

## ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОДНУЮ ЕМКОСТЬ СПЛАВА Zr–Mn–Ni–Cr–V

Ю. М. СОЛОНИН, О. З. ГАЛИЙ, Е. А. ГРАЙВОРОНСКАЯ, О. Ю. ХИЖУН

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что после окисления порошка сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V на воздухе в течение 15 суток наиболее существенно изменяется спектр Ni2*p*-электронов, который зафиксирован на поверхности в зарядовом состоянии Ni<sup>2+</sup> и Ni<sup>0</sup> в примерно равном соотношении. При этом относительная интенсивность спектров внутренних электронов циркония, никеля, марганца и хрома снижается и, помимо Cr<sup>0</sup>, Ni<sup>0</sup> и Mn<sup>0</sup>, обнаружено некоторое количество их атомов в степени окисления M<sup>2+</sup> (M = Cr, Ni, Mn). Методом рентгеновской дифрактометрии выявлено, что после хранения на воздухе 5–6 месяцев слитков сплава, а также окисления в течение 15 суток порошка, фазовый состав не изменяется. При этом электрод, спрессованный из окисленного в течение 7 суток порошка сплава, циклически более стойкий.

**Ключевые слова:** *циркониевый сплав, окисление на воздухе, химический состав поверхности, поляризационные кривые.*

Многокомпонентные сплавы на основе циркония представляют интерес для водородной энергетики как материалы-накопители водорода, а также как материалы для изготовления отрицательных электродов никель-металлогидридных аккумуляторов, поскольку обладают высокими эксплуатационными характеристиками и экологически безопасны [1, 2]. Перспективными являются сплавы типа АВ<sub>2</sub> (фазы Лавеса), легируемые Ni, Cr, Mn, Co и другими элементами для улучшения кинетических характеристик электрохимических процессов [1–4]. Каждый компонент сплавов влияет на их поверхностные или объемные параметры. Если объемные определяются преимущественно усредненным составом, то поверхностные существенно зависят от перераспределения элементов в поверхностном слое и их взаимодействия с окружающей средой. Образование тонкого оксидного слоя и перераспределение элементов в нем при контакте сплава с воздухом – основной процесс, определяющий активность сплава к наводороживанию, и, что вполне возможно, – его циклостойкость [5–7]. При этом из-за отличия в химическом состоянии поверхности сплавы с одинаковыми объемными характеристиками (равновесным давлением водорода или водородной емкостью) могут демонстрировать различные электрохимическую активность и, на наш взгляд, циклостойкость. Поэтому исследовали влияние химического состояния поверхности окисленного на воздухе циркониевого сплава на его электрохимические свойства и фазовый состав.

**Методика эксперимента.** Сплав готовили методом аргонодуговой плавки (табл. 1). Исследовали фазовый состав и химический состав поверхности исходного и окисленного на воздухе в течение 7 и 14–15 суток порошка сплава, а также зарядно-разрядные характеристики электродов, спрессованных из неокисленного и окисленного порошка с размерами частиц <100 мкм. Электроды готовили

методом холодного прессования в никелевой сетке, добавляя в качестве пластификатора 5% политетрафторэтилена. Масса сплава в спрессованных электродах 0,1 г. Диаметр таблеток 8 mm. Выдерживали на воздухе при 15...20°C.

**Таблица 1. Состав цирконийсодержащего сплава**

Формульный состав				
Zr- основа	0,5 Mn	1,2 Ni	0,20 Cr	0,1 V
Содержание в сплаве (mass%)				
44,58 Zr	13,42 Mn	34,43 Ni	5,08 Cr	2,49 V

Состояние поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС). РФС-спектры валентных и остовных электронов в образце сплава получили с помощью установки UHV-Analysis-System (SPEDS, Германия), оборудованной полусферическим анализатором PHOIBOS 150. Их возбуждали рентгеновским  $MgK_{\alpha}$ -излучением ( $E = 1253,6$  eV). Энергетическую шкалу РФС-спектрометра калибровали по результатам измерений энергии связи Au  $4f_{7/2}$ - и Cu  $2p_{3/2}$ -линий от эталонных металлических образцов золота и меди [8]. Ее значения полагали равными  $84,00 \pm 0,05$  и  $932,66 \pm 0,05$  eV, соответственно. Во время экспериментов остаточное давление в камере спектрометра не превышало  $5 \cdot 10^{-8}$  Pa. Эффекты поверхностной зарядки образцов учитывали, используя результаты измерений энергии связи C1s-остовных электронов от углеводородных адсорбатов (ее значение принимали равным 285,0 eV). Поверхность образца зачищали, чтобы устранить углерод- и кислородсодержащие адсорбаты [9]. В частности, исходную поверхность бомбардировали ионами  $Ar^+$  (ускоряющее напряжение 3 kV, плотность тока  $14 \mu A/cm^2$ , длительность чистки 10 min).

Фазовый состав сплавов определяли дифрактометром ДРОН-3М с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Напряжение и ток на рентгеновской трубке составляли 30 kV и 25 mA. Снимали в  $CuK_{\alpha}$ -монохроматическом излучении в интервале углов  $2\theta$  от 30 до 80° с шагом сканирования 0,05°, время интегрирования 2 s. Монохроматором был монокристалл графита на вторичном пучке.

Циклическую стойкость образцов определяли на приборе для автоматического циклирования электродов, изготовленного для двухэлектродной системы и работающего по принципу гальваностата. Циклировали при 20°C в 30%-м растворе KOH. Как противозлектрод использовали Ni/Ni(OH)<sub>2</sub>. Электроды заряжали током 50 mA в течение 1,5 h и разряжали током 5 mA до достижения потенциала -0,8 V.

**Результаты и их обсуждение.** Основной фазой свежеразплавленного сплава является кубическая структура C15 типа  $MgCu_2$  [10]. Наряду с ней присутствуют гексагональная фаза C14 типа  $MgZn_2$  и вторичные фазы интерметаллидов  $Zr_7Ni_{10}$  и  $Zr_9Ni_{11}$ . Сплав содержит 46,42 mass% C<sub>15</sub> (scf: 0,7909); 32,01 C<sub>14</sub> (scf: 0,5453); 13,56  $Zr_7Ni_{10}$  (scf: 0,2311); 8,00 mass%  $Zr_9Ni_{11}$  (scf: 0,1363).

Исследовали влияние окисления на воздухе порошка сплава с размерами частиц < 100  $\mu m$ , приготовленного из слитка весом ~20 g, который длительное время (5–6 месяцев) хранился на воздухе. Предполагали серию съемок из трех дифрактограмм: неокисленного порошка (образец № 1, исходный) и порошков, окисленных на воздухе 7 и 14 суток (образцы № 2 и 3 соответственно) (рис. 1).

Установили, что семь из десяти пиков на рентгенограммах соответствуют основной фазе с кубической структурой C15 типа  $MgCu_2$ . Также присутствуют два пика, принадлежащие фазе C14 типа  $MgZn_2$ , и один – фазе интерметаллида  $Zr_7Ni_{10}$ . Для обработки дифрактограмм использовали программу SciDAVis 1.D009. Соотношение количества фаз после окисления образцов на воздухе оставалось практически без изменений, о чем свидетельствует постоянство интенсивности

пиков. Также сохранялись размеры блочной структуры, так как ширина пиков на рентгенограммах практически не изменялась. При этом фазовый состав сплава при длительном хранении не изменялся.

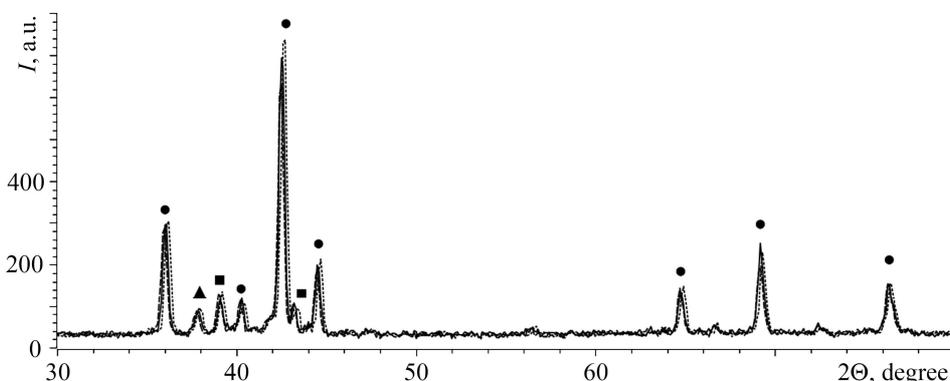


Рис. 1. Дифрактограмма исходного сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V (образец № 1) и после окисления на воздухе (образцы № 2 и 3): сплошная линия – образец № 1; штрихпунктирная – № 2; пунктирная – № 3. ■ – C14; ● – C15; ▲ – Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>.

Fig. 1. XRD pattern of virgin Mn–Ni–Cr–V alloy (sample № 1) and after air oxidation (samples № 2 and 3): solid line – sample № 1; dash-and-dot line – № 2; dotted line – No 3. ■ – C14; ● – C15; ▲ – Ni<sub>10</sub>Zr<sub>7</sub>.

Выявили, что параметр решетки основной фазы в образце № 2 (7 дней окисления) увеличивается, при этом ее объем возрастает на 0,136%. В образце № 3 (14 дней окисления) он уменьшается и, соответственно, объем составляет 99,169% по сравнению с исходным (табл. 1).

**Таблица 2. Результаты измерений параметров решетки основной фазы образцов № 1–3**

№ образца	$a$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	$\Delta V$ , %
1	7,0548	351,1188	100
2	7,0580	351,5968	100,136
3	7,0352	348,2005	99,169

На рис. 2 представлены обзорные РФС-спектры поверхности образца сплава, который несколько месяцев хранился на воздухе после синтеза, а также после ее очистки ионами Ag<sup>+</sup> с последующей выдержкой на воздухе 15 суток. Исходная поверхность содержит большое количество углерод- и кислородсодержащих структур, адсорбированных при контакте образца с воздухом несколько месяцев. Детальное исследование энергии связи Ni2*p*-, Mn2*p*- и Zr3*d*-электронов (рис. 3*a–d*) свидетельствует о том, что после длительной выдержки на воздухе поверхностный слой сплава содержит атомы никеля, марганца и циркония преимущественно в степени окисления Ni<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Zr<sup>4+</sup>. Атомов ванадия и хрома на исходной поверхности методом РФС не зафиксировали. РФС-спектр O1*s*-электронов (рис. 3*e*) имеет максимум с энергией связи 532,0 eV, что соответствует энергии связи адсорбированных на поверхности атомов кислорода. На РФС-спектре C1*s*-электронов исходной поверхности (рис. 3*e*, кривая 1), помимо пика с энергией связи 285,0 eV, зафиксирован пик с энергией связи ~288,4 eV. После очистки поверхности образца ионами Ag<sup>+</sup> на РФС-спектре выявили хром в степени окисления Cr<sup>0</sup>, а также Ni<sup>0</sup>, Mn<sup>0</sup> и Zr<sup>4+</sup>, а ванадия (рис. 3*a–d*) и адсорбированного кислорода не обнаружили. Однако, присутствует связанный кислород (рис. 3*f*), что, по-видимо-

му, можно объяснить наличием циркония, который образует сильные связи Zr–O на поверхности сплава.

После чистки ионами  $\text{Ar}^+$  образец выдерживали на воздухе 15 суток с последующей записью РФС-спектров. Установили, что относительная интенсивность  $\text{O}1s$ - и  $\text{C}1s$ -линий на обзорном РФС-спектре (ср. кривые 2 и 3 на рис. 2) существенно увеличивается, в то время как спектров внутренних электронов циркония, никеля, марганца и хрома снижается. Это обусловлено формированием на поверхности кислород- и углеродсодержащих адсорбатов. Спектр  $\text{O}1s$ -электронов в данном случае представляет собой суперпозицию спектров “связанного” и адсорбированного кислорода (рис. 3f).

Рис. 2. Обзорные РФС-спектры образца Zr–Mn–Ni–Cr–V: 1 – исходная поверхность; 2, 3 – после чистки ионами  $\text{Ar}^+$  с последующей выдержкой на воздухе 15 суток.

Fig. 2. XPS survey spectra of the Zr–Mn–Ni–Cr–V sample: 1 – initial surface; 2, 3 – after cleaning by  $\text{Ar}^+$  ions with following exposition of the sample in air for 15 days.

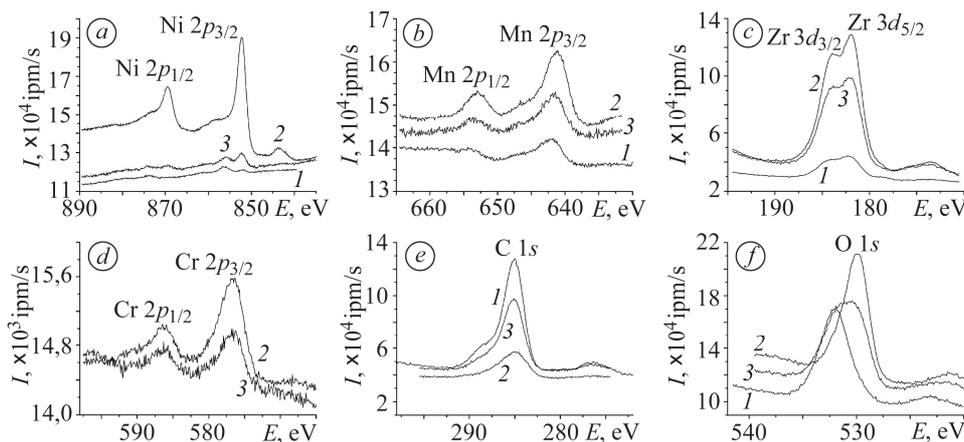
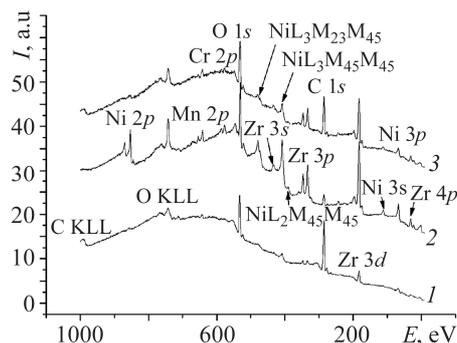


Рис. 3. Основные РФС-спектры  $\text{Ni}2p$ - (a),  $\text{Mn}2p$ - (b),  $\text{Zr}3d$ - (c),  $\text{Cr}2p$ - (d),  $\text{C}1s$ - (e) и  $\text{O}1s$ - (f) электронов образца Zr–Mn–Ni–Cr–V (объяснения кривых см. рис. 2).

Fig. 3. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) core-level spectra of  $\text{Ni}2p$ - (a),  $\text{Mn}2p$ - (b),  $\text{Zr}3d$ - (c),  $\text{Cr}2p$ - (d),  $\text{C}1s$ - (e) and  $\text{O}1s$ - (f) electrons of Zr–Mn–Ni–Cr–V sample (explanation of curves as in Fig. 2).

На РФС-спектрах внутренних электронов образца фиксируется (помимо  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  и  $\text{Mn}^0$ ) также некоторое количество атомов никеля, хрома и марганца в степени окисления  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Незначительно изменяется РФС-спектр  $\text{Ni}2p$ -электронов. На поверхности обнаружили никель в степени окисления  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^0$  в примерно равном соотношении (рис. 3a). Следует отметить, что вследствие формирования в этих условиях на поверхности кислород- и углеродсодержащих структур существенно увеличивается относительная интенсивность особенности “B” в РФС-спектрах валентных электронов (рис. 4).

Изучали зависимости удельной емкости от количества циклов сплава, который длительное время (5–6 месяцев) в слитке хранился на воздухе, а затем был измельчен до размера частиц  $<100 \mu\text{m}$  без окисления (электрод № 1) и с последу-

ющим окислением на воздухе в течение 7 и 14 суток (электроды № 2 и 3 соответственно) (рис. 5).

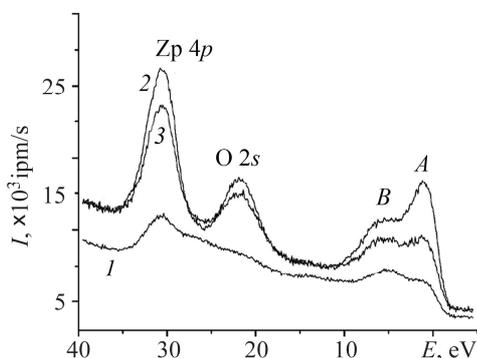


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. РФС-спектры валентных электронов образца Zr–Mn–Ni–Cr–V (объяснения кривых см. рис. 2).

Fig. 4. XPS spectra of valence electrons of Zr–Mn–Ni–Cr–V sample (explanation of curves as in Fig. 2).

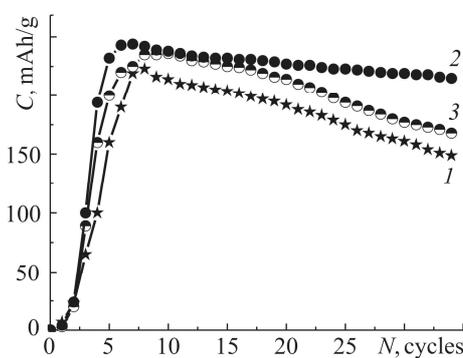


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Зависимости удельной емкости от количества циклов: 1 – свежеприготовленный образец; 2, 3 – после экспозиции на воздухе порошка сплава 7 и 14 суток.

Fig. 5. Dependences of specific capacity on cycle number: 1 – fresh prepared sample; 2, 3 – after exposition and in air of alloy powder for 7 and 14 days).

Установили, что электрод № 2 (7 суток окисления), в сравнении с № 1 и 3 (неокисленный и после 14 суток окисления), имеет максимальную скорость активации, повышенные удельную электрохимическую емкость и циклоустойкость. В частности, удельная его емкость на 20...25 мА·h/g выше, чем электрода № 1, и на 8...10 мА·h/g, чем электрода № 3, и достигается в шестом цикле заряда-разряда в сравнении с восьмым циклом для электродов № 1 и 3. Он после 35 циклов гидрирования-дегидрирования минимально теряет емкость, которая составляет 13% в сравнении с 35 и 31% для электродов № 1 и 3 соответственно.

Чтобы изучить возможные изменения структуры окисленного на воздухе порошка сплава и их влияние на электрохимические свойства, нужны дополнительные тщательные исследования. Поэтому невозможно утверждать, что улучшение электрохимических свойств электрода № 2 связано с увеличением параметра кристаллической решетки, так как данное зафиксированное расширение может быть в пределах погрешности измерений. Обращает внимание различие в состоянии поверхности сплава после чистки ионами  $\text{Ag}^+$  и выдержки на воздухе 15 суток. В первом случае никель присутствует исключительно в виде  $\text{Ni}^0$ , во втором – в смешанном состоянии: неокисленном  $\text{Ni}^0$  и окисленном  $\text{Ni}^{+2}$ . Можно предположить, что именно такая комбинация атомов никеля на поверхности и обеспечивает более высокую активность электрохимического процесса.

## ВЫВОДЫ

На основании результатов исследования состояния поверхности окисленного порошка сплава Zr–Mn–Ni–Cr–V методом РФС и Оже-электронной спектроскопии [7] можно предположить, что образование тонкого оксидного слоя (переход  $\text{M}^0 \rightarrow \text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )) и перераспределение элементов в нем при контакте сплава с воздухом (в несколько раз увеличенное содержание никеля на поверхности в результате окислительной сегрегации и присутствие его в зарядовом состоянии  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^0$  примерно в равном количестве) влияют на электрохимические свойства сплава при гидрировании, в том числе и на циклическую стойкость.

Повышение последней может быть связано с уменьшением деградации сплава вследствие образования тонкого оксидного слоя, а увеличение скорости активации и емкости – облегченной адсорбцией водорода из-за повышения содержания никеля на поверхности сплава, в том числе в неокисленном  $\text{Ni}^0$  и окисленном  $\text{Ni}^{+2}$  состояниях.

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии встановлено, що після окиснення порошку сплаву Zr–Mn–Ni–Cr–V у повітрі впродовж 15 діб найсуттєвіше змінюється спектр  $\text{Ni}2p$ -електронів, який зафіксовано на поверхні в зарядовому стані  $\text{Ni}^{2+}$  і  $\text{Ni}^0$  у приблизно однаковому співвідношенні. При цьому відносна інтенсивність спектрів внутрішніх електронів, нікелю, марганцю і хрому знижується і, крім  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  та  $\text{Mn}^0$ , виявлено деяку кількість їх атомів у ступені окиснення  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ). Методом рентгеновської дифрактометрії виявлено, що після зберігання у повітрі 5–6 місяців злитків сплаву, а також окиснення впродовж 15 діб порошку, його фазовий склад не змінюється. При цьому електрод, спресований з окисненого порошку сплаву впродовж 7 діб, циклічно тривкіший.

**SUMMARY.** As a result of oxidation of the Zr–Mn–Ni–Cr–V alloy powder in air for 15 days, the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data reveal that the  $\text{Ni}2p$  core-level spectra undergo the greatest changes indicating that the alloy surface possesses nickel in the charge state of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Ni}^0$  in almost equal proportions. Thus, the relative intensity of the internal electron spectra of nickel, manganese and chromium is reduced and, in addition to  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  and  $\text{Mn}^0$ , the presence of some quantities elements in the charge state of  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Mn}$ ) is detected. The X-ray diffraction measurements revealed that the alloy ingot storage in air for 5–6 months as well as oxidation during 15 days of powder made from this alloy after prolonged exposure in air did not change the phase composition. In this case, the electrode made from the compressed over 7 days oxidized alloy powder shows the best cycle life properties.

1. *МКИС С22с30/00.* Материал-накопитель водорода и его применение в никель-гидридных батареях / Hong Kuchih (Великобритания). – N2301115, пр. 20.05.95, N9510225.7. – Оубл. 237.11.96; НКИ С7А.
2. *МПК7Н01М 4/48.* Matiere electrochimigument active pour electrode negative de generateur electrochimigue secondaire a electrolyte alcalin / Le Guenne Laure, Argueu Christophe, Arnaud Olivier (Франція). – Оубл. 12.11.2004.
3. *Electrode characteristics of C15-type Laves phase alloys* / Y. Moriwaki, T. Gamo, H. Seri, and T. Iwari // J. Less-Common Metals. – 1991. – P. 172–174.
4. *Lee Sang–Min, Kim Seang–Hoe, and Lee Jai–Young.* A study on the electrode characteristics of Zr-based alloy by ball-milling process as an anode material for Ni–MH rechargeable batteries // Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH 2000), Noosa Heads, 1–6 Oct., 2000 // J. Alloys and Compounds. – 2002. – **330–332**. – P. 796–801.
5. *Разработка порошковых гидрирующих сплавов для электродов щелочных аккумуляторов. 1. Принципы легирования сплавов, обратимо сорбирующих водород* / Ю. М. Солонин, Л. Л. Коломиец, С. М. Солонин, В. В. Скороход // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7–8. – С. 53–59.
6. *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. 7.
7. *Коррозионно-электрохимическое поведение гидридообразующего сплава системы Zr–Mn–Ni–Cr–Al в зависимости от состава и времени окисления поверхности на воздухе* / В. А. Швец, О. З. Галий, В. А. Лавренко, Ю. М. Солонин, Ю. А. Руденко // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2012. – Спец. вип. № 9, т. 2. – С. 410–414.
8. *XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys* / V. D. Dobrovolsky, Yu. M. Solonin, V. V. Skorokhod, and O. Y. Khyzhun // Int. J. Hydrogen Energy. – 1999. – **24**. – P. 195–201.
9. *First-principles APW+LO calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of Zr<sub>6</sub>FeAl<sub>2</sub>* / A. A. Lavrentyev, B. V. Gabrelian, P. N. Shkumat, I. Y. Nikiforov, I. Y. Zavaliy, and O. Y. Khyzhun // Mater. Chem. Phys. – 2012. – **136**. – P. 980–984.
10. *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.

Получено 30.05.2016