

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРИДОВ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Островская Е.Н., Шалимов Ю.Н.*⁽¹⁾, Литвинов Ю.В.

ФГУП НКТБ «Феррит», Московский пр-т, 179/4, г. Воронеж, 394066 Россия

⁽¹⁾ Воронежский государственный технический университет, Московский пр-т, 14, г. Воронеж, 394026 Россия

Введение

Одной из проблем современной водородной энергетики является транспорт и хранение водорода как топлива. Использование для этих целей криостатов энергетически малооправдано, а баллонов высокого давления – небезопасно. Альтернативой этим способам может быть гидридный вариант. Соединения металлов с водородом (гидриды) должны удовлетворять двум требованиям: иметь невысокое значение энергии связи Me-H и малый удельный вес. Кроме того, необходимым условием работы таких накопителей топлива (H₂) является возможность их многократного использования (регенерация накопителя). Наиболее полно удовлетворяют этим требованиям некоторые металлы третьего периода (Mg, Al), а также переходные металлы IV периода (Ti, V, Cr, Ni).

Результаты и обсуждение

Способность к поглощению водорода у различных металлов неодинакова и для ее оценки нами был применен метод внутреннего трения. По анализу зависимости $Q^{-1}=f(T)$ можно определить не только количество поглощенного водорода, но и вычислить энергию связи Me-H. На рис. 1 приведена такая зависимость для электролитического хрома, полученного при различных режимах электролиза.

С ростом температуры электролита пик Q^{-1} возрастает по величине и смещается влево по оси температур. В результате анализа экспериментальных данных установлено, что пик электролитического хрома, полученного при режимах блестящего хромирования, больше по величине и левее по оси температур, чем для хрома, полученного при режимах матового хромирования. Высота пика внутреннего трения характеризует количество поглощенного водорода, что подтверждается результатами эксперимента процесса наводороживания методом вакуумной экстракции.

Исследования процессов вторичного наводороживания показало, что образование водородных соединений может осуществляться даже после термической обработки образцов хрома до 300 °С. Количество поглощаемого водорода пропорционально плотности тока и

продолжительности электролиза при электролизе раствора индифферентных электролитов.

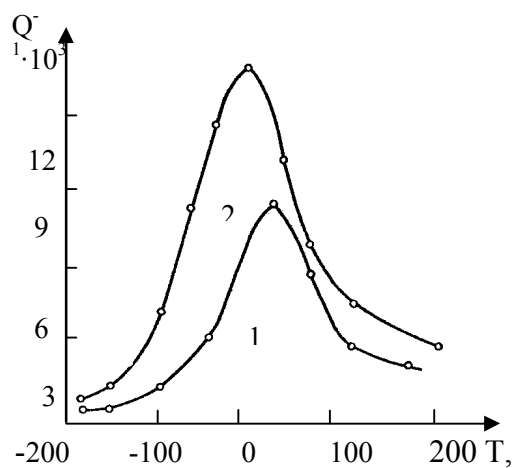


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения электролитического хрома, полученного из стандартного электролита при различных режимах: 1 – $i_k=55 \text{ A/дм}^2$, $t=30 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 – $i_k=55 \text{ A/дм}^2$, $t=65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Аналогичные зависимости внутреннего трения получены и для металлов с высокой степенью активности (Ti, Al). Положение пика на температурной зависимости внутреннего трения практически не меняется, а его высота также соответствует количеству поглощенного водорода.

В некоторых соединениях внедрения типа гидридов атомы водорода настолько слабо связаны с основной решеткой, что они способны перемещаться по кристаллу. Вследствие этого водород не поддается хранению в платиновом сосуде, так как он постепенно «просачивается» сквозь металл. Вместе с тем гидриды других металлов, такие как TiH, оказываются вполне устойчивыми соединениями. В некоторых случаях присутствие внедренных атомов приводит к изменению структуры кристалла от объемноцентрированной кубической до гранецентрированной кубической.

Внедрение водорода в тетраэдрические или октаэдрические поры в структуре металла нередко разительно изменяет его свойства. Например, катодная зарядка ванадиевой проволо-

ки приводит к внедрению в нее водорода в результате электродной реакции



Большая часть образующегося атомарного водорода выделяется в виде H_2 , однако некоторое количество атомарного водорода просачивается в октаэдрические поры металла и вызывает его разбухание. Очевидно это происходит в результате того, что напряжения, обусловленные нарушением поверхности и внедрением атомарного водорода внутрь металла, превышают его механическую прочность. Как известно, это явление называется водородным охрупчиванием и может проявляться не только сразу же после обработки, но и спустя большое время.

Количество связей, образуемых металлом с водородом, зависит от электронной структуры элемента. В качестве примера можно рассмотреть образование водородных связей элементами VI периода. Структурная формула таких соединений приведены на рис. 2 и 3.

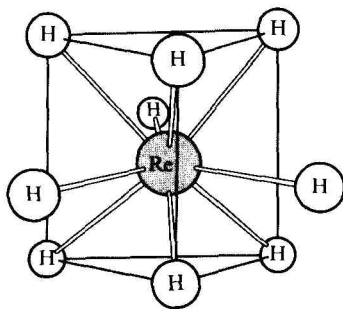


Рис. 2. Строение аниона $[\text{ReH}_9]^{2-}$.

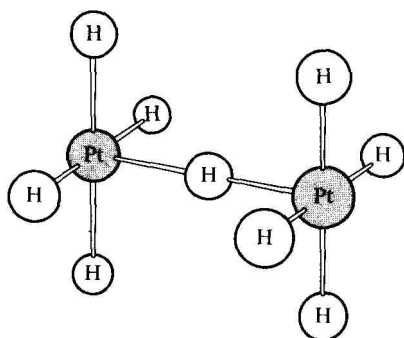


Рис. 3. Строение аниона $[\text{Pt}_2\text{H}_9]^{5-}$.

Несмотря на способность этих металлов поглощать значительное количество водорода, использование их как накопителей технологически неоправданно из-за малой величины энергии связи и большого удельного веса этих металлов.

Применение металлов малого удельного веса для накопления водородного топлива может быть эффективно, если эти металлы находятся

в соединениях с бором. Нами было установлено, что даже при малых концентрациях бора в соединениях с металлами поглощение водорода этой системой увеличивается в несколько раз. Например, если для чистого электролитического никеля содержание водорода в осадке составляет 50-70 мл на 100 мг осадка, то для сплава Ni-B оно составляет 700-900 мл на 100 г. Объяснение этому явлению можно дать из схемы образования связей в структуре, приведенной на рис. 4. В этом случае эффективность поглощения водорода накопителем увеличивается если для этой цели используется сильно развитая поверхность (металлическая губка).

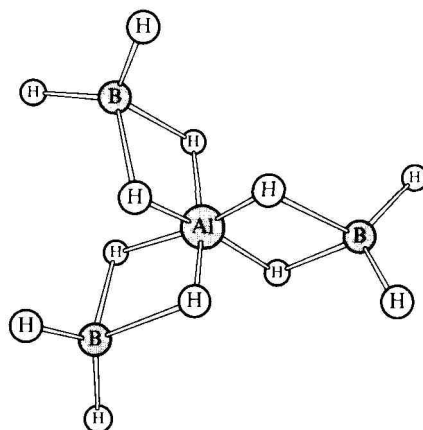


Рис. 4. Структура $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Исследованием процессов электрохимического наводороживания металлов установлено, что количество поглощаемого водорода зависит от режимов электролиза. Повышение плотности тока и продолжительности электролиза способствует увеличению количества поглощаемого водорода, но в большей степени на этот параметр оказывает влияние характер поляризации электрохимической системы. Например, если в качестве основы металла используется гальванические осадки, полученные в импульсных режимах электролиза, то объем поглощаемого водорода резко возрастает по сравнению с постоянноточковыми режимами. Причиной этого является то обстоятельство, что взаимодействие водорода с металлом наиболее эффективно по дефектам структуры и по центрам зарождения кристаллов. В условиях импульсного электролиза с увеличением скважности импульсов и их частоты следования резко возрастает число таких нуклеаций. Поэтому гальванические осадки, полученные в импульсных режимах, способствуют повышению количества поглощаемого водорода.