

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

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГАЛІЙ ОКСАНА ЗІНОВІЇВНА

УДК 541.13: 541.136:541.135.53:66.076

ДИСЕРТАЦІЯ

**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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.З.Галій

Науковий керівник: Солонін Юрій Михайлович, доктор фіз.-мат. наук,
академік НАН України

Київ – 2018

АНОТАЦІЯ

Галій 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, поетапна 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.

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 електрохімічної 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 перенос заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється.

Вперше знайдено 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 від циклу до циклу 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 каталітичної активності.

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

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

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 $ZrNi_{1.2}Mn_{0.5}Cr_{0.2}Me_{0.1}$ ($Me = V, Al$) 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 $ZrNi_{1.2}Mn_{0.5}Cr_{0.2}V_{0.1}$ 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

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., **Галій 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. Галій**, 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 AB_5 and AB_2 / 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-комірчаних 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 Солонін, **Оксана Галій**, 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 Галій**, Анатолій Самелюк, Лариса Романова, Катерина Гайворонська, Олег Хижун, Світлана Петровська // 14-а Міжнародна конференція „Корозія – 2018” – 05–07 червня 2018, Львів. – С. – 26–31.

ЗМІСТ

Стор.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	13
ВСТУП.....	14
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	21
1.1 Нікель-металогідридні акумулятори	21
1.2 Загальна характеристика фаз Лавеса.....	23
1.3 Сплави на основі ZrV_2	25
1.4 Сплави на основі системи $ZrMn_2-ZrCr_2$	28
1.5 Багатокомпонентні сплави на основі ZrV_2 та системи $ZrMn_2-ZrCr_2$	31
1.6 Активація сплавів типу AB_2 та способи її підвищення.....	34
1.7 Циклостійкість сплавів типу AB_2 та способи її підвищення.....	41
1.8 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження.....	49
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АТЕСТАЦІЯ СПЛАВІВ.....	53
2.1 Виготовлення зразків та методики експериментів.....	53
2.2 Методи досліджень	54
2.2.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія.....	54
2.2.2 Оже-електронна спектроскопія.....	55
2.2.3 Рентгенофазовий аналіз.....	55
2.2.4 Електрохімічна імпедансна спектроскопія.....	56
2.2.5 Скануюча електронна мікроскопія та рентгенівський мікроаналіз.....	56
2.2.6 Атомно-абсорбційна спектроскопія.....	57
2.2.7 Потенціодинамічні дослідження.....	58
2.2.8 Метод циклічної вольтамперометрії.....	59
2.2.9 Гальваностатичні дослідження.....	59

	11
2.2.10 Визначення поруватості (метод гідростатичного зважування).....	59
2.2.11 Хімічний аналіз (метод імпульсної відновної екстракції та газової хроматографії).....	60
2.3 Атестація сплавів	60
РОЗДІЛ 3 СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ СПЛАВІВ.....	63
3.1 Структура та морфологія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	63
3.2 Структура та морфологія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	69
3.3 Висновки до розділу.....	74
РОЗДІЛ 4 АКТИВАЦІЯ ТА МЕХАНОАКТИВАЦІЯ СПЛАВУ	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	75
4.1. Висновки до розділу.....	82
РОЗДІЛ 5 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ТА $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	84
5.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	84
5.2 Оже-електронна спектроскопія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	90
5.3 Рентгенофазовий аналіз сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	92
5.4 Електрохімічна імпедансна спектроскопія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	93
5.5 Хімічний аналіз.....	98
5.6 Висновки до розділу.....	99
РОЗДІЛ 6 ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ТА ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЇХНЮ ЦИКЛІЧНУ СТІЙКІСТЬ.....	101
6.1 Електрохімічні властивості свіжовиплавленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	101
6.2 Електрохімічні властивості свіжовиплавленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	117

6.3 Фактори, що впливають на циклічну стійкість сплаву	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	131
6.3.1 Залежність циклічної стійкості сплаву від глибини розряду електродів	131
6.3.2 Залежність циклічної стійкості сплаву від кількості зв'язуючого у складі електродів.....	134
6.3.3 Постадійна витримка сплаву на повітрі.....	138
6.3.4 Залежність циклічної стійкості сплаву від розміру частинок порошку	145
6.4 Електрохімічні дослідження сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ після довготривалої витримки на повітрі у вигляді зливка	149
6.5 Електрохімічні дослідження складових компонентів сплавів.....	155
6.6 Висновки до розділу.....	162
РОЗДІЛ 7 КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ.....	165
7.1 Корозійно-електрохімічні властивості сплаву	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	165
7.1.1 Скануюча електронна мікроскопія.....	165
7.1.2 Метод поляризаційних кривих.....	169
7.1.3 Склад електроліту після корозії в ньому сплаву	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	170
7.2 Корозійно-електрохімічні властивості сплаву	
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	171
7.2.1 Скануюча електронна мікроскопія	171
7.2.2 Метод поляризаційних кривих.....	173
7.3 Висновки до розділу.....	174
ВИСНОВКИ.....	176
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	178
ДОДАТОК А.....	192

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ,
СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ**

МГ	металогідриди
ІМС	інтерметалічна сполука
Ni-МГ	нікель-металогідридний акумулятор
мА·год/г	одиниця вимірювання розрядної ємності С у електрохімії
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
РФС	рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
РМ	рентгенівський мікроаналіз
ААС	атомно-абсорбційна спектроскопія
ЦВА	циклічна вольтамперометрія
ОЕС	оже-електронна спектроскопія
СЕІ	спектри електрохімічного імпедансу
ЕІС	електрохімічна імпедансна спектроскопія
РФА	рентгенофазовий аналіз
ІВЕ – ГХ	метод імпульсної відновлювальної екстракції та газової хроматографії
С15, С14.....	фази Лавеса

ВСТУП

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 поверхнєве 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 КОН.

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 КОН).

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 порошоків 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. Хижуню, 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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Нікель-металогідридні акумулятори

В останні десятиліття найбільш перспективним напрямком використання гідридоутворюючих сплавів є застосування їх у лужних нікель-металогідридних акумуляторах, які прийшли на зміну екологічно шкідливим нікель-кадмієвим [1–8]. Металогідридні акумулятори, у порівнянні з нікель-кадмієвими, мають підвищену в півтора-два рази питому електрохімічну ємність і для них не властиві дендритоутворення та «ефект пам'яті». Серед головних їхніх переваг – можливість застосування великих струмів заряду-розряду при низьких температурах й екологічно чисті як виробництво, так і утилізація. За своїми параметрами та конструкційним виконанням вони схожі з нікель-кадмієвими, тоді як активний матеріал негативного електрода в них використовується сплав, здатний до електрохімічної сорбції-десорбції водню з утворенням металогідриду згідно до реакції (1.1) [9–11].

Схематичне зображення нікель-металогідридного акумулятора при заряді-розряді наведено на рис. 1.1 [12].



де M – металевий сплав – сорбент водню

Особливо важливим є вдалий вибір сплаву – сорбенту водню, оскільки саме він визначає експлуатаційні характеристики металогідридного акумулятора. Сплав повинен мати високу ємність за воднем і високі кінетичні характеристики процесів його сорбції-десорбції, стійкість в лужному електроліті, стабільність електрохімічних властивостей при багаторазовому гідруванні-дегідруванні. Першими матеріалами, які використовували як негативний електрод, були бінарні сплави – сорбенти водню $LaNi_5$, $TiNi$, Ti_2Ni [13–16]. На прикладах системи $Ti-Ni$ вперше

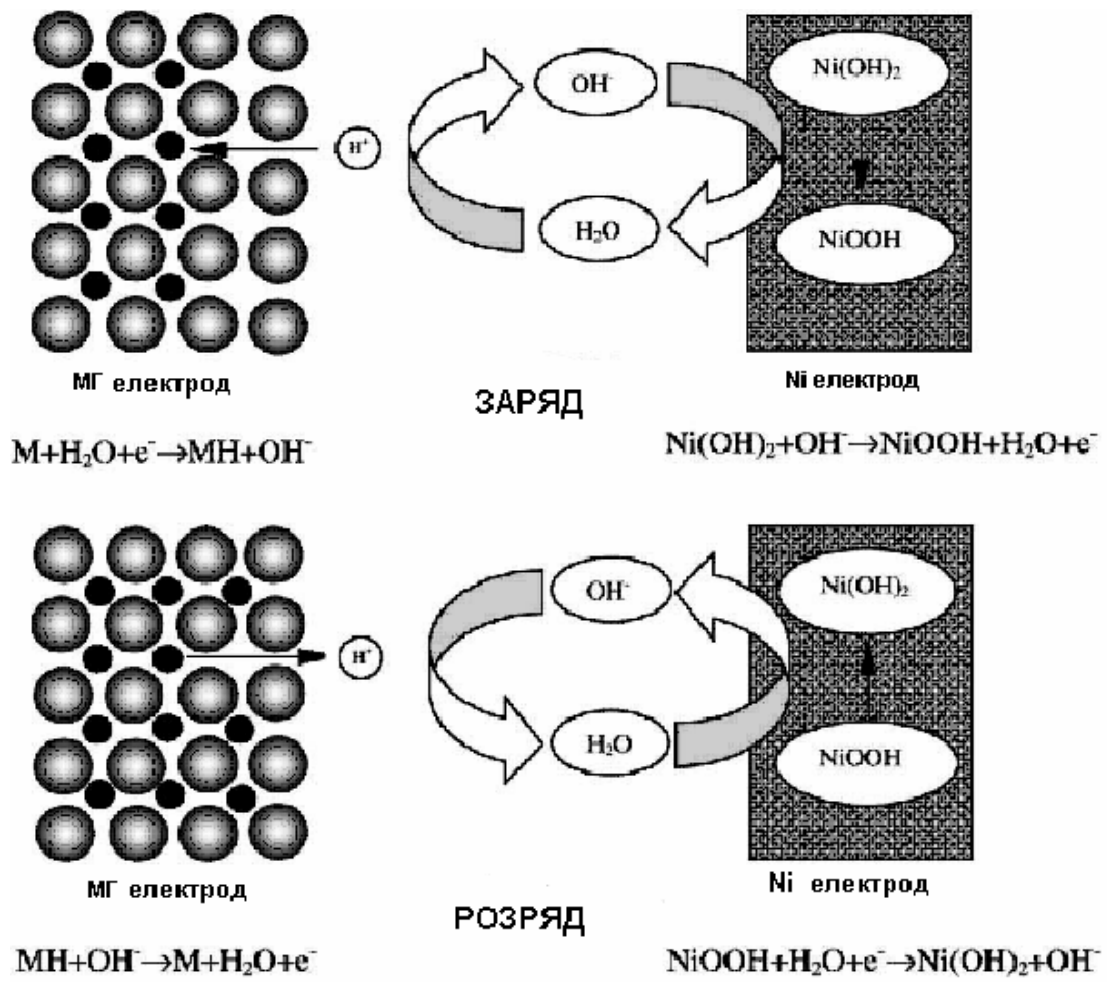


Рисунок 1.1 – Схематична діаграма електрохімічних реакцій в нікель-металогідридному акумуляторі при заряді-розряді [12]

показана можливість застосування інтерметалічних сполук як електродних матеріалів, здатних зворотно поглинати та виділяти водень. Однак, електроди з цих сплавів не мали достатньої для практичного застосування циклічної стійкості. Їх питома електрохімічна ємність різко зменшувалась вже після кількох десятків циклів гідрування-дегідрування і була значно нижчою теоретичної, розрахованої за ізотермами тиск-склад, що на деякий час знизило інтерес до цих сполук. Роботи в цьому напрямку відновилися після виявлення позитивного впливу легування на циклічну стійкість сплавів, здатних до сорбції-десорбції водню.

Пошук нових сплавів-сорбентів водню проводили в двох основних напрямках: використання легування сплавів і отримання багатоконпонентних фаз Лавеса AB_2 , де $A = Zr, Ti$; $B = Cr, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$ [1].

1.2 Загальна характеристика фаз Лавеса

Фази Лавеса – велика група інтерметалічних сполук із стехіометрією AB_2 , які, здебільшого, мають структуру типу $MgCu_2$ (C15) і $MgZn_2$ (C14) [17]. Утворення цих фаз визначається співвідношенням атомних радіусів компонентів, яке в ідеальному випадку має значення $r_A/r_B = 1,225$. На практиці воно знаходиться в межах 1,1–1,6. Фази Лавеса забезпечують високу розрядну ємність і активацію сплаву. Загальним для цих структур є наявність тетраєдрів з атомів "B", що утворюють просторовий каркас, у порожнинах якого знаходяться більші за розміром атоми "A" (рис. 1.2). Завдяки таким особливостям кристалічної структури вони здатні вміщати в своїй ґратці до чотирьох атомів водню на одну формульну одиницю.

Титан, як компонент "A", утворює фази Лавеса з багатьма перехідними металами 4-го періоду (за винятком ванадію та нікелю), а цирконій, крім того, з усіма металами 5-го і 6-го періодів. Особливий інтерес викликають фази ZrV_2 , $ZrCr_2$ і $ZrMn_2$, оскільки вони легко активуються, а також мають високу кінетику і питому розрядну ємність. Здатність до накопичення водню фазами Лавеса зменшується в ряду ZrM_2 ($M = Cr, V, Mn, Fe, Co$), тоді як рівноважний тиск гідрування-дегідрування збільшується [18]. Висока стабільність цих фаз ускладнює їх застосування. Наприклад, рівноважний тиск в системі ZrV_2-H_2 становить $P_{рівн} = 10^{-9}$ МПа. при $50^\circ C$. Згідно літератури, для зниження стабільності, що полегшує процеси гідрування, та для збільшення водневої ємності використовують заміщення елементів "A" та "B" сплавів типу AB_2 легуючими добавками. Їх введення сприяє поліпшенню кінетичних характеристик електрохімічних процесів, що

протікають на поверхні матеріалів [19–24]. Елемент "А" заміщують, головним чином, титаном та цирконієм, "В" – залізом, кобальтом, нікелем, міддю, марганцем, хромом.

Заміна цирконію на титан у сплавах $(Zr_{1-x}Ti_x)Cr_2$ або $(Zr_{1-x}Ti_x)Mn_2$ приводить до підвищення рівноважного тиску, проте знижує питому ємність. Максимальний вплив на підвищення рівноважного тиску при заміні компонента "В" забезпечує добавка кобальту. Так, при заміщенні у фазі Лавеса $ZrMn_2$ марганцю на кобальт рівноважний тиск можна збільшити у 400 разів. Зниження стабільності гідридів можна досягти також за рахунок надстехіометричних добавок, наприклад, заміщенням цирконію марганцем аж до складу $ZrMn_{3,8}$ [1].

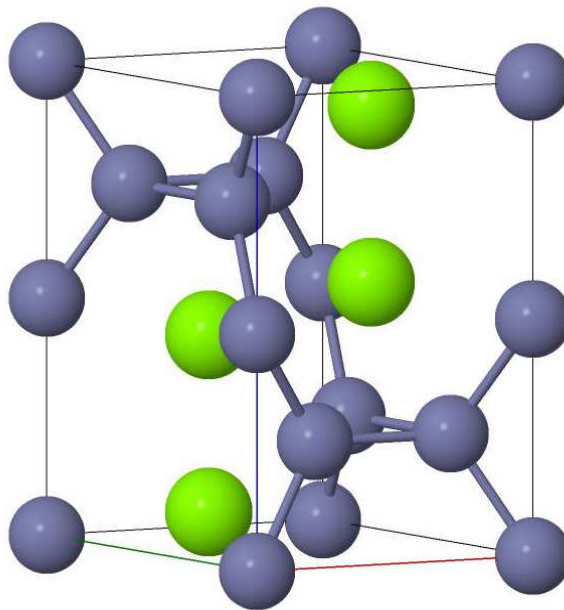


Рисунок 1.2 – Елементарна комірка фази Лавеса типу $MgZn_2$ (C14). Атоми магнію – більші за розміром [17]

Проявляючи унікальні водень-сорбційні властивості, фази Лавеса ZrV_2 , $ZrCr_2$ і $ZrMn_2$ є базовими сполуками для подальшої розробки більш складних багатокомпонентних сплавів. Серед них можна виділити два класи: на основі ZrV_2 – з частковим заміщенням як цирконію, так і ванадію, та на основі

$Zr(Cr, Mn)_2$ – з частковим заміщенням компонентів. Майже всі сплави обох класів містять у своєму складі значну кількість нікелю в зв'язку з його каталітичною активністю в реакції атомізації та рекомбінації водню.

1.3 Сплави на основі ZrV_2

Слід зазначити, що при дослідженні водень-сорбційних сплавів систематично вивчається фазовий склад, хімічний стан поверхні, мікроструктура, параметри ґратки тощо з метою встановлення їх взаємозв'язку з електрохімічними властивостями для можливого покращення експлуатаційних характеристик [25–33].

Ще в 1985 році вперше запропоновано використовувати в нікель-металогідридних акумуляторах сплави на основі ZrV_2 з частковою заміною цирконію титаном і ванадію нікелем (табл. 1.1 і 1.2). Часткове заміщення цирконію титаном приводить, в основному, до прискорення активації сплавів [34]. Однак, зі збільшенням його вмісту розрядна ємність зменшується (табл. 1.1). У деяких роботах повідомляється, що при значному збільшенні вмісту титану активаційні процеси погіршуються [28].

Таблиця 1.1. Електрохімічні характеристики сплавів [34]

Сплав	C ($i=100$ мА/г)	C ($i=10$ мА/г)
$ZrV_{0,5}Ni_{1,5}$	285	360
$Zr_{0,5}Ti_{0,5}V_{0,5}Ni_{1,5}$	233	270
$TiV_{0,5}Ni_{1,5}$	200	252

- i – струм розряду

Ретельно вивчені електрохімічні властивості сплавів на основі ZrV_2 при заміщенні ванадію нікелем [14, 26, 35–37]. У результаті досліджень було встановлено оптимальні концентрації нікелю в сплавах, при яких досягається

максимальна розрядна ємність. Відхилення від оптимальних концентрацій нікелю призводить до зменшення розрядної ємності сплавів.

Високу розрядну ємність при щільності струму 10 мА/см^2 вияляє сплав надстехіометричного складу $\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,67})_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,4$), тому на його основі велися розробки чотирьох- і п'ятикомпонентних сплавів з поліпшеними характеристиками. Так, у [14] досліджували електрохімічні характеристики сплавів на основі $\text{Zr}(\text{V}, \text{Ni})_2$ при частковій заміні нікелю кобальтом, залізом і марганцем (табл. 1.2). Заміна нікелю на кобальт і залізо приводить до незначного підвищення розрядної ємності за рахунок дестабілізації гідриду. Максимальне підвищення ємності спостерігається при заміщенні нікелю марганцем. Електрод зі сплаву $\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,17})_{2,4}$ показує найвищу ємність $366 \text{ мА}\cdot\text{год/г}$.

Таблиця 1.2 – Електрохімічні характеристики сплавів надстехіометричного складу на основі $\text{Zr}(\text{V}, \text{Ni})_2$ [14]

Сплав	Вміст водню	$C_{\text{розр.}}$ мА·год/г	Ефективність розряду, %
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,67})_2$	–	218	49,1
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,67})_{2,4}$	0,917	311	84,1
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,59}\text{Co}_{0,08})_{2,4}$	0,931	326	86,9
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,50}\text{Co}_{0,17})_{2,4}$	0,897	328	90,6
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,59}\text{Fe}_{0,08})_{2,4}$	0,938	332	87,6
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,59}\text{Mn}_{0,08})_{2,4}$	1,20	363	74,5
$\text{Zr}(\text{V}_{0,33}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{0,17})_{2,4}$	1,33	366	67,9

У роботі [26] дослідили вплив нестехіометрії сплавів $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,75}\text{Ni}_x$ ($x = 1,25-1,5$) на структуру і електродні характеристики (табл. 1.3). Сплав при $x = 1,25$ виявляє дві структури: дендритну (80 %) і зернисту (20 %). Дендритна структура збагачена ванадієм, який має більш високу ємність за воднем. Збільшення вмісту нікелю приводить до зменшення зони дендритної

структури та поліпшення кінетичних характеристик сплаву. Нікель зменшує міцність зв'язку $V(\text{Zr, Ti})\text{-H}$, він є каталізатором електрохімічних реакцій та сприяє зменшенню лужної корозії. Для сплавів при $x > 1,5$ характерна однофазна, вільна від дендритів структура. Гомогенність збільшується після термічної обробки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 годин.

Таблиця 1.3 – Електрохімічні характеристики сплавів $\text{Zr}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{V}_{0,75}\text{Ni}_x$ [26]

Значення x у сплаві	Максимальна ємність (мА·год/г) при струмі розряду			
	200 мА/г	400 мА/г	600 мА/г	$C_{300}/C_{\text{макс}}$
1,25	194	126	83	99,9
1,50	275	227	190	88,7

У роботі [28] досліджували вплив заміщення цирконію титаном на фазовий склад, мікроструктуру і електрохімічні характеристики багатокомпонентного сплаву $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Ni}_{1,3}$ при $0,1 \leq x \leq 0,3$. Максимальну розрядну ємність 354 мА·год/г проявляє сплав $\text{Zr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,2}\text{V}_{0,1}\text{Ni}_{1,3}$ ($x = 0,1$). Результати досліджень показують, що основна фаза сплаву С15 співіснує з невеликою кількістю фази С14 і вторинною фазою $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$. Зі збільшенням кількості титану, вміст фази С15 і $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ зменшується, а фази С14 збільшується. При цьому об'єм комірки як фази С15, так і С14 поступово зменшується. Встановлено також дендритну структуру сплаву при $x = 0,1\text{--}0,2$, тоді як при $x = 0,3$ дендрити зникають і поверхня стає пористою. Вважається, що фаза С14 позитивно впливає на високошвидкісний розряд.

Для загальної оцінки впливу хрому в сплавах на основі ZrV_2 в роботі [29] були вивчені фазовий склад і електрохімічні властивості сплаву $\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{V}_{2,7}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_x\text{Ni}_{1,75}$ з великим вмістом титану ($x = 0\text{--}0,7$). Встановлено, що всі сплави складаються із фази С14 з гексагональною структурою і твердого розчину на основі ванадію. При збільшенні кількості хрому збільшується вміст твердого розчину на основі ванадію, а вміст фази Лавеса

C14 поступово зменшується. Електрохімічні дослідження свідчать, що крім очікуваного поліпшення циклічної стійкості, збільшення вмісту хрому в певному діапазоні концентрацій приводить до підвищення високошвидкісного розряду, однак розрядна ємність при цьому знижується, що пояснюють зменшенням вмісту фази C14. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії та анодної поляризації встановлено, що високошвидкісний розряд електродів із цього сплаву контролюється, головним чином, дифузійним опором.

Слід зазначити, що сплави твердого розчину на основі ванадію викликають підвищений інтерес у зв'язку з їхньою великою водневою ємністю (2,2 мас. %) і високою кінетикою сорбції-десорбції водню [38–41]. Розрядна здатність таких сплавів достатньо висока для практичного застосування (до 500 мА·год/г), проте їхнім істотним недоліком є низька стабільність при циклуванні та висока вартість. Покращити циклічну стабільність і знизити їх вартість можливо шляхом легування сплавів хромом і залізом, а також застосуванням сплавів нестехіометричного складу.

Нещодавно ряд авторів досліджували абсорбційні властивості трикомпонентних сплавів на основі ZrV_2 у газовому середовищі при частковому заміщенні ванадію на титан [42–44], залізо [45] і нікель [46]. Були досліджені властивості сплавів системи $Zr-Ti-V$: $ZrTi_{0,2}V_{1,8}$, $Zr_{0,9}Ti_{0,1}V_2$, $Zr(V_{1-x}Fe_x)_2$ і $Zr(V_{1-x}Ni_x)_2$. Після тривалого відпалу в широкому температурному інтервалі сплави демонструють високу кінетику поглинання водню, до того ж, при кімнатній температурі, та мають високу циклічну стійкість.

1.4 Сплави на основі системи $ZrMn_2-ZrCr_2$

Сплави на основі системи $ZrMn_2-ZrCr_2$ також ретельно вивчені з метою їх використання як МГ-електроди [18, 22, 30, 47–51]. Так, при дослідженні сплавів $ZrMn_x$ ($x = 1,8-3,8$) встановлено, що найбільшу водневу ємність 1,7 %

(мас.) має фаза стехіометричного складу $ZrMn_2$, однак стабільність утвореного гідриду є занадто високою для їх використання. Зі зменшенням x ($x < 1,7$) стабільність гідридів знижується. Зниження стабільності гідридів зазначеної системи можна досягти, також, при заміщенні цирконію на титан, а марганцю та хрому – нікель, залізо, ванадій, кобальт тощо, або створенням багатоконпонентних сплавів. Наприклад, у роботі [18] для зниження стабільності гідридів $ZrMn_2H_x$ марганець заміняли на нікель. Однак отриманий сплав $ZrMnNi_{1+x}$ ($x = 0,0-0,4$) демонструє низьку електрохімічну ємність. Найбільші ємність і циклічну стійкість має сплав з найменшим вмістом нікелю $ZrMnNi_{1,0}$. За допомогою рентгенофазового аналізу визначено, що сплав вміщує, переважно, гексагональну фазу С14.

У роботі [30] досліджено вплив вмісту хрому на структуру та характеристики сплавів системи $Zr-Cr-Ni$. У сплаві $Zr(Cr_xNi_{1-x})_2$ ($0,15 \leq x \leq 0,65$) кристалічна структура залежить від співвідношення Cr/Ni та змінюється з кубічної С15 при $x \leq 0,45$ на гексагональну С14 при більшому вмісті хрому. Об'єм кубічної ґратки та розрядна ємність збільшуються зі зростанням концентрації хрому в сплаві. Максимальну розрядну ємність 305 мА·год/г показав сплав $Zr(Cr_{0,35}Ni_{0,65})_2$. Зі зменшенням температури розрядна ємність сплавів системи $Zr-Cr-Ni$ різко падає.

Значного поліпшення низькотемпературного розряду сплавів вказаної системи можна досягти при частковій заміні хрому на марганець і ванадій [49]. Цей ефект пов'язують з утворенням пористої, реакційноактивної, збагаченої нікелем, поверхні. У дослідженому сплаві $Zr(Mn_xCr_yV_zNi_{1-x-y-z})_2$ ($x = 0,20-0,35$, $y = 0,05-0,125$, $z = 0-0,075$) основна кубічна фаза Лавеса С15 співіснує з гексагональною С14, ромбічною Zr_7Ni_{10} та іншими фазами, які утворюються у невеликій кількості. Електрохімічні властивості деяких сплавів цієї системи наведені в табл. 1.4. Визначено, що всі сплави активуються менше, ніж за 13 циклів, саморозряд після 2-х тижнів для більшості з них становить від 16 до 30 %. Сплави характеризуються високою циклічною стійкістю.

На відміну від сплавів на основі ZrV_2 , при заміщенні цирконію титаном у системі $ZrMn_2-ZrCr_2$ питома ємність сплавів збільшується [50]. Так, титановмісний сплав $Zr_{0,5}Ti_{0,5}(Mn, V, Ni)_2$, у порівнянні зі сплавом $Zr(Mn, V, Ni)_2$, легше активується і має підвищену електрохімічну ємність. Структурний аналіз показує наявність двох фаз – $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Ni$ на основі С14. Автори роботи [50] припускають, що поліпшення електрохімічних властивостей титановмісного сплаву можливе завдяки наявності фази $Ti_{0,8}Zr_{0,2}Ni$, а також зникнення бінарних фаз системи $Zr-Ni$.

Таблиця 1.4 – Електрохімічні властивості сплавів $Zr(Mn, Cr, V, Ni)_2$ [49]

Сплав	$E_{р\ddot{и}вн.}, В$	$C_{мак}, мА\cdot год/г$	$C_{200}/C_{50}, \%$
$Zr(Mn_{0,2}Cr_{0,075}V_{0,025}Ni_{0,6})_2$	- 0,905	331	81,9
$Zr(Mn_{0,25}Cr_{0,075}Ni_{0,65})_2$	- 0,900	323	84,7
$Zr(Mn_{0,3}Cr_{0,075}V_{0,075}Ni_{0,55})_2$	- 0,915	303	86,5
$Zr(Mn_{0,3}Cr_{0,125}V_{0,025}Ni_{0,65})_2$	- 0,880	343	81,0
$Zr(Mn_{0,35}Cr_{0,005}V_{0,075}Ni_{0,65})_2$	- 0,905	341	84,7
$Zr(Mn_{0,35}Cr_{0,075}V_{0,005}Ni_{0,7})_2$	- 0,930	339	87,2

Сплави на основі $TiMn_2$ дешевші, ніж на основі $LaNi_5$ або $ZrMn_2$, і вони володіють високою ємністю за воднем у газовій фазі, що є суттєвою перевагою для МГ-матеріалів [51]. Але дані сплави характеризуються низькою електрохімічною ємністю (близько 30 мА·год/г). Зі зменшенням вмісту марганцю адсорбція водню збільшується, а його заміщення на інші компоненти та добавки нікелю покращують електрохімічні характеристики таких сплавів [22]. Однак, низький термін експлуатації сплавів на основі титану є одним з основних факторів, що впливає на їх практичне застосування у нікель-металогідридних акумуляторах.

1.5 Багатокомпонентні сплави на основі ZrV_2 та системи $ZrMn_2-ZrCr_2$

Виявлення позитивного впливу легування на електрохімічні властивості бінарних сплавів спонукало до створення багатокомпонентних сплавів як найбільш перспективних електродних матеріалів. На даний час, кількість наукових розробок, присвячених дослідженню багатокомпонентних сплавів типу AB_2 (стехіометричного та нестехіометричного складів), наближається до кількості розробок, відомих для багатокомпонентних сплавів типу AB_5 на основі лантану та мішметалів. Багатокомпонентні сплави типу AB_2 володіють високими експлуатаційними характеристиками, а також, у порівнянні зі сплавами на основі $LaNi_5$, більш низькою вартістю. Цим пояснюється велика кількість патентів та робіт, пов'язаних з новими складами та технологіями отримання МГ-матеріалів на базі фаз Лавеса [52–54]. Однак, на відміну від сплавів на основі $LaNi_5$, у літературі практично відсутні систематичні та узгоджені дані з електрохімічних властивостей (особливо, щодо циклічної стійкості) електродів із багатокомпонентних сплавів типу AB_2 .

З метою поліпшення електрохімічних властивостей багатокомпонентних сплавів велика увага приділялася, як і у випадку бінарних і потрійних систем, оптимізації складу [55–56]. Так, у роботі [55] досліджено властивості сплаву $Ti_xZr_yV_{0,2}Mn_{0,4}Ni_{0,9}Cr_{0,5}$ в залежності від вмісту цирконію і титану. Встановлено, що збільшення вмісту титану сприяє процесу сегрегації компонентів сплаву, тоді як співвідношення Ti/Zr впливає на поведінку складових компонентів при цьому процесі. Спираючись на літературу та власні результати, автори роботи [55] підтверджують, що головним недоліком титановмісних сплавів є низька циклічна стійкість як наслідок сегрегації та окиснення титану, цирконію і марганцю на поверхні електродів.

Процес сегрегації та окиснення призводить до зменшення контакту між поверхневими та об'ємними фазами, в результаті чого контактний опір між

ними збільшується, і, як наслідок, зменшується каталітична активність поверхні. Автори [55] підкреслюють, що більш успішне застосування комерційних сплавів на основі цирконію, у порівнянні з титановмісними, пов'язане з великою кількістю на поверхні цирконійвмісних сплавів при циклуванні нікелю, оксид якого в розчині КОН більш стабільний. У їхній роботі максимальний вміст нікелю після циклування, який складає 56,8 %, встановлено для сплаву $Zr_{0,7}Ti_{0,5}V_{0,2}Mn_{0,4}Ni_{0,9}Cr_{0,5}$.

Шляхом зміни елементів в сплавах $ZrCr_{0,08}NiM_{0,05}M_{0,2}$ і $Zr_{1-x}Ti_xCrNiM_{0,05}$ ($M = V, Mn, Fe, Co$) створено нові анодні матеріали з гексагональною структурою С14 [57]. Залізо, кобальт і титан у сплаві ефективно змінює тиск десорбції водню. При заміні хрому на марганець і ванадій покращується низькотемпературна і швидкісна здатність до розряду. Всі електроди швидко активуються – протягом не більше 7 зарядно-розрядних циклів. Висока розрядна ємність (300–370 мА·год/г), стійкість при низьких температурах і високих швидкостях розряду дозволяють розглядати сплави $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0,08}NiM_{0,05}M$ ($M = V, Mn, Fe, Co$) як перспективні анодні матеріали для Ni-MГ акумуляторів.

Досліджено електрохімічні властивості багатокомпонентних сплавів при частковому заміщенні марганцю хромом [58–59], ванадієм [60–61] і нікелем [62], хрому – залізом [63], а також сплавів стехіометричного і нестехіометричного складу [64–68]. Так, у роботі [58] досліджено заміщення марганцю хромом у сплаві $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{1,6}Mn_{0,8-x}Cr_xNi_{0,6}$ ($0 \leq x \leq 0,64$). Сплав відпалювали протягом 5 годин при 1000°C. Збільшення вмісту хрому призводить до зниження розрядної ємності внаслідок більш стабільного стану гідриду. Основу сплаву складає фаза С14 і фаза, збагачена ванадієм. Ванадій істотно впливає на формування твердого розчину гідриду. Зі збільшенням кількості заміщеного хрому параметри ґратки обох фаз збільшуються. Максимальна ємність сплаву становить 545 мА·год/г. Сплави легко активуються, проте їх циклічна стійкість залишається незначною. Заміщення марганцю нікелем в сплаві $Ti_{0,7}Zr_{0,5}V_{0,2}Mn_{1,8-x}Ni_x$ ($x = 0,4; 0,8; 1,1$;

1,4 і 1,7) приводить до поліпшення циклічної стійкості і зниження розрядної ємності [62].

У [63] досліджували заміщення хрому на залізо в сплаві $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{2,7}Mn_{0,5}Cr_{0,8-x}Ni_{1,25}Fe_x$ ($x = 0,0-0,8$). Зі збільшенням вмісту заліза максимально досягнута ємність сплаву демонструє тенденцію до зменшення, а циклічна стійкість спочатку збільшується, а потім зменшується.

При дослідженні сплавів надстехіометричного складу [64] $(Ti_{0,8}Zr_{0,2})(V_{0,533}Mn_{0,107}Cr_{0,16}Ni_{0,20})_x$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6$) встановлено, що максимальна розрядна ємність і циклічна стабільність підвищуються зі збільшенням x від 2 до 5. При збільшенні x до 6 пропорційно зростає циклічна стійкість, а максимальна розрядна ємність і щільність струму обміну I_0 зменшуються. Всі сплави складаються із фази C14 з гексагональною структурою, і твердого розчину на основі ванадію. Зі збільшенням x вміст твердого розчину зростає а фази C14 – зменшується.

Зміна характеристик надстехіометричних сплавів $Zr(V_{0,4-x}Mn_xNi_{0,6-y}Mo_y)_{2,4}$ при частковому заміщенні ванадію марганцем ($x = 0-0,2$) і нікелю молібденом ($y = 0-0,1$) досліджено в [66]. Заміщення ванадію марганцем підвищує розрядну ємність і циклічну стійкість. Для сплавів основною є кубічна структура типу C15, гексагональна структура присутня у вигляді слідів. Усі електроди активуються протягом 10–15 циклів. Сплав $Zr(V_{0,2}Mn_{0,2}Ni_{0,54}Mo_{0,06})_{2,4}$ за комплексом електрохімічних характеристик становить практичний інтерес для його використання як МГ-електродів.

Добавки лантану в сплави AB_2 [69–72] приводять до істотного збільшення розрядної ємності лише при високих струмах розряду (> 400 мА/г). Так, у роботі [69] вивчали вплив добавок лантану на характеристики сплавів на основі системи Ti–V. Зі збільшенням його вмісту від $x = 0$ до $x = 0,04$ максимальна розрядна ємність зменшується із 337,3 до 262,5 мА·год/г, відповідно. В [70] досліджували композити $AB_2 - xLaNi_5$ ($x = 0, 1, 5, 10$), отримані сплавленням $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,1}Mn_{0,6}V_{0,3}$ з невеликою кількістю $LaNi_5$ як добавки. Зі збільшення кількості добавок $LaNi_5$ прискорюється активація

композитів, швидкість розряду при великих струмах (600 мА/г і вище), а максимально досягнута ємність зменшується.

1.6 Активація сплавів типу AB_2 та способи її підвищення

Для сплавів на основі фаз Лавеса AB_2 характерна уповільнена динаміка електрохімічних процесів, яка найбільшою мірою виявляється при високошвидкістному розряді. Поведінка цих сплавів при електрохімічному гідруванні-дегідруванні істотно залежить від їх елементного складу і стану поверхні [73–75]. Згідно до друкованих джерел, формування оксидного шару при контакті сплаву з повітрям є причиною зниження кінетики процесів гідрування-дегідрування, для подолання чого традиційно використовують способи, що передбачають оптимізацію складу [76–79] та модифікування поверхні [80–81], а саме:

- окиснення в середовищі чистого кисню при високих температурах;
- витримку в розчині КОН в широкому температурному діапазоні;
- анодне окиснення;
- обробку фторидними розчинами (HF , NH_4F);
- зміну хімічного складу вихідного сплаву шляхом добавок нікелю, рідкоземельних елементів, металів платинової групи;
- відпал;
- механоактиваційну обробку.

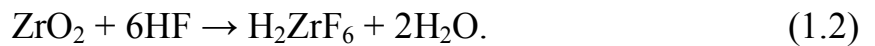
Модифікування поверхні дає позитивний ефект активації сплавів типу AB_2 . Одним із перших способів модифікування поверхні була обробка при високих температурах у середовищі чистого кисню. В результаті такої обробки питома площа поверхні інтерметалічних сполук може збільшуватися на 1–2 порядки, а питома активність (у розрахунку на одиницю маси) може зрівнятися з традиційними каталізаторами. Обробку при високих температурах застосовували для сплавів різних систем.

Так, автори [82] для поліпшення кінетики гідрування сплав $ZrCr_2$ обробляли в газовому середовищі при 400 і 800 °С. Крім цього, сплав подрібнювали і обробляли в КОН і фторвмісних розчинах. Внаслідок цього покращується кінетика гідрування. Визначено, що активація сплавів проходить у перших циклах, але дані про циклічну стійкість сплавів відсутні. Позитивний ефект обробки автори [82] пов'язують зі збільшенням питомої поверхні в результаті подрібнення сплаву (при незмінному хімічному складі поверхні) та зміною хімічного складу поверхні внаслідок збільшення кількості каталітичних центрів на ній при високотемпературній обробці та витримці у розчині HF.

Для поліпшення кінетики гідрування в [30] використовували обробку сплавів на основі $ZrCr_2$ у розчині HF–H₂O₂, а також подрібнення. В результаті обробок активація подрібненого сплаву $Zr(Cr_xNi_{1-x})_2$, особливо подрібненого шляхом циклування в середовищі водню, значно прискорюється. На активованій поверхні виявлено сегрегацію цирконію, що пов'язано з переважним розчиненням з поверхні нікелю та хрому при хімічній обробці.

Автори [14] використовували анодне окиснення і обробку в розчині КОН сплаву на основі ZrV_2 . Об'єктом дослідження був сплав $Zr(V_{0,33}Ni_{0,67})$, для активації якого потрібно більше 15 циклів гідрування-дегідрування. Сплав анодно окиснювали при $E = -0,6$ В (згідно до окисдно-ртутного електрода порівняння) і витримували в розчині КОН в різному часовому інтервалі і при різних температурах. Крім цього, сплав легували алюмінієм (1,5–2,9 мас. %). Зазначені обробки, особливо тривала витримка сплаву в розчині КОН, істотно поліпшують кінетику гідрування. Сплав активується в перших циклах. Додаток алюмінію покращує як активацію, так і циклічну стійкість сплаву. Автори [14] повідомляють, що підвищенню кінетики гідрування могла сприяти зміна структури поверхневого шару оксиду цирконію (перехід з непроникнутої для водню моноклінної структури у водень-проникну тетрагональну структуру при анодному окисненні) і / або утворення активних нікелевих кластерів.

Слід зазначити, що на початковому етапі досліджень не були зрозумілі механізми активації сплавів після різних хімічних обробок, хоча дослідники припускали схожість механізмів. Для їх виявлення почали вивчати поверхневий склад частинок сплаву після обробки. Було встановлено, що поліпшення кінетики гідрування при модифікуванні поверхні полягає у видаленні поверхневих оксидів і збільшенні вмісту каталітичного нікелю на поверхні сплаву. Так, в [74] методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії досліджено поверхневий склад сплаву $Zr(V_{0,25}Ni_{0,75})_2$, попередньо обробленого у розчинах KOH, HF і NH_4F . Визначено, що в результаті таких обробок оксидний поверхневий шар завтовшки ~ 5 нм, який відіграє важливу роль в процесі активації, видаляється відповідно до реакції:



Крім цього, авторами [74] виявлено, що сплави, які використовуються в нікель-металогідридних акумуляторах, вкриваються поверхневими оксидами вже під час приготування електродів. Стверджується, що ці оксиди повинні бути розчинені або стати провідними, оскільки вони уповільнюють швидкість поглинання водню. Дослідники встановили зв'язок між станом поверхні матеріалу та розрядною ємністю. Виявлено, що нікель має каталітичну дію на швидкість активації сплаву.

Крім обробки у фторвмісних розчинах, в [83] додатково використовували кульове розмелювання сплавів, а в [26] – добавки нікелю. Автори [83] для видалення з поверхні оксидів та створення шару металічного нікелю багатокомпонентний сплав $Zr_{0,9}Ti_{0,1}V_{0,2}Mn_{0,6}Co_{0,1}Ni_{1,1}$ обробляли в F-вмісних розчинах протягом різного часу та температур. Додатково проводили кульове розмелювання сплаву з наступним фторуванням при високих температурах. Методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії встановлено, що необроблений сплав вкривається оксидами цирконію та марганцю, а нікелю у поверхневому шарі не виявлено. Після обробки оксиди цирконію та марганцю були видалені, а на поверхні з'являється гідроксид нікелю $Ni(OH)_2$, який при заряді електрода може

перетворюватися в металічний нікель. Оброблений сплав має підвищену кінетику гідрування.

Велика кількість робіт присвячена питанням оптимізації складу сплавів з метою прискорення їх активації. Особливу увагу займає легування цирконієвих сплавів нікелем, титаном, лантаном і металами платинової групи (паладій та платина), які покращують кінетику гідрування-дегідрування завдяки своїй каталітичній активності в реакції сорбції-десорбції водню [84–86]. Сплави, що містять в своєму складі благородні метали, швидко активуються та мають високу розрядну ємність в широкому діапазоні розрядних струмів. Однак їх застосування обмежується високою вартістю.

Для поліпшення електрокаталітичної активності цирконієвих сплавів у роботі [26] запропонували замість добавок дорогоцінних металів використовувати добавки нікелю і лантану. Досліджували сплави $Zr_{0,5}Ti_{0,5}V_{0,75}Ni_x$ при $x = 1,25$ і $1,5$ та з добавкою лантану – $Zr_{0,475}Ti_{0,475}La_{0,5}V_{0,75}Ni_{1,5}$. Сплави обробляли у фторвмісних розчинах. Підвищений вміст нікелю ($x = 1,5$) приводить до прискорення швидкості активації, а введення в сплав лантану – до істотного збільшення розрядної ємності при високих струмах розряду. Визначено, що лантан не розчиняється в цирконієвому сплаві, а утворює дрібні виділення, що містять також незначну кількість нікелю. Частинки La–Ni виступають як реакційні центри.

У ході гідрування-дегідрування лантан окиснюється та гідратується. Утворюється $La(OH)_3$, який є більш проникний для водню у порівнянні з титановими і цирконієвими оксидами, що пояснює підвищені електрохімічні властивості лантанвмісного сплаву при високошвидкістному розряді. Фторидна обробка як сплаву без лантану $Zr_{0,475}Ti_{0,475}V_{0,75}Ni_{1,5}$ так і лантанвмісного сплаву $Zr_{0,475}Ti_{0,475}La_{0,5}V_{0,75}Ni_{1,5}$ додатково прискорює активацію, але швидкість гідрування лантанвмісного сплаву дещо вища. Після обробки, результати дослідження якої для сплаву $Zr_{0,5}Ti_{0,5}V_{0,75}Ni_{1,5}$ представлені в табл. 1.5, на поверхні сплавів утворюються шари з високим вмістом нікелю. У разі лантанвмісного сплаву при обробці у фторвмісному розчині частинки La–Ni

диспропорціонують з утворенням кластерів LaF, які також є каталізаторами електрохімічної реакції.

Таблиця 1.5. – Атомне співвідношення вмісту металічного титану до сумарного вмісту цирконію, ванадію і нікелю на поверхні сплаву $Zr_{0,5}Ti_{0,5}V_{0,7}Ni_{1,5}$ перед і після фторидної обробки [26]

	титан	цирконій	ванадій	нікель
Необроблений	1,0	1,832	0,654	1,786
F-оброблений	1,0	1,786	0,668	2,334

У зв'язку з високою каталітичною здатністю нікелю в реакції гідрування-дегідрування багато авторів досліджували вплив збільшення вмісту нікелю на електрохімічні властивості сплавів [18, 35, 87, 88]. Аналіз опублікованих даних показує, що добавки нікелю покращують кінетику гідрування, проте найчастіше в обмеженому діапазоні концентрацій [87, 88]. Електрохімічна ємність при цьому може істотно знижуватися. Так, в [18] при дослідженні сплаву $ZrMnNi_{1+x}$ ($x = 0,0-0,4$) встановлено, що збільшення вмісту нікелю дещо прискорює активацію, а сплав без нікелю $ZrMn$ ($x = 0,0$) демонструє найбільшу ємність і циклічну стійкість.

Авторами [88] при дослідженні впливу нікелю на електрохімічні властивості сплаву $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{2,7}Mn_{0,5}Cr_{0,8}Ni_x$ ($x = 0-1,25$) встановлено, що максимальна розрядна ємність спочатку збільшується з 27,9 ($x = 0,0$) до 373,7 мА·год/г ($x = 0,75$), а потім зменшується до 328,6 мА·год/г ($x = 1,25$). Встановлено, що зі збільшенням вмісту нікелю опір переносу заряду на поверхні електродів, а також опір дифузії водню всередині електродів зменшуються.

У результаті легування цирконієвих сплавів титаном на поверхні формується шар титанових і цирконієвих оксидів, які володіють більшою кількістю дефектів, ніж бар'єрна плівка діоксиду цирконію, що робить її більш проникною для водню. Автори [28, 34] встановили, що прискорення

активації цирконійвмісних сплавів відбувається навіть при незначних добавках титану. Зі збільшенням його вмісту знижується розрядна ємність, а в деяких випадках погіршується активація сплавів. Так, у роботі [28] при дослідженні багатоконпонентного сплаву $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) було встановлено, що кращі кінетичні властивості і максимальну розрядну ємність, що дорівнює 354 мА·год/г, має сплав $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$. Зі збільшенням вмісту титану ($x > 0,1$) активаційні процеси погіршуються (рис. 1.3).

Автори [50] повідомляють про підвищення кінетичних властивостей сплаву AB_2 при високих концентраціях титану. Було досліджено заміщення цирконію на титан у сплаві $Zr(Mn, V, Ni)_2$. Титановмісний сплав $Zr_{0,5}Ti_{0,5}(Mn, V, Ni)_2$ легше активується та має підвищену електрохімічну ємність, для досягнення якої йому необхідно 10 циклів гідрування-дегідрування у порівнянні із 30 циклами для сплаву $Zr(Mn, V, Ni)_2$. Електрохімічна ємність такого сплаву після 30 циклів становить 350 мА·год/г, а сплаву $Zr(Mn, V, Ni)_2$ – лише 280 мА·год/г.

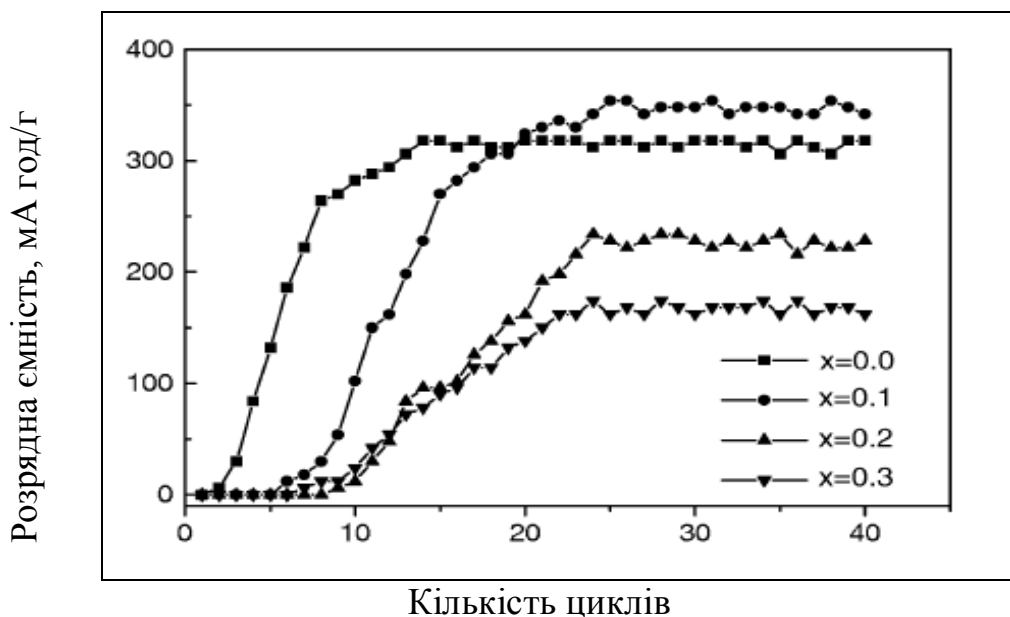


Рисунок 1.3 – Залежності розрядної ємності сплаву $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$ ($0,1 \leq x \leq 0,3$) від кількості циклів заряду-розряду [28]

Легування цирконієвих сплавів лантаном покращує активацію та кінетичні властивості сплавів, особливо при високошвидкістному розряді, але вплив лантану на розрядну ємність сплавів неоднозначний [26, 69–72, 89, 90].

У [69] встановлено, що для сплаву $Ti_{0,17}Zr_{0,08-x}La_xV_{0,35}Cr_{0,1}Ni_{0,3}$ ($x = 0-0,04$) зі збільшенням вмісту лантану від $x = 0$ до $x = 0,04$ високошвидкістний розряд електродів при щільності струму 800 мА/г спочатку збільшується з 69,01 % ($x = 0$) до 71,13 % ($x = 0,01$), а потім зменшується до 65,35 % ($x = 0,04$). В [70] при дослідженні композиту $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,1}Mn_{0,6}V_{0,3-x}LaNi_5$ ($x = 0, 1, 5, 10$) встановлено, що при збільшенні добавок $LaNi_5$ поліпшується активація, швидкість розряду при великих струмах, тоді як максимально досягнута ємність композита зменшується.

Автори [71] стверджують, що при введенні в сплав $Ti_{0,1}Zr_{0,15}V_{0,35}Cr_{0,10}Ni_{0,30}$ добавок 1,0 мас. % лантану спостерігається синергетичний ефект, в результаті якого значно прискорюється активація композита. Цей ефект автори пов'язують з утворенням лантанвмісних фаз. Максимальна розрядна ємність композиту незначно відрізняється від ємності вихідного сплаву $Ti_{0,1}Zr_{0,15}V_{0,35}Cr_{0,10}Ni_{0,30}$ (340–350 і 320–330 мА·год/г, відповідно) і значно вище ємності сплаву $LaNi_5$, яка становить лише 190–200 мА·год/г, що замало для даного типу сплавів.

У [78, 89, 90] досліджували сплави $ZrVNi$ і $ZrCrNi$ з добавками 0,05 мас. % лантану, мішметалів, неодиму та титану. В результаті легування значно прискорюються активаційні процеси, а максимальна розрядна ємність сплавів практично не змінюється. Так, лантанвмісний сплав $ZrCrNiLa_{0,05}$ досягає максимальної розрядної ємності, яка дорівнює 260 мА·год/г за 3–5 циклів гідрування-дегідрування, а сплав без лантану $ZrCrNi$ максимальну ємність, яка дорівнює 240 мА·год/г – за 18–20 циклів.

Рядом дослідників встановлено позитивний вплив механоактивації [25, 91–92] і відпалу [83, 93–94] на кінетику гідрування. В [25] досліджено литий і відпалений сплав $ZrMn_{0,5}Cr_{0,2}Ni_{1,2}V_{0,1}$ із добавками та без добавок нікелю у

співвідношенні 1:1 та при розмелюванні у вібротліні протягом 15 хвилин. Значного поліпшення електрохімічних властивостей досягнуто при помелі сплаву із добавками нікелю. Сплав, розмелений без добавок нікелю, за 20 циклів досягає максимальної ємності 370 мА·год/г, а розмелений з нікелем вже в перших циклах демонструє ємність більше 400 мА·год/г. Відпалений сплав без спеціальної активації показує максимальну ємність 65 мА·год/г, розмелений із нікелем – найбільшу ємність, що дорівнює 480 мА·год/г.

1.7 Циклостійкість сплавів типу AB_2 та способи її підвищення

Однією з основних вимог, які пред'являється до металогідридних електродів при їх практичному використанні, є циклічна стійкість при роботі в лужному електроліті, зниження якої можливе через механічне руйнування внаслідок значного об'ємного ефекту реакції гідрування-дегідрування та дії корозії. В результаті численних досліджень визначено кілька способів поліпшення циклічної стабільності цирконієвих сплавів [3]:

- обробка у фторвмісних розчинах;
- помел;
- легування нікелем, лантаном, марганцем, кобальтом тощо з метою зниження об'ємного ефекту реакції гідрування;
- легування з метою створення проникливих для водню стійких оксидних плівок.

Згідно до опублікованих даних, циклічну стійкість металогідридних сплавів можна підвищити за допомогою легування нікелем, марганцем, кобальтом тощо [8]. Цей факт був відкритий Уїллемсом в 1984 році, в результаті чого багатоконпонентні сплави стали вважатися найбільш перспективними для використання в акумуляторах. Багатоконпонентний сплав має концентраційну неоднорідність за воднем, завдяки чому зменшується об'ємний ефект і механічні напруги на міжфазних границях, що, в свою чергу, приводить до зниження здатності до утворення тріщин і

корозії. У зв'язку з цим багато робіт присвячено дослідженню саме багатокomпонентних сплавів. Так, у [83, 94] досліджували вплив фторування та помелу на циклічну стійкість сплаву $Zr_{0,9}Ti_{0,1}V_{0,2}Mn_{0,6}Co_{0,1}Ni_{1,1}$. Обробка сплавів у фторвмісних розчинах сприяє не тільки прискоренню активації, але й значно підвищує циклічну стійкість [83]. За 300 циклів гідрування-дегідрування втрати ємності обробленого сплаву $Zr_{0,9}Ti_{0,1}V_{0,2}Mn_{0,6}Co_{0,1}Ni_{1,1}$ складають близько 20 %, після чого циклічна стійкість різко знижується. Використання помелу з подальшою обробкою фторуванням додатково підвищує стабільність сплаву, в результаті чого протягом 150 циклів втрати ємності електродів із помеленого сплаву не спостерігається. Після 150 циклів вона повільно знижується, досягаючи втрат близько 10 % за 350 циклів. В [94] дослідили циклічну стійкість сплаву $Zr_{0,9}Ti_{0,1}(V_{0,2}Mn_{0,6}Co_{0,1}Ni_{1,1})_{1+x}$ при $x = 0,0; 0,05; 0,1$ а також сплав $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Mn_{0,6-y}Cr_yV_{0,2}Co_{0,1}Ni_{1,1}$ ($y = 0,0; 0,1; 0,2$), в якому марганець частково замінено хромом (рис. 1.4). Сплави відпалювали протягом 18 год. при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ і обробляли у фторидних розчинах.

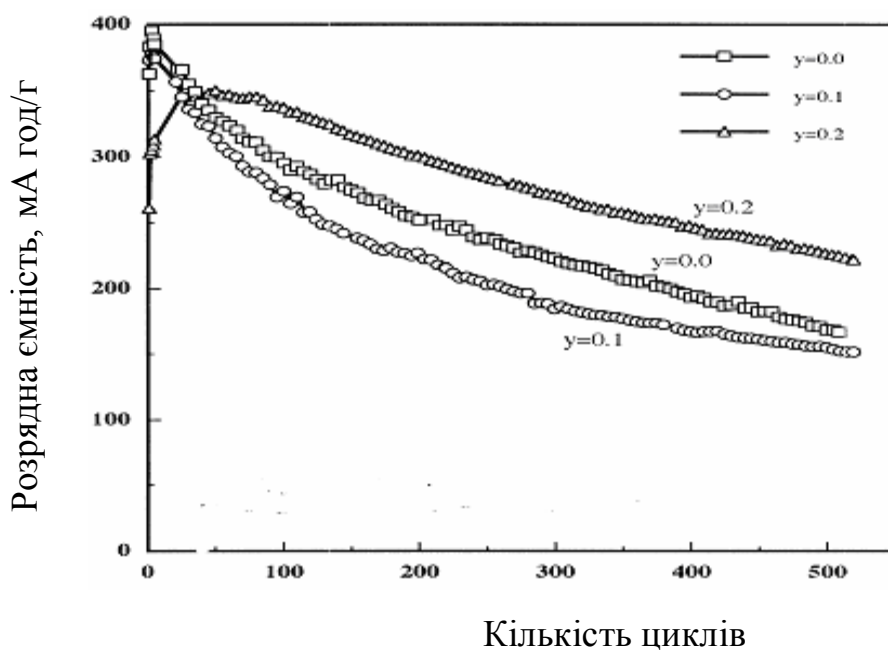


Рисунок 1.4 – Залежності питомої розрядної ємності сплаву $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Mn_{0,6-y}Cr_yV_{0,2}Co_{0,1}Ni_{1,1}$ ($y = 0,0; 0,1; 0,2$) від кількості циклів заряду-розряду [94]

Пропорційної залежності циклічної стійкості від кількості заміненого марганцю і стехіометрії не спостерігається. Найкращу стійкість демонструє сплав нестехіометричного складу при $x = 0,05$ і сплав з максимальним вмістом хрому при $y = 0,2$. Дані електрохімічної поведінки необроблених у фторидних розчинах сплавів відсутні.

Ретельно досліджено вплив легування цирконієвих сплавів лантаном і перехідними елементами на циклічну стійкість [69–72]. Так, у [69] визначено, що при легуванні сплаву $Ti_{0,17}Zr_{0,08-x}La_xV_{0,35}Cr_{0,1}Ni_{0,3}$ ($x = 0-0,04$) лантаном циклічна стійкість не підвищується. Але в [70–71] встановлено, що при додаванні 1,0 мас. % лантану до цирконієвих сплавів циклічна стійкість зростає. В [70] дослідили композит $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,1-x}\%LaNi_5$ ($x = 0, 1, 5, 10$) з добавками лантану в широкому діапазоні концентрацій. Максимальна циклічна стабільність сплаву при гідруванні в залежності від добавок лантану x зменшується наступним чином: $1 > 5 > 0 > 10$ (рис. 1.5).

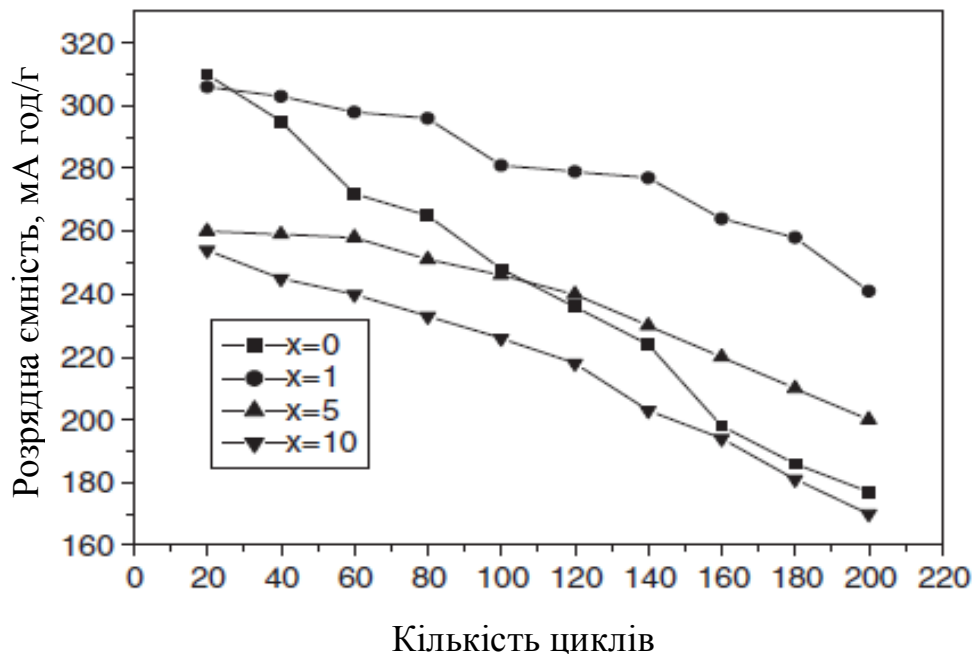


Рисунок 1.5 – Залежності питомої розрядної ємності композита $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Ni_{1,1-x}LaNi_5$ ($x = 0, 1, 5, 10$) від кількості циклів заряду-розряду [70]

У роботі [71] сплав $Ti_{0,1}Zr_{0,15}V_{0,35}Cr_{0,10}Ni_{0,30}$ з добавками 1,0 мас. % $LaNi_5$ демонструє незначне поліпшення стійкості. Після 100 циклів гідрування-дегідрування втрати ємності даного сплаву становлять 8–10 %, а сплаву без добавок лантану $Ti_{0,1}Zr_{0,15}V_{0,35}Cr_{0,10}Ni_{0,3}$ – 15 %. Вихідний сплав $LaNi_5$ за 60 циклів втрачає близько 90 % розрядної ємності.

Ретельно вивчено вплив добавок нікелю на циклічну стійкість сплавів AB_2 [26, 62, 88, 96]. У [62] досліджено заміщення марганцю нікелем у сплаві $Ti_{0,7}Zr_{0,5}V_{0,2}Mn_{1,8-x}Ni_x$ ($x = 0,4; 0,8; 1,1; 1,4$ і $1,7$). Сплав має низьку циклічну стійкість, яка зі збільшенням вмісту нікелю дещо підвищується. Прямопропорційної залежності стійкості сплаву від кількості заміщеного нікелю x не спостерігається. Згідно з представленими даними, максимально досягнута ємність і циклічна стійкість сплаву при $283\text{ }^\circ\text{C}$ в залежності від x збільшується наступним чином: $1,4 > 1,1 > 0,8 > 1,7 > 0,4$.

У [88, 96] досліджено вплив добавок нікелю в широкому інтервалі концентрацій на циклічну стійкість хромвмісного сплаву $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{2,7}Mn_{0,5}Cr_{0,8}Ni_x$. Електрохімічні дослідження [88] свідчать, що збільшення вмісту нікелю ($x = 0\text{--}1,25$) приводить до поліпшення циклічної стійкості при високошвидкістному розряді. В [96] дослідженнями електрохімічних властивостей даного сплаву при вмісті нікелю $x = 0,75$ і $1,75$ встановлено, що кращу циклічну стійкість має сплав з підвищеним вмістом нікелю ($x = 1,75$). Прямопропорційної залежності максимальної ємності та циклічної стійкості від розміру частинок при різній концентрації нікелю не спостерігається. Так, при $x = 0,75$ максимальну ємність має електрод з розміром частинок 100–200 і більше 500 мкм, а в разі $x = 1,7$ – із розміром часток 400–500 мкм.

Значну кількість робіт присвячено дослідженню багатокомпонентних сплавів, легованих хромом [30, 43, 58, 59, 97–100]. Такі сплави демонструють високі циклічні характеристики. Хром сприяє утворенню оксидної плівки на поверхні сплаву під час гідрування-дегідрування та зменшенню швидкості його подрібнення, що приводить до поліпшення циклічної стійкості.

У роботі [30] досліджено циклічну стійкість сплаву на основі $ZrCr_2$ з частковою заміною хрому нікелем $Zr(Cr_xNi_{1-x})_2$ ($0,15 \leq x \leq 0,65$). Електроди демонструють підвищену циклічну стійкість при високих температурах. Після 250 циклів гідрування-дегідрування втрати ємності склали 5–10 %. Автори [30] пов'язують цей ефект із складовими компонентами – цирконієм і хромом, які мають високу стійкість в лужному електроліті. Зі зменшенням температури розрядна ємність сплавів системи $Zr-Cr-Ni$ різко знижується.

Значного підвищення низькотемпературного розряду сплавів можна досягти при частковій заміні хрому на марганець і ванадій [49], що пов'язують з утворенням пористої, активної, збагаченої нікелем поверхні внаслідок розчинення з поверхні ванадію та марганцю. Для вивчення властивостей багатокомпонентного сплаву $Zr(Mn_xCr_yV_zNi_{1-x-y-z})_2$ ($x = 0,20-0,35$; $y = 0,05-0,125$; $z = 0-0,075$) електроди пресували із добавками порошку міді у співвідношенні 1:2. Сплави відрізняються високою циклічною стійкістю, максимальне значення якої має сплав $Zr(Mn_{0,3}Cr_{0,125}V_{0,025}Ni_{0,65})_2$. Після 540 циклів заряду-розряду електрохімічна ємність сплаву зменшується на 30 %, що викликано, головним чином, утворенням оксидів на поверхні електрода.

У [59] вказується, що термін служби сплаву $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{0,5}Mn_{0,5-x}Cr_xNi_{0,8}$ ($x = 0-0,5$) збільшується завдяки низькій швидкості подрібнення сплаву при гідруванні та високій стійкості поверхні електроду до корозії. В [58 і 98] повідомляється, що збільшення вмісту хрому сприяє зниженню окиснювальної сегрегації компонентів сплаву, в результаті чого підвищується циклічна стійкість. Автори [58] дослідили заміщення марганцю хромом у сплаві $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{1,6}Mn_{0,8-x}Cr_xNi_{0,6}$ ($0 \leq x \leq 0,64$). Сплав відпалювали протягом 5 год. при 1000 °С. Збільшення вмісту хрому призводить до зниження розрядної ємності сплаву внаслідок більшої стабільності утвореного при гідруванні гідриду сплаву. Кращим сплавом, на думку авторів, є $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{1,6}Mn_{0,36}Cr_{0,48}Ni_{0,6}$, який показує 380 мА·год/г і втрату 50 % розрядної ємності після 60 циклів. Найкращу циклічну стійкість показує

сплав із максимальним вмістом хрому ($x = 0,64$). Зниження ємності сплаву практично не спостерігається протягом 100 циклів, однак максимально досягнута ємність складає лише 220–230 мА·год/г.

При дослідженні сплаву $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{1,6}Mn_{0,8-x}M_xNi_{0,6}$ ($M = Fe, Al, Cr, Co$) [98] встановлено, що істотне поліпшення циклічної стійкості спостерігається тільки в разі заміни марганцю хромом. При цьому значно знижується розрядна ємність сплаву. Присутність хрому пригнічує поверхневу сегрегацію титану, цирконію та ванадію, і як наслідок, зменшує окиснення та розчинення ванадію й окиснення титану та цирконію, що підтверджується даними рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Заміна марганцю на залізо, алюміній і кобальт практично не впливає на циклічну стійкість електродів. На противагу цим даним, у роботі [14] повідомляється, що введення невеликої кількості алюмінію (1,5–2,9 мас.%) у сплав $Zr(V_{0,33}Ni_{0,67})_{2,4}$ покращує активацію і стійкість при циклуванні. Сплав після 100 циклів втрачає 43 % вихідної ємності, тоді як сплав із добавками 2,9 мас. % алюмінію – лише 10–15 %.

У [99] досліджений сплав на основі твердого розчину ванадію. Такі сплави мають велику розрядну ємність (у деяких дослідників вказується ємність 550 мА·год/г) і низьку циклічну стійкість. Легування хромом зменшує розчинення ванадію, що призводить до підвищення циклічної стійкості сплаву. Після 30 циклів сплав $V_{2,1}TiNi_{0,4}Zr_{0,06}$ має втрати ємності 77 %, а сплав з добавками хрому $V_{2,1}TiNi_{0,4}Zr_{0,06}Cr_{0,152}$ – лише 22 % (рис. 1.6).

Систематично досліджено заміщення хрому залізом. Так, у [63] вказується, що зі збільшенням вмісту заліза в сплаві $Ti_{0,8}Zr_{0,2}V_{2,7}Mn_{0,5}Cr_{0,8-x}Ni_{1,25}Fe_x$ ($x = 0,0–0,8$) його максимально досягнута ємність демонструє тенденцію до зниження, а циклічна стійкість спочатку збільшується, а потім знижується.

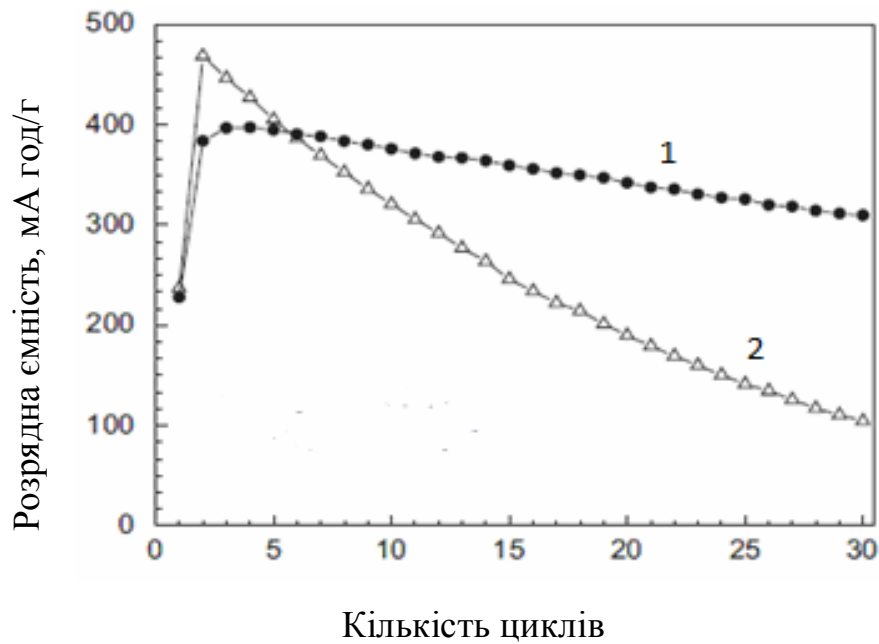


Рисунок 1.6 – Залежності питомої розрядної ємності сплаву $V_{2,1}TiNi_{0,4}Zr_{0,06}Cr_{0,152}$ (1) і $V_{2,1}TiNi_{0,4}Zr_{0,06}$ (2) від кількості циклів заряду-розряду [99]

На думку деяких авторів, сплави, що мають у своєму складі титан, демонструють високі циклічні властивості через його відмінну корозійну стійкість. Однак результати таких досліджень неоднозначні. Так, в [56] вивчено вплив заміщення цирконію титаном на електрохімічні властивості сплавів $Ti_{1-x}Zr_xV_{1,6}Mn_{0,32}Cr_{0,48}Ni_{0,6}$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Автори [56] стверджують, що циклічна довговічність сплаву зростає зі збільшенням кількості заміщеного цирконію титаном. Однак, згідно із рис. 1.7, сплав з максимальним вмістом титану швидше за інших втрачає розрядну ємність. Введення титану в даному випадку значно збільшує максимально досягнуту ємність, за рахунок чого циклічна стійкість такого сплаву в перших циклах вища, ніж сплаву без титану.

Дослідники у [55] повідомляють про низьку циклічну стійкість сплаву $Ti_xZr_yV_{0,2}Mn_{0,4}Ni_{0,9}Cr_{0,5}$. Сплави не демонструють високої циклічної стійкості, причиною чому є, на думку авторів, сегрегація і окиснення деяких компонентів, особливо титану, цирконію та марганцю, а також подрібнення

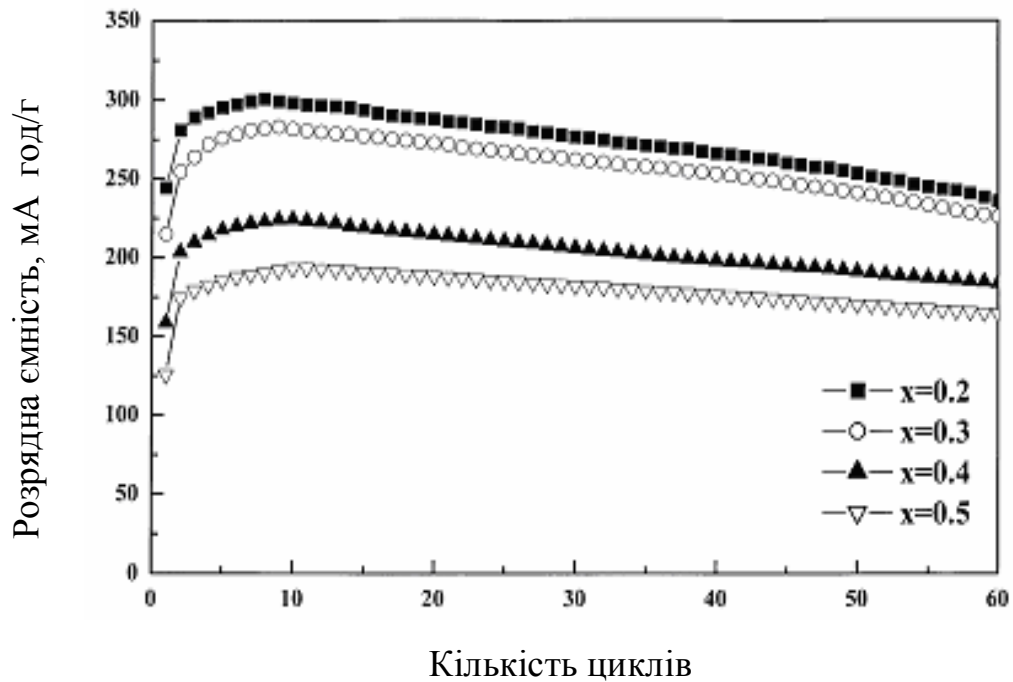


Рисунок 1.7 – Залежності питомої розрядної ємності сплаву $Ti_{1-x}Zr_xV_{1,6}Mn_{0,32}Cr_{0,48}Ni_{0,6}$ ($x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) від кількості циклів заряду-розряду [56]

сплаву, що призводить до підвищення швидкості корозії. Згідно до [28], заміщення цирконію титаном приводить до збільшення максимальної розрядної ємності сплаву $Zr_{1-x}Ti_xCr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$ при $x = 0,1$. Зі збільшенням вмісту титану ($x = 0,2$ і $0,3$) швидкість активації і розрядна ємність сплаву зменшуються, проте, циклічна стійкість не змінюється. Сплави $ZrCr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$ і $Zr_{0,9}Ti_{0,1}Cr_{0,4}Mn_{0,2}V_{0,1}Ni_{1,3}$ показують високу стабільність при циклуванні. Втрати розрядної ємності після 300 циклів складають близько 15 %.

При дослідженні сплаву надстехіометричного складу [64] $(Ti_{0,8}Zr_{0,2})(V_{0,533}Mn_{0,107}Cr_{0,16}Ni_{0,2})_x$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6$) встановлено, що максимальна розрядна ємність та циклічна стабільність підвищувались зі збільшенням x від 2 до 5. При збільшенні x до 6 пропорційно зростає циклічна стійкість, а максимальна розрядна ємність і щільність струму обміну I_0 зменшується (рис. 1.8).

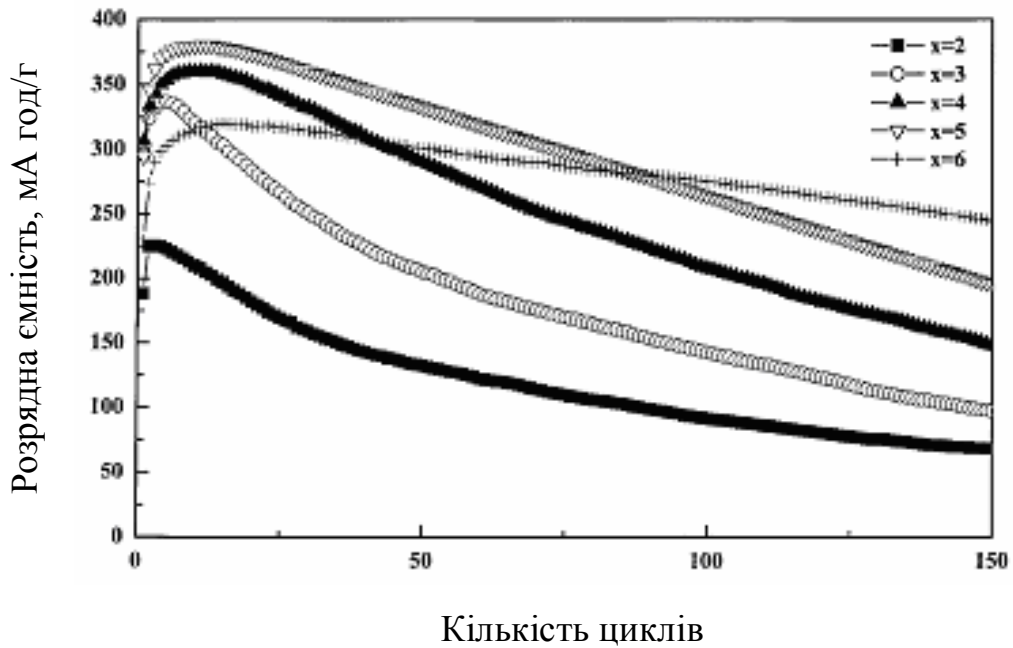


Рисунок 1.8 – Залежності питомої розрядної ємності сплаву $(\text{Ti}_{0,8}\text{Zr}_{0,2})(\text{V}_{0,533}\text{Mn}_{0,107}\text{Cr}_{0,16}\text{Ni}_{0,2})_x$ ($x = 2, 3, 4, 5, 6$) від кількості циклів заряду-розряду [64]

1.8 Висновки до розділу та постановка завдань дослідження

Згідно до відкритих публікацій на даний час ретельно досліджено електрохімічні властивості сплавів на основі ZrV_2 і системи $\text{ZrMn}_2\text{-ZrCr}_2$ з метою їх використання в якості МГ-електродів. При дослідженні сплавів систематично вивчено фазовий склад, мікроструктура, параметри ґратки сплавів тощо з метою встановлення їхнього взаємозв'язку з електрохімічними властивостями для покращення експлуатаційних характеристик сплавів.

Встановлено, що для сплавів типу AB_2 характерна уповільнена швидкість електрохімічного гідрування-дегідрування; для виходу на номінальну розрядну ємність інколи потрібно попередньо провести до 20 циклів заряду-розряду. Для подолання цього недоліку застосовують багато методів, таких, як легування сплавів, модифікування поверхні з метою видалення існуючих на поверхні сплаву оксидів і створення шару

металічного нікелю, як каталізатора електрохімічних реакцій, подрібнення сплаву в результаті механоактивації тощо.

Важливою характеристикою сплавів для МГ-електродів є їх циклічна стійкість, або кількість циклів заряду-розряду, протягом яких розрядна ємність знижується вдвічі. В результаті численних досліджень знайдено два основних способи підвищення циклічної стійкості цих сплавів: 1) легування з метою зниження об'ємного ефекту реакції гідридоутворення; 2) легування з метою створення проникних для водню стійких оксидних плівок.

Більшість досліджень електрохімічних властивостей сплавів на основі фаз Лавеса виконано із використанням «ідеальних» зовнішніх кінетичних умов проведення електрохімічної реакції. Електроди для досліджень пресували із порошку сплаву з додаванням міді або нікелю до 80% за об'ємом. Такі експерименти необхідні для визначення максимально можливих характеристик сплаву, але вони не враховують вплив на них таких факторів, як електропровідність електрода в цілому, його можливе руйнування при дослідженнях, процеси регенерації на поверхні частинок сплаву та інші. Між тим, саме ці процеси, окрім властивостей самого сплаву, визначають характеристики реальних електродів, які використовуються в нікель-металогідридному акумуляторі. Неможливо також уводити в реальні електроди значну кількість добавок активуючих металів (міді або нікелю), тому що це знижує їхню питому розрядну ємність.

Суттєво впливати на властивості реальних МГ-електродів можуть і технологічні фактори: контакт порошку сплаву з повітрям і відповідне поверхнєве окиснення; залежність фазового складу сплаву від швидкості охолодження, оскільки проведення енергоємних гомогенізуючих відпалів економічно недоцільно; необхідність використовувати полімерне зв'язуюче, яке забезпечує механічні властивості електрода, але знижує електропровідність і таке інше.

На даний час всі ці питання систематично не вивчено. Практично відсутні дослідження впливу витримки сплавів AB_2 на повітрі на кінетику гідрування-дегідрування та циклічну стійкість. Згідно до опублікованих джерел, формування оксидного шару на поверхні сплаву на основі фаз Лавеса, що відбувається вже навіть під час приготування електрода в результаті контакту сплаву із повітрям, має виключно негативні наслідки.

Ґрунтуючись на результатах огляду літератури в дисертації для дослідження обрано сплави складу $ZrNiMnCrMe$ ($Me = V, Al$). Співвідношення перших чотирьох металів вибрано згідно до отриманих раніше в ІПМ НАН України і опублікованих даних, які забезпечують, у першу чергу, необхідний рівноважний тиск водню над гідридом сплаву (близько 1 атмосфери), а також високу розрядну ємність та прийнятну циклічну стійкість сплавів. Ванадій і алюміній, як добавки, вибрано тому, що вони по різному впливають на електрохімічні характеристики сплаву. Сплави з ванадієм легше активуються, тоді як алюміній є перспективним легуючим елементом для підвищення циклічної стійкості за рахунок утворення на поверхні часток оксидних плівок, стійких до корозії. До того ж легування алюмінієм сплавів AB_2 мало вивчено, а існуючі результати дуже суперечливі.

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.

Враховуючи сказане в дисертації доцільно виконати наступне:

- 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 помелом і витримкою на повітрі у вигляді порошків та спресованих електродів;
- встановити вплив хімічного стану поверхні та фазового складу витриманих на повітрі 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 виготовлених із них електродів;

– 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;

– дослідити електрохімічні властивості електродів із свіжовиготовлених і витриманих на повітрі порошоків 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 довготривалому потенціодинамічному циклуванні;

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

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

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА АТЕСТАЦІЯ СПЛАВІВ

2.1 Виготовлення зразків та методики експериментів

Сплави $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ були отримані методом аргонно–дугової плавки в печі „МІОН-9-3” на мідному водоохолоджуваному кристалізаторі. Склад шихти наведено в табл. 2.1. сплави виготовляли з металів високої чистоти: йодидний цирконій, катодний нікель (99,9 %), електролітичний марганець (99,9 %), алюміній ТУ-6-09-3742-74 (99,9 %), рафінований у водні хром ЕРХ, ванадій електронно-променевої зонної плавки.

Таблиця 2.1 – Склад сплавів (% за масою)

Сплав	Zr	Ni	Mn	Cr	V/ Al
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	44,58	34,43	13,42	5,08	2,49
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	45,34	35,01	13,66	4,65	1,34

Одержані сплави механічно подрібнювали у ступці до розміру частинок 100 мкм (за винятком окремо зазначених випадків). Для виготовлення електродів одержані порошки методом холодного пресування запресовували в нікелеву сітку (діаметр таблетки 8 мм) з додаванням 5 % політетрафторетилену в якості зв'язуючого (за винятком окремо зазначених випадків). Враховуючи, що розмір частинок суттєво впливає на електрохімічні характеристики сплавів, електроди виготовляли з порошків сплавів різного фракційного складу: до 100, 100–70, 70–50, 70–40 і 50–40 мкм. Кількість сплаву в спресованих електродах 0,1 г, тиск пресування – 15 МПа. Електроди заряджали струмом 50 мА протягом 1,5 годин і розряджали

струмом 5 мА (за винятком окремо зазначених випадків). В якості протиелектрода використовували систему Ni/Ni(OH)₂.

Механоактивацію сплаву проводили шляхом розмелювання у вібротліні ГМ 9458 (Німеччина) протягом 10 хв. Електродну масу готували наступним чином: до одного граму порошку сплаву розмірами частинок до 100 мкм додавали 10, 20 і 50 мас. % порошку нікелю.

В залежності від задач дослідження сплаву у вигляді порошків, шліфів, зливків та спресованих електродів витримували на повітрі при 15–20°C. Під витримкою на повітрі мається на увазі витримка сплавів в лабораторних умовах на відкритому повітрі при природній вологості, коли можливі зміни сплаву в результаті гідролізу, оксигенолізу та гідрогенолізу.

Зйомки поляризаційних кривих проводили відносно оксидно-ртутного електрода порівняння в трьохелектродній комірці з розділеними електродними просторами в 30 % розчині КОН на потенціостаті „ПІ-50-1.1 при 20 ± 2 °С.

Дослідження водень-сорбційних властивостей матеріалів у газовому середовищі проводилося волюмометричним методом на установці типу Сівертса.

2.2 Методи досліджень

2.2.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Хімічний стан поверхні сплаву досліджували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. РФ-спектри валентних і внутрішніх електронів сплаву отримували із використанням приладу „UHV-Analysis-System” (SPECS, Німеччина), обладнаного напівсферичним аналізатором „PHOIBOS 150”. РФ-спектри збуджували рентгенівським MgK α -випромінюванням (E = 1253,6 eV). Енергетичну шкалу РФ-спектрометра калібрували за вимірами енергій зв'язку Au 4f_{7/2}- і Cu 2p_{3/2} -ліній від

еталонних металічних зразків золота та міді за методикою, викладеною в роботі [101]. Енергії зв'язку зазначених ліній покладали рівними $84,00 \pm 0,05$ і $932,66 \pm 0,05$ eV, відповідно.

Під час експериментів залишковий тиск в камері спектрометра становив не вище 5×10^{-8} Па. Ефекти поверхневої зарядки зразків враховували по вимірюванню енергії зв'язку C1s-внутрішніх електронів від вуглеводневих адсорбатів (значення енергії їхніх зв'язків приймали рівним 285,0 eV). Чистку поверхні зразка з метою усунення наявності на його поверхні адсорбатів, що містять вуглець і кисень, проводили за методикою [102]. Зокрема, бомбардування вихідної поверхні зразка здійснювали іонами Ar^+ (прискорювальна напруга 3 кВ, щільність струму 14 мкА/м^2 , тривалість чищення 10 хв).

2.2.2 Оже-електронна спектроскопія

Дослідження поверхні сплаву проводили на Оже-спектрометрі „JAMP10S” фірми JEOL (Японія) при прискорювальній напрузі – 10 кВ і струмі пучка 10^{-8} – 10^{-7} А. Стравлювання поверхневих шарів проводили за допомогою рентгенівських променів при прискорювальній напрузі 3 кВ і емісії 30 мА. Щільність струму при цьому $\sim 200 \text{ мА/см}^2$. Для іонізації використовували аргон марки „ОСУ”

2.2.3 Рентгенофазовий аналіз

Визначення фазового складу сплаву та можливі зміни в структурі сплавів проводили рентгенофазовим методом, використовуючи „ДРОН-3М” з фокусуванням згідно Бреґг-Брентано. Напруга та струм на рентгенівській трубці складали 30 кВ і 25 мА, відповідно. Зйомку проводили в $\text{CuK}\alpha$ – монохроматичному випромінюванні в інтервалі кутів 2Θ від 30 до 80 градусів з кроком сканування $0,05^\circ$, час інтегрування становив 2–10 секунд.

В якості монохроматора використовували монокристал графіту на вторинному пучку. Дифрактограми обробляли за допомогою програми „SciDAVis 1.D009” а також методом повнопрофільного аналізу, використовуючи програму „PowderCell 2.4” із застосуванням метода Рітвельда.

2.2.4 Електрохімічна імпедансна спектроскопія

Спектри електрохімічного імпедансу (CEI) знімали в двохелектродній комірці в 30% КОН на платинових електродах площею по 1 см² на відстані 1 см один від одного на електрохімічному модулі „Autolab-30” моделі „PGSTAT302N Metrohm Autolab”, оснащеному модулем „FRA 2” (Frequency Response Analyzer) в інтервалі 10⁻²–10⁶ Гц. Керування модулем здійснювали за допомогою програми „Autolab 4.9” за стандартною процедурою з подальшою обробкою в „Zview 2.0”. Моделювання будови межі розділу фаз здійснювали методом еквівалентних схем. До розгляду було прийнято параметри з помилкою моделювання еквівалентного ланцюга не більше 10 %.

2.2.5 Скануюча електронна мікроскопія та рентгенівський мікроаналіз

Морфологію порошків, структуру, хімічну неоднорідність і механізм корозії сплавів, а також наявність поруватості в спресованих таблетках досліджували за допомогою скануючої електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу на приборі "Superprobe-733" (JEOL, Японія). Зйомку морфології поверхні проводили у вторинних електронах (SEI), мікроструктури – у відбитих електронах (BEI). Дослідження виконані при прискорювальній напрузі 25 кВ і струмі пучка 1x10⁻¹⁰ А – при електронно-

мікроскопічних дослідженнях і 2×10^{-7} А при рентгеноспектральних дослідженнях. Робочий вакуум – 1×10^{-6} МПа.

2.2.6 Атомно-абсорбційна спектроскопія

Вміст розчинених компонентів сплаву (нікель, марганець, хром) в 30 % КОН встановлювали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС). Метод заснований на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами металу, що утворюються в результаті розпилення аналізованого розчину в полум'ї суміші „повітря-ацетилен”. Зв'язок між вимірюваною величиною та концентрацією елемента, що визначається, встановлюється в процесі калібрування. ААС – один з найбільш точних методів визначення малих концентрацій, що відрізняється високою вибірковістю, чутливістю та швидкістю процедури. Робота виконана на атомно-абсорбційному спектрофотометрі „ААС-3”.

Для підвищення чутливості визначення вищевказаних елементів були підібрані оптимальні параметри приладу (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Оптимальні параметри спектрофотометра „ААС-3”

	Ni	Mn	Cr
Струм лампи, мА	4	5	5
Співвідношення повітря:ацетилен	окисне (з надлишком повітря)	окисне (з надлишком повітря)	Відновне (з надлишком ацетилену)
Довжина хвилі, нм	232,0	279,5	257,9
Ширина щілини, нм	0,2	0,2	0,2
Оптимальний робочий діапазон концентрацій, г/мл	0,1–20	0,02–5	0,06–15

Для калібрування спектрофотометра використовували метали високої чистоти: нікель, марганець, хром. Було приготовано кілька калібрувальних розчинів (відповідних оптимальному інтервалу вимірювань) шляхом

поступового розбавлення порівняно концентрованих вихідних розчинів. Використовуючи вимірні значення адсорбції стандартних розчинів, побудовано калібрувальні криві, які мають лінійний характер і знаходяться в області визначення концентрацій (рис. 2.1).

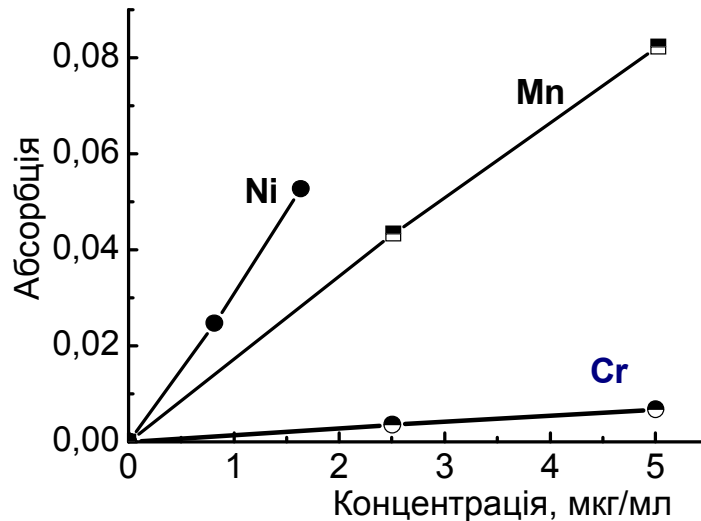


Рисунок 2.1 – Калібрувальні криві для нікелю, марганцю та хрому

2.2.7 Потенціодинамічні дослідження

Вольтамперні характеристики сплавів вивчали методом потенціодинамічних поляризаційних кривих від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу $E = -1,6$ В (прямий хід), і від $E = -1,6$ В до $E = -0,6$ В (зворотний хід), корозійні властивості – від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу $E = +1,0$ В і $E = +1,5$ В.

Рівноважні криві розрядки одержували циклічним імпульсним методом (ступінчаста поляризація), що передбачає вимірювання потенціалу електрода після короткого розряду струмом 5 мА/г протягом 30 хв і паузу при вимірюваннях протягом 20 хв. для встановлення рівноважного потенціалу. Кількість розрядних ступенів визначається досягненням електродом

потенціалу $E = -0,6$ В. Швидкість розгортки потенціалу при потенціометричних дослідженнях складала 2 мВ/с.

2.2.8 Метод циклічної вольтамперометрії

Кінетику гідрування, оцінку поверхневої активності та визначення електрохімічної стійкості електродів при гідруванні-дегідруванні вивчали з використанням методу циклічної вольтамперометрії при тривалому циклуванні від стаціонарного потенціалу електрода до потенціалу $E = -1,6$ В (прямий хід), і від $E = -1,6$ В до $E = -0,6$ В (зворотний хід).

2.2.9 Гальваностатичні дослідження

Циклічну стійкість зразків вивчали циклуванням у гальваностатичному режимі в двоелектродній комірці на 4-х-канальному автоматичному модулі, обладнаному енергонезалежною пам'яттю, що забезпечує відновлення експериментальних даних при повторних запусках програми. Протиелектродом слугує система „Ni/Ni(OH)₂”.

2.2.10 Визначення поруватості (метод гідростатичного зважування)

Поруватість зразків визначалась за допомогою гідростатичного зважування [103]. Суть методу полягає у наступному. Спочатку визначають масу сухих зразків на повітрі. Після цього зразки вміщують у камеру, де з них викачується повітря (це необхідно для того, щоб рідина краще потраляла всередину зразків). Після відкачування повітря, зразки вносили у рідину (яка не повинна взаємодіяти з матеріалом), в результаті чого відбувається їх насичення. В якості рідини використовували дистильовану воду. Далі проводять зважування насиченого зразка в насичуючій рідині, та зважування насиченого зразка на повітрі.

Загальна поруватість зразків (Π_c), % розраховується за рівнянням:

$$\Pi_c = (1 - \rho_1/\rho_2) \cdot 100\%, \quad (2.1)$$

де Π_c — загальна поруватість зразка, %; ρ_1 та ρ_2 — відносна та теоретична щільність зразка, г/см³.

Відносну щільність зразків (ρ_1), г/см³ розраховують за рівнянням:

$$\rho_1 = [m_1/(m_3 - m_2)] \cdot \rho_3, \quad (2.2)$$

де m_1 — маса висушеного зразка на повітрі, г; m_2 — маса насиченого зразка в насичуючій рідині, г; m_3 — маса насиченого зразка на повітрі, г; ρ_3 — щільність рідини, г/см³.

Відкриту поруватість зразків (Π_v), %, розраховують за рівнянням:

$$\Pi_v = [(m_3 - m_1)/(m_3 - m_2)] \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де m_1 — маса сухого зразка при зважуванні на повітрі, г; m_2 — маса зразка, насиченого рідиною при зважуванні у воді, г; m_3 — маса зразка, який насичено рідиною при зважуванні на повітрі, г.

2.2.11 Хімічний аналіз (метод імпульсної відновної екстракції та газової хроматографії).

Вміст кисню в зразках визначали за допомогою методу імпульсної відновної екстракції та газової хроматографії. Імпульсний нагрів зразків при струмі $I = 360$ А, напрузі $U = 12$ В протягом 8 с. здійснювали у графітовій капсулі в потоці гелію.

2.3 Атестація сплавів

Ізотерми десорбції водню з гідридної фази на основі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ були отримані у газовому середовищі на активованій поверхні сплаву при 20 та 100 °С і представлені на рис. 2.2 а–б. В обох випадках ізотерми не мають чітко вираженого плато, що взагалі характерно для багатокomпонентних сплавів на основі цирконію типу AB_2 . У подібному

випадку для загальної характеристики взаємодії сплаву з воднем використовується значення рівноважного тиску, яке відповідає точці перегину кривої залежності „Ln P – % H (мас.)”. При 20 °С цей тиск дорівнює ~ 1 атм., що і необхідно для використання сплаву в Ni-МГ акумуляторах.

На рис. 2.3 наведено електрохімічний еквівалент залежності рівноважного тиску від вмісту водню в гідридах обох сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ – тобто залежність рівноважного потенціалу від розрядної ємності сплавів. Рівноважні криві десорбції водню для електродів, одержані у газовому середовищі, та рівноважні криві десорбції водню для електродів, одержані електрохімічно, легко перебудовуються одна в іншу за рівнянням Нернста.

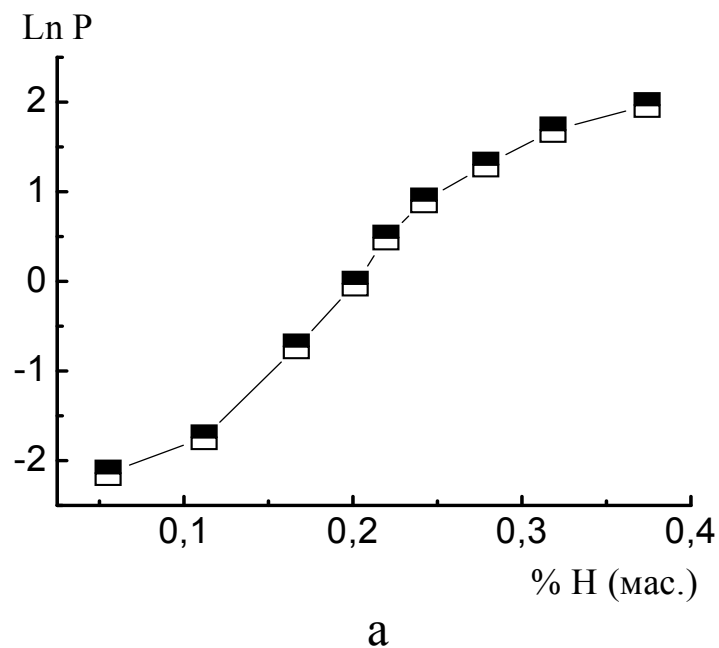


Рисунок 2.2 – Рівноважні криві десорбції водню для електродів із сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ при 20 °С (а) і 100 °С (б), одержані у газовому середовищі на активованій поверхні сплаву

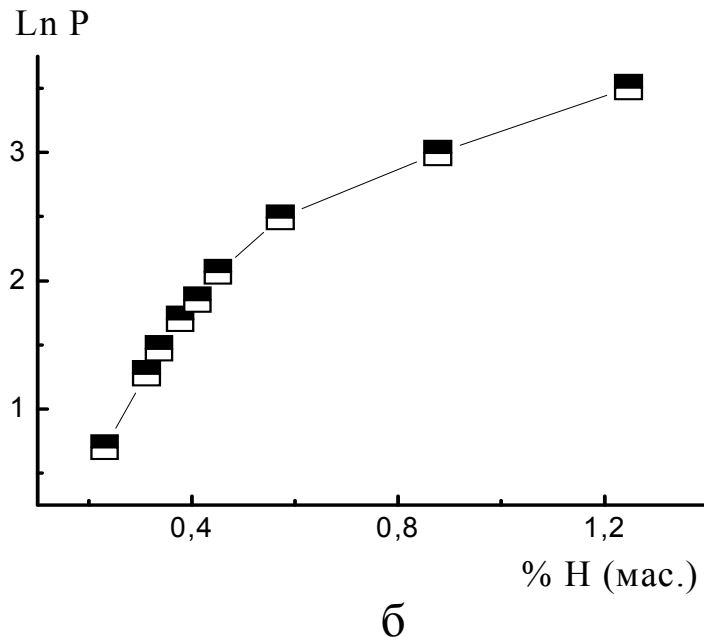


Рисунок 2.2, аркуш 2

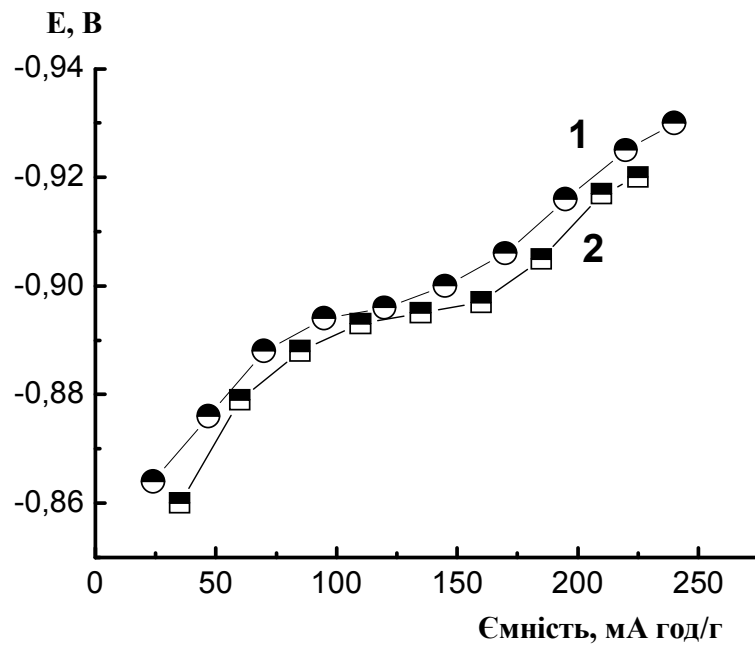


Рисунок 2.3 – Рівноважні криві десорбції водню для електродів із сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (1) та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (2), одержані електрохімічно на активованій поверхні електродів

РОЗДІЛ 3

СТРУКТУРА ТА МОРФОЛОГІЯ СПЛАВІВ

3.1 Структура та морфологія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Для визначення структури сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ проведена зйомка поверхні його шліфа методом растрової електронної мікроскопії у зворотніх відбитих електронах (ВЕІ). Встановлено, що матеріал має дендритну структуру та складається з декількох фаз, які відрізняються між собою за яскравістю (рис. 3.1).

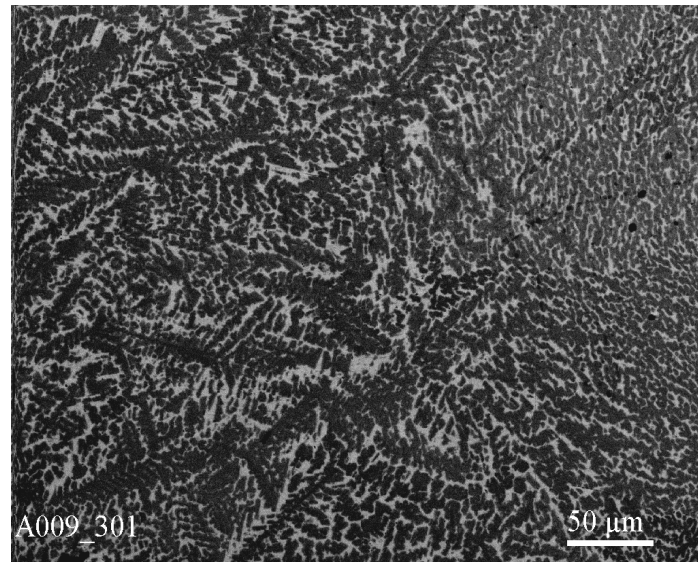


Рисунок 3.1 – Мікроструктура сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у відбитих електронах (ВЕІ)

Проведена зйомка типової ділянки поверхні шліфа в характеристичних випромінюваннях усіх елементів, що входять до складу матеріалу (рис. 3.2) дозволила на якісному рівні встановити їх розподіл за структурою. З результатів зйомки видно, що нікель і цирконій майже рівномірно розподілені в сплаві, тоді як інші елементи сконцентровані виключно в темній фазі. Це дає можливість, враховуючи розрахунки середніх атомних мас і дані рентгенофазового аналізу, наведені нижче, стверджувати, що світлі

ділянки відповідають фазам Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} (середня атомна маса 72–75), а більш темні, котрі містять усі п'ять елементів – фазам Лавеса C15 і C14 (середня атомна маса 65–67). Внаслідок близькості атомних мас марганцю, хрому та ванадію (54,94; 52,01 і 50,95, відповідно) візуально більш детально розрізнити світлі фази неможливо.

При дослідженні морфології порошоків сплаву встановлено, що всі його частинки, незалежно від розміру (100–70, 70–50 і 50–40 мкм на рис. 3.3, а–в, відповідно), неправильної форми. Спресована таблетка не містить великих пор (рис. 3.3, г), а при її пресуванні відбувається деяке розтріскування частинок (рис. 3.3, д–е), що створює більш щільну упаковку.

Фазові рівноваги у п'ятикомпонентних системах $Zr-V-Cr-Mn-Ni$ і $Zr-Cr-Mn-Ni-Al$ не досліджені, як і в обмежуючих чотирикомпонентних. Але аналіз літературних даних дає певні уявлення про фазові співвідношення в області складів фази Лавеса.

Як видно на діаграмах стану відповідних подвійних систем (рис. 3.4), фаза Лавеса утворюється в системах цирконію і *d*-металів марганцю ($ZrMn_2$, кристалічна структура C14), хрому (C14) та ванадію (C15) та *p*-металу алюмінію (C14). А в системі $Zr-Ni$ фаза Лавеса взагалі не існує (рис. 3.4). Але, як бачимо на ізотермічному перерізі діаграми стану потрійної системи $Zr-Cr-Ni$ (рис. 3.5), невеликі добавки *d*-металів (у цьому випадку 6 % (ат.) Cr) можуть стабілізувати фазу Лавеса. Цей ізотермічний переріз демонструє такі особливості фази Лавеса у системі $Zr-Cr-Ni$ як її коцентраційний поліморфізм та відхилення складу від стехіометричного $Zr(Cr, Ni)_2$ в сторону меншого вмісту цирконію. Саме тому у досліджених нами сплавах $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, які містять цирконію близько 33,3 % (ат.), кристалізуються фази на основі інтерметалідів системи $Zr-Ni$, а саме: Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} .

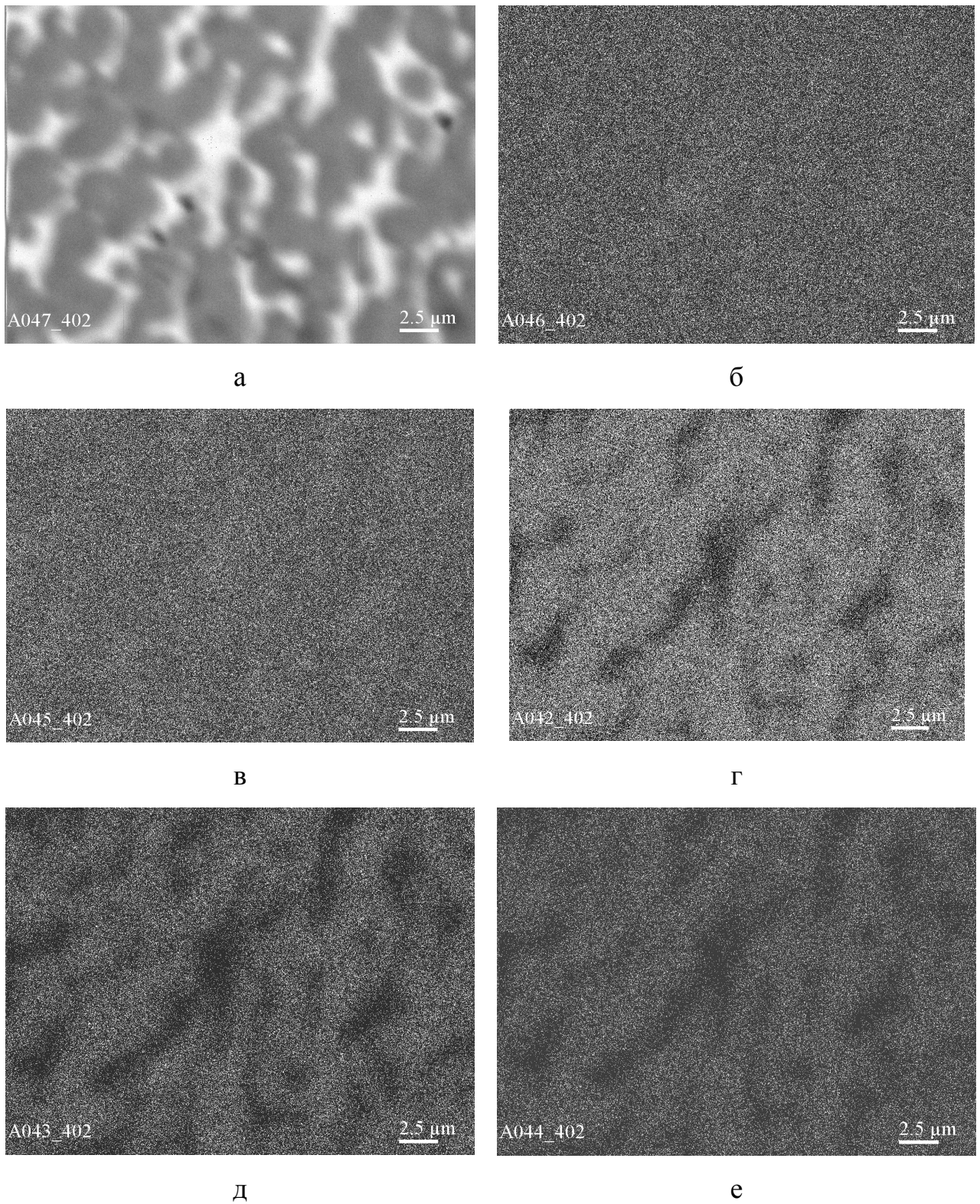
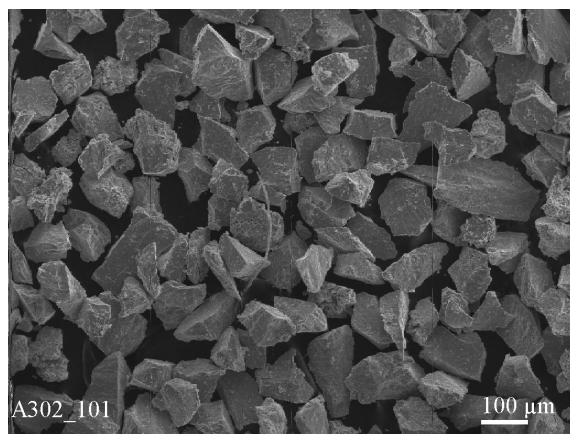
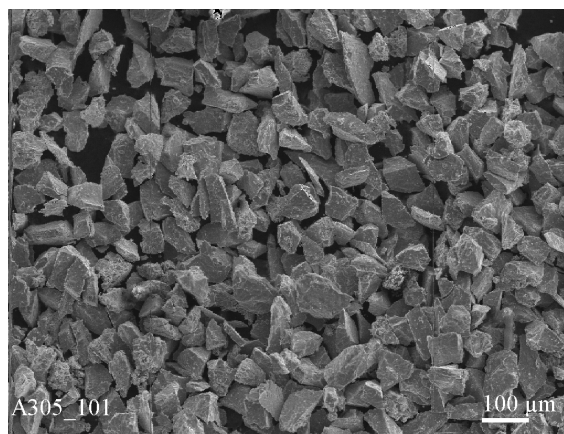


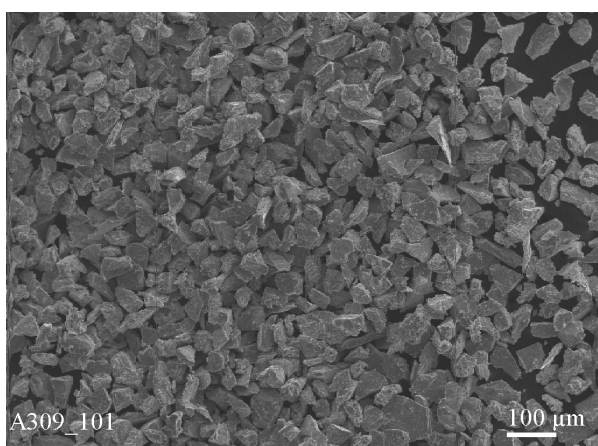
Рисунок 3.2 – Розподіл хімічних елементів на типовій ділянці поверхні шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: а – BEI; б – X-Ray Zr-L_α; в – X-Ray Ni-K_α; г – X-Ray Mn-K_α; д – X-Ray Cr-K_α; е – X-Ray V-K_α



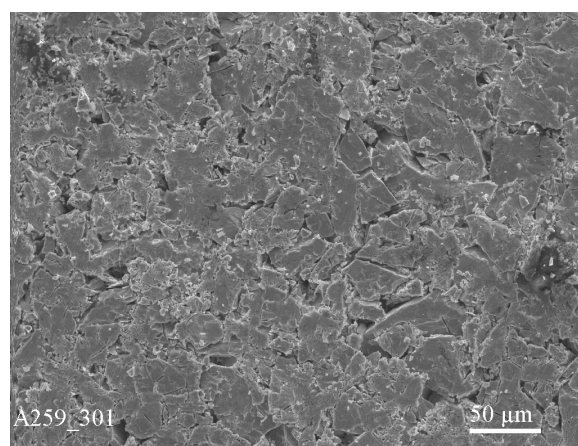
а



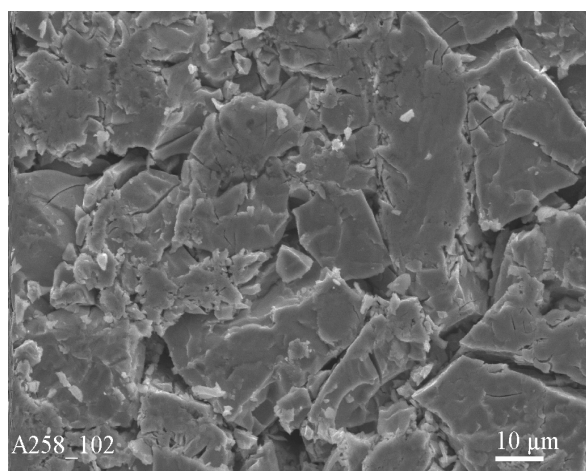
б



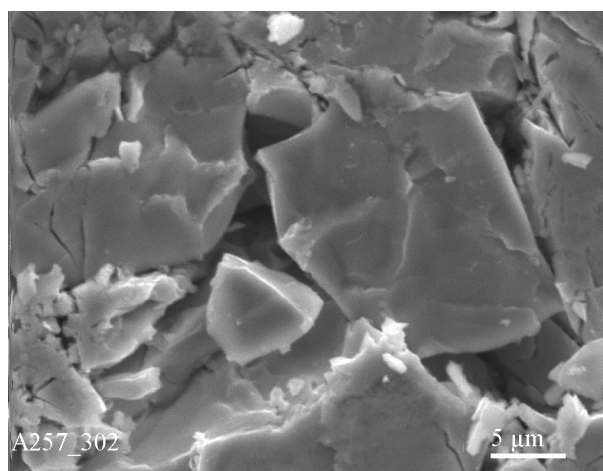
в



г

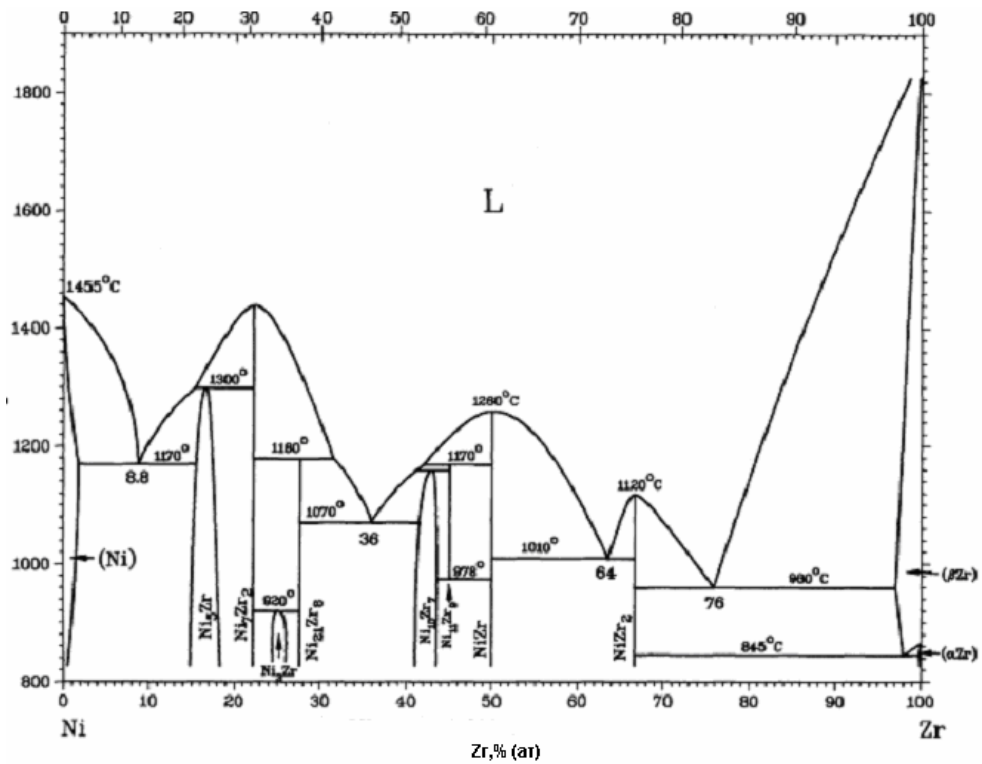


д

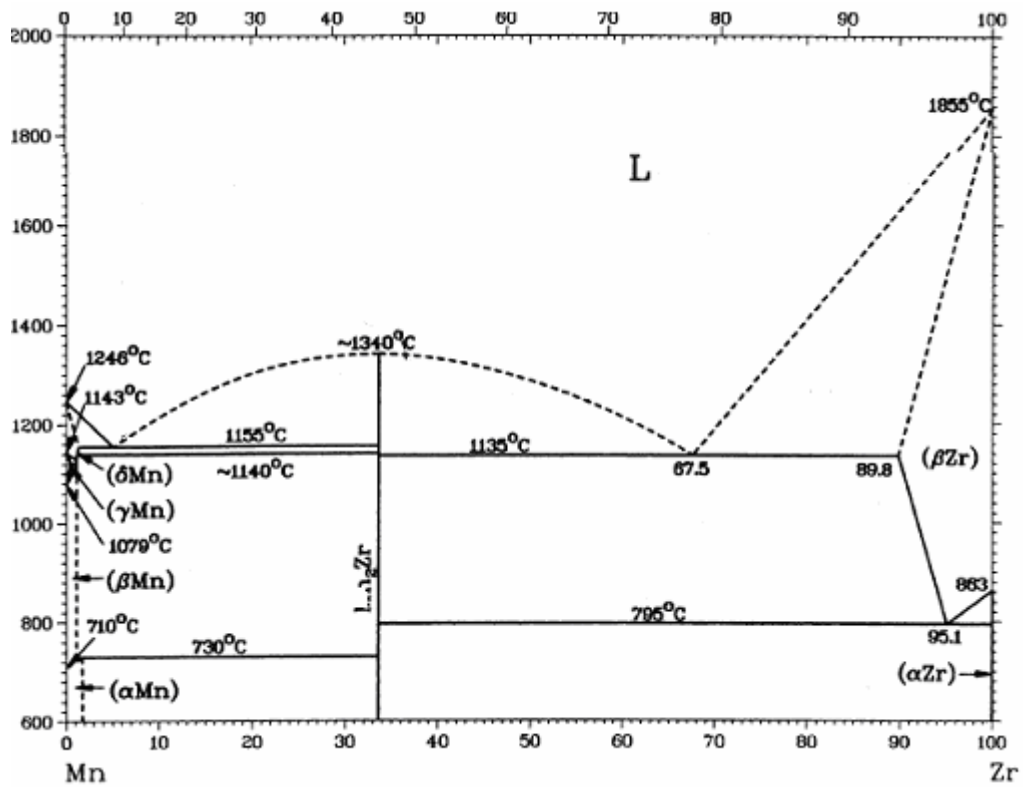


е

Рисунок 3.3 – Морфологія порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з розміром частинок 100–70 мкм (а), 70–50 мкм (б), 50–40 (в) і мікроструктура поверхні спресованої таблетки з розміром частинок 70–50 мкм (г, д, е) у вторинних електронах (SEI)



a



б

Рисунок 3.4 – Діаграми стану подвійних систем „Ni – Zr” (a) і „Mn – Zr” (б) [104]

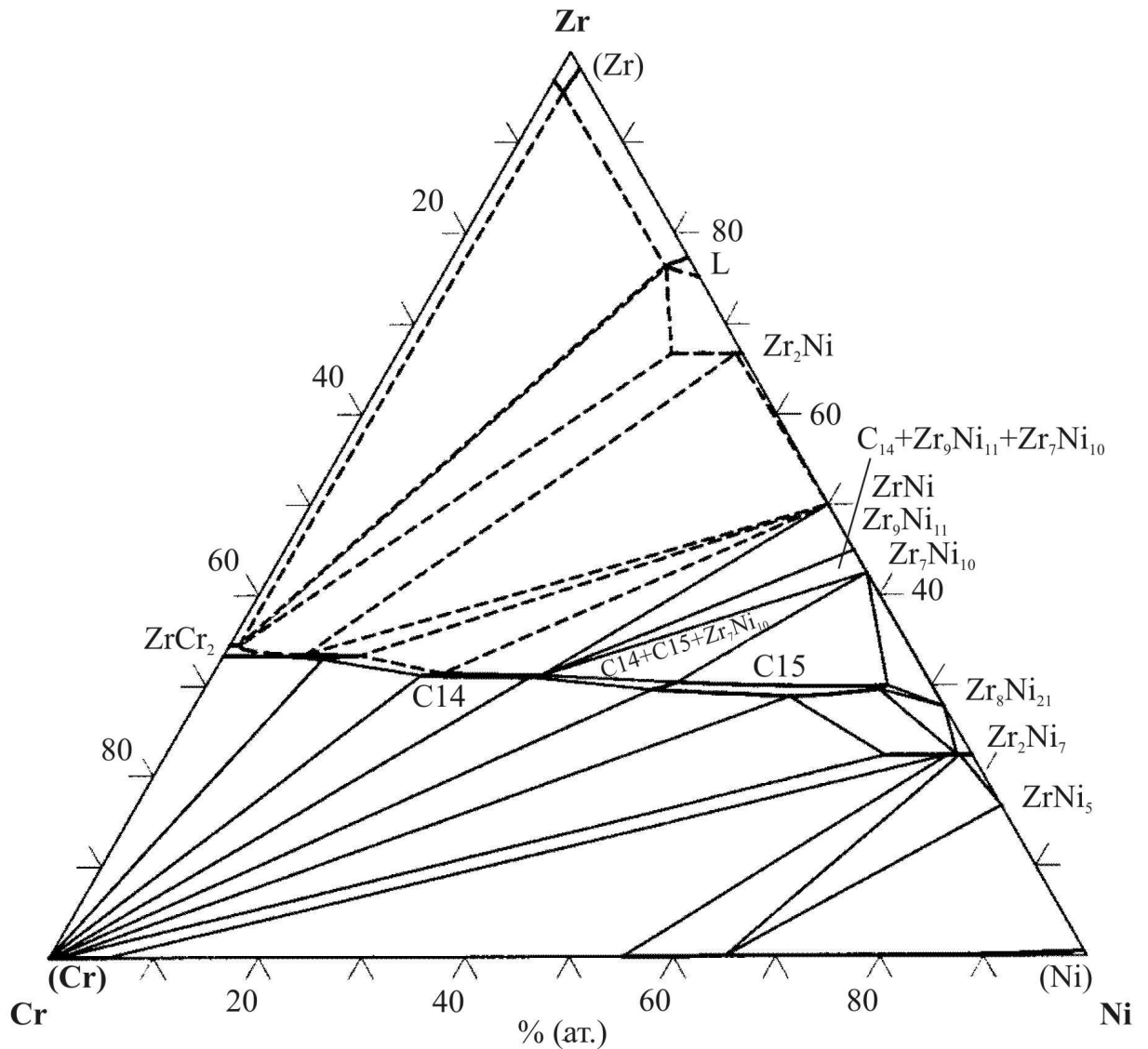


Рисунок 3.5.– Ізотермічний переріз потрійної системи Zr–Cr–Ni при 1000 °C за термодинамічним розрахунком [105] [

Згідно до результатів рентгенофазового аналізу сплаву $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ (рис. 3.6) основною його фазою є кубічна C15 із структурою типу MgCu_2 . Крім того, виявлено помітну кількість гексагональної фази C14 типу MgZn_2 та фази інтерметалідів $\text{Zr}_7\text{Ni}_{10}$ і $\text{Zr}_9\text{Ni}_{11}$.

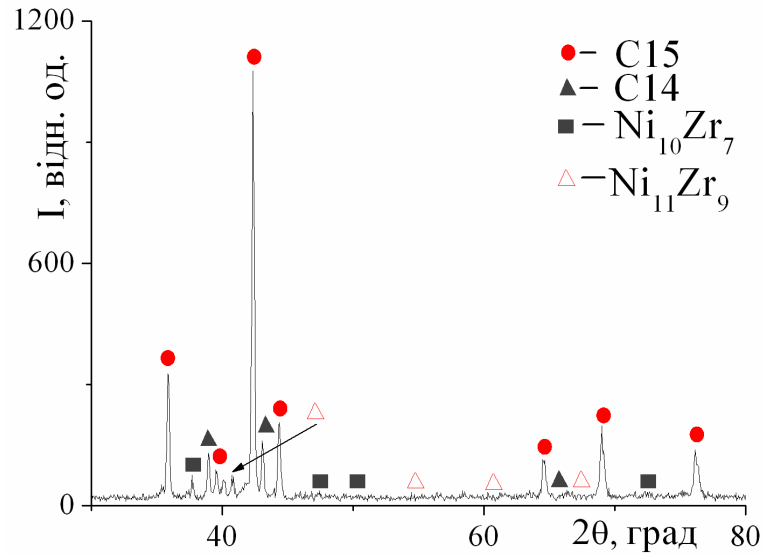


Рисунок 3.6 – Дифрактограма сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

3.2 Структура та морфологія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

Методом растрової електронної мікроскопії у зворотніх відбитих електронах (ВЕІ) і рентгенівським мікроаналізом досліджено мікроструктуру (рис. 3.7) і розподіл хімічних елементів (рис. 3.8) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$. Встановлено, що як і у випадку ванадійвмісного сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, він має дендритну структуру та складається з декількох фаз, які відрізняються між собою за яскравістю (рис. 3.7).

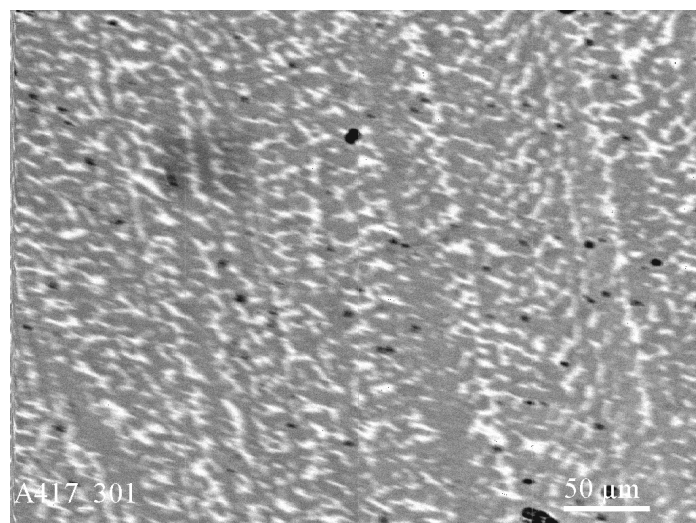


Рисунок 3.7 – Мікроструктура сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ у відбитих електронах (ВЕІ)

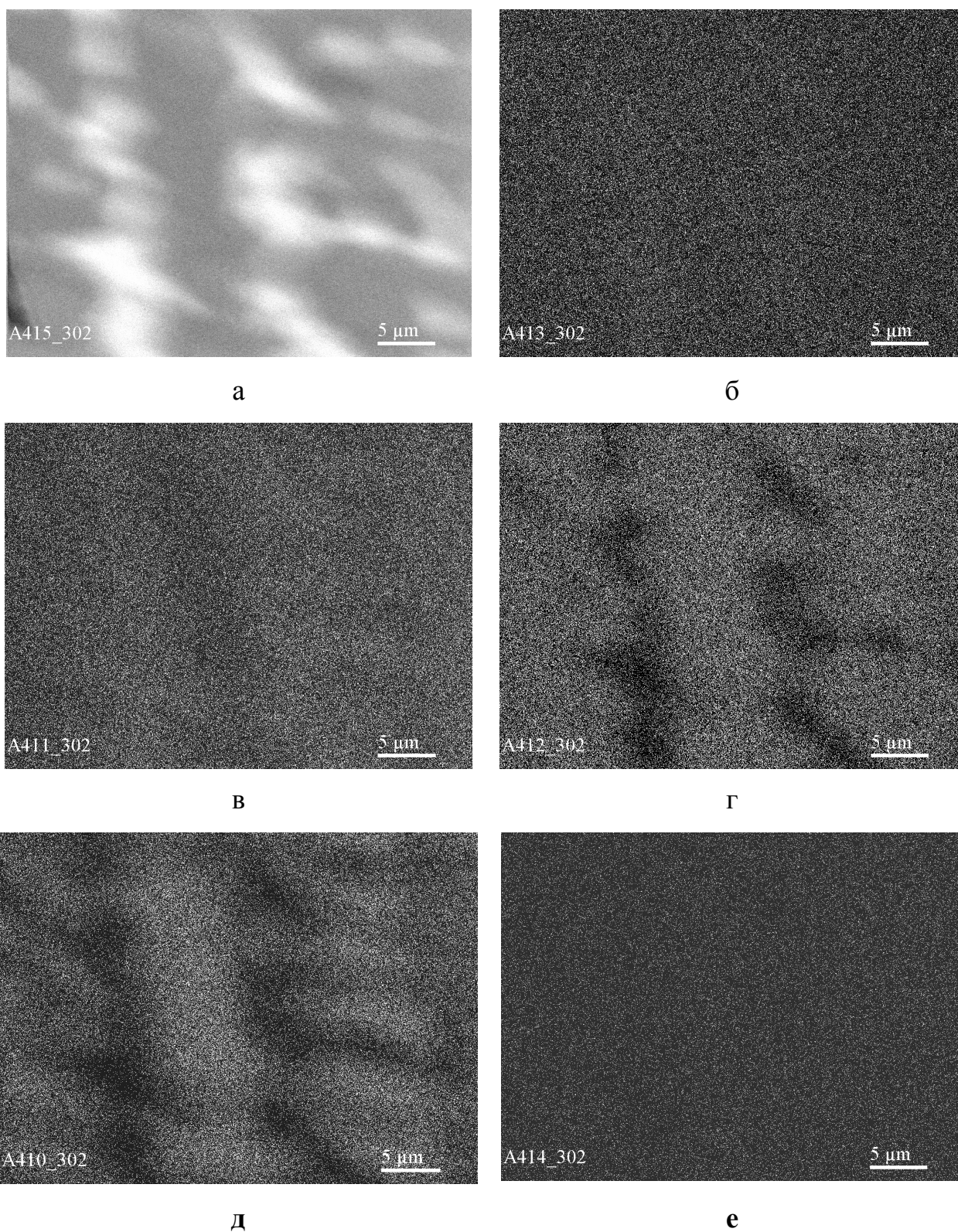
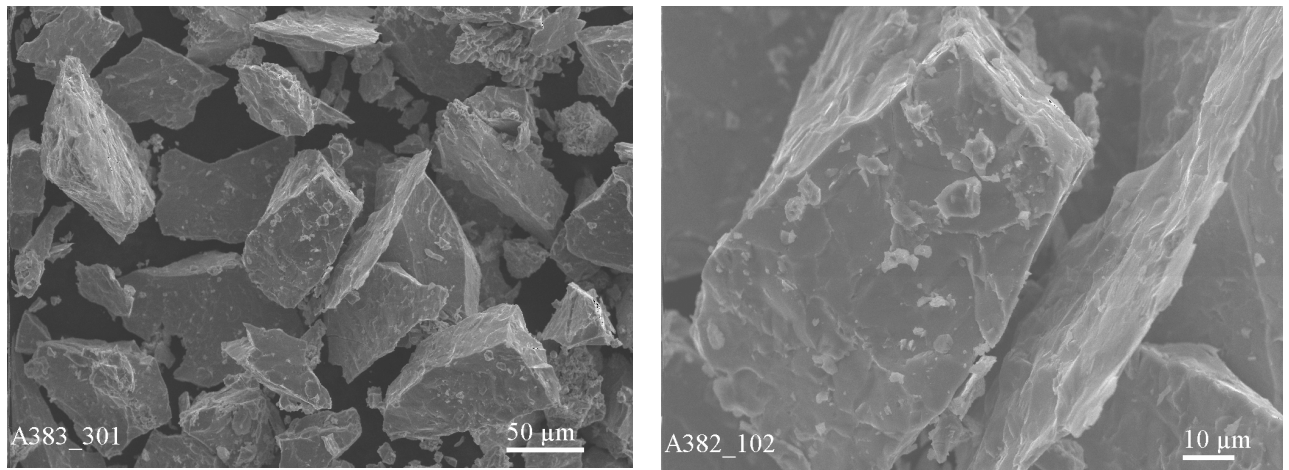


Рисунок 3.8 – Розподіл хімічних елементів на типовій ділянці поверхні шліфа сплаву $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$: а – BEI; б – X-Ray Zr-L α ; в – X-Ray Ni-K α ; г – X-Ray Mn-K α ; д – X-Ray Cr-K α ; е – X-Ray Al-K α

За допомогою зйомки типової ділянки поверхні шліфа алюмовмісного сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ у характеристичних випромінюваннях усіх елементів, що входять до складу матеріалу (рис. 3.8), встановлено якісну картину їхнього розподілу по структурі. Як і в попередньому випадку видно, що нікель і цирконій майже рівномірно розподілені по структурі, а нікель більше виявляється на світлих ділянках. Марганець і хром виявляються виключно на темних ділянках структури. Зображення, отримане у випромінюванні алюмінію, має слабкий контраст. Таким чином, враховуючи наведені нижче дані рентгенофазового аналізу та розрахунку середніх атомних мас, можна вважати, що світлим ділянкам, як і у випадку ванадіймісного сплаву, відповідають фази Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} , а темним – фази Лавеса C14 і C15.

Після подрібнення сплаву до частинок розміром до 100 мкм скануючою електронною мікроскопією проведено дослідження морфології та встановлено, що всі частинки, незалежно від розміру, неправильної форми (рис. 3.9).



а

б

Рисунок 3.9 – Порошок сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ з розміром частинок до 100 мкм у вторинних електронах (SEI)

Рентгенівським дифрактометричним методом були атестовані три зразки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (№ 1, 2 і 3, виплавлені у вигляді злиwkів масою 7, 15 і 25 г, відповідно). Отримані рентгенограми наведені на **рис. 3.10**.

Результати розрахунку (R_w -фактор дорівнював 6–9%) наведені в табл. **3.1 та 3.2**.

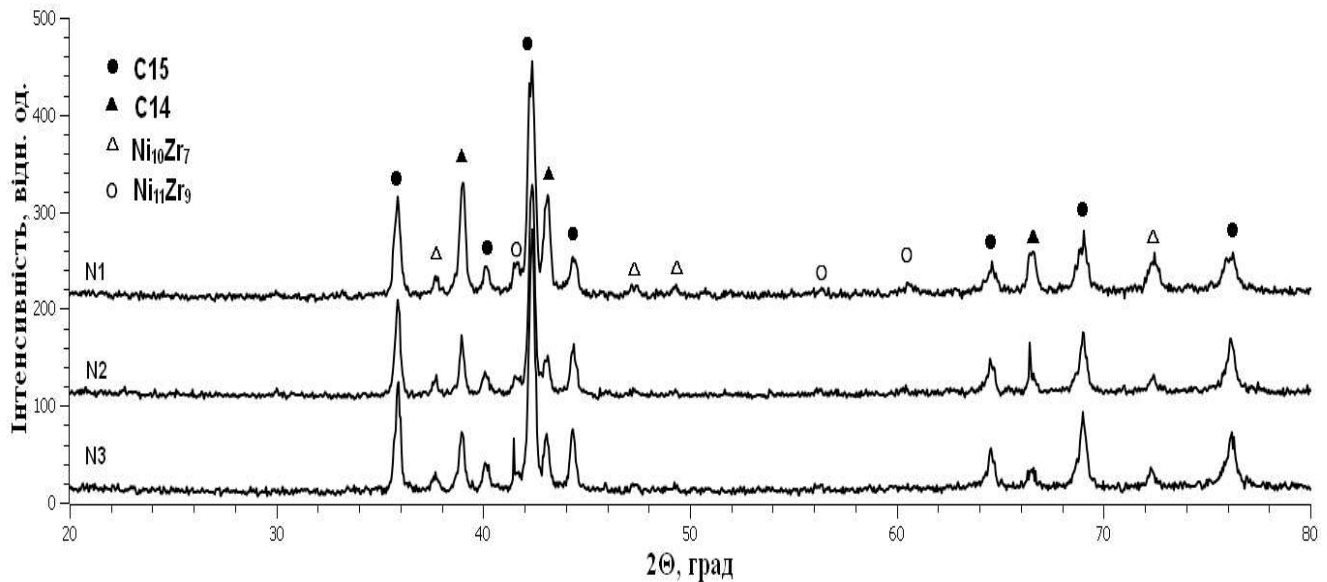


Рисунок 3.10 – Дифрактограми сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (№ 1–3), виплавлені у вигляді злиwkів масою 7, 15 і 25 г

Таблиця 3.1 – Кількісний фазовий склад зразків № 1–3 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ за результатами розрахунків

Основні фази	Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3
C15 (об. %)	25,7	46,6	54,4
C14 (об. %)	60,4	29,7	35,7
Zr_7Ni_{10} (об. %)	9,1	9,7	5,0
Zr_9Ni_{11} (об. %)	4,7	14,0	4,8

Основною фазою зразка № 1 є гексагональна фаза C14 (тип $MgZn_2$), також у даному зразку міститься значна кількість кубічної фази C15 (тип $MgCu_2$) і фаз Zr_7Ni_{10} та Zr_9Ni_{11} . На отриманих рентгенограмах для зразків № 2 та № 3 основною фазою є кубічна C15, а вміст гексагональної фази C14 становить близько 30 %, крім цього, присутні фази унтерметалідів Zr_7Ni_{10} та Zr_9Ni_{11} . Результати розрахунку параметрів ґратки фаз представлені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Результати розрахунку параметрів ґратки основних фаз зразків № 1–3 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

№ зразка	C15	C14		Zr_9Ni_{11}		Zr_7Ni_{10}		
	<i>a</i> , нм	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм
1	0,704	0,5000	0,8151	0,9660	0,6565	1,2344	0,9178	0,9235
2	0,705	0,5003	0,8165	0,9606	0,6658	1,2348	0,9205	0,9229
3	0,705	0,5003	0,8163	0,9701	0,6546	1,2360	0,9204	0,9224

Різний вміст вторинної фази Zr_7Ni_{10} у зразках № 1 і 3 пов'язаний, ймовірно, з різною швидкістю їх охолодження при виплавці, яка залежить від розмірів зразка. Даний висновок зроблено на підставі зважування шихти і виплавленого сплаву, вага яких співпадає, а також проведеного хімічного аналізу, згідно результатів якого вміст компонентів в зразках № 1 і 3 однаковий (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 – Результати хімічного аналізу зразків № 1 і 3 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

	Zr	Mn	Ni	Cr	Al
Зразок № 1	45,0	13,6	34,8	4,9	1,3
Зразок № 3	45,3	13,6	34,6	4,8	1,3

3.3 Висновки до розділу

1. Встановлено, що досліджені сплави $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ мають дендритну структуру.
2. Основними фазами сплавів обох складів є кубічна C15 із структурою типу $MgCu_2$ і гексагональна C14 типу $MgZn_2$. Крім того, виявлено помітну кількість фаз інтерметалідів Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} .
3. Різний вміст фази Zr_7Ni_{10} у сплавах $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ може бути пов'язаний з різною швидкістю їх охолодження при кристалізації.

Основні результати цього розділу опубліковано в [106, 107].

РОЗДІЛ 4

АКТИВАЦІЯ ТА МЕХАНОАКТИВАЦІЯ СПЛАВУ $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

При взаємодії цирконієвих сплавів з навколишнім середовищем (повітрям) на їх поверхні формується оксидний шар, що, за даними літератури, є причиною значного уповільнення кінетики гідрування-дегідрування. Для прискорення цього процесу застосовують багато методів, таких, як модифікування поверхні з метою видалення оксидів і створення шару металічного нікелю, як каталізатора електрохімічних реакцій, подрібнення сплаву при механоактивації тощо.

Враховуючи встановлений нами позитивний вплив витримки цирконієвих сплавів типу AB_2 на повітрі на швидкість їх активації, проведено дослідження витриманих і без витримки на повітрі електродів у вигляді таблеток, спресованих як з свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (основний сплав), так і з механоактивованого основного сплаву з добавками порошку нікелю (механоактивований композит). Крім цього, проведено дослідження активації електрода, спресованого з витриманого на повітрі механоактивованого композита у вигляді порошку.

Згідно до літературни, досліджені електроди, спресовані з добавками порошку нікелю у кількості до 80 % за об'ємом як до основного сплаву, так і до механоактивованого композита. Це, на наш погляд, може істотно підвищувати як швидкість активації, так і циклічну стійкість електродів, знижуючи при цьому їх питому розрядну ємність. Тому ми досліджували електроди різного походження, спресовані з механоактивованого композита з добавками нікелю не більше 50 % мас., а також електроди різного походження, спресовані з порошку основного сплаву без добавок нікелю.

Отже, для дослідження були спресовані наступні електроди:

– з свіжовиготовленого порошку основного сплаву без нікелю та без витримки на повітрі (вихідний електрод) і з витримкою на повітрі протягом 5, 10, 15 і 30 діб;

– з свіжорозмеленого порошку композита, що містить, крім основного сплаву, 10; 20 і 50 % мас. нікелю, без витримки та з витримкою на повітрі протягом 5, 10, 15, 20, 30 і 60 діб;

– з витриманого на повітрі протягом 2 доби розмеленого порошку композита, що містить 10 % мас. нікелю.

Електроди заряджали струмом 5 мА протягом 6–8 годин і розряджали струмом 5 мА.

Як бачимо, на кривих залежностей розрядної ємності (в розрахунку на 1 г основного сплаву) від кількості циклів активації (рис. 4.1) добавки 10 % мас. порошку нікелю до досліджуваного сплаву з наступним розмелюванням композита помітно прискорює активацію електрода із цього композита та збільшує електрохімічну розрядну ємність. Максимальна розрядна ємність зазначеного електрода (рис. 4.1, крива 2) на 30 мА·год/г більша, ніж вихідного (200 і 170 мА·год/г, відповідно) і досягається вже за 14–15 циклів гідрування-дегідрування, а вихідного – за 17 циклів. Прямопропорційна залежність збільшення швидкості активації та електрохімічної розрядної ємності електродів від кількості доданого нікелю не спостерігається. Зі збільшенням його вмісту (20 і 50 %) електрохімічна розрядна ємність незначно зростає, а швидкість активації процесу гідрування-дегідрування помітно підвищується. Так, максимальна розрядна ємність електрода із 50 % нікелю, що складає 240 мА·год/г, досягається за 11–12 циклів гідрування-дегідрування.

Витримка на повітрі вихідного електрода протягом 5 діб помітно не впливає на його електрохімічні властивості (рис.4.2). Зі збільшенням часу витримки від 10 до 15 діб підвищується електрохімічна розрядна ємність і швидкість активації цих електродів у порівнянні з електродом без витримки, досягаючи максимальних значень для електрода, витриманого на повітрі протягом 15 діб (крива 3, рис. 4.2).

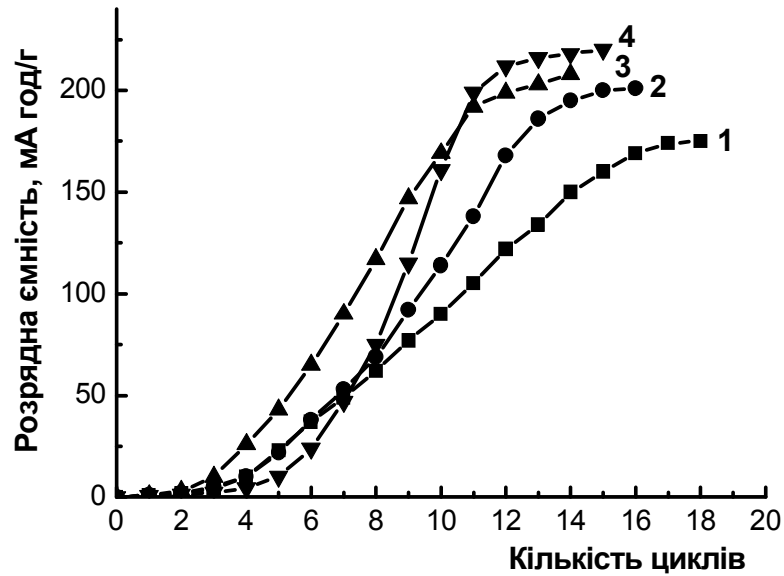


Рисунок 4.1 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду вихідного електрода сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (1) і електродів, спресованих з розмеленого композита з вмістом порошку нікелю, %: 2 – 10, 3 – 20, 4 – 50

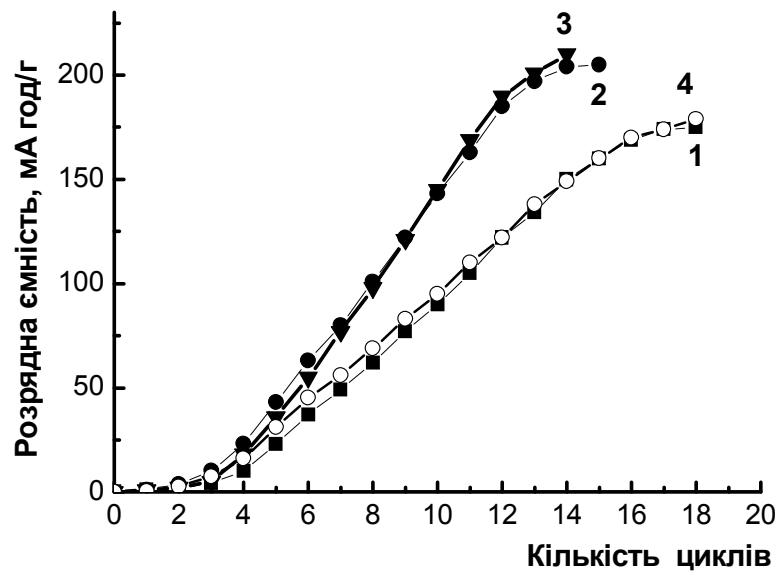


Рис. 4.2 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду вихідного електрода сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (1) і з подальшою витримкою на повітрі: 2 – 10; 3 – 15; 4 – 30 (діб)

Дані електроди демонструють розрядну ємність на 30–40 мА·год/г більшу, ніж розрядна ємність вихідного електрода і досягається вона за 13–14 циклів гідрування-дегідрування, тоді як вихідного електрода – за 17 циклів. Подальша витримка на повітрі до 30 діб сповільнює активацію процесу гідрування-дегідрування і знижує ємність електрода, електрохімічна поведінка якого практично збігається з поведінкою вихідного електрода (крива 4, рис. 4.2).

Порівняльна оцінка кривих на рис. 4.1 і 4.2 показує, що ефект від витримки вихідного електрода на повітрі протягом 10–15 діб більший, ніж ефект від механоактивації композита з добавками 10 % порошку нікелю (рис. 4.3, криві 1 і 4). При цьому даний електрод лише незначно поступається за активацією електродам, спресованим із розмеленого композиту і добавками 20 і 50 мас. % нікелю, та практично не поступається їм за максимально досягнутою розрядною ємністю.

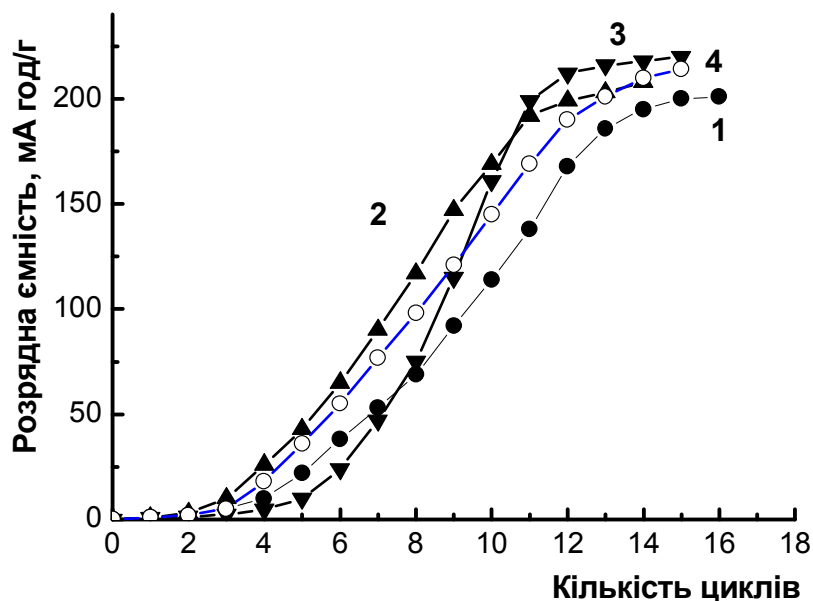


Рисунок 4.3 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів, спресованих з розмеленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками порошку нікелю, %: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50; витримка та повітрі вихідного електрода протягом 15 діб – 4

При витримці на повітрі протягом 5 діб електродів, спресованих з розмеленого композита із добавками 10 і 50 % нікелю, електрохімічні властивості суттєво не змінюються (у порівнянні з відповідними електродами без витримки на повітрі). Істотні збільшення швидкості активації зафіксовані при експозиції електродів на повітрі протягом 10 і 15 діб (рис. 4.4 і 4.5). При цьому електрохімічна розрядна ємність цих електродів, в середньому, на 30 мА·год/г більша, ніж відповідних електродів без витримки на повітрі та досягається на 3–4 циклів швидше. Так, максимальна розрядна ємність електродів після 15 діб витримки на повітрі досягається в 11-му (з добавками 10 % нікелю) і 9-му (з добавками 50 % нікелю) циклах гідрування-дегідрування, а без витримки – в 15 і 13 циклах, відповідно (рис. 4, крива 3; рис. 4.5, крива 3 та рис. 4.4 і 4.5, криві 1, відповідно).

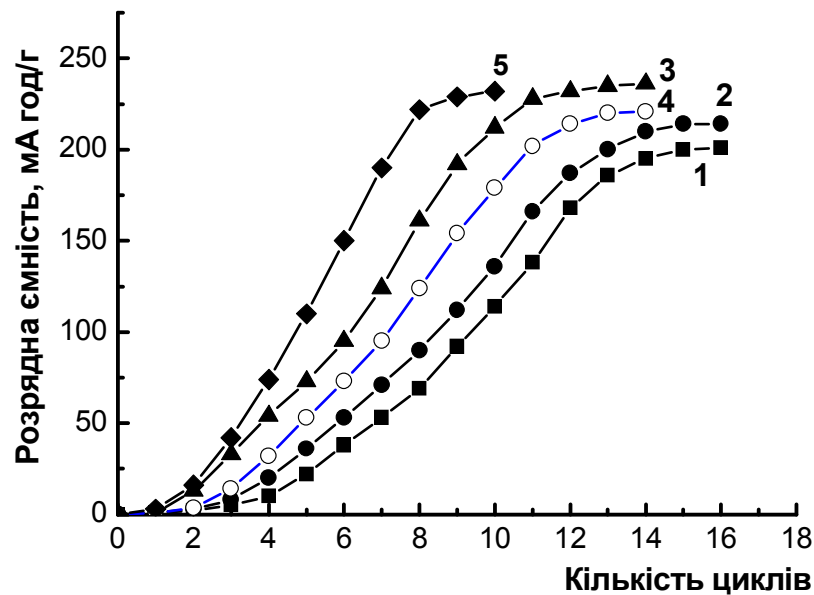


Рисунок 4.4 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів, спресованих з: розмеленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 10 % нікелю (1) і подальшою витримкою на повітрі: 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20 (діб); з витриманого на повітрі протягом 2 діб свіжорозмеленого порошку композита з 10 % нікелю – 5

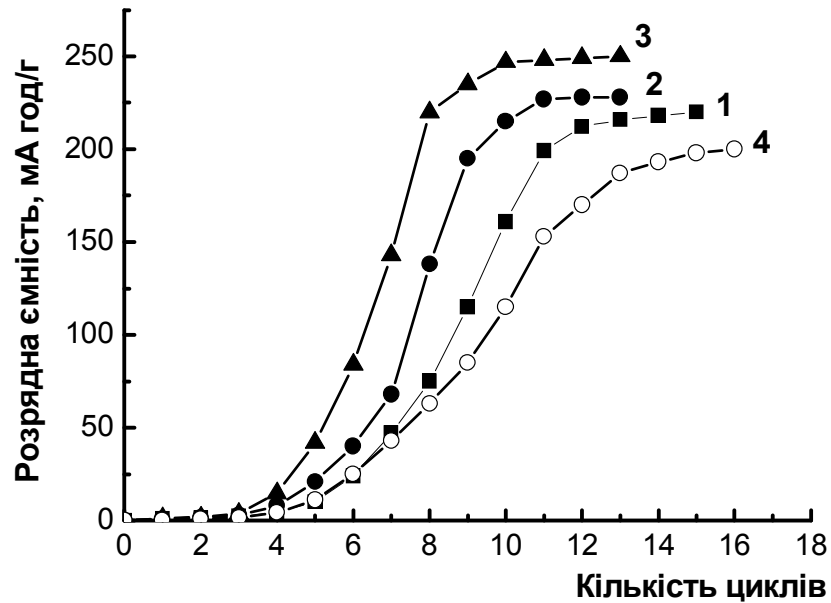


Рисунок 4.5 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів, спресованих з розмеленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 50 % нікелю (1) і подальшою витримкою на повітрі: 2 – 10; 3 – 15; 4 – 60 (діб)

При дослідженні впливу часу витримки на повітрі на швидкість активації електродів встановлено, що максимальну швидкість мають два типи електродів: спресований з витриманого на повітрі протягом 2 діб порошку розмеленого композиту з 10 % нікелю (крива 5, [рис. 4.4](#)), а також спресований з розмеленого композиту з добавкою 50 % нікелю та подальшою витримкою на повітрі протягом 15 діб (крива 3, [рис. 4.5](#)). Перший електрод досягає максимальної розрядної ємності вже на 8 циклі, а електрод з аналогічним вмістом нікелю (10 %) та витриманий на повітрі протягом 15 діб – на 11 циклі (крива 3, [рис. 4.4](#)). При цьому, ємність даних електродів майже однакова, а подальша витримка на повітрі електродів цього типу (20 діб і більше) призводить до монотонного зниження властивостей (крива 4, [рис. 4.4](#)).

Криві залежності ємності від кількості циклів активації електродів, спресованих з розмеленого композита з 20 % нікелю і подальшою витримкою

на повітрі, істотно не відрізняються від відповідних електродів з добавками 10 % нікелю. При збільшенні зарядного струму до 10 мА швидкість активації електродів практично не змінюється.

Порівняльна оцінка кривих, представлених на рис. 4.6, показує, що швидкість активації електрода, спресованого з витриманого на повітрі протягом 2 діб розмеленого порошку композита з 10 % нікелю, значно вища, ніж композита з 50% нікелю, у тому числі витриманого на повітрі у вигляді спресованої таблетки. При цьому зазначений електрод (крива 3) незначно поступається в розрядній ємності електрода із 50 % нікелю і витримкою на повітрі протягом 15 діб, який має найвищу електрохімічну розрядну ємність 250 мА·год/г (крива 2, рис. 4.6).

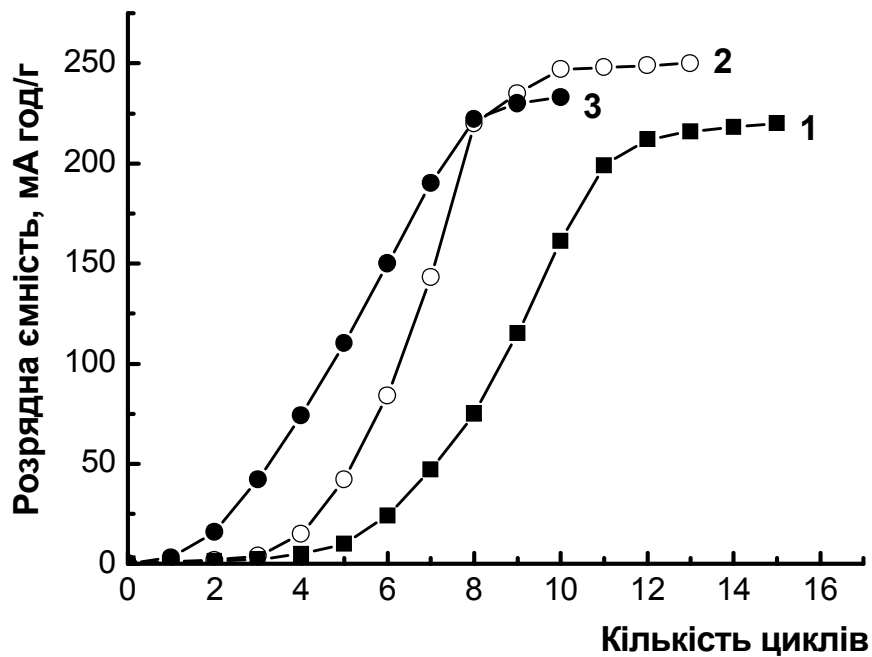


Рисунок 4.6 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів, спресованих: з розмеленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 50 % нікелю (1) і подальшою витримкою на повітрі протягом 15 діб (2); з витриманого на повітрі розмеленого порошку композита з 10 % нікелю протягом 2 діб (3)

При електрохімічному насиченні воднем електродів із сплаву AB_2 у закритій комірці (акумуляторі) спостерігається значне збільшення максимальної розрядної ємності у порівнянні з насиченням у відкритій комірці. Так, електрод, виготовлений з дослідженого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з 50 % нікелю в закритій комірці досягає максимальної розрядної ємності 440 мА·год/г (рис. 4.7).

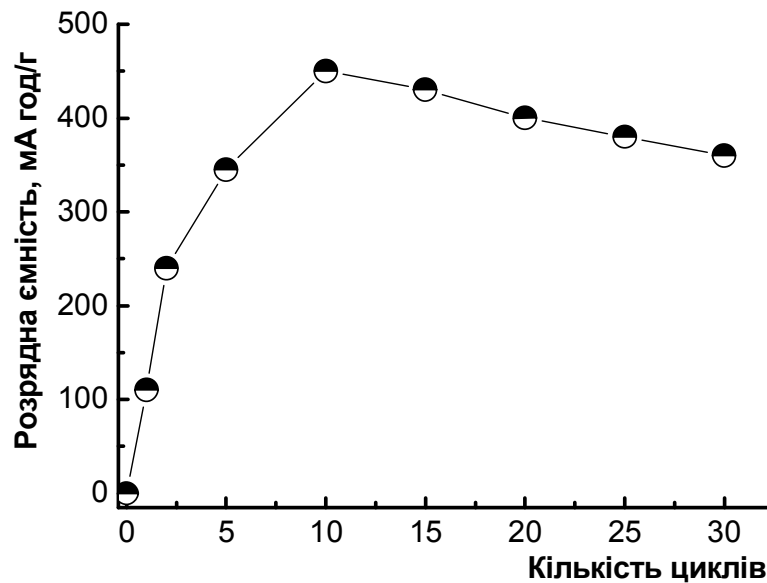


Рисунок 4.7 – Залежність питомої розрядної ємності Ni-MГ акумулятора з електродом зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з добавками 50 % нікелю від кількості циклів заряду-розряду

4.1 Висновки до розділу

1. Встановлено, що активація електродів, спресованих зі свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з наступною витримкою на повітрі протягом 10–15 діб, відбувається на 3–4 цикли швидше і на 30–40 мА·год/г збільшується їхня електрохімічна розрядна ємність у порівнянні з електродом без витримки на повітрі. Активація таких електродів відбувається на 1–2 циклів швидше, а електрохімічна розрядна ємність на 20–

25 мА·год/г·більша, ніж електродів з механоактивованого композита з добавкою 10 мас. % порошку нікелю.

2. Встановлено, що витримка на повітрі позитивно впливає на швидкість активації електродів, спресованих з порошку механоактивованого композита з добавками 10, 20 і 50 мас. % нікелю.

3. Максимальну швидкість активації демонструють 2 типи електродів:

– спресований з порошку композита з добавкою 50 мас. % нікелю та подальшою витримкою на повітрі протягом 15 діб;

– спресований з витриманого на повітрі протягом 2 діб порошку композита з добавкою 10 мас.% нікелю.

Основні результати цього розділу опубліковано в [108].

РОЗДІЛ 5

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ТА $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

5.1 Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія сплаву

$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Кожен компонент сплавів впливає на їх поверхневі та об'ємні властивості. Якщо об'ємні властивості визначаються переважно їх усередненим складом, то поверхневі властивості істотно залежать від перерозподілу елементів у поверхневому шарі і їх взаємодії з навколишнім середовищем. Створення тонкого оксидного шару і перерозподіл елементів у цьому шарі при контакті сплаву з повітрям є основними процесами, які визначають активність сплаву в процесі гідрування, і, можливо, суттєво впливають на його циклостійкість. У зв'язку з цим дослідження хімічного стану поверхні витриманого на повітрі цирконієвого сплаву, який показує кращі електрохімічні властивості у порівнянні із сплавом без витримки, є важливим.

На **рис. 5.1** представлені оглядові РФС-спектри (рентгенівська фотоелектронна спектроскопія) поверхні зразка сплаву, який кілька місяців зберігався на повітрі після синтезу (вихідна поверхня), а також після її очистки іонами Ag^+ з наступною витримкою зразка на повітрі протягом 15 діб. Видно, що вихідна поверхня містить значну кількість вуглець- і кисень-вмісних структур, адсорбованих при контакті зразка з повітрям. Детальне дослідження енергій зв'язку $Ni2p$ -, $Mn2p$ - і $Zr3d$ електронів (**рис. 5.2**) свідчить про те, що в результаті тривалої витримки сплаву на повітрі поверхневий шар містить атоми нікелю, марганцю і цирконію переважно із ступенем окиснення 2^+ і 4^+ : Ni^{2+} , Mn^{2+} і Zr^{4+} . Присутність атомів ванадію і хрому на вихідній поверхні зразка методом РФС не зафіксовано (**рис. 5.2**).

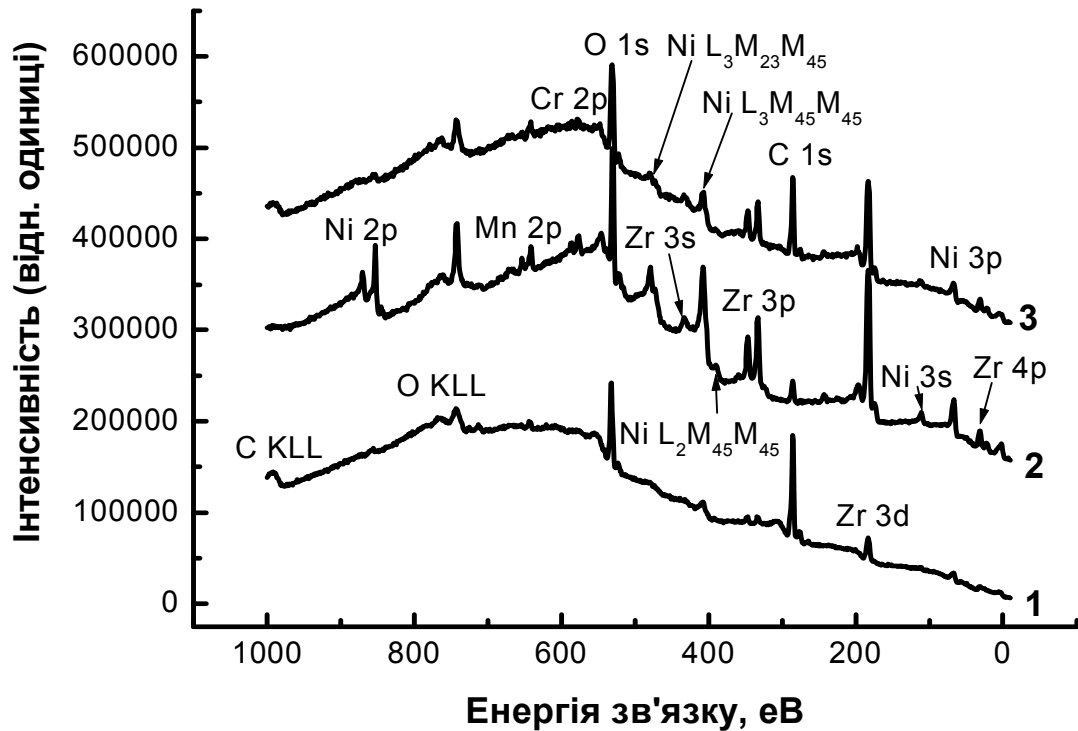
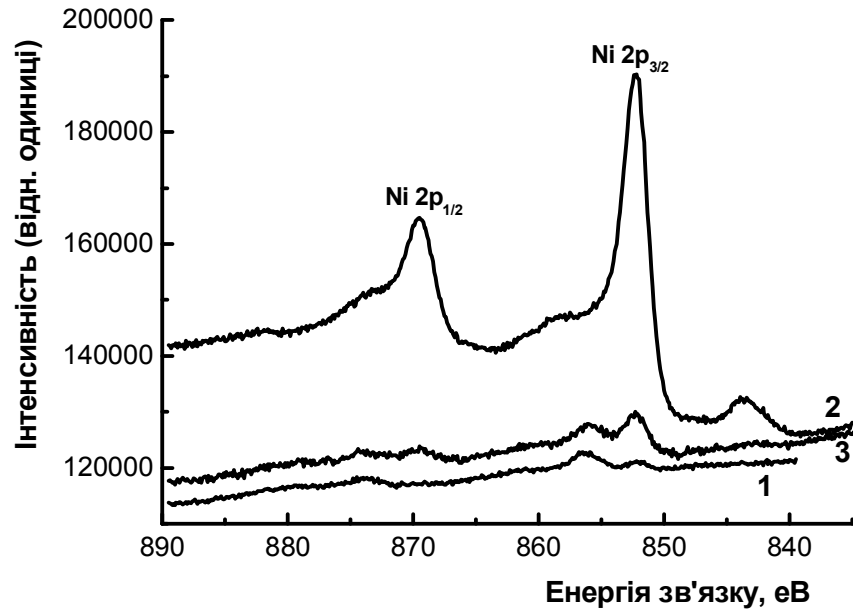
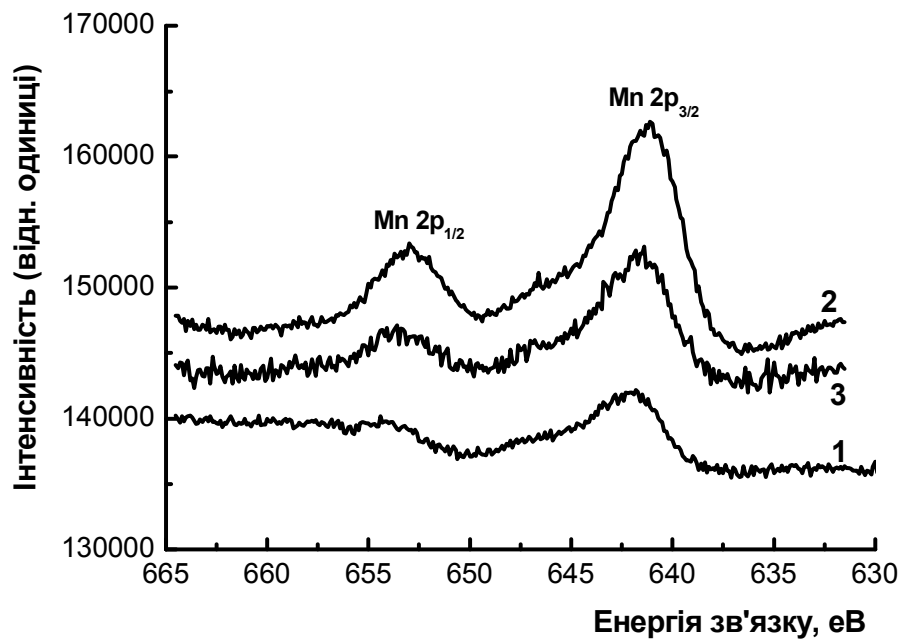


Рисунок 5.1 – Оглядові РФС-спектри сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідна поверхня (1), після очистки іонами Ar^+ (2) з наступною витримкою сплаву на повітрі протягом 15 діб (3)

Як видно на рис. 5.3 а, РФС-спектр $O1s$ -електронів має максимум з енергією зв'язку 532,0 еВ. Це відповідає енергії зв'язку атомів кисню, які адсорбовані на поверхні зразка. РФС-спектр $C1s$ -електронів вихідної поверхні (рис. 5.3 б, крива 1), крім піку з енергією зв'язку 285,0 еВ, містить також тонку структуру з енергією зв'язку приблизно 288,4 еВ. Остання особливість РФС спектру $C 1s$ -електронів формується за рахунок атомів вуглецю, що утворюють зв'язки ($-COO$) внаслідок довготривалої взаємодії поверхні з повітрям. Після очищення поверхні зразка іонами Ar^+ на РФС-спектрі фіксується хром в неокисненому стані Cr^0 , а також Ni^0 , Mn^0 і Zr^{4+} . Присутності ванадію в поверхневому шарі сплаву після бомбардування іонами Ar^+ не виявлено (рис. 5.2), про що свідчить відсутність на РФС спектрах найбільш інтенсивної $V 2p_{3/2}$ лінії, енергія зв'язку котрої відповідає

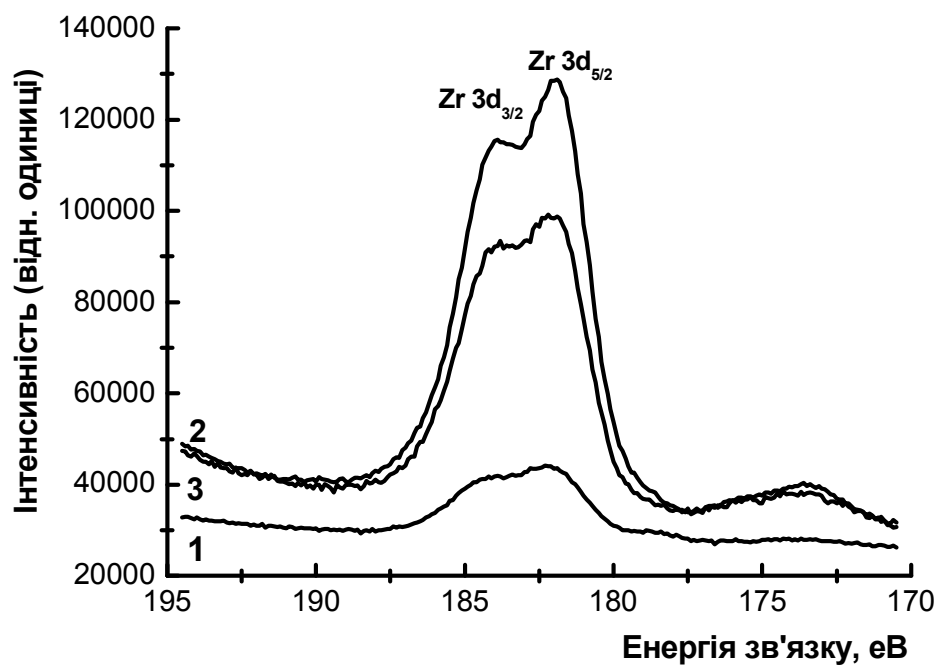


а

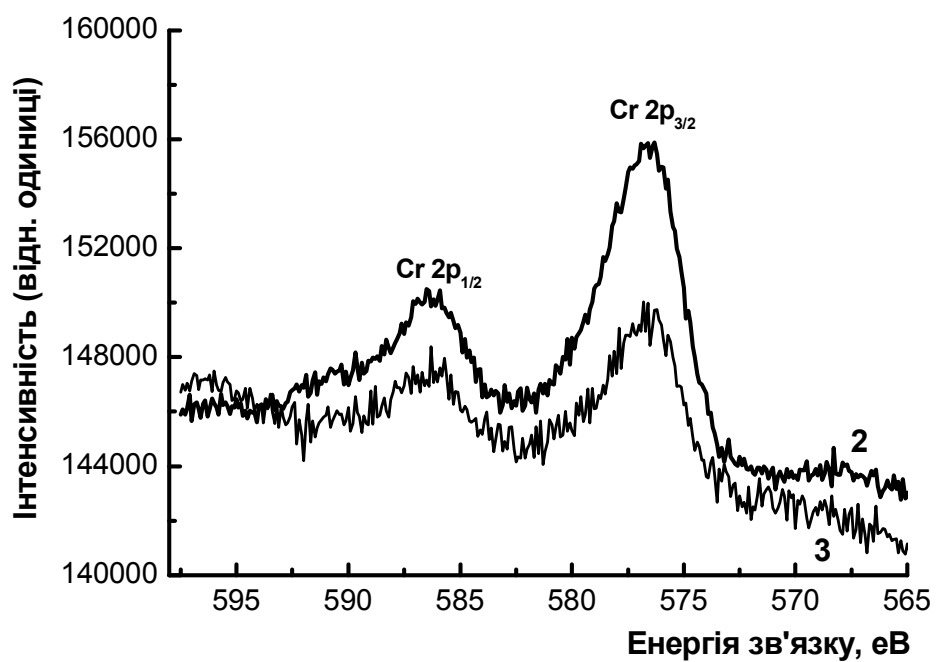


б

Рисунок 5.2 – Внутрішні РФС-спектри Ni2 – (а), Mn2p – (б), Zr3d – (в) і Cr2p – (г) 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 сплаву на повітрі протягом 15 діб (3)

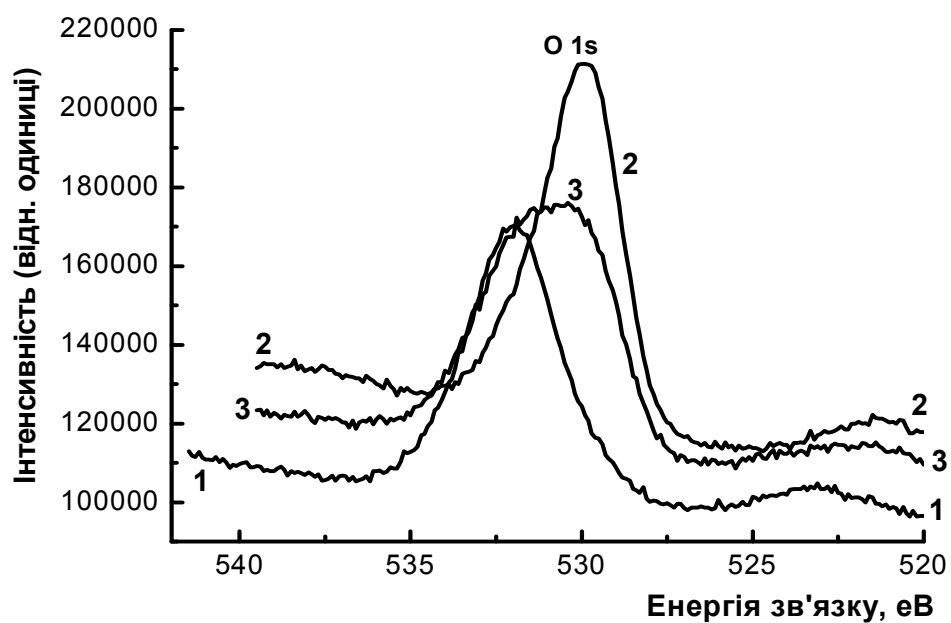


B

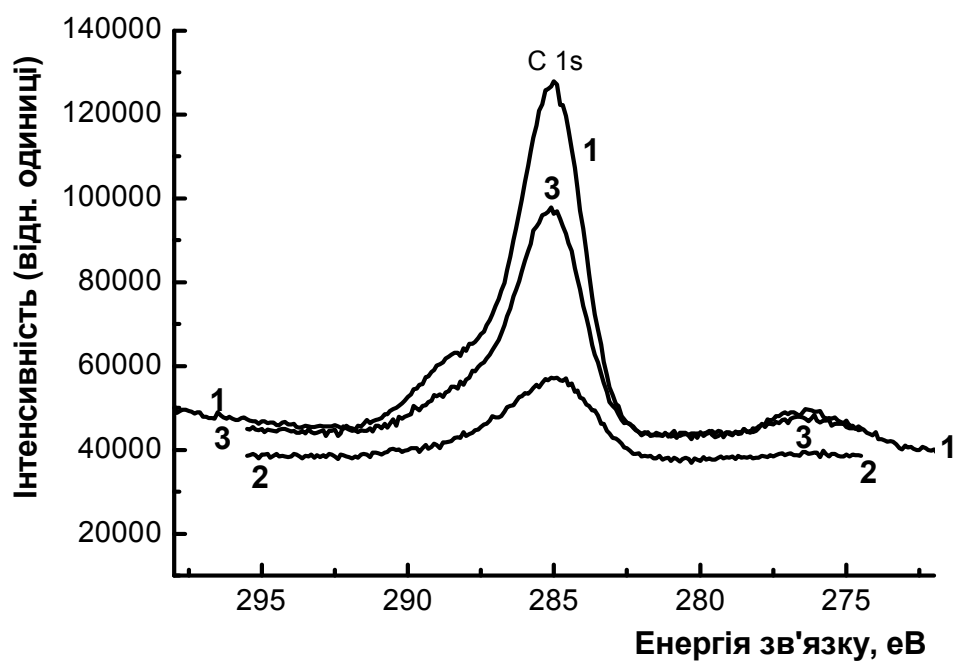


Г

Рисунок 5.2, аркуш 2



а



б

Рисунок 5.3 – Внутрішні РФС-спектри O1s – (а) і C1s – (б) електронів сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідна поверхня (1), після очистки іонами Ar^+ (2) з наступною витримкою сплаву на повітрі протягом 15 діб (3)

значенню ~ 515.0 eВ. В результаті обробки поверхні сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ адсорбований кисень практично не фіксується, проте присутній зв'язаний кисень (рис. 5.3 а). Присутність останнього, мабуть, пояснюється наявністю цирконію в зразку, який утворює сильні зв'язки Zr–O на поверхні дослідженого сплаву. Після очистки іонами Ar^+ , зразок сплаву був витриманий на повітрі протягом 15 діб з подальшим записом РФС-спектрів. Результати досліджень свідчать, що витримка на повітрі приводить до істотного збільшення відносної інтенсивності O1s- і C1s-ліній на оглядовому РФС-спектрі (криві 2 і 3, рис. 5.2), тоді як відносна інтенсивність спектрів внутрішніх електронів цирконію, нікелю, марганцю та хрому при цьому знижується. Це обумовлено формуванням кисень- і вуглець-вмісних адсорбатів на поверхні зразка за час вищевказаної витримки на повітрі. На рис. 5.3 а видно, що спектр O1s-електронів у даному випадку є суперпозицією спектрів зв'язаного й адсорбованого кисню. Витримка на повітрі протягом 15 діб приводить до того, що на РФС-спектрах внутрішніх електронів сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ фіксується крім Ni^0 , Mn^0 і Cr^0 , також деяка кількість атомів нікелю, хрому та марганцю із ступенем окиснення M^{2+} .

Найбільших змін зазнає РФС-спектр Ni2p-електронів. Як видно з рис. 5.3 а, після витримки зразка на повітрі протягом 15 діб на його поверхні фіксуються Ni^{+2} і Ni^0 у приблизно рівному співвідношенні. Слід зазначити, що утворення кисень- і вуглецьвмісних структур на поверхні зразка сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ за час його витримки на повітрі протягом 15 діб приводить до істотного збільшення відносної інтенсивності «В» тонкої структури в РФС-спектрах валентних електронів (рис. 5.4).

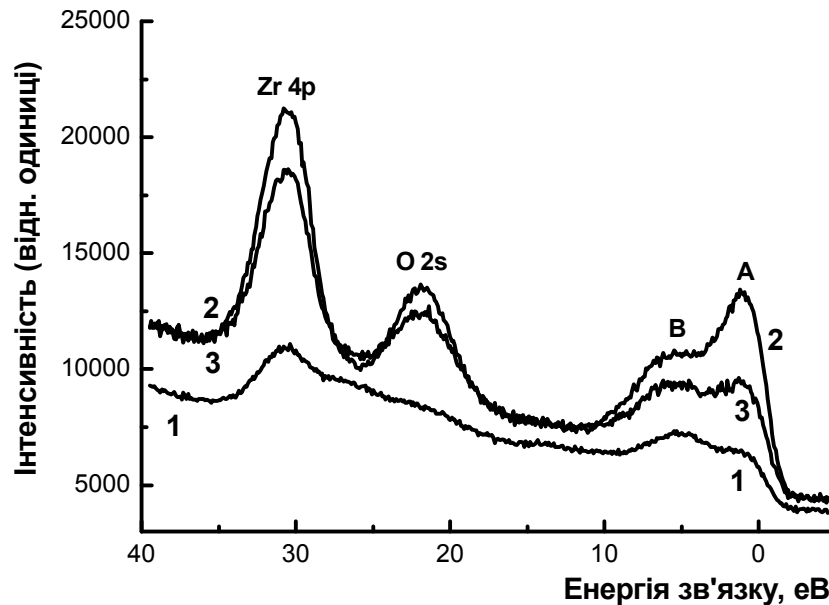


Рисунок 5.4 – РФС-спектри валентних електронів сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідна поверхня (1), після очистки іонами Ag^+ (2) з наступною витримкою сплаву на повітрі протягом 15 діб (3)

5.2 Оже-електронна спектроскопія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

Поверхню зразків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ вивчали методом Оже-електронної спектроскопії безпосередньо після шліфування та після витримки на повітрі протягом 15 і 30 діб. Результати досліджень представлені в табл. 5.1 у вигляді співвідношень як кількості атомів всіх металів (Me) і кисню (O), так і атомів цирконію, нікелю та марганцю між собою.

За даними табл. 5.1 одному атому металу на вихідній свіжовідшліфованій поверхні відповідає 1,4 атома кисню, який може перебувати як у хемосорбованому, так і в зв'язаному стані у вигляді оксидів. Однозначної відповіді Оже-спектроскопія на це питання не дає. Аналіз співвідношення числа атомів металів у поверхневому шарі свідчить, що на свіжовідшліфованій поверхні вміст цирконію, нікелю та марганцю близький до вихідного складу сплаву. Тут була виявлена також мала кількість хрому (5

ат.%), але зафіксувати присутність алюмінію методом Оже-спектроскопії не вдалося. Однак, не можна виключати його вміст до 5 ат. %, що відповідає похибці вимірювань. На свіжовідшліфованій поверхні сплаву пасивуючі плівки відсутні.

Таблиця 5.1 – Співвідношення кількості атомів металів (цирконію, нікелю та марганцю) та кисню між собою в поверхневому шарі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ і після витримки на повітрі

Час витримки, діб	Me: O	Zr: Ni: Mn
0	1: 1,4	1: 0,83: 0,38
15	1: 1,1	1: 2,9: 0,93
30	1: 1,4	1: 25: 7,8

Після витримки сплаву на повітрі протягом 15 діб кількість атомів нікелю на поверхні збільшується в 3,5 рази, а марганцю в 2,4 рази у порівнянні зі свіжошліфованою поверхнею. За даними Оже-спектроскопії поверхня сплаву частково вкрита пасивуючою неелектропровідною плівкою.

Через 30 діб поверхневий шар сплаву збагачується нікелем і марганцем, вміст яких зростає в 30 і 20 разів, відповідно, у порівнянні зі свіжошліфованою поверхнею. Слід зазначити, що на глибині 20 нм в поверхневому шарі відношення нікелю та марганцю до цирконію знижуються в 11,4 і 10 разів, відповідно. Тут співвідношення кількості атомів Zr: Ni: Mn дорівнює 1: 2,2: 0,77.

Встановлено, що вміст хрому і алюмінію на поверхні зразків після витримки сплаву на повітрі протягом 15 і 30 діб не змінився у порівнянні з вихідною свіжошліфованою поверхнею та знаходиться на рівні слідів.

За даними Оже-спектроскопії на поверхні сплаву після його витримки на повітрі протягом 30 діб відсутні ділянки, вкриті пасивуючою неелектропровідною плівкою, що, можливо, є результатом зміни її складу та розпушення в процесі окиснення.

5.3 Рентгенофазовий аналіз сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Для виявлення можливих змін у структурі та фазовому складі витриманого на повітрі порошку сплаву типу AB_2 і впливу цих змін на його електрохімічні характеристики були досліджені зразки із свіжовиготовленого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (зразок 1, вихідний) та після витримки на повітрі протягом 7, 15 і 30 діб (зразки 2, 3 і 4, відповідно).

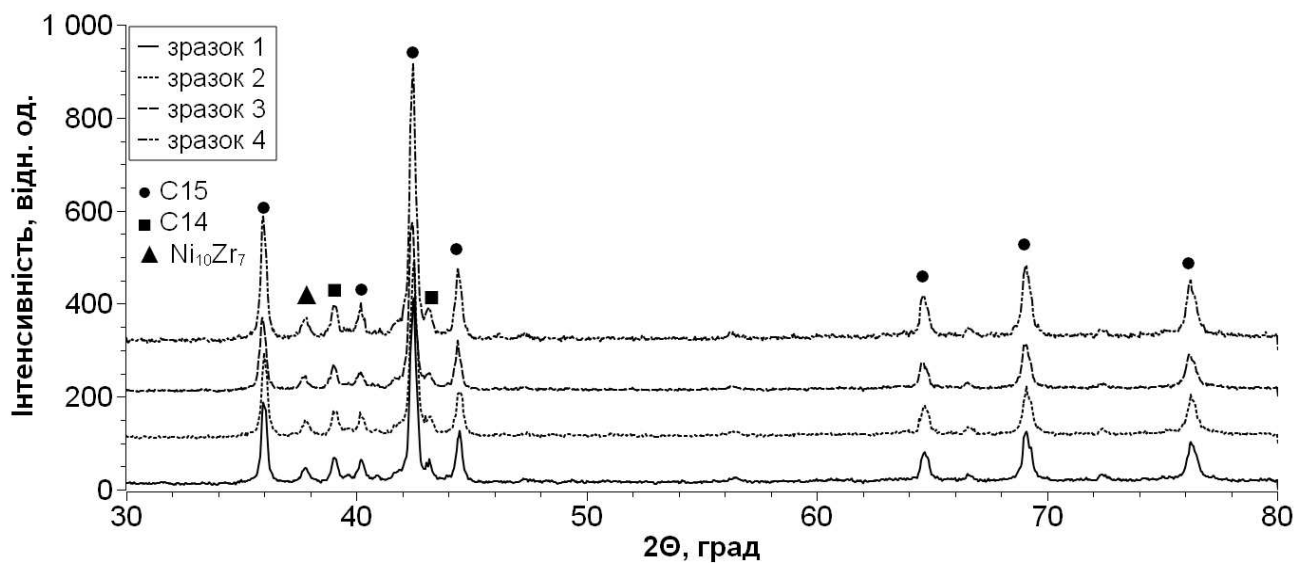


Рисунок 5.5 – Дифрактограми сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: 1 – вихідний зразок; після витримки на повітрі: 2 – 7; 3 – 15; 4 – 30 (діб)

Слід зазначити, що на отриманих рентгенограмах (зразки 1, 2, 3 і 4), сім із десяти піків відповідають основній фазі з кубічною структурою C15 типу $MgCu_2$ (рис. 5.5). Також присутні два піки фази C14 типу $MgZn_2$ і один пік інтерметаліду Zr_7Ni_{10} . Співвідношення кількості фаз після витримки на повітрі в досліджених зразках практично залишається без змін, що впливає із постійного відношення інтенсивності піків, які відповідають різним фазам. Також зберігаються розміри блокової структури, тому що у порівнянні із

вихідним станом, у витриманих на повітрі зразків ширина піків на рентгенограмах залишається практично незмінною.

Аналіз параметра ґратки a основної фази показав, що у зразку, витриманому на повітрі протягом семи діб (№ 2), він практично не змінився (табл. 5.2). При цьому об'єм елементарної комірки у порівнянні із вихідним зразком склав 99,9 %. У зразку, який був витриманий на повітрі протягом 15 діб (№ 3), параметр ґратки дещо зріс, при цьому об'єм елементарної комірки склав 100,2 % у порівнянні із вихідним зразком. У зразку № 4 (витриманий у повітрі протягом 30 діб) зміна параметрів a і V лише незначно відрізняється від зразка № 3.

Таблиця 5.2 – Результати вимірювань параметрів елементарної комірки основної фази зразків 1, 2, 3 і 4 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (довжина хвилі міді $K\alpha_{Cr}$, $\lambda = 0,154178$ нм)

№ зразка	a , нм	V , нм ³	ΔV , %
1	0,7058	0,3517	100,0
2	0,7057	0,3515	99,9
3	0,7064	0,3525	100,2
4	0,7062	0,3522	100,1

Таким чином, витримка на повітрі не впливає на фазовий склад порошків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, а зафіксоване розширення ґратки 0,04 % може відповідати похибці вимірювань.

5.4 Електрохімічна імпедансна спектроскопія сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

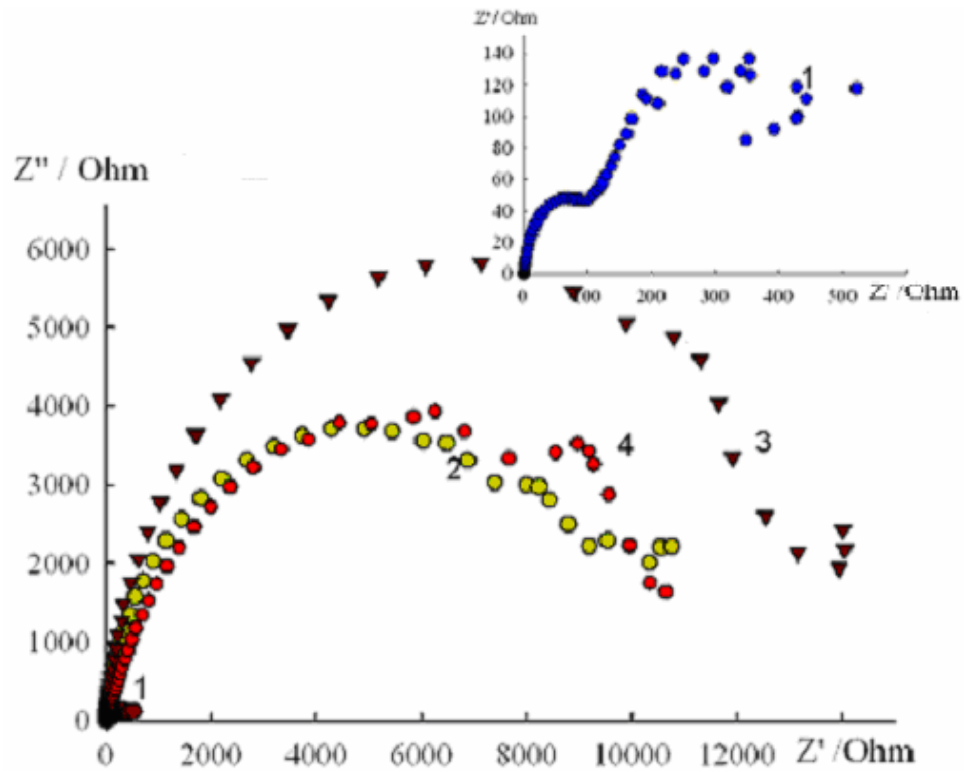
Для вивчення характеристик переносу заряду в системах „Pt/сплав /KOH/Ni(OH)₂|Pt” розглянуті спектри електрохімічного імпедансу для різних ступенів зарядження електродів, спресованих із сплаву $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,2}V_{0,1}$,

без витримки (електрод № 1) та з витримкою на повітрі порошку сплаву протягом 2 діб (електрод № 2). Досліджували свіжоспресовані (вихідні) електроди, а також на половині розряду (50 %) та розряджені в 10-му циклі гідрування-дегідрування. Відмінності в поведінці електродів № 1 і №2 очевидні. Ці відмінності спостерігаються не тільки у формі спектрів і в значеннях реактивного опору, але й в модельних еквівалентних схемах, що описують зміни в самій електрохімічній системі і механізмах її роботи (рис. 5.6 та 5.7). Найбільш чітко вони проявляються у вихідних зразках.

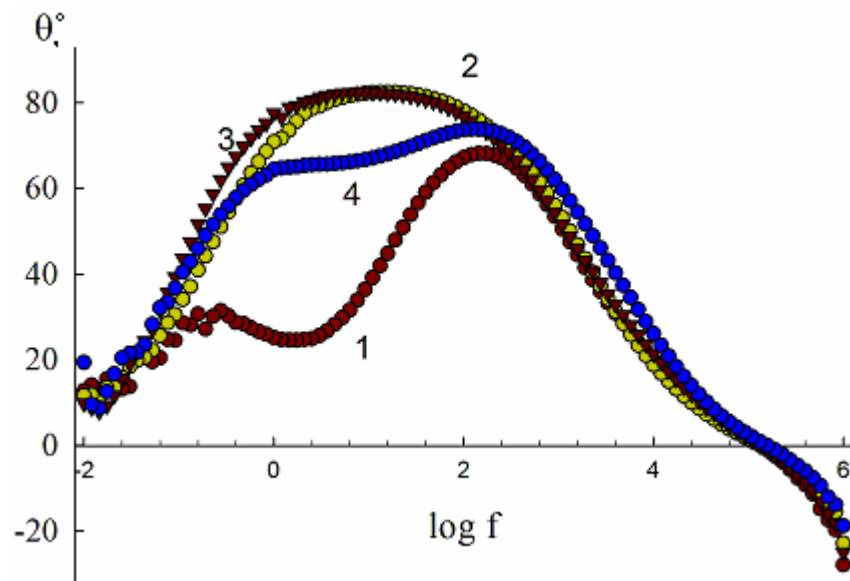
Спектр електрохімічного імпедансу (СЕІ) електрода №1 до гідрування вказує на наявність двох фаз (два максимуми на залежностях Найквіста і Бode, **рис. 5.6**). Два максимуми на залежностях свідчать про значну гетерогенність поверхні електрода. Еквівалентна електрична схема електрода № 1 до гідрування представлена на **рис. 5.7**. Елементи СРЕ визначають фрактальність фаз. Їх включення в протифазі вказує на лімітування швидкості переносу заряду. Дані експерименту наведені в **табл. 5.3**.

Поведінка електрода № 1 у процесі циклування й електрода № 2, як вихідного, так і в процесі циклування, описується іншою еквівалентною електричною схемою, представленою на **рис. 5.8**. Замість плеча другої фази СРЕ2-Р3 в еквівалентній схемі з'являється відкритий елемент Варбурга W_o , який визначає дифузійні обмеження редокс-реакції в гомогенному середовищі. Дані експерименту наведені в **табл. 5.4**, де W_R – характеристика гомогенності середовища, W_P – послідовний перенос заряду із фази у фазу, W_T – ступінь розсіювання заряду у гомогенному середовищі.

Поведінка електрода № 2 в полі частот відрізняється більшою стабільністю у всьому зарядно-розрядному діапазоні, що вказує на нівелювання впливу електроліту та на залежностях Найквіста й Бode фіксується один максимум (**рис. 5.9**).



а



б

Рисунок 5.6 – Спектри імпедансу: електрода № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у координатах Найквіста (а) і Бодє (б): вихідного (1) і в десятому циклі гідрування-дегідрування (2 – 50 % розряду, 3 – 100 % розряду); 4 – КОН

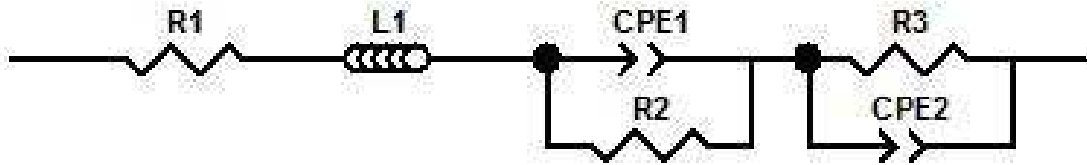


Рисунок 5.7 – Еквівалентна електрична схема вихідного електрода № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Таблиця 5.3 – Показники значень елементів еквівалентних схем вихідного електрода № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Вихідний електрод	R1	L1	R2	CPE-1T	CPE-1P	R3	CPE-2T	CPE-2P
Значення, Ом	0,98	$8,3 \times 10^{-8}$	1,66	0,00017	0,95	500,0	0,038	0,617
Похибка, %	0,7	3,3	2,2	4,3	0,9	1,8	1,9	0,7

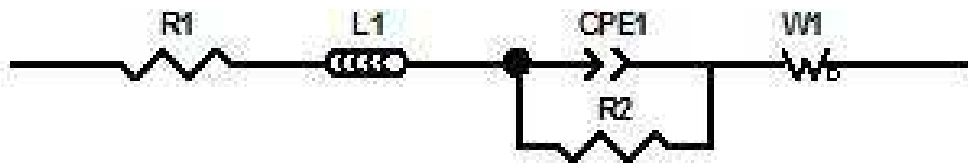
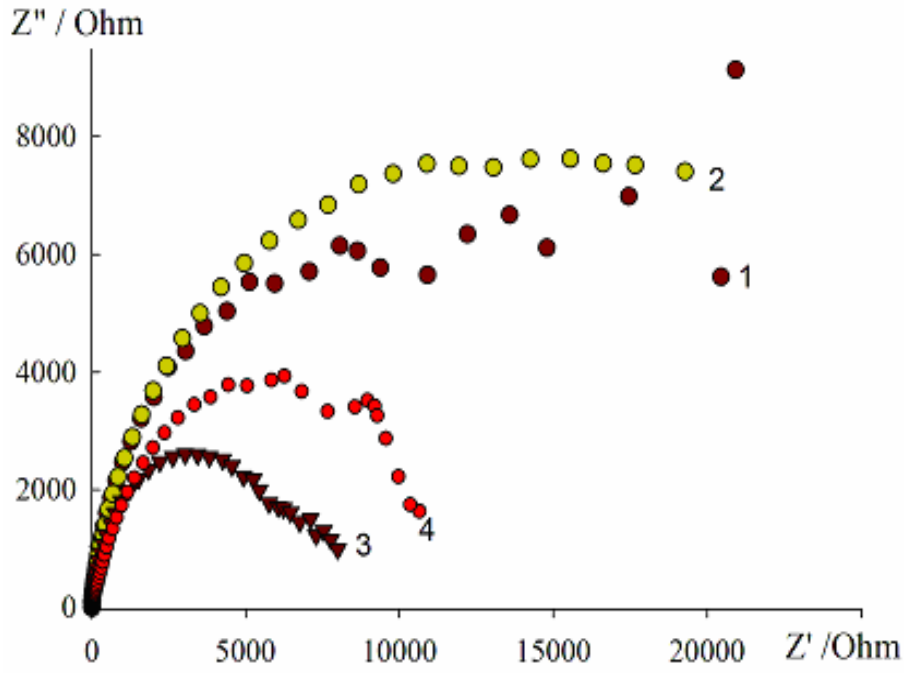


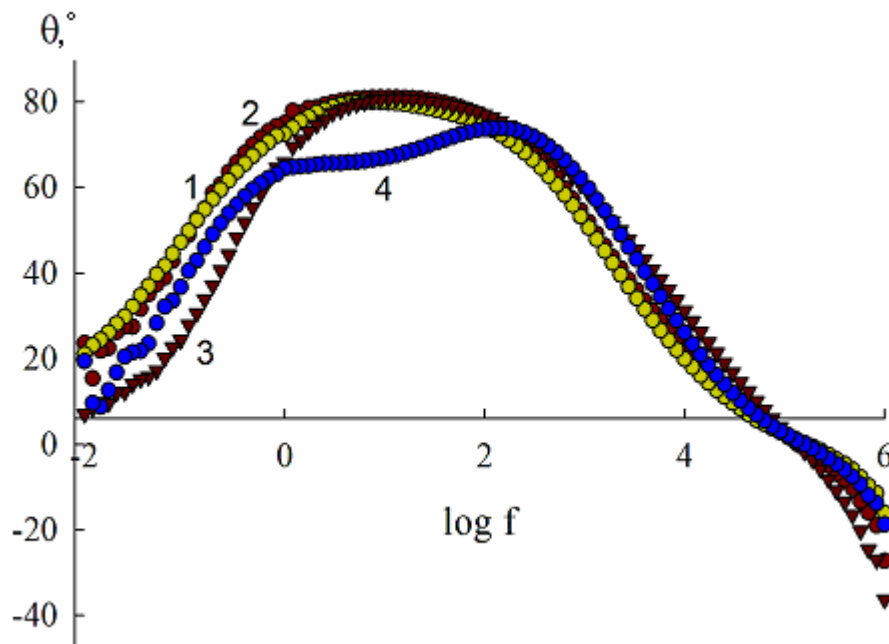
Рисунок 5.8 – Еквівалентна електрична схема електродів № 1 (у процесі циклування) і № 2 (вихідного та у процесі циклування) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Таблиця 5.4 – Показники значень елементів еквівалентних схем електрода № 2 у вихідному стані і електродів № 1, 2 при різних ступенях розряду сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Значення, Ом	R1	L1	R2	W-R	W-T	W-P
50 % розряду	1,31	$7,4 \times 10^{-8}$	7557	2355	11,99	0,682
100 % розряду	1,19	$9,7 \times 10^{-8}$	11373	1000	4,27	0,611
Вихідний	0,98	$6,7 \times 10^{-8}$	11330	1594	53,91	0,611
50 % розряду	1,49	$6,2 \times 10^{-8}$	11711	2168	56,43	0,730
100 % розряду	0,75	$9,7 \times 10^{-8}$	5879	1597	53,91	0,611



а



б

Рисунок 5.9 – Спектри імпедансу електрода № 2 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у координатах Найквіста (а) і Бode (б): вихідного (1) і в десятому циклі гідрування-дегідрування (2 – 50 % розряду, 3 – 100 % розряду); 4 – КОН

Моделювання SEI призводить до висновку про те, що підвищення швидкості активації і збільшення розрядної ємності електрода при циклуванні відбувається внаслідок формування реакційного простору на поверхні розділу „електрод-електроліт”, що приводить до підвищення швидкості переносу заряду. Тому витриманий на повітрі електрод № 2, в якому стан поверхні ближчий до гомогенного, має більш високі зарядні характеристики, ніж електрод № 1 (рис. 5.10) і в якому оптимальні умови гідрування-дегідрування досягаються в процесі циклування.

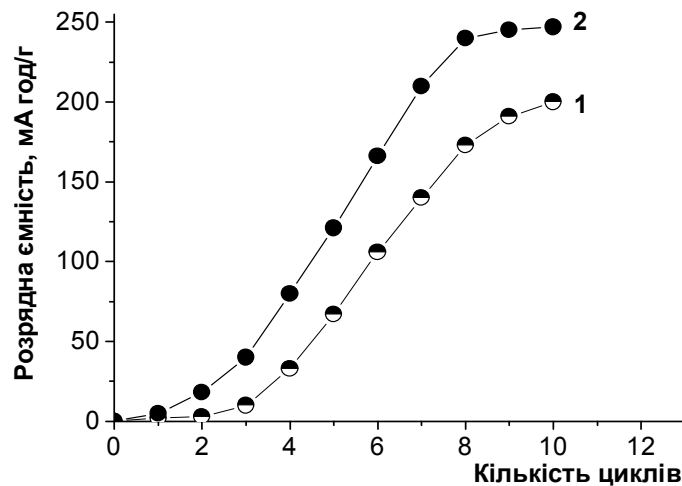


Рисунок 5.10 – Залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих зі свіжовиготовленого (електрод № 1, крива 1) і з витриманого на повітрі протягом 2 діб (електрод № 2, крива 2) порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ від кількості циклів заряду-розряду

5.5 Хімічний аналіз

Згідно до проведеного хімічного аналізу методом імпульсної відновної екстракції та газової хроматографії (ІВЕ-ГХ) при витримці на повітрі порошоків досліджених сплавів вміст кисню в них обох зростає практично пропорційно часу витримки та має однакове значення (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Вміст кисню в сплавах $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

Сплав	Витримка на повітрі порошків сплавів, діб		
	0	15	30
	Вміст кисню, % (мас)		
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$	0,3	0,7	1,0
$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$	0,3	0,7	1,0

5.6 Висновки до розділу

1. Встановлено, що поверхня зразка сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, який кілька місяців після синтезу зберігався на повітрі, містить атоми нікелю, марганцю та цирконію переважно зі ступенями окиснення Ni^{2+} , Mn^{2+} і Zr^{4+} , а також значну кількість кисеньвмісних структур, присутність атомів ванадію та хрому на ній не зафіксовано. Після очищення поверхні зразка іонами Ag^+ на РФ-спектрі фіксується присутність 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 їх також зі ступенем окиснення M^{2+} . Найбільших змін зазнає РФС-спектр $Ni2p$ -електронів, який фіксує Ni^{2+} і Ni^0 в приблизно рівному співвідношенні.

2. Встановлено, що на свіжовідшліфованій поверхні сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ вміст цирконію, нікелю та марганцю близький до вихідного складу. Виявлені сліди хрому (5 ат. %), алюміній не виявлений, а поверхні пасивуючі плівки відсутні. Після витримки сплаву на повітрі протягом 15 діб його поверхня частково вкривається пасивуючою плівкою, а кількість атомів нікелю та марганцю збільшується в 3,5 і 2,4 рази, відповідно, у порівнянні зі свіжовідшліфованою поверхнею. Через 30 діб витримки на повітрі на поверхні сплаву вміст нікелю і марганцю зростає в 30 і 20 разів, відповідно, у порівнянні з вихідною поверхнею і відсутні ділянки, вкриті

пасивуючою плівкою. Вміст хрому і алюмінію на поверхні після 15 і 30 діб витримки не змінюється і знаходиться на рівні слідів.

3. Встановлено, що причиною підвищеної швидкості активації електродів, виготовлених зі сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ внаслідок їх дозованої витримки на повітрі, є часткове окиснення та перерозподіл компонентів сплаву на поверхні частинок, що приводить до утворення активних каталітичних центрів, які складаються, зокрема, із Ni^{+2} та Ni^0 .

4. Методом імпедансної електрохімічної спектроскопії встановлено, що електроди, спресовані з неокиснених і дозовано окиснених порошків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ описуються різними еквівалентними електричними схемами, при цьому у випадку електрода з неокисненого порошку лімітуючою стадією є перенос заряду. Після проведення 10-ти циклів заряду-розряду ця різниця нівелюється.

Основні результати цього розділу опубліковано в [108–110].

РОЗДІЛ 6

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ ТА ФАКТОРИ, ЩО ВПЛИВАЮТЬ НА ЇХНЮ ЦИКЛІЧНУ СТІЙКІСТЬ

6.1 Електрохімічні властивості свіжовиплавленого сплаву

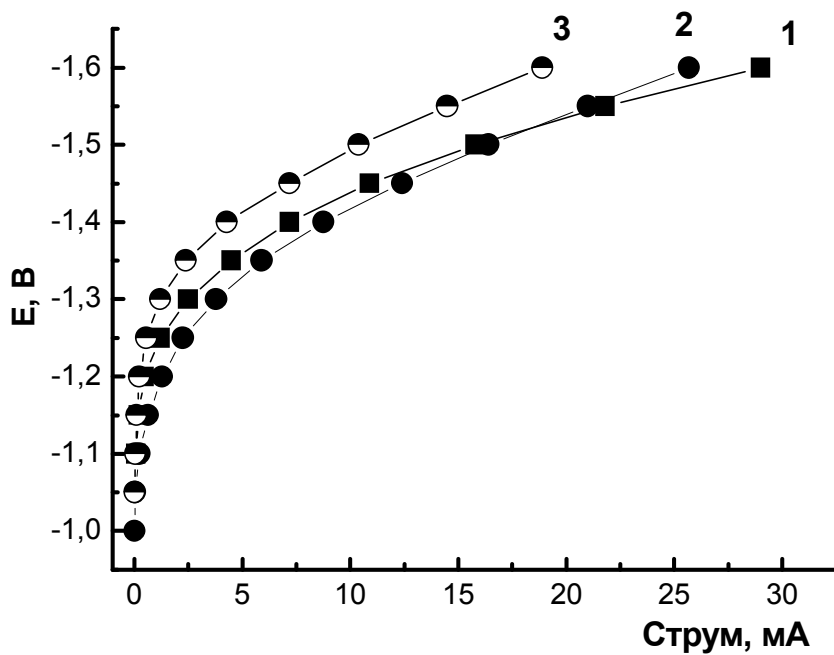


Для отримання інформації про кінетику гідрування, оцінки поверхневої активності та визначення електрохімічної поведінки при тривалому гідруванні-дегідруванні електродів з порошку сплаву $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$, використовували метод циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Було проведено 10 циклів потенціодинамічного циклування електродів, спресованих з порошку сплаву без витримки та витриманих на повітрі протягом 7, 15, 30 діб та 4 годин (електроди № 1, 2, 3, 4 і 5, відповідно).

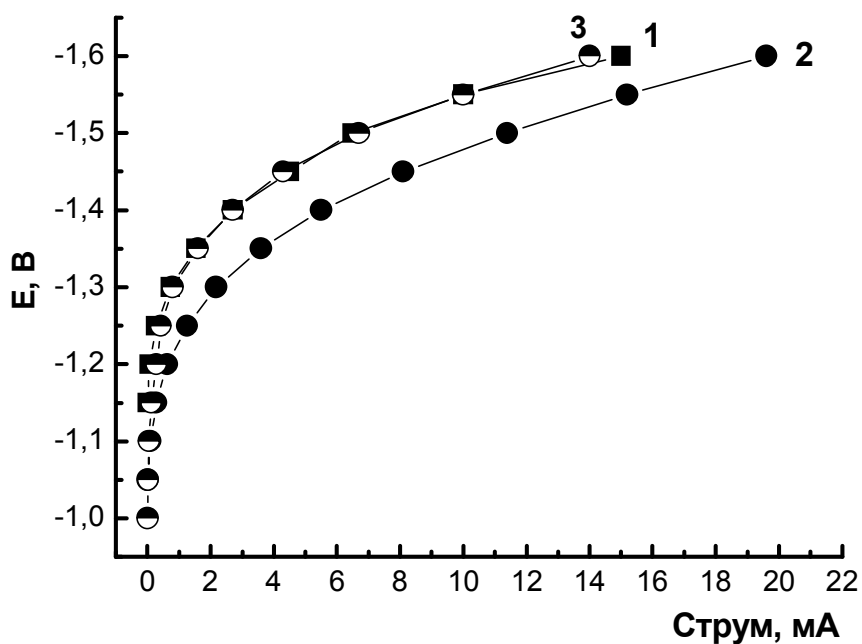
Активність* електродів у катодній області в залежності від часу витримки порошку сплаву на повітрі представлено на рис. 6.1.(а–д) у вигляді кривих, що відповідають 1–4 і 10 циклам потенціодинамічного циклування, а також прямого/зворотного ходу першого (рис. 6.2 (а–в)) та десятого (рис. 6.3 (а–в)) циклів. Проведені електрохімічні дослідження встановили вплив витримки на повітрі порошку сплаву $\text{ZrMn}_{0,5}\text{Ni}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ на електрохімічну стабільність** електродів, виготовлених із нього. Так, згідно із даними рис. 6.1 (а–д), по мірі збільшення кількості циклів спостерігається поступовий зсув катодних кривих у бік менших струмів, що свідчить про зниження активності електродів і досягнення ними, приблизно в 3–4 циклах електродом № 1 та № 2 і у 2-у циклі електродом № 4, певного стабільного стану.

* Під активністю електродів мається на увазі величина струму при певному потенціалі електрода.

** Під електрохімічною стабільністю електрода мається на увазі співпадіння катодних струмів при певному значенні потенціалу прямого/зворотного циклування та від циклу до циклу.

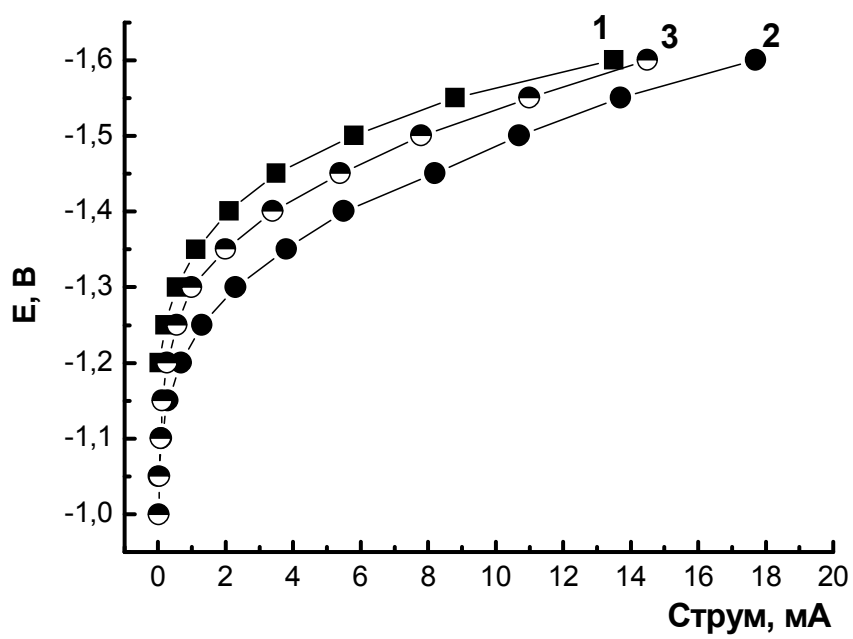


а

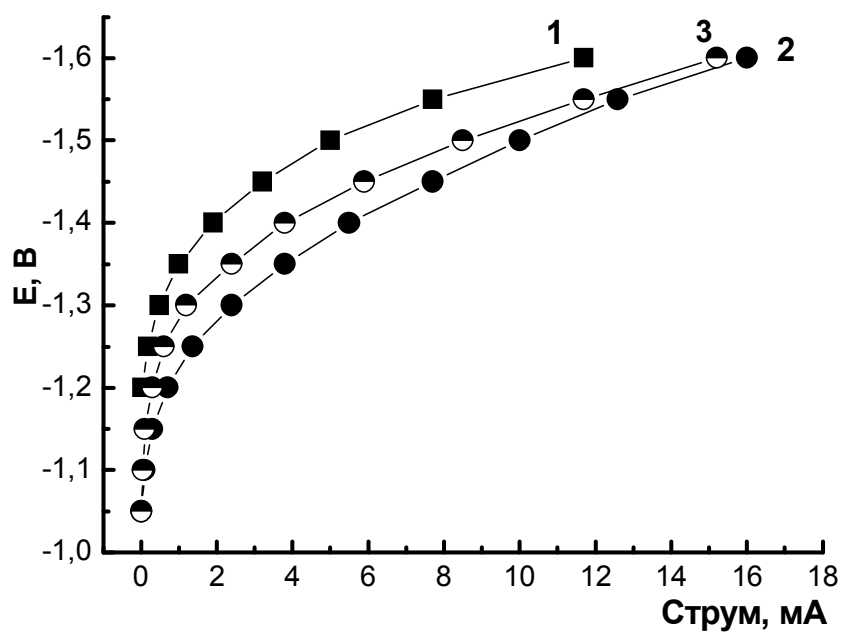


б

Рисунок 6.1 – Катодні криві для електродів, спресованих з свіжовиготовленого (1) та 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 – 2-й цикл, в – 3-й цикл, г – 4-й цикл, д – 10-й цикл

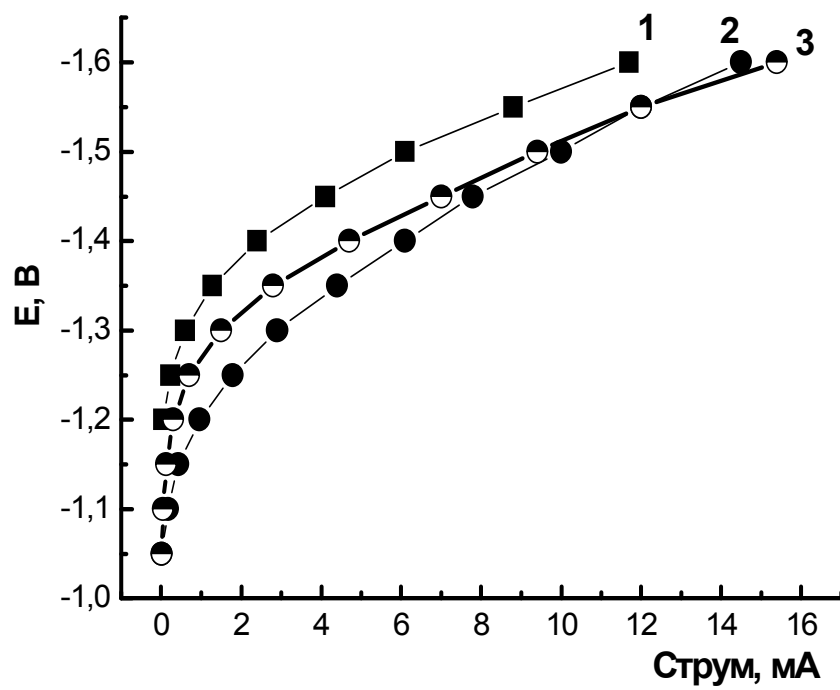


B



Г

Рисунок 6.1, аркуш 2



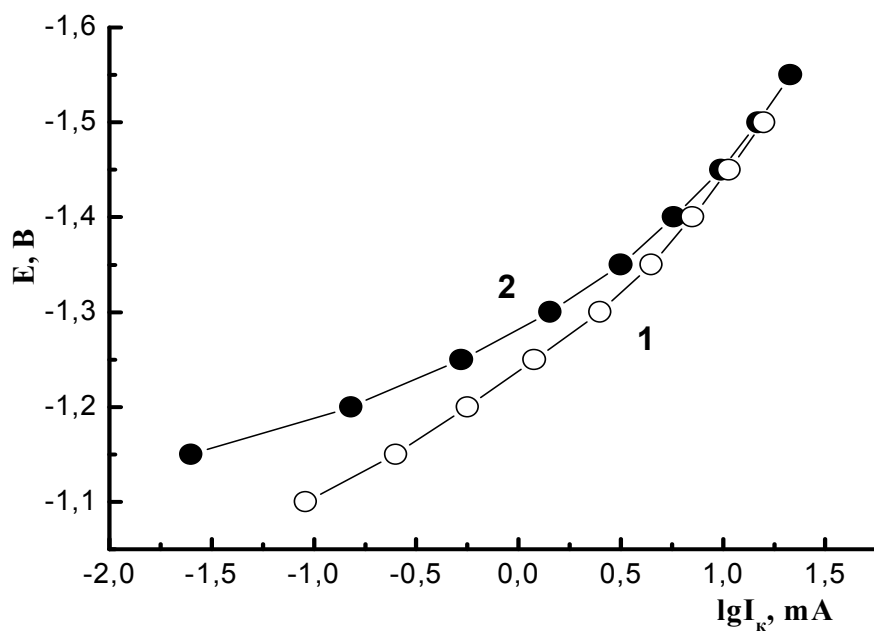
Д

Рисунок 6.1, аркуш 3

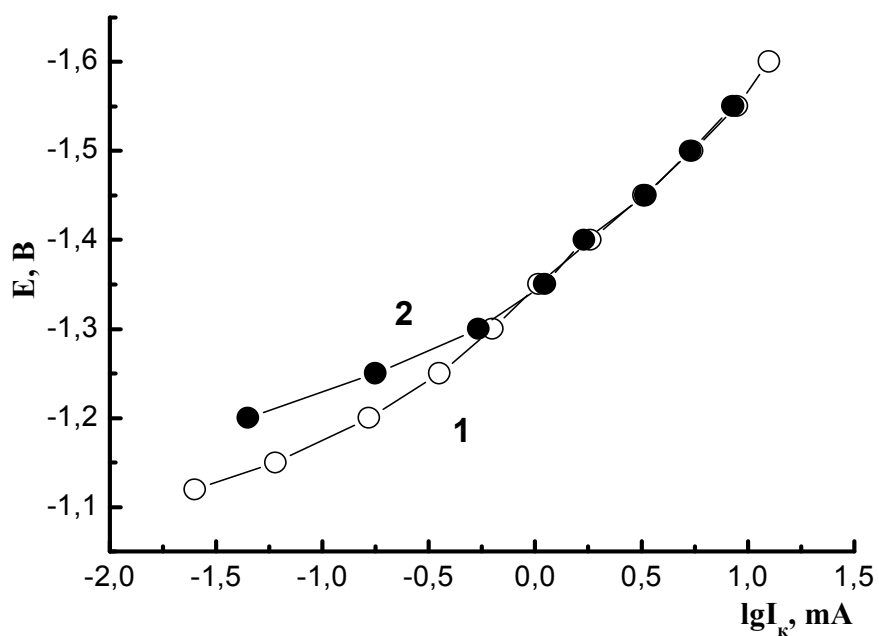
Зниження активності найбільш виражено для електрода № 1, у результаті чого електроди № 2 і 4, починаючи з 2-го і 3-го циклів, найбільш активні. Відповідні цим електродам криві розташовуються в області вищих катодних струмів. Електрод № 2 протягом усіх циклів, крім 1-го і 10-го при $E = -1,5-1,6$ В, показує найбільшу активність.

Електроди, спресовані з дозовано окиснених порошоків сплаву в результаті їхньої витримки на повітрі, показують підвищену електрохімічну стабільність у порівнянні з електродом з неокисненого порошку вже в першому циклі прямого/зворотного ходу потенціодинамічного циклування. Так, для електрода № 4 (30 діб витримки), спостерігається стабільність катодних струмів майже у всій дослідженій області потенціалів, а для електрода № 3 (15 діб витримки) – у широкій області потенціалів від $E = -1,3$ до $-1,6$ В (рис. 6.2, а–в). У першому циклі катодні струми прямого ходу всіх трьох електродів більші за величиною, ніж струми зворотного ходу.

Встановлено, що при більш тривалих дослідженнях прямого/зворотного циклування електрохімічна поведінка електродів № 3 та 4, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 15 та 30 діб, відповідно, суттєво відрізняється. Так, у десятому циклі прямі та зворотні катодні струми електрода № 3 практично повністю співпадають у всій дослідженій області потенціалів, що свідчить про його максимальну електрохімічну стабільність (рис. 6.3, б). Цей електрод, згідно зміни електрохімічних характеристик в процесі гальваностатичного циклування, представленими на рис. 6.4, крива 3, демонструє максимальну циклічну стійкість. Катодні струми зворотного ходу електрода № 4, а також електрода № 1 (30 і 0 діб витримки порошку сплаву на повітрі, відповідно), у всіх циклах, за винятком кількох перших, вище відповідних струмів прямого ходу, як це показано на прикладі десятого циклу (рис. 6.3 а, в).

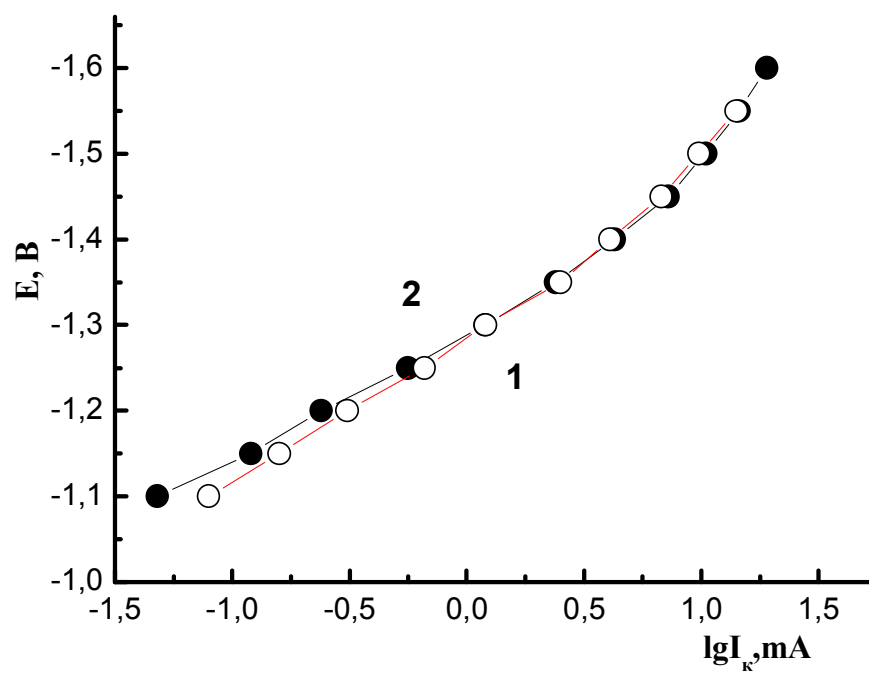


а



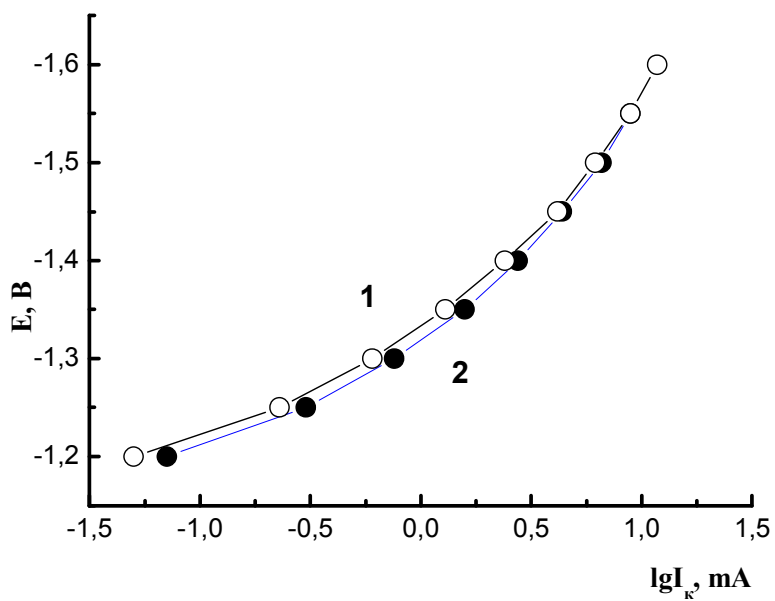
б

Рисунок 6.2 – Катодні криві першого циклу потенціодинамічного циклування для електродів, спресованих зі свіжовиготовленого (а) та витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом: б – 15, в – 30 (діб); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід

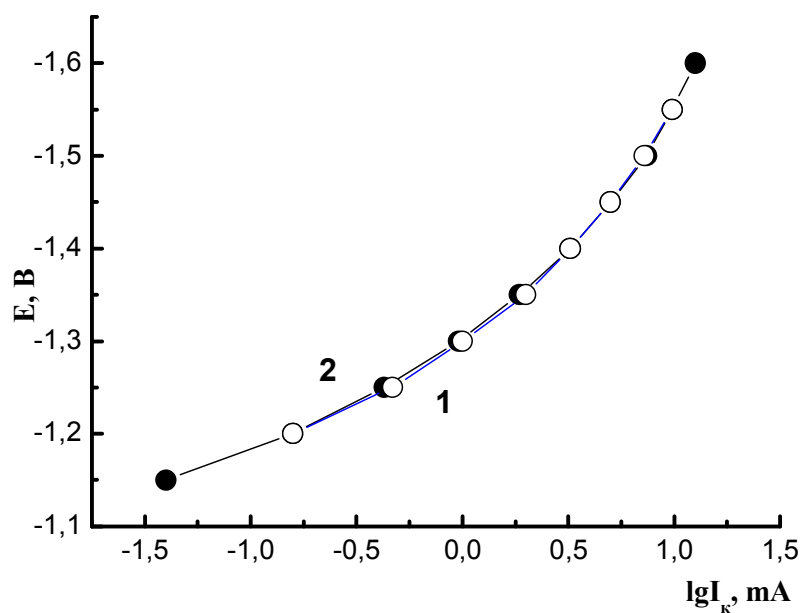


B

Рисунок 6.2, аркуш 2

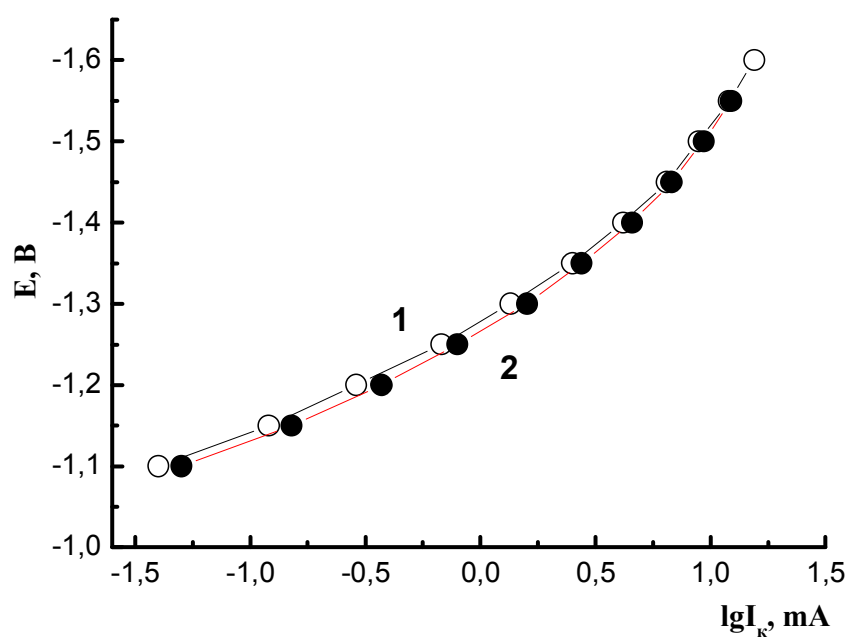


а



б

Рисунок 6.3 – Катодні криві десятого циклу потенціодинамічного циклування для електродів, спресованих зі свіжовиготовленого (а) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом: б – 15, в – 30 (діб); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід



В

Рисунок 6.3, аркуш 2

Таким чином, методом ЦВА встановлено, що при гідруванні-дегідруванні електрохімічна стабільність електродів № 3 і 4, спресованих з окисненого в результаті витримки на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом 15 та 30 діб, відповідно, відрізняється, що, як буде показано далі, є причиною їхньої різної циклічної стійкості. Згідно до одержаних результатів, електрохімічна стабільність електрода № 4 при прямому/зворотному потенціодинамічному циклуванні від циклу до циклу знижується, тоді як електрода № 3 – навпаки, підвищується.

На рис. 6.4 наведено результати дослідження циклічної стійкості чотирьох електродів після потенціодинамічного циклування, а також додатково електрода № 5 (4 години витримки порошку на повітрі). Всі електроди, виготовлені з витриманого на повітрі порошку (за винятком електрода № 5), показують вищу циклічну стійкість у порівнянні з електродом, спресованим з свіжовиготовленого порошку. Найбільш циклостійкий електрод № 3 (15 діб витримки) втрачає 33 % максимально досягнутої розрядної ємності після 150 циклів гідрування-дегідрування, а спресований з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 7 та 30 діб – після 54 та 80 циклів, відповідно. Максимальну розрядну ємність (після певної кількості циклів активації), яка дорівнює 272 мА·год/г, показує електрод № 2, спресований з витриманого на повітрі порошку дослідженого сплаву протягом 7 діб, але зменшується вона помітно швидше по мірі збільшення кількості циклів у порівнянні з електродами, спресованими з порошків, витриманих на повітрі більш тривалий час.

Звертає на себе увагу той факт, що витримка на повітрі порошку всього протягом 4-х годин приводить до істотного збільшення розрядної ємності електрода. Так, електрод № 5 (4 години витримки порошку на повітрі) показує більшу ємність у порівнянні зі свіжовиготовленим електродом (237 і 212 мА·год/г, відповідно). Однак, при подальшому циклуванні розрядна ємність цього електрода (№ 4) знижується так само швидко, як і в разі електрода, спресованого з свіжовиготовленого порошку.

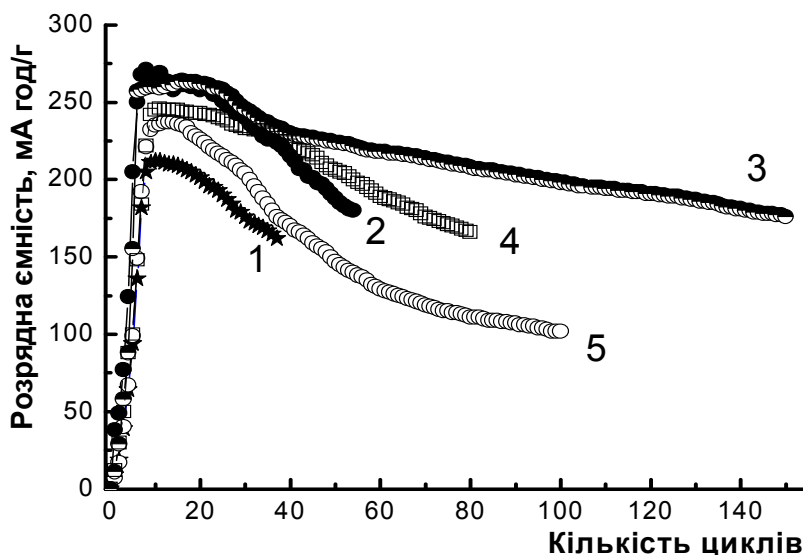
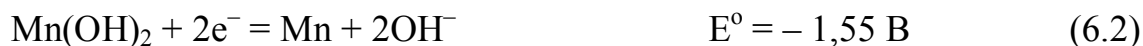


Рисунок 6.4 – Залежності питомої розрядної ємності від кількості циклів заряду-розряду електродів, спресованих з свіжовиготовленого (1) і витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом: 2 – 7, 3 – 15 і 4 – 30 (діб); 5 – 4 години

Спільний аналіз рис. 6.1 і 6.4–5 показує пряму залежність між втратою активності електродів при потенціодинамічному циклуванні та циклічною стійкістю. Чим більшу втрату активності зазнає електрод при гідруванні-дегідруванні, тим він менш циклостійкий. Так, за 10 циклів при $E = -1,6$ В втрата активності електрода № 1 становить 17 мА, електрода № 2 – 11 мА, а електрода № 4 лише 3,5 мА. У цій самій послідовності збільшується циклічна стійкість електродів. Втрата активності пов'язана з окисненням сплаву в області робочих потенціалів електродів згідно до реакцій 6.1–5 [111].

Окиснення компонентів сплаву, як і процес гідрування-дегідрування, супроводжується розширенням поверхневого шару частинок, міжфазними напруженнями, і, в кінцевому підсумку, сприяє механічному руйнуванню електродів. Тому електрод № 1, який більше всіх окиснюється, показує найнижчу циклічну стійкість. Після закінчення експерименту візуально для всіх електродів спостерігається розрив нікелевої сіточки, в яку вони були

впресовані, причому для електрода з максимальними втратами розрядної ємності (електрод № 1) розрив був найбільшим (рис. 6.5).



а



б

Рисунок 6.5 – Електроди № 1 (а) і 3 (б) після циклування

Спільний аналіз рис. 6.2–5 показує, що для циклічної стійкості електродів, спресованих з порошку сплаву $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$, важливо також досягнення певного стабільного стану у катодній області потенціалів при прямому/зворотному циклуванні. Найвищу циклічну стійкість при гальваностатичному циклуванні демонструють електроди, спресовані з порошку зазначеного сплаву, витриманого на повітрі протягом 15 і 30 діб (електроди № 3 і 4, відповідно, на рис. 6.4). При цьому циклічна стійкість електрода № 3 є кращою, ніж електрода № 4, хоча він менш стабільний в першому циклі прямого/зворотного циклування. При гідруванні-дегідруванні електрохімічна стабільність електрода № 3 від циклу до циклу підвищується, а електрода № 4, навпаки, знижується. В результаті в десятому циклі

електрод № 3 демонструє максимальну електрохімічну стабільність, при якій його прямі та зворотні катодні струми практично повністю збігаються (рис. 6.3, б). Катодні ж струми зворотного ходу електрода № 4 є значно вищими відповідних струмів прямого ходу. Наприклад, зміна величини катодного струму зворотного ходу відносно прямого ходу десятого циклу потенціодинамічного циклування в 3–6 разів більша для електрода № 4 в порівнянні з електродом № 3 (табл. 6.1).

Таблиця 6.1 – Зміна величини катодного струму зворотного ходу відносно прямого ходу десятого циклу циклування електродів, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

E, В	Час витримки порошку сплаву у повітрі, діб	
	15	30
	Зміна величини катодного струму, %	
-1,25	+7,0	+20,0
-1,30	+3,0	+18,5
-1,35	+4,3	+12,0
-1,40	+3,1	+9,5
-1,45	0,0	+6,6
-1,50	-2,7	+3,3
-1,55	0,0	+1,7

На підставі проведених досліджень, найбільш циклостійким при гальваностатичному циклуванні є електрод, максимально стабільний в катодній області потенціалів не в першому циклі прямого/зворотного циклування, а той, електрохімічна стабільність якого досягається в ході циклування. Тобто, чим більшу електрохімічну стабільність досягає електрод саме в ході гідрування-дегідрування, тим вищу циклічну стійкість він демонструє. Залежність максимальної циклічної стійкості електрода від його

електрохімічної стабільності саме в ході циклування (а не в перших циклах) отримано також у випадку алюмінійвмісного сплаву і буде викладено нижче.

Збільшення циклічної стійкості електрода № 3 (15 діб витримки) у порівнянні зі свіжоспресованим електродом № 1 а також її зменшення при більш тривалій витримці порошку сплаву на повітрі (30 діб, електрод № 4), а також причина цього зменшення – зниження електрохімічної стабільності електрода № 4 у порівнянні з електродом № 3 в катодній області потенціалів (струми зворотного ходу більші, ніж струми прямого ходу) є результатом окиснювальної сегрегації, яка передбачає як перерозподіл компонентів сплаву, так і їх окиснення.

При гідруванні-дегідруванні електрода, спресованого з свіжовиготовленого порошку дослідженого сплаву виникають міжфазні напруги внаслідок гідрування та внаслідок окиснення складових компонентів сплаву – нікелю, марганцю та хрому, які, окрім окисненого цирконію Zr^{4+} , знаходяться на поверхні сплаву виключно в неокисненому стані Cr^0 , Ni^0 , Mn^0 . В результаті такий електрод зазнає більш швидкого механічного руйнування у порівнянні з електродами, спресованими із частково окиснених при витримці на повітрі порошків сплаву (електроди № 3 і 4).

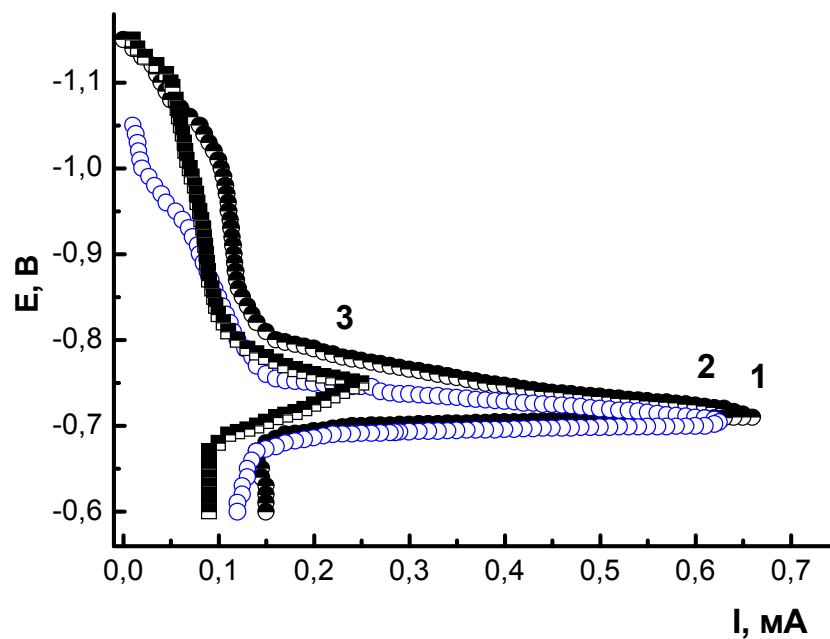
З електродів № 3 і 4 максимально циклостійким виявився електрод № 3. Причиною максимальної циклічної стійкості електрода № 3 (15 діб витримки порошку), є, скоріш за все, часткове покриття поверхні його частинок плівкою, наявність якої зафіксовано методом ОЕС [110]. Цей електрод є більш стійким до подальшого окиснення в електроліті і при гідруванні-дегідруванні досягає більшої електрохімічної стабільності у порівнянні з електродом, спресованим з порошку сплаву, на поверхні якого плівки не зафіксовано (30 діб витримки). Чим більшої електрохімічної стабільності досягає електрод при гідруванні-дегідруванні, тим менше він диспергує, що, в кінцевому підсумку, покращує його циклічну стійкість. Крім того, з великою долею ймовірності можна припустити, що в результаті окиснювальної сегрегації протягом 15 діб, на поверхні частинок цього

електрода встановлюється таке співвідношення кількості атомів цирконію, нікелю та марганцю між собою, яке сприяє стабілізації катодних струмів як від циклу до циклу, так і при прямому/зворотному ході.

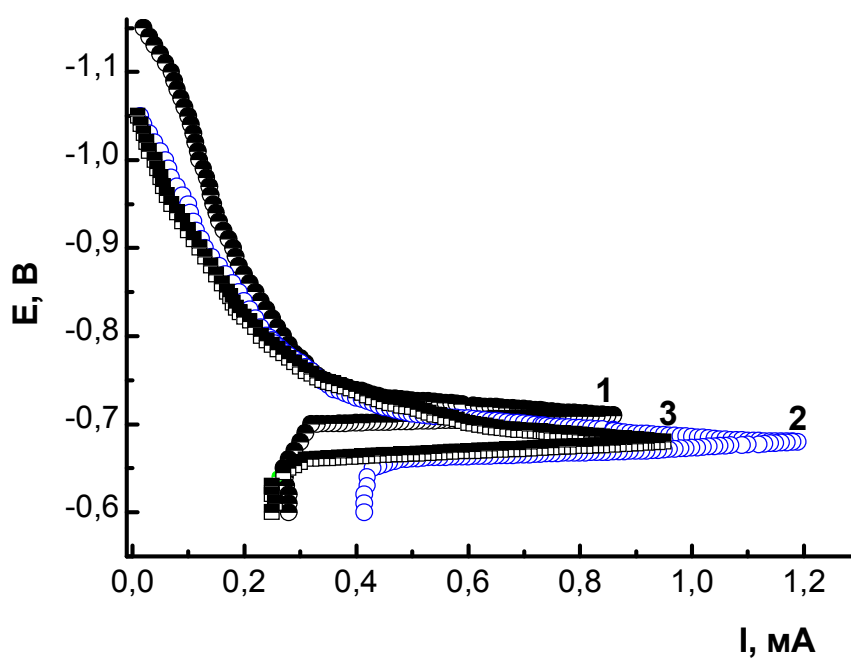
Електрод № 4 (30 діб витримки) через відсутність плівок на поверхні частинок більше окиснюється, що приводить до підвищення кінетики гідрування. Окиснення сплаву збільшує кількість електродонорних структур, у ролі яких можуть виступати атоми кисню і які можуть бути донорами для іонізованого атома водню H^+ , що підвищує швидкість розряду протонів. Крім того, значне збільшення вмісту нікелю на поверхні частинок цього електрода в результаті окиснювальної сегрегації (збільшення в 30 разів у порівнянні із вихідною поверхнею) теж підвищує кінетику гідрування. Підвищення кінетики гідрування сприяє більшому диспергуванню цього електрода у порівнянні з електродом № 3. Диспергування приводить до створення свіжої поверхні, яка теж окиснюється, і, таким чином, йде ланцюгова реакція. Тому на поляризаційних кривих електрода № 4 спостерігається після гідрування і диспергування (прямий хід) практично у всіх, за винятком декількох перших, досліджених циклах збільшення катодних струмів, як наслідок його окиснення з можливим утворенням на поверхні моношару оксиду (зворотний хід, рис. 6.3). Однак більше окиснення електрода № 4 у порівнянні із електродом № 3, призводить до збільшення міжфазних напруг і більш швидкого його руйнування.

Резюмуючи сказане, з великою долею ймовірності можна зазначити, що зменшення циклічної стійкості електрода № 4 у порівнянні з електродом № 3 пов'язано з відсутністю плівок на його поверхні та значним збільшенням вмісту нікелю, який слугує каталізатором електрохімічних реакцій.

При циклуванні електродів в анодній області (рис. 6.6) відбувається поступове збільшення струмів, при цьому найактивнішим у першому циклі, як і в катодній області, є свіжовиготовлений електрод № 1, у десятому циклі – електрод № 2 (7 діб витримки), тоді як електрод № 1 в десятому циклі – найменш активний.



а



б

Рисунок 6.6 – Анодні поляризаційні криві: а – першого і б – десятого циклу потенціодинамічного циклування електродів, спресованих з свіжовиготовленого (1) та витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: 2 – 7, 3 – 30 (діб)

Максимальні струми спостерігаються в області потенціалів $E = -0,82-0,72$ В у першому і при $E = -0,76-0,72$ В у десятому циклах з подальшою пасивацією.

6.2 Електрохімічні властивості свіжовиплавленого сплаву

$ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

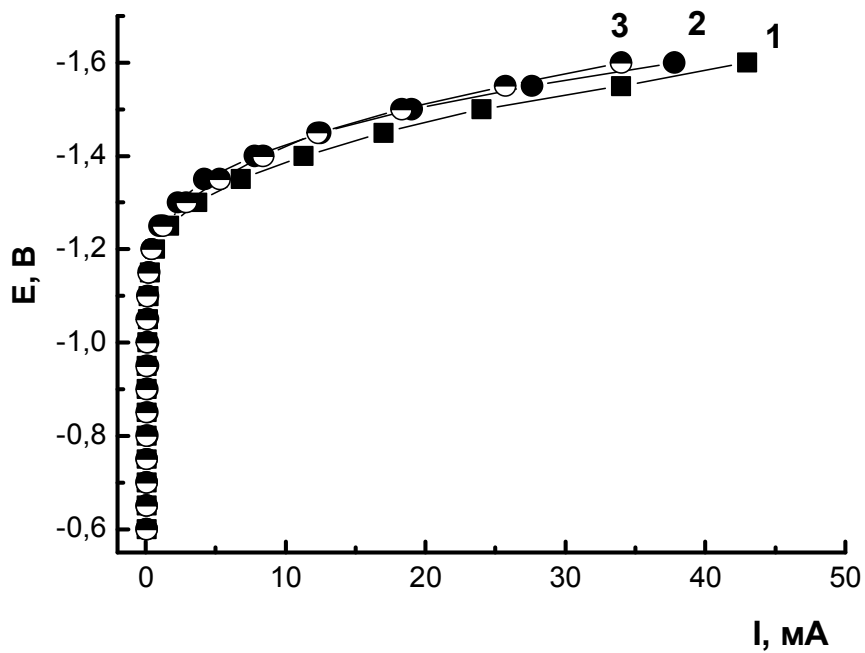
Згідно до даних розділу 3, сплави $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, отримані різною масою, відрізняються фазовим складом. Важливо встановити, чи впливає фазовий склад зазначеного сплаву на його електрохімічні характеристики. Тому були досліджені електроди з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (зразки № 1, 2 і 3), виплавленого в кількості 7, 15 та 25 г, відповідно (табл. 6.2).

Таблиця 6.2 – Електроди, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ різного походження

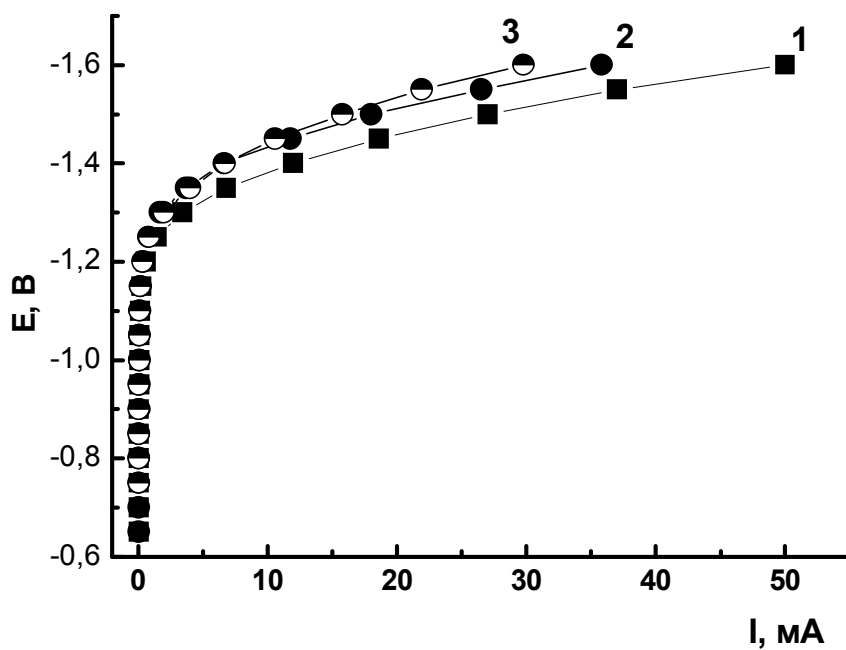
№ зразка	1			2			3		
№ електрода	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Час витримки на повітрі, діб	0	3	15	0	3	10	0	7	15

Методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА) визначали кінетику гідрування та електрохімічну стабільність електродів, спресованих з порошків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (зразок № 1) без витримки та з витримкою на повітрі протягом 3, 7 та 15 діб.

Поведінка електродів, спресованих з витриманого порошку сплаву протягом 7 і 15 діб практично однакова, тому в роботі наводяться результати досліджень електродів зі свіжовиготовленого порошку сплаву (вихідний електрод) та витриманого на повітрі протягом 3 та 15 діб (електроди № 2 і 3, відповідно), які представлені на рис. 6.7 (а–в) у вигляді кривих, відповідаючих 1, 2 і 4 циклам потенціодинамічного циклування.

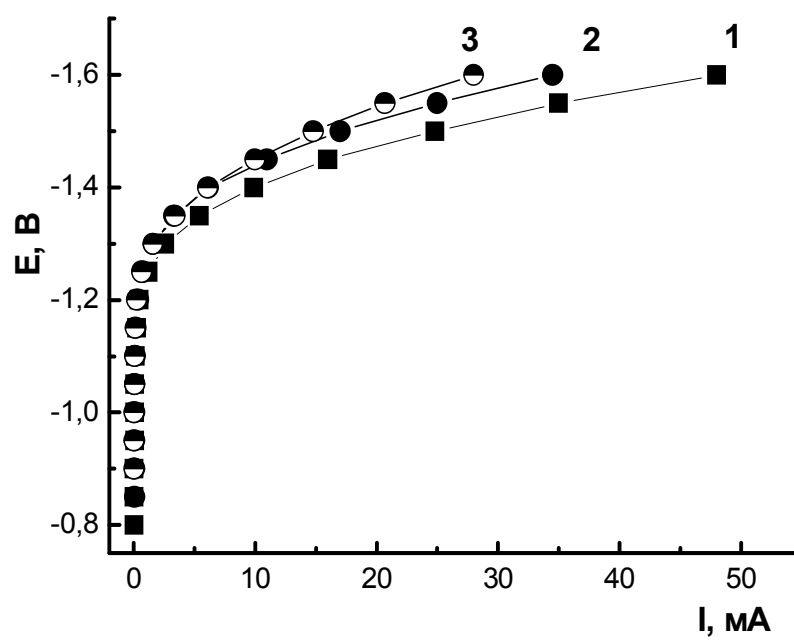


а



б

Рисунок 6.7 – Катодні криві для електродів, спресованих з свіжовиготовленого (1) та витриманого на повітрі порошку зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ протягом: 2 – 3, 3 – 15 (діб); а – 1-й цикл, б – 2-й цикл, в – 4-й цикл



В

Рисунок 6.7, аркуш 2

Згідно з даними **рис. 6.7** для всіх електродів властива широка область пасивності від стаціонарного потенціалу до $E = -1,2-1,25$ В у 4-х циклах потенціодинамічного циклування. Найбільшу активність протягом усіх циклів показує вихідний електрод № 1 (без витримки на повітрі). Катодні струми цього електрода в другому циклі у порівнянні з першим циклом збільшуються, а електродів № 2 і 3, навпаки, зменшуються. Так, при потенціалі $E = -1,6$ В електрод № 1 в 1 та 2 циклах показує струми 43,0 і 50,0 мА, електрод № 2 – 37,8 і 35,8 мА, електрод № 3 – 34,0 і 29,8 мА, відповідно.

Для електродів, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву (3 та 15 діб), починаючи з третього циклу спостерігається досягнення стабільного стану на відміну від вихідного електрода. Наприклад, зміна величини катодного струму вихідного електрода № 1 у четвертому циклі відносно третього циклу прямого ходу циклування в 9–10 разів більша, ніж відповідні струми електрода № 2 (витримка 3 доби, **табл. 6.3**).

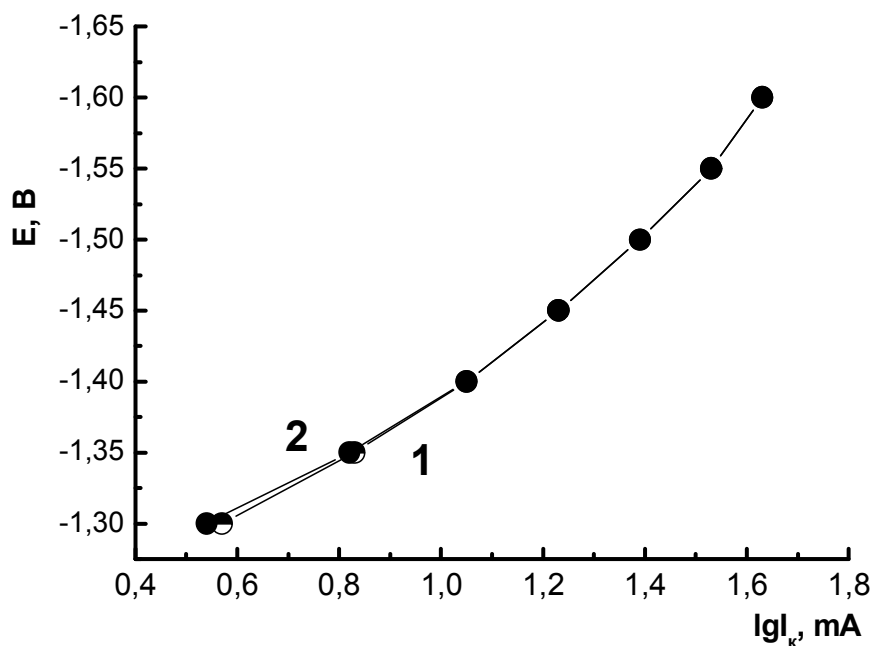
Таблиця 6.3 – Зміна величини катодного струму четвертого циклу відносно третього циклу прямого ходу циклування електродів № 1 і 2, спресованих з порошку зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

E, В	Зміна величини катодного струму, мА	
	Номер електрода	
	1	2
-1,25	-0,08	+0,02
-1,30	-0,8	-0,03
-1,35	-1,0	+0,1
-1,40	-1,3	+0,1
-1,45	-2,6	+0,3
-1,50	-1,6	+0,3
-1,55	-1,15	0,0
-1,60	-2,0	-0,1

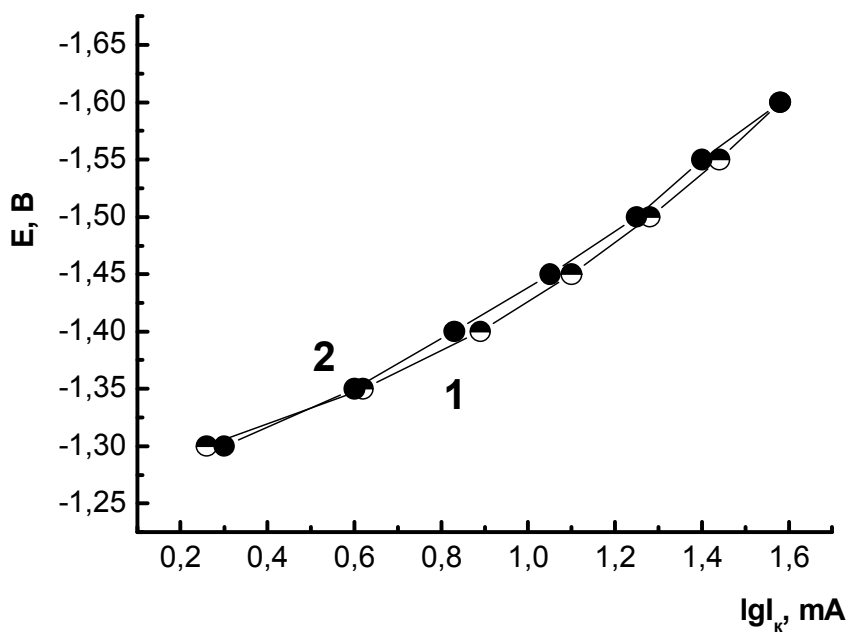
Виявлено різну електрохімічну стабільність електродів, спресованих з витриманого і без витримки на повітрі порошку сплаву при прямому/зворотному циклуванні. Так, вихідний електрод № 1 у першому циклі показує найбільшу електрохімічну стабільність, яку поступово втрачає при подальшому циклуванні (рис. 6.8, а, в). Для цього електрода в першому циклі в області потенціалів $E = -1,4-1,55$ В струми прямого та зворотного ходу повністю співпадають. Електрохімічна стабільність електрода № 2 (3 доби витримки), яка є меншою в першому циклі у порівнянні з вихідним електродом, досягається при циклуванні (рис. 6.8, б, г). Так, катодні струми четвертого циклу циклування зазначеного електрода в області потенціалів $E = -1,45-1,6$ В, в якій електроди демонструють максимальні струми, повністю збігаються.

Дані потенціодинамічного циклування корелюють з результатами зміни електрохімічних характеристик електродів в процесі гальваностатичного циклування (рис. 6.9) та активації (рис. 6.10), тоді як поведінка електродів як від циклу до циклу, так і прямого/зворотного ходу циклування показує, що витримка на повітрі порошку сплаву приводить до підвищення електрохімічної стабільності електродів, що є причиною значного покращення їхньої циклічної стійкості.

Як видно з рис. 6.9, максимально досягнуту електрохімічну розрядну ємність показує вихідний електрод № 1 (без витримки на повітрі), який, згідно з результатами ЦВА, має максимальні катодні струми в 4-х циклах. Максимальну циклічну стійкість демонструє електрод № 2 (3 доби витримки). Після 500 циклів гідрування-дегідрування втрати розрядної ємності цього електрода складають лише 25 %, а електродом № 1 (без витримки) після 250 циклів – 56 %. Таким чином, електрод № 2, який за даними ЦВА показує більшу електрохімічну стабільність, ніж електрод № 1 (від циклу до циклу та на прямому/зворотному ході), має підвищену циклічну стійкість.

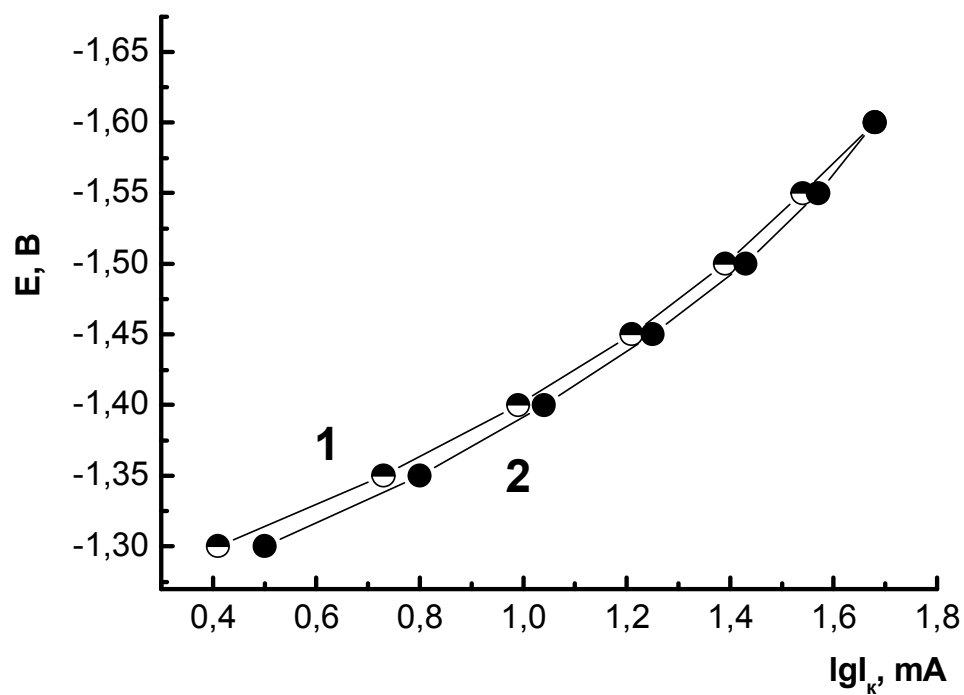


а

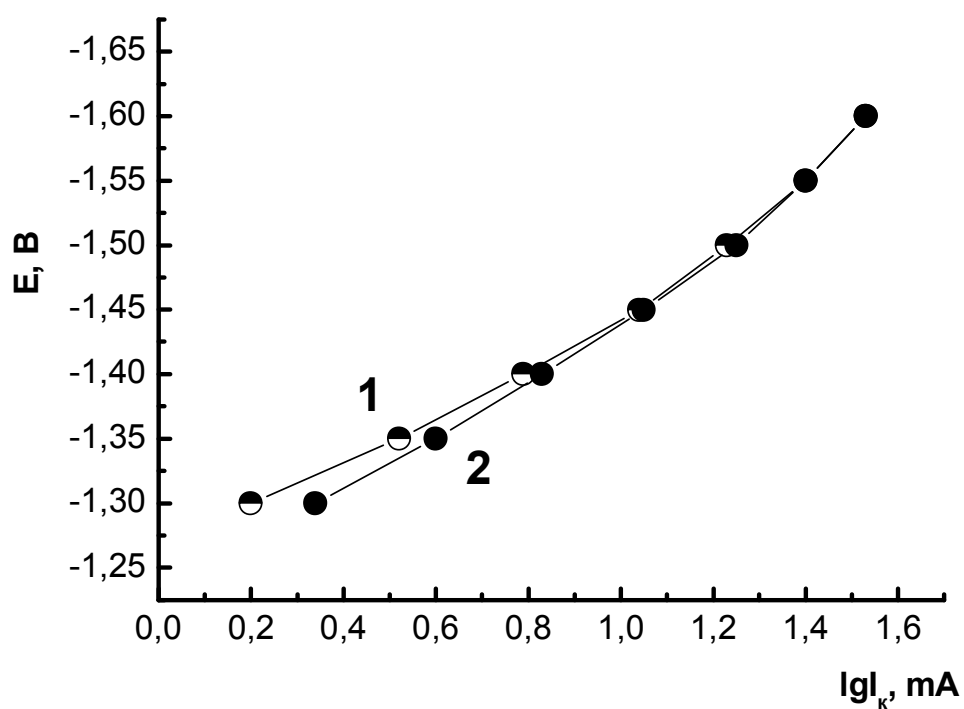


б

Рисунок 6.8 – Катодні криві першого (а, б) та четвертого циклів (в, г) потенціодинамічного циклування електродів, спресованих з свіжовиготовленого (а, в) та витриманого на повітрі протягом 3 діб порошку зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (б, г); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід



B



Г

Рисунок 6.8, аркуш 2

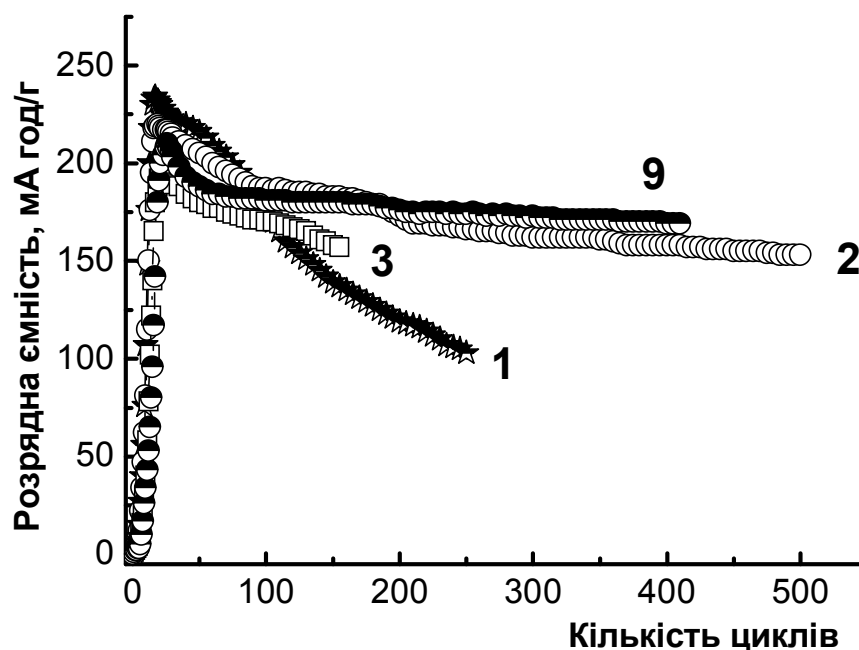


Рисунок 6.9 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–3 і 9, спресованих з порошків зразків № 1–2 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до **табл. 6.2**

Максимальні втрати розрядної ємності зазначеним електродом відбуваються протягом перших 70 циклів (15 %), надалі вони уповільнюються та складають 0,03 МА·год/г за один цикл. У порівнянні із цим електродом, швидкість втрати розрядної ємності вихідним електродом в 12 разів більша та складає 0,36 МА·год/г за один цикл. Для розрахунку швидкості втрати ємності електродів № 1 і 2 взято прямолінійну ділянку кривої завдовжки в 100 циклів (200–300 цикли – для електрода № 2 і 150–250 цикли – для вихідного електрода). Поведінка електрода № 3 (15 діб витримки) протягом досліджених 150 циклів практично співпадає з поведінкою електрода № 2, за винятком максимально досягнутої ємності.

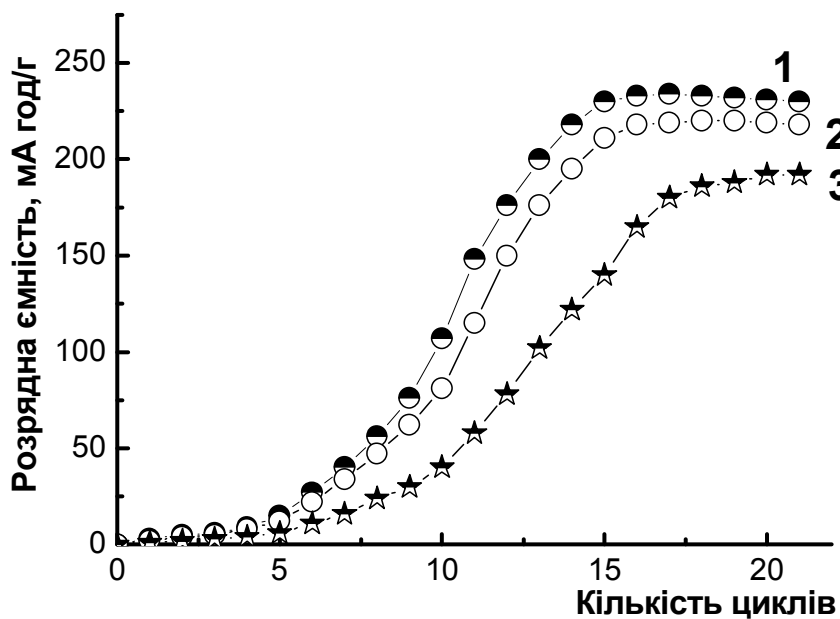
Наведені криві для електродів № 1–3, представлені на **рис. 6.10 (а)**, свідчать, що витримка порошку сплаву на повітрі не прискорює процес активації. Для електрода № 2 (3 доби витримки) вона практично співпадає з

вихідним електродом № 1 і знижується для електрода № 3 (15 діб витримки). Максимальна розрядна ємність електродів № 1 і 2 досягається за 15 циклів, а електродом № 3 – за 19 циклів. Тривала витримка порошку зазначеного сплаву на повітрі призводить до зменшення максимально досягнутої розрядної ємності. Для електродів № 1 і 2 вона становить 235 і 225 мА·год/г, відповідно, а для електрода № 3 – 195 мА·год/г.

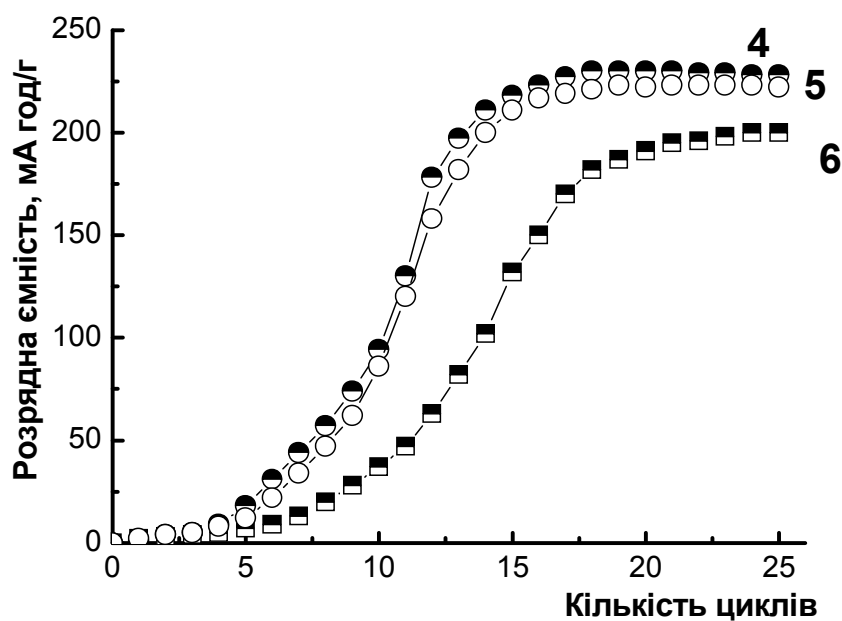
Активація електродів, спресованих із порошку зразка № 2 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (рис. 6.10, б) схожа з активацією відповідних електродів зразка № 1. Так, швидкість активації та максимально досягнута розрядна ємність вихідного електрода № 4 і спресованого з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 3 діб (електрод № 5) практично співпадає, а тривала витримка порошку на повітрі протягом 10 діб погіршує дані характеристики.

Вихідний електрод № 4 демонструє максимальну розрядну ємність 230 мА·год/г, яка досягається за 16–17 циклів в порівнянні з 200 мА·год/г, що досягається за 23 цикла електродом № 6, спресованим з витриманого на повітрі протягом 10 діб порошку дослідженого сплаву.

Активація електродів, спресованих з порошку зразка № 3 відрізняється від активації відповідних електродів зразків № 1 та 2 (рис. 6.10, в). Вихідний електрод № 7 (зразок № 3) має знижену швидкість активації та максимальну розрядну ємність, яка складає 203 мА·год/г і досягається за 21 цикл. Однак, витримка порошку зразка № 3 на повітрі протягом 7 діб (електрод № 8) підвищує швидкість активації, в результаті активація цього електрода та вихідних електродів № 1 і 4 (сплав № 1 і 2, відповідно) співпадає (рис. 6.11). При тривалій витримці порошку зразка № 3 на повітрі протягом 15 діб погіршується швидкість активації і зменшується максимальна досягнута розрядна ємність (електрод № 9), однак цей електрод показує максимальну циклічну стійкість (рис. 6.9).

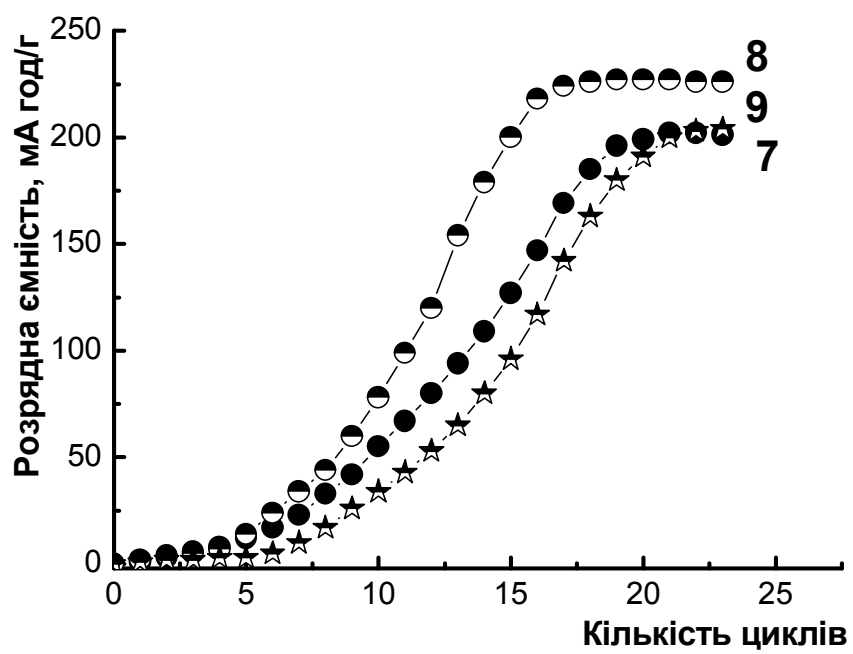


а



б

Рисунок 6.10 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–3 (а), 4–6 (б) і 7–9 (в), спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.2



В

Рисунок 6.10, аркуш 2

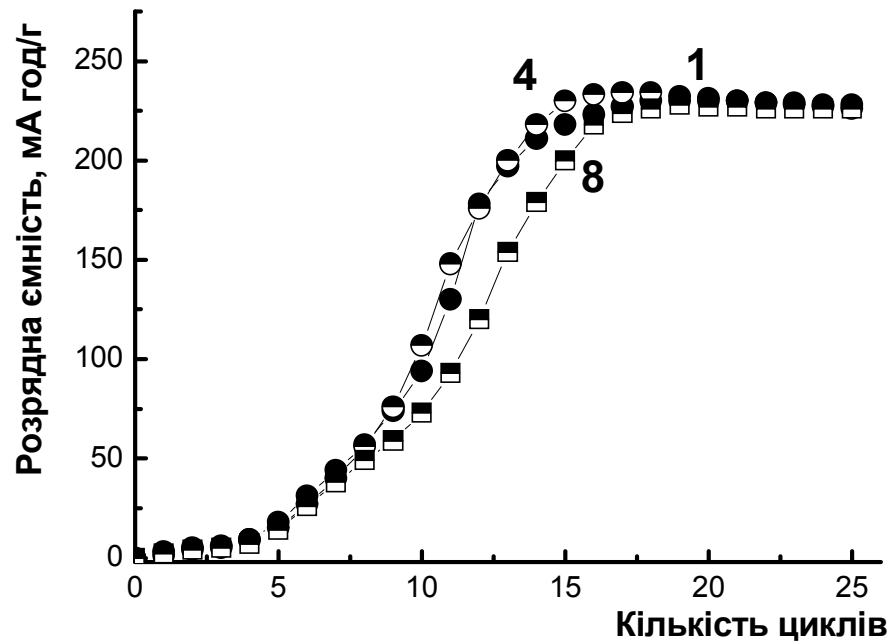


Рисунок 6.11 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1, 4 та 8, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до **табл. 6.2**

Слід зауважити, що сплави № 1 і 2 мають однакову швидкість активації вихідних електродів і практично однаковий вміст фази Zr_7Ni_{10} , яка складає 9,1 і 9,7 об.%, відповідно (**табл. 3.1**). Згідно [21], фаза Zr_7Ni_{10} створює сприятливі умови для реакції гідрування на поверхні головних компонентів сплаву – фаз типу C15 і C14, сумарний вміст яких у досліджених сплавах № 1 і 2 приблизно однаковий. Збільшений вміст фази Zr_7Ni_{10} в сплавах № 1 і 2, у порівнянні із сплавом № 3, сприяє підвищенню швидкості активації вихідного електрода та не впливає на активацію електродів, спресованих із витриманих на повітрі порошоків сплавів.

Спільний аналіз двох досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, представлений на **рис. 6.12**, показує, що легування алюмінієм приводить до значного покращення циклічної стійкості як вихідного електрода, так і спресованого із витриманого на повітрі порошку

сплаву. Швидкість втрати розрядної ємності максимально циклоустійкого електрода алюмінійвмісного зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (електрод № 2, витримка порошку сплаву на повітрі 3 доби) в 13 разів менша, ніж максимально циклоустійкого ванадійвмісного сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (15 діб витримки порошку сплаву на повітрі) і складає 0,03 і 0,40 мА·год/г за один цикл, відповідно. Для розрахунку швидкості втрати ємності взято прямолінійну ділянку кривої завждовшки в 100 циклів (200–300 цикли для сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ і 50–150 цикли для сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$).

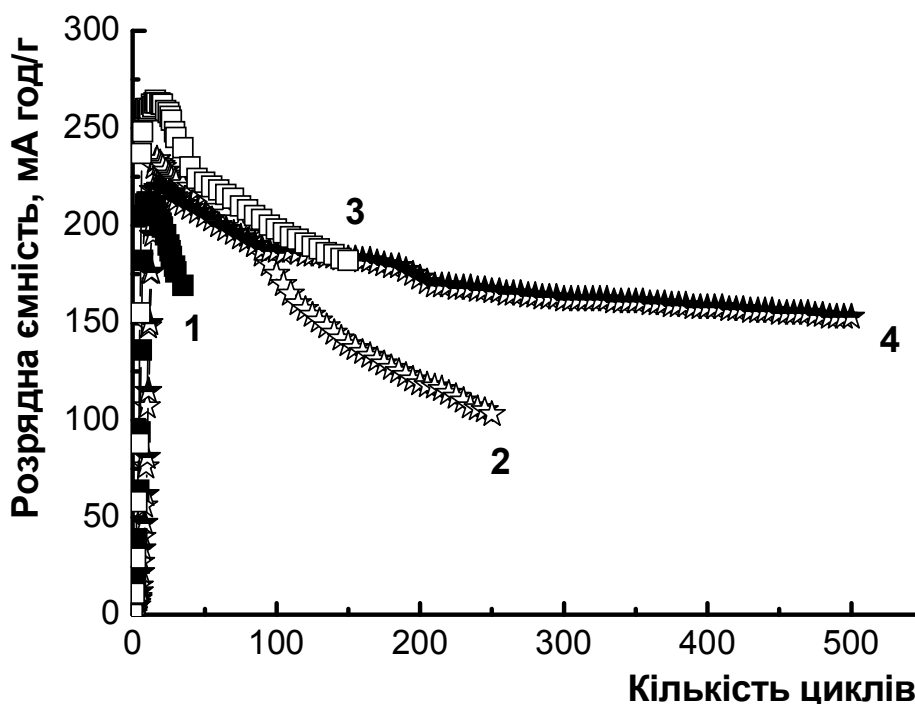


Рисунок 6.12 – Залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (1 – вихідний, 3 – 15 діб витримки порошку сплаву на повітрі) і зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ (2 – вихідний, 4 – 3 доби витримки порошку сплаву на повітрі) від кількості циклів заряду-розряду

Порівняльні криві активації максимально циклостійких електродів, що представлені на **рис. 6.13**, свідчать, що для ванадіймісного сплаву вона відбувається швидше і проходить за 7–8 циклів у порівнянні з 14–15 циклами для алюмініймісного сплаву. При цьому алюмініймісний сплав поступається ванадіймісному в максимально досягнутій ємності, яка становить 265 і 220 мА·год/г, відповідно.

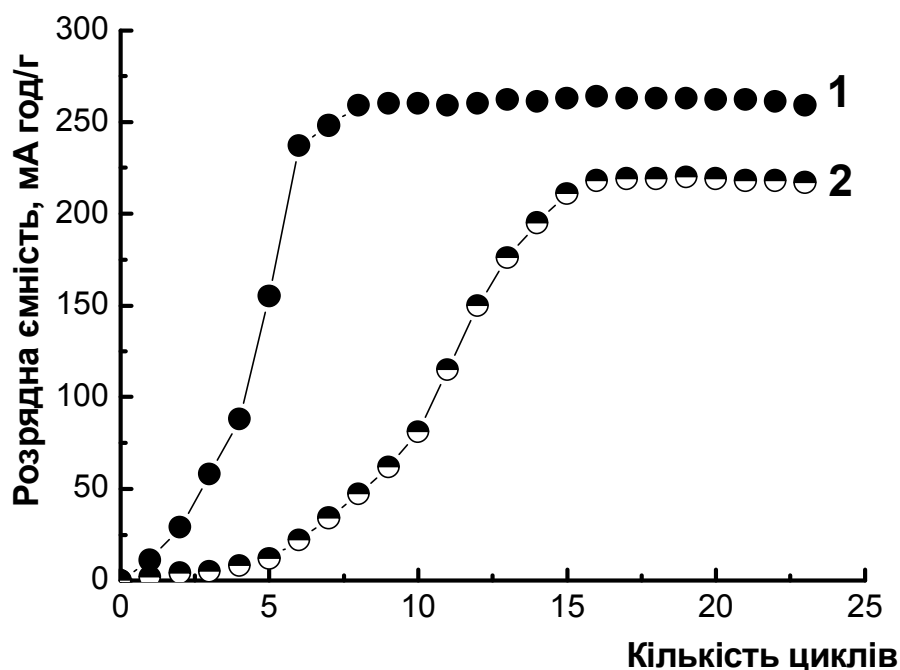


Рисунок 6.13– Порівняльні залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом 15 діб (1) і зразка № 1 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ протягом 3 діб (2) від кількості циклів заряду-розряду

6.3 Фактори, що впливають на циклічну стійкість сплаву



6.3.1 Залежність циклічної стійкості сплаву від глибини розряду електродів

Проведені електрохімічні дослідження встановили, що електроди, спресовані з частково окиснених порошків сплавів $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ і $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{Al}_{0,1}$ у результаті їх витримки на повітрі, при заряді-розряді виявляються більш стійкими до подальшого окиснення в електроліті (розд.6.1 та 6.2). Однак, при гідруванні-дегідруванні таких електродів у розчині КОН як у катодній, так і у анодній областях потенціалів відбувається подальше окиснення їх поверхні, в тому числі свіжоутвореної в результаті диспергування сплаву, що істотно впливає на циклічну стійкість. Масштабність окиснювальних процесів, що відбуваються при цьому в анодній області потенціалів, і їхній вплив на циклічну стійкість дозволяють оцінити результати дослідження електродів, представлених в табл. 6.4 в залежності від глибини розряду. Електроди розряджали до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В і до $E = -0,8$ В (рис. 6.14–15).

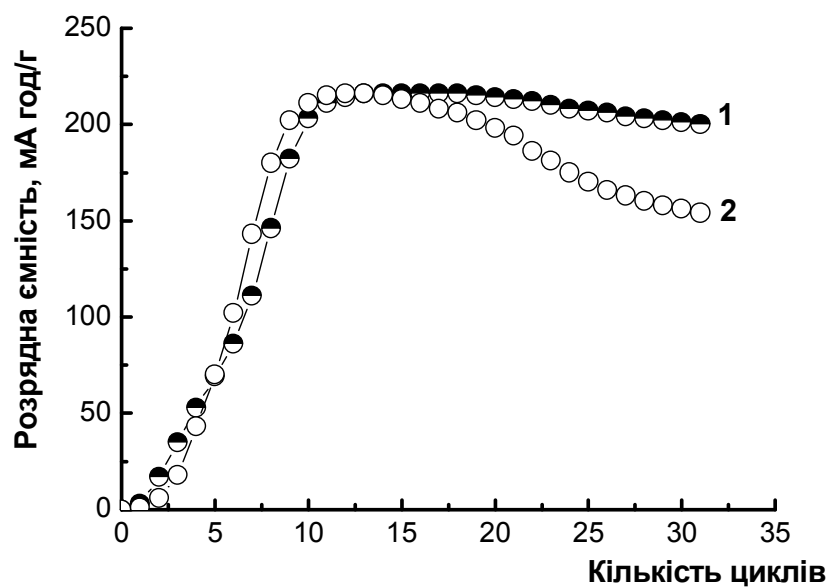
Згідно з кривими на рис. 6.14 (а–б), електроди № 1 і 3 з однаковим розміром частинок (до 100 мкм), але різним часом витримки на повітрі (1 і 5 доби, відповідно), при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В демонструють підвищену циклічну стійкість у порівнянні з електродами № 2 та 4, які розряджали до $E = -0,8$ В. Ці електроди після 30 циклів гідрування-дегідрування втрачають 7,4 і 7,3 % максимально досягнутої розрядної ємності, а електроди, що розряджали до $E = -0,8$ В – 29 і 15 %, відповідно. Слід зазначити, що збільшення витримки порошку сплаву на повітрі з 1 до 5 діб зменшує вплив глибини розряду на питому розрядну ємність електрода із нього.

Таблиця 6.4 – Електроди, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ різного походження

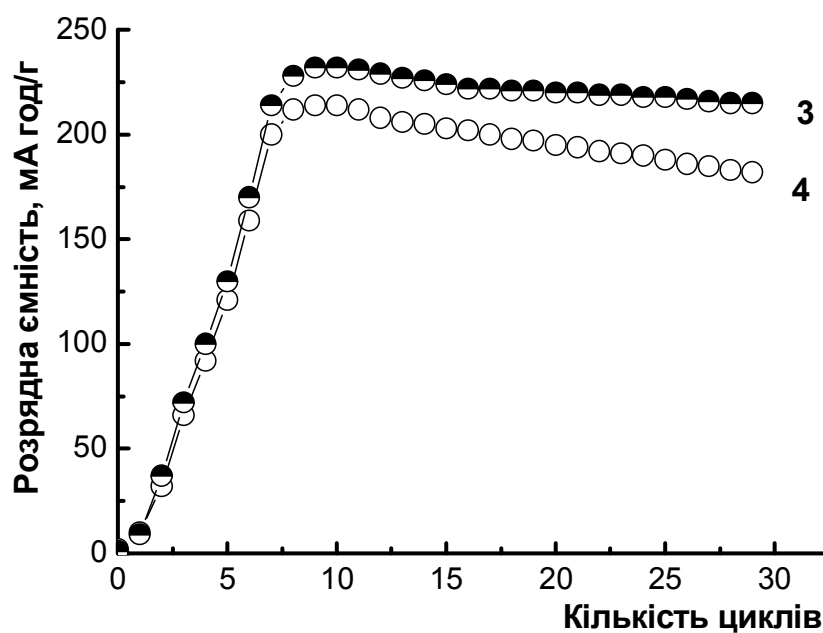
№ електрода	Розмір частинок, мкм	Витримка на повітрі, діб	Розряд до досягнення різниці потенціалів, В
1	< 100	1	-1,0
2	< 100	1	-0,8
3	< 100	5	-1,0
4	< 100	5	-0,8
5	70–50	10	-1,0
6	70–50	10	-0,8
7	70–50	0	-0,8

Залежність питомої ємності електродів від глибини розряду зберігається при зменшенні розміру частинок порошку сплаву. Так, збільшення циклічної стійкості при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В, у порівнянні з розрядом до $E = -0,8$ В, демонструє електрод № 5, спресований з порошку сплаву з розміром частинок 70–50 мкм, витриманий на повітрі протягом 10 діб (рис. 6.15). Зазначений електрод за 100 циклів гідрування-дегідрування втрачає лише 17 % своєї максимальної розрядної ємності, а електрод № 6, що розряджається до досягнення різниці потенціалів $E = -0,8$ В, за відповідну кількість циклів – 35 %. При цьому електрод № 5 за 170 циклів втрачає 28 % своєї розрядної ємності. Електрод № 7, спресований з порошку сплаву аналогічного розміру частинок (70–50 мкм), однак без витримки на повітрі, показує низьку циклічну стійкість (рис. 6.15, крива 7).

Слід також зазначити, що при розряді електродів № 3 і 5 до різниці потенціалів $E = -1,0$ В, крім того, спостерігається збільшення максимально досягнутої розрядної ємності. Наприклад, для електрода № 5 вона становить 260 мА·год/г, для електрода № 6 – 230 мА·год/г.



а



б

Рисунок 6.14 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–2 (а) і № 3–4 (б), спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.4

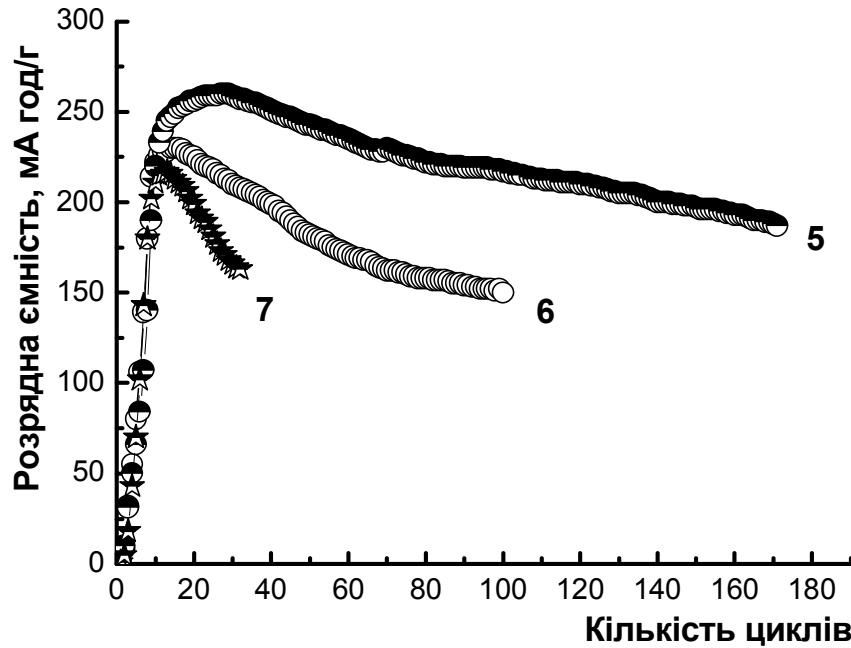


Рисунок 6.15 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 5–7, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.4

6.3.2 Залежність циклічної стійкості сплаву від кількості зв'язуючого у складі електродів

У роботі [112] встановлено, що шляхом створення композиційних матеріалів, які складаються з частинок інтерметаліду, пов'язаних між собою матрицею з пластичного матеріалу, можна отримати неруйнівний матеріал при гідруванні в газовому середовищі. Згідно до результатів досліджень, збільшення добавок зв'язуючого приводить до формування каркаса, який утримує електрод при гідруванні від руйнування. Тому ми дослідили вплив збільшення (10 %) і зменшення (3 %) добавок зв'язуючого (по відношенню до традиційного вмісту 5 %) на циклічну стійкість сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$. З цією метою були спресовані електроди різного походження, що представлені в табл. 6.5.

У нашому випадку збільшення добавок зв'язуючого з 5 до 10 %, як свідчать криві циклічної стійкості електродів на рис. 6.16, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 6 діб, сприяє більш швидкому руйнуванню електрода. Так, електрод № 1 із 5 % зв'язуючого за 50 циклів гідрування-дегідрування втрачає 8 % максимально досягнутої розрядної ємності, а електрод № 2 із 10 % зв'язуючого за 20 циклів – 22 % розрядної ємності.

Навпаки, зменшення добавок зв'язуючого від 5 до 3 % (№ 3 і 4, рис. 6.17) покращує циклічну стійкість і збільшує максимально досягнуту розрядну ємність електродів (230 і 256 мА·год/г, відповідно). В основному, через більшу максимально досягнуту розрядну ємність залишкова ємність електрода № 4 після 100 циклів гідрування-дегідрування становить 180 мА·год/г, а електрода № 3 – 150 мА·год/г. Відповідно до результатів скануючої електронної мікроскопії, зв'язуюче обгортає частинку сплаву тонким шаром і, таким чином, перешкоджає доступу до неї водню при гідруванні. Саме тому зменшення кількості зв'язуючого сприяє підвищенню максимально досягнутої розрядної ємності електрода.

Таблиця 6.5 – Електроди, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ різного походження

№ електрода	Розмір частинок, мкм	Витримка на повітрі, діб	Вміст зв'язуючого, %	Розряд до досягнення різниці потенціалів, В
1	<100	6	5	-0,8
2	<100	6	10	-0,8
3	70–50	10	5	-0,8
4	70–50	10	3	-0,8
5	70–50	10	5	-1,0

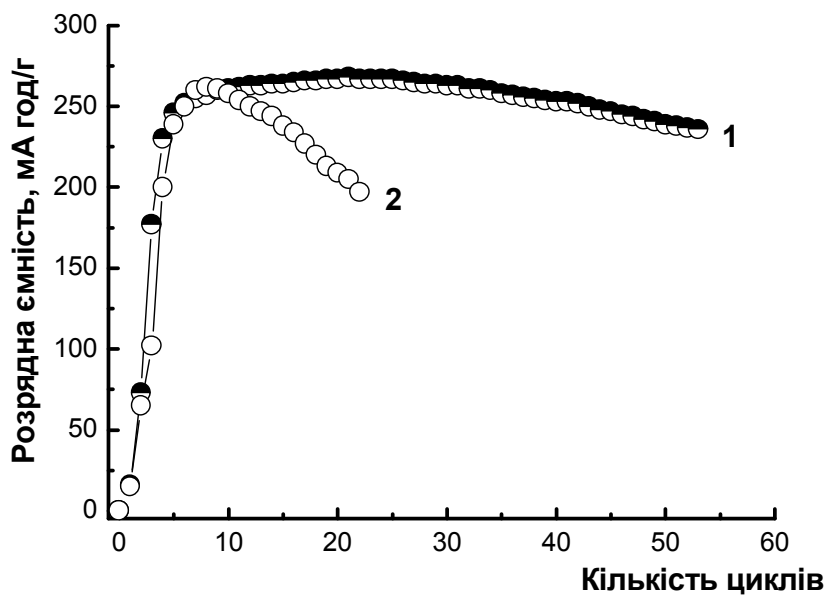


Рисунок 6.16 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–2, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.5

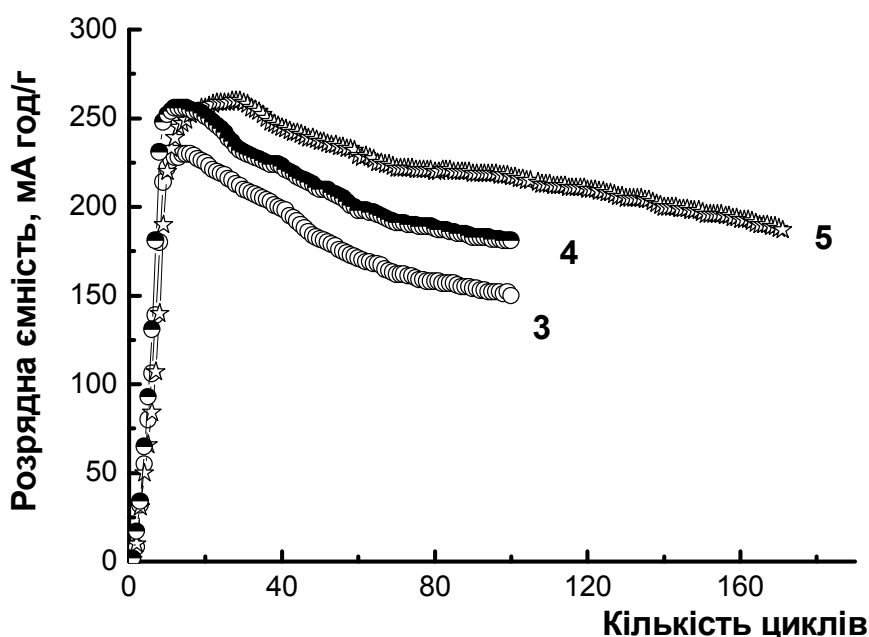


Рисунок 6.17 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 3–5, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.5

Порівняльна оцінка кривих електродів № 3–5 (рис. 6.17) з однаковим розміром частинок (70–50 мкм) і часом витримки порошку сплаву на повітрі (10 діб) показує, що розряд електрода до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В є більш вагомим фактором впливу на підвищення циклічної стійкості, ніж зменшення добавок зв'язуючого від 5 до 3 %.

Результати заміру товщини спресованих електродів показують, що при добавках 3, 5 і 10 % зв'язуючого вона однакова для всіх електродів і становить 0,45 мм. Однакова товщина спресованої таблетки при різному вмісті зв'язуючого і однаковому тиску пресування свідчить про зменшення поруватості електрода, що підтверджується результатами її вимірювання, представленими в табл. 6.6. Зменшення поруватості має негативні наслідки для механічної стійкості електрода, який, згідно до проведеного нами рентгенофазового аналізу, при гідруванні зазнає до 22 % об'ємного розширення (рис. 6.18 і табл. 6.7). На дифрактограмі порошку гідриду чітко спостерігаються зміщення рентгенівських ліній у напрямку малих кутів, які пов'язані зі збільшенням параметра ґратки. При цьому лінії не тільки зміщуються, але і розширюються, що свідчить про існування внутрішніх деформуючих напруг, які виникають у зв'язку з великим об'ємним ефектом при гідруванні.

Таблиця 6.6 – Поруватість електродів, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, в залежності від вмісту зв'язуючого

Вміст зв'язуючого, %	0	5	10
Поруватість, %:	26	19	17

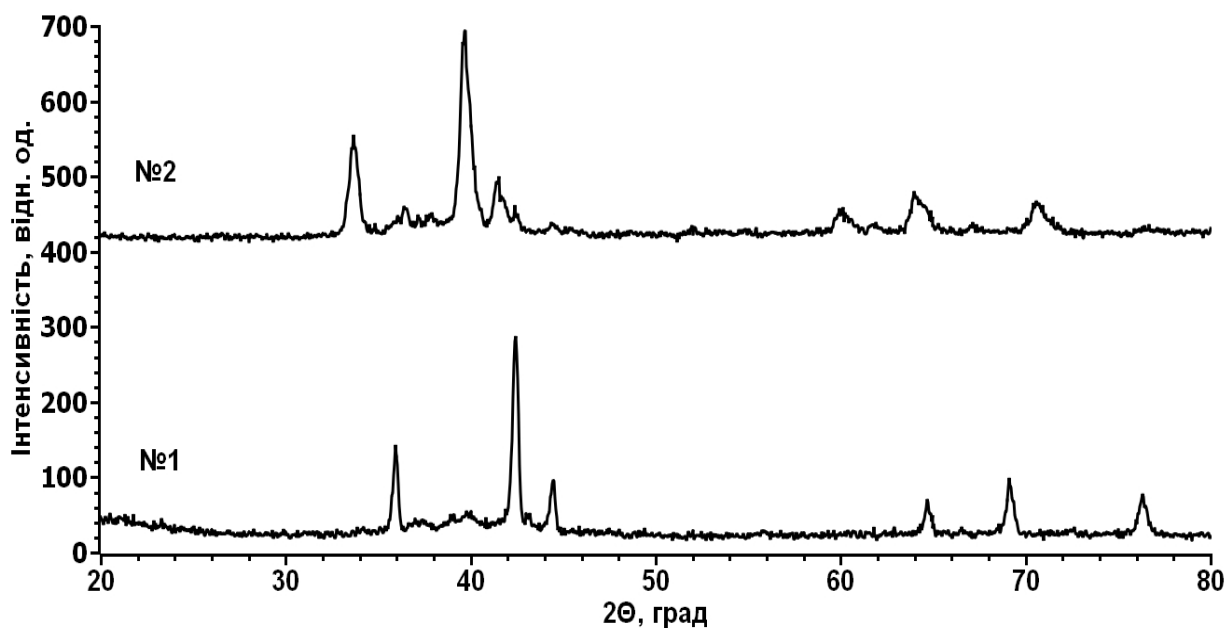


Рисунок 6.18 – Дифрактограми порошків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ перед гідруванням (1) та після електрохімічного насичення воднем (2)

Таблиця 6.7– Зміна параметрів ґратки фази Лавеса типу $MgCu_2$ (C15) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ при гідруванні

	Параметр ґратки a , нм	Об'єм елементарної комірки V , нм ³
Сплав	0,7061	0,3521
Гідрид	0,7534	0,4277

6.3.3 Постадійна витримка сплаву на повітрі

Як відомо з літератури [8], одним із способів підвищення циклічної стійкості сплаву типу AB_2 є створення його певної концентраційної неоднорідності (що досягається в багатокомпонентних сплавах), завдяки чому при гідруванні зменшуються міжфазні напруги. Нами встановлено, що створення певної концентраційної неоднорідності поверхні сплаву типу AB_2 є теж ефективним способом покращення його циклічної стійкості, для отримання якої ми проводили постадійну витримку сплаву на повітрі (у зливках і порошках). Досліджено електроди, представлені в табл. 6.8, які

спресовані із витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку (протягом 2 місяців) з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку (рис. 6.19–20, електроди № 1–6) і у зливку (рис. 6.21, електроди № 7–9).

Таблиця 6.8 – Електроди, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ різного походження

Витримка на повітрі сплаву у зливку (30–40г) протягом 2 місяців з подальшою постадійною витримкою у вигляді порошку					
№ елект- рода	Тривалість витримки, діб		Вміст зв'язуючого, %	Добавка нікелю, %	Розряд до досягнення різниці потенціалів, В
	Розмір частинок 100–600 мкм	розмір частинок < 100 мкм			
1	0	6	5	0	– 0,8
2	3	3	5	0	– 0,8
3	3	3	5	0	– 1,0
4	6	0	5	0	– 0,8
5	0	6	10	0	– 0,8
6	3	3	10	0	– 0,8
Витримка на повітрі сплаву у зливку (30–40 г) протягом 2 місяців із подальшою витримкою у зливку (3 г) протягом місяця					
7	0	0	5	0	– 0,8
8	0	0	5	10	– 0,8
9	0	0	5	50	– 0,8

Згідно з рис. 6.19, вищу циклічну стійкість показує електрод № 2, спресований з постадійно витриманого порошку сплаву на повітрі (з розміром часток 100–600 мкм з подальшим його подрібненням і витримкою із розміром частинок до 100 мкм) у порівнянні з електродом №1, спресованим з витриманого на повітрі порошку сплаву тільки з розміром

частинок до 100 мкм. Після 55 циклів втрата розрядної ємності електрода № 2 становить 3,3 %, а електрода № 1 – 12 %. Максимальну циклічну стійкість має електрод № 3, спресований з поетадійно витриманого на повітрі порошку сплаву, який розряджали до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В. За 55 циклів втрата розрядної ємності цього електрода складає лише 2,5 %. Серед електродів, спресованих з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом однакового часу (6 діб), але з різним розміром частинок (електрод № 1 і 4) вищу циклічну стійкість має електрод, спресований з частинок меншого розміру. Порівняльна оцінка кривих на рис. 6.19 показує, що найвагомим фактором впливу на циклічну стійкість електрода є його поруватість (крива 5). Однак, у разі електрода № 6, спресованого з поетадійно експонованого на повітрі порошку сплаву, у порівнянні з електродом № 5 (однотадійне експонування), при однаковому вмісті зв'язуючого (10 %) руйнування електрода відбувається значно повільніше (рис. 6.20). При цьому сумарна кількість часу витримки на повітрі порошку сплаву, з якого спресовані дані електроди, однакова (6 діб). Так, втрата ємності електрода № 5 за 20 циклів гідрування-дегідрування складає 25 % максимально досягнутої розрядної ємності, а електрода № 6 за 50 циклів – лише 16 %.

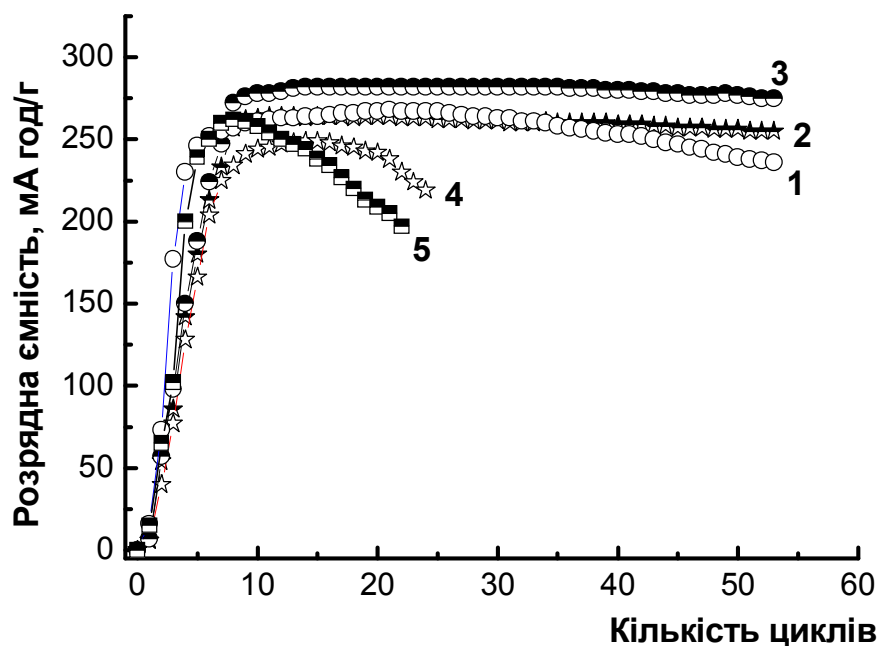


Рисунок 6.19 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–5, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до [табл. 6.8](#)

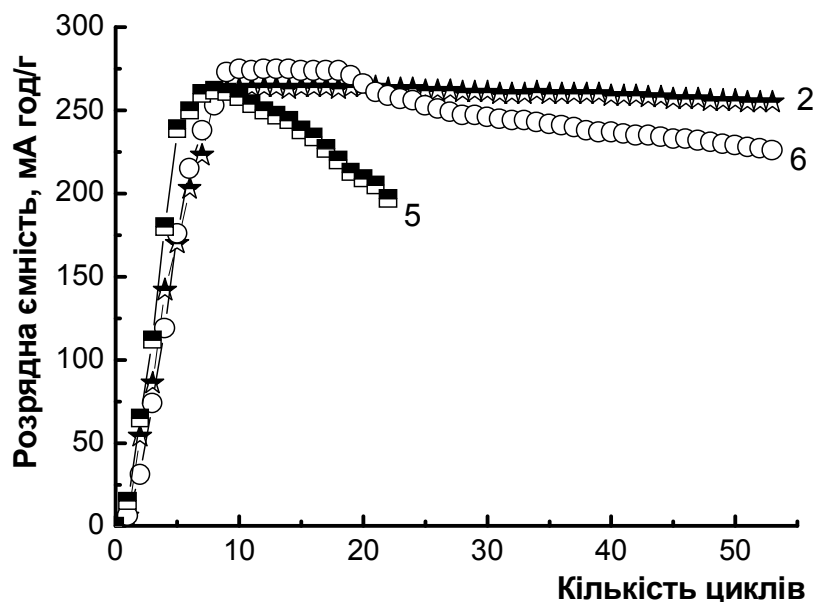


Рисунок 6.20 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 2, 5 і 6, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до [табл. 6.8](#)

На нашу думку, позитивний вплив постадійної витримки на повітрі дослідженого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ на циклічну стійкість електродів, виготовлених із нього, полягає в наступному. При дослідженні хімічного стану поверхні витриманого на повітрі зазначеного сплаву методом РФС нами встановлено утворення тонкого оксидного шару на його поверхні (перехід $M^0 \rightarrow M^{2+}$ ($M = Cr, Ni, Mn$)), а методом Оже-електронної спектроскопії сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ – перерозподіл елементів у цьому шарі. Тому, електрод, спресований з порошку сплаву, витриманого на повітрі постадійно, 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, спресованого з порошку сплаву, витриманого на повітрі постадійно у вигляді зливка, отримано полицку протяжністю в 190 циклів (рис. 6.21, крива № 7). Електрод починає втрачати розрядну ємність після 190 циклів гідрування-дегідрування в результаті механічного руйнування нікелевої сітки і осипання матеріалу, що спостерігається візуально (рис. 6.22).

Також до цього досліджуваного матеріалу був доданий порошок нікелю в кількості 10 і 50% мас.(криві № 8 і 9), що призводить до повного механічного руйнування електродів. Спресований електрод на 60% складається з частинок розміром 80–100 мкм (рис. 6.23, а– д), а доданий порошок нікелю, морфологія якого представлена на рис. 6.23 (е), має розмір частинок у декілька мкм. В результаті добавки порошку відбувається закриття пор з утворенням більш щільної упаковки (рис. 6.23, д) у порівнянні з електродом без добавок нікелю (рис. 6.23, б–в), тому електроди № 8 і 9 механічно руйнуються.

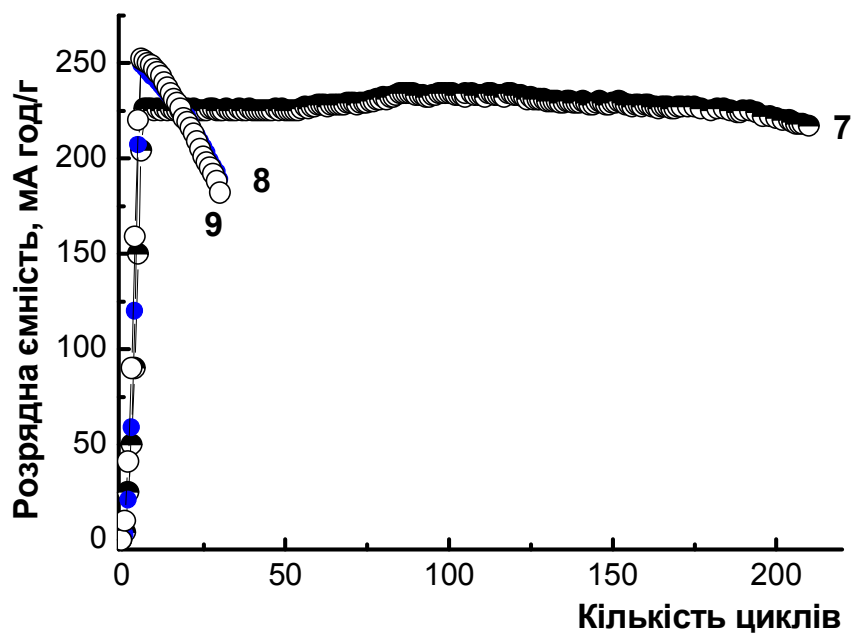
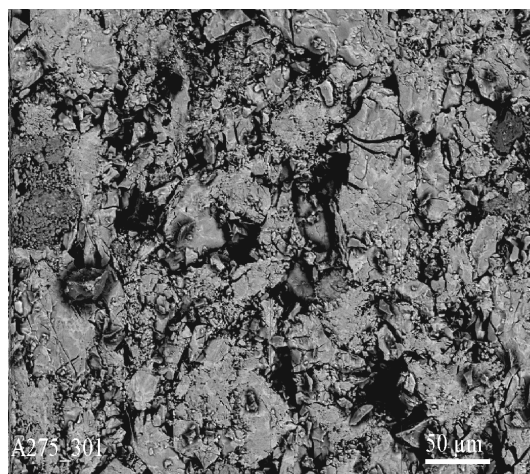


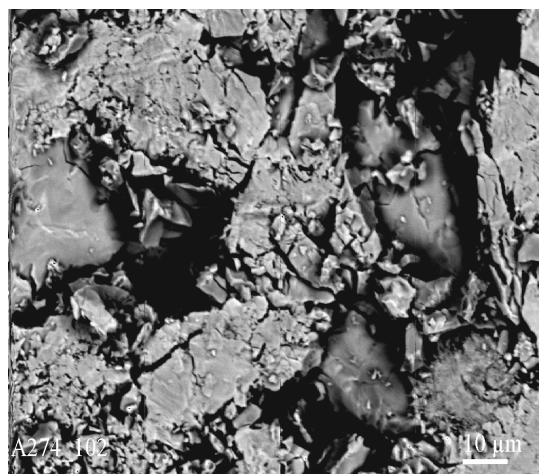
Рисунок 6.21 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 7–9, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до [табл. 6.8](#)



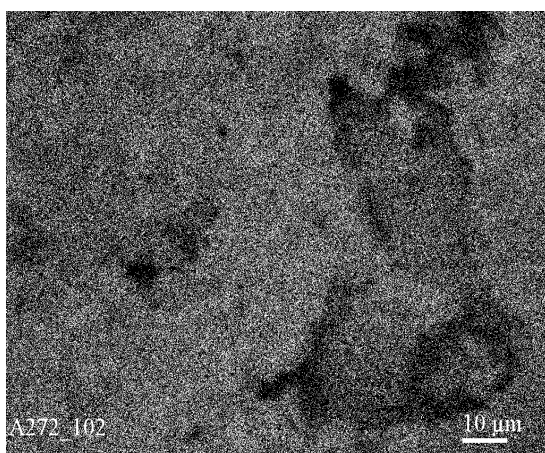
Рисунок 6.22 – Електрод № 7 після циклування



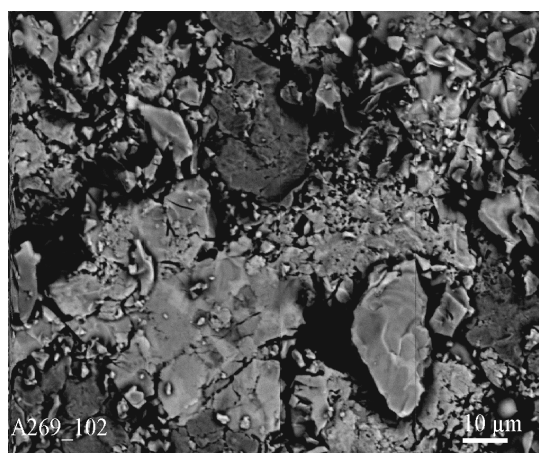
а



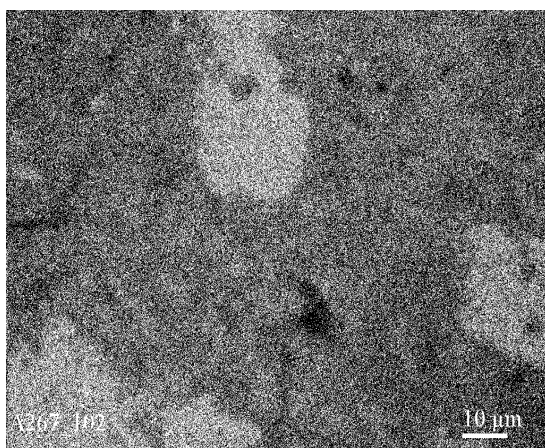
б



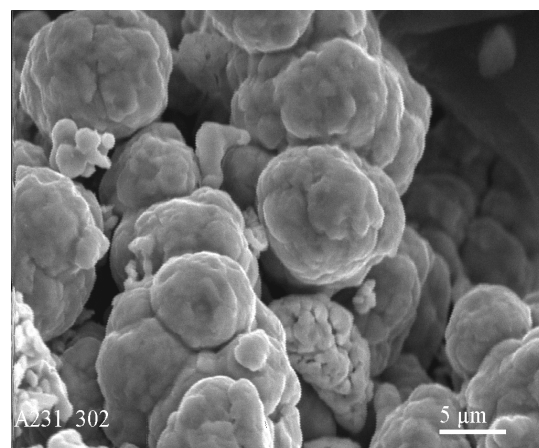
в



г



д



е

Рисунок 6.23 – Поверхня спресованого порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з розміром частинок до 100 мкм без добавок (а–б, BEI; в – X-Ray Ni-K $_{\alpha}$) і з добавками порошку нікелю в кількості 10 % (г – BEI, д – X-Ray Ni-K $_{\alpha}$), е – порошок нікелю, SEI

Для виявлення частинок нікелю та їхнього розподілу в матеріалі проводили зйомку ділянки його поверхні у відбитих електронах і в характеристичному рентгенівському випромінюванні Ni-K α . На рис. 6.23, д збагачені нікелем – світлі ділянки, на рис. 6.23, г – темніші, оскільки його атомна маса нижча, ніж усереднена атомна маса сплаву.

6.3.4 Залежність циклічної стійкості сплаву від розміру частинок порошку

Оскільки при гідруванні електроди зазнають до 25 % об'ємного розширення, на циклічну стійкість може істотно впливати розмір частинок порошку, з якого вони виготовляються, в тому числі витриманих на повітрі. З метою встановлення можливих змін розмірів блокової структури витриманого на повітрі порошку сплаву ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1} з різним розміром частинок і впливу цих змін на його циклічну стійкість рентгенофазовим аналізом були досліджені три зразки: вихідний сплав (розмір частинок менше 100 мкм), порошок сплаву після витримки на повітрі протягом 10 діб з розміром частинок 50–40 мкм і 70–50 мкм. Отримані рентгенограми наведені на рис. 6.24.

На всіх отриманих рентгенограмах (вихідний сплав і після витримки порошку на повітрі) присутні піки відповідають основній фазі з кубічною структурою C15 типу MgCu₂. Також наявні два піки фази C14 типу MgZn₂ та один – фази інтерметаліду Zr₇Ni₁₀. Співвідношення кількості фаз після витримки на повітрі в досліджених зразках залишається без змін, що впливає із сталості відносин інтенсивності піків, які відповідають різним фазам. Також зберігаються розміри блокової структури, так як ширина піків на рентгенограмах залишається практично незмінною. Результати розрахунків параметрів ґратки досліджених зразків представлені в табл. 6.9.

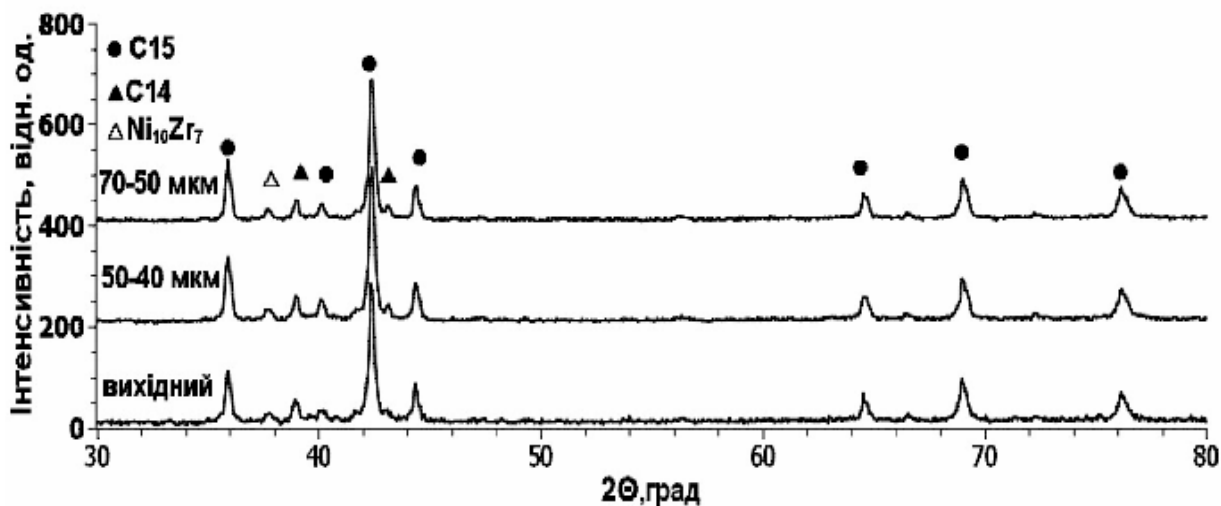


Рисунок 6.24 – Дифрактограми сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$: вихідного порошку (1) та після витримки на повітрі протягом 10 діб з розміром частинок 50–40 і 70–50 мкм (2 та 3, відповідно)

Таблиця 6.9 – Результати розрахунків параметрів ґратки основної фази структурного типу $MgCu_2$ (C15) зразків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Зразок	a^* , нм	V , нм ³	ΔV , %
вихідний	0,7069	0,3534	100,0
витриманий, 50–40 мкм	0,7068	0,3531	99,94
витриманий, 70–50 мкм	0,7067	0,3531	99,92

*– використана довжина хвилі $CuK\alpha_{cp}$ ($\lambda = 0,154178$ нм)

Для дослідження впливу розмірів частинок порошку сплаву на його циклічну стійкість були спресовані електроди, представлені в табл. 6.10, а на рис. 6.25 надані результати цих досліджень. Згідно з рис. 6.25, електроди, спресовані з витриманого на повітрі протягом 10 діб порошку сплаву (№ 4–6), мають підвишену циклічну стійкість у порівнянні з електродами, спресованими з порошків без витримки на повітрі (№ 1–3). Крім цього, рисунок також демонструє вплив розміру частинок порошку сплаву на його циклічну стійкість, який помітно виявляється лише у разі використання

електродів, спресованих із експонованого на повітрі порошку сплаву (№ 4–6). Для електродів, спресованих з порошку сплаву без витримки на повітрі, цей вплив не виявляється (№ 1–3).

Таблиця 6.10 – Електроди, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ різного походження

№ електрода	Розмір частинок, мкм	Вміст зв'язуючого, %	Витримка на повітрі, діб	Обробка в 30% КОН при 100°C, хв.
1	< 40	5	0	0
2	50–40	5	0	0
3	70–50	5	0	0
4	50–40	5	10	0
5	70–50	3	10	0
6	70–50	5	10	0
7	50–40	5	10	30

При однаковому вмісті зв'язуючого (5 %) та часу експозиції на повітрі (10 діб) вищу циклічну стійкість має електрод № 4, спресований із частинок меншого розміру, у порівнянні з електродом № 6 (розмір частинок 50–40 і 70–50 мкм, відповідно). Після 120 циклів заряду-розряду розрядна ємність електрода № 4 становить 190 мА·год/г, а електрода № 6 після 100 циклів – 150 мА·год/г, що відповідає втратам 22 та 35 % максимально досягнутої розрядної ємності, відповідно.

Обробка в 30% розчині КОН електрода, спресованого із витриманого на повітрі протягом 10 діб порошку дослідженого сплаву, сприяє прискоренню активації та практично не впливає на його циклічну стійкість. Так, електрод № 7 після кип'ятіння в КОН протягом 30 хв. досягає максимальної розрядної ємності вже в першому циклі, а необроблений електрод № 4 – лише в десятому (рис. 6.26).

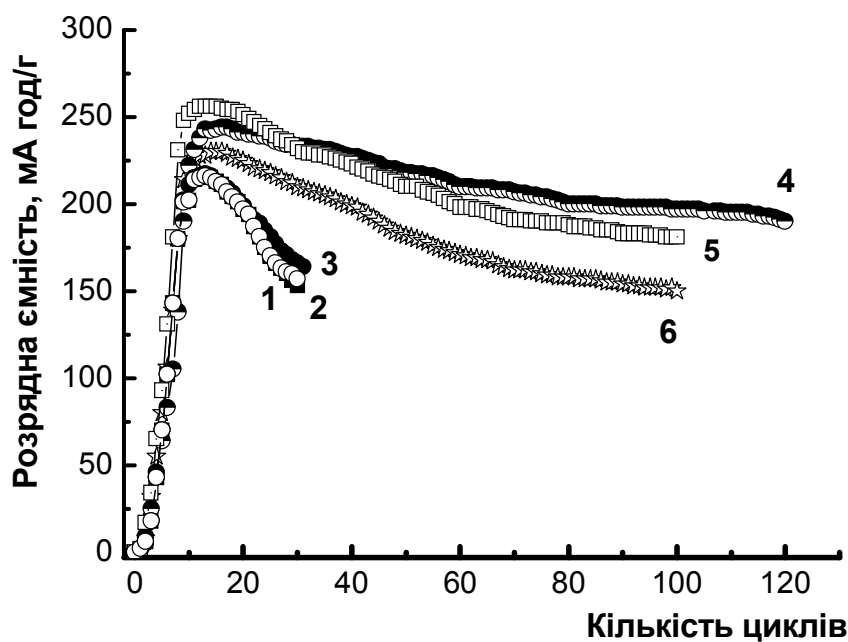


Рисунок 6.25 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 1–6, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл. 6.10

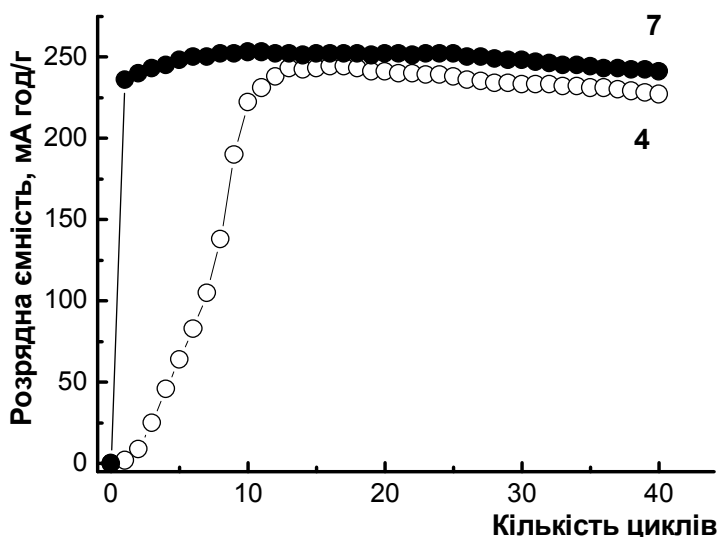


Рисунок 6.26 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 4 і 7, спресованих з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, від кількості циклів заряду-розряду. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до табл.6.10

6.4 Електрохімічні дослідження сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ після довготривалої витримки на повітрі у вигляді зливка

У ході досліджень встановлено, що електроди із попередньо витриманого на повітрі протягом кількох місяців сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у вигляді зливка демонструють підвищену циклічну стійкість у порівнянні з електродами зі сплаву без попередньої витримки. Цікаво було дослідити вплив більш тривалої витримки на повітрі на електрохімічні властивості як самого зазначеного сплаву, так і його складових компонентів – нікелю та марганцю (оскільки кожен компонент сплаву впливає на його поверхневі або об'ємні властивості), а також на можливі зміни фазового складу.

З метою встановлення фазового складу, а також розмірів блокової структури при довготривалій витримці сплаву на повітрі (5–6 місяців) і впливу цих змін на його циклічну стійкість, рентгенофазовим аналізом були досліджені порошки цього сплаву: вихідний (1) та після витримки порошку сплаву на повітрі протягом 7 (2) і 15 (3) діб (рис. 6.27).

Аналізуючи отримані рентгенограми (зразки 1, 2 і 3) слід зазначити, що на них сім із десяти піків відповідають основній фазі кубічної структури C15 типу $MgCu_2$. Також присутні два піки фази C14 типу $MgZn_2$ і один інтерметалідної фази Zr_7Ni_{10} . Співвідношення кількості фаз після витримки на повітрі в досліджених зразках практично залишаються без змін, що впливає зі сталості відношення інтенсивності піків, які відповідають різним фазам. Також зберігаються розміри блокової структури, оскільки ширина піків на рентгенограмах залишається практично незмінною. При цьому, згідно з рентгенограмами свіжовиплавленого сплаву, наведеними у розд. 5.3, змін фазового складу при довготривалій витримці сплаву на повітрі не спостерігається.

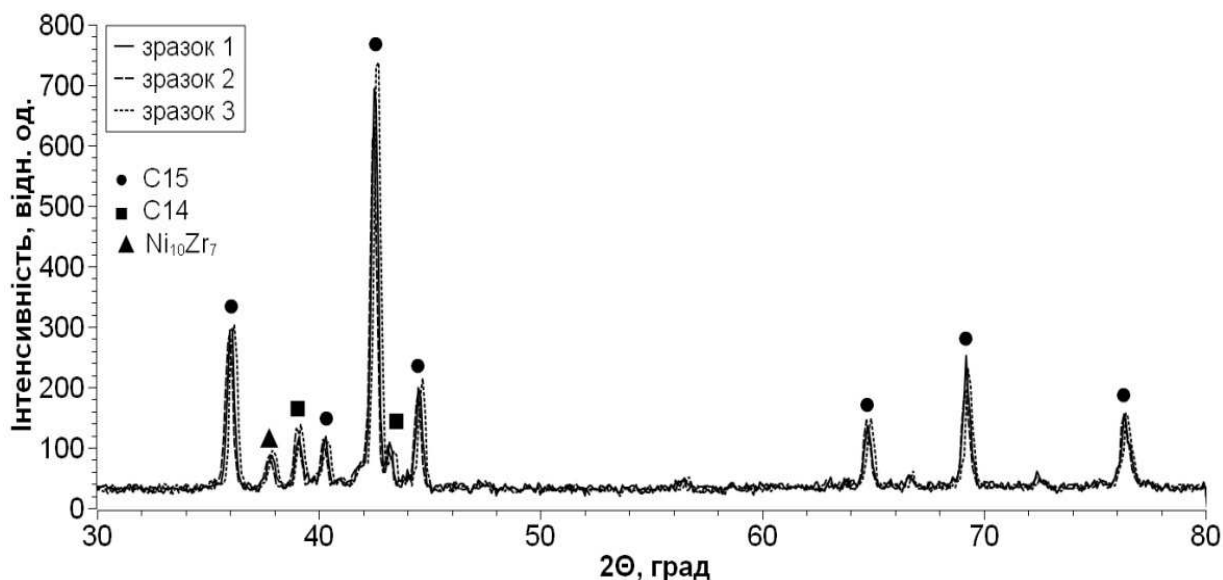


Рисунок 6.27 – Дифрактограма вихідного порошку (1) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та після витримки на повітрі протягом 7 (2) і 15 (3) діб

Аналіз зміни параметра ґратки основної фази свідчить, що в зразку 2 (7 днів витримки) він збільшується, при цьому об'єм елементарної комірки зростає на 0,14 %. У зразку № 3 (15 днів витримки) параметр ґратки зменшується і, відповідно, об'єм становить 99,2 % у порівнянні з вихідним зразком. Результати експериментів наведені в **табл. 6.11**.

Таблиця 6.11 – Результати вимірювань параметрів ґратки основної фази зразків 1, 2, 3 сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

№ зразка	a^* , нм	V , нм ³	ΔV , %
1	0,7054	0,3511	100,0
2	0,7058	0,3515	100,1
3	0,7035	0,3482	99,2

*– використана довжина хвилі $CuK\alpha_{cp}$ ($\lambda = 0,154178$ нм)

Для дослідження впливу попередньої витримки на повітрі протягом 4 і 6 місяців сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку на його циклічну стійкість було зроблено наступне.

З порошку сплаву, який витримували на повітрі протягом 4 місяців у зливку з подальшим його подрібненням і експозицією у вигляді порошку протягом 2-х днів, були виготовлені і досліджені електроди із розміром частинок до 100, 100–70 і 70–40 мкм (електроди № 1, 2 і 3, відповідно), які розряджали до досягнення різниці потенціалів $E = -0,8$ В (рис. 6.28). Крім цього, цікаво було дослідити електроди різного походження (№ 4–7) із цього ж сплаву (4 місяці попередньої витримки на повітрі у зливку) при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В, що представлені в табл. 6.12.

Згідно з рис. 6.28 тривала витримка на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку сприяє підвищенню циклічної стійкості електродів, виготовлених з нього. При цьому, аналогічно електродам із свіжовиплавленого сплаву, зберігається вплив на циклічну стійкість сплаву розміру його частинок. Так, електрод № 1 (до 100 мкм) показує меншу циклічну стійкість у порівнянні з електродом № 2 (100–70 мкм) оскільки, можливо, що наявність близько 20 % частинок менше 50 мкм в його складі створює щільнішу упаковку.

Серед електродів № 2 і 3 (100–70 і 70–40 мкм, відповідно) кращу стійкість показує електрод № 3 з меншим розміром часток. Після 40 циклів гідрування-дегідрування цей електрод демонструє «поличку» на кривій і втрати ємності більше не відбувається. Тут слід зазначити, що при дослідженні електродів з свіжовиготовленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ різного походження, у тому числі різного фракційного складу (рис. 6.25) при розряді до потенціалу $E = -0,8$ В „полички” на кривих залежностей питомої розрядної ємності електродів від кількості циклів заряду-розряду не отримано.

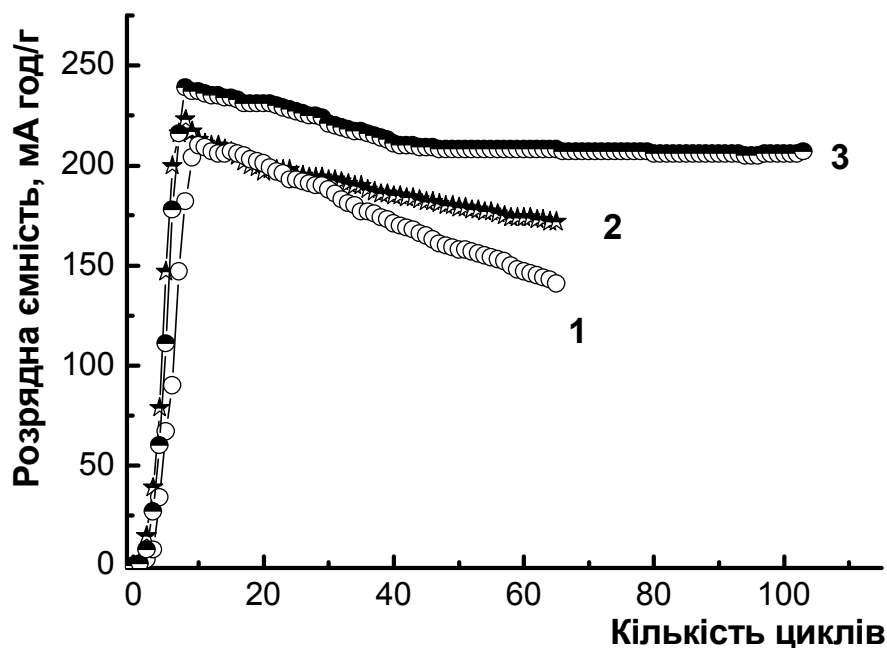


Рисунок 6.28 – Залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих з витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку протягом 4 місяців з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку протягом 2 діб і розміром частинок до 100 (1), 100–70 (2) і 70–40 (3) мкм, від кількості циклів заряду-розряду при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -0,8$ В

Таблиця 6.12 – Електроди різного походження, виготовлені з порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, витриманого на повітрі протягом 4 місяців у зливку з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку

№ електрода	Розмір частинок, мкм	Витримка на повітрі порошку, діб
4	< 100	3
5	70–40	7
6	< 100	15
7	70–40	15

Нами встановлено, що в разі електродів, спресованих з свіжовиплавленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, максимальна циклічна стійкість спостерігається при витримці порошку сплаву на повітрі протягом 15 діб. При збільшенні часу витримки до 30 діб циклічна стійкість знижується. Згідно до [рис. 6.29](#), у разі попередньої витримки сплаву на повітрі у зливку досягнення кращої циклічної стійкості відбувається при менш тривалій витримці порошку. Так, при попередній витримці сплаву у повітрі протягом 4 місяців у зливку з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку, кращу циклічну стійкість при однаковому фракційному складі (70–40 мкм) демонструє електрод № 5 у порівнянні із електродом № 7 (7 і 15 діб витримки порошку, відповідно). Електрод № 5 втрачає 32 % своєї максимально досягнутої розрядної ємності за 400 циклів гідрування-дегідрування, а електрод № 7 втрачає аналогічну кількість розрядної ємності за 90 циклів. При цьому втрата розрядної ємності електрода № 5 за 90 циклів становить лише 3 %.

При витримці порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ на повітрі протягом 15 діб (електроди № 6 та 7) залежність циклічної стійкості від розміру частинок незначна. Особливу увагу заслуговує електрод № 4 (до 100 мкм, 3 доби витримки), який показав максимальну циклічну стійкість. За 600 циклів гідрування-дегідрування втрати ємності зазначеного електрода становлять 33 %. При цьому він демонструє „полічку” на кривій протягом 200 циклів, після чого його питома розрядна ємність повільно зменшується.

Електрод № 6 з відповідним розміром частинок (до 100 мкм), спресований з витриманого на повітрі порошку сплаву протягом 15 діб, за 100 циклів втрачає 60 % максимально досягнутої розрядної ємності. Цей факт, а також дослідження свіжовиплавленого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, представлені в [розділі 6.1 і 6.2](#), свідчать про існування граничного часу витримки сплаву на повітрі (у вигляді зливка і / або порошку), після якого циклічна стійкість знижується.

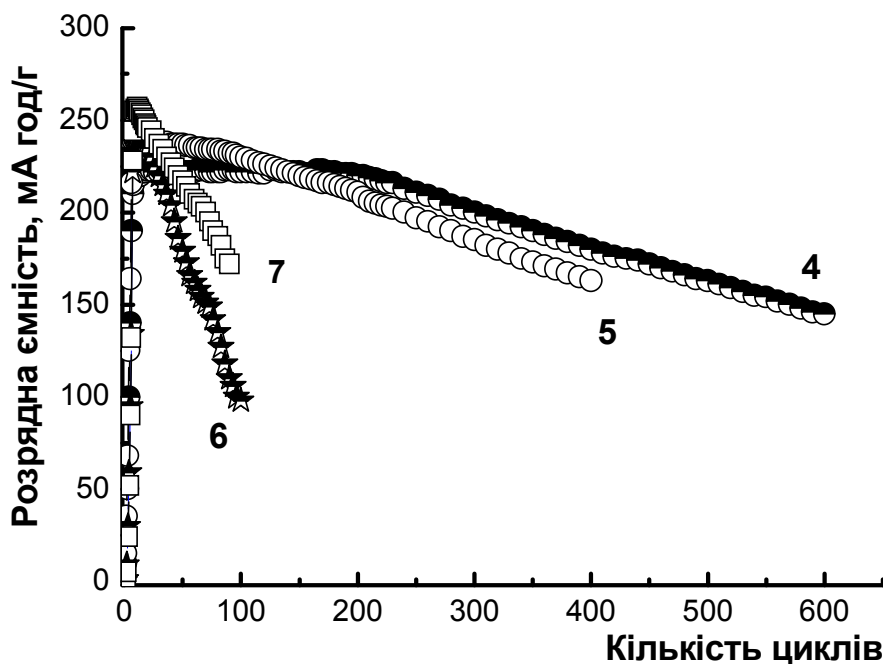


Рисунок 6.29 – Залежності питомої розрядної ємності електродів № 4–7, спресованих з витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку протягом 4 місяців з подальшим його подрібненням і витримкою у вигляді порошку від кількості циклів заряду-розряду при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -1,0$ В. Номер кривої відповідає номеру електрода згідно до **табл. 6.12**

При попередній витримці на повітрі протягом 5–6 місяців сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку, як і у разі попередньої витримки протягом 4 місяців, для досягнення кращої циклічної стійкості потрібна менш тривала витримка сплаву на повітрі у вигляді порошку. Для досліджень були виготовлені електроди, спресовані із попередньо витриманого на повітрі у зливку протягом 5–6 місяців сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ з подальшим його подрібненням (8) і витримкою на повітрі у вигляді порошку протягом 7 (9) і 15 (10) діб. Розряджали електроди до досягнення різниці потенціалів $E = -0,8$ В (**рис. 6.30**).

Згідно з кривими на **рис. 6.30** електрод № 9 (7 діб витримки) у порівнянні з електродом № 8 та 10 (без витримки і 15 діб витримки порошку) має максимальну циклічну стійкість. Після 35 циклів гідрування-дегідрування він показує мінімальну втрату розрядної ємності, яка становить 13 % у порівнянні з 35 та 31 % для електродів № 8 і № 10, відповідно.

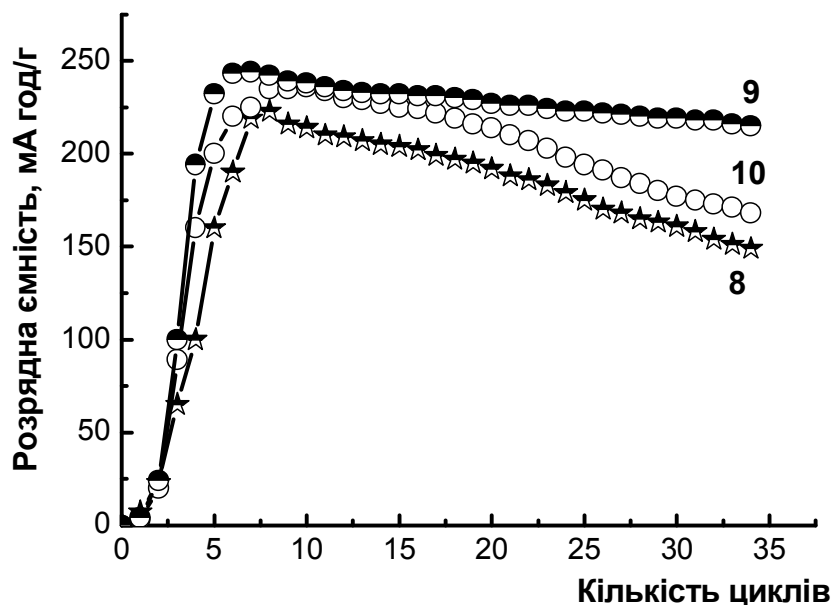


Рисунок 6.30 – Залежності питомої розрядної ємності електродів, спресованих з витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у зливку протягом 5–6 місяців з подальшим його подрібненням (8) і витримкою у вигляді порошку протягом 7 (9) і 15 (10) діб від кількості циклів заряду-розряду при розряді до досягнення різниці потенціалів $E = -0,8$ В

6.5 Електрохімічні дослідження складових компонентів сплавів

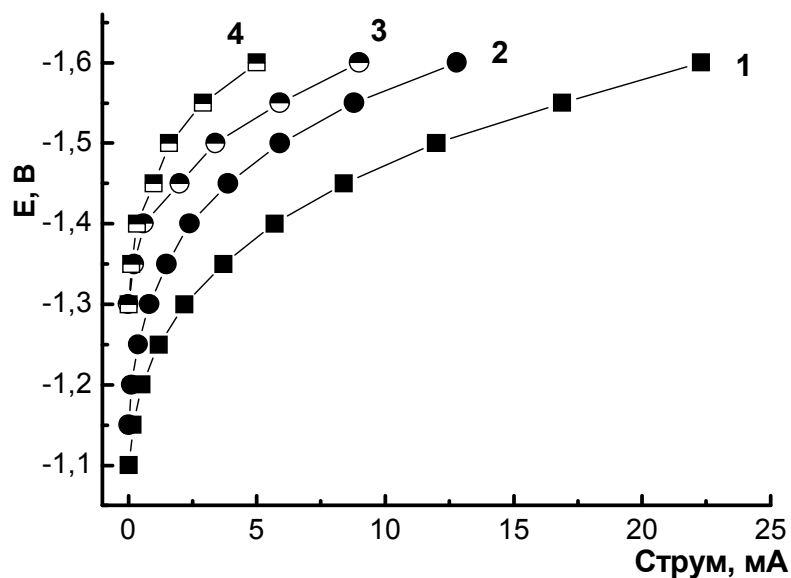
Оскільки кожний з компонентів сплаву впливає на його поверхневі або об'ємні властивості, було досліджено електрохімічну поведінку вихідного та витриманого на повітрі протягом 5–6 місяців електролітичного марганцю у вигляді пластини і порошку нікелю, що зберігався в лабораторних умовах (7–8 років), вміст яких в сплаві становить 13,42 і 34,43 %, відповідно. Вихідний (неокиснений) марганець був отриманий відновленням у вакуумній

електропечі пластини марганцю, який теж, як і порошок нікелю, зберігався в лабораторних умовах. На рис. 6.31 і 6.32 представлені катодні (прямий хід) і анодні поляризаційні криві подрібненого до частинок розміром до 100 мкм марганцю і порошку нікелю, запресованих в нікелеву сітку (діаметр таблетки 8 мм), масою 0,1 г.

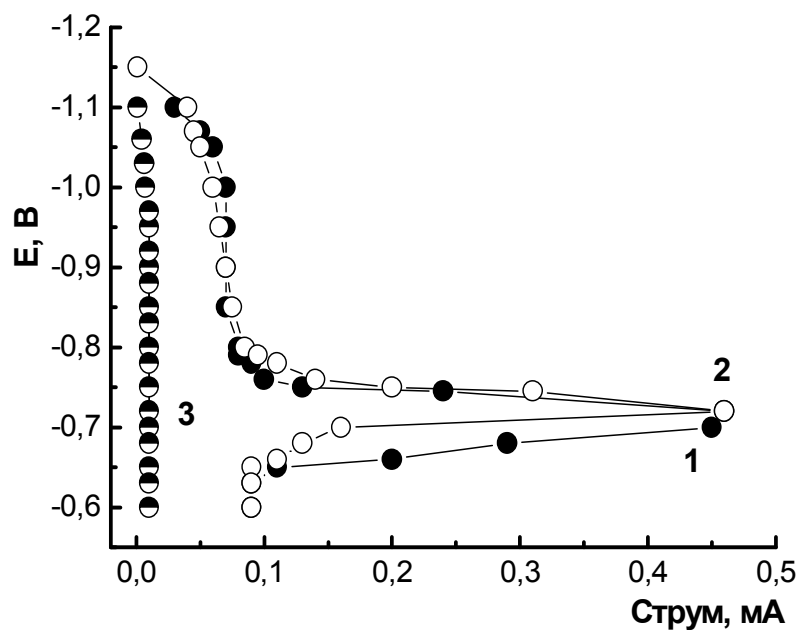
Аналіз кривих на рис. 6.31,а і 6.32, а показує, що вихідний марганець швидше втрачає активність в катодній області, ніж порошок нікелю, який зберігався на повітрі протягом багатьох років (криві 1, 2 і 3 на рис. 6.31 а і 6.32 а, відповідно). Після витримки у 30 % розчині КОН протягом 30 хв марганець стає практично пасивним, а активність нікелю після аналогічного часу витримки в розчині КОН майже у всій дослідженій області потенціалів вища, ніж у перших 3-х циклах (крива 4 на рис. 6.31 а і 6.32 а, відповідно). В анодній області нікель зберігає активність (рис. 6.32, б), марганець же активний лише у вихідному (неокисненому) стані (рис. 6.31, б, криві 1–2), після витримки на повітрі протягом 5–6 місяців у вигляді пластини марганець повністю пасивний (рис. 6.31, б, крива 3).

В області потенціалу $E = -0,72$ В (рис. 6.31, б і 6.32, б, криві 1 і 2), де спостерігається різке збільшення анодного струму з подальшою пасивацією, крім реакції окиснення адсорбованого водню, протікають окиснювальні процеси компонентів сплаву. Беручи до уваги електрохімічну поведінку витриманого на повітрі марганцю, в зазначеній області потенціалів відбувається домінування реакції його окиснення над реакцією електровідновлення, яка, в кінцевому рахунку, призводить до його повної пасивності. Електрохімічна поведінка нікелю свідчить, що він здатний, на противагу марганцю, і окиснюватися, і відновлюватися відповідно до реакції 6.6. Про аналогічну поведінку нікелю (здатність $Ni(OH)_2$ відновлюватися до металічного нікелю під час заряду акумулятора за рівнянням 6.6) повідомляють також автори роботи [83].



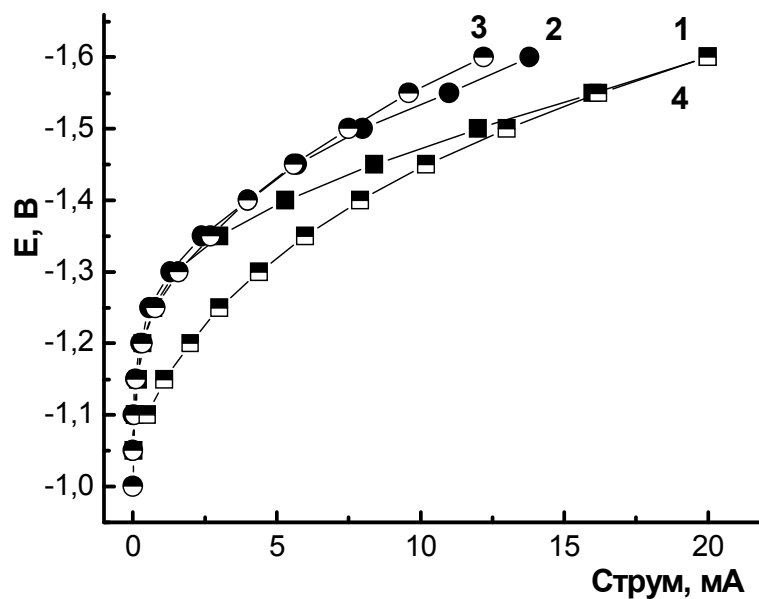


а

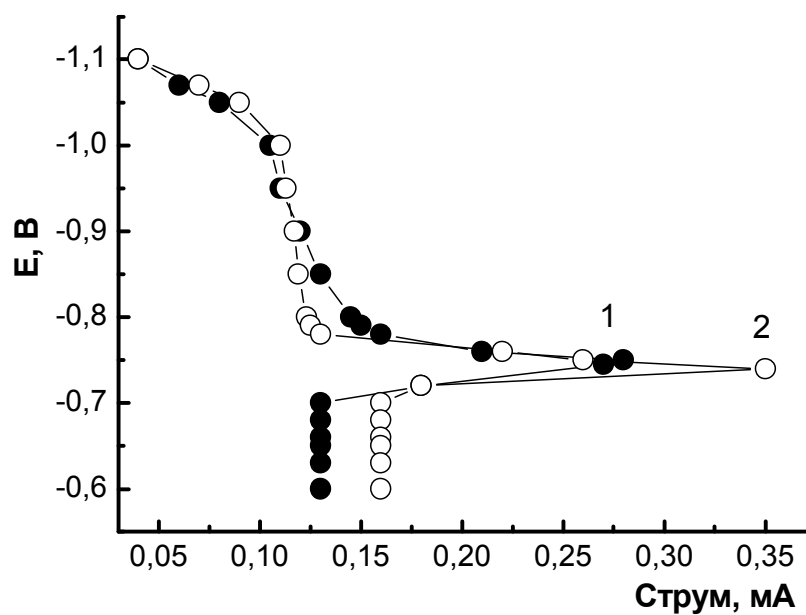


б

Рисунок 6.31 – Катодні (а, прямий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування для електролітичного марганцю без витримки (1–4 (а), 1–2 (б)) і витриманого на повітрі протягом 5–6 місяців у вигляді пластини (3б); 1–4 (а), 1–3 (б) – номер циклу; 4 – після витримки протягом 30 хв. в розчині КОН



а



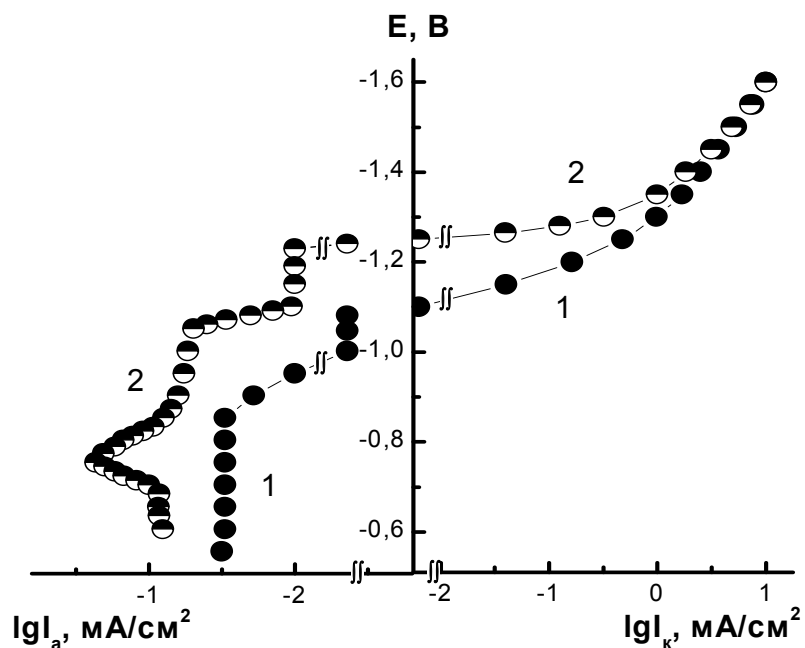
б

Рисунок 6.32 – Катодні (а, прямий хід) і анодні (б) поляризаційні криві потенціодинамічного циклування для порошку нікелю після його зберігання на повітрі (протягом 7–8 років), 1–4 (а), 1–2 (б) – номер циклу, 4 – після витримки протягом 30 хв. в розчині КОН

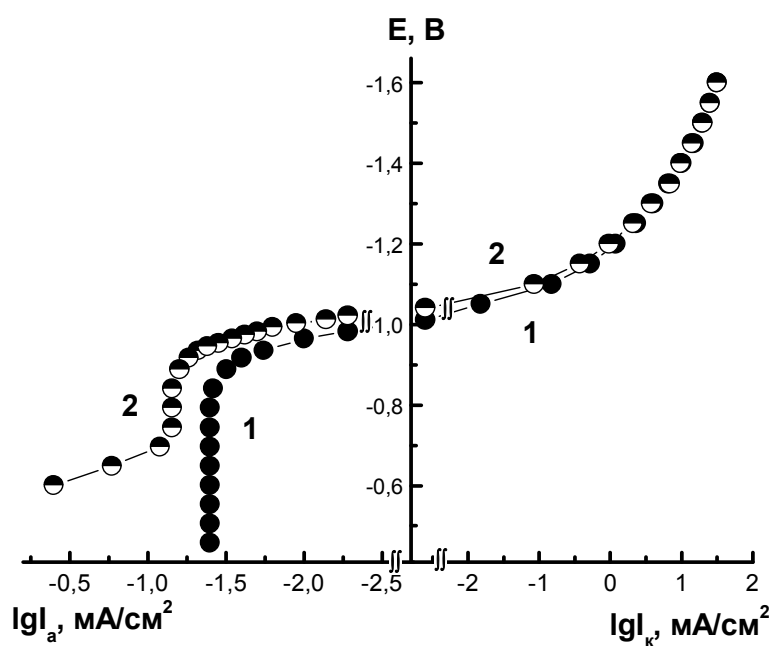
Проведені нами поляризаційні дослідження електродів із вихідного та витриманого на повітрі протягом 7 діб свіжовиплавленого сплаву свідчать, що для них спостерігається різке збільшення струму в анодній області потенціалів $E = -0,72$ В до $I_a = 0,66$ мА (рис. 6.6). Після витримки сплаву на повітрі протягом 5–6 місяців у зливку, результати поляризаційних досліджень якого представлені на рис. 6.33 (а, б) а циклічної стійкості – на рис. 6.30, відбувається стабілізація електрохімічних процесів, у результаті якої електрод № 1 показує невелике збільшення струму в цій області потенціалів до $I_a = 0,22$ мА (рис. 6.33, а, крива 2), а в електрода № 2 це збільшення відсутнє (рис. 6.33, б, крива 2). При цьому катодні криві прямого та зворотного ходу циклування електрода № 2 практично повністю збігаються, що свідчить про його максимальну стабільність.

Аналіз рис. 6.5.30–33 і дослідження електрохімічних властивостей свіжовиплавленого сплаву (рис. 6.6) показує однакову поведінку сплаву та марганцю, а саме наявність піків на анодних кривих в області потенціалів $E = -0,72$ В у вихідного сплаву і марганцю, а також відсутність піків після їх витримки на повітрі протягом 5–6 місяців. У нікелю ж після тривалого зберігання на повітрі пік у зазначеній області потенціалів присутній.

Таким чином, у результаті попередньої довготривалої витримки на повітрі протягом 5–6 місяців сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ покращується циклічна стійкість електродів із нього, чому значною мірою сприяє марганець, стабільно пасивний в окисненому стані. Тому логічним постає питання про позитивний вплив на циклічну стійкість сполук типу AB_2 присутності в них марганцю в якості легуючого елемента (якщо «так», то в якій кількості), який при гідруванні-дегідруванні втрачає свою активність, що, в свою чергу, супроводжується електрохімічними перетвореннями, фазовими напруженнями і, як наслідок, значно сприяє механічному руйнуванню електродів.



а



б

Рисунок 6.33 – Катодні і анодні поляризаційні криві електродів, спресованих з попередньо витриманого на повітрі сплаву $\text{ZrNi}_{1,2}\text{Mn}_{0,5}\text{Cr}_{0,2}\text{V}_{0,1}$ у зливку протягом 5–6 місяців із подальшим його подрібненням (а) і витримкою у вигляді порошку протягом 7 діб (б); 1 – прямий хід, 2 – зворотний хід

Також була досліджена здатність компонентів сплаву перебувати в рівновазі з власними іонами в електроліті, при досягненні якої подальшого розчинення (корозії) елементів не відбувається, що впливає на властивості сплаву в цілому. Для цього в двох 30% розчинах КОН об'ємом 5 і 20 мл витримували 45 діб по 0,3 г експонованого на повітрі протягом місяця порошку сплаву з розміром частинок до 100 мкм .

Калібрування спектрофотометра, а також вимірювання концентрацій компонентів, проводили за методикою, описаною у розділі 2.6. Результати досліджень наведені в табл. 6.13. Згідно з даними таблиці, кількість іонів нікелю, що перейшли у розчин об'ємом 5 мл і 20 мл (співвідношення 1: 4) однакове та становить $3,5 \cdot 10^{-5}$ г, що відповідає 7,8 і 1,9 мкг/мл (співвідношення 4 : 1). З цього випливає, що розчинення нікелю не залежить від об'єму електроліту, а є функцією часу. У 5 мл електроліту хрому не виявлено, а в 20 мл його концентрація більша ніж нікелю, та становить $5,7 \cdot 10^{-5}$ г, що, швидше за все, пов'язано з тим, що прокородований нікель знаходиться, переважно, на поверхні сплаву у вигляді NiO та Ni(OH)₂. Відсутність хрому в 5 мл електроліту свідчить про його дуже малі концентрації, які не піддаються визначенню, і що він здатний (на противагу нікелю) розчинятися до встановлення рівноваги з власними іонами у розчині, після чого втрати маси сплаву внаслідок розчинення (корозії) хрому не відбувається. Прокородованого марганцю в досліджених розчинах не виявлено*, значить, він знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи неелектропровідні оксидні шари.

Таблиця 6.13 – Концентрація нікелю та хрому в розчині електроліту

№	Ni		Cr	
	C, мкг/мл	m, г.	C, мкг/мл	m, г
1	7,8	$3,5 \cdot 10^{-5}$	—	—
2	1,9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	3,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$

* Мінімальна концентрація хрому, яку може визначити прилад, становить 2мкг/мл, марганцю – 3,3 мкг/мл

Проведені дослідження впливу марганцю на циклічну стійкість сплаву і результати атомно-абсорбційної спектроскопії добре узгоджуються з даними літератури. Так, у роботах [98, 58] досліджено сплав системи Ti–Zr–V–Mn–Ni, поступово заміщуючи марганець залізом, алюмінієм, кобальтом і хромом [98], а у роботі [58] – лише хромом. Згідно досліджень, циклічна стійкість сплаву збільшується виключно в разі заміни марганцю на хром.

6.6 Висновки до розділу

1. Встановлено кореляцію між циклічною стійкістю електродів із досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ та $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ та їхньою електрохімічною стабільністю при потенціодинамічному циклуванні в катодній області, яка полягає в тім, що чим менша різниця катодних струмів прямого та зворотного ходу і їх зміна від циклу до циклу протягом перших десяти циклів, тим вища циклічна стійкість електрода. Електрод, виготовлений із витриманого на повітрі порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, демонструє найбільшу стабільність при потенціодинамічному циклуванні і, водночас, найкращу циклічну стійкість (за 500 циклів заряду-розряду втрата розрядної ємності електродом складає лише 25 %). Це пояснюється тим, що деякі компоненти сплавів, наприклад, марганець, хром і нікель, при витримці сплавів на повітрі утворюють пасивні оксидні плівки, котрі сприяють підвищенню корозійної стійкості матеріалу в електроліті.

2. Максимальну циклічну стійкість мають електроди, спресовані з витриманого на повітрі протягом 15 і 3–15 діб порошоків свіжовиплавлених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, відповідно. При збільшенні витримки порошоків сплавів на повітрі до 30 діб циклічна стійкість електродів знижується. Причиною є значне збільшення вмісту нікелю (у 30 разів у порівнянні з вихідною поверхнею), що сприяє підвищенню кінетики гідрування, швидкості диспергування, окиснення та більш швидкого руйнування електродів.

3. Завдяки проведеному тривалому потенціодинамічному циклуванню протягом 10 циклів встановлена причина невідповідності максимальної активності свіжоприготовленого електрода зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ в першому циклі та його найменшої максимально досягнутої розрядної ємності як наслідок втрати активності електродом при циклуванні. Чим більшу втрату активності зазнає електрод, тим менша його циклостійкість.

4. Встановлено, що при розряді електродів, виготовлених із порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$, до різниці потенціалів $E = -1,0$ В у порівнянні із розрядом до $E = -0,8$ В спостерігається підвищення циклічної стійкості. Це свідчить про існування окиснювальних процесів, які відбуваються в області потенціалів від $E = -1,0$ В до $E = -0,8$ В та їхній вплив на циклічну стійкість.

5. Встановлено, що електрод, виготовлений із поетапно витриманого на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ у вигляді порошку або зливку (наприклад, витриманий на повітрі з розміром частинок 600–100 мкм з подальшим подрібненням і витримкою з розміром частинок до 100 мкм), має підвищену циклічну стійкість у порівнянні з електродом при одноетапній витримці порошку (наприклад, тільки з розміром частинок до 100 мкм) за рахунок концентраційної неоднорідності поверхні з різним ступенем окиснення елементів. Окиснення такої поверхні в розчині електроліту відбувається з різною інтенсивністю, що зменшує міжфазні напруги та збільшує циклічну стійкість.

6. Встановлено, що при зменшенні поруватості електродів зі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ внаслідок добавок порошку нікелю з розміром частинок значно меншим, ніж частинки сплаву, або внаслідок збільшення вмісту політетрафторетилену як зв'язуючого з 5 до 10 %, відбувається їх швидке руйнування через створення більш щільної упаковки. Зменшення добавок зв'язуючого з 5 до 3 % покращує циклічну стійкість і збільшує максимально досягнуту ємність електродів.

7. Встановлено, що вплив розміру частинок порошку сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ на циклічну стійкість електродів із нього проявляється

тільки для спресованих з витриманих на повітрі порошків; для електродів з порошків сплаву без витримки – він нівелюється. Максимальну циклічну стійкість показує електрод з найменшим розміром частинок.

8. Встановлено граничний час витримки сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ на повітрі (у вигляді зливка і/або порошку), після якого циклічна стійкість погіршується. У разі попередньої витримки сплаву на повітрі у зливку досягнення кращої циклічної стійкості відбувається за менш тривалий час.

9. Встановлено, що компоненти сплаву типу AB_2 (марганець і нікель) демонструють різну електрохімічну поведінку: неокиснений марганець при гідруванні-дегідруванні швидко втрачає активність, а після витримки на повітрі 5–6 місяців стає повністю пасивним. Нікель, що зберігався в лабораторних умовах (протягом 7–8 років), має здатність при гідруванні-дегідруванні і окиснюватися, і відновлюватися.

10. На підставі поляризаційних кривих сплаву $ZrMn_{0,5}Ni_{1,2}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і його складової – марганцю, які показують однакову електрохімічну поведінку як в неокисненому, так і окисненому станах, зроблено висновок, що підвищена стабільність і, як наслідок, циклічна стійкість експонованого на повітрі сплаву багато в чому досягається завдяки марганцю, стабільно пасивному в окисненому стані.

11. Встановлено, що розчинення в КОН компонента сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ нікелю не залежить від об'єму електроліту та є функцією часу; хром розчиняється до досягнення рівноваги з власними іонами в електроліті; марганець практично не розчиняється в КОН, а знаходиться, переважно, на поверхні частинок сплаву, утворюючи неелектропровідні оксидні шари.

Основні результати цього розділу опубліковано в [106, 107, 113–115]

РОЗДІЛ 7

КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ

Для визначення механізму корозії сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ у розчині КОН використовували скануючу електронну мікроскопію, метод поляризаційних кривих та атомно-абсорбційну спектроскопію.

7. 1 Корозійно-електрохімічні властивості сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

7.1.1 Скануюча електронна мікроскопія

Результати дослідження поверхні шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ після його витримки в 30% розчині КОН протягом 7 діб представлені на рис. 7.1. Аналіз взаємодії поверхні шліфа з розчином показує, що на ній спостерігаються окремі осередки розчинення (рис. 7.1, а).

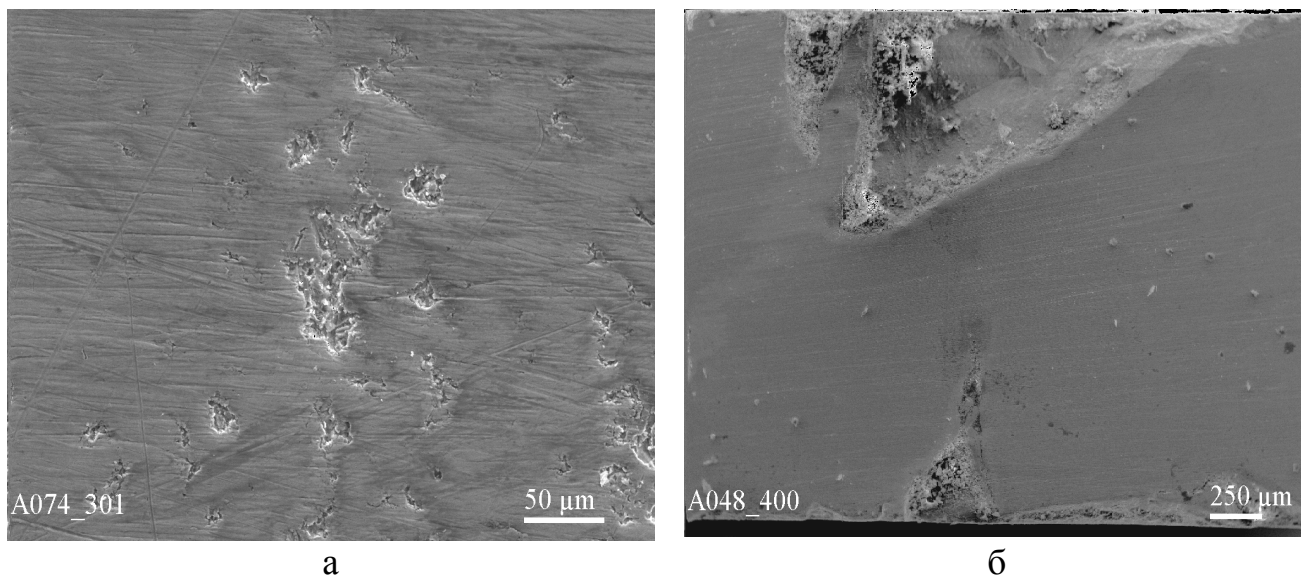
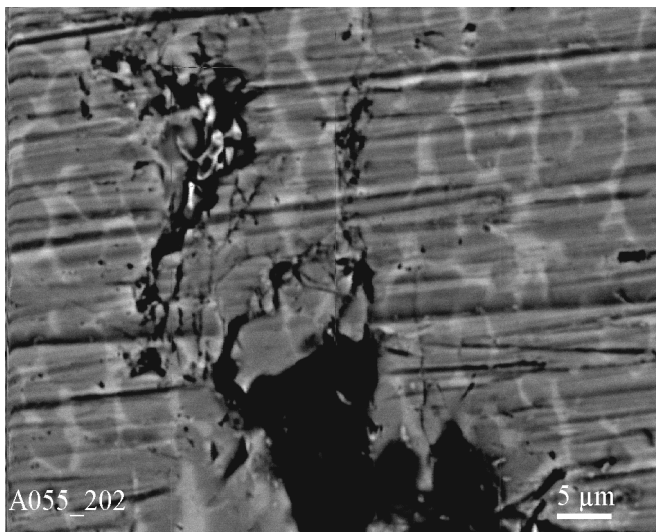


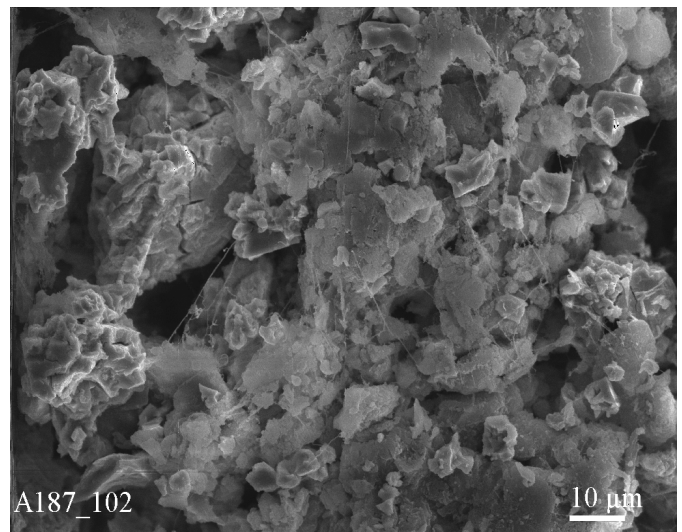
Рисунок 7.1 – Поверхня шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ (а) і його бокова поверхня (б) після витримки в 30 % розчині КОН протягом 7 діб, SEI

На боковій поверхні шліфа (рис. 7.1, б) видно, що розчинення поширюється на велику глибину та має локальний характер.

Проведена зйомка бокової поверхні шліфа у відбитих електронах поблизу ділянки локальної корозії дозволяє виявити структуру матеріалу та за встановленою структурою визначити механізм зародження та розповсюдження корозії. Отримані дані свідчать, що корозія матеріалу виникає на міжфазній границі та поширюється вздовж неї. Потім починається розчинення фаз Лавеса C15 і C14 (рис. 7.2, а). Наявність гострих світлих виступів на прокородованих ділянках сплаву свідчить, що швидкість розчинення фаз Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} менша, ніж фаз Лавеса. При тривалому гідруванні-дегідруванні сплаву корозія, яка виникає та поширюється на міжфазній поверхні з наступним переважним розчиненням фаз Лавеса, в результаті сприяє руйнуванню матеріалу (рис. 7.2 б).



а



б

Рисунок 7.2 – 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)

У разі попередньої експозиції на повітрі шліфа сплаву протягом 7 і 15 діб з наступною витримкою в 30 % розчині КОН механізм зародження та поширення корозії залишається таким саме (рис. 7.3), хоча й має деякі особливості (рис. 7.4 і 7.5).

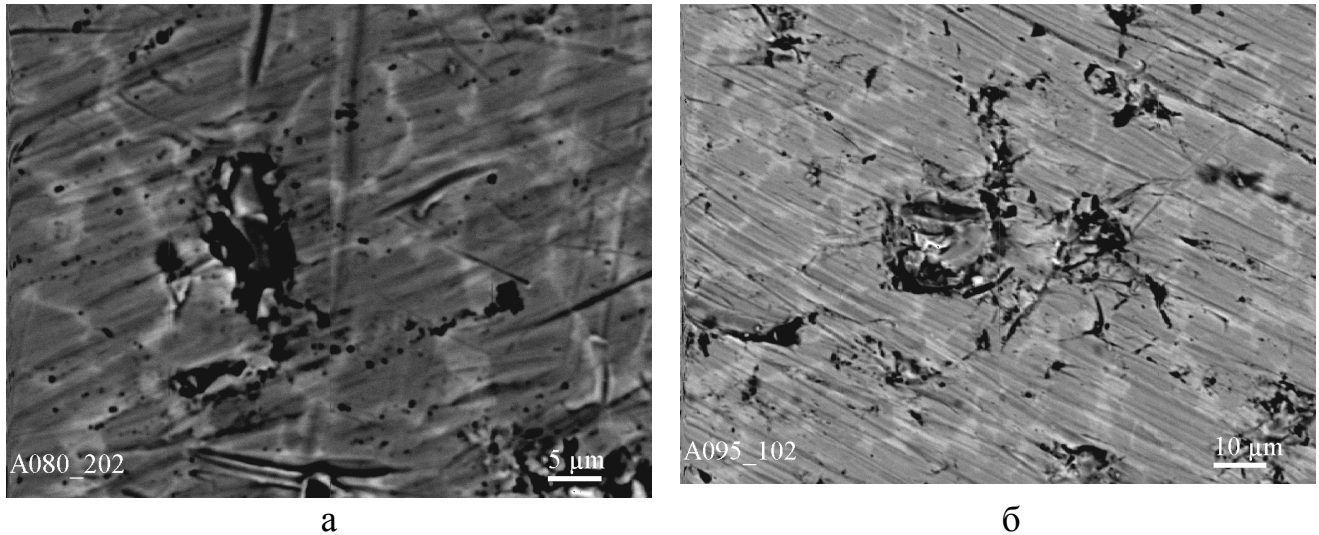


Рисунок 7.3 – Поширення корозії по поверхні шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без витримки (а) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (б) з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб, ВЕІ

Так, зразок, витриманий на повітрі протягом 15 діб з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб, має більшу кількість пітінгів, але всі вони мають менший розмір, як за площею, так і по глибині, що робить процес корозії матеріалу більш рівномірним (рис. 7.4, г). При гідруванні-дегідруванні такого зразка пітінги також мають менший розмір за площею і по глибині (рис. 7.5, б). Отже, зберігається більша рівномірність процесу корозії витриманого на повітрі сплаву у порівнянні із сплавом без витримки.

Окиснення компонентів сплаву відбувається згідно до рівнянь 6.1–6.6.

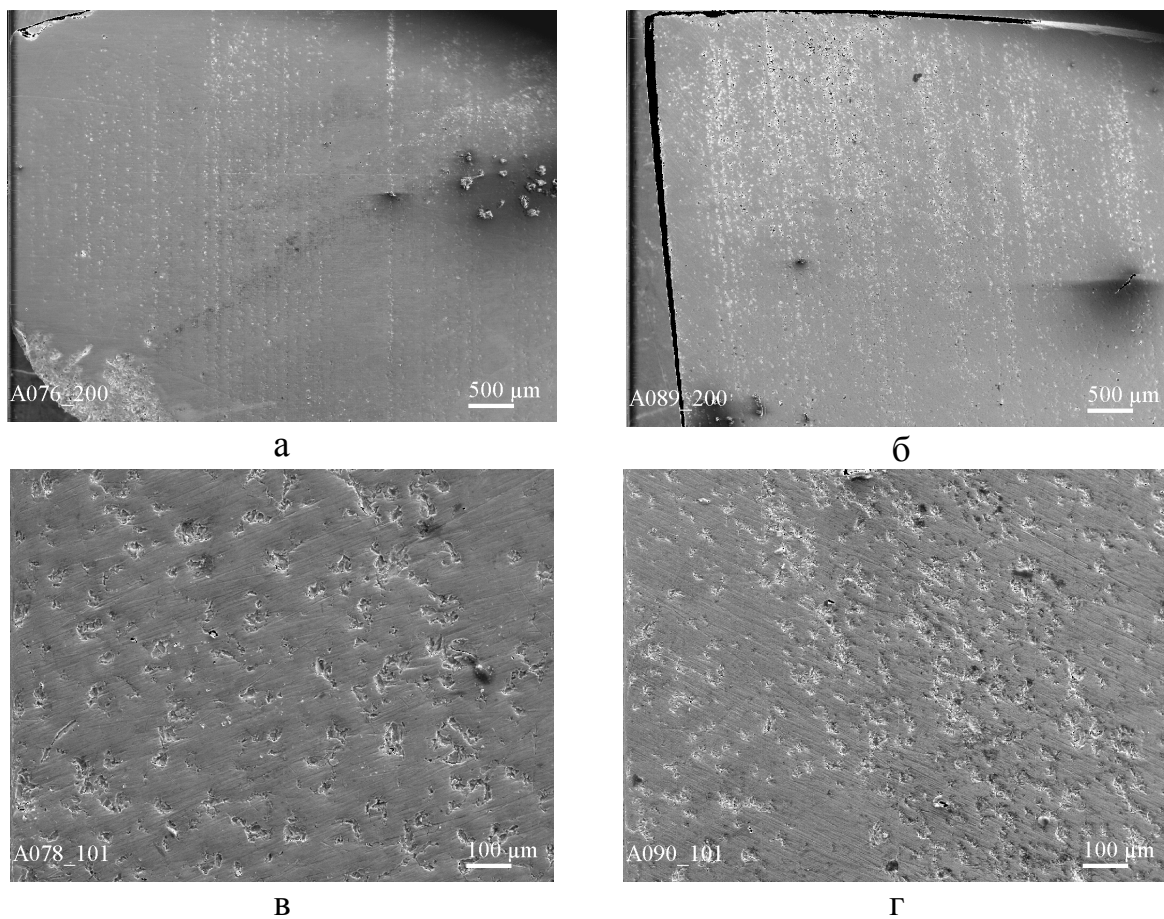


Рисунок 7.4 – Поверхня шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ без витримки (а) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (б) з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб, SEI

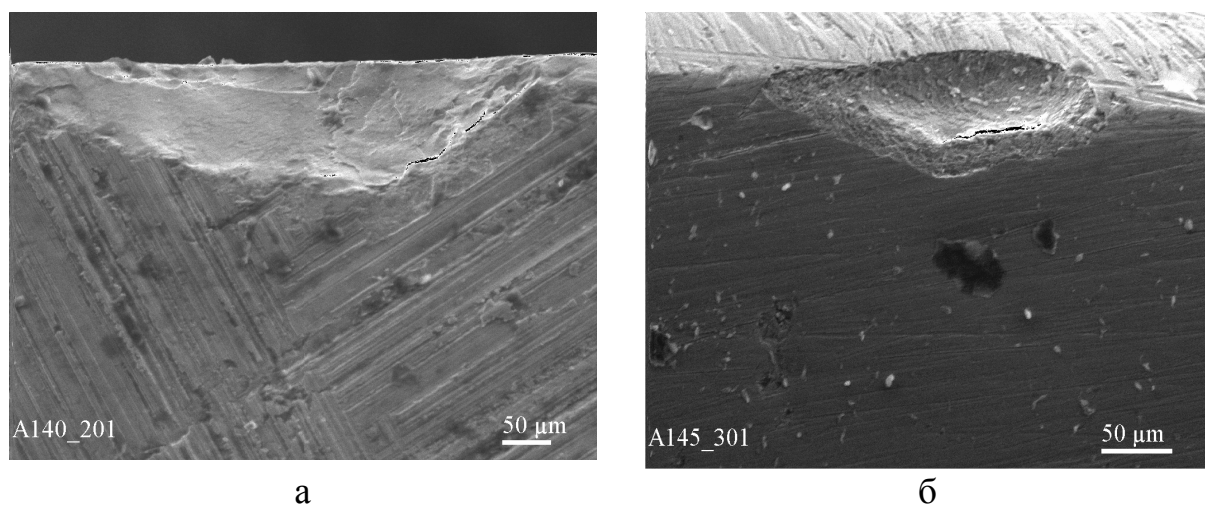


Рисунок 7.5 – Вигляд корозійних пошкоджень на боковій поверхні шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ після гідрування-дегідрування без витримки (а) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб (б), SEI

7.1.2 Метод поляризаційних кривих

Корозійну стійкість сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ в 30 % розчині КОН визначали за допомогою потенціодинамічних досліджень в анодній області потенціалів до $E = +1,0$ В. Отримані результати поверхні шліфа сплаву без витримки (вихідного) і з витримкою на повітрі протягом 15 діб представлені на рис. 7.6 у вигляді анодних поляризаційних кривих (криві 1 і 2, відповідно).

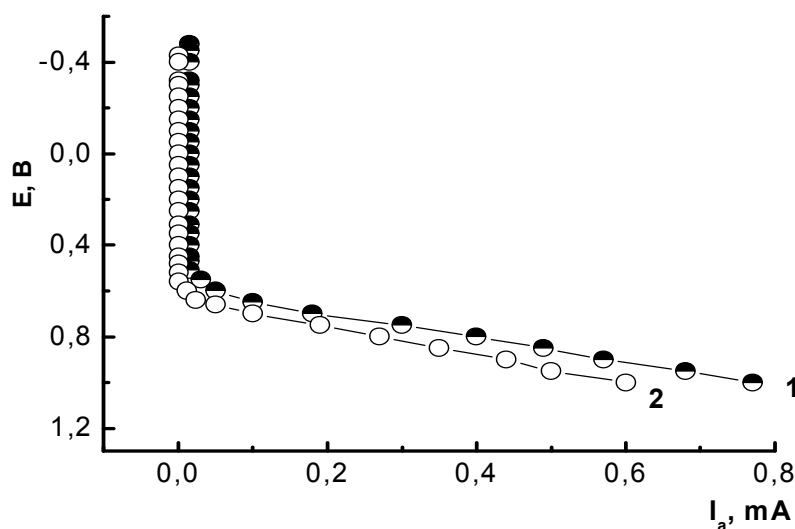


Рисунок 7.6 – Анодні поляризаційні криві сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ із свіжошліфованою поверхнею (1) та після витримки на повітрі протягом 15 діб (2) в 30 % розчині КОН

Згідно з отриманими даними, для обох зразків властива область пасивності в широкому діапазоні потенціалів, починаючи від стаціонарного до $E = 0,5-0,55$ В, що пов'язано з утворенням, переважно, пасивуючих оксиду і гідроксиду нікелю, і, можливо, оксиду марганцю. Після руйнування пасивуючої плівки починається окиснення зразків. Нахил кривих свідчить про подібний механізм анодного окиснення, пов'язаний з утворенням $NiOOH$. Однак зразок, витриманий на повітрі протягом 15 діб, окиснюється з меншою швидкістю. Так, при $E = 1,0$ В анодний струм витриманого на повітрі зразка становить 0,60 мА, а вихідного – 0,77 мА.

7.1.3 Склад електроліту після корозії в ньому сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$

Для оцінки корозійної стійкості сплаву методом атомно-абсорбційної спектроскопії були досліджені 30 % розчини КОН об'ємом 20 мл, в яких витримували 45 діб по 0,3 г порошку сплаву без експозиції (вихідного) та з експозицією на повітрі протягом місяця з розміром частинок до 100 мкм (№ 1 і 2, відповідно).

Калібрування спектрофотометра, а також вимірювання концентрацій компонентів, проводили за методикою, описаною в підрозділі 2.7. Результати досліджень наведені в **табл. 7.1**. Згідно з цими даними кількість іонів як нікелю, так і хрому, що перейшли в розчин, у разі вихідного порошку сплаву (№ 1) більша у порівнянні із витриманим на повітрі порошком (№ 2). Для нікелю ця кількість становить 2,5 мкг/мл і 1,9 мкг/мл (що на 25 % менше для порошку сплаву № 2), а для хрому – 4,6 мкг/мл і 3,1 мкг/мл (що на 33 % менше для порошку сплаву № 2), відповідно.

Незважаючи на те, що вміст хрому в сплаві значно менший, ніж нікелю (5,08 і 34,43 %, відповідно), кількість його іонів в розчині у разі вихідного та витриманого на повітрі порошку більша відповідної кількості іонів нікелю. Це свідчить, що прокородований нікель знаходиться на поверхні сплаву, переважно, у вигляді NiO і $Ni(OH)_2$ з низькою електропровідністю. Прокородованого марганцю в досліджених розчинах в обох випадках не виявлено, це означає, що він знаходиться на поверхні сплаву, утворюючи неелектропровідні оксидні шари.

Таблиця 7.1 – Концентрації нікелю та хрому в розчині електроліту

№	Ni		Cr	
	С, мкг/мл	m, г	С, мкг/мл	m, г
1	2,5	$4,6 \cdot 10^{-5}$	4,6	$8,6 \cdot 10^{-5}$
2	1,9	$3,5 \cdot 10^{-5}$	3,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$

7.2 Корозійно-електрохімічні властивості сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$

7.2.1 Скануюча електронна мікроскопія

На рис. 7.7 представлені результати дослідження поверхні витриманого в 30 % розчині КОН протягом 7 днів шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$. Аналіз поверхні шліфа після взаємодії з розчином свідчить, що на ній спостерігаються окремі осередки розчинення, що вказує на локальний характер корозії сплаву.

Зйомка ділянки корозійних пошкоджень на поверхні шліфа у відбитих електронах свідчить про те, що корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні і починає поширюватися уздовж неї. Окиснення компонентів сплаву відбувається згідно до рівнянь 6.1–6.6 та 7.1 (рис. 7.8, а).

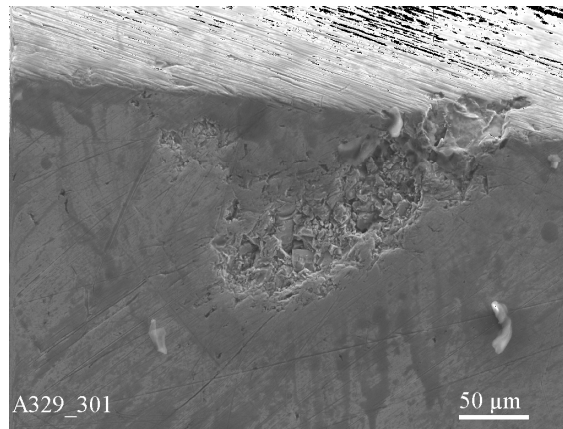


Рисунок 7.7 – Поверхня шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ після його витримки в 30% розчині КОН протягом 7 діб, SEI

У разі попередньої експозиції на повітрі шліфа сплаву протягом 7 і 15 діб з наступною витримкою в 30% розчині КОН механізм зародження та поширення корозії залишається таким саме (рис. 7.8, б).

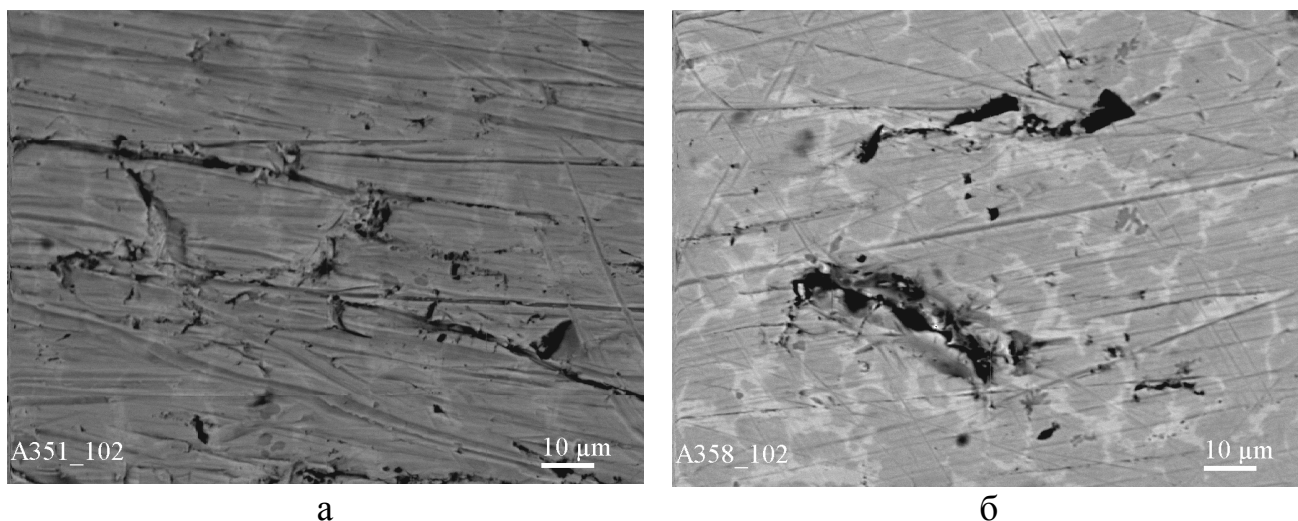


Рисунок 7.8 – Поширення корозії на поверхні шліфа сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ без витримки (а) і з витримкою на повітрі протягом 7 діб (б) з наступною витримкою в розчині КОН протягом 7 діб, BEI

Як і у разі ванадійвмісного сплаву, швидкість розчинення фаз Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} алюмініївмісного сплаву менша, ніж фаз Лавеса С15 і С14, в результаті чого на боковій поверхні пітинга спостерігаються виступи нерозчинених фаз Zr_7Ni_{10} і Zr_9Ni_{11} (рис. 7.9, а). А поверхня самого пітинга має вигляд лусок, які оточені фазами Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} (рис. 7.9, б).

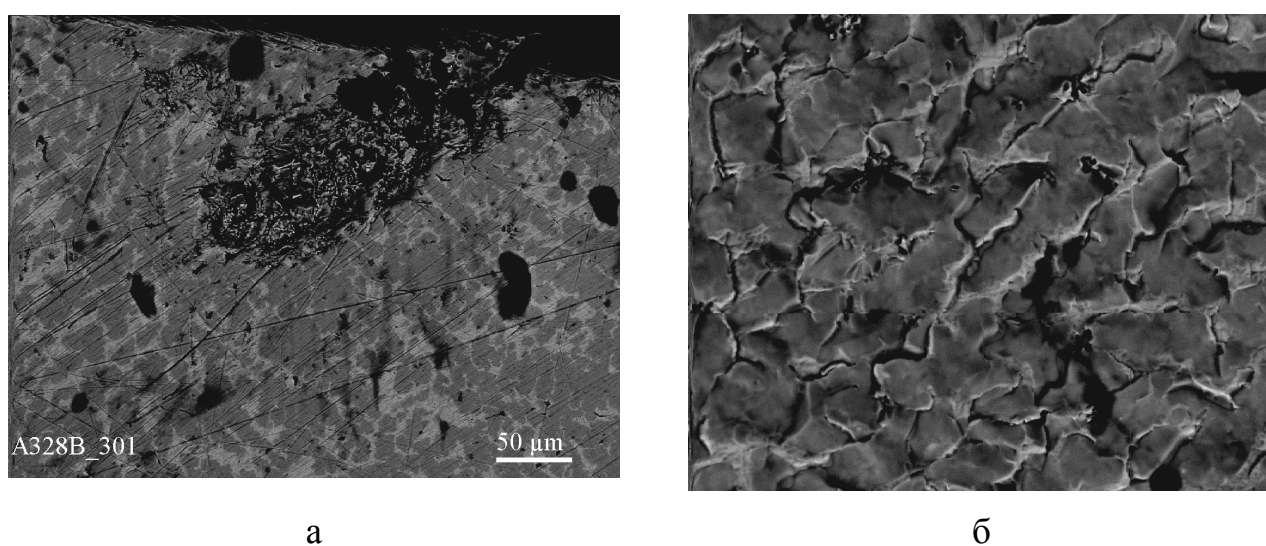


Рисунок 7.9 – Вигляд бокової поверхні (а) та поверхні пітинга (б) сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$, BEI

7.2.2 Метод поляризаційних кривих

Досліджено корозійну стійкість шліфів сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ без витримки та з попередньою витримкою на повітрі протягом 15 і 30 діб. Дослідження шліфів проводили в 30 % розчині КОН за допомогою потенціодинамічних поляризаційних кривих в анодній області від стаціонарного потенціалу до $E = +1,5$ В. Крім того, цікаво було дослідити корозійну стійкість сплаву безпосередньо після гідрування-дегідрування. З цією метою знято його поляризаційні криві від стаціонарного потенціалу до $E = -1,6$ В (прямий хід, катодна область), і від $E = -1,6$ В до $E = +1,5$ В (зворотний хід, катодна та анодна області). Результати корозійно-електрохімічних досліджень свіжошліфованої поверхні сплаву та після витримки на повітрі протягом 15 і 30 діб представлені на рис. 7.10 у вигляді катодних кривих прямого ходу (1, 4 і 7), катодних і анодних кривих зворотного ходу (2, 5 і 8) та анодних (криві 3, 6 і 9) поляризаційних кривих.

Представлені дані свідчать, що значення стаціонарного потенціалу дослідженого сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ в 30 % розчині КОН становлять $-0,77$ В для свіжошліфованих зразків і $-0,41$ В і $-0,40$ В для зразків, витриманих на повітрі протягом 15 і 30 діб, відповідно. В області стаціонарних потенціалів на поверхні сплаву при взаємодії з розчином 30 % КОН утворюються пасивуючі оксидні плівки. Найбільш тривала область пасивності належить зразкам, витриманим на повітрі протягом 30 діб. Це пов'язано з утворенням, переважно, пасивуючих плівок оксиду та гідроксиду нікелю і, можливо, незначної кількості оксиду марганцю [116]. У порівнянні з зазначеним випадком зразки зі свіжошліфованою поверхнею (0 діб) і експозицією на повітрі протягом 15 діб в анодній області утворюють ділянки пасивності на 156 і 62 мВ, відповідно, менші. Після руйнування пасивуючої плівки анодні криві сплаву, незалежно від часу витримки на повітрі, мають однаковий нахил і практично збігаються, що свідчить про подібний механізм анодного окиснення, пов'язаний із утворенням $NiOOH$.

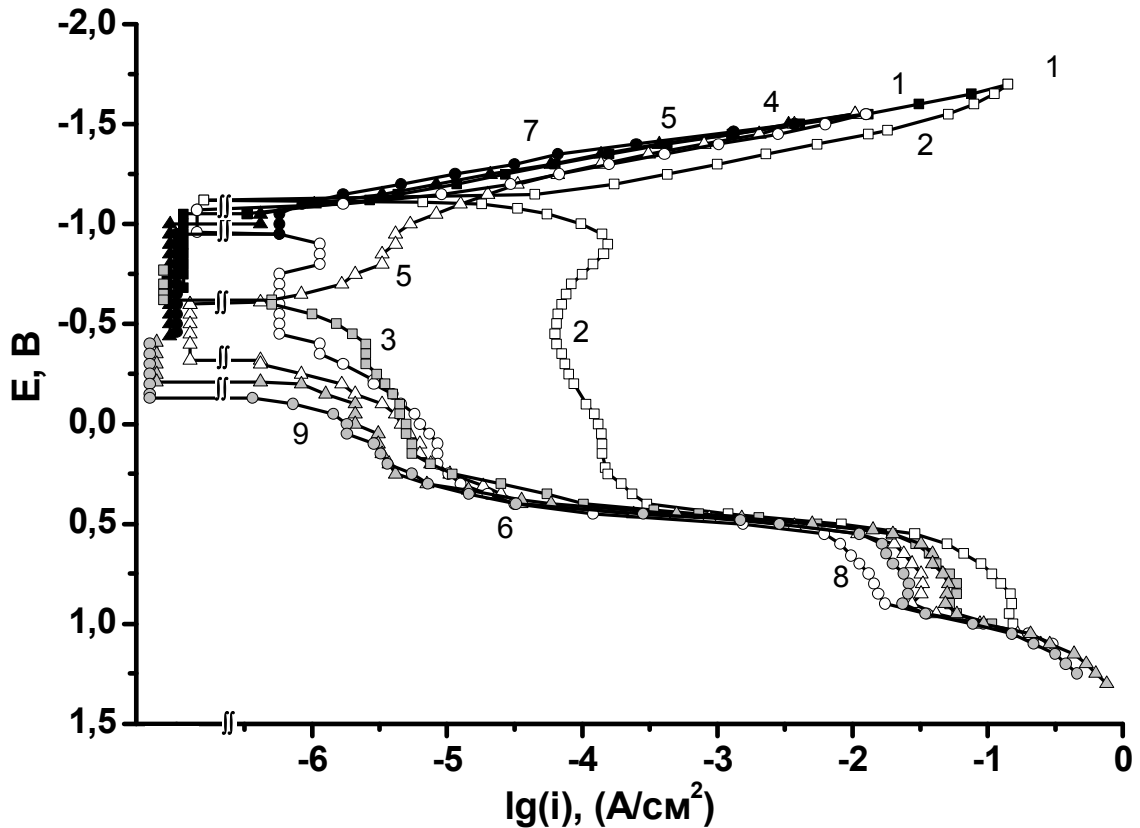


Рисунок 7.10 – Катодні криві прямого ходу (1, 4 і 7), катодні і анодні криві зворотного ходу (2, 5, 8), і анодні (3, 6 і 9) поляризаційні криві сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ зі свіжошліфованою поверхнею (1–3), та після витримки на повітрі протягом 15 (4–6) і 30 діб (7–9) в 30 % розчині КОН

7.3. Висновки до розділу

1. Механізм зародження та поширення корозії досліджених сплавів $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ і $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}Al_{0,1}$ без витримки та витриманих на повітрі протягом 7 і 15 діб із наступною експозицією в 30 % розчині КОН, досліджений методом скануючої електронної мікроскопії, однаковий. Згідно отриманих результатів, корозія матеріалу зароджується на міжфазній поверхні та поширюється вздовж неї, що свідчить про її пітинговий характер. Швидкість розчинення світлих фаз Zr_7Ni_{10} , Zr_9Ni_{11} менша ніж темних (фази

C15 і C14), у результаті чого на межі перетину пітинга спостерігаються виступи нерозчинених світлих фаз.

2. Встановлено, що в разі попередньої експозиції на повітрі сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ протягом 7 і 15 діб спостерігається більша кількість пітингів, але всі вони мають менші розміри, як за площею, так і по глибині, що робить процес корозії більш рівномірним. При гідруванні-дегідруванні такого сплаву зберігається рівномірніший розподіл менших за розміром корозійних ділянок.

3. Оцінка корозійної стійкості сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ в розчині КОН, проведена методом ААС, свідчить, що кількість іонів нікелю, що перейшли в розчин на 25 % і хрому на 33 % більша у разі порошку сплаву без попередньої експозиції на повітрі у порівнянні з попередньо витриманим порошком. Це є свідченням високої корозійної стійкості експонованого на повітрі порошку сплаву.

4. В результаті проведених корозійних досліджень в анодній області методом поляризаційних кривих встановлено, що швидкість корозії сплаву без попередньої експозиції та з попередньою експозицією на повітрі контролюється швидкістю утворення пасивуючих плівок. Найбільш тривалою областю пасивації володіє сплав, попередньо експонований на повітрі. Дані сплави є достатньо корозійностійкими в 30 % розчині КОН.

Основні результати цього розділу опубліковано в [107, 114].

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 порошків сплаву $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ 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

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 електроліту.

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 літературними даними 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.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Солонин Ю. М. Сплавы-сорбенты для Ni-MH источников тока / Солонин Ю. М., Коломиец Л. Л., Скороход В. В. К.: Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича АН Украины, – 1993. – 63 с. (Препринт / АН Украины. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича; 93).
2. Б.Е.Патон. ICHMS-2001 // Труды 7-ой Международной конференции по гидридам. Алушта – 2001. – С. 11.
3. Солонин Ю.М. Разработка порошковых гидрирующихся сплавов для электродов щелочных аккумуляторов. 1. Принципы легирования сплавов, обратимо сорбирующих водород / Солонин Ю.М., Коломиец Л.Л., Солонин С.М., Скороход В.В. // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7–8. – С. 53-59.
4. Р.В.Денис. Фазово-структурні та електрохімічні властивості сплавів La_2MgNi_9 / Р.В.Денис, В.В.Штендер, І.Ю.Завалій // Порошкова металлургия. – 2015.– № 3-4. – С. 117-125.
5. Lynk F.E. Metal hydride practical applications // J. Less-Common Met. – 1991. – 172-174, N 1-2. – P. 943-958.
6. Jain I.P. Hydrogen the fuel for 21st century energy // J. Hydrogen Energy. – 2009. – V. 34. – P.7368-7377.
7. Sakai T. Metal hydride anodes for nikel-hidrogen secenderi batteri / T.Sakai, H.Miyamura et all. // J. Electrochem. Soc. – 1990. – 137, № 3. – P. 795-799.
8. Willems J.J. From permanent magnets to rechargeable hydride electrodes / J.J Willems., H.J.Buschow // J. Less-Common Met. – 1987. – 129, № 1. – P. 13-30.
9. Kleperis J. Electrochemical behavior of metal hydrides / J. Kleperis, G. Wojcik, A.Czerwinski et al. // J. Solid State Electrochem. – 2001. – № 5. – P. 229-249.

10. Петрий О. А. Электрохимия гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов / Петрий О.А., Васина С.Я., Коробов И. И. // Успехи химии. – 1996. – 65. № 3. – С. 195-210.
11. Завалій І.Ю. Дослідження водень-сорбційних сплавів Ti(Zr)-Ni як електродних матеріалів для нікель-металогідридних акумуляторів / І.Ю.Завалій, І.В.Салдін // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2002. – Т. 4 – С. 53-60.
12. Feng F. Electrochemical behaviour of intermetallic-based metal hydrides used in Ni/metal hydride (MH) batteries: a review / F.Feng, M. Geng, D.O. Northwood. // J. Hydrogen Energy. –2001. – 26. – P. 725-734.
13. Bitter M.F. Elektrochemical utilization of metal hydrides / Bitter M.F., Badcock C.C. // J. Electrochem. Soc. – 1983. – 130, N 5. – P. 193-198.
14. Wakao S. Effects of partial substitution and anodic oxidation treatment of Zr–V–Ni alloys on electrochemical properties / Wakao S., Sawa H. and Furukawa J. // J. Less-Common Met. –1991. – 172–174. – P. 1219-1226.
15. Buchner H. Energiespeicherung in Metallhydriden. Stuttgart: Innovative Energietechnik – 1982. – P. 279.
16. Song X.-Y. Effect of microstructure on the properties of Zr–Mn–V–Ni AB₂ type hydride electrode alloys / X.Y. Song, X.B. Zhang, Y.Q. Lei, Z. Zhang, Q.D.Wang // J. Hydrogen Energy. – 1999. – 24. – P. 455-459.
17. Douglas G.I. Storing hydrogen in AB₂ Laves type compounds / Douglas G.I., Northwood D.O. // J. Z. Phys. Chem. – 1986. – 147, N 1-2 – P. 829-847.
18. Kwon IkHyun. Electrochemical properties of ZrMnNi_{1+x} hydrogen-storage alloys / IkHyun Kwon, HyeRyoung Park, MyoungYoup Song // J. Hydrogen Energy. – 2002. – 27. – P. 171-176.
19. Развитие технологии производства сплавов, поглощающих водород. Material mater. Jap. –1999. – 38, № Б. – С. 423-496.
20. Guo R. The effect of Ni content on the phase structures and electrochemical properties of V_{2.1}TiNi_x (x=0.1,0.9) hydrogen storage alloys / Guo R, Chen L.X,

- Lei Y.Q, Liao B, Ying T, Wang Q.D. // *J. Hydrogen Energy*. –2003.– 28.– P. 803-808.
21. Карпец М.В. Исследование кристаллической структуры гидридообразующих Zr-содержащих интерметаллидов типа AB_2 методом Ритфелда / Карпец М.В., Гнитецкий О.А., Сириченко С.В., Солонин Ю.М. // 6 th International conference "Hydrogenmaterials science and chemistry of metal hydrides". Katsiveli, Yalta, Ukraine, September 2–8. – 1999. – P. 111.
 22. Moriwaki Y. Electrode characteristics of C15-type Laves phase alloys / Moriwaki Y., Gamo T., Seri H., Iwari T. // *J. Less-Common Met.* – 1991. – 172–174. – P. 1211-1219.
 23. Lee Sang-Min. A study on the electrode characteristics of Zr-based alloy by ball-milling process as an anode material for Ni-MH rechargeable batteries / Lee Sang–Min, Kim Seang-Hoe, Lee Jai-Young. International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Fundamentals and Applications (MH 2000), Noosa Heads, 1-6 Oct., 2000 // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 330-332. – P. 796-801.
 24. Zavaliy I.Yu. Oxide-modified Zr-Fe alloys: thermodynamic calculations, x-ray analysis and hydrogen absorption properties / Zavaliy I.Yu., Lototsky M.V., Riabov A.B., Yartis V.A. // *J. Alloys Compd.* – 1995. – 219. – P. 38-40.
 25. Карпец М.В. Фазовый состав и электрохимические свойства гидридообразующего сплава на основе циркония / Карпец М.В., Гнитецкий О.А., Сириченко С.В., Солонин Ю.М. ICHMS-2001 // Труды 7-ой Международной конференции по гидридам, Алушта. – 2001. – С. 108.
 26. Yan D.-Y. Effects of La addition on the electrochemical behavior and F-treatment of Zr-Ti-V-Ni alloys // D.-Y. Yan, S. Suda // *J. Alloys Compd.* – 1995. – 231. – P. 565-572.
 27. Dobrovolsky V.D. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys / Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Khyzhun O.Y. // *Int. J. Hydrogen Energy*. –1999. –Vol. 24. – P. 195-201.

28. Sun J. C. Phase composition and electrochemical performances of the
Zr_{1-x}Ti_xCr_{0.4}Mn_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.3} alloys with $0.1 \leq x \leq 0.3$ // J.C. Sun, S. Li, S.J. Ji // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – P. 687-690.
29. Hongge Pan. Effects of Cr on the structural and electrochemical properties of TiV-based two-phase hydrogen storage alloys / Hongge Pan, Rui Li, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang // J. Alloys Compd. – 2005. – 404-406. – P. 669-674.
30. Lei Yongquan. The electrochemical charge-discharge properties of Zr-Cr-Ni hydrogen storage alloys / Lei Yongquan, Yang Xiaoguang, Wu Jing, Wang Qidong // J. Alloys Compd. – 1995. – 231. – P. 573-577.
31. Yadav T.P. Synthesis, characterization and hydrogen storage behaviour of AB₂ (ZrFe₂, Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})₂, Zr(Fe_{0.5}V_{0.5})₂) type materials / Yadav T.P., Shahi R.R., Srivastava O.N. // J. Hydrogen Energy. – 2012. – 37. – P. 3689-3696.
32. M. Backhaus-Ricoult. Microstructural characterisation of surface layers of ZrM₂ powders (Laves phases) obtained by various corrosion treatments / M. Backhaus-Ricoult, J.L. Vignes, G. Lorang, B. Knosp // J. Alloys Compd. – 1997. – 253-254. – P. 492-495.
33. Bambhaniya K.G. Fast hydriding Mg-Zr-Mn-Ni alloy composition for high capacity hydrogen storage application / K.G. Bambhaniya, G.S. Grewal, V. Shrinet, N.L. Sindh, T.P. Govindan // Int. J. Hydrogen Energy. – 2012. – V. 37. – P. 3671-3676.
34. Zuttel A. Surface and bulk properties of the Ti_yZr_{1-y}(V_xNi_{1-x})₂ alloy system as active electrode material in alkaline electrolyte / A. Zuttel, F. Meli, L. Schlapbach. // J. Alloys Compd. – 1995. – 231. – P. 645-649.
35. Kunce I. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) / I. Kunce, M. Polanski, J. Bystrzycki // Int. J. Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 12180-12189.

36. Tsukahara M. Metal hydride electrodes based on sojrid solution type alloy TiV_3Ni_x ($0 \leq x \leq 0.75$) / M.Tsukahara, K.Takahashi, T.Mishima at all. // J. Alloys Compd.– 1995 – 226. – P. 203-207.
37. Xueping Gao. Electrochemical and surface properties of the $Zr(V_{0,2}Mn_{0,2}Ni_{0,6})_{2,4}$ alloy electrode / Gao Xueping, Song Deying, Zhang Yunshi, Zhou Zuoxiang, Zhang Wei, Wang Mei, Shen Panwen // J. Alloys Compd. – 1995. – 229. – P. 268-273.
38. Iba H. The relation between microstructure and hydrogen absorbing property in Laves phase-solid solution multiphase alloys / Iba H, Akiba E. // J. Alloys Compd. – 1995. – 231. – P. 508-512.
39. Tsukahara M. Vanadium-based solid solution alloys with three-dimensional network structure for high capacity metal hydride electrodes / Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Isomura A, Sakai // J. Alloys Compd. – 1997. – 253-254. – P. 583-586.
40. Tsukahara M. V-based solid solution alloys with Laves phase network: hydrogen absorption properties and microstructure / Tsukahara M, Takahashi K, Mishima T, Isomura A, Sakai T. // J. Alloys Compd. – 1996. – 236. – P. 151-155.
41. Iba H. Hydrogen absorption and modulated structure in Ti–V–Mn alloys / Iba H, Akiba E. // J. Alloys Compd. – 1997. – 253-254. – P.21-24.
42. Zhang Y.L. Microstructure and hydrogen storage properties of non-stoichiometric Zr-Ti-V Laves phase alloys / Zhang Y.L., Li J.S, Zhang T.B., Hu R, Xue X.Y. // J. Hydrogen Energy – 2013. – 38. – P. 14675-14684.
43. Yang X.W. Microstructure and hydrogenation thermokinetics of $ZrTi_{0,2}V_{1,8}$ alloy / Yang X.W., Zhang T.B., Hu R, Li J.S., Xue X.Y., Fu H.Z. // J. Hydrogen Energy. – 2010. – 35. – P. 11981-11985.
44. Yang X.W. In situ investigation on transformation of valence on the surface of the $Zr_{0,9}Ti_{0,1}V_2$ alloy during thermal activation / Yang X.W., Li J.S., Zhang

- T.B., Hu R, Xue X.Y., Wang X.F. et al. // *J. Solid State Commun.* – 2011. – 151. – P. 842-845.
45. Zhang T.B. Hydrogen absorption properties of Zr ($V_{1-x}Fe_x$)₂ intermetallic compounds / Zhang T.B., Wang X.F., Hu R, Li J.S., Yang X.W., Xue X.Y. et al // *J. Hydrogen Energy* – 2012.– 37.– P. 2328-2335.
46. Tiandong Wu. Role of Ni addition on hydrogen storage characteristics of ZrV₂ Laves phase compounds / Tiandong Wu, Xiangyi Xue, Tiebang Zhang, Rui Hu, Hongchao Kou, Jinshan Li // *J. Hydrogen Energy.* – 2014. –39. – P. 1-14.
47. Pebler A. Equilibrium studies on the systems ZrCr₂-H₂, ZrV₂-H₂ and ZrMo₂-H₂ bet ween 0°C and 900°C / Pebler A., Gulbransen E A. // *Trans. Metallurgical Soc. AIME.* – 1967. – 239. – P. 593-600.
48. Fujitani S. Relation between equilibrium hydrogen pressure and lattice parameters in pseudobinary Zr-Mn alloy systems / Fujitani S., Yonezu I., Saito T., Furukawa N., Akiba E., Hayakawa H. et al. // *J. Less-Common Met.* – 1991. – 172-174. – P. 220-230.
49. Yu J.Y. The electrochemical properties of hydrogen storage Zr-based Laves phase alloys / J.Y. Yu, Y.Q. Lei, C.P. Chen, J. Wu, Q.D. Wang // *J. Alloys Compd.* –1995. – 231. – P. 578-581.
50. Song X.Y. Microstructure and electrochemical properties of Ti-containing AB₂ type hydrogen storage electrode alloy / X.Y. Song Y. Chen, Z. Zhang, Y.Q. Lei, X.B. Zhang, Q.D. Wang. // *J. Hydrogen Energy.* – 2000. – 25. – P. 649-656.
51. Bobet J.L. Relationship between hydrogen sorption properties and crystallography for TiMn₂ based alloys / Bobet J.L, Darriet B. // *J. Hydrogen Energy.* – 2000. – 25. – P. 767-772.
52. Haizhen Liu. Microstructures and Hydrogen Desorption Properties of the MgH₂-AlH₃ Composite with NbF₅ Addition / Liu Haizhen, Wang Xinhua, Liu Yongan, Dong Zhaohui, Shouquan Li, Ge Hgwei, Mi Yan // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – V.118. – P. 18908-18916.

53. Haizhen Liu. on Improved hydrogen storage properties of MgH_2 by ball milling with AlH_3 preparations, de/rehydriding properties and reaction mechanisms / Liu Haizhen, Xinhua Wang, Liu Yongan, Zhaohui Dong, Guozhou Cao, Shouquan Li, Mi Yan. // J. Materials Chemistry A. – 2013. – V.1. – P. 12527-12535.
54. Santos S.F. $MgH_2 + FeNb$ nanocomposites for hydrogen storage / S.F. Santos, T.T. Ishikawa, W.J. Botta, J. Huot // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V.147. – P. 557-562.
55. Yanhui Xu. The influence of relative content of Ti and Zr on the electrochemical behavior of Laves phase alloy / Yanhui Xu, Changpin Chen, XiaolinWang, Yongquan Lei, XinhuaWang, Lixin Chen, QidongWang // J. Hydrogen Energy. – 2007 – 32. – P. 1716-1720.
56. Zhu Y.F. The effect of Zr substitution for Ti on the microstructures and electrochemical properties of electrode alloys $Ti_{1-x} Zr_x V_{1.6} Mn_{0.32} Cr_{0.48} Ni_{0.6}$ / Y.F. Zhu, H.G. Pan, M.X. Gao, J.X. Ma, S.Q. Li, Q.D. Wang // J. Hydrogen Energy. – 2002. – 27. – P. 287-293.
57. Kim S.-R. Electrode characteristics of C14-type Zr-based Laves phase alloys / S.-R. Kim, J.Y. Lee // J. Alloys Compd. – 1994. – 210. – P. 109-113.
58. Wang G.Y. Effect of substitution of chromium for manganese on structure discharge characteristics of Ti-Zr-V-Mn-Ni-type multi-phase hydrogen storage electrode alloys / G.Y. Wang, Y.H. Xu, H.G. Pan, Q.D. Wang. // J. Hydrogen Energy. – 2003. – 28. – P. 499-508.
59. Ji Sang Yu. The Cycle Life of $Ti_{0.8} Zr_{0.2} V_{0.5} Mn_{0.5-x} Cr_x Ni_{0.8}$ ($x=0-0.5$) alloys for metalhydride electrodes of Ni-Metal hydride rechargeable battery / Ji Sang Yu, Sang Min Li, Kurn Cho, Jai Young Lee // J. Electrochem Soc. – 2000. – 147. – P. 2013-2017.
60. Du Y. Hydrogen storage properties of alloys $Zr_{0.8} Ti_{0.2} (Ni_{0.6} Mn_{0.3-x} V_{0.1+x} Cr_{0.05})_2$ ($x = 0.0, 0.05, 0.15, 0.2$) alloys / Du Y, Yang X, Lei Y. et al. // J. Hydrogen Energy. – 2002. – 27. – P. 695-697.

61. Ping Ma. Hydrogen storage properties and microstructures of $\text{Ti}_{0.7}\text{Zr}_{0.3}(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) alloys / Ping Ma, Erdong Wu, Wuhui Li // *J. Hydrogen Energy*. – 2014. – 39. – P. 13569-13575.
62. Yan-hui Xu. The structure and electrode properties of non-stoichiometric $\text{A}_{1.2}\text{B}_2$ type C14 Laves alloy and the effect of surface modification / Yan-hui Xu, Guoyuan Wang, Chang-pin Chen, Qi-dong Wang, Xiaolin Wang // *J. Hydrogen Energy*. – 2007. – 32. – P. 1050-1058.
63. He Miao. Microstructure and electrochemical properties of Ti–V-based multiphase hydrogen storage electrode alloys $\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{V}_{2.7}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.8-x}\text{Ni}_{1.25}\text{Fe}_x$ ($x = 0.0-0.8$) / He Miao, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Yan Lin, Jianhui Wang, Hongge Pan // *J. Hydrogen Energy*. – 2007. – 32. – P. 3947-3953.
64. Yunfeng Zhu. Electrochemical studies on the Ti–Zr–V–Mn–Cr–Ni hydrogen storage electrode alloys / Yunfeng Zhu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Jianxin Ma, Yongquan Lei, Qidong Wang // *J. Hydrogen Energy*. – 2003. – 28. – P. 311-316.
65. Kandavel M. The effect of non-stoichiometry on the hydrogen storage properties of Ti-substituted AB_2 alloys / Kandavel M, Ramaprabhu S. // *J. Phys Condens Matter*. – 2003. – 15. – P. 7501-7517.
66. Xueping Gao. Characteristics of the superstoichiometric C15-type Laves phase alloys and their hydride electrodes / Xueping Gao, Deying Song, Yunshi Zhang, Zuoxiang Zhou, Huabin Yang, Wei Zhang, Panwen Shen, Mei Wang // *J. Alloys Compd*. – 1995. – 231. – P. 582-586.
67. Du Y. Structural and electrochemical properties of the hydrogen storage alloys $\text{Zr}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Cr}_{0.05})_x$ / Du Y, Chen L, Lei Y. et al. // *Rare Metal Mater. Eng*. – 2003. – 32. – P. 91-94.
68. Rajalakshmia N. Electrochemical investigations of $\text{ZrCr}_m\text{Fe}_n\text{Co}_p\text{V}$ ($m+n+o+p=2$) electrode for Ni–MH battery applications / N. Rajalakshmia, K.S. Dhathathreyan, Sundara Ramaprabhu // *J. Hydrogen Energy*. – 2001. – 26. – P. 1097-1102.

69. Shu-Jun Qiu. Effect of La partial substitution for Zr on the structural and electrochemical properties of $\text{Ti}_{0.17}\text{Zr}_{0.08-x}\text{La}_x\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.1}\text{Ni}_{0.3}$ ($x = 0-0.04$) electrode alloy / Shu-Jun Qiu, Hai-Liang Chu, Jian Zhang, Yao Zhanga, Li-Xian Sun, Fen Xub, Da-Lin Sun, Liu-Zhang Ouyang, Min Zhu, J.-P.E. Grolier, Michael Frenkel // *J. Hydrogen Energy*. – 2009. – 34. – P. 7246-7252.
70. Shu-Min Han. Electrochemical characteristics and microstructure of $\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{V}_{0.3} - \text{LaNi}_5$ composite hydrogen storage alloys / Shu-Min Han, Zhong Zhang, Min-Shou Zhao, Yang-Zeng Zheng // *J. Hydrogen Energy*. – 2006. – 31. – P. 563-569.
71. Yanzhi Wang. Distinct synergistic effect in $\text{Ti}_{0.1}\text{Zr}_{0.15}\text{V}_{0.35}\text{Cr}_{0.10}\text{Mn}_{0.30} + 1.0\text{wt. \% LaNi}_5$ hydrogen storage composite electrode / Yanzhi Wang, Minshou Zhao // *J. Hydrogen Energy*. – 2012. – 37. – P. 3276-3282.
72. Chan-Yeol Seo. Microstructure and electrochemical properties of Zr–Ti–V–Ni–Mn–LM alloys for application in Ni–MH secondary battery // *J. Hydrogen Energy*. – 2004. – 29. – P. 881-888.
73. Kim Soo-Ryoung. Electrode characteristics of C14-type Zr-based Laves phase alloys / Kim Soo-Ryoung and Lee Jai-Young // *J. Alloys Compd.* – 1994. – 210. – P. 109-113.
74. Zuttel A. Effects of preheating on the activation behavior of Zr ($\text{V}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}$)₂ metal hydride electrodes in alkaline solution / Zuttel A., Meli F., and Schlapbach L. // *J. Alloys Compd.* – 1994. – 209. – P. 99-105.
75. J.-H. Jung. 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 Compd.* – 1997. – 253-254. – P. 652-655.
76. Baozhong Liua. Kinetic and electrochemical properties of icosahedral quasicrystalline $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{35}\text{Ni}_{17}\text{Cu}_3$ powder / Baozhong Liua, Yaoming Wu, Limin Wang // *J. Hydrogen Energy*. – 2006. – 31. – P. 1349-1400.
77. Liu B. Crystallographic and electrochemical characteristics of $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{35}\text{Ni}_{17}\text{Cu}_3$ quasicrystalline alloy ball-milled with nickel powder / Liu B, Wang J, Wu Y. et al. // *Electrochim. Acta.* – 2006. – 51 – P. 3586-3591.

78. Soo-Ryoung Kim. Activation behaviour of $ZrCrNiM_{0,05}$ metal hydride electrodes (M=La, Mm (misch metal) Nd) / Kim Soo-Ryoung, Lee Jai-Young // *J. Alloys Compd.* –1992. – 185. – P. L1- L4.
79. Klein B. Improvement of the thermodynamical and electrochemical properties of multicomponent Laves phase hydrides by thermal annealing / Klein B., Simon N., Klyamkine S., Latroche M., Percheron-Guegan A. // *J. Alloys Compd.* –1998. – 280. – P. 284-289.
80. Han S. Microstructure and high-temperature electrochemical characteristics of $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{1.0}Mn_{0.7}V_{0.3}Si_x$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) alloy / Han S, Zhao M, Liu A. *Mater. Chem. Phys.* – 2005. – 89. – P. 221-227.
81. Wang Xianglong. Improved surface properties of Zr-M-Ni hydride electrodes by oxidation treatment / Wang Xianglong, Hashimoto Hiroaki, Takano Kouichi, Suda Seijaran // *Kogakuin daigaku kenkyu hokoku. Res. Repts. Kogokuing. Univ.* – 1992. – № 73. – P. 63-68.
82. Wang Lu-Zhuang. The effects of pretreatments on the catalytic activities of hydrogen storage intermetallics / Wang Lu-Zhuang, lei Yong-Ouan, Wu Ting, Wang Qi-Dong, Ma Feng-Qi, Liu Bing-Ling // *J. Less-Common Met.* – 1991. – 172-174. – P. 1084-1091.
83. Li Z.P. Effects of surface structure of fluorinated AB_2 alloys on their electrodes and battery performances / Li Z.P., Liu B.H., Hitaka K., Suda S. // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 330–332. – P. 776-781.
84. Willey D.B. Low temperature hydrogenation properties of platinum group metal treated nickelmetalhydride electrode alloy / Willey D.B, Pederzolli D, Pratt A.S, Swift J, Walton A, Harris I.R. // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 330-332. – P. 806-809
85. Wand D. Enhanced rates of hydrogen absorption resulting from oxidation of Pd or internal oxidation of Pd–Al alloys / Wand D., Clewley T.D., Flanagan Ted B., Bakasubmanian R., Shanagan K.L. // *J. Alloys Compd.* – 2000. – № 1-2, 298. – P. 261-273.

86. Ruiz F.C. A study on ZrCrNiPt_x alloys as negative electrode components for NiMH batteries / F.C. Ruiz, H.A. Peretti, A.Visintin, W.E. Triaca // J. Hydrogen Energy. –2011. – 36. – P. 901-906.
87. Kim D-M. The electrode characteristics of over-stoichiometric ZrMn_{0.5}V_{0.1}Ni_{1.4+y} (y=0.0, 0.2, 0.4, 0.6) alloys with C15 Laves phase structure Kim D-M, Lee S-M, Jang K-J, Lee J-Y. // J. Alloys Compd. – 1998. – 268. – P. 241-247.
88. Hongge Pan. Effects of Ni on the structural and electrochemical properties of Ti–V-based hydrogen storage alloys / Hongge Pan, Rui Li, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Yongquan Lei, QidongWang // J. Hydrogen Energy. – 2006.– 31.– P. 1188-1195.
89. Soo-Ryoung Kim. A study of activation behaviour of Zr-Cr-Ni-La metal hydride electrodes in alkaline solution / Kim Soo-Ryoung, Lee Jai-Young, Park Hyunng-Ho // J. Alloys Compd. – 1994. – 205. – P. 225-229.
90. Jae-Han Jung. The activation mechanism of Zr-based alloy electrodes / Jung Jae-Han, Lee Ki-Young, Lee Jai-Young // J. Alloys Compd. – 1995. – 226. – P. 166-169.
91. Констанчук И.Г. Взаимодействие с водородом сплавов и интерметаллидов, полученных механохимическим методом / Констанчук И.Г., Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. / Успехи химии. – 1998. – Т. 67, № 1. – С. 75-86.
92. Inoue H. Charge–discharge characteristics of TiV_{2.1}Ni_{0.3} alloy surface-modified by ball-milling with Ni or Raney Ni / Ioue H, Miyauchi R. et al. // J. Alloys and compounds –2002. – 330. – P. 597-600.
93. Zhu Yunfeng . Influence of annealing treatment on Laves phase compound containing a V-based BCC solid solution phase. Part II: Electrochemical properties / Yunfeng Zhu, Hongge Pan, Mingxia Gao, Yongfeng Liu, Qidong Wang // J. Hydrogen Energy. – 2003. – 28.– P. 395-401.

94. Bin Hong Liu. Improvement of electrochemical cyclic durability of Zr-based AB₂ alloy electrodes / Bin Hong Liu, Zhou Peng Li, R. Kitani, S. Suda. // *J. Alloys Compd.* – 2002. – 330-332. – P. 825-830.
95. Kai Zhong. Electrochemical kinetic performance of V–Ti-based hydrogen storage alloy electrode with different particle sizes / Kai Zhong, Yongfeng Liu, Mingxia Gao, JianhuiWang, He Miao, Hongge Pan // *J. Hydrogen Energy* – 2008. – 33.– P. 149-155.
96. JianhuiWang. The effect of particle size on the electrode performance of Ti–V - based hydrogen storage alloys / JianhuiWang, Hongge Pan, Rui Li, Kai Zhong, Mingxia Gao // *J. Hydrogen Energy.* – 2007. – 32. – P. 3381-3386.
97. Raju M. Electrochemical properties of MmNi_{3,03}Si_{0,85}Co_{0,60}Mn_{0,31}Cr_{0,18}Al_{0,08} hydrogen storage alloys in alkaline electrolytes. A cyclic voltamperometric study at different temperatures / Raju M., Ananth M.V., Vijayaraghavan L. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – 54. – P.1368-1374.
98. Y.F. Zhu. Phase structure, crystallography and electrochemical properties of Laves phase compounds Ti_{0.8}Zr_{0.2}V_{1.6}Mn_{0.8-x}M_xNi_{0.6} (M=Fe; Al; Cr; Co) / Y.F. Zhu, H.G. Pan, G.Y. Wang, M.X. Gao, J.X. Ma, C.P. Chen, Q.D.Wang // *J. Hydrogen Energy.* – 2001. – 26 – P. 807-816.
99. Lu Li. Microstructure and electrochemical behavior of Cr- added V_{2.1}Ti Ni₄Zr_{0.06}Cr_{0.152} hydrogen storage electrode alloy / Lu Li, Wenjiao Wang, Xiulin Fan, Xiaofeng Jin, HaiWang, Yongquan Lei, Qidong Wang, Lixin Chen // *J. Hydrogen Energy.* – 2007. – 32 – P. 2434-2438.
100. Zhu Y. The effects of partial substitution of Mn by Cr on the phase structure, microstructure and electrochemical properties of Ti–Zr–V–Mn–Ni hydrogen storage alloys / Zhu Y, Pan H, Gao M, Li S, Ge H, Tiao Y. et al. *Acta Metall Sinica.* – 2001. – 37 – P. 1018-1022.
101. Dobrovolsky V.D. XPS and transmission electron microscopy of the multicomponent hydride-forming alloys / Dobrovolsky V.D., Solonin Yu.M., Skorokhod V.V., Khyzhun O.Y. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 1999. – Vol. 24. – P. 195-201.

102. Lavrentyev A.A. First-principles APW+LO calculations and X-ray spectroscopy studies of the electronic structure of Zr_6FeAl_2 / Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Shkumat P.N., Nikiforov I.Y., Zavalii I.Y., Khyzhun O.Y. // Mater. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 136. – P. 980-984.
103. ГОСТ 2409–2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – М.: Стандартинформ, 2014.
104. K.P. Gupta. The Mn–Ni–Zr System (Manganese-Nickel-Zirconium) / K.P. Gupta // J. of Phase Equilibria – 2002. – Vol. 23 No. 1 – P. 103.
105. I. Ansara. Thermodynamic Study of the Cr–Ni–Zr System / I. Ansara, N. Dupin, J.-M. Joubert, M. Latroche, A. Percheron-Guegan // J. of Phase Equilibria Vol.19 No. 1 1998 // J. of Phase Equilibria – 1998. – Vol. 19 No. 1 – P. 7.
106. Солонін Ю. М. Вплив витримки на повітрі сплаву Zr-Mn-Cr-Ni-Al на циклічну стійкість / Ю. М. Солонін, О. З. Галій, К.О. Грайворонська, А.В. Самелюк, С.С. Петровська // ФХТТ. – 2017. – Т. 18, № 4. – С. 417-424.
107. Solonin Yu. M. Electrochemical 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.
108. 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
109. 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.

110. Шве́ц В. А. Коррозионно-электрохимическое поведение гидридообразующего сплава системы Zr–Mn–Ni–Cr–Al в зависимости от состава и времени окисления поверхности на воздухе / Шве́ц В.А., Галий О.З., Лавренко В. А, Солонин Ю.М., Руденко Ю.А // Физико-химическая механика материалов – 2012. – Т. 2. – С. 410-414.
111. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, В. Я. Хавин // Издательство «Химия» – 1978. –392 стр.
112. Антонова М .М., Братанич Т. И., Ендржеевская С. Н., Карпиков И. И., Лукьянчиков В.С., Мартынова И.Ф., Скороход В.В., Солонин С.М., Шаля И.М. Композиционные материалы на основе гидрирующихся интерметаллидов // Порошковая металлургия. – 1987.– № 2, – С. 59-63.
113. 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.
114. Солонін Ю. М., Галій О. З., Самелюк А.В, Романова Л.О., Грайворонська К.О. Вплив постадійної експозиції на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–V на циклічну стійкість // ФХТТ. – 2017 – Т 18. № 3 – С. 313-320
115. 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.
116. Medway S.L., Lucas C.A., Kowal A., Nichols R.Y., Yoncjn D. In situ studies of the oxidation of nickel electrodes in alkaline solution // J. Electroanal. Chem. – 2006. – 587. № 1, – P. 172-181.

ДОДАТКОК А

Тези доповідей

1. **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 (*очна форма участі*).
2. 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 (*очна форма участі*).
3. 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 (*очна форма участі*).
4. 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 (*очна форма участі*).
5. 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 (*очна форма участі*).
6. Щербакова Л. Г. Розробка мн-воздушного елементу для оборотної фотоелектрохімічної комірки / Щербакова Л. Г., Патлун Д. В., Криницький А. В., Грайворонська К. О., **Галій О. З.**, Солонін Ю. М. //

Фундаментальні аспекти відновлювано-водневої енергетики і паливно-комерційних технологій: Матеріали наукової звітної сесії, 7 грудня 2017 р. – Київ, 2017 – С. 37 (*очна форма участі*).

7. Солонін Ю. М. Вплив хімічного стану поверхні витриманого на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–Al на електрохімічні властивості / Юрій Солонін, **Оксана Галій**, Катерина Гайворонська, Світлана Петровська // 7-й Український з'їзд з електрохімії – 04–07 червня 2018, Львів. – т.1, С. – 115–117 (*очна форма участі*).
8. Солонін Ю. М. Корозійно-електрохімічна поведінка витриманого на повітрі сплаву Zr–Mn–Cr–Ni–V / Юрій Солонін, **Оксана Галій**, Анатолій Самелюк, Лариса Романова, Катерина Гайворонська, Олег Хижун, Світлана Петровська // 14-а Міжнародна конференція „Корозія – 2018” – 05–07 червня 2018, Львів. – С. 26–31 (*очна форма участі*).