

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ В Ti-Cr-V СПЛАВАХ НА ИХ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА\*

Н.А. Медведева, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*  
Н.Е. Скрябина, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*  
А.А. Миронова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*  
Е.Ф. Кузнецова, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*  
О.Ю. Каменщиков, *Пермский государственный национальный исследовательский университет*

Исследована закономерность влияния содержания ванадия на сорбционную емкость сплава по отношению к водороду и показана эффективность использования специальных добавок для улучшения свойств сплава при уменьшении содержания ванадия. Установлено, что сплавы  $(\text{TiCr}_{1,8})_{40}\text{V}_{60}$  и  $(\text{TiCr}_{1,8})_{40}\text{V}_{60}+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  обладают практически одинаковыми сорбционными характеристиками. Добавка  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  улучшает кинетические свойства сплавов Ti-Cr-V, если концентрация ванадия составляет менее 50 ат. %.

**Ключевые слова:** сплав, водород, кинетика сорбции, электрохимический метод.

### Введение

Эффективность развития энергетических ресурсов, в некотором смысле, является синонимом успешного экономического роста государства. Именно поэтому наиболее развитые страны оказывают значительную финансовую поддержку новым технологиям, связанным с созданием и внедрением нетрадиционных источников энергии, которые чаще всего отвечают и требованиям экологической безопасности. Например, Германия решила к 2030 году запретить двигатели внутреннего сгорания [1]. Это не первая подобная инициатива в Европе – запрет двигателей обсуждают Норвегия и Нидерланды. Поскольку двигатель внутреннего сгорания используется не только в автомобилях, применение экологических видов топлива планируется ввести и при

транспортировке грузов железнодорожным транспортом, так как на участках, не снабжаемых электричеством, используются составы, движимые дизельными локомотивами. Существует проект, который предусматривает в ближайшем будущем заменить дизельные локомотивы на локомотивы на водородных топливных элементах. В рамках этого проекта французская компания «Alstom» на проходившей в сентябре этого года в Берлине выставке InnoTrans, представила альтернативу поездам на дизельной тяге – электрический поезд Coradia iLint. Источником энергии поезда Coradia iLint являются топливные элементы, которые сжигают водород из топливных баков, смешивая его с кислородом из атмосферы. Единственными побочными продуктами топливных элементов являются водяной

\* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 14-08-96000).

пар и вода. Идея использования водорода на общественном транспорте уже осуществлена и в Китае: по информации китайского государственного онлайн-издания «People's Daily Online», еще в 2010 году в стране появился первый поезд, приводимый в движение энергией, вырабатываемой топливными элементами, использующими водород в качестве топлива.

Для успешной реализации технологий, основанных на использовании водорода как источника энергии, необходимы исследования, как минимум, в двух направлениях: получение высокочистого водорода и его аккумулярование, например, в металлгидридах. Существуют определенные требования по содержанию водорода и термодинамическим параметрам его экстракции из сплавов. В контексте данной работы предложен подход, основанный на изучении электрохимических параметров сорбции/десорбции водорода сплавом, пригодным для хранения водорода.

Целью настоящей работы являлось установление соотношения между водородсорбционной способностью, каталитической активностью и содержанием ванадия в многокомпонентных  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  сплавах до и после модифицирования  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  [2].

### Экспериментальная часть

Для проведения исследований были изготовлены образцы сплавов двух композиций:  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  и  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  в широком концентрационном интервале по содержанию ванадия (от 0 до 100 ат.%) методом дуговой плавки в лаборатории CRETA (Grenoble, CNRS, France) из исходных компонентов чистотой не хуже 99,99 ат.%.

Электрохимические измерения проводили в стандартной электрохимической ячейке с использованием потенциостата Р-301 в 1 М растворе КОН в условиях естественной аэрации при температуре  $25\pm 1$  °С. Процесс электролитического насыщения реализовывали путем поляризации электрода (образец сплава) катодным

током ( $i=2$  мА/см<sup>2</sup>) в течение 1 часа. Экстракцию растворенного водорода проводили при потенциале  $-0,20$  В (н.в.э). Для исследования сорбционной способности сплавов по отношению к электролитическому водороду использовали метод электрохимической экстракции [3–5].

Электронно-микроскопические исследования и распределение компонентов в сплавах проводили на сканирующем электронном микроскопе «Hitachi S-3400N» с приставкой (Bruker) для энергодисперсионного (микрорентгеноспектрального) анализа.

Определение фазового состава и параметров элементарной ячейки сплавов осуществляли рентгенографически на дифрактометре SIEMENS в  $\lambda_{\alpha}$ -Cu излучении.

### Результаты и обсуждение

Известно [6–9], что существует зависимость перенапряжения выделения водорода от материала катода и чем больше склонность металла к взаимодействию с атомами водорода (высокая энергия адсорбции, образование твердых растворов, способность металла катализировать рекомбинацию водородных атомов), тем легче протекает рекомбинация водородных атомов и тем ниже перенапряжение водорода. В зависимости от состава материала катода и условий поляризации механизм перенапряжения водорода может контролироваться также замедленным разрядом [6–7]. Для некоторых металлов, например титана, характерна замедленность обеих стадий. Следует заметить, что при большой затрудненности реакции рекомбинации водорода и электрохимической десорбции увеличиваются возможность растворения адсорбированных атомов водорода в материале и его последующая диффузия вглубь образца. В связи с высокой информативностью реакции выделения водорода (РВВ) для электрохимических исследований мы исследовали влияние содержания ванадия на РВВ в композициях составов  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  и  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ . Результаты исследования представлены на рис. 1.

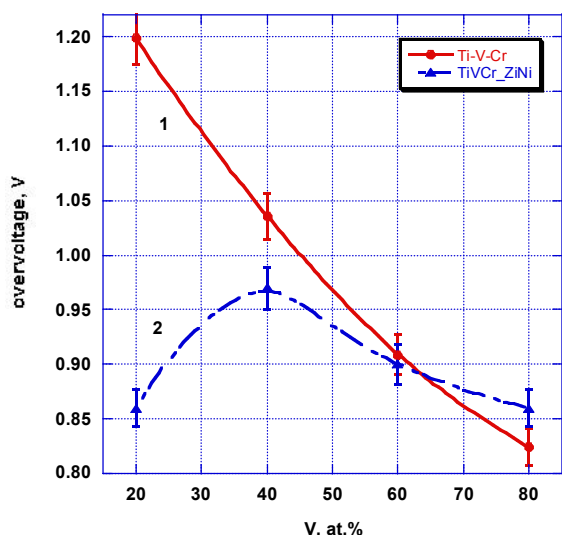


Рис. 1. Зависимость перенапряжения реакции выделения водорода в 1 М растворе КОН от содержания ванадия для сплавов: 1 –  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$ , 2 –  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$

Из результатов, представленных на рис. 1 видно, что в сплавах без добавки  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  происходит монотонное снижение перенапряжения с увеличением содержания ванадия. Следовательно, чем больше ванадия в композиции, тем легче протекает процесс проникновения водорода в сплав. Добавка  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  приводит как к качественному, так и количественному изменению этой зависимости. Из рисунка видно, что эффективность добавки сказывается только при концентрации ванадия не более 60 ат.%, при 60 ат.% величина перенапряжения уже не зависит от наличия добавки, а при концентрации 80 ат.% ванадия уже наблюдается негативное влияние  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  на величину перенапряжения. Отсюда следует важный вывод, что добавка должна быть эффективна только в интервале концентрации ванадия до 60 ат.%.

Еще одно отличие между сплавами исходной композиции и с добавкой  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  было обнаружено при исследовании кинетики выхода водорода. Из сплавов  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  десорбция водорода происходит равномерно в определенном интервале значений катодного тока, назовем эту закономерность «один этап». Для сплава  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  выход водорода осуществляется в «два этапа»: каж-

дому из них соответствует определенное значение интервала катодных токов. Переход из одного интервала значений в другой сопровождается изменением величины коэффициентов  $b_k$  (коэффициент, определяемый как наклон линейного участка на катодных поляризационных кривых). Отметим, что рассчитанная концентрация экстрагируемого водорода на первом участке существенно ниже значений, рассчитанных для второго этапа (рис. 2).

Двухстадийность процесса  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  композиции может быть обусловлена тем, что добавка вначале способствует ускорению абсорбции водорода, а затем происходит его проникновение вглубь материала. Такое предположение согласуется с установленным для  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  сплавов механизмом реакции выделения водорода в щелочной среде [10]. Из этих результатов вновь следует сделать вывод, что без добавки лучшие результаты показывает сплав с 60 ат.% ванадия, а при наличии добавки в сплаве наиболее эффективным оказывается сплав с содержанием ванадия не более 60 ат.%.

Иными словами, из проведенных нами исследований следует, что в модифицированном сплаве максимум содержания обратимого водорода смещается в область меньшей концентрации ванадия (40 ат.%). Данное обстоятельство, по-видимому, есть не что иное, как проявление синергического эффекта влияния двух тенденций: облегчения проникновения водорода за счет  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  и влияния содержания ванадия в сплаве. В целом, тенденция к изменению концентрации обратимого водорода и каталитической активности, характеризуемой перенапряжением, от содержания водорода в  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  и  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x + \text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  композициях коррелирует между собой.

Для объяснения каталитической активности и сорбционной способности сплавов были изучены фазовый состав сплавов и распределение компонентов в приповерхностном слое во всех исследуемых материалах.

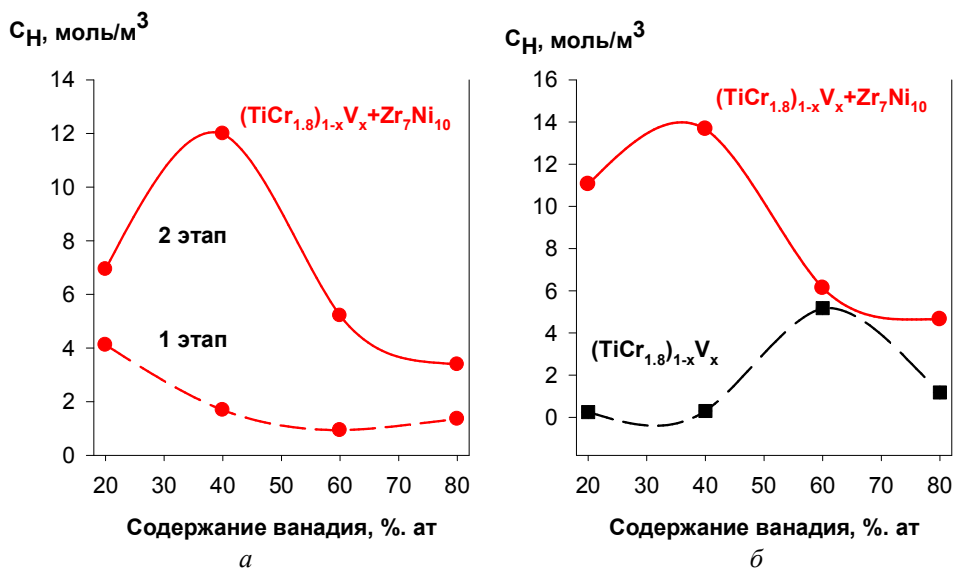


Рис. 2. Влияние содержания ванадия на обратимую концентрацию водорода [5]:  
 а – сплав  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x + Zr_7Ni_{10}$ , 1-й и 2-й этапы диффузионной стадии выхода водорода, б – сплавы  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$  и  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x + Zr_7Ni_{10}$

Рентгеновский фазовый анализ показал, что исследованные  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$  композиции представляют собой однофазную объемно-центрированную кубическую (оцк) структуру. Параметр структуры изменяется в зависимости от содержания ванадия в сплаве. При наличии ванадия ~20 ат.% значения параметра элементарной ячейки ( $a$ ) варьируются в интервале от 3,0085 Å до 3,0324 Å, что может быть связано с колебаниями фазового состава в пределах устойчивой оцк структуры сплава  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$ . При увеличении содержания ванадия ширина линий на рентгенограммах уменьшается, что свидетельствует о гомогенизации структуры материала. При содержании ванадия 60 ат.%,  $a = 3,0208$  Å, при 80 ат.%,  $a = 3,0258$  Å. В процессе изучения микроструктуры и распределения компонентов в сплавах  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$  в приповерхностном слое установлено, что границы зерен наблюдаются только для сплава с минимальным содержанием ванадия  $(TiCr_{1.8})_{80}V_{20}$ . По данным BSE, в этом сплаве по границам зерен наблюдается некоторое увеличение концентрации титана (в пределах 3 ат.%), которое, однако, не приводит к появлению выделений второй фазы по границам зерен. Дальнейшее увеличение содержания ванадия (вплоть до 80 ат.%) характе-

ризуется равномерным распределением компонентов сплава по всей видимой поверхности образца сплава.

Для  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x + Zr_7Ni_{10}$  установлена следующая закономерность: на рентгенограммах сплавов, независимо от содержания ванадия, отсутствуют дифракционные спектры и реперные линии, соответствующие фазе  $Zr_7Ni_{10}$ , тем не менее для сплава  $(TiCr_{1.8})_{80}V_{20} + Zr_7Ni_{10}$  присутствуют реперные линии, соответствующие  $AB_2$  фазе Лавеса ( $TiCr_2$ ), что можно считать тенденцией стабилизации фазы Лавеса в сплавах с малым содержанием ванадия в присутствии добавки  $Zr_7Ni_{10}$ . Представляется, что в процессе сплавления произошло перераспределение компонентов между  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x$  и  $Zr_7Ni_{10}$  фазами. В пользу этого предположения свидетельствует уменьшение параметров элементарной ячейки ( $a$ ) сплавов  $(TiCr_{1.8})_{1-x}V_x + Zr_7Ni_{10}$  для всего набора композиций по сравнению со сплавами без добавок  $Zr_7Ni_{10}$ .

Наиболее существенное уменьшение параметра  $a$  (с 0,3009 до 0,2992 нм) установлено для композиции  $(TiCr_{1.8})_{80}V_{20} + Zr_7Ni_{10}$ . Сравнение эффективных атомных радиусов компонентов сплавов ( $R_{ат}$ ) показывает, что наименьшее значение  $R_{ат}$  соответствует элементам Ni

(124,6 пм) и Cr (128,0 пм). Следовательно, возможно замещение или внедрение Ni в базовый состав  $(\text{TiCr}_{1,8})_{80}\text{V}_{20}$ . Для подтверждения данного предположения, а также для установления характера распределения основных компонентов и  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  в сплаве были проведены электронно-микроскопические исследования. Карты распределения компонентов сплавов системы  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x$  в приповерхностном слое шлифа до и после введения добавки  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  представлены и проанализированы в [10].

Из данных BSE для  $(\text{TiCr}_{1,8})_{1-x}\text{V}_x+\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  композиции следует, что с увеличением концентрации ванадия в сплаве в последовательности 20–40–60–80 ат.% содержание Zr/Ni (измеренные в ат.%) внутри зерна изменяется:

$0,41\pm 0,08/3,81\pm 1,25 \rightarrow$   
 $2,56\pm 0,06/0,63\pm 0,08 \rightarrow$   
 $0,50\pm 0,05/2,03\pm 0,19 \rightarrow$   
 $0,61\pm 0,10/1,76\pm 0,09.$

В области, соответствующей межкристаллитной прослойке:

$7,89\pm 0,64/10,63\pm 0,49 \rightarrow$   
 $13,00\pm 0,70/13,34\pm 1,02 \rightarrow$   
 $20,04\pm 0,39/14,69\pm 0,19 \rightarrow$   
 $28,74\pm 2,01/18,97\pm 1,06.$

То есть с увеличением содержания ванадия количество циркония и никеля, мигрировавших в тело зерна, уменьшается, тогда как границы зерен становятся более насыщенными этими элементами. При увеличении содержания ванадия ширина межкристаллитной прослойки становится уже. Именно этим, вероятно, и объясняется «интенсивность» насыщения цирконием и никелем границ зерен: сокращается объем фазы по границам, что приводит к «относительному» возрастанию концентрации указанных элементов.

Таким образом, в работе показано, что оптимальными параметрами сорбции водорода обладают сплавы  $(\text{TiCr}_{1,8})_{40}\text{V}_{60}$  (с 60 ат.%). Введение добавки  $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$  позволяет использовать сплав с меньшим содержанием ванадия (40 ат.%) при сохранении сорбционных характеристик и улучшении кинетики сорбции водорода.

Авторы работы благодарны лаборатории CRETA (Grenoble, CNRS, France) за изготовление сплавов.

#### Библиографический список

1. *Ходаковский К.* Германия хочет отказаться от двигателей внутреннего сгорания к 2030 году [Электронный ресурс] // Daily Digital Digest. Дата обновления: 11.10.2016. URL: <http://www.3dnews.ru/940688.html> (дата обращения: 18.10.2016).
2. Патент WO 2007096527 France. *Materiaux intermetalliques pulverulents pour le stockage reversible de l'hydrogene* / J. Charbonnier, P. de Rango, D. Fruchart, S. Miraglia and S. Rivoirard. Опубл. 30.08.2007.
3. *Крапивный Н.Г.* Применение электрохимической экстракции для изучения наводороживания металлов // *Электрохимия*. – 1982. – Т. 18, № 9. – С. 1174–1178.
4. *Крапивный Н.Г.* Определение кинетических параметров стадии проникновения водорода в металлы нестационарным электрохимическим методом // *Электрохимия*. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 672–677.
5. *Головин П.В., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е.* Сорбционная способность сплавов состава  $\text{Ti}_x\text{V}_{1-x}$  по отношению к водороду // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2013. – Т. 15, № 2. – С. 99–105.
6. *Кузнецов В.В., Халдеев Г.Д., Кичигин В.И.* Наводороживание металлов в электролитах. – М.: Машиностроение, 1993. – 202 с.
7. *Conway B.E., Tilak B.V.* Interfacial processes involving electrocatalytic evolution and oxidation of  $\text{H}_2$ , and the role of chemisorbed H // *Electrochim. Acta*. – 2002. – Vol. 47. – № 22–23. – P. 3571–3594.
8. *Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б.* Эффекты газовой нуклеации в кинетике реакции выделения водорода на переходных металлах // *Электрохимическая энергетика*. – 2008. – Т. 8, № 4. – С. 227–236.
9. *Введенский А.В., Гуторов И.А., Морозова Н.Б.* Кинетика катодного выделения водорода на переходных металлах. I. Теоретический анализ // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2010. – Т. 12, № 3. – С. 288–300.

10. Skryabina N.E., Fruchart D., Medvedeva N.A., P. de Rango, Mironova A.A. Correlation between the Hydrogen Absorption Properties and the Vanadium Concentration of Ti-V-Cr Based Alloys // Solid State Phenomena. – 2017. – Vol. 257. – P. 165–172.

**INFLUENCE OF VANADIUM CONTENT IN TI-CR-V ALLOYS  
ON THEIR HYDROGEN SORPTION PROPERTIES**

N.A. Medvedeva, N.E. Skryabina, A.A. Mironova, E.F. Kuznetsova, O.J. Kamenschiko

*Perm State National Research University*

In this research the regularity of influence of vanadium content on the sorption capacity of the alloy in relation to hydrogen has been investigated and the efficiency of the use of special additives to improve properties of the alloy with a decrease of vanadium content during reduction has been shown. It has been established that alloys  $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}$  and  $(TiCr_{1.8})_{40}V_{60}+Zr_7Ni_{10}$  possess nearly identical sorption characteristics.  $Zr_7Ni_{10}$  additive improves kinetic properties of Ti-Cr-V alloys if the concentration of vanadium is less than 50 at. %.

*Keywords:* alloy, hydrogen, sorption kinetics, electrochemical method.

**Сведения об авторах**

*Медведева Наталья Александровна*, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ), 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15; e-mail: nata-kladova@yandex.ru

*Скрябина Наталья Евгеньевна*, доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики твердого тела, ПГНИУ; e-mail: natskryabina@mail.ru

*Миронова Анастасия Андреевна*, аспирант кафедры физической химии, ПГНИУ; e-mail: milissochka@mail.ru

*Кузнецова Елена Федоровна*, магистр кафедры физической химии, ПГНИУ; e-mail: kefa1993@yandex.ru

*Каменищikov Олег Юрьевич*, инженер кафедры физической химии, ПГНИУ; e-mail: vlshim@psu.ru

*Материал поступил в редакцию 21.10.2016 г.*