

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ОСОБЕННОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЯХ

Звягинцева А.В. (Воронежский государственный технический университет,
г. Воронеж, Россия)
E-mail: zyugincevaav@mail.ru

Abstract: *The paper considers the use of hydrogen as an energy carrier. Shows the main advantages and problems of hydrogen energy. Noted that a characteristic feature of the obtained nanostructured materials based on Nickel, synthesized by electrochemical method, is the presence of grain boundaries with their structural elements. Consider the possibility of using nanostructured materials based on Nickel hydrogen storage in metal hydrides.*

Key words: *nanostructured materials, Nickel, boron, indium intermetallic compounds, metal hydrides.*

Смена энергоносителя - это болезненный и всегда длительный исторический период. Обзор литературных данных показывает, что практически все авторы отмечают ресурсное ограничение водорода [1-10]. Однако те же авторы отмечают следующие аргументы в пользу развития данного направления энергетики. Их можно сформулировать следующим образом:

- Наличие обширной и диверсифицированной ресурсной базы первичных энергетических ресурсов для производства водородного топлива. Включая практически все полезные ископаемые земных недр, а также ядерную энергетику, а в перспективе и новые возобновляемые источники: биомассу, солнечную, ветровую.
- Высокий потенциал повышения энергетической безопасности за счет снижения зависимости от внешних поставок энергетических ресурсов.
- Универсальность применения во всех секторах экономики. В централизованной и децентрализованной электроэнергетике. Коммунальной теплоэнергетике, в транспортном секторе в качестве моторного топлива.
- Экологическая чистота, в первую очередь относительно места конечного потребления, поскольку продуктом сгорания является водяной пар.
- Высокая эффективность преобразования в электрическую энергию на базе топливных элементов.
- Высокая технологичность потребления, поскольку водород может транспортироваться и распределяться через сетевую систему, аккумулироваться, храниться и доставляться потребителю в нужный момент и требуемое место.

Реализация всех выгод от внедрения водородной энергетики показана на рис. 1 и 2. Рис. 1 наглядно демонстрирует всю гамму альтернативных путей производства водорода (верхняя часть рисунка), а также основные направления его использования на транспорте, в промышленности, жилищном хозяйстве и секторе услуг. При этом в качестве водород потребляющего оборудования видятся как существующие двигатели внутреннего сгорания и газовые турбины, так и инновационные двигатели, и энергетические установки на основе топливных элементов (ТЭ) – которым отводится центральное ключевое место в водородной экономике. Рис. 2 демонстрирует перспективные виды разрабатываемых ТЭ, виды топлив, которыми они питаются, и, наконец, области применения ТЭ – транспорт, стационарная и децентрализованная промышленная и коммунальная энергетика. Однако при всех очевидных выгодах становление связано с преодолением ряда существенных барьеров технологического, экономического и институционального характера, среди которых выделяются следующие:

- Водородное топливо сегодня в три – четыре раза дороже, чем бензин.

- Системы хранения водорода недостаточно компактны и требуют ощутимого пространства для размещения на борту транспортного средства.
- Топливные элементы почти в десять раз дороже двигателей внутреннего сгорания, имея при этом небольшой технический ресурс эксплуатации.
- Большие риски инвестирования в создание необходимой водородной инфраструктуры при существующем уровне технологического развития элементов водородного цикла и неопределенности спроса на водородное топливо.
- Отсутствие необходимых требований, норм и стандартов обеспечения безопасности водородного цикла.



Рис. 1. Водород: источники первичной энергии, возможности преобразования и использования

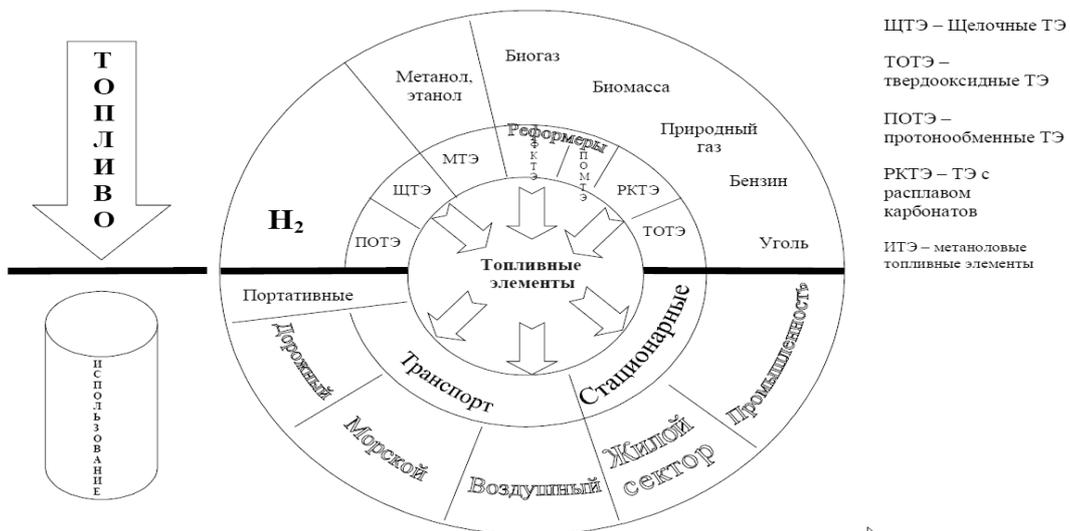


Рис. 2. Технологии использования топливных элементов, виды топлива и области применения

Россия имеет уникальные достижения в области альтернативной энергетики, но пока не использует свои возможности в достаточной мере. В частности, нет разработок

эффективных аккумуляторов водорода на основе гидридов металлов для систем водородной энергетики.

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. Разрабатываемый нами способ гидридного хранения отвечает всем этим требованиям, поэтому актуальность выбранной тематики несомненна. Химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и балонный), которые небезопасны и энергоемки. Формируемые электрохимические системы на основе никеля, имеющие различные комбинации элементов по химическому составу, значительно расширяют спектр используемых материалов для хранения водорода.

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники. Наноматериалы в широком смысле этого слова представляют собой системы с неоднородностями структуры наноразмерного диапазона. Эти неоднородности структуры обладают полями внутренних напряжений. Атомы водорода взаимодействуют с полями внутренних напряжений. В результате такого взаимодействия образуются примесные сегрегации из атомов водорода и гидридные фазы в некоторых металлах. Механизмы образования неоднородных структур в различных материалах достаточно многообразны. Это, прежде всего, фазовые превращения в сплавах. Такие системы характеризуются малым размером зерна, и их характерной особенностью является наличие значительной доли межзеренных границ со своими структурными несовершенствами. Макроскопическое проявление свойств наноструктурных материалов (например, размерный эффект) обусловлено их внутренней структурой: структурное совершенство нанозерен и значительный объем межзеренных границ.

В работах [6, 7, 10] показано, что формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с оптимальной степенью дефектности, которые являются местами закрепления водорода, может быть осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок - бора. При введении бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (бора до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (бора 6-9 ат. %) с переходом к аморфной структуре. С одной стороны, повышение концентрации бора в системе Ni-B вызывает увеличение содержания водорода, по сравнению с никелем. Бор, как примесная ловушка для атомов водорода, обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для атомов водорода. В результате структурные и примесные ловушки уменьшают водородную проницаемость металла.

Сложное взаимодействие электронных систем в окрестности примеси замещения меняет комплекс свойств кристалла в микроскопическом масштабе. Примесные ловушки представляют собой точечные дефекты, атомный радиус которых отличается от соответствующего значения основного металла. Природа локальных напряжений (растяжение или сжатие) определяет характер взаимодействия точечных дефектов с примесными ловушками. Атом водорода является примесью внедрения и увеличивает объем кристалла при своем размещении. Это приводит к его упругому взаимодействию с локальными напряжениями расширения в окрестности примесного атома. Другими словами, примеси замещения малого атомного радиуса являются ловушками для изотопов водорода (протия и дейтерия). Рассмотрим систему «никель-бор». Атом бора является примесью замещения с малым атомным радиусом по

сравнению с никелем. Потенциал взаимодействия точечного дефекта с примесной ловушкой запишется следующим образом:

$$V = -\sigma_{rr}\delta v,$$

где σ_{rr} - радиальная компонента тензора внутренних напряжений в окрестности первой координационной сферы около атома бора, δv - изменение объема кристалла при размещении атома водорода. Для атома бора $\sigma_{rr} > 0$ (напряжение растяжения) и $\delta v > 0$ (атом водорода увеличивает объем кристалла) потенциал V принимает отрицательное значение. Это означает притяжение атома водорода с высокой диффузионной подвижностью к атому бора с последующим образованием комплекса «бор-водород».

Для оценки значения потенциала взаимодействия атома водорода с примесной ловушкой σ_{rr} воспользуемся выражением $\sigma_{rr} \approx E_{Ni} \frac{r_{Ni} - r_B}{r_{Ni}}$, где E_{Ni} - модуль Юнга никеля, r_{Ni} - атомный радиус никеля, r_B - атомный радиус бора, более подробно в работе. Значение σ_{rr} находится при следующих численных значениях постоянных:

$$r_{Ni} = 1.38 \text{ \AA}, r_B = 1.22 \text{ \AA}, \delta v = 2.8 \times 10^{-30} \text{ м}^3, E_{Ni} = 2 \times 10^5 \text{ МПа}.$$

После проведения оценок получим $V = -0.67 \times 10^{-19} \text{ Дж (0.42 эВ)}$. Знак минус физически означает, что изотопы водорода взаимодействуют с локальной примесной ловушкой в виде атома бора (примесь замещения), с последующим образованием комплекса «бор-водород». Проведенная оценка носит условный характер, поскольку отсутствуют точечные значения атомных радиусов рассматриваемых элементов.

Понимание процессов структурообразования наноматериалов, позволит сформировать стратегию получения новых многофункциональных наноматериалов. Итак, взаимодействие водорода с металлами является определяющим процессом для двух направлений научных исследований.

1. Одно из направлений исследований проводимых нами - разработка систем, способных обратимо сорбировать и десорбировать водород в приемлемых внешних условиях (давление, температура). Диффузионная миграция атомов водорода в объем металла с последующим образованием примесных сегрегаций и гидридных фаз зависит от наличия структурных и примесных ловушек.

2. Второе направление исследований заключается в разработке эффективных покрытий для удержания атомов водорода в приповерхностном слое элементов конструкций различного назначения. В этом случае примесные и структурные ловушки для атомов водорода продлевают ресурс эксплуатации изделий и изменяют их физико-механические свойства, как в положительную сторону, так и в отрицательную.

Разумеется, эти предельные механизмы водородной хрупкости и водородной проницаемости наноматериалов имеют многочисленные промежуточные ответвления. Однако в их основе лежат два неоспоримых факта: высокая диффузионная подвижность атомов водорода и наличие структурных дефектов с весьма сильными полями напряжений. Их сочетание и взаимовлияние как раз и определяет водородную проницаемость наноматериалов и их водородную хрупкость в некоторых случаях.

Таким образом, характерной особенностью полученных наноструктурных материалов на основе никеля, синтезируемых электрохимическим методом, является наличие межзеренных границ со своими структурными элементами. Иногда такие границы занимают до 50 % объема наноматериала. Структурные дефекты наноматериалов обладают полями внутренних напряжений и поэтому взаимодействуют с атомами водорода. Такое взаимодействие снижает водородную проницаемость наноструктурных металлов.

В Воронежском государственном техническом университете на кафедре химии впервые были проведены исследования, связанные с получением электрохимическим методом материалов на основе никеля, предназначенных для хранения водорода в виде гидридов металлов [8, 9]. Нами представлены результаты исследований систем $Ni_xV_yH_z$ и $Ni_xIn_yH_z$, полученные электрохимическим способом в наноразмерной форме.

Научная новизна нашего проекта заключается в том, что мы впервые проводили исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с оптимальной степенью дефектности осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок - бора. Получены электрохимическим методом образцы наноразмерного диапазона $Ni_xV_yH_z$, где $y = 0,5-1$ и имеющие порядка 3 % вес. водорода. Это без допирования их изотопом водорода дейтерием.

2. Дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезирован электрохимический композит, например, $Ni_{70}In_{30}$ со структурой, способной удерживать допированный водород за счет образуемых химических соединений в структуре - интерметаллидов индия.

Основой нашей работы является исследование возможности металлгидридного хранения, основными достоинствами которого являются: высокая объемная плотность водорода, приемлемый интервал рабочих давлений и температур, постоянство давления при гидрировании и дегидрировании, возможность регулирования давления и скорости выделения водорода, высокая чистота выделяемого водорода, компактность и безопасность в работе.

Список литературы: 1. Водород в металлах. Прикладные аспекты /Под ред. Г. Амфельда и И. Фёлькия. М.: Изд - во «Мир», 1981.- Т.2 - 430 с. 2. Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды. М.: Наука, 1987. - 336 с. 3. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. - 538 с. 4. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с. 5. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*, 2012. № 60. PP. 6814-6828. 6. Звягинцева А.В. Определение водородной емкости структурных дефектов. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. №21 (185). - С. 145-149. 7. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 248 с. 8. 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. 9. Zvyginceva A.V., Morozov O.M., Zhurba V.I., Prokolaieva 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. 10. Звягинцева А.В. Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода. *Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология»*. Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. №21 (185). - С. 150-155.