

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СПЛАВА ZrMnCrNiV

Ю. М. СОЛОНИН<sup>1</sup>, О. З. ГАЛИЙ<sup>1</sup>, Е. Д. ПЕРШИНА<sup>2</sup>, К. А. КАЗДОБИН<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев;

<sup>2</sup> Межведомственное отделение электрохимической энергетики НАН Украины, Киев;

<sup>3</sup> Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины, Киев

Методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса выявлено, что вследствие окисления электродов из циркониевого сплава типа АВ<sub>2</sub> на воздухе сокращается период активации и повышается электрохимическая емкость. Улучшение зарядно-разрядных характеристик этих сплавов после механохимической активации обусловлено тонким распределением никеля в композитном материале и развитием поверхности, в результате чего образуется более однородная поверхностная пленка, позволяющая сформировать квазигомогенный слой на поверхности раздела электрод–электролит.

**Ключевые слова:** циркониевый сплав, окисление, воздух, поверхность, вольтамперометрия, импеданс.

Никель-металлогидридные (НМГ) аккумуляторы обладают высокими эксплуатационными характеристиками и экологически безопасны, поэтому их все чаще используют в промышленности. Перспективными материалами для них являются циркониевые сплавы типа АВ<sub>2</sub> (фазы Лавеса). Однако их применение ограничено активационным поведением, для улучшения которого существует несколько способов. В частности, выдержка в растворе КОН [1–5], анодное окисление [2], добавки редкоземельных элементов [2, 6–8], а также обработка во фторидных растворах (HF, NH<sub>4</sub>F) [3, 9–10]. Эту проблему успешно решают [11] механической активацией с добавками порошка никеля как катализатора хемосорбции водорода. Изучение электрохимических характеристик этих сплавов, выдержанных на воздухе, важно для уточнения влияния элементного состава и состояния поверхности на реакции гидрирования–дегидрирования в электрохимических системах. Их компонентный состав определяет формирование поверхностных и объемных свойств, а образование тонкого оксидного слоя и перераспределение элементов в нем при контакте сплава с воздухом – активность сплава к наводороживанию [12, 13].

**Методика эксперимента.** Чтобы сократить активационный период, механоактивировали электродную массу с добавками порошка никеля и окисляли на воздухе размолотый композит в виде порошка и спрессованной таблетки. Методом аргоно-дуговой плавки приготовили сплав типа ZrMnCrNiV (см. таблицу), основной фазой которого, согласно диаграмме состояния [13], является кубическая фаза C<sub>15</sub> со структурой типа MgCu<sub>2</sub>. Кроме того, выявлено большое количество гексагональной фазы C<sub>14</sub> типа MgZn<sub>2</sub> и вторичных фаз интерметаллидов Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub> и Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub>. Рентгенофазовым анализом установлено, что сплав содержит 46,42 (mass%) C<sub>15</sub>; 32,01 C<sub>14</sub>; 13,56 Zr<sub>7</sub>Ni<sub>10</sub>; 8,00 Zr<sub>9</sub>Ni<sub>11</sub> (рис. 1).

### Состав Zr-содержащего сплава

Формульный				
1 Zr	0,5 Mn	1,2 Ni	0,20 Cr	0,1 V
Массовый				
44,58 Zr	13,42 Mn	34,43 Ni	5,08 Cr	2,49 V

Химическое состояние поверхности исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). После выдержки на воздухе образца из сплава в течение 15 суток на РФС-спектрах внутренних электронов зафиксировали (помимо  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  и  $\text{Mn}^0$ ) некоторое количество атомов никеля, хрома и марганца в зарядовом состоянии  $\text{M}^{2+}$ . Наиболее ощутимо изменяется РФС-спектр  $\text{Ni}2p$ -электронов. На поверхности образца выявили никель в зарядовом состоянии  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^0$  в примерно равном соотношении.

Материалы электродов готовили так. Один грамм порошка сплава с размером зерна  $<100 \mu\text{m}$  и с добавками 10; 20 и 50% порошка никеля от массы сплава размалывали в вибромельнице ГМ 9458 (Германия) 10 min. Методом холодного пресования в никелевой сетке с добавками 5% политетрафторэтилена, как пластификатора, приготовили электроды из порошка сплава без добавок никеля, размола и экспозиции на воздухе (исходный электрод) и с экспозицией в виде таблетки 240; 360 и 720 h; из свежеразмолотого порошка композита, содержащего 10; 20 и 50% никеля, без и с экспозицией на воздухе в виде таблетки 120; 240; 360; 480; 720 и 1440 h; из выдержанного на воздухе в течение 48 h свежеразмолотого порошка композита, содержащего 10% никеля. Масса сплава в спрессованных электродах 0,1 g. Диаметр таблеток 8 mm. Экспозиция на воздухе при 15...20°C.

Зарядно-разрядные характеристики образцов снимали при 20°C в 30% KOH на приборе для автоматического циклирования электродов. Как противоэлектрод использовали  $\text{Ni}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Электроды заряжали током 5 и 10 mA в расчете  $C_{\text{Discharg}} = 1,5$  и разряжали током 5 mA до достижения потенциала  $-0,8 \text{ V}$ . Вольтамперные характеристики изучали, снимая потенциодинамические поляризационные кривые при 20°C в трехэлектродной ячейке с разделенными электродными пространствами в 30% KOH на потенциостате ПИ-50-1.1 при скорости развертки потенциала 2 mV/s. Электрод сравнения – оксидно-ртутный. Спектры электрохимического импеданса (СЭИ) снимали в двухэлектродной ячейке с расположенными на расстоянии 1 cm друг от друга наспрессованным электродом  $\varnothing 8 \text{ mm}$  и платиновым площадью 1 cm<sup>2</sup>. Для сравнения сняли СЭИ электролита – 30% KOH на двух платиновых электродах площадью по 1 cm<sup>2</sup> на электрохимическом модуле Autolab-30 модели PGSTAT302N Metrohm Autolab, оснащенный FRA 2 (Frequency Response Analyzer) в интервале  $10^2 \dots 10^6 \text{ Hz}$ . Управляли модулем при помощи программы Autolab 4.9 по стандартной процедуре с последующей обработкой полученных результатов в пакете Zview 2.0. Строение границы раздела фаз моделировали методом эквивалентных схем. Рассматривали параметры с ошибкой моделирования эквивалентной цепи не более 10%.

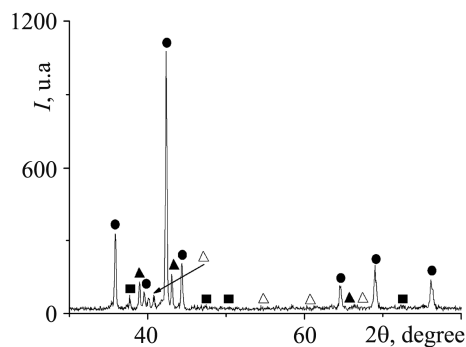


Рис. 1. Дифрактограмма исходного сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V: ● – C15; ▲ – C14; ■ –  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ; △ –  $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ .

Fig. 1. Diffraction pattern of Zr–Mn–Ni–Cr–V alloy: ● – C15; ▲ – C14; ■ –  $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7$ ; △ –  $\text{Ni}_{11}\text{Zr}_9$ .

**Результаты и их обсуждение.** Согласно зарядно-разрядным кривым (рис. 2а), добавка 10% порошка никеля в сплав с последующим размолом заметно улучшает кинетику гидрирования и увеличивает электрохимическую емкость. Максимальная емкость полученного образца на 30 mAh/g больше, чем исходного (200 и 170 mAh/g соответственно), и достигается уже за 14–15 циклов, а исходного – за 17 циклов. Прямо пропорциональной зависимости увеличения скорости активации и электрохимической емкости от количества добавляемого никеля не наблюдали. С ростом его содержания (20 и 50%) емкость возрастает незначительно, а скорость активации заметно улучшается. Так, максимальная емкость образца с 50% никеля достигается за 11–12 циклов, а с 10% – за 14–15 циклов.

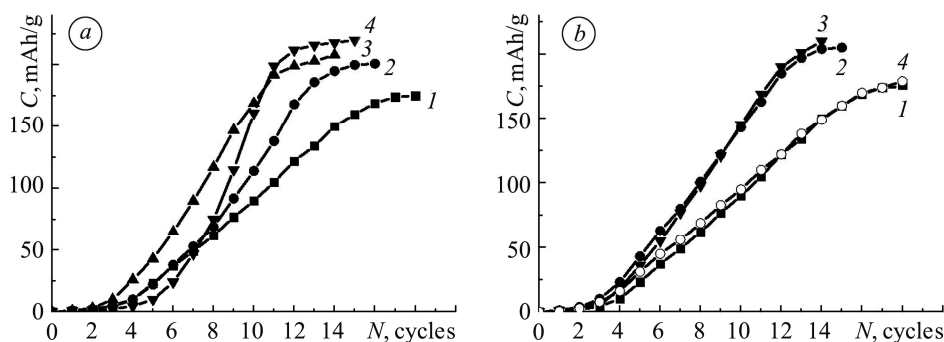


Рис. 2. Зависимости емкости от количества циклов активации свежеприготовленного исходного сплава без добавок никеля и размола (1), а также размолотого с никелем (а): 2 – 10%; 3 – 20; 4 – 50%; экспозиция на воздухе спрессованной таблетки (b): 2 – 240 h; 3 – 360; 4 – 720 h;  $I_{\text{Charg}} = 5 \text{ mA}$ .

Fig. 2. Dependences of capacity on a cycle number for activation of a fresh prepared as – received alloy without additives of nickel and grinding (1), and also grinded with nickel (a) in the amount: 2 – 10%; 3 – 20; 4 – 50%; exposition in the air compressed tablet (b): 2 – 240 h; 3 – 360; 4 – 720 h;  $I_{\text{Charg}} = 5 \text{ mA}$ .

При экспозиции на воздухе образцов без добавок никеля и размола 120 h в сравнении с исходным сплавом электрохимические свойства заметно не меняются. С ее увеличением до 240 h емкость и скорость активации увеличиваются, достигая максимальных значений после 360 h (кривая 3, рис. 2b). Максимальная их емкость на 30...40 mAh/g выше, чем образцов без выдержки на воздухе, и достигается за 13–14 циклов, тогда как для исходного сплава – за 17 циклов. Дальнейшее окисление (720 h) ухудшает электрохимические характеристики (кривая 4, рис. 2b).

Электрохимические свойства образцов с добавками 10 и 50% никеля и окисленных на воздухе в течение 120 h также практически не изменяются. Существенные увеличения скорости активации зафиксированы при экспозиции 240 и 360 h (рис. 3). При этом емкость образцов в среднем на 30 mAh/g больше, нежели соответствующих без выдержки на воздухе, и достигается за 3–4 цикла быстрее. Так, максимальная емкость образцов после 360 h выдержки на воздухе достигается в 11 (10% никеля) и 9 (50% никеля) циклах, а без выдержки – в 15 и 13 циклах соответственно.

При исследовании влияния времени экспозиции на воздухе и состава полученных систем на скорость заряда установили, что максимальной скоростью обладает образец, спрессованный из выдержанного на воздухе в течение 48 h порошка Zr-содержащего сплава с 10% никеля (кривая 5, рис. 3a), и образец с 50% никеля и экспозицией 360 h в виде спрессованной таблетки (кривая 3, рис. 3b). Образец, спрессованный из окисленного 48 h порошка (кривая 5, рис. 3a), достигает максимальной емкости уже в 8 цикле в сравнении с 11 циклом для образца с

аналогичным количеством Ni (10%), окисленным на воздухе в виде спрессованной таблетки в течение 360 h, и который имеет максимальную скорость активации для электродов этого типа (кривая 3, рис. 3а). При этом электрохимическая емкость этих образцов почти одинаковая. Дальнейшая экспозиция электродов на воздухе (480 h и более) приводит к монотонному снижению электрохимических параметров (кривая 4, рис. 3). Зарядно-разрядные характеристики образцов с 20% Ni и последующей экспозицией на воздухе существенно не отличаются от соответствующих с 10% Ni. С увеличением зарядного тока до 10 mA скорость активации практически не изменяется.

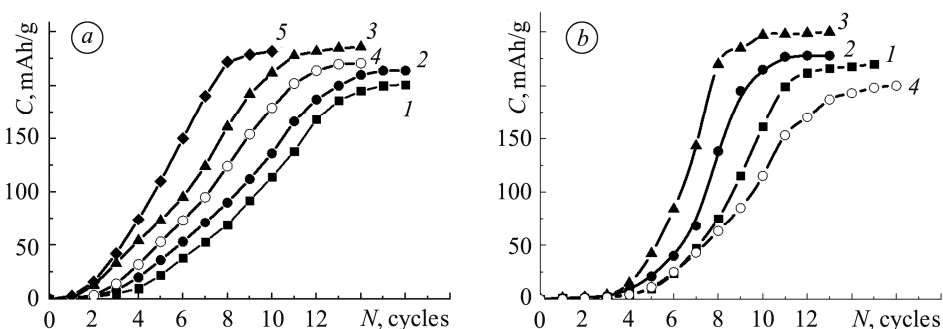


Рис. 3. Зависимости емкости от количества циклов активации сплава с добавками 10 (а) и 50% (б) никеля,  $I_{Charg} = 5$  mA: 1 – свежеприготовленный образец; экспозиция на воздухе спрессованной таблетки, h: 2 – 240; 3 – 360; 4 – 480 (а) и 1440 (б); 5 – экспозиция на воздухе свежеразмолотого порошка композита, содержащего 10% никеля, в течение 48 h.

Fig. 3. Dependences of capacity on a cycle number for the alloy containing 10 (a) and 50% (b) nickel,  $I_{Charg} = 5$  mA: 1 – fresh prepared sample; exposition in the air compressed tablet, h: 2 – 240; 3 – 360; 4 – 480 (a) and 1440 (b); 5 – exposition in air of fresh milled powder composite containing 10% nickel for 48 h.

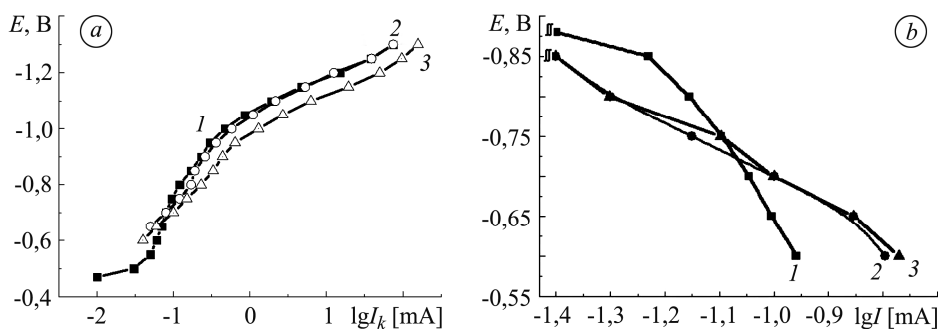


Рис. 4. Катодные (а) и анодные (б) поляризационные кривые свежеспрессованного образца (кривая 1) и выдержанного на воздухе порошка сплава в течение, h: 2 – 24; 3 – 48.

Fig. 4. Cathode (a) and anode (b) polarization curves for fresh pressed sample (curve 1) and alloy powder exposed in air for h: 2 – 24; 3 – 48.

Следует отметить, что лучше циклируются образцы, приготовленные из окисленного на воздухе порошка сплава, для которых получены полочки 30; 70 и более 100 циклов в сравнении с 7–9 циклами для исходного неокисленного образца. Таким образом, окисление на воздухе не только улучшает активацию циркониевых сплавов, но и увеличивает циклоустойкость материала.

Максимальные значения катодного и анодного тока наблюдаются для образца (рис. 4), выдержанного на воздухе в виде порошка сплава в течение 48 h.

При  $E = -1,3$  V катодный ток  $I_k = 158$  mA в сравнении с 75 mA для свежепрессованного образца; при  $E = -0,6$  V анодный ток  $I_a = 0,17$  и 0,11 mA соответственно. Анализ вольтамперных зависимостей дает основание говорить о различиях в механизмах переноса заряда в исследуемых системах. Для их изучения рассмотрим спектры электрохимического импеданса. Результаты измерений в координатах Найквиста и Бode представлены на рис. 5 и 6. Различия в поведении свежепрессованного образца (№ 1) и спрессованного из окисленного на воздухе порошка в течение 48 h (№ 2) значительны. Наиболее четко они проявляются в исходных образцах.

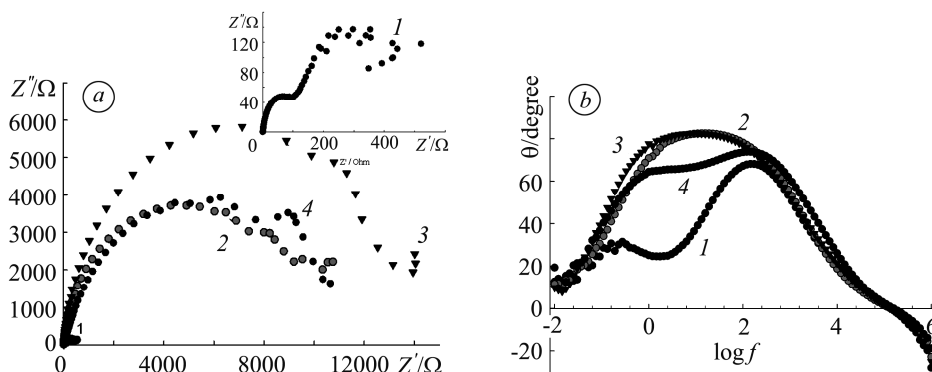


Рис. 5. Спектры импеданса сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V свежепрессованного электрода (образец № 1), в 30% растворе KOH в координатах Найквиста (a) и Бode (b): 1 – исходный; 2 – на половине разряда; 3 – разряженный; 4 – KOH.

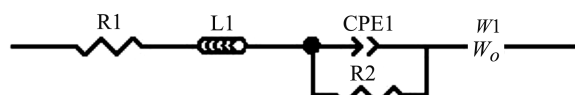
Fig. 5. Impedance spectra of Zr–Mn–Ni–Cr–V alloy of fresh pressed electrode (sample № 1) in 30% KOH solution in Nyquist (a) and Bode coordinates (b): 1 – as-received; 2 – half discharged; 3 – discharged; 4 – KOH.

Эквивалентная схема свежепрессованного электрода (образец № 1) в начальных условиях (рис. 5) содержит такие элементы: R1 – сопротивление электролита; L1 – сопротивление индуктивности; CPE1 – емкость границы раздела фазы 1 и ее шунтирующее сопротивление R2; CPE2 – емкость границы раздела фазы 2 и ее сопротивление утечке R3. Спектр СЭИ указывает на наличие двух фаз (два максимума на зависимостях Найквиста и Бode):



Основу схемы составляет так называемая схема Войта [14, 15] для мультифазных систем. Элементы CPE определяют фрактальность фаз. Их включение в противофазе указывает на лимитирование скорости переноса заряда. Сопротивление индуктивности L1 обусловлено гальваномагнитным эффектом Холла, возникающим в области высоких частот (рис. 5b), связанной с адсорбцией и движением протона. Подобный эффект наблюдали ранее [16].

Поведение образцов № 1 и 2 (рис. 5 и 6) во всем исследованном интервале циклирования описывает эквивалентная схема



Вместо плеча второй фазы CPE2 – R3 здесь появляется открытый элемент Варбурга  $W_o$ , который определяет диффузионные ограничения редокс-реакции в

гомогенной среде. Следует принять во внимание, что эквивалентная схема самого электролита KOH указывает на его микрогетерогенность, обусловленную адсорбцией протонов и образованием микропузырей электроактивного газа, вокруг которых ассоциируется электролит [17]:

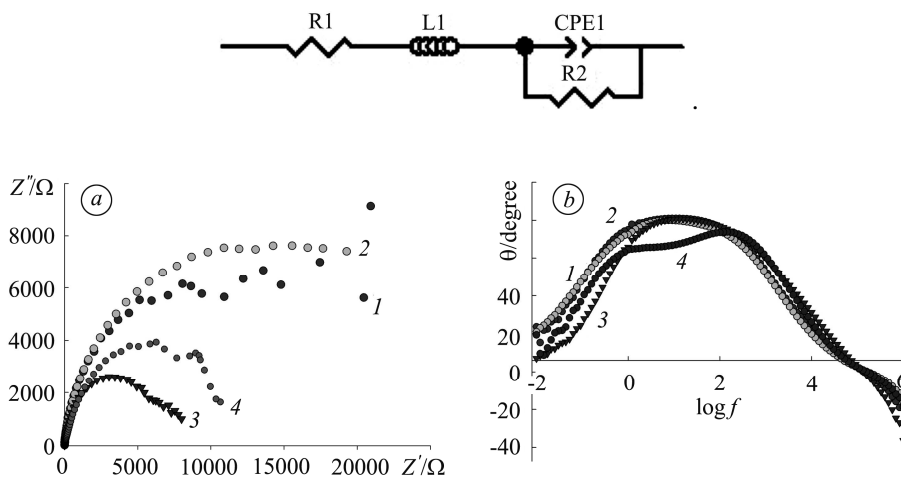


Рис. 6. Спектры импеданса сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V (образец № 2), выдержанного на воздухе в виде порошка в течение 48 h, в 30% растворе KOH в координатах Найквиста (a) и Боде (b): 1 – исходный; 2 – на половине разряда; 3 – разряженный; 4 – KOH.

Fig. 6. Impedance spectra of Zr–Mn–Ni–Cr–V alloy (sample № 2) aged in air as a powder for 48 h, in 30% KOH solution in Nyquist (a) and Bode coordinates (b): 1 – as-received; 2 – half discharged; 3 – discharged; 4 – KOH.

Однако малые значения сопротивления индуктивности в пределах  $(4\div 8) \cdot 10^{-7} \Omega$ , полученные для каждого из образцов в рабочем электролите (кривые 4 и 6 на рис. 5 и 6), позволяют отнести их к фазе электролита. Чтобы повысить емкость электрода при циклировании, нужно сформировать квазигомогенное реакционное пространство на поверхности раздела электрод–электролит. Поэтому образец № 2, в котором состояние поверхности ближе к квазигомогенному, обладает более высокими зарядными характеристиками, чем образец № 1, в котором оптимальные условия достигаются при циклировании.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что окисление электродов из циркониевого сплава типа  $AB_2$  на воздухе уменьшает активационный период и увеличивает электрохимическую емкость. Максимальную скорость активации имеет электрод с 50% никеля и последующей экспозицией на воздухе 15 суток, а также, спрессованный из выдержанного на воздухе порошка композита. Улучшение зарядно-разрядных характеристик циркониевых сплавов после механоактивации является результатом более тонкого распределения никеля в композите и вследствие большей однородности оксидной пленки, что обеспечивает формирование квазигомогенного реакционного пространства на поверхности раздела электрод–электролит.

**РЕЗЮМЕ.** Методами циклічної вольтамперометрії та спектроскопії електрохімічного імпедансу виявлено, що окиснення електродів із цирконієвого сплаву типу  $AB_2$  у повітрі скорочує період активації і підвищує їх електрохімічну ємність. Поліпшення зарядно-розрядних характеристик цирконієвих сплавів за механохімічної активації обумовлено тонким розподілом нікелю в композитному матеріалі і збільшенням міжфазної поверхні. В результаті утворюється однорідніша поверхнева плівка, що дає можливість сформувати квазигомогенний шар на поверхні поділу електрод–електроліт.

*SUMMARY.* By the methods of voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy it was shown that the oxidation of the zirconium alloy electrodes of AB<sub>2</sub> type in air reduces the activation period and increases the electrochemical capacity. The improvement of charge - discharge characteristics of zirconium alloys after mechanical activation results from the fine distribution of nickel in the composite material and increase of the interface. As a result better homogeneity of the oxide film is obtained, providing a quasi-homogeneous reaction space formation at the electrode–electrolyte interface.

1. *The effects of pretreatments on the catalytic activities of hydrogen storage intermetallics* / Wang Lu-Zhuang, Lei Yong-Ouan, Wu Ting et al. // *J. Less – Common Metals.* – 1991. – **172–174.** – P. 1084–1091.
2. *Kim Soo-Ryoung and Lee Jai-Young* Electrode characteristics of C14-type Zr-based Laves phase alloys // *J. Alloys and comp.* – 1994. – **210.** – P. 109–113.
3. *Zuttel A., Meli F., and Schlapbach L.* Effects of pretreatment on the activation behavior of Zr (V<sub>0.25</sub> Ni<sub>0.75</sub>)<sub>2</sub> metal hydride electrodes in alkaline solution // *J. Alloys and comp.* – 1994. – **209.** – P. 99–105.
4. *New activation process for Zr–Ti–Cr–Mn–V–Ni alloy electrodes: the hot-charging treatment* / J.-H. Jung, H.-H. Lee, D.-M. Kim et al. // *J. Alloys and comp.* – 1997. – **253–254.** – P. 652–655.
5. *Wakao S., Sawa H., and Furukawa J.* Effects of partial substitution and anodic oxidation treatment of Zr–V–Ni alloys on electrochemical properties // *J. Less – Common Metals.* – 1991. – **172–174.** – P. 1219–1226.
6. *Kim Soo-Ryoung and Lee Jai-Young* Activation behavior of ZrCrNiM<sub>0.05</sub> metal hydride electrodes (M = La, Mm (misch metal) Nd) // *J. Alloys and comp.* – 1992. – **185.** – P. L1–L4.
7. *Kim Soo-Ryoung, Lee Jai-Young, and Park Hyunng-Ho.* A study of activation behavior of Zr–Cr–Ni–La metal hydride electrodes in alkaline solution // *J. Alloys and comp.* – 1994. – **205.** – P. 225–229.
8. *Jung Jae-Han, Lee Ki-Young, and Lee Jai-Young.* The activation mechanism of Zr-based alloy electrodes // *J. Alloys and comp.* – 1995. – **226.** – P. 166–169.
9. *Electrochemical and surface properties of the Zr (V<sub>0.2</sub> Mn<sub>0.2</sub> Ni<sub>0.6</sub>)<sub>2.4</sub> alloy electrode* / Gao Xueping, Song Deying, Zhang Yunshi, et al. // *J. Alloys and comp.* – 1995. – **229.** – P. 268–273.
10. *Effects of surface structure of fluorinated AB<sub>2</sub> alloys on their electrodes and battery performances* / Z. P. Li, B. H. Liu, K. Hitaka, and S. Suda // *J. Alloys and comp.* – 2002. – **330–332.** – P. 776–781.
11. *Констанчук И. Г., Иванов Е. Ю., Болдырев В. В.* Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическим методом // *Успехи химии.* – 1998. – **67,** № 1. – С. 79–88.
12. *Исследование многокомпонентных гидридообразующих сплавов методами РФС и электронной микроскопии* / В. В. Скороход, В. Д., Добровольский С. В. Сириченко, Ю. М. Солонин, О. Ю. Хижун // *Тр. 7-ой Междунар. конф. по гидридам.* – Казивели: Ялта, 1997. – С. 167.
13. *Фазовый состав и электрохимические свойства гидридообразующего сплава на основе циркония* / М. В. Карпец, О. А. Гнитецкий, С. В. Сириченко, Ю. М. Солонин // *Тр. 7-ой Междунар. конф. по гидридам.* – Алушта, 2001. – С. 108.
14. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications* / Eds. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – N.Y.: Wiley Interscience, 2005. – 450 p.
15. *Першина К. Д., Каздобин К. О.* Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів. – К: Освіта України, 2012. – 223 с.
16. *Pershina K. D., Khodykina M. O., and Kazdobin K. A.* Analysis of the activity of immobilized enzyme preparations of black horseradish using electrochemical impedance spectroscopy // *Surf. Eng. & Appl. Electrochem.* – 2015. – **51,** № 6. – P. 572–580.
17. *Long-living nanobubbles of dissolved gas in aqueous solutions of salts and erythrocyte suspensions* / N. F. Bunkin, B. W. Ninham, P. S. Ignatiev, V. A. Kozlov, A. V. Shkirin, and A. V. Starosvetskij // *J. Biophotonics.* – 2011. – **4,** № 3. – P. 150–164.

Получено 04.02.2016