

УДК 541.136

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВОВ ТИПА $AB_2$ И $AB_5$

А. Н. Степанов, К. В. Елисеев, А. А. Заев, И. А. Казаринов

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия

E-mail: kazarinovIA@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 24.03.11 г.

Проведено сравнительное изучение удельной разрядной ёмкости металлгидридных электродов (МГ) на основе водородсорбирующих сплава типа  $AB_2$  ( $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ) и его композиций со сплавом типа  $AB_5$  [интерметаллид  $LaNi_5$  с доминирующими компонентами (Co, Mn, Ca)] в процессе формирования никель-металлогидридного аккумулятора. Установлено, что наиболее эффективно формирование активной массы МГ электрода (на пятом заряд-разрядном цикле) происходит при соотношении порошковых композиций сплавов  $AB_2 : AB_5 = 1 : 1$ .

*Ключевые слова:* никель-металлогидридный аккумулятор, металлгидридный электрод, композиционные материалы.

A comparative study was made of specific discharging capacity of metal hydride electrodes (MH) based in a hydrogen-sorbing  $AB_2$  alloy ( $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ) and its compositions with an  $AB_5$  alloy [the intermetallide  $LaNi_5$  with predominating components (Co, Mn, Ca)] in the course of the nickel-metal hydride battery formation. The formation of the active mass of the MH electrode (on the fifth charge-discharge cycle) has been found to proceed most effectively at a powder composition ratio of alloys  $AB_2 : AB_5 = 1 : 1$ .

*Key words:* nickel-metal hydride battery, metal hydride electrode, composite materials.

### ВВЕДЕНИЕ

Сплавы типа  $AB_2$  на основе циркония и титана являются перспективными в плане их использования в качестве электроактивного материала отрицательного электрода никель-металлогидридного аккумулятора [1–3]. Вместе с тем весьма сложной задачей является предварительная активация электродов из этих сплавов. Электрохимическая формировка водородаккумулирующего материала на основе циркония может достигать 50 заряд-разрядных циклов [4]. Для ускорения активации сплавов типа  $AB_2$  предлагается достаточно большое количество методов поверхностной модификации: циклическая термическая обработка (473–673 К) попеременно в атмосфере кислорода и водорода [5, 6]; фторирование [7, 8]; выдержка сплава в кипящем растворе концентрированной щелочи [9–11], импульсный режим циклирования при повышенных токовых нагрузках [12]; восстановление оксидных слоев на поверхности в щелочном растворе [13, 14].

Некоторые исследования последних лет [15–18] позволяют сделать вывод о том, что перспективным направлением в технологии изготовления активной массы металлгидридного электрода является применение композиционных материалов из водородаккумулирующих сплавов различного типа с целью достижения более быстрой формировки металлгидридного электрода за счет легкоактивируемого сплава. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение процесса формировки композитного металлгидридно-

го электрода на основе водородсорбирующих сплавов типа  $AB_2$  и  $AB_5$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались МГ электроды, изготовленные по намазной технологии [19]. Порошки водородсорбирующего сплава и электропроводящего компонента смешивались в сухом виде. Затем переводились в состояние водной суспензии с органическим связующим (4%-ный раствор поливинилового спирта). Полученная масса наносилась на пеноникелевую основу. После сушки электроды прессовались под давлением 150 кг/см<sup>2</sup>.

В качестве водородсорбирующих агентов использовались порошки сплавов типа  $AB_2$  ( $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$ ) и  $AB_5$ . Активная масса МГ электродов составлялась из различных комбинаций водородсорбирующих сплавов и карбонильного никеля (табл. 1).

Электрохимические испытания проводились с помощью программно-аппаратного комплекса, включающего гальваностат, электронный пульт управления и персональный компьютер с программным обеспечением.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено исследование электрохимических характеристик сплава  $ZrNi_{1,2}Mn_{0,5}Cr_{0,2}V_{0,1}$  ( $AB_2$ ) и систем на основе сплавов  $AB_5$  [20, 21] и  $AB_2$  при их различном сочетании.

На рис. 1 и 2 приведены разрядные кривые МГ электродов на первом и седьмом циклах электро-

Таблица 1

Составы активной массы исследуемых металлгидридных электродов на основе композиций сплавов типа  $AB_5$  и  $AB_2$

№ варианта	Водород-сорбирующий сплав $AB_5$ , мас. %	Водород-сорбирующий сплав $AB_2$ , мас. %	Никель карбонильный марки ПН-С27, мас. %
1	0	80	20
2	10	70	20
3	20	60	20
4	40	40	20
5	40*	40	20

\*Использовалась грубодисперсная фракция сплава типа  $AB_5$  [21].

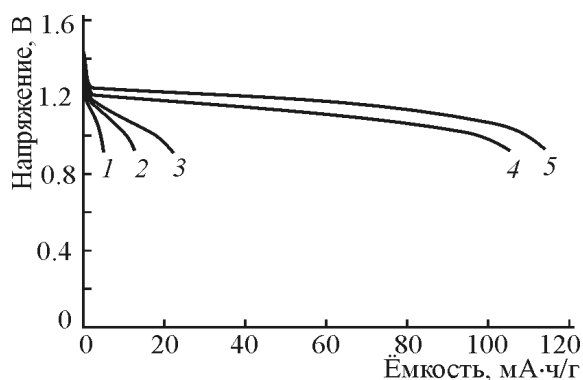


Рис.1. Разрядные кривые композиционных металлгидридных электродов на первом цикле: 1 – сплав  $AB_2$  (80 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 2 – сплав  $AB_2$  (70 мас.%) + сплав  $AB_5$  (10 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 3 – сплав  $AB_2$  (60 мас.%) + сплав  $AB_5$  (20 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 4 – сплав  $AB_2$  (40 мас.%) + сплав  $AB_5$  (40 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 5 – сплав  $AB_2$  (40 мас.%) + сплав  $AB_5$  (40 мас.%)\* + никель карбонильный (20 мас.). Ток разряда – 30 мА/г

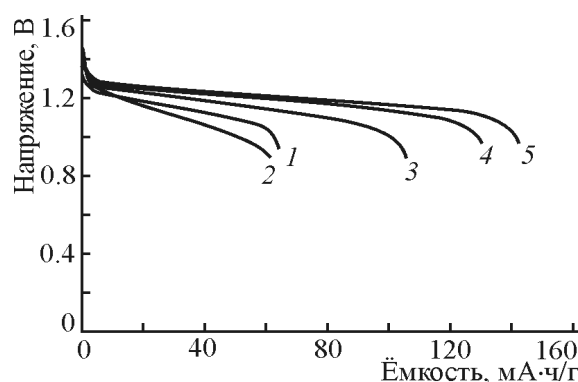


Рис.2. Разрядные кривые композиционных металлгидридных электродов на седьмом цикле: 1 – сплав  $AB_2$  (80 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 2 – сплав  $AB_2$  (70 мас.%) + сплав  $AB_5$  (10 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 3 – сплав  $AB_2$  (60 мас.%) + сплав  $AB_5$  (20 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 4 – сплав  $AB_2$  (40 мас.%) + сплав  $AB_5$  (40 мас.%) + никель карбонильный (20 мас.); 5 – сплав  $AB_2$  (40 мас.%) + сплав  $AB_5$  (40 мас.%)\* + никель карбонильный (20 мас.). Ток разряда – 60 мА/г

химической формировки. В табл. 2 и на рис. 3 представлено изменение разрядной ёмкости МГ электродов в процессе циклирования.

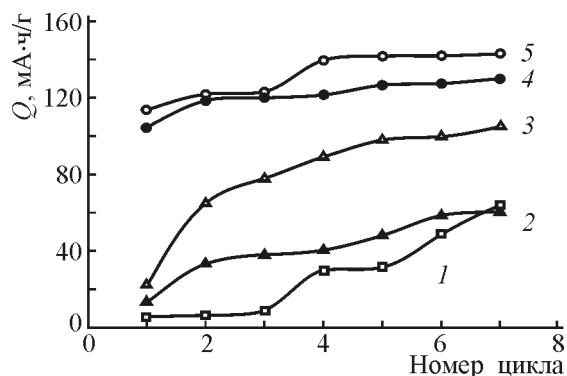


Рис.3. Изменение разрядной ёмкости исследуемых МГ электродов в процессе формировки. Кривые 1–5 соответствуют номеру варианта активной массы

Как следует из результатов электрохимических испытаний МГ электродов вариантов 1–5, эффект «быстрого» активирования МГ электрода (циклы 4, 5, по типу сплава  $AB_5$ ) возможен при сочетании сплавов  $AB_5$  и  $AB_2$  в соотношении 1:1. В этом случае сплав  $AB_5$  действительно, как показано в работе [22], способен выполнять роль «водородной помпы» для сплава  $AB_2$ , то есть дополнительно насыщать его водородом за счет гетерогенной диффузии в зонах механического контакта частиц сплава различного типа. Разрядная ёмкость МГ электродов подобного типа (варианты 4 и 5) соответствует и немного превышает по своим значениям характеристики водородсорбирующего сплава  $AB_5$  и не обнаруживает тенденции к деградации.

Изменение разрядной ёмкости исследуемых металлгидридных электродов в процессе электрохимических испытаний

№ варианта	Разрядная ёмкость, мА·ч/г						
	1-й цикл	2-й цикл	3-й цикл	4-й цикл	5-й цикл	6-й цикл	7-й цикл
1	5±1	6±1	9±1	30±1	32±2	49±1	64±10
2	13±1	33±2	38±1	40±1	48±2	58±1	61±1
3	22±2	65±1	78±1	89±2	98±1	100±1	105±2
4	105±1	119±1	120±1	122±1	127±1	127±1	131±2
5	114±2	122±1	124±1	140±1	142±2	143±2	143±2

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что применение сплава АВ<sub>5</sub> совместно с АВ<sub>2</sub> в качестве материалов для металлгидридных электродов значительно ускоряет процесс формирования вторичной структуры системы относительно металлгидридного электрода на основе сплава типа АВ<sub>2</sub>. Также, очевидно, что применение композитов с равными массовыми долями обоих сплавов не приводит к снижению разрядных характеристик, однако помогает уменьшить расход более дорогого (содержащего редкоземельные элементы) компонента в 2 раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы», государственный контракт № П-2273).*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wojcik G., Korczyk M., Mlynarek G. // J. Power Sources. 1996. Vol. 58, iss.1. P.73–76.
2. Lee H.-H., Lee K.-Y., Lee J.-Y. // J. Alloys Compds. 1997. Vol. 253–254. P. 601–605.
3. Park H. Y., Chang I., Cho W. I. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2001. Vol. 26, iss. 9. P. 949–954.
4. Lee S.-M., Kim S.-H., Lee J.-Y. // J. Alloys Compds. 2002. Vol. 330–332. P. 796–801.
5. Owens M. S., Cocke D. L., Wright. R. B., Hankins M. R. // J. Vacuum Science and Technology. 1987. A5, №4. P. 593–595.
6. Owens M. S., Cocke D. L., Wright. R. B. // Applied Surface Science. 1988. №31. P. 341–344.

7. Li Z. P., Higuchi E., Liu B. H., Suda S. // J. Alloys Compds. 1999. Vol. 293–295. P. 593–597.
8. Ramya K., Rajalakshmi N., Sridhar P., Sivasankar B. // J. Alloys Compds. 1999. Vol. 293–295. P. 593–597.
9. Iwakura Ch., Choi W.-K., Zhang Sh. G., Inoue H. // Electrochem. Acta. 1998. Vol. 44, iss.10. P. 1677–1679.
10. Choi W.-K., Yamataka K., Zhang Sh. G. // J. Electrochem. Soc. 1999. Vol. 146, №1. P.46–49.
11. Kim D.-M., Jang K.-J., Lee J.-Y. // J. Alloys Compds. 1999. Vol. 293–295. P. 583–587.
12. Wu M.-S., Wang Y.-Y., Wan Chi-Ch. // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, iss.11. P. 4065–4068.
13. Iwakura Ch., Kim I., Matsui N. // Electrochem. Acta. 1995. Vol. 40, iss.5. P.561–565.
14. Chen W. // J. Power Sources. 2001. Vol. 92, iss.1–2. P. 102–104.
15. Gao X. P., Wang F. X., Liu Y. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. Vol. 149, iss. 12. P. A1616.
16. Han S. S., Goo N. H., Lee K. S. // J. Alloys Compds. 2003. Vol. 360, iss. 1–2. P. 243.
17. Zhu M., Wang Z. M., Peng C. H. et al. // J. Alloys Compds. 2003. Vol. 349, iss. 1–2. P. 284.
18. Li Sh., Pan G., Zhang Y. et al. // Ibid. 2003. Vol. 353, iss.1–2. P. 295.
19. Савина Е. Е., Талаловская Н. М., Семькин А. В., Казаринов И. А. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : материалы VI Междунар. конф. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2005. С. 568–569.
20. Степанов А. Н., Савина Е. Е., Елисеев К. В., Заев А. А., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 3. С. 152–155.
21. Степанов А. Н., Савина Е. Е., Елисеев К. В., Заев А. А., Казаринов И. А., Решетов В. А. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 4. С. 218–221.
22. Шохор А. В., Громова Н. Г. // Сборник научных трудов по химическим источникам тока. СПб.: Химиздат, 2004. С. 97–103.