

В. В. Соловей, д-р техн. наук
А. Н. Авраменко, канд. техн. наук
А. М. Левтеров, канд. техн. наук
К. Р. Умеренкова, канд. техн. наук

Институт проблем машиностроения
 им. А.Н. Подгорного НАН Украины,
 г. Харьков, Украина
 e-mail: solovey@ipmach.kharkov.ua

Ключові слова: водень, металогідрид, активация, мас-спектрометрія, газовий розряд.

УДК 662.769.21; 544-971; 54-19

МЕТАЛЛОГИДРИДНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА

Розглянуто ефект активації водню металогідридами. Встановлено, що активований водень існує в різних формах: у вигляді збуджених молекул водню, збуджених атомів водню і позитивних іонів. Для вивчення активації водню використано різні методи мас-спектрометрії. Обговорюються причини формування активованого водню при взаємодії з гідридотвірними матеріалами. Цей ефект може бути використаний в реакціях гетерогенного каталізу, зокрема, під час займання водень-кисневих сумішей, в пристроях, що використовують водень як робоче тіло, як екологічно чистий енергоносіє в двигунах або в енергетичних і електрофізичних установках.

Введение

Одной из особенностей обратимого взаимодействия гидридообразующих металлов и сплавов с газообразным водородом является эффект его сорбционного активирования. Указанный эффект подтверждается прямыми и косвенными результатами многочисленных экспериментов и состоит в том, что процессы образования и разложения металлогидридов сопровождаются значительными отклонениями состояния приповерхностной области газовой фазы от термодинамического равновесия. При этом с поверхности металлогидрида в газовую фазу наблюдается эмиссия водородных атомов, атомных и молекулярных ионов, а также возбужденных молекул.

Эта особенность позволяет расширить области практического применения водорода в процессах гетерогенного катализа, при воспламенении водород-кислородных смесей, в устройствах, использующих водород в качестве рабочего тела при подаче энергии от внешнего источника, а также в электрофизических устройствах. Так, показано экспериментально и теоретически, что использование атомов и возбужденных молекул водорода в качестве активационной добавки к традиционным топливам приводит не только к экономии последнего, но и к уменьшению содержания токсичных продуктов в отработанных газах. Небольшая (0,5 %-я) примесь атомарного водорода в зону горения является столь же эффективной, как и добавка 10 – 12 % обычного молекулярного водорода. Использование энергии возбуждения неравновесных состояний водорода представляется одним из весьма перспективных путей решения проблемы повышения эффективности энергетического оборудования и совершенствования его экологических характеристик.

Металлогидридная активация водорода

Образование термодинамически неравновесных состояний частиц газа, взаимодействующих с поверхностью твердого тела, является следствием гетерогенных физико-химических процессов в системе газ – твердое тело и имеет место как в случае потока частиц на поверхность из газовой фазы, так и в случае десорбции абсорбированных твердым телом частиц, диффундирующих из объема к поверхности. Если в качестве твердого тела выступают гидридообразующие материалы (металлы и сплавы), а в качестве газа – водород, то речь идет о металлогидридной активации. Способность к образованию неравновесных концентраций возбужденных молекул, атомов или ионов водорода вблизи поверхности, т. е. к активации водорода, является одной из специфических особенностей гидридообразующих материалов.

Металлогидридная активация водорода обусловлена протеканием физико-химических процессов как на границе раздела газовой фазы и поверхности металла, так и при взаимодействии водорода с кристаллической решеткой. Такая активация может происходить в результате диссоциативной хемосорбции молекулы H_2 на кластерах переходных металлов или последовательном замещении вакантных поверхностных адсорбционных центров атомами водорода, приходящими из объема металла [1]. В этих случаях образуется слой реакционно способных атомов водорода на поверхности металло-

© В. В. Соловей, А. Н. Авраменко, А. М. Левтеров, К. Р. Умеренкова, 2018

гидрида, которые могут принять участие в каталитических реакциях, находясь как непосредственно на этой поверхности, так и после перехода на поверхности промежуточных инертных к водороду носителей Al_2O_3 , SiO_2 , H_xWO_3 , H_xMoO_3 , NH_4Cl и т.д. посредством эффекта спилловера [2].

Другой аспект металлгидридной активации водорода – эмиссия возбужденных частиц водорода с поверхности металлгидрида в газовую фазу. При этом поток эмитированных с поверхности частиц включает в себя неравновесные концентрации колебательно и вращательно-возбужденных молекул H_2^* , молекулы с избытком кинетической энергии поступательного движения, неравновесные концентрации орто- и пара-модификаций водорода. В этом случае наиболее вероятной причиной формирования возбужденных молекул является рекомбинация протиффундировавших из объема к поверхности твердого тела атомов водорода, сопровождающаяся выделением энергии [3].

Целью настоящей работы является изучение энергетических характеристик водорода, связанных с гетерогенной активацией водорода и его изотопов металлгидридными системами.

Масс-спектрометрические исследования системы водород – гидридообразующие интерметаллические соединения

На первом этапе исследования измерялись масс-спектры водорода (дейтерия), активированного в результате гетерогенного взаимодействия с порошком $LaNi_5$. Порошок $LaNi_5$ (гранулы с размерами 2 – 10 мкм) помещали в проточную кварцевую ампулу с нагревателем и термопарой. С одной стороны ампула была соединена с дозирующей системой напуска водорода из внешнего баллона с возможностью автономной откачки диффузионным насосом, оснащенный ловушкой с жидким азотом. С другой стороны она была подключена к ионизационной камере масс-спектрометра, в которой поступающий газ ионизовался электронным пучком и направлялся в камеру магнитного масс-анализатора. Перед измерениями образец $LaNi_5$ прогревали при температуре 700 К в динамическом вакууме 10^{-2} Па. После этого регистрировали масс-спектры водорода при различных температурах $LaNi_5$ [4].

При сравнении масс-спектров газообразного водорода, подаваемого в анализатор (до давления P) непосредственно из баллона (эталонный газ) с помощью дополнительной газовой магистрали и через образец $LaNi_5$ (через проточную ампулу), было установлено, что после контакта водорода с $LaNi_5$ имеет место увеличение интенсивностей ионных пиков H^+ и H_3^+ (табл. 1). Так, для температуры металлгидрида 708 К отношение интенсивностей измеренных пиков составляет 1,67 и 2,92 для H^+ и H_3^+ соответственно (давление подаваемого водорода в обоих случаях одинаково).

Таблица 1. Масс-спектры в атмосфере H_2 ($P = 6,3 \cdot 10^{-4}$ Па).

Температура $LaNi_5$, К	Интенсивность пиков, отн. ед.		
	1 (H^+)	2 (H_2^+)	3 (H_3^+)
300	16,7	186	0,19
378	18,5	186	0,26
453	20,4	187	0,25
561	23,0	188	0,35
708	27,5	189	0,35
Эталонный H_2	16,5	185	0,12

Если вместо водорода в систему подавать дейтерий (с небольшой примесью водорода, $D_2 + 5\%$ объемных H_2), то при температуре $LaNi_5$ 730 К наблюдается увеличение концентрации ионов H^+ , D^+ и HD^+ в 1,4, 2,0 и 3,9 раза соответственно (табл. 2). Возможной причиной этого эффекта может быть увеличение внутренней энергии молекул и атомов водорода (дейтерия) после их контакта с $LaNi_5$.

Следующий эксперимент проводили при температуре 393–403 К и давлении дейтерия $7 \cdot 10^{-4}$ – $2 \cdot 10^{-3}$ Па. В этих условиях не происходит образование гидридной фазы $LaNi_5$. Ампулу с $LaNi_5$ – активатором соединяли с ионизационной камерой масс-спектрометра при помощи тефлоновой трубки, для того чтобы уменьшить вероятность потери возбуждения активными частицами при столкновении с внутренней поверхностью металлической трубки.

В рассматриваемом случае наблюдается резкий рост интенсивности пиков ионов с массами $m/e = 2$ (в 15 раз) и $m/e = 3$ (в 20 раз), небольшое увеличение интенсивности пиков ионов с $m/e = 1$ и некоторое снижение интенсивности пиков ионов с $m/e = 4$ (табл. 3). Полученные результаты сви-

детельствуют о том, что даже в условиях, когда гидридная фаза не образуется, мелкодисперсный LaNi_5 проявляет высокую каталитическую активность, особенно в отношении дейтерия.

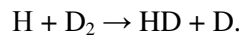
Таблица 2. Масс-спектры в атмосфере $\text{D}_2 + 5\% \text{H}_2$ ($P = 6,3 \cdot 10^{-4}$ Па)

Температура LaNi_5 , К	Интенсивность пиков, отн. ед.				
	1 (H^+)	2 (D^+)	3 (HD^+)	4 (D_2^+)	6 (D_3^+)
316	18,4	12,7	2,5	326	2,0
565	23,2	13,2	3,2	326	2,5
731	25,5	25,5	8,9	341	3,0
Эталонный $\text{D}_2 + 5\% \text{H}_2$	18,2	12,5	2,3	325	1,9

Таблица 3. Масс-спектры в атмосфере D_2 ($P = 1,7 \cdot 10^{-5}$ Па)

Образец	Интенсивность пиков, отн. ед.					
	1 (H^+)	2 (D^+)	3 (HD^+)	4 (D_2^+)	5 (HD_2^+)	6 (D_3^+)
эталонный D_2	8,3	12,5	17,7	59,7	2,0	14,5
D_2 , прошедший через LaNi_5 при 393–403 К	49,1	193	345	50,5	7,5	5,5

Для изучения возможности протекания активационных процессов на других материалах были проведены эксперименты по масс-спектрометрическому анализу продуктов дегазации образцов спеченных порошков геттерного титана и никелида титана Ti_2Ni с добавкой никеля, предварительно насыщенных дейтерием. Насыщение образцов проводили двумя способами: баротермическая обработка техническим дейтерием и насыщение в плазменной струе дугового разряда в дейтерии. Насыщенные образцы помещали в ампулу, соединенную с ионизационной камерой масс-спектрометра и нагревали до 713 К со скоростью 44 К/мин, при этом регистрировали масс-спектр десорбируемого газа. Результаты, приведенные в табл. 4, показывают, что при десорбции из объемных фаз $\text{Ti}-\text{D}$ и $\text{Ti}_2\text{Ni}-\text{D}$, полученных обоими методами, по сравнению с эталонным дейтерием наблюдается повышенный выход энергетически возбужденных молекул D^*_2 . Это проявляется в возрастании содержания компонент HD^+ и D^+ и снижении D_2^+ . Снижение выхода D_2^+ ($m/e = 4$) обусловлено тем, что в газовой фазе может иметь место реакция



Анализ полученных данных дает основание полагать, что в составе продуктов десорбции из предварительно насыщенных дейтерием образцов титана и никелида титана присутствуют молекулы дейтерия в термодинамически неравновесном состоянии.

Таблица 4. Масс-спектры газа, десорбируемого из образцов Ti и $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ni}$

Образец	Относительное содержание ионных компонент, %					
	1 (H^+)	2 (D^+)	3 (HD^+)	4 (D_2^+)	5 (HD_2^+)	6 (D_3^+)
баротерм. Ti	0,02	0,77	6,64	92,19	0,03	0,35
баротерм. $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ni}$	0,78	10,0	7,29	81,09	0,63	0,23
плазма Ti	0,01	0,69	5,98	93,19	0,01	0,32
плазма $\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ni}$	0,01	1,65	5,32	92,48	0,04	0,50
эталонный D_2	0,46	0,23	0,32	98,99	–	–

Исследования энергетического состояния водорода, десорбируемого из металлгидрида

Имеется ряд экспериментальных исследований, которые дают косвенные основания полагать, что возбуждение молекул водорода, десорбирующегося с поверхности металлгидридов, имеет колебательный характер [5, 6]. Для получения прямого экспериментального доказательства этого факта были проведены масс-спектрометрические измерения энергетических состояний молекул водорода и дейтерия, которые десорбируются из металлгидридов.

Исследования проводились с использованием метода измерения кривых эффективности ионизации (КЭИ) молекул водорода и дейтерия электронным ударом. Экспериментально измеряемые

КЭИ представляли собой зависимости регистрируемого тока ионов $H_2^+(D_2^+)$ от энергии ионизирующих электронов. Путем математической обработки таких зависимостей было устранено влияние теплового разброса энергий ионизирующих электронов на форму КЭИ и определены наборы значений вертикальных потенциалов ионизации молекул равновесного и десорбированного водорода (дейтерия) [7].

Расчетные значения вертикальных потенциалов ионизации, соответствующих переходам молекулы H_2 из состояния с колебательным квантовым числом v в состояние молекулярного иона H_2^+ , с колебательным квантовым числом v' в соответствии с принципом Франка-Кондона можно определить, используя приближенное аналитическое выражение (в предположении, что можно пренебречь возможными сдвигами и расщеплением колебательных уровней)

$$PI(v \rightarrow v') = PI_a - E_v + E_{v'},$$

где PI_a – адиабатический потенциал ионизации молекулы водорода; E_v и $E_{v'}$ – энергии колебаний нейтральной молекулы на уровне v и молекулярного иона на уровне v' , соответственно.

Для первых 4 – 5 колебательных уровней молекулярного иона H_2^+ или D_2^+ энергию колебаний $E_{v'}$ молекулярного иона H_2^+ (D_2^+) в соответствии с [8] можно выразить следующей формулой:

$$E_{v'} = \omega'_e (v' + \frac{1}{2}) - k_e \omega'_e (v' + \frac{1}{2})^2,$$

где ω'_e – энергия колебательного кванта; $k_e \omega'_e$ – постоянная ангармонизма.

Аналогичное выражение справедливо и для энергии колебаний нейтральной молекулы

$$E_v = \omega_e (v + \frac{1}{2}) - k_e \omega_e (v + \frac{1}{2})^2,$$

где ω_e – энергия колебательного кванта; $k_e \omega_e$ – постоянная ангармонизма.

Вычисления по приведенным формулам (с учетом справочных данных [9]) дают расчетный набор вертикальных потенциалов ионизации, который однозначно определяется колебательным состоянием исходной нейтральной молекулы. Таким образом, сравнение этих расчетных данных с набором значений вертикальных потенциалов ионизации, полученных экспериментально, позволяет идентифицировать уровни, между которыми происходит переход. Сравнение результатов для равновесного водорода и для водорода, десорбированного с поверхности металлгидрида, дает возможность сделать заключение о состояниях исходной молекулы водорода, которая ионизируется электронным пучком. Пример соответствующих данных для равновесного водорода и водорода, десорбированного из $(Zr-V-Fe)H_x$, приведен в табл. 5.

Таблица 5. Вертикальные потенциалы ионизации молекулы H_2 с образованием молекулярного иона H_2^+

Колебательное квантовое число v молекулы H_2	Колебательное квантовое число v' иона H_2^+	Значения вертикальных потенциалов ионизации, эВ		
		Расчет по данным [9]	Результат обработки экспериментальной КЭИ для равновесного водорода	Результат обработки экспериментальной КЭИ для водорода, десорбированного из образца $(Zr-V-Fe)H_x$
0	0	15,426	15,420	15,43
0	1	15,697	15,685	–
0	2	15,952	15,943	15,94
0	3	16,191	16,184	16,18
0	4	16,413	16,400	16,40
1	0	14,910	–	14,90
1	1	15,182	–	15,17
1	2	15,436	–	–
1	3	15,675	–	15,66
1	4	15,897	–	–

Из данных, приведенных в табл. 5, следует, что для равновесного молекулярного водорода зафиксированы потенциалы ионизации, соответствующие переходам только из основных ($v = 0$) состояний исходных молекул на различные колебательно возбужденные уровни молекулярных ионов. Для водорода, десорбированного из металлгидрида, зафиксированы потенциалы ионизации, соответствующие переходам как из основного состояния (в состоянии с $v' = 0, v' = 2, v' = 3, v' = 4$), так и с первого колебательного уровня десорбированной молекулы (в состоянии с $v' = 0, v' = 1, v' = 3$). Это позволяет сделать вывод о том, что в составе водорода, десорбированного с поверхности металлгидрида, имеется аномально большая группа колебательно-возбужденных молекул. Исходя из этого десорбированный водород (дейтерий) можно представить в виде смеси молекул, находящихся на основном и первом колебательных уровнях.

Заключение

Для гидридообразующих материалов одним из возможных факторов, приводящих к активации водорода с последующей десорбцией в газовую фазу, является изобарный гистерезис. На практике гистерезис в системах металл-водород имеет место, когда давление образования гидрида выше, чем давление его разложения. Как известно [10,11], вышеозначенный эффект возникает из-за разных параметров кристаллических решеток исходной матрицы металла и гидрида металла, что приводит к возникновению упругих напряжений в матрице в процессе образования (разложения) гидрида. Вследствие этого металлическая матрица приобретает избыточную энергию, которая может быть передана атомам водорода, диффундирующим к поверхности с последующей десорбцией. Поглощение водорода металлом сопровождается появлением дефектов, трещин, а также дроблением исходной матрицы, что приводит к образованию поверхностных областей, чрезвычайно активных по отношению к эмиссии возбужденных и заряженных частиц. Чем более интенсивно диспергирование, тем больше локализация избытка энергии кристаллической решетки. Это вызывает возбуждение неравновесных электронов и активацию процесса десорбции частиц водорода, поскольку рассеяние энергии в твердом теле становится неэффективным. При анализе указанных выше эффектов следует иметь в виду, что возможно возникновение механохимических реакций, аналогичных описанным в [12].

Таким образом, учитывая изложенное, можно выделить следующие причины, приводящие к активации водорода при его взаимодействии с гидридообразующими материалами.

1. Выделение энергии индуцируемой упругой и пластической деформаций матрицы материала (гистерезис) и передача ее десорбируемому водороду.
2. Экзоэмиссия заряженных и возбужденных частиц в результате таких действий:
 - химического (распад гидроокисной пленки на поверхности металла в атмосфере водорода, сегрегация кластеров переходных металлов на поверхности);
 - физического (возникновение дефектов, неоднородностей структуры и микропор как результат интенсивного обмена зарядом и ускорения частиц в локальных электрических полях);
 - механического (разрушение металлической матрицы, появление трещин и, как следствие, повышение свободной энергии и появление "разорванных" химических связей).
3. Безрекомбинационная десорбция протонов или атомов водорода, диффундирующих к поверхности.
4. Рекомбинация (ассоциативная) десорбируемых атомов водорода с возбуждением различных степеней свободы в молекулы H_2 .
5. Процессы неравновесного энергообмена при столкновениях между эмитируемыми частицами (вторичные процессы).

Все вышеупомянутые механизмы образования активированного водорода взаимосвязаны между собой и, как правило, сопровождают друг друга. При десорбции водорода из металлгидрида главным фактором представляется гистерезис. Разница между химическими потенциалами водорода в газовой фазе и в металлической матрице, где она "законсервирована" в метастабильных неравновесных ($\alpha + \beta$) или β -фазах, отвечает за термодинамические предпосылки активации [13].

Полученные результаты с высокой степенью достоверности дают возможность утверждать, что использование явления металлгидридной активации позволяет улучшить энергетические харак-

теристики практически всех типов энергопреобразующих устройств, использующих водород в качестве рабочего тела. Для газоразрядных электрофизических устройств металлогидридная активация позволяет снизить напряжения зажигания и горения разряда в активированном водороде, повысить надежность запуска и работы систем, а также снизить энергозатраты на осуществление рабочего процесса.

На основе полученных экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что гидридообразующий интерметаллид LaNi_5 в дисперсном состоянии проявляет высокий запас активности, в условиях существования α -фазы в режиме протекания через него газа, т.е. мелкозернистый порошок LaNi_5 облегчает производство атомов и возбужденных молекул из водорода (дейтерия) без образования гидридной фазы.

Литература

1. Shmal'ko Yu. F., Lototsky M. V., Klochko Ye. V. The formation of excited H species using metal hydrides. *J. Alloys and Compaunds*. 1995. Vol. 231. P. 856–859.
2. Лобашина Н. Е., Саввин Н. Н., Мясников И. А. Исследование механизма спилловера H_2 на нанесенных металлических катализаторах. Природа мигрирующих частиц. *Кинетика и катализ*. 1984. Т. 25. № 2. С. 502–504.
3. Леонова Г. И. Каталитическое восстановление ароматических нитросоединений на гидридах интерметаллидов на основе LaNi_5 , модифицированных церием и медью: Автореф. дис. ... канд. хим. наук / МГУ. М., 1989. 24 с.
4. Basteev A., Popov V., Prognimak A. The Effect of Hydrogen (Deuterium) Activation During the Interaction with Some Transition Metal Surfaces *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*. 1993. Bd 181. P. 313–319.
5. Allan M., Wong S. F. Effect of Vibrational Excitation on Dissociative Attachment in Hydrogen. *Phys. Rev. Letters*. 1978. Vol. 41 № 26. P. 1791–1794.
6. Бориско В. Н., Клочко Е. В., Лотоцкий М. В., Шмалько Ю. Ф. Технологический плазменный источник отрицательных ионов. *Вопр. атом. науки и техники*. Сер. Физика радиац. повреждений и радиац. материаловедение. 1998. Вып. 3(69). 4(70). С. 179–182.
7. Shmal'ko Yu. F., Solovey V. V., Lototsky M. V., Klochko Ye. V. Mass-spectrometry determination of vibrationally excited states of molecules hydrogen desorbed from the surface of metal hydrides. *Int. J. Hydrogen Energy*. 1995. Vol. 20. № 5. P. 357–360.
8. Гейдон А. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 304 с.
9. Хьюбер К. П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул (пер. с англ.) : в 2-х т. М.: Мир, 1984. Т. 1. 408 с.
10. Popov V. V., Basteev A. V., Solovey V. V. The effect of metal-hydride activation of hydrogen and investigation of its influence on the characteristics of gas- discharge hydrogen-using energy conversion devices. *Int. J. of Hydrogen Energy*. 1996. Vol. 21. Issue 4. P. 259–265.
11. Водород в металлах. Т. 2. Прикладные аспекты (под ред. Г. Алефельда, И. Фелькля). М.: Мир, 1981. 430 с.
12. Дерягин Б. В., Ключев В. А., Липсон А. Г. О возможности ядерных реакций при разрушении твердых тел. *Коллоид. журн.* 1986. № 1. С. 12–14.
13. Подгорный А. Н., Соловей В. В., Шмалько Ю. Ф. Активирование водорода в системах водород – гидрид интерметаллида. *Вопр. атом. науки и техники*. Сер. Атом.-водород. энергетика и технология. 1987. № 1. С. 68–72.

Поступила в редакцию 24.01.2018