

УДК 621.531.91

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОСТРУКТУРНЫХ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА ПРИ ИОННОМ ПЕРЕНОСЕ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В.Н. Гринюк, О.В. Гудиева, В.А. Созаев

ФГБОУ ВПО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (ГТУ)»,
РСО-Алания, 362021, Владикавказ, ул. Николаева, 44
sozaeff@mail.ru

Аннотация: В данной работе была построена теоретическая модель, позволяющая оценить эффективность наноструктурных сред при очистке водорода от газовых примесей в условиях действия приложенного электрического поля для энергий ионов $E \cong 2000 - 6000$ эВ. Получены графические зависимости приведенных длин свободного пробега ионов в среде, проницаемости и фактора барьерности среды от массы входящего иона и иона наноструктуры. Показано, что наиболее оптимальной структурой для очистки водорода является структура $Zr - 10\%Nb$.

Ключевые слова: водород, очистка, газовые примеси, электрическое поле, наноструктуры.

Целью исследования было построение теоретической модели, позволяющей оценить эффективность при использовании наноструктурных пленок для очистки водорода от газовых примесей при наложении внешнего электрического поля с кинетической энергией ионов $E \cong 2000 - 6000$ эВ. Для этой цели нами были использованы теоретические представления для величины усредненной приведенной проекции свободного пробега иона $\bar{\rho}_i$ в данной наноструктуре. В качестве исследуемых наноструктурных сред были выбраны пленки чистых металлов палладия и циркония а также их сплавов с ниобием и платиной, по нашему мнению, наиболее эффективных для очистки водорода от газовых ионов $O^+, OH^+, H_2O, N_2^+, O_2^+, CO_2^+$.

В основу выбранной теоретической модели были положены условия, сформулированные в работе [1] с некоторыми дополнениями приводимыми ниже.

1. Перемещение входящего в структуру положительного иона активируется исключительно электрическим полем.
2. Ион, входящий в структуру полностью, теряет свою энергию уже после первого столкновения с ионом наноструктуры.
3. Возможная корреляционная связь между столкновениями ионов в структуре полностью отсутствует.
4. Приведенное значение средней длины свободного пробега ρ_{red} не зависит от внешних факторов для структуры и определяется только механизмами взаимодействия токов в структуре.

5. Величина ρ_{red} , имеющая случайное значение в каждом акте межсионного столкновения, тем не менее, подчиняется гауссовому распределению ошибок и может быть использована как однозначная для данной структуры с большим количеством как статистически средняя $\bar{\rho}_{red}$ и истинная для данной системы «входящий ион-структура». Степень отклонения $\bar{\rho}_{red}$ от истинной, в общем случае, может быть определена исходя из гауссового распределения ошибок для случайной величины $\Gamma(\rho_{red})$.

6. В случае многокомпонентной химической формулы наноструктуры массы ионов при акте столкновения также имеют случайное значение, и речь идет о наиболее вероятном акте столкновения с приведенным значением массы иона структуры, определяемом как

$$\bar{M} = \frac{\prod_{i,k=1}^n M_i M_k}{\sum_{i,k=1}^n C_i M_k}, \quad (1)$$

где M_i, M_k – массы ионов в структуре, C_i – атомные концентрации ионов.

В случае бинарной химической формулы структуры уравнение (1) имеет вид:

$$\bar{M} = \frac{M_1 M_2}{C_1 M_2 + C_2 M_1}. \quad (2)$$

7. Массы входящих в структуру ионов рассчитываются обычным способом исходя из вида структуры иона.

В соответствии с допущениями, отмеченными в пунктах 1-7 можно найти значение величины $\bar{\rho}_{red}$ так, что

$$\bar{\rho}_{red} = \frac{2\varepsilon}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)} F\left(2; 1; \alpha_1 + 2; -\frac{K_l \sqrt{\varepsilon}}{0,36 + m_0}\right), \quad (3)$$

где ε – безразмерная энергия иона, входящего в структуру, m_0, α_1, K_l – некоторые параметры, однозначные для выбранной системы «входящий ион-структура», $K_l(Z_1, Z_2)$ – некоторая функция зарядов, входящих в наноструктуру и самой наноструктуры, $F(2; 1; \alpha_1 + 2; x)$ – гипергеометрическая функция параметров вида $F = F(a; b; c; x)$.

Для параметров m_0, α_1, K_l в уравнении (3) запишем следующие соотношения:

$$m_0 = 2\sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma(5 - 12\gamma - 5\gamma^2)}{15(1 + \gamma)^3}, \quad (4)$$

$$\alpha_1 = \frac{0,36 + m_1}{0,36 + m_0} \gamma, \quad (5)$$

$$m_1 = \frac{4}{3} \sqrt{\frac{5}{32}} \frac{\gamma}{\gamma^2 - 1}, \quad (6)$$

$$\gamma = \frac{\bar{M}}{M_i}. \quad (7)$$

При рационально выбранной энергии ε входящего иона можно достигнуть значения функции $F = F(a; b; c; x)$ для случаев $x \cong 0, x > 0$.

Если $x \rightarrow 0$, то $F(a; b; c; x) \cong 1$, что позволяет пренебречь зависимостью величины $\bar{\rho}_{red}$ от зарядовых характеристик ионов Z_1, Z_2 и следовательно, упростить соотношение (3) так, что

$$\bar{\rho}_{red} = \frac{2\varepsilon}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)} \quad (8)$$

причем значения $\bar{\rho}_{red}$ будут зависеть только от фактора γ , т.е. от соотношений масс входящего иона и иона структуры \bar{M}, M_i .

В соответствии с уравнением зависимости $\bar{\rho}_{red} = f(\varepsilon)$ введем энергетический фактор проницаемости структуры к «чужому» иону сорта i так что величина этого фактора определится как

$$\bar{\xi}_i = \int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^*}{\partial \varepsilon} d\varepsilon. \quad (9)$$

Величина $\bar{\xi}_i$ будет зависеть не только от характеристики i -го иона, но и от вида структуры, что затрудняет описание барьерности именно структуры. Поэтому более удобно пользоваться относительными факторами проницаемости для i -го иона как величиной

$$\bar{\alpha}_i = \frac{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^0}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}{\int_0^\varepsilon \frac{\partial \bar{\rho}_{i, red}^*}{\partial \varepsilon} d\varepsilon}, \quad (10)$$

где $\bar{\rho}_i^*$ есть, в соответствии с уравнением (8), величина, определенная для i -го сорта в выбранной опорной системе «входящий ион – структура». Для уменьшения ошибки в оценке $\bar{\alpha}_i$ надо выбирать опорную систему с достаточно надежным значением параметров для «чужого иона» и иона структуры.

Исходя из уравнения (10) определим относительный фактор барьерности «чужого» иона в структуре как величину

$$\bar{\beta}_i = -(\alpha_i - 1). \quad (11)$$

Причем значение $\bar{\alpha}_i$ будет найдено из уравнения (10) с учетом, что

$F(a; b; c; x) \cong 1$, так что

$$\bar{\alpha}_i = \frac{J_0^*(\varepsilon_0)}{(0,36 + m_0)(\alpha_1 + 1)}, \quad (12)$$

где $J_0^*(\varepsilon_0) = (0,36 + m_0^*)(\alpha_1^* + 1)$ параметрами m_0^*, α_1^* для опорной системы и с параметрами m_0, α_1 для исследуемой системы.

В Таблице 1 приведены данные, полученные для величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ в зависимости от параметра $\gamma = f(\bar{M}, M_i)$ с использованием соотношений (1)-(12) для водородных ионов H^+ в наноструктурах $Zr-10\%Nb$, Zr , $Pd-39\%U$, представляющих либо чистые металлы, либо сплавы с гарантированными твердыми растворами. Из этой таблицы следует, что полученные значения указанных выше величин следовало ожидать в зависимости от характера изменения параметра γ . При возрастании параметра γ его значения пропорциональны массе иона структуры \bar{M} . Из уравнения (3) значения $\bar{\rho}_{red}$ и $\bar{\alpha}_i$ закономерно убывают, тогда как фактор барьерности $\bar{\beta}_i$ соответственно возрастает.

Таблица 1. Значения величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ в зависимости от параметра γ

№ п/п	Вид системы	γ	$\bar{\rho}_{red} \times 10^7$	$\bar{\alpha}_i$	$-\bar{\beta}_i$
1	$Zr-10\%Nb$	90,623	6,0	1,161	2,161
2	Zr	91,95	5,9	1,144	2,144
3	$Pd-39\%Mo$	100,828	5,4	1,047	2,047
4	$Pd-39\%Pt$	119,952	4,6	0,883	1,883
5	Pd	105,556	5,2	1,000	2,000
6	$Pd-39\%U$	134,3	3,9	0,789	1,789

На рис. 1 приведены графические зависимости $\bar{\rho}_{red} = f(\gamma)$, $\bar{\alpha}_i = f(\gamma)$, $\bar{\beta}_i = f(\gamma)$, полученные по данным Таблицы 1. Эти зависимости имеют огромное значение, так как позволяют получить не только динамику изменений указанных величин с изменением значения параметра γ , но и дать его оптимальное значение γ_{opt} для наибольшей водородной проницаемости системы «входной ион-структура». Найденное оптимальное значение γ_{opt} дает соответствующее значение массы иона наноструктуры $M_{i,opt} \cong 80,64$ а.е.м., что наиболее близко к массе иона циркониевой структуры $Zr-10\%Nb$.

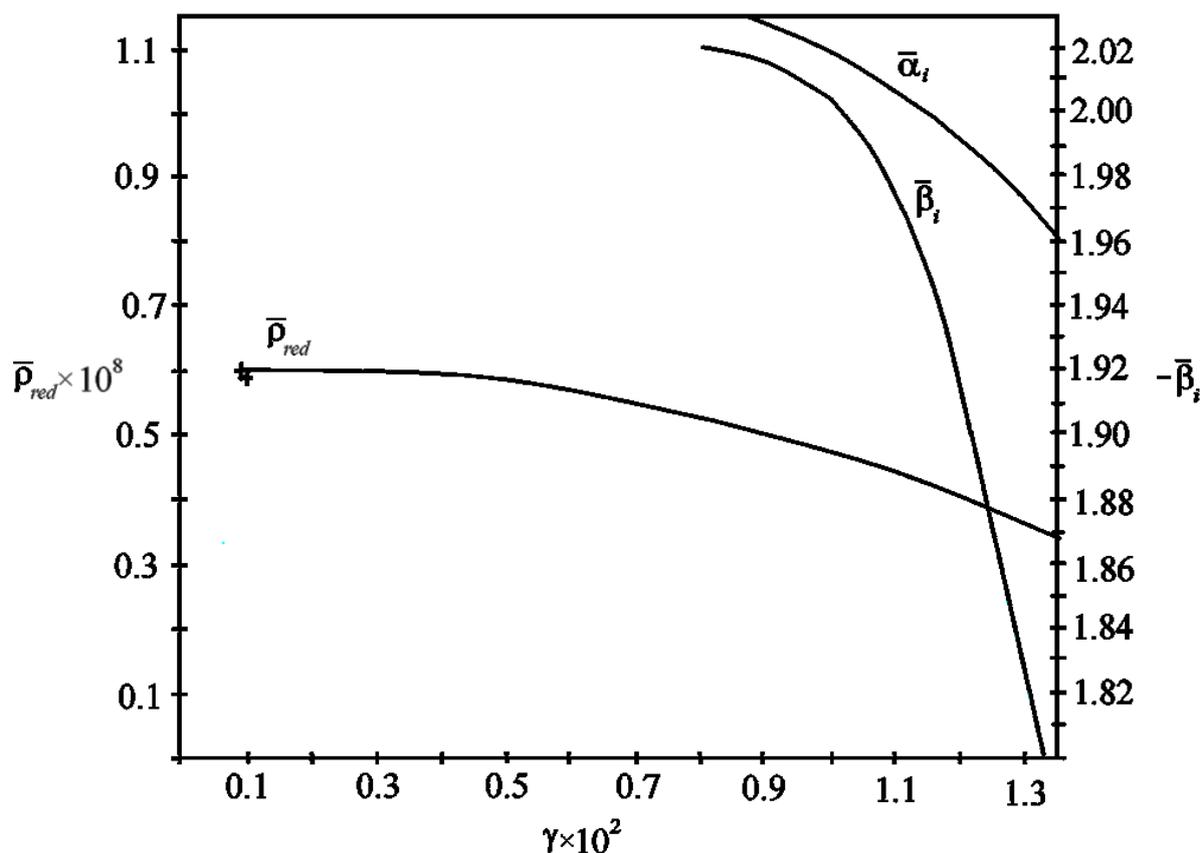


Рис. 1. Зависимости величин $\bar{\rho}_{red}, \bar{\alpha}_i, \bar{\beta}_i$ от параметра γ

Полученные нами результаты не согласуются с данными [2], в соответствии с которыми определена практически одинаковая водородопроницаемость для структур с Zr и Pd .

Библиографический список:

1. Кессельман, В.С. Расчет пробегов легирующих ионов в полупроводниках / В.С. Кессельман // Физика и техника полупроводников. – 1970. – Т. 4. – С. 228.
2. Глазунов, Г.П. Кинетика и проникновения водорода в двухслойных диффузионных системах на основе циркония и палладия / Г.П. Глазунов, В.М. Ажажа, А.А. Андреев, Д.И. Барон, Е.Д. Волков, А.Л. Конотопский, И.М. Неклюдов, А.П. Свиначенко // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – Т. 91. – № 6. – С. 13-17.