

## НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА, ПОВЫШАЮЩИЕ СТЕПЕНЬ ВОДОРОДОПОГЛОЩЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Звягинцева А.В. (ВГТУ, г. Воронеж, Российская Федерация)

E-mail: [zvygincevaav@mail.ru](mailto:zvygincevaav@mail.ru)

**Abstract:** Aspects of the development of metal hydride systems for future use as hydrogen storage for safe storage and reduce energy costs. In particular, the paper deals with the following electrochemical systems: nickel, chrome and alloy electrode based on nickel and chromium as a hydrogen storage. The basic direction of the synthesis of materials with a high degree of absorption of hydrogen produced by electrolysis. The methods that enhance vodorodopogloscheniya: application nanoobrazuyuschey additives (boron) concentration for any particular metal and using a pulse current. In more detail shows one of the directions of work in this way - the study of the hydrogen permeability of the metal as a function of the formed structural and impurity trapping hydrogen isotopes.

**Keywords:** electrochemical system, given the structure defects, screw dislocations, connections metal-hydrogen.

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. Способ гидридного хранения водорода отвечает всем этим требованиям, поэтому актуальность исследования материалов, способных хранить водород в виде гидридов, несомненна. С другой стороны существуют противоречивые данные о возможностях использования гидридов некоторых металлов как аккумуляторов водорода. Поэтому нами предприняты попытки проведения комплексных исследований по изучению особенностей металлической структуры некоторых элементов (никель, хром, алюминий и другие), используемых в качестве основных электродных материалов для водородных аккумуляторов. В частности в работе рассматриваются никелевые электроды и никелевые сплавы в качестве накопителей водорода. Из литературных данных следует, что в качестве электродного материала в настоящее время широко используется компактный никель. Известно, что при взаимодействии никеля с газообразным водородом при небольших давлениях образуется твердый раствор с концентрацией водорода 0,03 % ат. А при катодной поляризации никеля в электролитах, содержащих стимуляторы внедрения водорода (например, различные нанообразующие компоненты, металлы, образующие с никелем сплавы и так далее), так же, как при высоких давлениях в газовой фазе, образуется гидрид  $NiH_{0.5}$ . Внедрение водорода в кристаллическую решетку никеля может оказывать влияние на его электрохимическое поведение, физико-механические свойства, и каталитическую активность. Электролитические осадки хрома и никеля находятся в состоянии, характерном для металла, подвергнутому низкотемпературному упрочнению, так как плотность дислокаций достигает  $10^{12}$   $см^2$ , а размеры блоков  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  см. Образование мелкодисперсионной структуры и интенсивное выделение водорода при электролизе этих металлов способствует наводороживанию покрытий. Электролитический хром поглощает водорода до 1000  $см^3/100г$  и более, а электролитический никель порядка 100  $см^3/100г$ . Наличие дефектной структуры и большого количества водорода в электролитических осадках хрома и никеля приводит к возникновению пиков на кривых  $Q^{-1}(T)$  для хрома и никеля, причем для хрома высота пика больше, чем для никеля. Кроме этого, для никеля пик смещается в область низких температур, что свидетельствует о невысокой температуре извлечения водорода из никеля в отличие от хрома. Подобные пики можно отнести к пикам пластической деформации или «пикам холодной обработки». Данное утверждение получило подтверждение при изучении спектров термодесорбции никель-индиевых композитов [1]. Поэтому наши работы направлены на создание материалов, имеющих высокую

степень поглощения водорода, и посвящены синтезу и исследованию сплавов, способных к окклюзии водорода. Одним из таких способов, способствующих повышению водородопоглощения предлагаемых нами это применение нанообразующей добавки (бора) определенной концентрации для различных металлов и использование импульсного тока. Поэтому, одним из направлений работы в данном ключе – это исследование водородной проницаемости металла зависит от структурных и примесных ловушек изотопов водорода. Ловушки различных типов взаимодействуют с атомами водорода различным образом. Конкретно, исследовано влияние бора (примеси неметалла) на формирование структуры металла, склонной к поглощению водорода за счет возникающих примесных и структурных ловушек. В работах [2, 3] было рассмотрено влияние структуры на окклюдирующую способность металла. Эта способность оценивается возможностью изменения дефектности структуры металла. Для гипотетического металла при переходе от чистого монокристалла к аморфной структуре увеличивается степень дефектности структуры и повышается вероятность к поглощению водорода (рис. 1, кр. 1). Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимической системы Ni-B-H, приведенная в работе [3], уточнена на основании результатов дополнительных исследований и отражена на рис. 1 (кр. 2). При введении от 2 до 10 ат. % бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (6-9 ат. %) с переходом к аморфной, что сопровождается увеличением содержания водорода, по сравнению с никелем, экстрагируемого водорода из образца, определяемое методом вакуумной экстракции. Это возможно, если бор является примесью замещения с малым атомным радиусом.

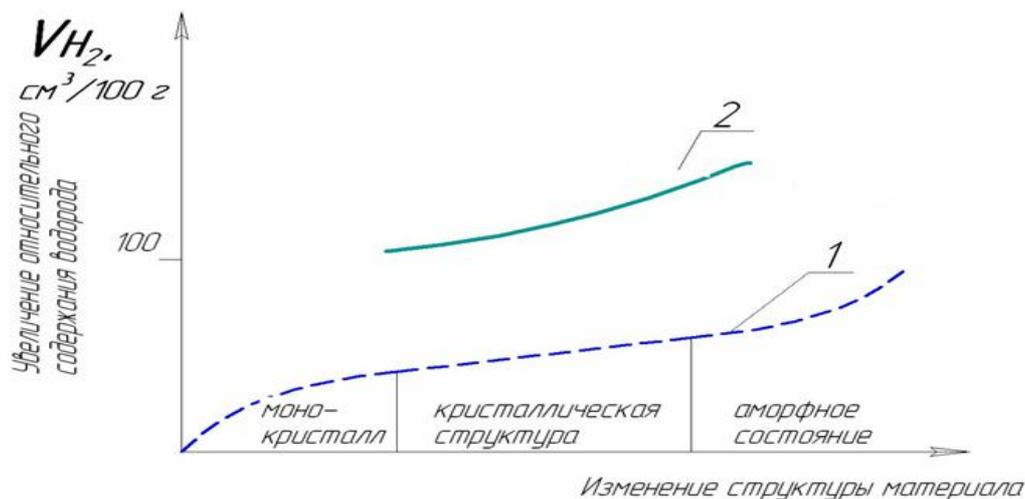


Рис. 1. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов): 1 - гипотетический металл, 2 - электрохимическая система (Ni-B-H)

Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом, например примесь бора в никеле ( $r_{Ni} = 0,124 \text{ нм}$ ,  $r_B = 0,091 \text{ нм}$ ,  $r_H = 0,046 \text{ нм}$ ). Примесные ловушки осуществляют захват атомов водорода на некоторое время вследствие образования комплексов. При повышении температуры примесные атмосферы распадаются, и атомы водорода снова переходят в твердый раствор. Таким образом, нами было установлено, кроме того, что бор – примесная ловушка для атомов водорода, он обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для

атомов водорода. В результате такого взаимодействия диффузионная подвижность атомов водорода уменьшается, что подробно рассмотрено в работе [4].

При анализе работы системы накопителя следует учитывать особенности процесса электрохимического накопления (зарядки) водорода в структуре металла. Предполагая, что в процессе образования гидридов металла участвуют катионы гидроксония, подвижность которых весьма велика, тем не менее, необходимо учитывать, что скорость реакции восстановления водорода будет ограничиваться диффузией компонента в каналах, ограниченных геометрией проходного сечения.

Сформировать электрохимическую систему, с оптимальной степенью дефектности, из однородного металла не представляется возможным, поэтому были проведены экспериментальные исследования по формированию структур из различных компонентов. В данном случае, исследуемый образец представляет собой электрохимическую систему, состоящую из трех компонентов, например, сплав Ni-B-H с различной степенью заполнения промежуточных слоев атомами бора, как показали проведенные Оже-спектральные исследования состава образца по слоям (рис. 2). Такая система обеспечивает не только эффективное аккумулярование водорода, но и полную экстракцию его под действием температуры. Одной из особенностей сплавов такого типа является возможность регулирования температуры, при которой начинается процесс извлечения водорода из накопителя. Элемент бор легко образует соединения с водородом (боргидриды) различного химического состава. В работе [4] показано, что при «старении» образцов при комнатной температуре наблюдается экстракция водорода из структуры образца. При этом наибольшая скорость истечения водорода имеет максимальное значение. Было установлено, что для системы Ni-B-H имеет широкий спектр энергий связи водород-элемент. Результаты эксперимента показывают, что такие системы наиболее устойчивы к термоциклированию, что является одним из главных свойств эффективности водородного аккумулятора. Следует отметить, что при выборе химического состава системы накопителя необходимо учитывать не только физико-механические свойства материала, но и его химическую устойчивость к окислительным средам.

Для оптимальных структур накопителей (аккумуляторов) водорода способ электрохимического формирования представляется наиболее приемлемым по двум причинам:

- во-первых, по своей степени неупорядоченности электролитические металлы и сплавы в большей степени можно отнести к системам аморфным, чем кристаллическим;
- во-вторых, электролитические металлы и сплавы характеризуются большим числом дефектов структуры, а количество аккумулярованного водорода пропорционально числу дефектов;
- в-третьих, электролитические методы формирования покрытий позволяют создавать системы, обеспечивающие надежный транспорт водорода из накопителя с полной экстракцией.

Согласно феноменологической теории диффузии водорода в металлах [5] наличие водородных «ловушек» в структуре металла препятствует полной экстракции водорода из накопителя. Поэтому для эффективного использования аккумулятора водорода необходимо иметь в структуре металла каналы транспорта молекулярного водорода. С другой стороны, формируемые каналы по своей геометрии должен обеспечивать оптимальную редукцию образующегося газа. Технологические приемы для получения таких структур предполагают использование импульсного электролиза.

В заключении считаем, необходимым констатировать следующее: в последнее время в научно-технической литературе появляются публикации о бесперспективности

поисковых работ в области гидридного хранения водорода, такие выводы могут быть сделаны лишь на основании недостаточного количества анализируемых работ. Поэтому считаем, что необходимо наоборот расширить эту область исследований с привлечением не только новых материалов, но и новых методов.

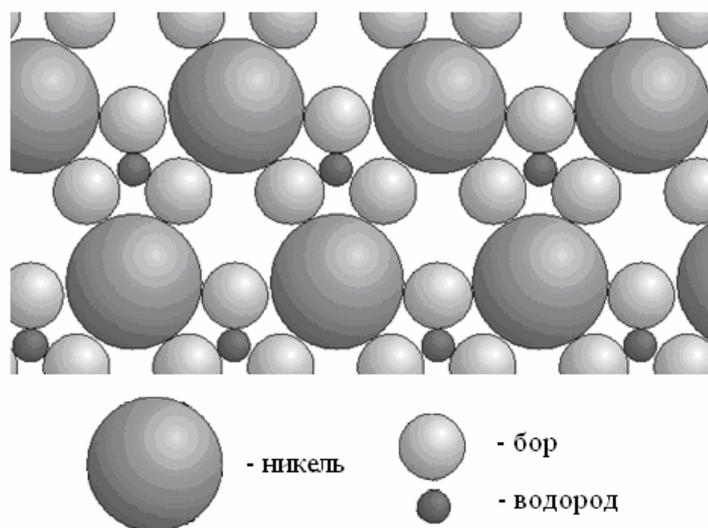


Рис. 2. Комбинированные металл-металлоидные структуры на основе никеля для аккумуляции водорода

Таким образом, в работе рассмотрены аспекты разработки металлгидридных систем для дальнейшего использования их в качестве накопителей водорода для обеспечения безопасного хранения и снижения энергетических затрат. В частности в работе рассматриваются возможности следующих электрохимических систем: никелевых, хромовых электродов и сплавов на основе никеля и хрома в качестве накопителей водорода. Сформулированы основные направления синтеза материалов, имеющих высокую степень поглощения водорода, полученных методом электролиза. Предложены способы, способствующие повышению водородопоглощения: применение нанобразующей добавки (бора) определенной концентрации для различных металлов и использование импульсного тока. Более детально показано одно из направлений работы в данном ключе – это исследование водородной проницаемости металла в зависимости от формируемых структурных и примесных ловушек для изотопов водорода

**Список литературы:** 1. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Progolaieva V.O. Effects of Deuterium Concentration on Deuterium Desorption Temperature Range from Ni - In Composites. Scientific Journal. Proceedings of the international conference. nanomaterials: applications and properties. Vol. 2 No 1, 01NTF37(3pp) (2013). P. 437 – 442. 2. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы //Под ред. Ц. Масумото. [ Пер. с японского Е.И. Поляка //Под ред. И.Б. Кекало]. М: Металлургия, 1987 г. 328 с. 3. Звягинцева А.В. Зависимость процессов взаимодействия металлов с водородом от структуры электрохимических систем. Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 4. С. 259-269. 4. Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings. Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014, Vol. 50, No. 6. PP. 466–477. 5. Взаимодействие водорода с металлами /Агеев В.Н., Бекман И.Н., Бурмистрова О.П. и др. М.: Наука, 1987. 296 с.