

УДК 541.138

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

КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ключевые слова: сплавы на основе титана, РВВ, электрохимическая экстракция.

Исследованы электрохимические и структурные свойства бинарных сплавов состава $Ti_{07}V_{03}$, $Ti_{04}V_{06}$ и их исходных компонентов. Установлен механизм РВВ на исследуемых материалах. Методом электрохимической экстракции в растворе КОН изучены сорбционные свойства исследуемых сплавов по отношению к водороду. Определены концентрации абсорбированного водорода и эффективные коэффициенты диффузии водорода в металле.

Keywords: titanium-based alloys, hydrogen evolution reaction, electrochemical extraction.

Electrochemical and structural properties of binary alloys of $Ti_{07}V_{03}$, $Ti_{04}V_{06}$ and source components have been investigated. The mechanism of hydrogen evolution reaction (HER) on the alloys was determined. The sorption properties of the alloys relative to hydrogen were studied by using the electrochemical extraction. The amount of absorbed hydrogen and the effective diffusion coefficient were determined.

Введение

В настоящее время важной задачей в области водородной энергетики является поиск способов получения, хранения и транспортировки водорода [1]. В связи с этим повышенного внимания заслуживают гидриды переходных металлов и сплавов, поскольку они могут использоваться как аккумуляторы водорода и, с этой точки зрения, перспективны как «энергоносители» экологически чистого топлива [2]. Одним из экономически малозатратных путей их получения является электролитический способ [3].

В последнее время значительно возрос интерес к сплавам на основе титана с объемно-центрированной кубической решеткой (ОЦК), например Ti-V [4].

1. Методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы состава $Ti_{07}V_{03}$ и $Ti_{06}V_{04}$, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), и исходные компоненты (Ti и V) в виде проволоки, изготовленные путем волочения, после чего подвергнутые термообработке до температуры рекристаллизации.

Структуру сплавов устанавливали рентгенофазным анализом (дифрактометр SIEMENS D5000) в медном излучении с монохроматором. Параметры микроструктуры сплава рассчитывали по методу Williamson – Hall и методу моментов, а также с помощью программы Powder Cell 2.4.

Распределение компонентов в сплавах $Ti_{07}V_{03}$ и $Ti_{06}V_{04}$ подтверждали с помощью сканирующего электронного микроскопа Oxford HitachiS-3400N. Характер распределения легирующих добавок в сплавах $Ti_{07}V_{03}$ и $Ti_{06}V_{04}$ анализировали на рентгеновском

энергодисперсионном микроанализаторе INCAx-act (51-ADD).

Фазовые превращения сплавов определяли методом дифференциального термического (калориметрического) анализа на приборе STA449C jupiter NETZSCH.

Электрохимические исследования осуществляли в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в растворах КОН с использованием потенциостата Р-301 в условиях естественной аэрации. Концентрация раствора КОН варьировалась от 0,05 до 1,0 N. 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. Подготовка рабочих электродов заключалась в механической полировке и обезжиривании поверхности этанолом. Полирование проводили на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 1000÷220, что соответствует диаметру зерна 50÷100 мкм. Электрохимические исследования проводили при температурах 23, 40 и 70 °С. Термостатирование производилось с помощью термостата LOIP LT100. Погрешность определения температуры ±1 °С.

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

Для исследования сорбционной способности металлов и сплавов использовали метод электрохимической экстракции [5, 6].

Предварительное наводороживание поверхности рабочих электродов осуществляли путем поляризации электрода катодным током ($i=10-30$ мА/см²) в течение 15 минут в 0,1 N

растворе КОН. Затем проводилась экстракция растворенного водорода.

Количество экстрагируемого водорода находили интегрированием i, t -кривой за вычетом количества электричества, полученного умножением остаточного тока на время экстракции (t_3):

$$Q_H^* = \int i dt - i_{\text{ф}} t_3, \quad (1)$$

где Q_H^* – количество электричества, затраченное на окисление экстрагированного водорода, $i_{\text{ф}}$ – остаточный ток.

Окончательное количество электричества (Q_H), соответствующее водороду, поглощенному единицей поверхности покрытия при химическом осаждении, получали по уравнению:

$$Q_H = Q_H^* / S, \quad (2)$$

где S – площадь рабочей поверхности электрода в ходе экстракции.

Все представленные результаты являются усредненными значениями 3-5 экспериментов. Доверительный интервал не превышает 2-5% от среднего значения.

При электрохимических исследованиях электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным электрод – платиновый. Все потенциалы в работе пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

2. Результаты и их обсуждение

Для подтверждения структуры и состава исследуемых сплавов были проведены рентгеноструктурный анализ (РСА) и электронно-микроскопические исследования.

На основании микрофотографий (рис. 1), полученных с помощью электронного микроскопа, видно, что поверхность сплавов неоднородна и имеет поры. Поверхность бинарного сплава $Ti_{07}V_{03}$ в меньшей степени имела поры. Увеличение содержания легирующего компонента (V) в сплавах приводит к заметному росту открытых пор, наличие которых может быть обусловлено высокой температурой плавления ванадия ($T_{\text{пл}}=2160$ К) по сравнению с титаном ($T_{\text{пл}}=1933$ К) и как следствие, недостаточным разогревом при получении материалов в реакторе. Указанное обстоятельство свидетельствует о том, что данные неоднородности поверхности вызваны не при механической полировке, а в результате получения сплавов методом СВС.

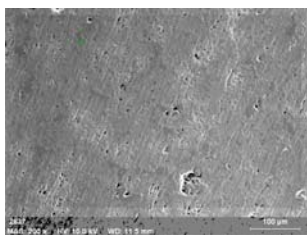


Рис. 1 – Микрофотография поверхности сплава на основе титана состава $Ti_{06}V_{04}$. Увеличение $\times 200$

После сканирования поверхности и изучения карты распределения компонентов

сплавов выяснилось, что неоднородность поверхности не сводится только к её пористости, но выражается и в различном соотношении компонентов в отдельных областях поверхности сплава. Так, среди участков с равномерным содержанием компонентов имеются области, обогащенные только титаном или только легирующей добавкой. Результаты, полученные при сканировании поверхности, свидетельствуют о неравномерном распределении элементов в исследуемых сплавах.

Необходимо отметить, что скопление легирующей добавки наблюдается именно в области открытых пор, тогда как ровные области – это всегда области с высоким содержанием титана. Такой факт также подтверждает мнение, высказанное ранее относительно формирования пор.

Был проведен количественный анализ. Регистрация спектра осуществлялась в точечном режиме с применением эталонов для Ti и V, полученные суммарные спектры подтвердили соотношение компонентов в сплаве. Результаты энергодисперсионного анализа соответствуют количеству исходного титана и ванадия, загруженных в шихту при спекании.

С целью установления структуры исследуемых сплавов был проведен качественный рентгеноструктурный анализ, результаты которого показали, что в процессе дегидрирования формируются сплавы с ОЦК кристаллической структурой ($a=3.205$ Å), наряду с которой образуется не более 10% α -фазы ($a=2.96$ Å; $c=4.76$ Å).

Для установления механизма реакции выделения водорода (РВВ) на сплаве и сравнения каталитических свойств исходных компонентов были сняты катодные потенциодинамические кривые в растворе КОН (рис. 2).

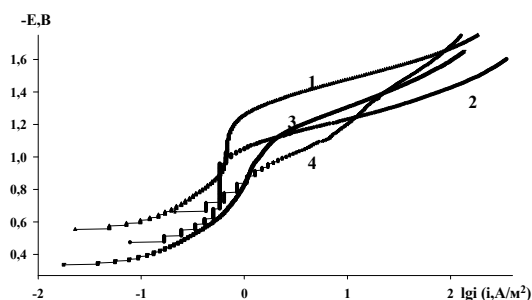


Рис. 2 – Катодные поляризационные кривые, полученные в 0,1 N растворе для исследуемых материалов при 23 °C: 1 – Ti, 2 – V, 3 – $Ti_{07}V_{03}$, 4 – $Ti_{06}V_{04}$

На всех экспериментальных катодных поляризационных кривых регистрировались два линейных участка (b_{k1} и b_{k2}). Значения b_{k1} составили порядка 0,5-0,7 В. Такие высокие значения коэффициента могут быть обусловлены следующими факторами. Во-первых, восстановлением оксидных пленок, имеющих на рабочих поверхностях электродов, и присутствием растворенного кислорода, который может адсорбироваться на поверхности и участвовать в

образовании поверхностных оксидов. Во-вторых, участием адсорбированных TiOH -частиц в одном из маршрутов РВВ, что согласуется с результатами, описанными в [7]. Эти частицы «блокируют» часть поверхности электрода, а разряд ионов водорода протекает только на «открытых» участках поверхности электрода.

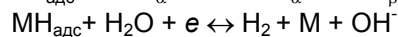
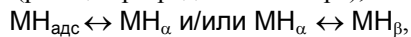
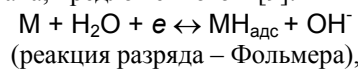
Вторые линейные участки b_{k2} на сплавах составляют $\sim 0,23-0,33$ В, что вдвое больше, чем на гладких металлических электродах ($0,12-0,16$ В). Высокие величины b_{k2} для сплавов обусловлены их пористой структурой. Рабочая поверхность в силу этого многократно превышает видимую. Исходя из того, что на разных участках поверхности факторы шероховатости различаются, что следует из электронно-микроскопических исследований (рис.1), определить реальную поверхность было затруднительно. Полученные значения b_{k2} для металлов и сплавов находятся в согласии с механизмом замедленного разряда [8].

В целом, из обработки катодных поляризационных кривых и полученных кинетических параметров можно выделить следующие закономерности. Во-первых, с ростом концентрации раствора КОН увеличивается перенапряжение выделения водорода, с повышением температуры оно снижается. Во-вторых, с ростом концентрации и температуры для исходных компонентов сплавов коэффициент b_{k2} практически не изменяется. Последний факт свидетельствует о том, что механизм РВВ остается постоянным, изменяется только скорость протекающих реакций.

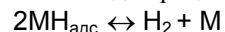
Известно [3], что титан поглощает значительное количество электролитически выделяющегося водорода с образованием поверхностных гидридных слоев нестехиометрического состава TiH_{2-x} . Образующийся гидрид титана будет влиять на скорость катодного процесса. Для подтверждения факта формирования гидроксида был проведен дифференциальный термический анализ. Для сравнения были выбраны сплавы $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ и $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{H}_{1,9}$, первый из которых был насыщен водородом в ходе катодной поляризации. Наводороживание сплава $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ проводили при комнатной температуре в $0,1$ N растворе КОН при плотности тока 30 mA/cm^2 , данная величина соответствует области тафелевского участка b_{k2} .

И в том и в другом случае наблюдаются эндотермические пики выхода водорода. Первый пик наблюдается при температуре ~ 445 °С, второй – при 515 °С. Безусловно, пики, характерные для $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ после катодной поляризации, выражены не значительно. Это обусловлено тем, что при катодной поляризации образуется очень тонкий слой гидроксида сплава, который насыщен водородом неравномерно, по всей толщине, в то время как в сплаве $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}\text{H}_{1,9}$ водород равномерно распределен по всему объему. Таким образом, анализ термограмм подтверждает наличие гидридов на поверхности сплава.

Согласно результатам, полученным методом поляризационных кривых и термогравиметрическим анализом, можно предположить следующие стадии механизма реакции выделения водорода с учетом образования гидроксида на поверхности сплавов на основе титана, предложенного в [9]:



(реакция электрохимической десорбции – Гейровского),



(реакция рекомбинации – Тафеля).

На основании проведенных исследований, можно предположить, что на сплавах РВВ протекает по маршруту электрохимическая десорбция – разряд с лимитирующей стадией разряда.

Сорбционные свойства материалов по отношению к водороду оценивали методом электрохимической экстракции, который состоит в предварительном насыщении образца водородом и последующей анодной ионизацией растворенного водорода [5, 6].

Первоначально для насыщения материалов водородом катодная поляризация проводилась в течение 15 минут в $0,1$ N растворе КОН при $i_k = 100-300 \text{ A/m}^2$, а затем в этом же растворе осуществлялся процесс электрохимической экстракции. Для анодной поляризации материалов была установлена область потенциалов – «двойнослойная область», в которой имеет место ионизация водорода и не происходит растворения электродов. Ионизацию растворенного водорода проводили при потенциале, который выбирали из «двойнослойной области».

После интегрирования, полученных кривых экстракции (рис. 3) были рассчитаны значения концентрации абсорбированного водорода (C_H) согласно уравнениям 1-2.

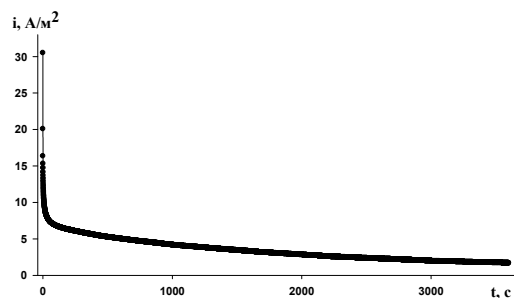


Рис. 3 – Кривая электрохимической экстракции, полученная на бинарном сплаве $\text{Ti}_{0,7}\text{V}_{0,3}$ в растворе $0,1$ N КОН при 23 °С

На рисунке 4 приведены зависимости изменения C_H от температуры для исследуемых материалов. Видно, что с увеличением содержания ванадия в сплаве состава $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}$ значения C_H возрастают.

Большая растворимость водорода в ванадии и сплавах, по сравнению с титаном, может быть обусловлена строением кристаллических решеток материалов. Так основа сплава – титан – это материал с ГПУ решеткой, тогда как ванадий и сплавы – с ОЦК решеткой. Необходимо отметить,

что в ГЦК и в ГПУ кристаллах на один атом матрицы приходится одно окта- и два тетраэдрических междоузлия, а в ОЦК металлах на один атом шесть тетра- и три октаэдрических междоузлий. Для типов междоузлий – тетраэдрические оказываются более предпочтительными. С учетом сказанного выше понятна большая растворимость водорода в ОЦК структуре сплавов по сравнению с титаном, имеющим ГПУ решетку.

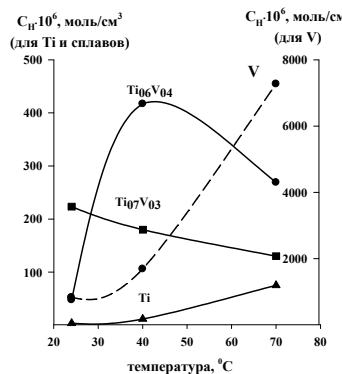


Рис. 4 – Изменение концентрации абсорбированного водорода от температуры

По результатам сорбционной способности материалов можно сделать предположение, что дальнейший рост легирующего компонента (ванадия) в сплаве на основе титана приведет к последующему росту сорбционной способности сплава.

Закключение

По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы. Во-первых, сплавы, изготовленные методом СВС, не однородны по структуре, но их состав соответствует количеству исходных компонентов, загруженных в шихту при спекании. Неоднородная структура сплавов в последующем оказывает влияние на катодные параметры РВВ и сорбционную способность. Во-вторых, влияние ванадия на электрохимическое поведение сплавов выражено более существенно по сравнению с титаном, который является основой

сплавов. Для дальнейшего улучшения свойств материалов состава Ti_xV_{1-x} можно рекомендовать увеличить долю ванадия в сплаве или, что по нашему мнению более целесообразно, введение третьего компонента.

Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект № 11-08-96028_урал_a).

Литература

1. Тарасов Б.П. Методы хранения водорода и возможности использования металлгидридов / Б.П. Тарасов, В.В. Бурнашева, М.В. Лотоцкий, В.А. Яртись // Альтернативная энергетика и экология. – 2005. – № 12. – С. 14–37.
2. Гаврилова Н.В. Перспективы использования водорода в энергетике / Н.В. Гаврилова, Ю.Н. Шалимов, Е.Л. Харченко // Альтернативная энергетика. – 2008. – №1. – С. 60-65.
3. Кузнецов, В.В. Наводороживание металлов в электролитах / В.В. Кузнецов, Г.Д. Халдеев, В.И. Кичигин. – М.: Машиностроение, 1993. – 202 с.
4. Пинюгжанин В.М. Формирование микроструктуры сплавов для обратимого хранения водорода / В. М. Пинюгжанин, С. И. Дудин // Вестник ПГНИУ серия Физика. – 2011. – №18. – С. 41-50.
5. Крапивный Н.Г. Определение кинетических параметров стадии проникновения водорода в металлы нестационарным электрохимическим методом / Н.Г. Крапивный // Электрохимия. – 1981. – Т.17. – №5. – С. 672-677.
6. Крапивный Н.Г. Применение электрохимической экстракции для изучения наводороживания металлов / Н.Г. Крапивный // Электрохимия. – 1982. – Т.18. – №9. – С. 1174-1178.
7. Kelly E.J. Kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on titanium in acidic media/ E.J. Kelly, H.R. Bronstein // J. Electrochem. Soc. – 1971. –Vol.118. – №2. – P. 202-206.
8. Гуревич И.Г. Жидкостные пористые электроды / И.Г. Гуревич, Ю.М. Вольфович, В.С. Багоцкий Минск: Наука и техника, 1974. – 245с.
9. Friendrichs O. Influence of particle size on electrochemical and gas-phase hydrogen storage in nanocrystalline Mg / O. Friendrichs, L. Kolodziejczyk, J.C. S'anchez-L'opez, A. Fern'andez // Journal of alloys and compounds. – 2008. – Vol.463. – P. 539-545.

© П. В. Головин – магистрант Пермского госуд. национ. исслед. ун-та, golovinpavel@yandex.ru; Н. А. Медведева – канд. хим. наук, ст. препод. каф. физической химии Пермского госуд. национ. исслед. ун-та, nata-kladova@yandex.ru; Н. Е. Скрыбина – д-р физ.-мат. наук, проф. той же кафедры, natskryabina@mail.ru.