

СПОСОБНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИАПАЗОНА К АККУМУЛИРОВАНИЮ ВОДОРОДА

А.В. Звягинцева

Воронежский государственный технический университет
394026 Воронеж, Московский пр., д. 14
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Заключение совета рецензентов: 15.11.15 Заключение совета экспертов: 18.11.15 Принято к публикации: 21.11.15

Проведен сравнительный анализ способов хранения водорода в альтернативных источниках энергии, таких как физические, химические, адсорбционные, металлгидридные. Показаны преимущества и недостатки каждого метода хранения водорода. Обоснованы основные достоинства металлгидридных систем хранения связанного водорода. Приведены исследования возможности применения электрохимических систем для аккумуляирования водорода. Впервые проведены исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям: 1. формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности; 2. дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Ключевые слова: гидрид металла, заданная дефектность структуры, аккумуляирование водорода, электрохимические системы, ионно-имплантированный дейтерий.

THE ABILITY OF MATERIALS BASED ON NICKEL NANO-SIZED RANGE TO THE ACCUMULATION OF HYDROGEN

A. V. Zvyagintseva

Voronezh State Technical University, a
14 Moscow ave., Voronezh, 394026, Russia
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Referred: 15.11.15 Expertise: 18.11.15 Accepted: 21.11.15

A comparative analysis of methods of storing hydrogen in alternative energy sources, such as: physical, chemical, adsorption, MH. The advantages and disadvantages of each method of hydrogen storage. Substantiates the main advantages of metal-hydride hydrogen storage systems bound hydrogen. Research shows the possibility of using electrochemical systems for hydrogen storage. For the first time studied the possibility of electrochemical systems to absorb hydrogen in two ways: 1. Formation of the structure of metals and alloys with a certain degree of imperfection; 2. The addition of hydrogen in metal matrix prepared by the method of ion implantation.

Keywords: metal hydride, given structural defects, accumulation of hydrogen, electrochemical systems, ion-implanted deuterium.



Алла Витальевна
Звягинцева
Alla V. Zvyagintseva

Сведения об авторе: канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химии ВГТУ.

Образование: Воронежский гос. университет им. Ленинского комсомола (1983).

Область научных интересов: электрохимические системы и процессы, материаловедение, водородная энергетика; моделирование и прогнозирование опасных природных явлений.

Публикации: более 200, 3 монографии.

Information about the author: candidate of technical sciences, associate professor, Department of Chemistry of the Faculty of Radio Engineering and Electronics, Voronezh State Technical University.

Education: Voronezh State University (1983).

Research area: electrochemical systems and processes, materials, hydrogen energy; modeling and forecasting of natural hazards.

Publications: more than 200, 3 monographs.

Водородная энергетика – развивающаяся отрасль энергетики, направление выработки и потребления энергии человечеством, основанное на использовании водорода в качестве средства для аккумулярования, транспортировки и потребления энергии людьми, транспортной инфраструктурой и различными производственными направлениями. Водородная энергетика относится к нетрадиционным видам энергии. На рис. 1 представлен прогноз потребления энергии до 2100 года. Согласно данным рис. 1 видно, что потребление растет и, следовательно, стоит вопрос о необходимости промежуточных средств аккумулярования энергии.

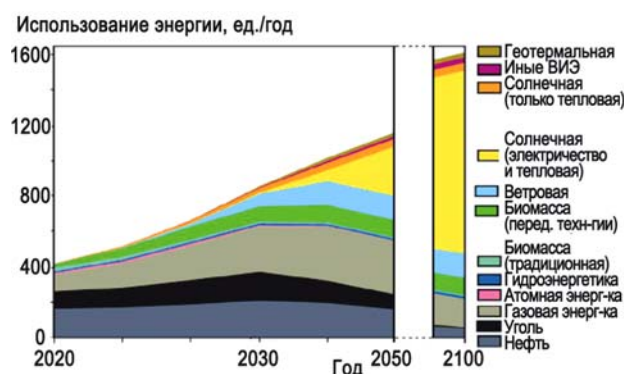


Рис. 1. Тенденции потребления энергии
Fig.1. Trends in energy consumption

Один из перспективных вариантов – использование в качестве энергоносителя водорода, который производится электролизом, обратимо хранится в виде металлгидридов и преобразуется в электрическую энергию с помощью топливного элемента. Основной целью работы является сравнительный анализ существующих способов хранения водорода и выявление наиболее практичного и энергоемкого.

Одной из важнейших проблем использования водорода в энергетике и в системах питания является его безопасное хранение и возможность использования при относительно малых затратах энергии. На данный момент существует 4 метода хранения водорода: физические; химические; адсорбционные; металлгидридная среда.

Физические методы хранения водорода характеризуются предельным (100%) содержанием водорода и объемной плотностью, определяемой уравнением состояния. Улучшение показателей хранения в реальных системах ограничено необходимостью использования баллона с увеличенными габаритами и массой из-за увеличения толщины стенок баллона. Основными преимуществами такого хранения является простота использования и отсутствие энергетических затрат на выдачу газа. Существенными недостатками являются проблемы безопасности (газ взрывоопасен при высоком давлении).

Химические методы хранения водорода: водород можно хранить и транспортировать не только в сво-

бодном состоянии, но и в химически связанном. Все материалы, являющие средой хранения химически связанного водорода, можно разделить на 2 группы:

- вещества, содержащие в своем составе водород и способные в определенных условиях выделять его (NH_3 , C_6H_{12} и другие);
- энергоаккумулирующие вещества, не всегда содержащие в себе химически связанный водород, но способные генерировать его в процессе гидролиза (губчатое железо, взаимодействующее с водяным паром, и другие).

Основным преимуществом хранения и транспортировки водорода в связанном химическом состоянии, например, в виде аммиака, метанола, этанола, является высокая плотность объемного содержания водорода, экономичность. Недостатками являются трудность многократного использования среды хранения водорода, высокая стоимость некоторых сред.

Адсорбционные методы хранения водорода: водород состоит из неполярных молекул, атомы связаны ковалентной связью, он способен взаимодействовать с поверхностью адсорбента посредством дисперсионных Ван-дер-ваальсовых сил. Указанное взаимодействие является достаточно слабым, а значит, материалы для хранения адсорбированного водорода должны характеризоваться высокой удельной поверхностью.

Классы материалов адсорбентов:

- Цеолиты. Характеризуются низким значением водородоемкости (0,3-1,8% в зависимости от температуры).
- Высокопористые металлоорганические каркасные соединения (1-4,5%).
- Углеродные адсорбаты, например, активированный уголь низкой плотности способен поглощать 7-8% массы водорода.
- Металлогидридное хранение: химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и баллонный), которые небезопасны и энергоемки.

Основными достоинствами металлгидридных систем хранения связанного водорода 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. Полная сравнительная характеристика способов хранения водорода приведена в таблице [1-7].

Из таблицы видно, что легкие металлы и их гидриды – самый перспективный способ хранения водорода. Водород в гидриде имеет плотноупакованную структуру в отличие от других известных способов хранения водорода, и, соответственно, металлгидридные системы обладают самой высокой компактностью. Одним из сдерживающих факторов развития водородной энергетики являются существующие

технологии хранения (криогенная и баллонная), которые небезопасны и энергоемки.

Гидридный способ хранения пока не нашел широкого распространения вследствие недостаточной изученности этого вопроса. Гидридные аккумуляторы водорода на основе интерметаллидов редкоземельных элементов и металлов платиновой группы эффективны как накопители, но требуют больших финансовых затрат [1-6]. В последнее время особый

интерес за рубежом и в России вызывают работы по использованию для хранения водорода материалов на основе сплавов алюминия и некоторых переходных металлов [7]. Дальнейшее развитие работ в этом направлении позволит надеяться, что аккумуляторы высокой водородной емкости будут созданы. Решение этой проблемы значительно ускорит процесс внедрения водородной энергетики в производство.

Характеристики способов хранения водорода
Features ways of storing hydrogen

Способ хранения	Содержание H, масс. % (без тары)	Объемная плотность, кг H ₂ /м ³	Температура, °C	Давление, атм	Состояние водорода	Особенности
Газообразный водород	100	40	20	800	H ₂	Баллон - легкий (полимерный или композитный)
Жидкий водород	100	70	-252	1	H ₂	Потеря водорода 0,5-1% в сутки
Адсорбированный водород	0,05-2	1-20	-80	10-100	H ₂	Большая удельная поверхность сорбента. Процесс - обратимый
Обратимые гидриды	1,2-7	100-120	20-300	1-100	H	Процесс - обратимый
Комплексные гидриды металлов	7-18	100-150	> 100	1	[AlH ₄] ⁻ , [BH ₄] ⁻	Десорбция – при высоких температурах, сорбция – при высоких давлениях
Легкие металлы и их гидриды	10-30	120-150	20	1	H ⁻	Выделение водорода при гидролизе или термоллизе. Процесс - необратимый

Гидриды металлов и сплавов реагируют с водородом согласно уравнению $M + (s/2)H_2 \rightleftharpoons MH_s$, где M – металл, сплав твердого раствора или интерметаллид; s – атомное отношение водорода к металлу.

Реакция экзотермическая и обратимая, то есть водород может быть восстановлен путем нагрева гидрида и для его хранения не требуется сложных криостатных систем. Извлечение свободного водорода для большинства металлов осуществляется при невысоких температурах 185-230 °C и, соответственно, требует меньших энергетических затрат.

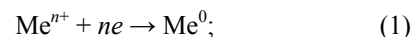
Существующие способы аккумулярования обеспечивают невысокое содержание водорода – до 10 весовых процентов (газообразный водород под давлением в баллонах) и при этом имеют ограничения по дальнейшему росту этого показателя, а также высокую вероятность возникновения нештатных ситуаций (взрывов). Водород можно хранить в жидком состоянии при его охлаждении до -263 °C (до 7,1% веса), но для охлаждения водорода до этой температуры требуется затратить порядка одной трети содержащейся в нем энергии (11 кВт·ч/кг H₂), при этом потери водорода при испарении составляют 3-5% в сутки. Все другие способы аккумулярования водорода (интерметаллиды, фуллерены, нанотрубки, адсорбция на активированных углях и т.д.) обеспечи-

вают содержание водорода не выше 10% (как правило, 4,5%). Объектом исследований выбран никель как общепринятый материал, склонный к окклюзии водорода.

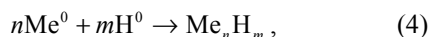
В своей работе мы исследуем возможность применения электрохимических систем для аккумулярования водорода, то есть материалов, полученных методом электролиза, с целью дальнейшей разработки аккумуляторов гидридного хранения водорода. В чем преимущество материалов, полученных данным методом?

Электролитические металлы и сплавы, в отличие от металлургических, имеют другой механизм взаимодействия.

Во-первых, водород на электроде (катоде) выделяется совместно с образующимися атомами металла согласно уравнениям



Во-вторых, наличие атомного водорода (2) повышает вероятность взаимодействия металла с водородом. Если металл катода имеет большое сродство к водороду, то становится вероятным процесс



где n и m – стехиометрические коэффициенты.

В-третьих, образование дефектов структуры, обладающих более высоким потенциалом в сравнении с атомами, становится возможным при электрокристаллизации металлов. По таким дефектам наиболее вероятно взаимодействие атома водорода [5].

Впервые исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода проводили по двум направлениям:

1. Формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности: за счет введения в основной металл примесей неметаллов в электролит, способствующих получению мелкокристаллической структуры с оптимальной степенью дефектов формируемой электрохимической системы, которые являются местами закрепления водорода.

2. Дополнительное введение водорода в подготовленную металлическую матрицу методом ионной имплантации.

Впервые показана возможность получения электрохимических систем $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$ и $\text{Ni}_x\text{In}_y\text{H}_z$, которые получены электрохимическим способом в наноразмерной форме.

1. Формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с оптимальной степенью дефектов, которые являются местами закрепления водорода, осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок бора. Показана возможность получения электрохимическим способом системы $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$, в которой, варьируя содержанием примеси неметалла – бора, можно увеличить содержание включаемого водорода. Получены электрохимическим методом системы NiB_x , где $x = 0-0,5$, имеющие порядка 3% вес. водорода. Это без допирования их водородом. Основные выводы по синтезу и свойствам электрохимической системы $\text{Ni}_x\text{B}_y\text{H}_z$:

– 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 экстрагируемого водорода из образца (рис. 2).

– Повышение концентрации бора в системе Ni-B вызывает увеличение содержания водорода по сравнению с никелем.

– Число дефектов в Ni-B системе превосходит их количество в образцах из чистого никеля. Бор – примесь замещения с малым атомным радиусом в никеле.

– Получены электрохимические системы NiB_x , где $x = 0-0,5$, имеющие порядка 3 % вес. водорода. Это без допирования их водородом.

Возможны различные варианты комбинаций элементов по химическому составу, что расширяет спектр используемых материалов для хранения водорода.

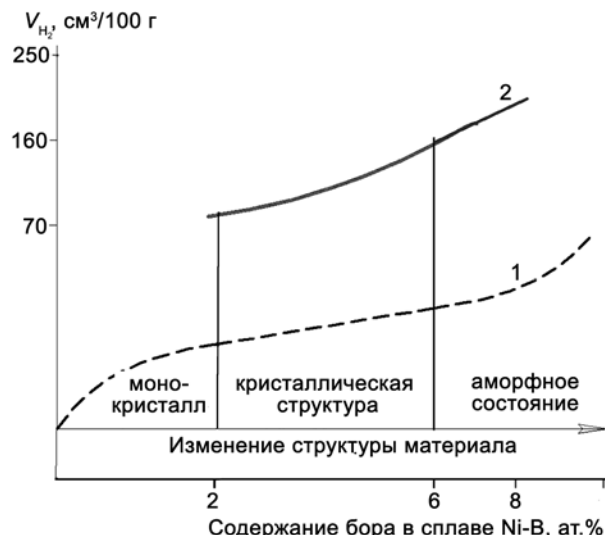


Рис. 2. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов): 1 – гипотетический металл [8]; 2 – электрохимическая система (Ni-B-H) [5]

Fig. 2. Pattern of change of the hydrogen occlusion ability to electrochemical systems (metals and alloys): 1 – a hypothetical metal [8]; 2 – electrochemical system (Ni-B-H) [5]

Диффузионная миграция атомов водорода в объеме металла с последующим образованием примесных сегрегаций и гидридных фаз зависит от наличия структурных и примесных ловушек. Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом, например, примесь бора в никеле ($r_{\text{Ni}} = 0,124$ нм; $r_{\text{B}} = 0,091$ нм; $r_{\text{H}} = 0,046$ 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.

Структурные ловушки (дефекты кристаллического строения в электрохимических системах: дислокации, дисклинации, границы зерен и другие) захватывают водород на длительное время путем образования водородных сегрегаций или гидридных фаз, которое зависит от энергии связи с полем напряжения структуры и энергии теплового движения водорода. Захваченные атомы водорода выбывают из игры и не принимают участия в диффузионных процессах. 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.

2. Впервые осуществлено дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезирована электрохимическая система, например, Ni-In композит с фазовым составом $\text{Ni}_{70}\text{In}_{30}$,

имеющий структуру, способную удерживать допированный водород, а также последующую термодесорбцию водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес., что соответствует коммерческому потреблению [9-12].

Более подробная информация о синтезе и свойствах полученных электрохимических систем в следующих публикациях.

Главным конкурентом гидридов металлов являются аккумуляторы и аккумуляторные батареи. Во-первых, использование электрохимических систем для хранения водорода в виде гидридов металлов позволит минимизировать конечную продукцию и отказаться от громоздких аккумуляторов и аккумуля-

ляторных батарей. Во-вторых, у электрохимических систем для хранения водорода в виде гидридов металлов имеются свои рыночные ниши, недостижимые для аккумуляторов (предприятия Роскосмоса, Минатома и другие). Например, для производства источников энергии длительного жизнеобеспечения человека в труднодоступных и непригодных местах: на космических станциях или подводных лодках; для использования в целях министерства обороны (быстрого развертывания и обеспечения длительного автономного функционирования армейских подразделений и структур МЧС). Массовое производство разрабатываемого уровня в России отсутствует.

Список литературы

1. Гамбург Д.Ю., Семенов В.П., Дубовкин Н.Ф., Смирнов Л.Н. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортирование, применение. Справ. изд. / Под ред. Д.Ю. Гамбурга, Н.Ф. Дубовкина. М.: Химия, 1989.
2. 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. P. 6814-6828.
3. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 1-12.
4. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 337-347.
5. Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов. Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012.
6. Тарасов Б.П., Бурнашева В.В., Лотоцкий М.В., Яртыс В.А. Методы хранения водорода и возможности использования металлогидридов // *Альтернативная энергетика и экология – ISJAE*. 2005. № 12 (32). С. 14-37.
7. 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. P. 466-477.
8. 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.
9. Звягинцева А.В. Аккумулятор водорода. Патент РФ на изобретение № 2521904. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 13 мая 2014 г.

References

1. Gamburg D.Û., Semenov V.P., Dubovkin N.F., Smirnov L.N. Vodorod. Svoystva, poluchenie, hranenie, transportirovanie, primenenie. Sprav. izd. / Pod red. D.Û. Gamburga, N.F. Dubovkina. M.: Himiã, 1989.
2. 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. P. 6814-6828.
3. Fromm E., Uhcida H. Surface phenomena in hydrogen absorption kinetics of metals and intermetallic compounds // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 1-12.
4. Chene I. Contribution of cathodic Charging to hydrogen storage in metal Hydrides // *J. of Less-Common Metals*. 1987. Vol. 131. P. 337-347.
5. Vlasov N.M., Zvâginceva A.V. Matematičeskoe modelirovanie vodorodnoj pronicaemosti metallov. Monografiã. Voronež: VGTU, 2012.
6. Tarasov B.P., Burnaševa V.V., Lotockij M.V., Ârtys' V.A. Metody hraneniã vodoroda i vozmožnosti ispol'zovaniã metallogidridov // *Al'ternativnaã ènergetika i èkologiã – ISJAE*. 2005. № 12 (32). S. 14-37.
7. 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. P. 466-477.
8. Sudzuki K., Fudzimori H., Hasimoto K. Amorfnye metally / Pod red. C. Masumoto. Per. s âponskogo E.I. Polãka / Pod red. I.B. Kekalo. M: Metallurgiiã, 1987.
9. Zvâginceva A.V. Akkumulãtor vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2521904. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 13 maã 2014 g.



10. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Способ получения сплава Ni-B с дефектами структуры, используемого в качестве аккумулятора водорода. Патент РФ на изобретение № 2530230. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 12 августа 2014 г.

11. Звягинцева А.В., Шалимов Ю.Н. Применение электролитического расплава для получения сплава Ni-B для аккумуляторов водорода. Патент РФ на изобретение № 2530235. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 12 августа 2014 г.

12. Звягинцева А.В., Голодяев А.И. Способ получения сплава с нарушенной структурой для аккумуляторов водорода. Патент РФ на изобретение № 2529339. Зарегистрировано в Госреестре изобретений РФ 31 июля 2014 г.

10. Zvâginceva A.V., Šalimov Ū.N. Spôsob polučeniâ splava Ni-B s defektami struktury, ispol'zuemogo v kačestve akkumulâtora vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2530230. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 12 avgusta 2014 g.

11. Zvâginceva A.V., Šalimov Ū.N. Primenenie èlektrolitičeskogo rasplava dlâ polučeniâ splava Ni-B dlâ akkumulâtorov vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2530235. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 12 avgusta 2014 g.

12. Zvâginceva A.V., Golodâev A.I. Spôsob polučeniâ splava s narušennoj strukturoj dlâ akkumulâtorov vodoroda. Patent RF na izobretenie № 2529339. Zaregistrirvano v Gosreestre izobretenij RF 31 iûlâ 2014 g.

Транслитерация по ISO 9:1995

