ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Серета И.Н.*, Ключко Е.В., Рябчиков Д.Л., Целуйко А.Ф.
Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина,
пр. Курчатова 31, Харьков, 61108 Украина
*Факс: 38 (057) 335 05 25 E-mail: igorsereda@mail.ru

Введение

Гидридообразующие геттерные материалы на основе $Zr-V$ сплавов являются перспективной базой для изготовления электродов плазменных устройств [1,2]. Это позволяет обеспечивать внутренний напуск спектрально чистого водорода в необходимую область разрядного промежутка [1]. Однако, наряду с хорошо изученными процессами выделения водорода в газовую фазу разряда под воздействием бомбардирующих частиц из плазмы будут также происходить и конкурирующие процессы его поглощения [3 - 4]. Этим обусловлена необходимость проведения экспериментальных исследований динамики сорбции водорода в плазме газового разряда. Опираясь на известные результаты [3], полученные при изучении тлеющего разряда с металлгидридными элементами, дальнейшие исследования целесообразно проводить в такой же системе, как наиболее простой и хорошо изученной.

Результаты и обсуждение

Исследуемый порошкообразный металлгидрид $Zr_{50}V_{50}H_x$ насыпался на верхнюю поверхность катода. Температура катода контролировалась термопарой. Степень первоначального насыщения водородом металлгидрида составляла величину порядка 70 % или $160 \text{ см}^3/2$ при нормальных условиях. Масса навески образца составляла 5 г. Диапазон исследуемых давлений составлял $0.1 \div 4 \text{ Торр}$.

Для анализа динамики сорбции водорода металлгидридом в разряде применялся масспектрометр MX-7304. В ходе экспериментов масспектрометр был настроен на вторую массу, запись сигналов проводилась с периодом 10 сек. Рабочее давление в камере устанавливалось с помощью напуска водорода в камеру из баллона. При этом регистрировалась амплитуда сигнала водорода на масспектрометре, которую мы будем называть фоновым значением для данного давления. Все последующие измерения проводились относительно фонового значения.

Типичные зависимости сигнала водорода H_2 в разряде при давлении 0,3 Торр от времени приведены на рис. 1.

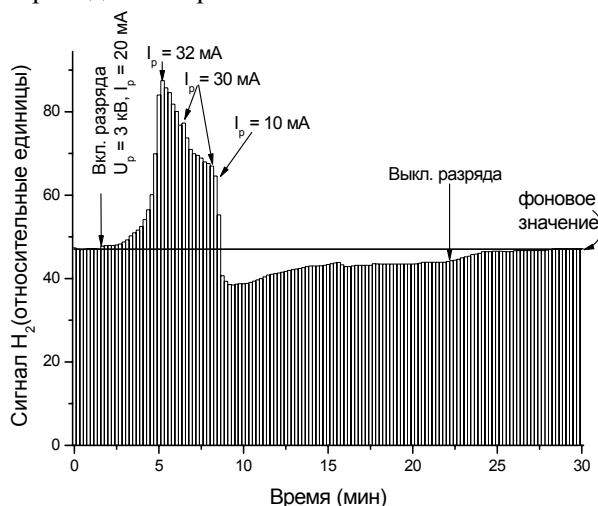


Рис. 1. Зависимость сигнала водорода H_2 в разряде при давлении 0,3 Торр от времени.

Как видно из рисунка, при включении разряда ($U_p=3 \text{ кВ}$, $I_p=20 \text{ мА}$) происходит увеличение амплитуды сигнала. Это связано с тем, что под воздействием ионной бомбардировки происходит удаление адсорбированной на поверхности водородной пленки. Далее происходит разогрев образца и десорбция из него водорода. Давление водорода увеличивается до $0,7 \div 0,8 \text{ Торр}$, а ток разряда до 32 мА. Если оставить параметры разряда неизменными, то вкладываемая в металлгидрид мощность приведет к дальнейшему увеличению давления водорода в камере, что вызовет появление страт, а затем и переход разряда в дуговую форму. Поэтому, когда давление в камере существенно увеличивалось, производилось принудительное уменьшение тока разряда до величины порядка 10 мА. При этом амплитуда сигнала на масспектрометре резко уменьшилась и стала значительно ниже фонового значения. В дальнейшем амплитуда сигнала плавно возрастает, оставаясь по-прежнему ниже фонового значения в течение примерно 15 мин, пока не достигнет фона.

Следует отметить, что в случае принудительного выключения разряда достижение фона происходит гораздо быстрее

(около 3 мин), чем для режима работы разряда (см. рис. 1).

По мере выработки водорода из металлгидрида резкое уменьшение тока разряда также приводит к уменьшению амплитуды сигнала водорода на масспектрометре ниже фонового значения. Однако величина, на которую уменьшается амплитуда, меньше, чем в случае 70% насыщения, а сигнал существенно быстрее выходит на фоновое значение (в течение 6–7 мин).

При работе в атмосфере аргона снижения уровня сигнала с масспектрометра ниже фонового значения не наблюдалось. В случае контрольных экспериментов с медным катодом при фиксированном давлении водорода амплитуда сигнала водорода на масспектрометре оставалась неизменной вне зависимости от параметров разряда.

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 за счет его разогрева и приводит к обеднению водородом этой области. Восполнение водорода происходит за счет его диффузии из более глубоких слоев или из других гидридных фаз, характеризующихся более высокой энергией связи водорода. Резкое уменьшение теплового воздействия на металлгидрид приводит к снижению скорости десорбции водорода. Поскольку скорость диффузии водорода в таком материале значительно ниже скорости подвода водорода к поверхности из плазмы, то обедненный приповерхностный слой восполняется водородом из газовой фазы разряда.

Таким образом, количество поглощенного водорода металлгидридом в плазме связано с количеством десорбированного. В наших экспериментах при соблюдении выше приведенных условий порядка 40% десорбированного водорода поглощалось обратно металлгидридом.

В условиях газового разряда, когда металлгидрид служит катодом газоразрядного

промежутка, подвод водорода к поверхности осуществляется, в основном, током разряда. Поэтому время, при котором скорость сорбции превышает скорость десорбции водорода увеличивается по сравнению со случаем отсутствия тока.

Выводы

Таким образом, при использовании металлгидридного катода в тлеющем разряде при неизменных параметрах разряда происходит десорбция водорода, процессов поглощения при этом не наблюдается.

Поглощение водорода металлгидридным катодом в тлеющем разряде происходит при резком уменьшении тока разряда.

Количество поглощенного водорода металлгидридом в плазме составляет величину порядка 40% от десорбированного.

Так как подвод водорода к поверхности катода осуществляется, в основном, током разряда, то время, при котором скорость сорбции превышает скорость десорбции водорода в таком случае увеличивается по сравнению со случаем отсутствия тока

Литература

1. Yu.F. Shmal'ko, V.V. Solovey and M.V. Lototsky. Use of hydrides in systems for supplying vacuum physical-energy installations. Hydrogen Energy Progress X. Proc. 10-th World Hydrogen Energy Conf. – Ed. by D.L.Block, T.N.Veziroglu. – Int. Association for Hydrogen Energy, 1994, 2: 1311–1319.
2. Ye.V. Klochko, M.V. Lototsky, V.V. Popov, Yu.F. Shmal'ko, V.N. Borysko. Investigation of plasma interaction with metal hydride. Int. J. Hydrogen Energy, 1999, 24: 169 – 174.
3. В.Н. Вербецкий, М.В. Лотоцкий, С.В. Митрохин, К.Н. Семенов. Взаимодействие интерметаллических соединений с водородом в плазме тлеющего разряда. Вестн. Моск. ун-та, Химия, 1983, 24(4): 414-418.
4. Ye.V. Klochko, M.V. Lototsky, V.V. Popov, Yu.F. Shmal'ko, V.N. Borysko. Sorption and electrotransfer characteristics of hydrogen – gettering materials in contact with a hydrogen plasma. J. Alloys and Compounds, 1997, 261: 259 – 262.