

УДК 519.6:539.2

## МОДЕЛЬ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Ю. В. Заика

*Институт прикладных математических исследований  
Карельского научного центра РАН*

Рассматривается дегазация методом термодесорбции (ТДС) металлоорганического образца, предварительно насыщенного водородом. Система мелких пор является каналом переноса, крупные поры играют роль ловушек с обратимым захватом. Представлена математическая модель ТДС-эксперимента.

Ключевые слова: водородопроницаемость, моделирование, краевые задачи.

### Yu. V. Zaika. MODEL OF HYDROGEN THERMO- DESORPTION FROM METAL-ORGANIC FRAMEWORKS

Degassing by the method of thermal desorption (TDS) of an organometallic sample pre-saturated with hydrogen is considered. The system of small pores is the channel for migration, and large pores act as traps with reversible capture. The mathematical model of the TDS-experiment is presented.

Key words: hydrogen permeability, modeling, boundary-value problems.

### Введение

Исследования в области водородного материаловедения инициированы прежде всего перспективами водородной энергетики. Рассмотрим прикладную задачу, связанную с проблемой накопления и хранения водорода. Одними из перспективных материалов в этом отношении являются металлоорганические структуры (metal-organic frameworks, MOF)[4, 1, 3], имеющие пористую структуру. В [2] представлена модель переноса водорода в пористом материале. В качестве приложения рассмотрена водородопроницаемость пористого вольфрама. Поры считаются настолько большими, что накапливающийся в них водород является

газообразным и приходится оперировать параметром давления  $H_2$  в порах. В MOF характерные размеры пор в диаметре значительно меньше (исчисляются ангстремами — Å), что требует корректировки модели. Приведем подходящую математическую модель для конкретного эксперимента: после предварительного насыщения водородом материал дегазируется методом термодесорбции. Канал переноса (диффузии) молекул  $H_2$  — система мелких пор, соизмеримых с размерами молекулы. Большие поры изолированы в том смысле, что молекула  $H_2$  не может попасть сразу из одной большой поры в другую. Поэтому систему больших пор считаем ловушками-накопителями. Вместе с тем, они относительно малы (несколько десятков Å в диаметре).

Образец является двухслойной пластиной из подложки и исследуемого материала. Образец насыщается водородом при комнатной температуре и медленно охлаждается до криогенной температуры. После установления равновесия происходит в режиме вакуумирования медленный нагрев со стороны подложки, с помощью масс-спектрометра регистрируется выходной десорбционный поток водорода.

## Математическая модель

Пренебрегаем торцами и считаем подложку практически непроницаемой для молекул  $H_2$  со стороны слоя MOF. Обозначим через  $S$  площадь одной стороны поверхности. По толщине слоя MOF выделим отрезок  $[x, x + dx]$  и рассмотрим элемент объема  $dV = Sdx$ . В дальнейшем по контексту под  $S$ ,  $V$  понимаем как сами геометрические фигуры, так и численные значения их площади и объема. Введем обозначения, следуя [2]:  $n_p$  — концентрация больших пор,  $[n_p] = 1/\text{см}^3$ ;  $V_p$  — объем поры;  $S_p$  — ее площадь поверхности. В силу регулярности структуры MOF эти величины являются константами в образце. Тогда  $n_p V_p$  — объем пор в единичном кубике, т. е. численно это объемная доля пор в материале. Эта безразмерная величина называется пористостью. Обозначим ее  $\eta = n_p V_p$ . Величина  $n_p S_p$  имеет смысл общей поверхности пор в единице объема. Эту объемную плотность поверхности обозначим  $\tilde{S}$ .

Перейдем к уравнениям материального баланса. Объем  $dV$  разбивается на две части:  $\eta dV$  — объем пор,  $(1 - \eta)dV$  — объем, в котором осуществляется диффузионный перенос (система мелких пор). Обозначим через  $J_p^+$  плотность потока молекул  $H_2$  из поры: столько молекул пересекает единичную площадку сферы большой поры изнутри в единицу времени. Аналогично определяем величину  $J_p^-$  — это плотность встречного потока диффундирующего водорода, попавшего в пору-накопитель. Через  $c(t, x)$  обозначим концентрацию диффундирующего  $H_2$  в системе мелких пор (в канале переноса) в момент времени  $t$  на глубине  $x$  по толщине слоя MOF.

Далее в выкладках опускаем бесконечно малые  $o(\Delta t)$ ,  $o(\Delta x)$  в силу последующего предельного перехода  $\Delta t \rightarrow 0$ ,  $\Delta x \rightarrow 0$ . Запишем изменение количества молекул  $H_2$  в объ-

еме  $(1 - \eta)dV$  в единицу времени (скорость):

$$(1 - \eta)dV \Delta c / \Delta t \rightarrow \partial_t c(t, x)(1 - \eta)dV \quad (\Delta t \rightarrow 0).$$

Найдем выражение этой величины через баланс потоков. Площадь плоского сечения равна  $S$ . Саму геометрическую фигуру и ее площадь для простоты обозначаем одним символом. Сечение делится на две части:  $S_d$  — через эту площадь идет диффузия,  $(S - S_d)$  — общая площадь кругов, являющихся сечениями крупных пор. Для численного значения  $S_d$  имеем  $S_d = (1 - \eta)dV/dx = (1 - \eta)S$ . Через плоское сечение с координатой  $x$  (по толщине слоя MOF) входит диффузионный поток  $H_2$  плотности  $-(D\partial c/\partial x)|_x$ , а через сечение  $x + \Delta x$  выходной поток имеет плотность  $-(D\partial c/\partial x)|_{x+\Delta x}$ . Умножив упомянутые плотности на  $S_d$ , получим потоки  $H_2$  по каналу мелких пор сквозь сечения  $x$  и  $x + \Delta x$ . Разность  $-D\partial c/\partial x|_x S_d - (-D\partial c/\partial x|_{x+\Delta x}) S_d$  определяет изменение количества молекул  $H_2$  в объеме  $dV$  в единицу времени за счет диффузии. Кроме того, молекулы водорода попадают в диффузионный канал переноса из больших пор и захватываются обратно из канала мелких пор. Дисбаланс этих двух встречных потоков равен  $(J_p^+ - J_p^-) S_p n_p S dx$ . Здесь  $n_p S dx$  — общее количество больших пор в объеме  $dV = S dx$ , так что  $S_p n_p S dx = \tilde{S} dV$  — это общая поверхность больших пор в объеме  $dV$ . Для MOF  $\tilde{S} \gg 1$ .

Составляем баланс молекул  $H_2$  в объеме канала диффузии  $(1 - \eta)dV = (1 - \eta)S dx$  (с учетом  $\Delta t = dt \rightarrow 0$ ,  $\Delta x = dx \rightarrow 0$ ):

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} S_d dx &= \frac{\partial c}{\partial t}(t, x)(1 - \eta)dV = \\ &= \left[ \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x+\Delta x} - \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_x \right] S_d + \\ &+ (J_p^+ - J_p^-) \overbrace{S_p n_p}^{\tilde{S}} \cdot \overbrace{S dx}^{dV}. \end{aligned}$$

Подставим  $S_d = (1 - \eta)S$ , поделим на  $dV = S dx$  и устремим  $dx$  к нулю:  $\tilde{S} \equiv n_p S_p$ ,

$$(1 - \eta) \frac{\partial c}{\partial t} = (1 - \eta) \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + (J_p^+ - J_p^-) \tilde{S}.$$

Поделив дополнительно на величину  $(1 - \eta)$ , окончательно получаем:  $T = T(t, x)$ ,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(T) \frac{\partial c}{\partial x} \right) + (J_p^+ - J_p^-) \frac{\tilde{S}}{1 - \eta}.$$

Для определенности зависимость «физико-химических» коэффициентов модели от температуры  $T$  считаем аррениусовской. В частности, в приведенном уравнении  $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/[RT]\}$ , где  $E_D$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Аналогично составляем материальный баланс для объема  $\eta dV$ , занятого большими порами ( $w$  — концентрация  $H_2$  в них):

$$\eta \frac{\partial w}{\partial t} = -(J_p^+ - J_p^-) \tilde{S} \Rightarrow \frac{\partial w}{\partial t} = -(J_p^+ - J_p^-) \frac{\tilde{S}}{\eta}.$$

В качестве модели плотностей потоков  $J_p^\pm$  сквозь поверхность больших пор примем

$$J_p^+ = k^+(T)w(t, x)[1 - c(t, x)c_{\max}^{-1}],$$

$$J_p^- = k^-(T)c(t, x)[1 - w(t, x)w_{\max}^{-1}].$$

Величина  $\theta^+ = c/c_{\max}$  имеет смысл степени насыщения канала диффузии. Чем больше концентрация в больших порах и меньше степень насыщения малых пор, тем больше плотность выходного потока молекул  $H_2$  из поры-ловушки в канал диффузии. Соответствующий коэффициент пропорциональности  $k^+$  зависит от текущей температуры  $T$ . Аналогично интерпретируется выражение  $J_p^-$  для плотности встречного потока в поры-накопители.

Подчеркнем, что в уравнения переноса входит не только пористость материала  $\eta$ , но и объемная плотность поверхности больших пор  $\tilde{S}$ . При одной и той же пористости величина  $\tilde{S}$  для MOF может варьироваться в широких пределах. Перенос тепла диффундирующими молекулами (эффект Дюфо) и термодиффузию (эффект Соре) считаем второстепенными.

Перейдем к *граничным условиям*. Подложка практически непроницаема со стороны MOF:  $\partial_x c(t, 0) = 0$ ,  $t \geq 0$ . Значение  $x = 0$  соответствует началу слоя MOF,  $t = 0$  — началу нагрева образца в вакууме. Выходная сторона слоя MOF обращена в вакуум и вследствие пористости материала имеет изрезанный вид. Можно ввести параметр  $\sigma$  шероховатости поверхности [2], равный отношению «истинной» площади поверхности к геометрической. Но численно значение  $\sigma$  оценить трудно. Поступим по-другому. Выделим тонкий приповерхностный слой толщины  $\ell$ , который в силу изрезанности существенно отличается по физико-химическим свойствам от

регулярных внутренних слоев общей толщины  $L$  ( $\ell \ll L$ ). Кроме того, в процессе изготовления материала, подготовки и проведения эксперимента неизбежно появление микропримесей и окислов на поверхности. Фактически этот слой является несколько иным материалом по сравнению с объемным. Внешний слой обладает накопительным потенциалом: молекула  $H_2$  имеет дополнительную возможность зацепиться за неровности поверхности. Рассмотрим сечение  $x = L$ . Площадь этого сечения равна  $S$ . Из объема подходит диффузионный поток  $-S_d D(T) \partial_x c|_L$ . Молекулы  $H_2$  могут не сразу десорбироваться, а предварительно «растекаться» в поперечном направлении. Таким образом, десорбция в вакуум идет «сквозь окно» площади  $S$ . Выделенный иррегулярный внешний слой настолько мал, что в его пределах объемная концентрация молекул водорода практически не меняется по толщине  $x \in [L, L + \ell]$ . Обозначим ее  $c_\ell(t)$ . Поскольку имеем дело с физической адсорбцией (абсорбцией в  $\ell$ -слой), то плотность потока десорбции моделируем реакцией первого порядка:  $b(T)c_\ell(t)$ . Эффективный коэффициент десорбции  $b$  имеет размерность скорости (см/с). Дисбаланс потоков определяет изменение концентрации в приповерхностном слое:

$$S \ell \dot{c}_\ell(t) = -S_d D(T) \partial_x c(t, L) - S b(T) c_\ell(t).$$

Остается поделить на  $S$  и заменить отношение  $S_d/S$  на  $(1 - \eta)$ . В [2] в аналогичной ситуации (но в больших порах-полостях находится газ) принято  $c_\ell(t) = c(t, L)$ , что при  $\ell \ll 1$  соответствует относительно малой поверхностной концентрации  $q(t) = \ell c_\ell(t)$ . Можно расширить возможности модели, полагая  $c_\ell(t) = h(T)c(t, L)$  и допуская  $h \gg 1$ : к диффундирующему водороду добавляется водород из открытых приповерхностных пор. Обозначая  $\ell h = 1/g$ , формально приходим к динамическому граничному условию, аналогично условиям баланса потоков

$$c_0(t) = g(T)q_0(t), \quad c_\ell(t) = g(T)q_\ell(t),$$

$$\dot{q}_0(t) = \mu s(T)p_0(t) - b(T)q_0^2(t) + D(T)c_x(t, 0),$$

$$\dot{q}_\ell(t) = \mu s(T)p_\ell(t) - b(T)q_\ell^2(t) - D(T)c_x(t, \ell)$$

для экспериментального метода проницаемости  $H$  сквозь пластину толщины  $\ell$  ( $\mu$  — кинетический коэффициент,  $s$  — коэффициент

прилипания,  $p$  — давление газообразного водорода). Такая форма пригодна и в ситуации, когда поверхностная концентрация больше объемной (при относительно низких температурах). В любом случае вместе с начальными условиями краевые задачи приобретают замкнутый вид. Если накопительный эффект пренебрежимо мал, то полагаем левую часть, равной нулю, и получаем граничное условие  $(\eta - 1)D\partial_x c(t, L) = bc(t, L)$ : сколько молекул  $H_2$  диффузионно подошло к выходной поверхности, столько и десорбировалось за единицу времени. Можно подразумевать, что в эффективный коэффициент десорбции  $b$  «включены» как параметр  $h$ , так и шероховатость выходной поверхности.

Кратко остановимся на *начальных условиях*. В режиме насыщения образца следует учесть наличие внешнего давления газа ( $H_2$ ):

$$\begin{aligned} \ell \dot{c}_\ell(t) &= \mu s(T)p(t) - \\ &- (1 - \eta)D(T)\partial_x c(t, L) - b(T)c_\ell(t). \end{aligned}$$

При начальной температуре  $T = \bar{T}$  эксперимента установилось равновесие, поэтому все производные равны нулю:  $\mu s\bar{p} = b\bar{c}_\ell$ . В объеме получаем:  $\bar{c}g = \bar{c}_\ell$ ,

$$J_p^+ = J_p^- \Rightarrow k^+ \bar{w} [1 - \bar{c}c_{\max}^{-1}] = k^- \bar{c} [1 - \bar{w}w_{\max}^{-1}].$$

Модель позволяет однозначно определить начальные данные по цепочке  $\bar{p} \rightarrow \bar{c}_\ell \rightarrow \bar{c} \rightarrow \bar{w}$ . Как оценить значения  $c_{\max}$ ,  $w_{\max}$ ? Рассмотрим единичный кубик с максимальным насыщением. Количество молекул  $H_2$  в нем равно  $A = \eta w_{\max} + [1 - \eta]c_{\max}$ . Учтем соотношения  $\eta = n_p V_p = n_p 4\pi r^3/3 = n_p S_p r/3 = \tilde{S}r/3$ , где  $n_p$  — количество пор в единичном кубике,  $r$  — радиус большой поры,  $S_p$  — площадь ее поверхности,  $V_p$  — объем,  $\tilde{S} = n_p S_p$  — объемная плотность общей поверхности больших пор. Тогда

$$\begin{aligned} A &= w_{\max} \tilde{S}r/3 + c_{\max} - c_{\max} \tilde{S}r/3 = \\ &= c_{\max} + \tilde{S}[w_{\max} - c_{\max}]r/3. \end{aligned}$$

Зафиксируем параметр  $\tilde{S}$  и будем менять  $r$  в физически реальном диапазоне. Если уменьшить  $r$ , то, чтобы сохранить значение  $\tilde{S}$ , нужно соответствующим образом увеличить количество пор. Кроме того, в более мелких порах молекуле легче удержаться, так что имеется тенденция увеличения  $w_{\max}$  с уменьшением  $r$ . Но тогда коэффициент  $r[w_{\max} - c_{\max}]$  при  $\tilde{S}$

имеет тенденцию к стабилизации, слабой зависимости от  $r$ . Практически линейная зависимость  $A = k_1 \tilde{S} + k_2$  ( $k_i = \text{const}$ ) при варьировании  $\tilde{S}$  обнаружена экспериментально [3]. Тогда  $k_2 = c_{\max}$ ,  $(k_1, A) \leftrightarrow (w_{\max}, r)$ . Можно ограничиться некоторыми средними значениями  $\tilde{c}_{\max}$ ,  $\tilde{w}_{\max}$  или грубыми оценками по результатам полной дегазации с учетом того, что из геометрических соображений количество малых шаров (молекул  $H_2$ ) по объему в большой поре радиуса  $r$  не должно превысить  $4\pi r^3/3$ . Если в условиях эксперимента  $c \ll c_{\max}$ ,  $w \ll w_{\max}$ , что согласуется с  $D \neq D(c)$ , то исключаем параметры  $c_{\max}$ ,  $w_{\max}$  из модели:  $c/c_{\max} \approx 0$ ,  $w/w_{\max} \approx 0$ .

*Теплопередача* в металлоорганических каркасах происходит значительно быстрее диффузии. Поэтому вместо распределенного уравнения теплопроводности целесообразно оперировать квазистационарами. Если в уравнении теплопроводности  $\nu \partial_t T = \lambda \partial_{xx} T$  считать изменения по времени медленными, то в относительном масштабе получаем  $\partial_t T \approx 0$  и линейную зависимость  $T = \alpha x + \beta$ . С течением времени квазистационар перестраивается:  $T(t, x) = \alpha(t)x + \beta(t)$ . На границе слоев два линейных квазистационара стыкуются с изломом из-за различных коэффициентов теплопроводности. Температура эксперимента низка, так что тепловым излучением в вакуум, по-видимому, можно пренебречь. Дальнейшая детализация зависит от набора теплофизических измерений в эксперименте. Для достаточно тонкого образца для начала можно принять, что прогрев равномерный.

Изложенное следует воспринимать лишь как один из вариантов модели. Различных МОФ синтезировано уже более тысячи и говорить о достаточно общей модели не приходится. Приведем одну из модификаций представленной модели с учетом необходимости решать обратную задачу параметрической идентификации. Это приводит к необходимости учета лимитирующих факторов минимальным набором неизвестных априори параметров. Коэффициенты имеют смысл обобщенных (интегральных, эффективных) показателей переноса водорода в слое МОФ. В частности, диффузию не разделяем на молекулярную и кнудсеновскую, считая  $D = D_{\text{eff}}$ . Рассмотрим МОФ со следующими свойствами. Имеется две системы пор: большие ( $\sim 10\text{\AA}$ )

и малые ( $\sim 5\text{\AA}$ ). Грубо диаметр молекулы водорода  $\sim 3\text{\AA}$ . Система больших пор взаимосвязана и является каналом диффузионного переноса (диффузионного в формальном «фиковском» смысле: поток пропорционален градиенту концентрации). Большие поры имеют кубическую форму, малые являются «треугольными карманами» в вершинах куба. Геометрическая и химическая структура каркаса малых пор позволяет считать их ловушками водорода. В «щели» при наличии ионов металла молекула  $H_2$  связана с каркасом значительно сильнее, чем в большой поре. Пор огромное число, так что для анализа макропереноса следует ввести подходящие макропараметры. Ограничимся лишь двумя геометрическими характеристиками: пористость  $\eta$  и удельная поверхность  $\tilde{S}$  ( $[\cdot] = \text{cm}^2/\text{cm}^3 = 1/\text{cm}$ ). Общий баланс подкачки водорода из ловушек в процессе равномерного монотонного (обычно линейного) нагрева  $T = T(t)$  моделируем соотношением  $J_p^+ - J_p^- = a(T)w(t)$  ( $[a] = \text{cm/s}$ ), где  $w(t)$  — концентрация в объеме малых пор. Из материального баланса получаем:

$$(1 - \eta) \frac{\partial c}{\partial t} = (1 - \eta) D(T) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + a(T) w(t) \tilde{S},$$

$$\eta dw/dt = -a(T) w(t) \tilde{S}.$$

После интегрирования второго линейного обыкновенного уравнения получаем одно дифференциальное уравнение для  $c(t, x)$ . Начальное насыщение по постановке ТДС-равномерно:  $c(0, x) = \bar{c}$ ,  $w(0) = \bar{w}$ ,  $x \in [0, L]$ . Пренебрегая накоплением на выходе, принимаем граничные условия

маем граничные условия

$$\partial_x c(t, 0) = 0, \quad (\eta - 1) D \partial_x c(t, L) = bc(t, L).$$

Ловушки, обращенные в вакуум ( $x = L$ ), опустошились при  $t < t_0 \ll 1$ . Неизвестные значения  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $a_0$ ,  $E_a$ ,  $b_0$ ,  $E_b$  оцениваются по плотности десорбции  $J(t) = b(T(t))c(t, L)$ , часто известной лишь в относительных единицах ( $J/J_{\max}$ ). Для первого приближения (оценка значений  $D_0$ ,  $E_D$ ,  $\bar{a}$ ) можно принять

$$a = 0, \quad T < T_{\text{crit}}, \quad a = \bar{a} > 0, \quad T \geq T_{\text{crit}},$$

$$c(t, L) = 0, \quad J = (\eta - 1) D \partial_x c(t, L).$$

При необходимости нетрудно учесть в форме ловушки определенной емкости накопление водорода на границе с подложкой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Исаева В. И., Кустов Л. М. Металлоорганические каркасы — новые материалы для хранения водорода // Российский химический журнал. 2006. № 6. С. 56–72.
2. Пусарев А. А., Цветков И. В., Маренков Е. Д., Ярмо С. С. Проницаемость водорода через металлы. М.: МИФИ, 2008. 144 с.
3. Hirscher M., Panella B., Schmitz B. Metal-organic frameworks for hydrogen storage // Microporous and mesoporous materials. 2010. Vol. 129. P. 335–339.
4. Varin R. A., Czujko T., Wronski Z. S. Nanomaterials for solid state hydrogen storage. Springer, 2009. P. 338.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ:

**Заика Юрий Васильевич**  
 зав. лаб. моделирования природно-технических систем, д. ф.-м. н.  
 Институт прикладных математических исследований Карельского научного центра РАН  
 ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск,  
 Республика Карелия, Россия, 185910  
 эл. почта: zaika@krc.karelia.ru  
 тел.: (8142) 766312

**Zaika, Yury**  
 Institute of Applied Mathematical Research,  
 Karelian Research Centre, Russian Academy of Sciences  
 11 Pushkinskaya St., 185910 Petrozavodsk, Karelia,  
 Russia  
 e-mail: zaika@krc.karelia.ru  
 tel.: (8142) 766312