

02;11;12

©1994

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С ГРАФИТОПОДОБНОЙ ПЛЕНКОЙ

*И.Е.Габис, А.А.Курдюмов, А.В.Самонов,
Н.А.Тихонов*

Целью данной работы является исследование влияния пиролитических графитоподобных пленок, выращенных на металле, на перенос водорода через систему металл-пленка. Были исследованы пленки, полученные высокотемпературным разложением ацетилена на поверхности никелевой фольги. Эксперименты проводились в диапазоне температур 523–672 К на автоматизированной установке, подробно описанной в [1]. Дисктовые образцы толщиной 0.15 и $\varnothing 38$ мм были вварены между торцами двух труб из нержавеющей стали. На стороне диска, обращенной к анализатору газов (называемой ниже “выходной”, в отличие от противоположной “входной” стороны, обращенной к камере напуска с диссоциатором водорода), выращивалась исследуемая пленка.

Кинетика роста углеродной пленки при пиролизе ацетилена исследована нами в работе [2]. Процедура нанесения пленки на мембрану заключалась в однократном и кратковременном (не дольше 400 с) взаимодействии ацетилена с поверхностью никеля, разогретого до температур 900–1000 К, после чего образец вакуумировался и охлаждался. Малое время пиролиза не позволяет заметным количествам углерода раствориться в подложке. В последующих исследованиях переноса водорода через полученную двухслойную систему температура образца не превышала 723 К, растворение углерода в никеле пренебрежимо мало [3]. Толщины получаемых на мембранах графитоподобных пленок составляли примерно 0.4 нм. Методом ионного травления с Оже-анализом было установлено отсутствие каких-либо примесей в углероде слоя. Электронная микроскопия выявила чешуйчатую структуру с характерным размером чешуек около 50 мкм; рентгеноструктурный анализ дал пики, соответствующие графиту.

Исследования переноса водорода через полученную двухслойную систему велись при помощи разработанного нами ранее метода концентрированных импульсов [4], успешно примененного для исследования отчасти похожей двухслойной системы Ni–NiO [5]. Импульсы концентрации

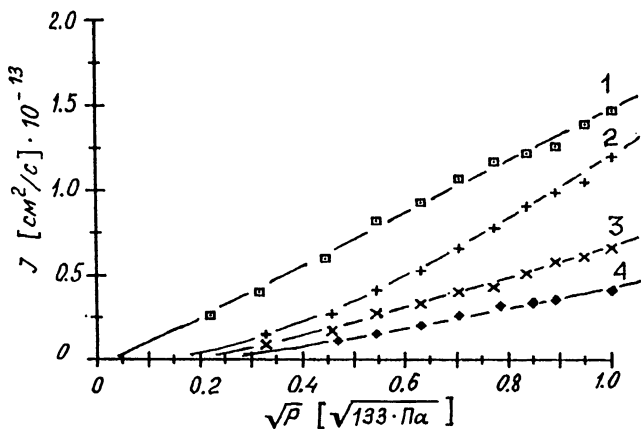


Рис. 1.

водорода, растворенного под входной поверхностью образца, создавались путем периодического включения и выключения диссоциатора водорода (раскаленная вольфрамовая нить). Проникающий поток регистрировался ЭВМ, каждая результирующая кинетическая кривая являлась суммой многих периодов, полученных после установления стационарных колебаний. В процессе колебаний производилось Фурье-разложение и определялись амплитудная и фазовая характеристики мембраны.

Экспериментальная информация использовалась для выбора одной из кандидатных моделей, описывающих наблюдаемую кинетику. Для каждой из них определялись численные значения кинетических параметров, реализующих наилучшее совпадение модельной фазовой и амплитудной характеристик с полученными экспериментальными. После этого с помощью обратного Фурье-разложения восстанавливалась модельная кинетическая кривая. Критерием выбора модели являлся минимум невязки между экспериментальной и теоретической кинетическими кривыми:

$$\sigma = \sqrt{\sum_{k=1}^M \left(J_k^{(ex)} - J_k^{(m)} \right)^2}, \quad (1)$$

где $M = 200$ — число экспериментальных точек в периоде, $J_k^{(ex)}$ и $J_k^{(m)}$ — экспериментальное и модельное значение потока в k -й точке.

До и после нанесения графитового слоя на мембрану регистрировались изотермы проникающего потока водорода,

т.е. зависимости $J = f(\sqrt{P})$, где P — давление водорода возле входной стороны. Исходная мембрана без пленки дала в указанном температурном интервале классическую корневую зависимость потока от давления водорода. Кривая 1 на рис. 1 получена при $T = 623$ К. После нанесения покрытия величина проникающего потока заметно уменьшалась, а форма изотерм изменялась, сдвигаясь к линейной зависимости от давления водорода (кривые 2, 3, 4 при температурах 675, 623 и 575 К соответственно). Видно, что нанесение углеродной пленки существенно меняет режим переноса водорода по мембране, начинают играть роль нелинейные процессы. В связи с этим обработка экспериментальных результатов, полученных методом концентрированных импульсов, велась с использованием нелинейных моделей. О необходимости этого говорило также и появление в спектре колебаний проникающего потока водорода четных гармоник, отсутствующих во входном сигнале. Анализ подвергались только нечетные гармоники экспериментальных спектров.

Прежде всего были использованы модели, подробно описанные в [5]. Входной стороной мембраны является свободная поверхность никеля, на которой реализуются граничные условия I рода, диффузия водорода по решетке металла приосходит в атомарной форме. Поскольку заранее неизвестно, в какой форме — атомарной или молекулярной — происходит перенос водорода по графитоподобной пленке, первая из моделей подразумевает “атомарную” диффузию по пленке, ассоциативную десорбцию на границе пленка-вакуум и равновесные условия для концентраций и условие неразрывности потока на межфазовой границе металл-углерод. Вторая модель, напротив, предполагает ассоциативный переход диффузанта из металла в пленку, перенос по пленке в форме молекулы и нулевую концентрацию водорода, растворенного в углероде на границе углерод-вакуум. Предельным случаем первых двух моделей была третья, в которой диффузия по пленке происходила с бесконечно большой скоростью, и фактически осуществлялся ассоциативный переход водорода из металла в вакуум.

Сравнение модельных кривых с экспериментальными показало, что предпочтение нужно отдать второй из перечисленных моделей, в которой перенос водорода по углеродному слою происходит в форме молекул. На рис. 2, а приведены экспериментальная и наложенная на нее модельная кривые, дающие неплохое совпадение друг с другом. Это совпадение, однако, не является совершенным. Тонкие детали различия экспериментальной и модельной кривых, уве-

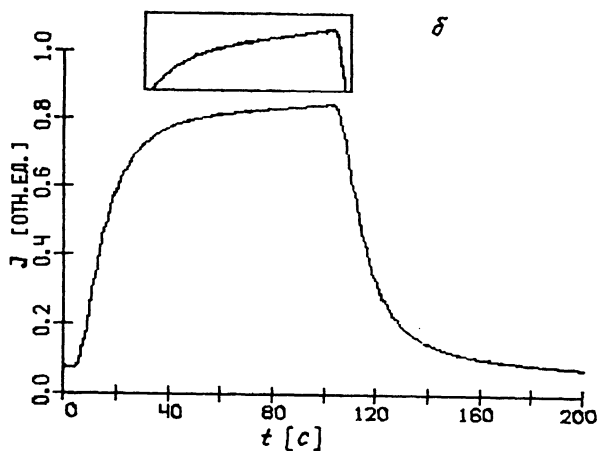
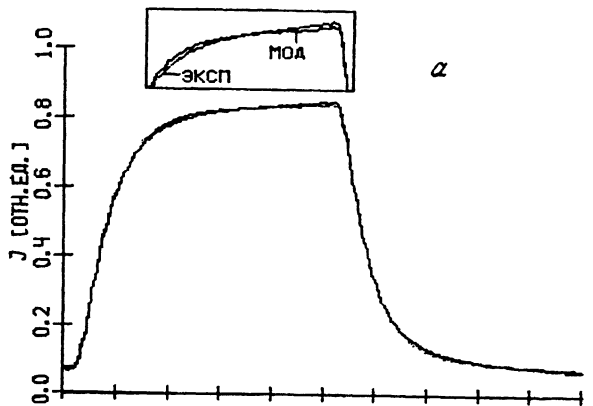


Рис. 2.

личный фрагмент которых приведен на рис. 2 вверху, указывает на вероятное присутствие обратимого захвата водорода в слое углерода. В связи с этим была рассмотрена модель, в которой диффузия водорода через графитоподобную пленку осуществляется в молекулярной форме с линейным обратимым захватом. Опишем данную граничную задачу более подробно.

Имеется плоская двухслойная мембрана, слои которой нумеруются индексом j : $0 \leq x_j \leq l_j$, $j = 1, 2$, l_j — толщины слоев. $C_j(x_j)$ и D_j , $j = 1, 2$ — концентрации растворенного

водорода и коэффициенты диффузии соответственно. Входная поверхность ($x_2 = l_2$) расположена справа.

Перенос в слое никеля описывается уравнением Фика

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x_2^2}, \quad 0 \leq x_2 \leq l_2. \quad (2)$$

На границе Ni-C выполняются условие неразрывности потока

$$2D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x_1} = D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x_2}, \quad x_2 = 0, \quad x_1 = l_1, \quad (3)$$

где коэффициент 2 в левой части появляется из-за ассоциативного перехода диффузанта из слоя 2 в слой 1, и условие локального равновесия между концентрациями атомарного водорода в никеле и молекулярного в углеродном слое с константой равновесия Q :

$$C_2^2(0) = QC_1(l_1). \quad (4)$$

Перенос водорода по графитоподобному слою описывается уравнениями диффузии с линейным обратимым захватом [6]:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x_1^2} - k_t C_1 + k_d C_t, \quad 0 \leq x_1 \leq l_1 \quad (5)$$

$$\frac{\partial C_t}{\partial t} = k_t C_1 - k_d C_t, \quad (6)$$

где C_t , k_t и k_d — соответственно концентрация диффузанта, захваченного в ловушки, и константы скорости захвата и высвобождения.

Концентрация водорода вблизи выходной поверхности углерод-вакуум равна

$$C_1(0) = 0. \quad (7)$$

Данная граничная задача описывает кинетику переноса водорода, зависящую от пяти параметров: D_1 , D_2 , k_t , k_d и Q . Используемая для обработки всего массива экспериментальной информации, она дала существенно лучшее (см. рис. 2, б), чем перечисленные выше модели, совпадение экспериментальных и модельных кинетических кривых. Для рис. 2, а $\sigma = 0.012$, для последней модели $\sigma = 0.005$. Коэффициент диффузии водорода в никеле D_2 совпал с результатами исходных тестовых измерений. Таким образом, данная

модель является предпочтительной и приводит к следующим количественным результатам.

Коэффициент диффузии водорода в графитоподобном слое и константа скорости захвата оказались независимыми или слабо зависящими от температуры: $D_1 = (4 \pm 2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $k_t = (0.5 \pm 0.3)\text{с}^{-1}$. Константа скорости высвобождения из ловушек хорошо описывается аррениусовской зависимостью $k_d = (3 \pm 1) \cdot 10^3 \exp(-6500/T)\text{с}^{-1}$. При неактивированном или слабоактивированном характере захвата в ловушки энергия активации выхода из них, равная примерно 0.6 эВ, характеризует энергию связи молекулы водорода с ловушкой.

Углеродная пленка в нашем случае представляет собой чешуйчатую структуру, состоящую из пластинок графита, примерно параллельных поверхности металла, поэтому можно предположить, что перенос водорода в ней происходит по сети плоских микрополостей между чешуйками. При этом реальный путь, проходимый частицами диффузанта, на порядки величины превосходит толщину пленки, что объясняет низкую величину коэффициента диффузии. Границы графитовых плоскостей обладают ненасыщенными sp^2 -связями, которые могут служить центрами захвата водорода. В то же время графит, являясь полуметаллом, обладает в рассматриваемом диапазоне температур достаточно высокой концентрацией носителей заряда ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$), которая, воздействуя на электронные оболочки молекулы водорода, способна привести к акту ее адсорбции.

Список литературы

- [1] Габис И.Е., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А. // Вестник С.-ПбГУ. Сер. 4. 1993. Т. 2. В. 11. С. 77-79.
- [2] Габис И.С., Курдюмов А.А., Тихонов Н.А. // Вестник С.-ПбГУ. Сер. 4. 1933. Т. 3. В. 18. С. 44-47.
- [3] Isett L.C., Blakely J.M. // Surface Science. 1976. V. 58. P. 397-414.
- [4] Габис И.Е., Ермаков А.В. // Физико-химическая механика материалов. 1989. Т. 25. В. 4. С. 64-69.
- [5] Габис И.Е., Компаниец Т.Н., Куракин В.А. и др. Физико-химическая механика материалов. 1991. Т. 27. В. 4. С. 18-22.

Поступило в Редакцию
23 января 1994 г.