

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І. М. ФРАНЦЕВИЧА

ГАЛІЙ ОКСАНА ЗІНОВІЇВНА

УДК 541.13: 541.136:541.135.53:66.076

**ВПЛИВ ХІМІЧНОГО ТА ФАЗОВОГО СКЛАДУ, А ТАКОЖ СТАНУ
ПОВЕРХНІ НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ
ZrNiMnCrMe (Me=V, Al) ТА ЕЛЕКТРОДІВ НА ЇХ ОСНОВІ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2018

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

Науковий керівник

академік НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Солонін Юрій Михайлович
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
директор

Офіційні опоненти

доктор хімічних наук
Пірський Юрій Кузьмич
Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України,
завідувач лабораторії матеріалів
альтернативної електрохімічної енергетики,
старший науковий співробітник

доктор хімічних наук, професор
Тарасенко Юрій Олександрович
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН
України, завідувач лабораторії електрохімії
наноматеріалів,
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться „13” грудня 2018 року о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул.Кржижановського, 3

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ – 142, вул.Кржижановського, 3

Автореферат розісланий

2018 року

Вчений секретар
спеціалізованої ради
Д 26.207.02
доктор хімічних наук

О. В. Дуднік

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Погіршення стану довкілля через все більші викиди в атмосферу шкідливих газів виробництва та зменшення покладів нафти і вугілля роблять актуальним пошук альтернативних джерел енергії. Одним із напрямків вирішення цієї проблеми є використання водню як енергоносія та палива. Теплотворна здатність його набагато вища, ніж у будь-якого вуглеводневого палива, а при згорянні він утворює лише воду, що не забруднює навколишнє середовище. Зберігання та транспортування водню у чистому вигляді – процес складний та небезпечний, тому відкриття здатності ряду інтерметалічних сполук (ІМС) до сорбції-десорбції водню обумовило розробку надійного, високоємного та безпечного способу його зберігання й транспортування.

З часів відкриття здатності ІМС до оборотного поглинання водню розроблено та запропоновано до практичного використання багато технічних приладів, таких як водневі очисні мембрани, сенсори, теплові насоси тощо. Однак, найбільш суттєвий комерційний успіх мають акумуляторні батареї. Їх використовують переважно в портативній електроніці, а останнім часом, завдяки їхній високій ємності, потужності, екологічній безпеці та низькій вартості, – в електромобілях, що суттєво покращує екологію великих міст.

В останні десятиліття все більше поширення знаходять нікель-металогідридні акумулятори. Перспективними матеріалами для них є сполуки AB_5 (на основі $LaNi_5$) і AB_2 ($A = Zr, Ti; B = Ni, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu$), а також AB ($A = Ti, Zr; B = Fe, Co, Ni$) і AB_{3-4} , леговані магнієм. Кожен з цих типів сполук має як переваги, так і недоліки, тому поліпшення їхніх експлуатаційних характеристик залишається актуальним.

У роботі для дослідження обрано сполуки AB_2 (фази Лавеса). Їхня електрохімічна ємність досягає 400 мА·год/г, а в разі, якщо основна фаза являє твердий розчин на основі ванадію – 470–550 мА·год/г, що не поступається ємності AB_3 , і значно вища, ніж у AB_5 . Для сполук AB_2 характерна невелика швидкість активації внаслідок формування тонкого поверхневого оксидного шару при їх контакті з повітрям. Для прискорення активації застосовують оптимізацію складу та модифікування поверхні з метою видалення поверхневих оксидів і створення шару металічного нікелю, який є каталізатором електрохімічних реакцій та, крім того, захищає метал від лужної корозії.

Визначальним фактором застосування сполук AB_2 , так само, як і будь-яких інших, є висока циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої пов'язане з механічним руйнуванням внаслідок значного об'ємного ефекту при гідруванні-дегідруванні та дії корозії. В результаті численних досліджень визначено два основних способи підвищення циклічної стійкості цирконієвих сполук AB_2 : легування з метою зниження об'ємного ефекту при гідридоутворенні а також створення проникних для водню стійких оксидних плівок.

Більшість досліджень електрохімічних властивостей сплавів на основі фаз Лавеса проведені на електродах із додаванням міді або нікелю до 80% за об'ємом. Такі експерименти створюють «ідеальні» кінетичні умови проведення електрохімічної реакції, виключаючи при цьому вплив на характеристики сплавів таких факторів, як електропровідність електрода в цілому, його руйнування в

процесі досліджень та інше. Між тим, саме ці фактори, крім властивостей самого сплаву, визначають характеристики реальних електродів, які використовуються в нікель-металогідридних акумуляторах. Неможливо також уводити в реальні електроди значну кількість добавок активуючих металів (міді або нікелю), тому що це знижує їхню питому розрядну ємність.

Суттєво впливають на властивості реальних металогідридних електродів також і технологічні фактори: неможливість повністю виключити контакт порошків сплавів з повітрям і відповідне поверхневе окиснення, економічна недоцільність проведення енергоємних гомогенізуючих відпалів, а звідси – залежність фазового складу сплавів від швидкості їх охолодження, необхідність використовувати полімерне зв'язуюче, яке забезпечує необхідні механічні властивості електродів, але знижує електропровідність і таке інше. Досі ці питання систематично не вивчалися. Практично відсутні також дослідження впливу витримки на повітрі сполук типу AB_2 на кінетику їх гідрування-дегідрування та циклічну стійкість.

Актуальність роботи полягає у необхідності покращення головних характеристик сполук AB_2 – швидкості активації та циклічної стійкості, для чого необхідно провести дослідження електрохімічних властивостей зазначених сполук і встановити вплив на робочі характеристики технологічних умов їх виготовлення, а також дії легуючих та каталітичних добавок.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертація відповідає основним науковим тематикам Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України та виконана в рамках тем відомчого замовлення НАН України: № 0111U002433 "Розробка екологічно чистих, енергоощадних водень-сорбуючих і фотокаталітичних матеріалів на основі сплавів і сполук магнію, перехідних і рідкоземельних елементів для їх використання у водневій енергетиці та хімічних джерелах струму" (2011–2014 р.); № 115U001149 "Створення та дослідження водень-сорбційних і фотокаталітичних властивостей наноструктурованих, високоентропійних і плівкових матеріалів для отримання та накопичення водню, хімічних джерел струму" (2015–2017 р.); № 0118U003962 «Воденьсорбційні матеріали на основі Mg, його композитів, сплавів перехідних і рідкоземельних металів для стаціонарних систем зберігання водню, воднево-кисневих паливних комірок і хімічних джерел струму" (2018–2020 р.).

Мета дослідження – встановлення впливу хімічного та фазового складу сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ на електрохімічні властивості та кінетику електродних процесів на виготовлених із них електродах.

Досягнення поставленої мети вимагало вирішення наступних завдань:

1. Дослідити швидкість активації електродів із сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без добавок та з добавками нікелю до 50 мас. % з наступним розмелюванням і витримкою на повітрі у вигляді порошків і спресованих електродів.
2. Встановити вплив хімічного стану поверхні та фазового складу витриманих на повітрі сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ на електрохімічні властивості виготовлених із них електродів.

3. Визначити оптимальний час витримки сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) на повітрі за такими електрохімічними характеристиками, як питома розрядна ємність та циклічна стійкість.

4. Дослідити електрохімічні властивості електродів із свіжовиготовлених і витриманих на повітрі порошків сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ при довготривалому потенціодинамічному циклуванні.

5. Дослідити вплив поруватості, кількості зв'язуючого, глибини розряду, розміру частинок на розрядну ємність і циклічну стійкість електродів із сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$.

6. Визначити особливості та механізми електрохімічної й хімічної корозії сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) в 30% розчині KOH.

Об'єкти дослідження – шліфи та порошки сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, електроди на основі порошків зазначених сплавів, а також нікель-металогідридний акумулятор.

Предмет дослідження – закономірності електрохімічної поведінки сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ та електродів на їх основі при багаторазовому гідруванні-дегідруванні в лужному електроліті (30% розчин KOH).

Методи дослідження – рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС), Оже-електронна спектроскопія (ОЕС), рентгенофазовий аналіз (РФА), електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС), скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), рентгенівський мікроаналіз (РМ), атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС), циклічна вольтамперометрія (ЦВА), гальваностатичні та потенціодинамічні методи, гідростатичне зважування, хімічний аналіз, в тому числі імпульсна відновна екстракція та газова хроматографія (ІВЕ-ГХ).

Наукова новизна отриманих результатів.

Вперше знайдено, що дозоване окиснення сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ при їх витримці на повітрі приводить до прискорення процесу активації та підвищення циклічної стійкості при електрохімічному насиченні воднем.

Вперше методом імпедансної спектроскопії сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ визначено, що електроди з неокиснених і дозовано окиснених порошків сплаву характеризуються різними еквівалентними електричними схемами. Для електродів з неокиснених порошків лімітуючою стадією є процес переносу заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється.

Вперше встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ та електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області. Показано, що, чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу, а також їх зміна протягом перших десяти циклів, тим краща їхня циклічна стійкість.

Встановлено, що в залежності від швидкості охолодження при кристалізації сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ відбувається певна варіація фазового складу при незмінному вмісту компонентів, причому кількість фаз Zr_7Ni_{10} , найбільша по відношенню до фаз Лавеса у випадку великих швидкостей охолодження. Сплави з підвищеним вмістом фази Zr_7Ni_{10} найлегше активуються, що узгоджується з даними літератури про її каталітичну активність.

Показано, що при витримці досліджених сплавів в 30 % розчині КОН відбувається пітингова корозія, причому у випадку попередньої витримки на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (у порівнянні з таким без попередньої витримки) спостерігається більша кількість менших за розміром пітингів, що свідчить про рівномірніший процес корозії. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається більш рівномірний розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

Практичне значення одержаних результатів. Показано, що дозоване окиснення на повітрі порошків сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, а також збільшення вмісту фази Zr_7Ni_{10} у складі алюмінійвмісного сплаву сприяють підвищенню електрохімічної активності, що дозволяє оптимізувати технологію виготовлення електродів із зазначених сплавів і більш ефективно використовувати їх при створенні нових зразків нікель-металогідридних акумуляторів, зокрема з підвищеною циклічною стійкістю.

Особистий внесок здобувача. Об'єкти дослідження обрано дисертантом разом з науковим керівником – Ю. М. Солоніним. Дисертантом виконано пошук і критичний аналіз літератури. Автором встановлено позитивний вплив витримки на повітрі досліджених сплавів в лабораторних умовах на їхні електрохімічні характеристики та проведено дослідження процесів гідрування-дегідрування в лужному електроліті, включаючи виміри поляризаційних кривих і циклічної стійкості.

Дослідження методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії проведено із д. ф. -м. н., зав. від. О. Ю. Хижуні, методом скануючої електронної спектроскопії та рентгенівського мікроаналізу – із н. співр. А. В. Самелюком, Оже-електронної спектроскопії – із н. співр. В. М. Адєєвим, рентгенофазового аналізу – із ст. н. співр., к. ф.-м. н. Грайворонською К.О., спектроскопії електрохімічного імпедансу – із ст. н. співр., д. х. наук К. О. Каздобіним, атомно-абсорбційної спектроскопії – із ст. н. співр., к. хім. н. Л. В. Романовою.

Результати досліджень обговорено та проаналізовано з науковим керівником – Ю. М. Солоніним.

Апробація роботи. Основні результати, представлені в дисертації, висвітлені у доповідях та обговорені на 7 конференціях: Міжнародні конференції по гідридах „Водневе матеріалознавство і хімія гідридів металів”(1997, 1999, 2009), Україна; Звітна конференція „Цільова комплексна програма наукових досліджень” НАН України „Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики та паливно-комірчатих технологій (Київ –2017); 7-й Український з'їзд з електрохімії (Львів – 2018); 14-а Міжнародна конференція „Корозія – 2018” (Львів – 2018).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 16 друкованих праць: 8 статей, 5 з яких – у фахових виданнях та тезах 8 наукових конференцій.

Об'єм і структура дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел літератури із 116 найменувань. Дисертація викладена на 193 сторінках, містить 81 рисунок, 29 таблиць та 1 додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету та завдання роботи, визначено методи досліджень, показано наукову новизну одержаних результатів та їх практичне значення.

Перший розділ дисертації присвячено аналітичному огляду літератури за тематикою дослідження та проведено аналіз електрохімічної поведінки сполук типу AB_2 в якості матеріалів для накопичення та зберігання водню. Особливу увагу приділено визначенню існуючих способів запобігання основних недоліків даного типу сполук – низької швидкості активації та незначної циклічної стійкості. Розділ закінчується формулюванням мети та постановкою завдань досліджень.

У **другому розділі** описано методи отримання та дослідження сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ та виготовлених із них електродів, а також викладено результати їх атестації. Хімічний стан поверхні сплавів досліджували за допомогою методів РФС і ОЕС. РФ-спектри валентних і внутрішніх електронів отримали з використанням приладу UHV-Analysis-System (SPECs, Німеччина). Дослідження поверхні проводили на Оже-спектрометрі JAMP10S фірми JEOL (Японія). Визначення фазового складу та структуру провели методом РФА, використовуючи ДРОН-ЗМ. Характеристики переносу заряду в системах „Pt/сплав /KOH/Ni(OH)₂/Pt” вивчили за допомогою методу ЕІС на приладі Autolab-30. Морфологію порошків, структуру, хімічну неоднорідність сплавів дослідили за допомогою СЕМ та РМ на мікроаналізаторі "Superprobe-733" (JEOL, Японія). Кінетику гідрування, оцінку поверхневої активності та визначення електрохімічної стійкості проводили із використанням методу ЦВА, циклічну стійкість – циклуванням в гальваностатичному режимі в двохелектродній комірці на 4-и каналному автоматичному модулі. Вміст розчинених компонентів сплавів у 30 % KOH встановлювали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі ААС-3, а вміст кисню після витримки сплавів на повітрі – методом ІВЕ-ГХ Корозію сплавів досліджували методом СЕМ, поляризаційних кривих і ААС.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень морфології, структури та фазового складу обох сплавів. Рентгенофазовим методом були атестовані: сплав $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (масою 30–40 г) і три зразки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (№ 1, 2 і 3 масою 7, 15 і 25 г, відповідно). Основні фази обох сплавів складаються з кубічної C15 і гексагональної C14; також виявлено фази Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} . Встановлено, що зразки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ різної маси відрізняються вмістом фази Zr_7Ni_{10} (9 і 5 об. %), що може бути пов'язано з різною швидкістю їх охолодження при кристалізації. Згідно до даних СЕМ, сплави мають дендритну структуру.

У **четвертому розділі** наведено результати дослідження швидкості активації електродів зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без добавок та з добавками 10, 20 і 50 мас. % нікелю з наступним помелом і витримкою на повітрі у вигляді порошків та спресованих електродів. Механоактивацію проводили протягом 10 хв у вібротоліній ГМ 9458 (Німеччина). Встановлено, що активація витриманих на повітрі електродів протягом 10–15 діб, спресованих зі свіжовиготовленого порошку сплаву, відбувається на 3–4 цикли швидше і на 30–40 мА·год/г збільшується їхня

електрохімічна розрядна ємність (порівняно з електродом без витримки на повітрі, рис.1). Експозиція на повітрі позитивно впливає на швидкість активації електродів із механоактивованого сплаву з добавками 10, 20 і 50 мас. % нікелю, як це показано на прикладі сплаву з 10 мас. % нікелю (рис. 2). Максимальну швидкість активації демонструють 2 типи електродів: спресований із розмеленого сплаву з 50 мас. % нікелю та подальшою витримкою на повітрі протягом 15 діб у таблетці, а також спресований з витриманого на повітрі протягом 2 діб розмеленого сплаву з 10 мас.% нікелю. Максимальна розрядна ємність (250 мА·год/г) встановлена для електрода із механоактивованого сплаву з добавками 50 мас. % нікелю, витриманого на повітрі протягом 15 діб.

Слід зазначити, що при електрохімічному насиченні воднем сполук AB_2 у закритій комірці (акумуляторі) максимальна розрядна ємність значно зростає. Так, розрядна ємність електрода зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 50 % нікелю у закритій комірці складає 440 мА·год/г (рис. 3).

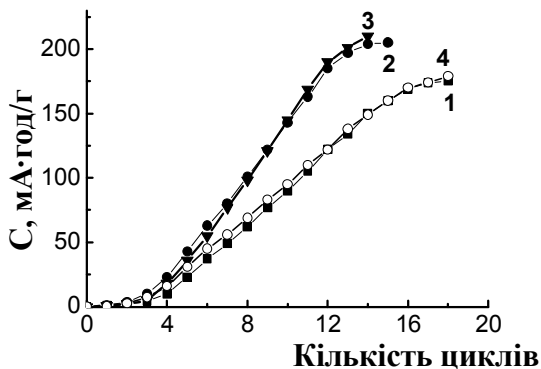


Рис. 1. Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів зі свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (1) і з подальшою витримкою на повітрі протягом: 2 – 10; 3 – 15; 4 – 30 (діб)

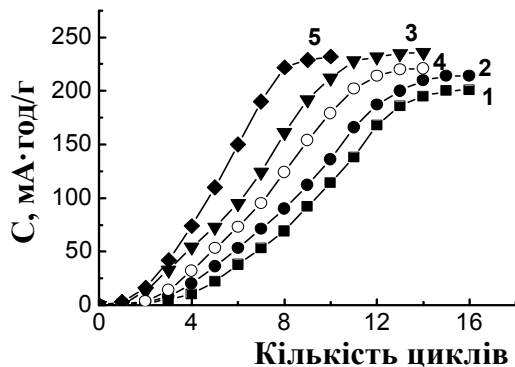


Рис. 2. Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів із розмеленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавкою 10 % нікелю (1) і з подальшою витримкою на повітрі у таблетці, діб: 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20; 5 – із витриманого на повітрі свіжорозмеленого сплаву з добавкою 10 % нікелю протягом 2 діб

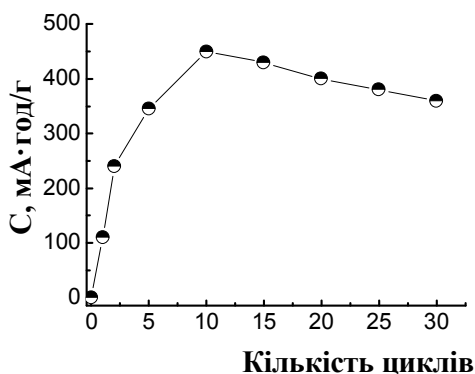


Рис. 3. Залежність питомої розрядної ємності Ni-МГ-акумулятора з електродом зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 50 % нікелю від кількості циклів заряду-розряду

У п'ятому розділі наведено результати дослідження сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ методами РФС, ОЕС, ЕІС, РФА і ІВЕ-ГХ.

Створення оксидного шару та перерозподіл елементів у цьому шарі при контакті сплаву з повітрям є основним процесом, який визначає активність сплаву при гідруванні і, можливо, суттєво впливає на його циклостійкість. Тому важливо було дослідити хімічний стан поверхні витриманих на повітрі зазначених сплавів.

Методом РФС встановлено, що поверхня зразка сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, який кілька місяців зберігався на повітрі після синтезу (вихідна поверхня), містить Ni^{2+} , Mn^{2+} і Zr^{4+} . Ванадій та хром на ній не зафіксовано. Після очищення поверхні зразка іонами Ag^+ на РФ-спектрі виявлено Cr^0 , Ni^0 , Mn^0 і Zr^{4+} . Після витримки сплаву на повітрі протягом 15 діб встановлено, крім Cr^0 , Ni^0 і Mn^0 , присутність деякої їх кількості з ступенем окиснення 2^+ (M^{2+}). Найбільші зміни зазнає РФС-спектр $Ni2p$ -електронів, який фіксує як Ni^{+2} , так і Ni^0 в приблизно рівному співвідношенні (рис. 4).

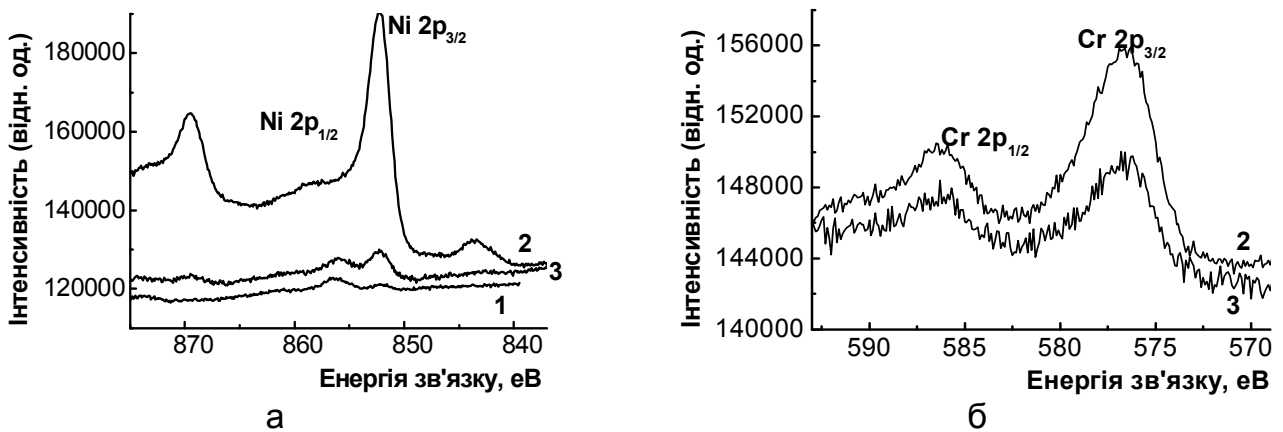


Рис. 4. Внутрішні РФС-спектри $Ni2p$ - (а) і $Cr2p$ - (б) електронів сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідна поверхня (1), після очистки іонами Ag^+ (2) з наступною витримкою на повітрі протягом 15 діб (3)

При дослідженні сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ методом Оже-електронної спектроскопії встановлено, що на свіжовідшліфованій поверхні вміст цирконію, нікелю і марганцю близький до вихідного складу, виявлено сліди хрому (5 ат. %), алюміній не виявлений, на поверхні відсутні пасивуючі плівки. Після витримки сплаву на повітрі протягом 15 діб вміст нікелю на поверхні збільшується у 3,5 а марганцю – в 2,4 рази (порівняно із свіжовідшліфованою поверхнею); поверхня сплаву частково вкрита пасивуючою плівкою. Через 30 діб витримки сплаву на повітрі вміст нікелю та марганцю зростає у 30 і 20 разів, відповідно (порівняно з вихідною поверхнею) та відсутні ділянки, вкриті пасивуючою плівкою.

Можливі зміни в структурі та фазовому складі при витримці сплавів на повітрі досліджено рентгенофазовим аналізом на прикладі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$. Встановлено, що витримка на повітрі порошків сплаву протягом 7, 15 і 30 діб не впливає на його фазовий склад, а зафіксоване розширення ґратки 0,04 % може відповідати похибці вимірювань (рис. 5)

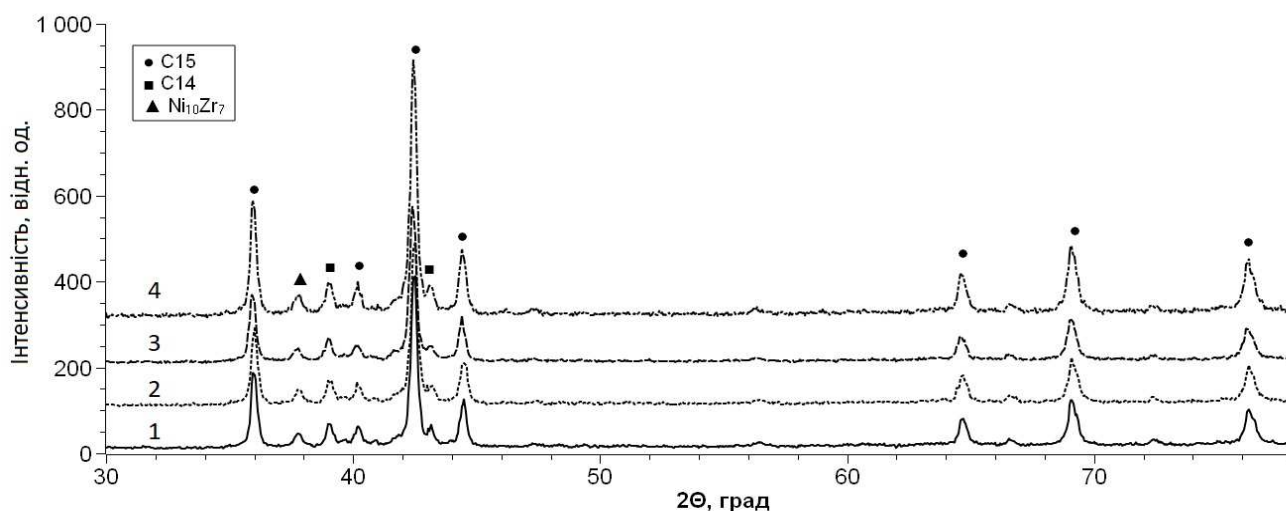


Рис.5. Дифрактограми сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: 1 – вихідний зразок; після витримки на повітрі: 2 – 7; 3 – 15; 4 – 30 (діб)

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено опори перебігу електродних процесів для електродів зі свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (№ 1) і витриманого на повітрі протягом 2 діб (№ 2). Знято спектри цих електродів до гідрування (вихідні електроди), а також в 10-у циклі на половині розряду та розряджені на 100 %. Встановлено, що в еквівалентній електричній схемі вихідного електрода № 1 елементи CPE включені в протифазі, що вказує на лімітування швидкості переносу заряду (рис. 6). Поведінка цього електрода в процесі циклування і електрода № 2, як до, так і в процесі циклування описується іншою схемою, в якій з'являється елемент Варбурга W_0 , що визначає дифузійні обмеження реакції в гомогенному середовищі (рис. 7). Спектр електрохімічного імпедансу вихідного електрода № 1 вказує на наявність двох фаз (два максимума на залежностях Найквіста) та свідчить про його значну гетерогенність (рис. 8). Поведінка в полі частот електрода № 2 відрізняється більшою стабільністю у всьому зарядно-розрядному діапазоні та на залежностях Найквіста фіксується один максимум (рис. 9).

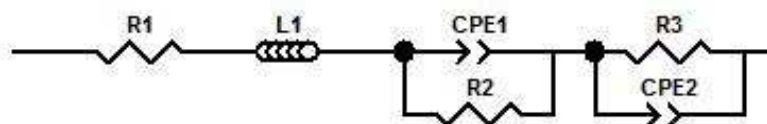


Рис. 6. Еквівалентна електрична схема вихідного електрода № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

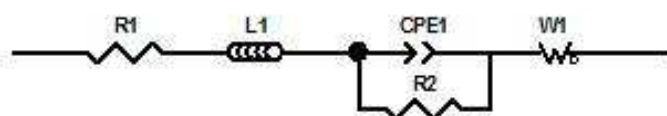


Рис. 7. Еквівалентна електрична схема електродів № 1 (в процесі циклування) і № 2 (вихідного та в процесі циклування) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

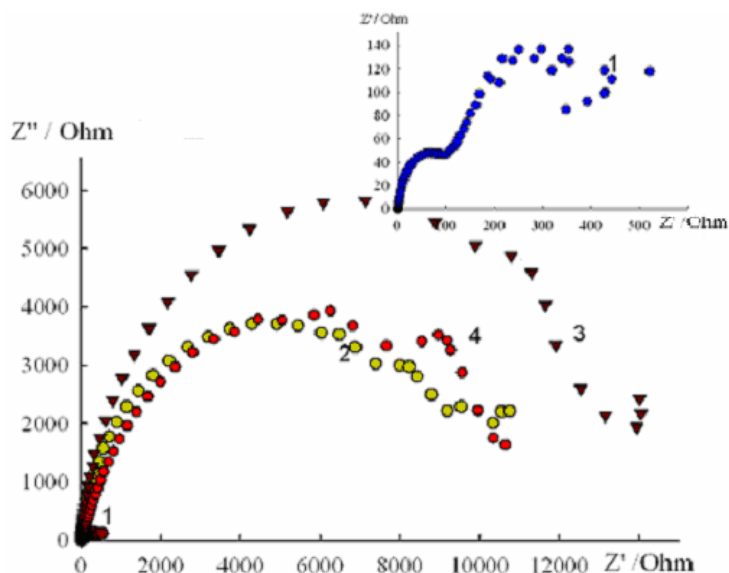


Рис. 8. Спектри імпедансу електрода № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідного (1) та в десятому циклі заряду-розряду (2 – 50 % розряду, 3 – 100 % розряду); 4 – 30 % розчин КОН

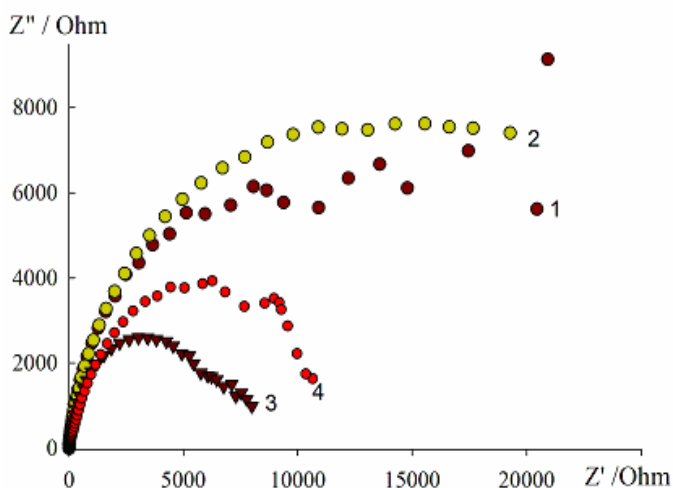


Рис. 9. Спектри імпедансу електрода № 2 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідного (1) та в десятому циклі гідрування-дегідрування (2 – 50 % розряду, 3 – 100 % розряду); 4 – 30% розчин КОН

Згідно до проведеного хімічного аналізу методом ІВЕ-ГХ, після витримки на повітрі порошоків 2-х досліджених сплавів, вміст кисню в них зростає практично пропорційно часу витримки і має однакове значення, яке дорівнює 0,3; 0,7 і 1,0 мас.% при витримці 0, 15 і 30 діб, відповідно.

У шостому розділі викладено результати потенціодинамічного циклування електродів із обох сплавів та фактори, які впливають на циклічну стійкість ванадій-вмісного сплаву. Циклування проводили від стаціонарного потенціалу електрода до $E = -1,6$ В (прямий хід), та від $E = -1,6$ до $E = -0,6$ В (зворотний хід) в 30 % КОН відносно оксидно-ртутного електрода порівняння при швидкості розгортки потенціалу 2 мВ/с при $20 \pm 2^\circ\text{C}$. У ході циклування спостерігається зниження активності електродів із обох сплавів, як це показано на прикладі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, і досягнення ними певного стабільного стану (рис. 10). Для зазначеного сплаву зниження активності найбільш виражено для електрода зі свіжовиготовленого порошку. Цей електрод зазнає найбільшого механічного руйнування, в результаті чого показує найнижчу циклічну стійкість (рис. 11, 12). Зроблено висновок що втрата активності, яка пов'язана з окисненням сплаву в області робочих потенціалів електрода, згідно до електродних реакцій 1–5, та сприяє його механічному руйнуванню.

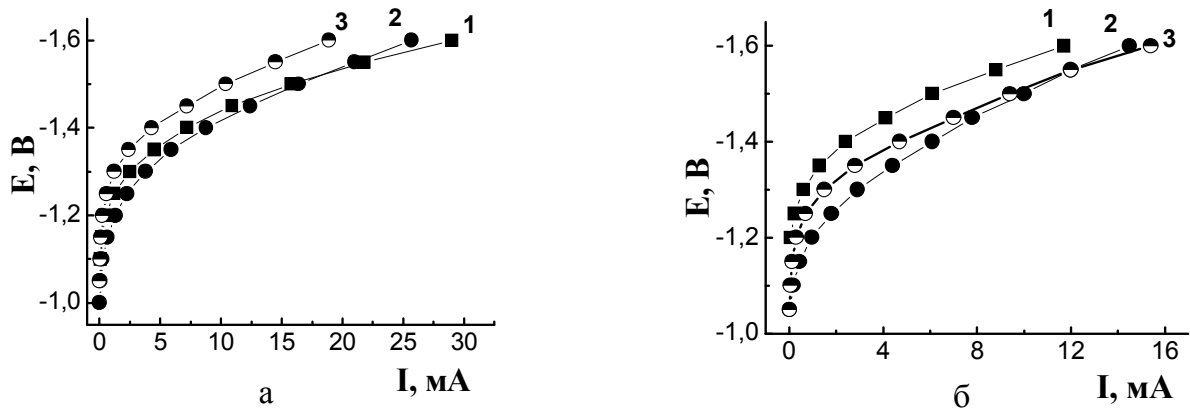


Рис.10. Катодні криві електродів, спресованих зі свіжовиготовленого (1) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом: 2 – 7, 3 – 30 (діб); а – 1-й цикл, б – 10-й цикл

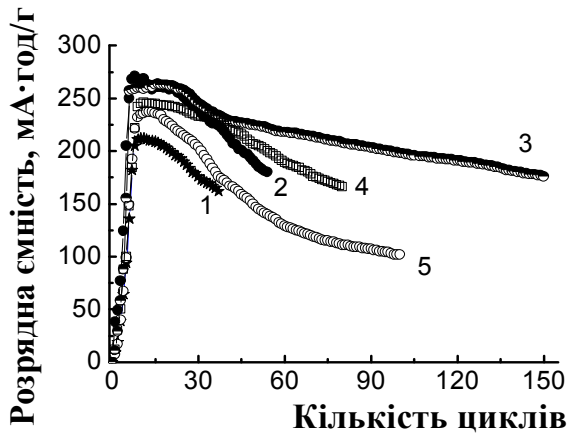


Рис. 11. Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів зі свіжовиготовленого (1) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом: 2 – 7 , 3 – 15, 4 – 30 (діб), 5 – 4 години

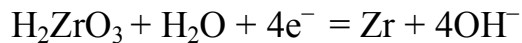


а

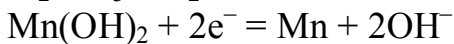


б

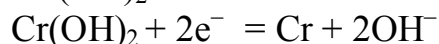
Рис. 12. Електроди № 1 і 3 після циклування



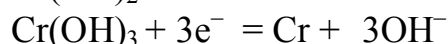
$$E^0 = -2,36 \text{ В} \quad (1)$$



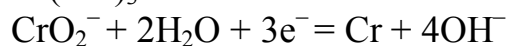
$$E^0 = -1,55 \text{ В} \quad (2)$$



$$E^0 = -1,40 \text{ В} \quad (3)$$



$$E^0 = -1,30 \text{ В} \quad (4)$$



$$E^0 = -1,20 \text{ В} \quad (5)$$

Встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із обох сплавів і їхньою електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області, яка полягає в тому, що чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу та їх зміна від циклу до циклу, тим вища циклічна

стійкість електродів. Так, електроди з обох сплавів, які демонструють найбільшу стабільність при потенціодинамічному циклуванні (рис. 13 і 14) мають найвищу циклічну стійкість. Наприклад, за 500 циклів заряду-розряду втрата розрядної ємності максимально стабільного при потенціодинамічному циклуванні електрода зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ складає лише 25 % (рис. 15). Найбільшої електрохімічної стабільності при потенціодинамічному циклуванні досягають електроди, спресовані з витриманих на повітрі порошоків сплавів.

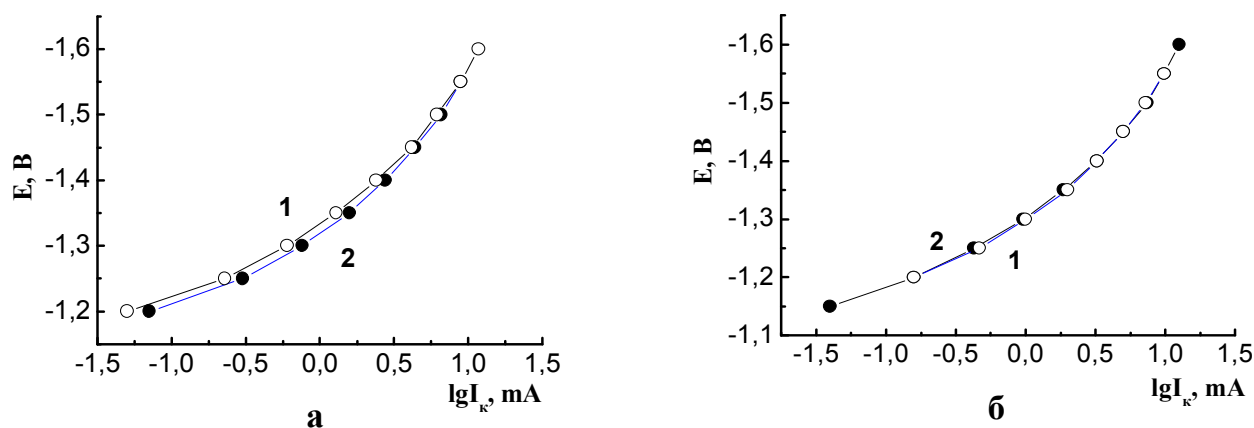


Рис. 13. Катодні криві десятого циклу потенціодинамічного циклування електродів, спресованих зі свіжовиготовленого (а) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом 15 діб (б); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід

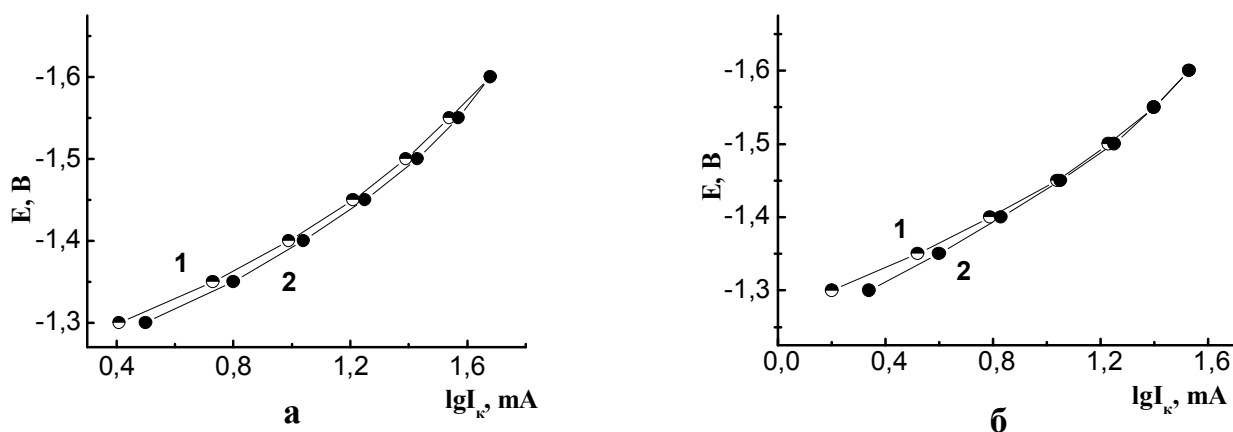


Рис. 14. Катодні криві четвертого циклу потенціодинамічного циклування електродів зі свіжовиготовленого (а) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ протягом 3 діб (б); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід

Як зазначено у розд. 3, зразки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, виплавлені різною масою, мають неоднаковий вміст фази Zr_7Ni_{10} (9 і 5 об. %, 7–15 і 25 г, відповідно.). Встановлено, що активація електродів зі свіжовиготовленого порошку сплаву з більшим вмістом вказаної фази відбувається швидше (рис. 16, 17). Максимальна розрядна ємність електрода з 9 % цієї фази досягається за 15 циклів (235 мА·год/г), а з 5 % – за 21 цикл (203 мА·год/г). Позитивний вплив витримки порошоків

зазначеного сплаву на повітрі на швидкість активації спостерігається при зменшеному вмісті фази Zr_7Ni_{10} .

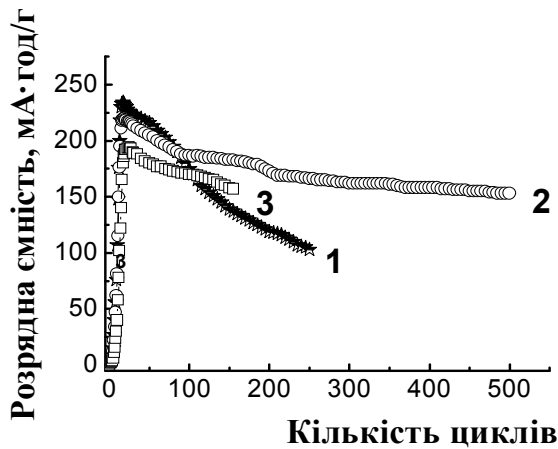


Рис. 15. Залежності питомої розрядної ємності електродів зі свіжовиготовленого (1) та витриманого на повітрі протягом 3 (2) і 15 (3) діб порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ від кількості циклів заряду-розряду

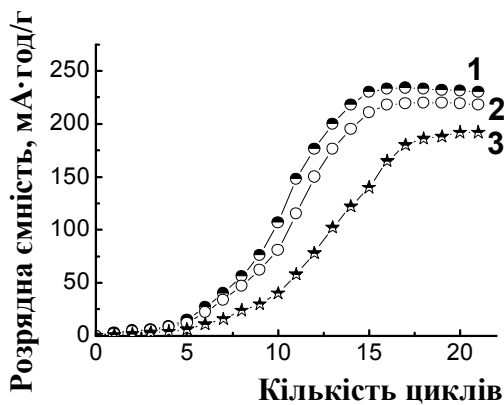


Рис. 16. Залежності питомої розрядної ємності електродів зі свіжовиготовленого (1) та витриманого на повітрі протягом 3(2) і 15 (3) діб порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ з 9 % фази Zr_7Ni_{10} від кількості циклів заряду-розряду

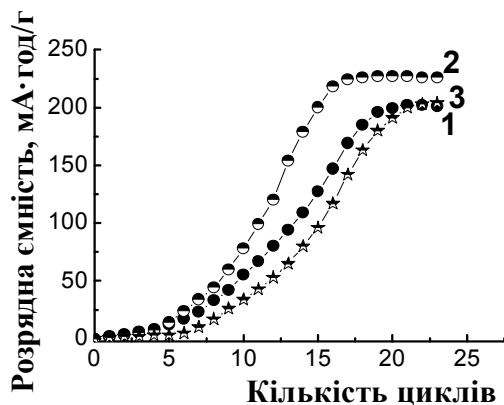


Рис. 17. Залежності питомої розрядної ємності електродів зі свіжовиготовленого (1) та витриманого на повітрі протягом 3 (2) і 15 (3) діб порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ з 5% фази Zr_7Ni_{10} від кількості циклів заряду-розряду

При дослідженні електродів зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ встановлено:

– при їхньому розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В спостерігається значне підвищення циклічної стійкості у порівнянні з розрядом до $E = -0,8$ В. Це свідчить про перебіг окиснювальних процесів, які відбуваються в області потенціалів від $E = -1,0$ до $E = -0,8$ В та їхній вплив на циклічну стійкість. Збільшення витримки порошку сплаву на повітрі зменшує вплив глибини розряду на розрядну ємність електрода;

– при зменшенні поруватості відбувається швидке руйнування електродів через створення більш щільної упаковки. Зменшення поруватості має негативні наслідки для механічної стійкості електродів, які, згідно до літератури і проведеного нами рентгенофазового аналізу, при гідруванні зазнають до 25 % об'ємного розширення;

– постадійна витримка на повітрі сплаву сприяє підвищенню циклічної стійкості. Електрод із постадійно витриманого на повітрі сплаву у порошку або зливку (наприклад, з розміром частинок < 600–100 мкм з подальшим подрібненням і витримкою із розміром частинок до 100 мкм) має концентраційну неоднорідність поверхні з різним ступенем окиснення елементів. Окиснення такої поверхні в розчині електроліту відбувається з різною інтенсивністю, що зменшує міжфазні напруги та збільшує циклічну стійкість. При гідруванні-дегідруванні електрода із постадійно витриманого на повітрі сплаву у зливку отримано полицку протяжністю 190 циклів;

– вплив розміру частинок порошку сплаву на циклічну стійкість електродів, виготовлених із нього, виявляється тільки для спресованих із витриманих на повітрі порошоків, а для електродів із порошоків сплаву без витримки на повітрі цей факт нівелюється. Максимальну циклічну стійкість показує електрод із найменшим розміром частинок.

Встановлено, що довготривала витримка сплаву на повітрі у зливку (4–6 місяців) приводить до більшого підвищення циклічної стійкості, ніж витримка у вигляді порошку. Як було зазначено, для електрода з витриманого на повітрі порошку свіжовиплавленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ максимальна циклічна стійкість спостерігається при витримці порошку протягом 15 діб. У разі попередньої витримки на повітрі сплаву у зливку досягнення кращої циклічної стійкості відбувається при менш тривалій витримці порошку (рис.18, електроди № 2 і 4), що свідчить про існування граничного часу експозиції сплаву на повітрі (у вигляді зливка і/або в порошок), після якого циклічна стійкість погіршується. Особливу увагу заслуговує електрод № 1 (до 100 мкм, 3 доби витримки), який показує максимальну циклічну стійкість. За 600 циклів заряду-розряду його втрати ємності становлять лише 33 %.

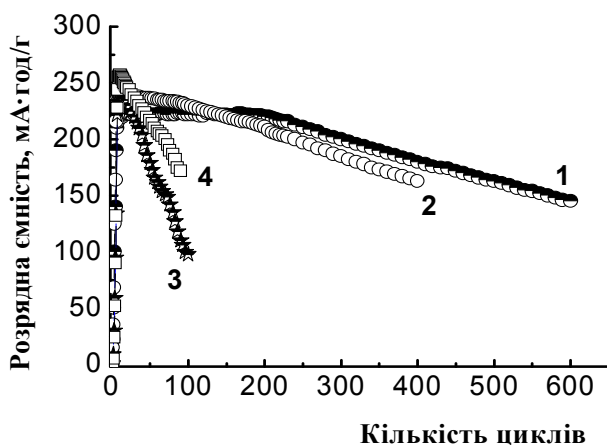


Рис. 18. Залежності питомої розрядної ємності електродів із витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку протягом 4 місяців із подальшим подрібненням і витримкою у вигляді порошку протягом: 1 – 3; 2 – 7; 3 – 15; 4 – 15 (діб) від кількості циклів заряду-розряду при розряді до $E = -1,0$ В і з розміром частинок, мкм: 1 – до 100; 2 – 70–40; 3 – до 100; 4 – 70–40

У цьому розділі наведено результати досліджень корозійно-електрохімічних властивостей сплавів, проведених методом СЕМ, ААС і поляризаційних кривих. Механізм корозії обох сплавів без витримки і з витримкою на повітрі протягом 7 і 15 діб із наступною витримкою в 30 % розчині КОН однаковий і має пітинговий характер, як це показано на прикладі ванадійвмісного сплаву (рис. 21). При тривалому гідруванні-дегідруванні сплаву корозія сприяє руйнуванню матеріалу (рис. 21 б). Однак, попередньо витриманий на повітрі зразок із наступною витримкою в розчині КОН має більшу кількість пітингів, але всі вони мають менший розмір, як за площею, так і по глибині, що робить процес корозії матеріалу більш рівномірним, в тому числі при гідруванні-дегідруванні (рис. 22–23).

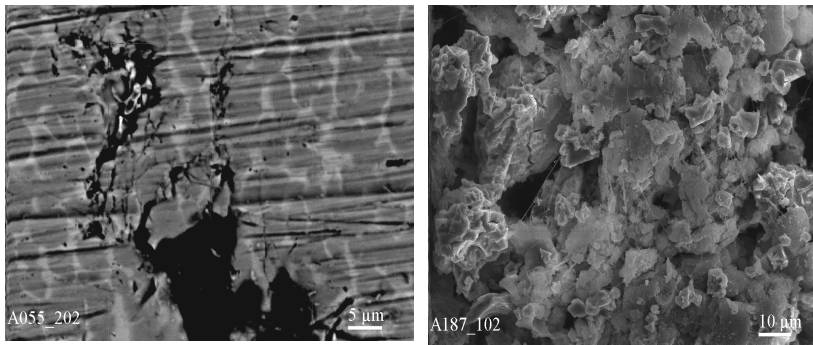


Рис. 21. Корозія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: а – поверхня шліфа (BEI), б – поверхня електрода після 20 циклів гідрування-дегідрування, SEI

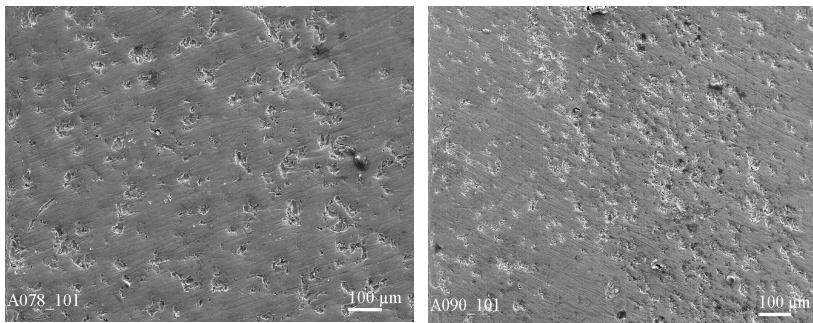


Рис. 22. Поверхня шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без витримки (а) та з витримкою на повітрі протягом 15 діб (б) з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб, SEI

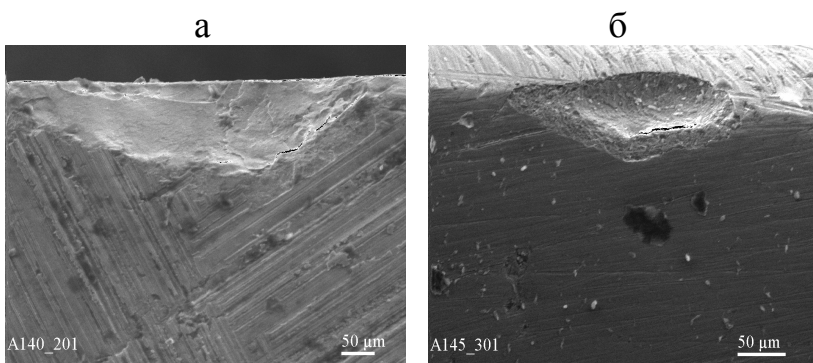


Рис. 23. Вигляд корозійних пошкоджень на поверхні шліфа поперечного перерізу сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ після гідрування-дегідрування без попередньої витримки (а) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (б), SEI

Методом ААС встановлено, що кількість іонів нікелю в розчині КОН на 25 % і хрому на 33 % менша в разі попередньо витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у порівнянні з таким саме, але без витримки на повітрі.

У результаті проведених корозійно-електрохімічних досліджень сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ методом поляризаційних кривих в 30 % розчині КОН встановлено, що швидкість їх корозії (як витриманих на повітрі, так і

свіжовідшліфованих) контролюється швидкістю утворення пасивуючих оксидних плівок. Найбільш тривалу область пасивації мають витримані на повітрі сплави. Вони є достатньо корозійностійкими в розчині 30% КОН.

ВИСНОВКИ

1. Вперше встановлено, що дозоване окиснення сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ при їх витримці на повітрі приводить до прискорення процесу їхньої активації при електрохімічному насиченні воднем, тобто до зменшення необхідної кількості циклів заряду-розряду для досягнення сплавами максимальної розрядної ємності. Запропоновано механізм цього явища, який полягає в приповерхневому перерозподілі компонентів сплавів при їх окисненні в бік збільшення вмісту нікелю на поверхні і утворенні каталітично активних центрів, що складаються з іонів та атомів нікелю (Ni^{2+} і Ni^0).

2. Вперше методом імпедансної спектроскопії визначено, що електроди з неокиснених і дозовано окиснених порошоків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ характеризуються різними еквівалентними електричними схемами. Для електродів з неокиснених порошоків лімітуючою стадією є процес переносу заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється.

3. Вперше встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів, виготовлених із досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, та їхньою електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області. Показано, що, чим менша різниця катодних струмів прямого і зворотного ходу і їх зміна протягом перших десяти циклів, тим вища циклічна стійкість електродів. Встановлено механізм цього явища, який полягає в тому, що деякі компоненти (марганець, хром, нікель) при витримці сплавів на повітрі утворюють пасивні оксидні плівки, що сприяють підвищенню корозійної стійкості цих матеріалів до електролізу.

4. Встановлено, що в залежності від швидкості охолодження при кристалізації сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ відбувається певна варіація фазового складу при незмінному загальному вмісті компонентів, причому кількість фази Zr_7Ni_{10} найбільша по відношенню до фаз Лавеса C15 і C14 у випадках великих швидкостей охолодження. Сплави з підвищеним вмістом фази Zr_7Ni_{10} найлегше активуються, що узгоджується з даними літератури про каталітичні властивості цієї фази.

5. Показано, що при витримці досліджених сплавів в 30 % розчині КОН відбувається пітингова корозія, причому у випадку попередньої експозиції на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ утворюється більша кількість пітингів, але вони мають менші розміри, як за площею, так і по глибині, що робить процес корозії більш рівномірним. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву також зберігається рівномірніший розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

6. Таким чином, вперше показано позитивний вплив дозованої витримки на повітрі сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$), а також використання великих швидкостей охолодження при кристалізації, на їхні електрохімічні та корозійні характеристики. Розроблено методологію формування поліфункціональних

електродів для нікель-металогідридних акумуляторів, що дозволяє отримувати зразки з підвищеною активністю і циклічною стійкістю.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті

1. Solonin Yu. M. Electrochemical properties of mechanically activated composite based on ZrMnCrNiV alloy / Solonin Yu. M., **Galiy O. Z.**, Pershina K. D. and Kazdobin K. O. // J. Materials Science. – 2017, Vol. 52, No. 4, January, – P. 542–549 (*персональний внесок дисертанта: виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
2. Solonin Yu. M. Effect of Oxidation on the State of the Surface and the Electrode Capacitance of Zr–Mn–Ni–Cr–V Alloy / Yu. M. Solonin, **O. Z. Galiy**, K. O. Graivoronskaya, O.Y. Khyzhun // J. Materials Science. – 2017. – № 53(2). – P. 151–157 (*персональний внесок дисертанта: виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
3. Швец В. А. Коррозионно-электрохимическое поведение гидридообразующего сплава системы Zr–Mn–Ni–Cr–Al в зависимости от состава и времени окисления поверхности на воздухе / Швец В. А., **Галий О. З.**, Лавренко В. А., Солонин Ю. М., Руденко Ю. А. // Физико-химическая механика материалов – 2012. – Том 2. – С. 410-414 (*персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, участь у написанні статті*).
4. Solonin Yu. M. Elektrochemical properties of Zr–Mn–Cr–Ni–V alloy in long-term cycling after air oxidation / Yu M. Solonin., **O. Z. Galiy**, K. O. Graivoronska and V. A. Lavrenko // J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics – January, 2018.– P. 567–572. (*персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
5. Солонін Ю. М. Вплив постадійної експозиції на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–V на циклічну стійкість / Солонін Ю. М., **Галий О. З.**, Самелюк А. В, Романова Л. О., Грайворонська К. О. // ФХТТ – 2017 – Т 18. №3 – С. 313-320 (*персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
6. Солонін Ю.М. Вплив витримки на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–Al на циклічну стійкість / Ю. М. Солонін, **О. З. Галий**, К. О. Грайворонська, А. В. Самелюк, С. С. Петровська // ФХТТ. – 2017. – Т. 18, №4. – С. 417-424 (*персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
7. Solonin Yu. M. The particle size effect of air exposed Zr–Mn–Cr–Ni–V alloy on the cyclic resistance of electrodes for metal hydride batteries / Yu M. Solonin., **O. Z. Galiy**, K. O. Graivoronska, A. V. Samelyuk, I. A. Polishko // J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, – July 2018.–Vol. 57, P. 235–241 (*персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті*).
8. Solonin Yu. M. Elektrochemical corrosion behavior of air-exposed Zr–Mn–Cr–Ni–V alloy / Yu M. Solonin., **O. Z. Galiy**, A. V. Samelyuk, L. O. Romanova and K. O.

Graivoronska // J. Powder Metallurgy and Metal Ceramics – March, 2018.– P. 707–717. (персональний внесок дисертанта: ідея дослідження, виготовлення зразків, одержання та обробка експериментальних даних, написання статті).

Тези доповідей

9. **Галий О. З.** Оценка поверхностной электрохимической активности металлгидридных электродов / **О. З. Галий**, Ю. М. Солонин, Т. И. Братанич. Тр. 5-ой Междунар. конф. по гидридам. – Кацивели: Ялта, 02-08 сентября 1997. – С. 205.
10. Братанич Т. И. Особенности электрохимического гидрирования композиционных электродов / Т. И. Братанич, Ю. М. Солонин, **О. З. Галий**, С. М. Солонин, В. В. Скороход // Тр. 5-ой Междунар. конф. по гидридам. – Кацивели: Ялта, 02-08 сентября 1997. – С. 207.
11. Solonin Yu.M. XPS and electrochemical investigation of some polycomponent Zr-based alloys / Yu. M. Solonin, V. D. Dobrovolsky, O. Yu. Khyzhun, V. V. Skorokhod, **O. Z. Galii** // Pros. Journees d'Automne 1998, Paris, 27-29 octobre 1998, - P. 3. 25.
12. Solonin Yu. M. Correlation Between Surface Chemical States and Electrochemical Activities of Alloys AB₅ and AB₂ / Yu. M. Solonin V. D. Dobrovolsky, O. Yu. Khyzhun, V. V. Skorokhod, **O. Z. Galii** // 6th International Conference „Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides”. – Katsiveli, Yalta, 02-08 September 1999. – P. 124.
13. Ю. М. Солонин. Влияние добавок Ni и La на особенности гидрирования и водородоемкость композитов на основе сплавов циркония / Ю. М. Солонин, В. А. Лавренко, О. Ю. Хижун, **О. З. Галий** // Тр. 11-ой Междунар. конф. по гидридам. – Ялта, 02-08 сентября 2009. – С. 86–87.
14. Щербакова Л. Г. Розробка мн-воздушного елементу для оборотної фотоелектрохімічної комірки / Щербакова Л. Г., Патлун Д. В., Криницький А. В., Грайворонська К. О., **Галий О. З.**, Солонін Ю. М. // Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комірчаніх технологій: Матеріали наукової звітної сесії, 7 грудня 2017 р. – Київ, 2017 – С. 37.
15. Солонін Ю. М. Вплив хімічного стану поверхні витриманого на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–Al на електрохімічні властивості / Юрій Солонин, **Оксана Галий**, Катерина Гайворонська, Світлана Петровська // 7-й Український з'їзд з електрохімії – 04–07 червня 2018, Львів. – т.1, С. – 115–117.
16. Солонін Ю. М. Корозійно-електрохімічна поведінка витриманого на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–V / Юрій Солонін, **Оксана Галий**, Анатолій Самелюк, Лариса Романова, Катерина Гайворонська, Олег Хижун, Світлана Петровська // 14-а Міжнародна конференція „Корозія – 2018” – 05–07 червня 2018, Львів. – С. 26–31.

АНОТАЦІЯ

Галий О.З. “Вплив хімічного та фазового складу, а також стану поверхні на електрохімічні властивості сплавів ZrNiMnCrMe (Me = V, Al) та електродів на їх основі”. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2018.

Встановлено, що дозоване окиснення сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) при їх витримці на повітрі призводить до прискорення процесу активації і підвищення циклічної стійкості при електрохімічному насиченні воднем. Показано, що витримка на повітрі також позитивно впливає на швидкість активації електродів, спресованих з порошку механоактивованого ванадійвмісного сплаву з добавками 10, 20 і 50 мас. % нікелю.

Встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із досліджених сплавів та їх електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області. Знайдено, що збільшення вмісту фази Zr_7Ni_{10} у випадку великих швидкостей охолодження при кристалізації алюмінійвмісного сплаву сприяє підвищенню його електрохімічної активності. На прикладі ванадійвмісного сплаву показано, що використання неглибокого розряду до різниці потенціалів $E = -1,0$ В, збільшення поруватості електродів, постадійна витримка сплаву на повітрі і зменшення розміру витриманих на повітрі частинок порошку сплаву сприяє підвищенню його циклічної стійкості.

Визначено особливості і механізми електрохімічної та хімічної корозії сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) в 30 % КОН.

Ключові слова: водень-сорбуючий сплав, гідрид, витримка на повітрі, активація, циклічна стійкість.

АННОТАЦІЯ

Галий О.З. "Влияние химического и фазового состава, а также состояния поверхности на электрохимические свойства сплавов $ZrNiMnCrMe$ ($Me = V, Al$) и электродов на их основе". – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2018.

Установлено, что дозированное окисления сплавов $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) при их выдержке на воздухе приводит к ускорению процесса активации и повышению циклической стойкости при электрохимическом насыщении водородом. Показано, что выдержка на воздухе также положительно влияет на скорость активации электродов, спрессованных из порошка механоактивированного ванадийсодержащего сплава с добавками 10, 20 и 50 масс. % никеля.

Установлена корреляция между циклической стойкостью электродов из исследованных сплавов и их электрохимической стабильностью при потенциодинамическом циклировании в катодной области. Найдено, что увеличение содержания фазы Zr_7Ni_{10} в случае больших скоростей охлаждения при кристаллизации алюминийсодержащего сплава способствует повышению его электрохимической активности. На примере ванадийсодержащего сплава показано, что использование неглубокого разряда до разности потенциалов $E = -1,0$ В, увеличение пористости электродов, постадийная выдержка сплава на воздухе и

уменьшение размера выдержанных на воздухе частиц порошка сплава способствует повышению его циклической стойкости.

Определены особенности и механизмы электрохимической и химической коррозии сплавов $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) в 30% KOH.

Ключевые слова: водород-сорбирующий сплав, гидрид, выдержка на воздухе, активация, циклическая стойкость.

SUMMARY

Galiy O. Z. "Influence of chemical and phase composition, as well as surface condition, on electrochemical properties of alloys $ZrNiMnCrMe$ ($Me = V, Al$) and electrodes on their basis". – The manuscript.

Thesis for the degree of a candidate of chemical sciences in the specialty 02.00.04 – physical chemistry. – Frantsevich Institute for Problems of Material Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018

It has been found that the metered oxidation of $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) alloys when exposing in the air in the form of powders or pressed electrodes leads to accelerating the activation process and increasing cyclic stability under electrochemical saturation with hydrogen. It has been shown that exposure in the air positively affects the rate of activation of electrodes pressed from a powder of mechanically activated vanadium-containing alloy with additives of 10, 20 and 50 wt. % Ni.

Impedance electrochemical spectroscopy has established that electrodes made of unoxidized and metered oxidized powders of the $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ alloy are characterized by various equivalent electrical circuits. In the case of the electrode made of unoxidized powder, a charge transfer is a limiting stage.

The correlation is established between the cyclic stability of electrodes from $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Me_{0,1}$ ($Me = V, Al$) alloys and their electrochemical stability at the potentiodynamic cycling in the cathode region. It means that the smaller the difference between cathode currents of direct and reverse stroke and their change from cycle to cycle during the first ten cycles, the higher the cyclic stability of the electrodes.

Electrodes pressed from the air exposed powders of alloys exhibit the highest stability in potentiodynamic cycling. The electrode made of the $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ alloy powder air-exposed for 3 days has the highest stability in potentiodynamic cycling and at the same time the best cyclic stability. For 500 cycles of charge-discharge, the loss of discharge capacity by this electrode is only 25%, the electrode of unoxidized alloy powder loses 56% after 250 cycles.

The conducted long-term potentiodynamic cycling (10 cycles) revealed the cause of the mismatch between the maximum activity of the freshly prepared electrode from the $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ alloy in the first cycle and its smallest maximum achieved discharge capacity. This cause is the loss of activity by the electrode during cycling. The electrodes, which during cycling most lose their activity, undergo the greatest mechanical destruction, and thus show the lowest cyclic stability.

It was shown for the vanadium-containing alloy as an example that increasing the cyclic stability of the electrodes is facilitated by: use of shallow discharge to the potential difference $E = -1,0$ V; increase in the porosity of the electrodes; the preliminary stepwise

air exposure of the alloy in the form of powder or ingot, reducing the size of air-exposed powder particles.

The methods of atomic absorption spectroscopy and polarization curves has established that the preliminary exposure in the air of alloys $\text{ZrNi}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}\text{Me}_{0.1}$ (Me = V, Al) leads to an increase in their corrosion resistance. By means of scanning electron microscopy it has been shown that the preliminary exposure in the air of the $\text{ZrNi}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.1}$ alloy leads to an even distribution of smaller corrosive areas during its hydrogenation-dehydrogenation in comparison with such without preliminary exposure.

Keywords: hydrogen-sorbing alloy, hydride, air exposure, activation, cyclic stability

Підписано до друку 05.11.2018 р. Формат 60x90/16

Ум. друк. арк. 0,9 Обл.-вид. арк. 0,9

Тираж 100 прим. Замовлення № 410

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича НАН України

03142, Київ, вул. Кржижановського, 3