

СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СПЛАВОВ СОСТАВА Ti_xV_{1-x} ПО ОТНОШЕНИЮ К ВОДОРОДУ

© 2013 П. В. Головин, Н. А. Медведева, Н. Е. Скрыбина

Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, 614990, Пермь, Россия

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. Исследована электрокаталитическая активность сплавов $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ методами поляризационных кривых и электрохимической экстракции. Установлен механизм реакции выделения водорода на исследуемых материалах, рассчитаны кинетические параметры сорбционной способности сплавов: количество поглощенного водорода, эффективный коэффициент диффузии, константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность.

Ключевые слова: сплавы Ti-V, электрокаталитическая активность, механизм реакции выделения водорода (РВВ), электрохимическая экстракция

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время важной задачей в области водородной энергетики является выявление экономически обоснованного способа производства, хранения и транспортировки водорода [1, 2]. С этой точки зрения гидриды переходных металлов представляют особый интерес, поскольку они могут быть использованы в качестве «энергоносителей» для хранения экологически чистого топлива [3]. Среди них выделяются сплавы на основе титана с ОЦК решеткой, такие как Ti-V [4—6]. Одним из недорогих способов получения гидридов является электролитический способ [1, 7—8]. Однако большинство исследователей до настоящего времени для характеристики сорбционных свойств использовали традиционные способы введения водорода, а именно, насыщение сплавов под высокими давлениями при повышенной температуре [9, 10]. Несомненно, снятие РСТ кривых (в координатах давление — концентрация — температура) является важным моментом для определения параметров систем сплав-водород (фазовый состав, давление и температура процесса) [11]. Тем не менее, поскольку водород в любой материал внедряется с поверхности, то особую роль на кинетику проникновения водорода играют именно поверхностные процессы, которые чувствительны к соотношению компонентов материала в сплаве, структуре материала [2, 12].

Цель настоящей работы состояла в исследовании сорбционной способности сплавов $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$,

полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), к водороду в условиях электролитического насыщения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили интерметаллические соединения состава $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ (в виде компактных электродов), полученные методом СВС [13] и гидридного цикла, и проволочные образцы титана и ванадия (диаметр 1 мм).

Структуру сплавов определяли рентгенофазовым анализом (дифрактометр SIEMENS D5000) в медном излучении с монохроматором. Параметры микроструктуры сплава рассчитывали с помощью программы Powder Cell 2.4.

Распределение компонентов в сплавах $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ изучали на сканирующем электронном микроскопе Oxford HitachiS-3400N с использованием энергодисперсионного анализатора “Bruker”.

Фазовые превращения в гидридах $Ti_xV_{1-x}H_y$ исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе STA449C Jupiter (NETZCH). Калориметрические измерения осуществляли в атмосфере аргона при нагреве со скоростью 10°С/мин. Зарегистрированы ТГ- и ДСК-кривые.

Электрохимические исследования осуществляли в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворах КОН (0,05—1,0 М) с использованием потенциостата Р-301 в условиях естественной

азрации. Рабочие растворы КОН готовили из реактивов, имеющих исходную квалификацию «осч», на бидистиллированной воде. Приготовленные растворы щелочи дополнительно очищали предварительным электролизом на сетчатых платиновых электродах в течение двух часов.

Все рабочие электроды были армированы в оправу из полимеризованной эпоксидной смолы для того, чтобы процесс внедрения и экстракции водорода происходил через боковую поверхность электродов. Подготовка рабочих электродов заключалась в механической полировке и обезжиривании поверхности этанолом. Полирование проводили на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 1000÷220, соответственно с диаметром зерна 50÷100 мкм.

Регистрацию катодных поляризационных кривых осуществляли потенциодинамическим методом, скорость развертки потенциала составляла $2 \cdot 10^{-4}$ В/с. После установления стационарного потенциала задавали развертку потенциала со смещением его в катодную область.

Для исследования сорбционной способности сплавов использовали метод электрохимической экстракции [7, 14—17], который состоит в предварительном наводороживании образца и последующей анодной ионизации растворенного водорода.

Предварительное насыщение водородом поверхности рабочих электродов осуществляли путем поляризации электрода катодным током ($i=10—30$ мА/см²) в течение определенного времени (15, 30, 60, 90 мин) в 0,1 М растворе КОН (осч). После чего осуществляли электрохимическую экстракцию. Для реализации метода электрохимической экстракции водорода в области анодной поляризации материалов была установлена область потенциалов — «двойнослойная область», в которой имеет место ионизация водорода и не происходит растворения электродов. Потенциал, при котором проводили электрохимическую экстракцию, выбирали из этой области. Эксперимент проводился при температуре 40 °С.

Основные кинетические параметры процесса насыщения и экстракции водорода из исследуемых материалов определяли из опытной временной зависимости тока ионизации водорода по методике, изложенной в [18, 19], согласно которой:

$$\ln i_s(t) = \ln(Fc_H^0 k_{ads}) - (k_{ads} / L)t$$

(кинетическое торможение),

$$\ln i_s(t) = \ln(2Fc_H^0 D_H / L) - (\pi^2 D_H / 4L^2)t$$

(диффузионное торможение),

где L — толщина наводороженного слоя, м; D_H — коэффициент диффузии водорода в образце, м²/с; k_{ads} — константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность; t — время экстракции, с; c_H^0 — концентрация водорода в образце, моль/м³; i_s — плотность тока экстракции, А/м²; F — постоянная Фарадея, Кл/моль.

Все представленные результаты являются усредненными значениями по 3—5 экспериментам. Доверительный интервал не превышает 2—5 % от среднего значения.

При электрохимических исследованиях электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным — платиновый, рабочим — сплав исследуемого состава. Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. При расчетах фактор шероховатости используемых электродов не учитывался.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7, 20—21], что количество водорода в металле/сплаве зависит, при прочих равных условиях, от поверхностной концентрации адсорбированного водорода (N_{ads}), а следовательно, от механизма реакции выделения водорода (РВВ), протекающей на поверхности исследуемого материала.

Для установления механизма РВВ и сравнения каталитических свойств сплавов были сняты катодные поляризационные кривые (рис. 1) и получены кинетические параметры (коэффициенты уравнения Тафеля — a_k и b_k).

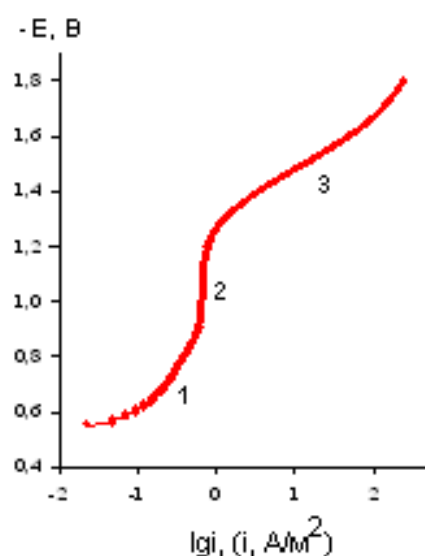


Рис. 1. Катодная поляризационная кривая для титана в 0,1 М растворе КОН

Для всех исследованных нами материалов на катодных кривых по зависимости потенциала от плотности тока можно выделить три линейных участка (соответственно 1, 2, 3) (рис. 1). Сложная зависимость плотности тока от потенциала отражает многостадийность процессов, которые протекают на поверхности металла/сплава в катодной области.

Для установления механизма РВВ выбирали участок 3 (рис. 2), поскольку на участках 1 и 2 протекают процессы, обусловленные установлением равновесия в системе (например, восстановление оксидных пленок).

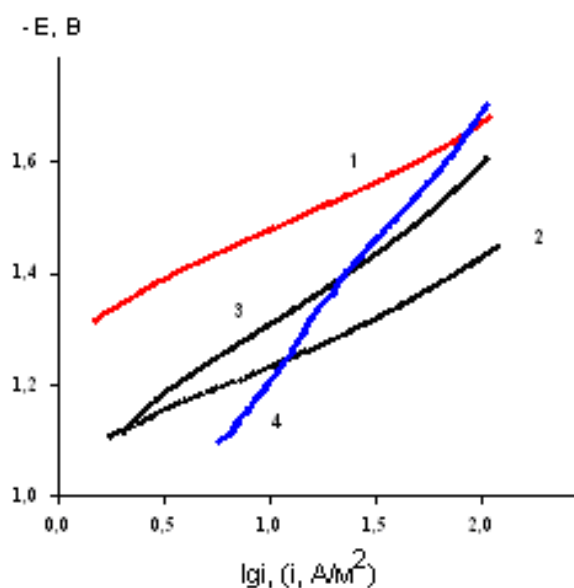


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые для Ti (1), V(2), $Ti_{0,7}V_{0,3}$ (3) и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ (4) в 0,1 М растворе КОН

Коэффициенты наклона (b_k) для титана и ванадия в области 3 равны 0,12—0,16 В, тогда как для сплавов $b_k=0,23—0,33$ В (рис. 2). Превышающие в два раза тафелевские наклоны на сплавах по сравнению с металлами обусловлены, на наш взгляд,

особенностями строения сплавов, полученных методом СВС, а именно их пористостью, что хорошо видно на микрофотографиях сплавов (рис. 3). Увеличение содержания второго компонента (ванадия) в сплавах приводит к заметному росту открытых пор. Согласно [22], увеличение пористости материала должно сказаться на возрастании тафелевских наклонов, характеризующих РВВ на поверхности материала.

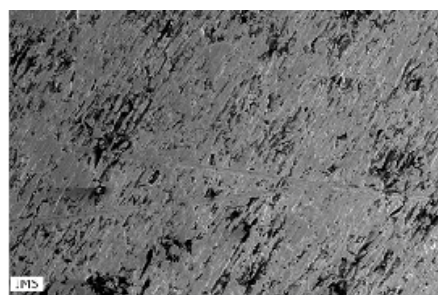
Полученные значения b_k и вычисленный порядок реакции по ионам водорода, равный единице, позволяют предположить следующий механизм реакции выделения водорода на поверхности сплавов: разряд ($H_2O+e \rightarrow H_{адс}+OH^-$) - электрохимическая десорбция ($H_2O+H_{адс}+e \rightarrow H_2+OH^-$) с лимитирующей стадией электрохимической десорбции [22].

Сорбционные свойства сплавов по отношению к водороду оценивали методом электрохимической экстракции. При больших временах насыщения на кривых экстракции, представленных в полулогарифмических координатах, (рис. 4), имеется два линейных участка, отличающихся характером контроля процесса поглощения водорода металлом. Первый участок соответствует кинетическому торможению, а второй — диффузионному.

Для определения кинетических параметров, характеризующих процесс насыщения и экстракции водорода из металлов, произведена количественная обработка экстракционных кривых, отражающих зависимость анодного тока окисления водорода от времени. Согласно принятой в этой работе методике, вычислены такие кинетические параметры как количество поглощенного водорода (c_H^0) на участках 1 и 2, эффективный коэффициент диффузии (D_H) и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность (k_{ads}). Результаты приведены в табл. 1.



а



б

Рис. 3. Микрофотографии поверхности сплавов на основе титана: а — $Ti_{0,7}V_{0,3}$; б — $Ti_{0,6}V_{0,4}$. Увеличение $\times 200$

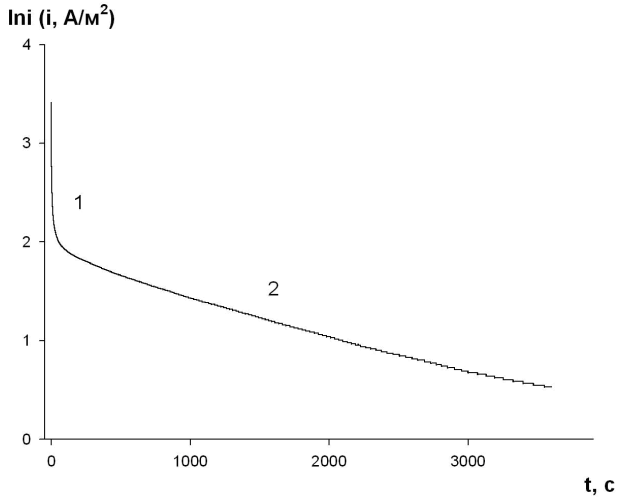


Рис. 4. Кривая электрохимической экстракции, полученная на сплаве $Ti_{0,7}V_{0,3}$ в растворе 0,1 М КОН при 23 °С

Видно, что с ростом содержания ванадия в сплаве количество поглощенного водорода увеличивается, а эффективный коэффициент диффузии

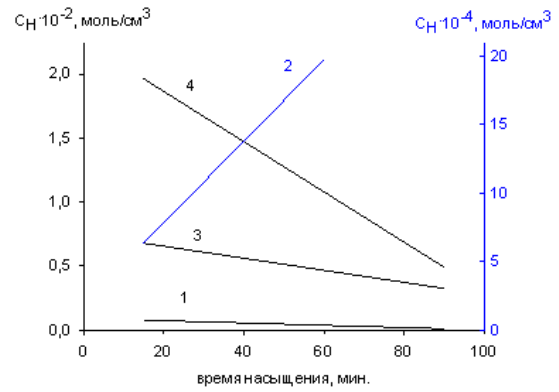
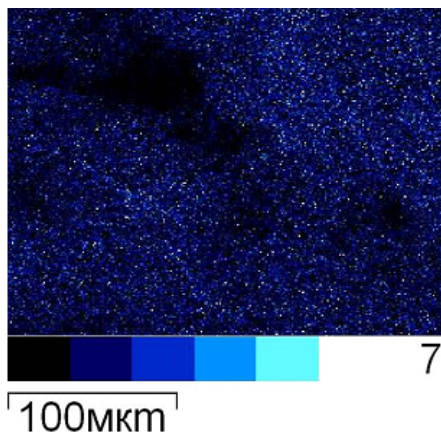


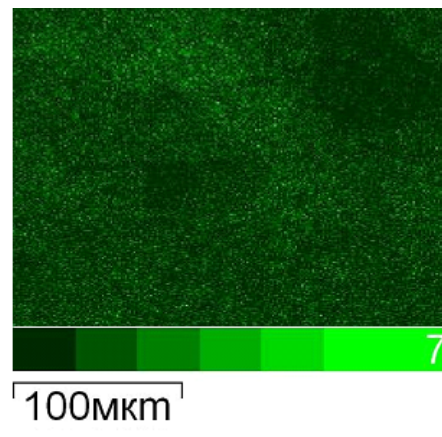
Рис. 5. График зависимости C_H от времени насыщения для Ti (1), V (2), $Ti_{0,7}V_{0,3}$ (3), $Ti_{0,6}V_{0,4}$ (4). Левая ось соответствует Ti , $Ti_{0,7}V_{0,3}$, $Ti_{0,6}V_{0,4}$, правая — V

и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность — уменьшаются.

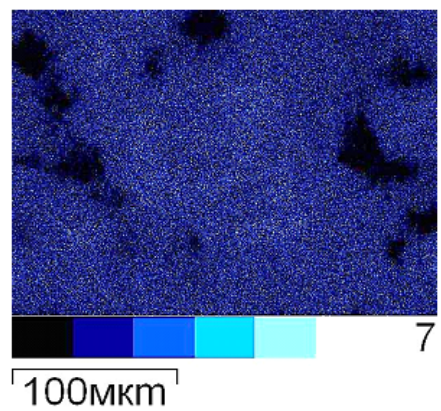
Также нами были определены количества водорода, экстрагированного при разных временах насыщения (15, 30, 60, 90 мин.) при 40 °С в 0,1 М



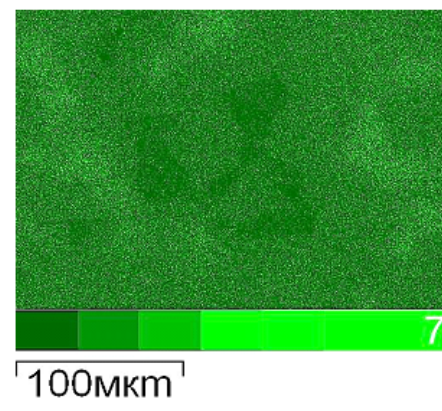
а



б



в



г

Рис. 6. Карты распределения элементов (а, в — титана; б, г — ванадия) в сплавах: а, б — $Ti_{0,7}V_{0,3}$; в, г — $Ti_{0,6}V_{0,4}$. Светлые области соответствуют более высокому содержанию элемента

растворе КОН из сплавов составов $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ и их компонентов. Полученные результаты представлены на рис. 5.

Следует заметить, что ход зависимости определяется составом материала. Для ванадия увеличение времени насыщения приводит к увеличению количества экстрагируемого водорода. Для титана значение c_H^0 практически не зависит от времени насыщения в исследуемом интервале (15—90 мин.), что может быть обусловлено формированием на поверхности титана гидридного слоя, через который выход водорода в рассматриваемых условиях затруднен. При увеличении времени насыщения образцов сплавов $Ti_{0,7}V_{0,3}$ и $Ti_{0,6}V_{0,4}$ значения c_H^0 уменьшаются, причем скорость уменьшения тем выше, чем больше доля титана в сплаве. Этот факт, на наш взгляд, можно объяснить неоднородным распределением компонентов по поверхности исследуемых сплавов (рис. 6).

Сравнение карт распределения элементов для каждого сплава позволяет утверждать, что композиционная структура сплавов неоднородна. Среди микрообъемов с равномерным распределением компонентов имеются области, обогащенные только титаном или только ванадием. Адсорбция водорода на участках, обогащенных титаном, может приводить к формированию слоя гидроксида титана, который препятствует экстракции водорода из образца. Это приводит к уменьшению значений c_H^0 с увеличением времени насыщения сплавов водородом.

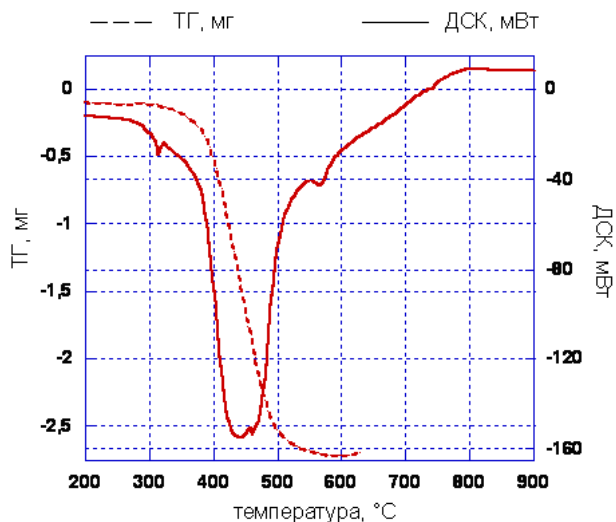


Рис. 7. ТГ/ДСК кривая сплава состава $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$

Для целей хранения водорода в химически связанной форме имеют значение составы сплавов, предельно насыщенных водородом. В связи с этим нами были проведены исследования фазовых пре-

вращений гидридов сплавов, $Ti_{0,7}V_{0,3}H_{1,9}$, $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$, $Ti_{0,5}V_{0,5}H_{1,88}$, $Ti_{0,2}V_{0,8}H_{1,7}$, $Ti_{0,1}V_{0,9}H_{1,9}$. Для примера на рис. 7. представлена ДСК кривая для сплава $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$.

Эндотермические пики наблюдаются при температурах ~310, 450 и 560 °С (рис. 8). С увеличением содержания ванадия в сплаве пик при 560 °С не проявляется. Видно, что температуры первого и второго эндотермических пиков не зависят от количества ванадия в сплаве.

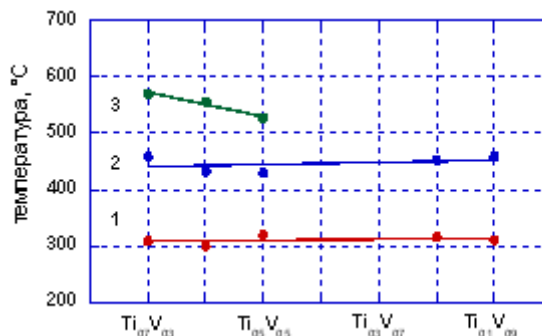


Рис. 8. Температуры пиков на ДСК кривых сплавов состава $Ti_xV_{1-x}H_y$.

В силу того, что структура сплавов, полученных методом СВС, неоднородна, можно предположить, что первый пик (~310 °С) обусловлен эвтектоидным превращением, протекающим в системе Ti-H [23]. Выделение основного количества водорода из гидроксида происходит при температуре ~450 °С в процессе его распада. Третий пик (~560 °С), на наш взгляд, обусловлен распадом γ -гидрида Ti, который присутствует (по данным РСА) в качестве второй фазы в гидроксидах исследуемых композиций.

Для подтверждения факта гидроксидаобразования при электролитическом наводороживании TiV-сплавов был проведен ДСК анализ для образцов сплава $Ti_{0,7}V_{0,3}$, насыщенных водородом путем катодной поляризации. Насыщение сплава водородом проводили в течение 15 минут в 0,1 М растворе КОН при комнатной температуре и плотности тока 10 мА/см². Полученная ДСК кривая представлена на рис. 9.

На ДСК кривой наблюдается пик в температурном интервале ~400—550 °С. Протяженность пика по температуре обусловлена градиентным распределением водорода в приповерхностном слое образца. Следует отметить, что температура этого пика совпадает с температурным интервалом разложения гидроксида, наблюдаемом на ДСК кривой $Ti_{0,6}V_{0,4}H_{1,9}$, что, на наш взгляд, является подтверждением образования гидроксида в процессе электролитического наводороживания сплава.

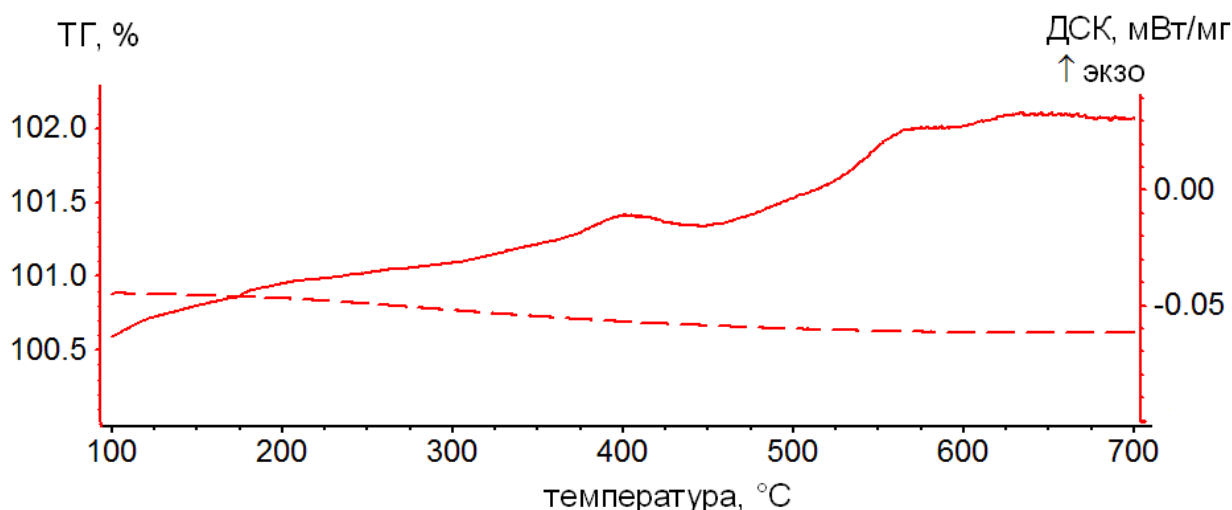


Рис. 9. ДСК кривая сплава $Ti_{0.7}V_{0.3}$ после катодной поляризации в 0,1 М растворе КОН. Пунктиром показано изменение массы образца

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что сплавы $Ti_{0.7}V_{0.3}$ и $Ti_{0.6}V_{0.4}$ обладают большей по сравнению с Ti каталитической активностью в РВВ, которая протекает по маршруту разряд - электрохимическая десорбция. Вторая стадия маршрута является лимитирующей.

2. Показано, что электролитический способ насыщения сплавов водородом при выбранных нами режимах катодной поляризации приводит к образованию гидридов исследуемых сплавов.

3. Кинетические параметры проникновения водорода вглубь металла закономерно изменяются в ряду $Ti \rightarrow Ti_{0.7}V_{0.3} \rightarrow Ti_{0.6}V_{0.4} \rightarrow V$. С ростом содержания ванадия в сплаве количество поглощенного водорода увеличивается, а эффективный коэффициент диффузии и константа скорости реакции перехода атома водорода из металла на поверхность — уменьшаются.

Авторы выражают благодарность С. К. Долуханян и А. Г. Алексанян за предоставление образцов сплавов и О. Ю. Каменщикovu за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-08-96028_урал_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Б. П., Бурнашева В. В., Лотоцкий М. В. и др. // Альтернативная энергетика и экология. 2005. № 12. С. 14—37.

2. Fukai Y. The metal-hydrogen system, basic bulk properties. N.Y., 1993.

3. Гаврилова Н. В., Шалимов Ю. Н., Харченко Е. Л. // Альтернативная энергетика. 2008. Вып. 1. С. 60—65.

4. Akiba E., Iba. H. // Intermetallics. 1998. № 6. P. 461—479.

5. Сиротина Р. А., Вербецкий В. Н. // Вестник Московского университета. Сер. Химия. 1995. Т. 36. Вып. 1. С. 70—72.

6. Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S., et al. // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302—306.

7. Кузнецов В. В., Халдеев Г. Д., Кичигин В. И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 202 с.

8. Петруй О. А., Васина С. Я., Коробов И. И. // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 3. С. 195—210.

9. Shibuya M., Nakamura J., Akiba E. // J. Alloys Compd. 2008. V. 466. P. 558—562.

10. Mitrokhin S. // J. Alloys Compd. 2005. V. 404. P. 384—387.

11. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System-Basic Bulk Properties. Berlin, 1993.

12. Wang J., Pan H. // Int. J. Hydrogen Energy. 2007. V. 32. P. 3381—3386.

13. Aleksanyan A. G., Dolukhanyan S. K., Mantashyan A. A., et al. // NATO Science Series. 2008. P. 783—794.

14. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. John Wiley & Sons, 2001. P. 856.

15. Devanathan M. A. V., Stachurski Z. J. // Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 619—623.

16. Breger V., Gileadi E. // Electrochim. Acta. 1971. V. 16. P. 177.

17. *Shcherbakova L. G.* Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides Ichms. 2001. P. 160—161.
18. *Крапивный Н. Г.* // Электрохимия. 1982. Т. 18. № 9. С. 1174—1178.
19. *Крапивный Н. Г.* // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 5. С. 672—677.
20. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 4. С. 227—236.
21. *Введенский А. В., Гуторов И. А., Морозова Н. Б.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 288—300.
22. *Conway B. E., Tilak B. V.* // Electrochim. Acta. 2002. V. 47. № 22—23. P. 3571—3594.
23. *Skryabina N., Fruchart D., Miraglia S., P. de Rango, et al.* // Solid State Phenomena. 2011. V. 170. P. 302—306.

Головин Павел Валерьевич — магистрант, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: golovinpavel@yandex.ru

Golovin Pavel V. —graduate student of Physical Chemistry Department; Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: golovinpavel@yandex.ru

Медведева Наталья Александровна —к.х.н., старший преподаватель, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: nata-kladova@yandex.ru

Medvedeva Natalia A. — Cand. Sci. (Chem.), Lecturer of Physical Chemistry Department, Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: nata-kladova@yandex.ru

Скрябина Наталия Евгеньевна — д.ф.-м.н., профессор, Пермский государственный национальный исследовательский университет; тел.: (243) 2317789, e-mail: natskryabina@mail.ru

Skryabina Nataliya E. — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor of Solid State Physics Department, Perm State University; tel.: (243) 2317789, e-mail: natskryabina@mail.ru