

DOI: 10.53403/9785951505156\_2022\_110

# Обработка экспериментальной методики исследования сорбционных свойств гидридообразующих материалов на примере интерметаллида ZrCo

**Б. В. Иванов<sup>1</sup>, Т. А. Анфимова<sup>1, 2</sup>, М. Б. Розенкевич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

kapjicohh@gmail.com

*Представлены результаты обработки экспериментальной и расчетной методик изучения сорбционных свойств гидридообразующих материалов на примере интерметаллического соединения ZrCo. Надежность экспериментальной и расчетной методик подтверждается сравнением полученных результатов с литературными данными. По изотермам сорбции, полученным волюметрическим методом Сивертса в интервале температур 423–523 К, были определены практически значимые для хранения изотопов водорода параметры: сорбционная емкость, равновесное давление над гидридом, термодинамические параметры гидридообразования. Результаты исследования интерметаллида ZrCo подтверждают возможность его применения для хранения изотопов водорода, так как он обладает благоприятными сорбционными свойствами.*

## Введение

На сегодняшний день потребность в эффективных способах обращения и хранения изотопов водорода обусловлена развитием термоядерной энергетики, поскольку высокая стоимость используемого топлива и низкая степень его выгорания приводят к необходимости быстрой переработки и возврата топлива в реактор. Для хранения и доставки топлива в топливном цикле термоядерного реактора рассматривается применение гидридообразующих материалов. По сравнению с широко используемыми методами компримирования водорода в различных емкостях (баллонах, газгольдерах) и хранением водорода в жидком состоянии для гидридного метода хранения характерны более высокий уровень безопасности и экономическая эффективность [1]. Устойчи-

вость к радиоактивному излучению трития делает данный метод перспективным и целесообразным для хранения радиоактивного изотопа водорода.

В качестве рабочего материала в гидридном методе хранения могут быть рассмотрены металлы и интерметаллические соединения (ИМС), для которых характерна высокая скорость поглощения большого количества водорода.

Образование и разложение гидридов ИМС и металлов описывается реакцией [2]



где Me – металл или ИМС,  $Q$  – количество теплоты.

Термодинамическое равновесие системы металл (ИМС) – гидрид характеризуется диаграммой *давление – состав – температура (PCT)* при фиксированной температуре, которую также называют изотермой сорбции. Общий вид изотермы сорбции показан на рис. 1. Равновесное давление гидридообразования является функцией температуры, которая описывается уравнением [3]

$$\ln P_{\text{H}_2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

где  $P_{\text{H}_2}$  – равновесное давление над гидридом в области  $\alpha$ – $\beta$ -перехода,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – изменение энтальпии и энтропии системы при гидридообразовании.

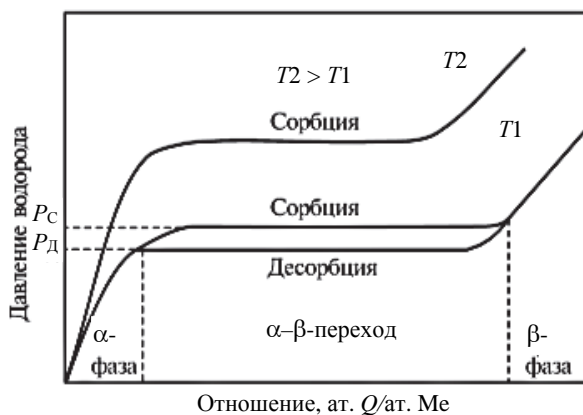


Рис. 1. Пример изотерм обратимых сорбции ( $P_C$  – давление сорбции в области  $\alpha$ – $\beta$ -перехода) и десорбции ( $P_D$  – давление десорбции в области  $\alpha$ – $\beta$ -перехода) водорода металлом при различных температурах [4]

В топливном цикле ИТЭР в настоящее время в системах хранения изотопов водорода планируют применение обедненного урана и ИМС ZrCo. Свойства данных материалов удовлетворяет таким критериям, как низкое равновесное давление, невысокая температура дегидрирования, удовлетворительная кинетика сорбции и десорбции. При этом важно отметить, что уран обладает такими недостатками, как радиоактивность, необходимость специального учета, пирофорность, высокая скорость диспергирования при много-

кратном повторении циклов сорбции/десорбции, что приводит к усложнению конструкции уранового контейнера для хранения водорода. Согласно результатам исследований, представленных в работе [5] учеными из Японского агентства по атомной энергетике (JAEA), характеристики сорбционных свойств ИМС ZrCo соизмеримы с характеристиками урана. На рис. 2 представлены изотермы сорбции противя и дейтерия для ИМС ZrCo, полученные в работе [6]. Применение данного соединения привлекательно с точки зрения безопасности: ZrCo обладает низкой реакционной способностью с кислородом и азотом, не является радиоактивным материалом [4, 7]. Кроме того, объемное расширение ( $V_{\text{hydride}} - V_{\text{metal}}/V_{\text{metal}}$ ) для ZrCo составляет 0,2, т. е. значительно меньше, чем для U (0,75) [8], что приводит к уменьшению скорости диспергирования материала в циклах сорбции/десорбции.

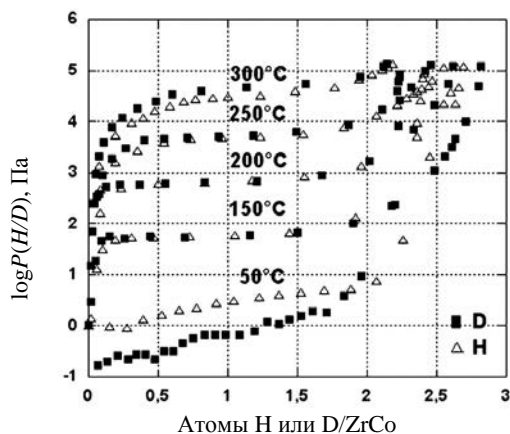


Рис. 2. Сравнение изотерм сорбции для систем ZrCo–H<sub>2</sub> и ZrCo–D<sub>2</sub> [6]

Хотя термодинамические свойства ZrCo благоприятны для хранения трития, скорость сорбции/десорбции и равновесное давление при комнатной температуре ниже, чем для гидрида урана. Следовательно, при аварийной ситуации, когда наиболее важна скорость сорбции водорода, уран может рассматриваться как более подходящий материал [8]. К недостаткам ZrCo относится диспропорционирование (образование дополнительных стабильных фаз) [2] при высоких парциальных давлениях изотопов водорода и высокой температуре.

Основные применяемые сорбенты для хранения изотопов водорода – уран и ZrCo – обладают удовлетворительными свойствами, однако возможность для совершенствования и поиска новых сорбционных материалов с улучшенными свойствами остается. Для улучшения свойств материалов могут применяться различные способы оптимизации: структурирование и активация поверхности, легирование, добавление частиц катализаторов и др.

Для изучения свойств гидридообразующих материалов применяют различные экспериментальные методики, направленные на определение сорбционной емкости, кинетики взаимодействия с водородом и других свойств материалов [9, 10]. В данной работе представлены результаты отработки экспериментальной методики исследования сорбционных свойств материалов методом Сивертса.

## Описание метода исследования и экспериментальной установки

Исследование сорбционных свойств методом Сивертса заключается в непосредственном измерении количества газа, поглощенного исследуемым образцом, при известной температуре в реакторе известного объема. При сорбции водорода количество поглощенного газа рассчитывается как разность между количеством, введенным в ячейку с образцом, и количеством, оставшимся в газовой фазе после установления равновесия. Экспериментально полученная зависимость равновесного давления над гидридом от содержания водорода в твердой фазе представляет собой диаграмму *давление – состав – температура* (изотерму сорбции).

Достоинствами метода Сивертса являются низкая стоимость, простота и портативность экспериментального оборудования. К недостаткам данного метода относится накопление погрешности на каждом этапе, что влияет на точность дальнейших расчетов. Подробное описание метода Сивертса представлено в литературе [10].

На рис. 3 показана принципиальная схема экспериментальной установки.

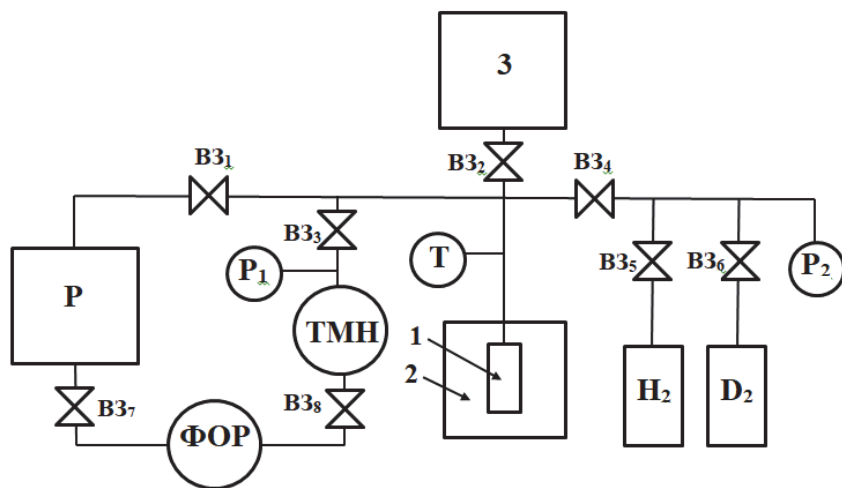


Рис. 3. Принципиальная схема установки: 1 – образец ИМС; 2 – реакционный объем; 3 – калиброванная емкость; В3<sub>1</sub>–В3<sub>8</sub> – вентили; Р – ресивер; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> – датчики давления; Т – датчик температуры; ТМН – турбомолекулярный насос ТМН500; ФОР – форвакуумный насос ВН1; H<sub>2</sub> – источник протия; D<sub>2</sub> – источник дейтерия

Давление определялось с помощью датчика Пирани APGX (от 1 до 10<sup>-4</sup> мбар, относительная погрешность 15 %), ионизационного датчика AIGX (6,6·10<sup>-10</sup>–6,6·10<sup>-2</sup> мбар). Минимальное остаточное давление в установке составляло 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> Па. Измерение давления в диапазоне от 1 до 1000 мбар осуществляли деформационным датчиком ASG (относительная погрешность

0,2 % во всем диапазоне). Температуру образца определяли хромель-алюмелевой термопарой и ПИД-регулятором температуры ТЕРМОДАТ.

Изотопы водорода – протий и дейтерий – хранили в баллонах под давлением. Чистота газов 99,99 %. Натекание в частях установки не превышало  $1,15 \cdot 10^{-7}$  Па·м<sup>3</sup>/с.

Для активации образец (~2 г) в контейнере из металлической сетки с размером ячейки 14 мкм с прикрепленной к ней термопарой помещали в реакционный объем. Реакционный объем вакуумировали до давления  $10^{-5}$  Па, нагревали до 500 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа. Далее образец несколько раз подвергался циклам гидрирования/дегидрирования. Данная процедура приводит к измельчению образцов и, соответственно, увеличению их удельной поверхности.

Сорбцию протия или дейтерия проводили при трех температурах. После окончания каждого эксперимента образец нагревали в вакууме до 600 °С со скоростью 5 °С в минуту с дальнейшей выдержкой при данной температуре в течение часа при давлении не выше  $10^{-5}$  Па. Сохранение сорбционной емкости и постоянство равновесного давления над гидридом в пяти и более последовательных циклах сорбции подтверждают полное извлечение водорода из образцов и восстановление сорбционного свойства материала в данных условиях десорбции.

## Результаты исследования

Для исследования был использован порошок ZrCo, изготовленный методом центробежного распыления во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара. Это ИМС было выбрано для верификации измерительной и расчетной методик, так как данный интерметаллид достаточно хорошо изучен и его свойства описаны в литературе [6, 11].

Удельная поверхность и плотность исходного образца были оценены методами низкотемпературной физической адсорбции и гелиевой пикнометрии. Они составили  $S_{уд} = 0,0317$  м<sup>2</sup>/г,  $\rho = 7,286 \pm 0,029$  г/см<sup>3</sup>. Анализ удельной поверхности проводился на приборе ASAP 2020. Анализ истинной плотности образцов проведен в ЦКП им. Д. И. Менделеева методом гелиевой пикнометрии на приборе Ассурус II 1340.

Фазовый состав исходного образца ZrCo и образца после процедур сорбции/десорбции определяли рентгенофазовым анализом на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием излучения Co-K $\alpha$  в интервале углов  $2\Theta = 20\text{--}130^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  и экспозицией в точке 2с. Использовалась следующая система щелей: на трубке щель 0,4 мм, на детекторе – 5 мм; и на трубке, и на детекторе щели Соллера с расстоянием между пластинами 2,5 мм. В процессе съемки образец вращался со скоростью 10 об/мин. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Таблица 1

Фазовый состав образцов ZrCo по результатам рентгеноструктурного анализа

	ZrCo	Zr <sub>2</sub> Co	CoZr <sub>2</sub>	Zr <sub>3</sub> CoO <sub>0,8</sub>
Исходный образец	61 %	27 %	9 %	3 %
Обработанный образец	79 %	18 %	0 %	3 %

Из табл. 1 видно, что помимо основной фазы ZrCo в обоих образцах присутствуют фазы другой стехиометрии и фаза оксида. Тот факт, что содержание фаз Zr<sub>2</sub>Co и CoZr<sub>2</sub> уменьшилось в образце после циклов сорбции/десорбции, а фазы ZrCo – пропорционально увеличилось, говорит о том, что выбранные режимы активации и десорбции позволяют полностью удалить водород из исследуемого образца и приводят к образованию фазы стехиометрического состава. Постоянство содержания фазы оксида указывает на отсутствие образования дополнительного оксидного слоя в процессе экспериментов.

Исследование взаимодействия протия и дейтерия с ИМС ZrCo проводилось в диапазоне температур от 423 до 523 К. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 4. В исследуемом интервале температур минимальное давление плато на изотерме сорбции наблюдается при наименьшей температуре 423 К и составляет ~0,20 кПа. Отношение [H(D)/ZrCo] при данной температуре равно ~2,5. При температуре 523 К равновесное давление плато на изотерме значительно выше, чем при меньших температурах, при этом с ростом температуры снижается максимальная сорбционная емкость интерметаллида. При температурах 423 и 473 К равновесные давления протия и дейтерия над гидридом практически равны, что свидетельствует об отсутствии изотопного эффекта в этом интервале температур. При наличии изотопного эффекта состав газа, подаваемого из гидридного контейнера при десорбции, будет меняться во времени и не совпадать с составом исходного газа. Такой эффект следует учитывать, если к газу, подаваемому из гидридного контейнера, в котором хранится смесь изотопов водорода, предъявляются жесткие требования по изотопному составу.

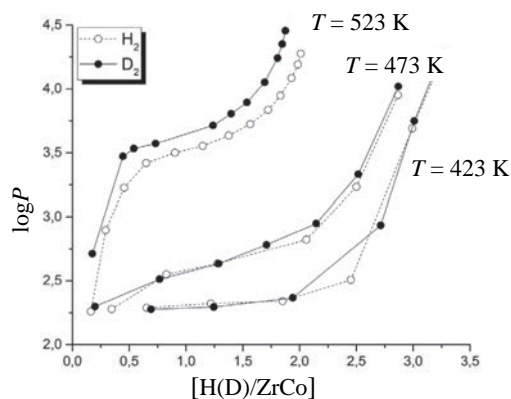


Рис. 4. Изотермы сорбции и основные параметры образца ZrCo

На рис. 5 представлены зависимости равновесного давления плато от температуры, полученные в данной работе и работах других авторов. Согласованность полученных данных с результатами других исследователей подтверждает надежность экспериментальной и расчетной методик.

Зависимости равновесного давления над гидридом и дейтеридом от температуры, полученные в данной работе, представлены линиями на рис. 5. Данные зависимости описываются уравнениями

$$\ln P_{D_2} = -\frac{6350}{T} + 20, \quad (3)$$

$$\ln P_{H_2} = -\frac{5900}{T} + 19. \quad (4)$$

По полученным зависимостям равновесного давления над гидридом от температуры было рассчитано изменение энтальпии и энтропии гидридообразования (табл. 2).

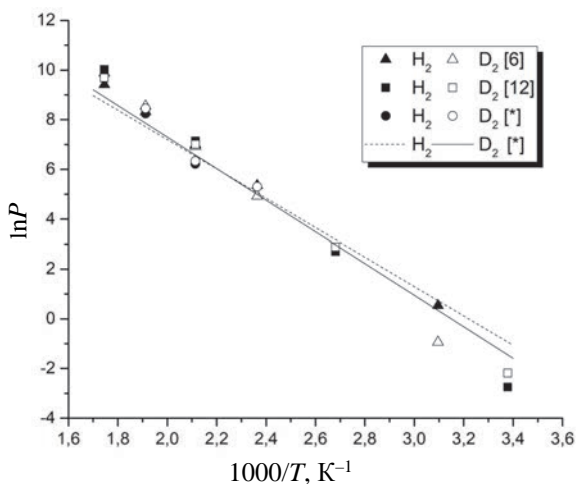


Рис. 5. Температурная зависимость давления гидридо (дейтеридо-) образования для образца ZrCo, полученная в данной работе [\*], и сравнение с литературными данными [6, 12]

Таблица 2

Термодинамические параметры гидридообразования для образца ZrCo

	$-\Delta H$ , кДж/моль H <sub>2</sub>	$-\Delta S$ , Дж/моль H <sub>2</sub> ·К	$ \Delta H_D  -  \Delta H_H $ , кДж/моль H <sub>2</sub>
ZrCo–H <sub>2</sub>	53,2	167,9	
ZrCo–D <sub>2</sub>	57,0	177,0	3,8

Относительно невысокие значения параметра  $-\Delta H$  (50–60 кДж/моль) делают применение интерметаллида ZrCo энергетически выгодным для хранения изотопов водорода, поскольку значения теплоты гидридообразования

определяют тепловые затраты на извлечение водорода из твердой фазы. Например, для стабильного соединения  $TiH_2$  значение  $-\Delta H = 125,3$  кДж/моль [3], температура разложения гидрида  $TiH_2$  при давлении водорода 100 кПа равна  $\approx 930$  °С [4].

## Заключение

В данной работе представлены результаты отработки экспериментальной и расчетной методик изучения сорбционных свойств гидридообразующих материалов. Получены изотермы сорбции протия и дейтерия для ИМС  $ZrCo$  в интервале температур 423–523 К. По изотермам сорбции получена температурная зависимость равновесного давления протия и дейтерия над гидридом и дейтеридом. На основании полученных экспериментальных результатов были рассчитаны значения изменений энтальпии образования гидридов и дейтеридов, которые составили  $\Delta H_{H_2} = -53,2$  кДж/моль,  $\Delta H_{D_2} = -57,0$  кДж/моль. Результаты показывают, что методика исследования гидридообразующих материалов с помощью экспериментального стенда позволяет получить надежные результаты, согласующиеся с литературными данными.

Применение метода Сивертса позволяет изучить практически значимые параметры взаимодействия материалов с изотопами водорода для оценки возможности их применения в системах долговременного и краткосрочного хранения водорода. Полученные результаты исследования свойств интерметаллида  $ZrCo$  дают основание к исследованию с использованием данной методики свойств других ИМС на основе циркония и оценке возможности их применения для хранения и разделения изотопов водорода.

Работа выполнена при поддержке НИЦ «Курчатовский институт».

## Список литературы

1. Фатеев В. Н. Проблема аккумулирования и хранения водорода // *Chemical Problems*. 2018. N 4. P. 453–483.
2. Перевезенцев А. Н. Гидриды интерметаллических соединений и сплавов, их свойства и применение в атомной технике // *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 1988. Т. 19, № 6. С. 1386–1434.
3. Andreev B. M., Magomedbekov E. P., Sicking G. H. *Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds*. – Heidelberg: Springer Verlag, 1996.
4. Перевезенцев А. Н., Розенкевич М. Б. *Технология трития для термоядерного реактора*. – М.: Интеллект, 2018. С. 330.



5. Wang L. R. Recent progress on the hydrogen storage properties of ZrCo-based alloys applied in International Thermonuclear Experimental Reactor (ITER) // Progress in Natural Science: Materials International. 2017. Vol. 27. P. 58–65.
6. Bekris N., Besserer U., Sirch M., Penzhorn R. D. On the thermal stability of the zirconium/cobalt–hydrogen system // Fusion Engineering and Design. 2000. Vol. 1. P. 781–789.
7. Rosanvallon S., Elbez-Uzan J., Cortes P. Safety provisions for the ITER facility // Fusion Engineering and Design. 2018. Vol. 136, Part A. P. 540–544.
8. Kolasinski R. D., Shugard A. D., Tewel I. C., Cowgill D. F. Uranium for hydrogen storage applications: a materials science perspective, 2010.
9. Falahati H., Barz D. P. J. Evaluation of hydrogen sorption models for AB-type metal alloys by employing a gravimetric technique // Int. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, N 21. P. 8838–8851.
10. Checchetto R., Trettel G., Miotello A. Sievert-type apparatus for the study of hydrogen storage in solids // Meas. Sci. Technol. 2004. Vol. 15, N 1. P. 127–130.
11. Shmayda W. T., Heics A. G., Kherani N. P. Comparison of uranium and zirconium cobalt for tritium storage // J. Less-Common Met. 1990. Vol. 162, N 1. P. 117–127.
12. Devillers M., Sirch M., Bredendiek-Kämper S., Penzhorn R. D. Characterization of the ZrCo-hydrogen system in view of its use for tritium storage // Chem. Mater. 1990. Vol. 2, N 3. P. 255–262.