

УДК 621.355.82 + 621.9.048: 546.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОБЪЕМНОГО ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ВОДОРОДСОРБИРУЮЩЕГО СПЛАВА Ti-Zr-Ni

Г.Я. Колбасов, А.И. Устинов*, А.А. Щерба**, А.Е. Перекос*,
М.О. Данилов, Н.В. Вьюнова, С.Н. Захарченко**, Г. Hossbah***

Институт общей и неорганической химии НАН Украины, Киев

** Институт металлофизики НАН Украины, Киев*

*** Институт электродинамики НАН Украины, Киев*

**** Institut für Maschienen, Antriebe und Elektronische Geratetechnik, Nordhausen, Germany*

Поступила в редакцию 04.11.04 г.

Представлены результаты рентгеновского и электрохимического исследования свойств Ti-Zr-Ni порошков, полученных методом объемного электроискрового диспергирования в воде, спирте, керосине, жидком азоте и аргоне. Исследовано влияние рабочей жидкости и параметров электрического разряда на химический состав, структурно-фазовое состояние и электрохимические характеристики гидридных электродов, приготовленных из этих порошков. Изучено влияние отжига в различных средах на электрохимические свойства электродов. Показано, что методом объемного электроискрового диспергирования можно получать порошки металлгидридных сплавов для никель-металлгидридных аккумуляторов.

Results of X-ray and electrochemical analyses of properties of the Ti-Zr-Ni powders obtained by the volumetric electric-spark dispersion method in water, alcohol, kerosene, liquid nitrogen and liquid argon are represented. An influence of the working liquids and parameters of discharge pulses on the chemical composition, phase-structural state, electrochemical characteristics and electrical capacity of the obtained powders are considered. The influence of the heat treatment in various liquids on the electrochemical properties of the electrodes fabricated from this powders are investigated. Showed, that the method of volumetric electric-spark dispersion is suitable for fabrication powders of hydrogen storage alloys for nickel/metal hydride batteries.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования сплавов на основе Ti (Zr) для отрицательных электродов никель-металлогидридных (Ni/MeH) аккумуляторов вследствие высоких значений емкости накопления водорода для таких сплавов по сравнению, например, со сплавами на основе Mm [1–3]. Среди этих сплавов технологичными в получении и относительно дешевыми являются сплавы Ti-Zr-Ni, образующие фазы Лавеса либо квазикристаллическую фазу [4, 5]. Практическому использованию этих сплавов препятствует окисление поверхности частиц при их механическом диспергировании, в результате чего образуется поверхностный барьер для внедрения в объем частиц электрохимически адсорбированных атомов водорода. Введение в состав сплавов V, Mn, Cr, Si, Co, Mo улучшает, в принципе, электрохимические характеристики электродов на их основе [3, 6, 7], однако их стабильность все же невелика; кроме того, усложняется технология получения сплавов и возрастает их стоимость. Небольшое улучшение характеристик электродов на основе этих сплавов может быть достигнуто путем включения в состав катодной массы порошков Cu [8–10] и Ni [11], либо обработкой порошков в горячей щелочи [12], что уменьшает окисление поверхности. Более эффективным методом защиты поверхности от окисления является плазменное травление порошков сплавов в вакууме и

последующее покрытие поверхности тонким слоем Pd [5], однако этот метод слишком трудоемкий и дорогой. Таким образом, для получения эффективного отрицательного электрода Ni/MeH аккумулятора на основе сплавов Ti-Zr-Ni необходимо существенно уменьшить окисление поверхности микрочастиц сплавов и сохранить их объемные свойства.

Задача получения мелкодисперсных порошков водородсорбирующих сплавов для изготовления электродов аккумуляторов может быть решена при использовании так называемых взрывных методов, когда при очень быстром нагреве ограниченного количества сплава происходит дробление его на микрочастицы, а при их остывании в заданном режиме формируются частицы порошка с определенным фазово-структурным состоянием. Наиболее перспективным на сегодняшний день методом данного класса является метод объемного электроискрового диспергирования (ОЭИД) [13]. Метод ОЭИД сплавов состоит в формировании многоканальных быстрых искр между гранулами исходного материала, которые погружены в рабочую жидкость с низкой электропроводностью. Под воздействием термодинамических, газодинамических и электромагнитодинамических сил происходит отделение микрочастиц сплава от исходной гранулы с последующим их выбросом в рабочую жидкость. Вследствие контакта с газовым пузырьком, который возникает в данном процессе, а также с рабочей

жидкостью, происходит быстрое охлаждение и формирование дисперсных микрочастиц [14–18]. Он позволяет получать в химически инертных жидкостях порошки многокомпонентных сплавов практически без изменения химического состава, аморфизировать поверхность частиц благодаря высоким скоростям охлаждения, производить активацию частиц в процессе получения. Первое свойство метода ценно, поскольку исходные сплавы, как правило, содержат три и более компонентов, соотношение между которыми должно быть выдержано с точностью до долей процента. Благодаря второму свойству метода повышается коррозионная стойкость частиц порошка. Наконец, метод позволяет получать микронные и субмикронные частицы с развитой поверхностью. В зависимости от условий проведения электроискрового процесса образующиеся частицы металла могут частично или полностью взаимодействовать с рабочим раствором [19]. Поэтому изучение влияния условий проведения процесса электроискрового диспергирования на электрохимические свойства порошков является актуальным.

Целью нашей работы явилось исследование возможности применения метода объемного электроискрового диспергирования для получения электродных материалов для никель-металлгидридных аккумуляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовались порошки сплавов составов $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, $Ti_{51}Zr_{26}Ni_{19}Si_4$ и $Ti_{49}Zr_{25}Ni_{18}Si_8$ (атомные проценты), полученные при сплавлении отдельных компонентов. Порошки сплавов получали методом ОЭИД в этиловом спирте, дистиллированной воде, керосине, жидком аргоне и жидком азоте, а также, для сравнения, механическим диспергированием в шаровой мельнице (средний размер частичек в этом случае составлял 4–10 мкм). Конструкция разрядной камеры в методе ОЭИД (рис. 1) позволяла регулировать поток рабочей жидкости, а также обеспечивала условия осаждения наработанного порошка. Гранулы сплава (поз. 3 на рис. 1) загружались в межэлектродный промежуток (МЭП) разрядной камеры. Длина промежутка регулировалась специальными диэлектрическими вкладышами (поз. 4 на рис. 1), с шагом 3 и 5 мм от 22 до 57 мм. Импульсы электрической энергии от источника тока передавались к слою гранул посредством токоотводов (поз. 8) и электродов (поз. 9). Гранулы удерживались над редукционной камерой, необходимой для исключения турбулентности в потоке рабочей жидкости, посредством диэлектрического перфорированного дна (поз. 5). Рабочая жидкость (2) подавалась под избыточным давлением 0.01–0.2 атм. снизу и выносила продукты эрозии в камеры отстойника через верх задней стенки (6). Амплитуду

разрядного напряжения между никелевыми электродами изменяли от 200 до 600 В, частота следования разрядных импульсов составляла 5–300 Гц; емкость накопителя электрической энергии конденсатора изменяли от 10 до 50 мкФ, индуктивность соединительных кабелей составляла 0.5 или 1.5 мкГн, высота слоя исходных гранул была от 20 до 50 мм, а его длина – 22–57 мм. Использовали гранулы размером от 2 до 7 мм. Длительность разрядных импульсов при этом составляла от 15 до 800 мкс, а амплитуда разрядного тока – от 300 до 1350 А. Измерения электрических параметров производили с помощью запоминающего двухлучевого осциллографа С8-17.

Полученную после диспергирования суспензию высушивали. Затем выполняли рентгеноструктурные, оптические и электрохимические исследования порошков. Рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием Fe , K_{α} -излучения. Для измерения дисперсности использовали методы оптической и электронной микроскопии, а также оптической гранулометрии (лазерный гранулометр «Analyzette-22», изготовленный фирмой «Fritsch»). Тестом для оценки электрохимических свойств полученных водородсорбирующих материалов служило их применение в качестве гидридного электрода никель-металлгидридного аккумулятора. Для проведения электрохимических исследований из порошков сплавов и фторопласта как связующего готовили электроды, напрессованные на никелевую сетку. Изучение электрохимических характеристик сплавов проводили в макете никель-металлгидридного аккумулятора в гальваностатическом режиме. Ис-

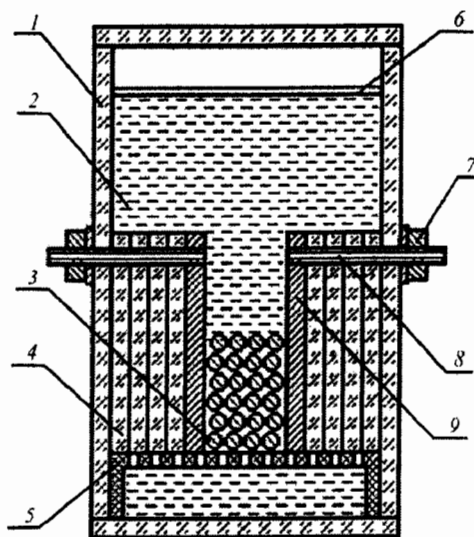


Рис. 1. Сечение разрядной камеры: 1 – корпус, 2 – рабочая жидкость, 3 – гранулы сплава, 4 – вкладыши регулирования, 5 – перфорированное дно, 6 – задняя стенка камеры, 7 – крепление токоотводов, 8 – токоотводы, 9 – электроды из никеля

пользовали рабочий электролит следующего состава: 7 М КОН + 1.5 М LiOH. При определении электрической ёмкости электродов проводили их предварительную тренировку в течение 6–9 циклов заряда-разряда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки сплавов, полученные механическим диспергированием, имели средний размер частиц 60–100 мкм. Частицы порошков сплавов после ОЭИД имели сферическую форму и широкое распределение частиц по размерам. Нужно отметить, что в большинстве случаев наблюдались две фракции частиц: первая – субмикронные частицы, вторая – частицы размерами около 0.1–10 мкм. Соотношение между объемными долями субмикронной и микронной фракций изменялось в зависимости от типа рабочей жидкости и характеристик процесса разряда. Характерные размеры частиц мелкой фракции находились в интервале 0.02–0.5 мкм. Размеры частиц крупных фракций в зависимости от различных факторов изменялись от 0.5 до 20 мкм. Самые крупные порошки (5–15 мкм) были получены в жидком аргоне, немного меньше (0.1–10 мкм) – в дистиллированной воде, еще меньше – в керосине, затем в жидком азоте (0.05–2 мкм) и самые мелкие порошки были получены в этиловом спирте (0.01–1 мкм).

С другой стороны, параметры разрядных импульсов (амплитуда напряжения, длительность, импульсная мощность) также влияли на размеры частиц получаемых порошков. Так, для уменьшения среднего размера частиц необходимо повышать амплитуду импульсов и уменьшать напряжение. И наоборот, увеличение длительности импульсов (до 500 мкс) и снижение амплитуды их напряжения (до 70–80 В) способствовало увеличению средних размеров частиц порошка. Именно такое сочетание параметров приводило к сохранению фазы Лавеса в порошках.

Структура и фазовый состав порошков, полученных методом ОЭИД, зависят не только от состава исходного сплава и применяемой рабочей жидкости, но и от многих технологических факторов: диэлектрической постоянной среды, энергии и длительности электрических разрядных импульсов, амплитуды, формы и частоты их следования. На рис.2 представлены фрагменты дифрактограммы сплава Ti-Ni-Zr в исходном состоянии (дифрактограмма 1), после его электрохимического наводороживания (дифрактограмма 2), а также полученного методом ОЭИД в этаноле (дифрактограмма 3). Видно, что на дифрактограммах массивных образцов присутствуют только линии от фазы Лавеса, а на дифрактограммах образца после диспергирования присутствуют также линии прочно связанных гидридов. На дифрактограммах порошков, диспергированных в эта-

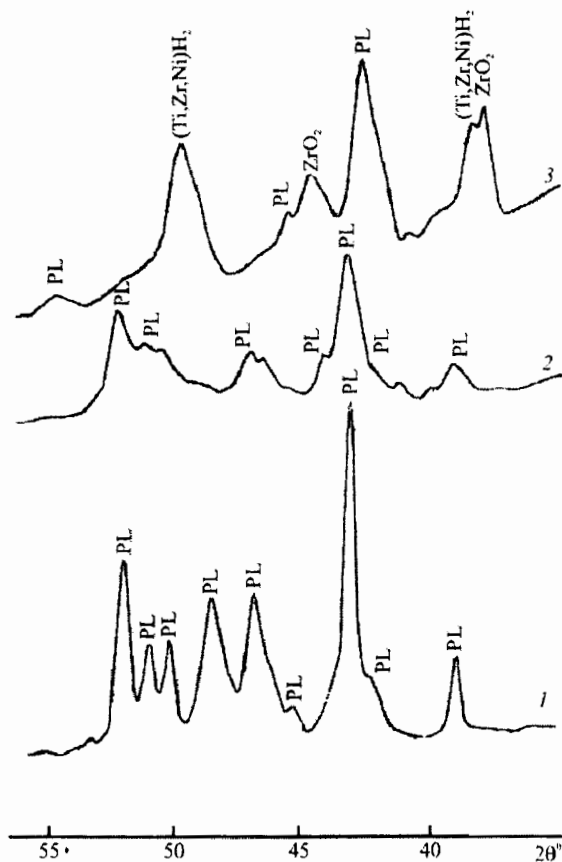


Рис.2. Фрагменты дифрактограмм сплава $Ti_{45}Zr_{18}Ni_{17}$ в исходном состоянии (1), после электрохимического наводороживания (2), а также порошка, полученного методом ОЭИД в этаноле (3). PL – фаза Лавеса

ноле, присутствуют и линии оксида циркония. Из этого рисунка также видно, что дифрактограмма порошка характеризуется меньшим количеством линий, однако, по сравнению с исходным состоянием, они значительно уширены и смещены в сторону меньших углов. Это свидетельствует о существенном влиянии процесса диспергирования исследуемых материалов на их структурное состояние. Причиной такого структурного изменения порошков могут быть не только условия их получения – природа рабочей жидкости (разогрев сплава до высоких температур и высокая скорость охлаждения частиц), но и высокая дисперсность частиц, а также насыщение частиц примесями внедрения, которые образуются вследствие взаимодействия частиц с охлаждающей средой. Такими примесями внедрения могут быть, в первую очередь, водород и кислород. Это следует из сравнения дифрактограммы для массивного образца сплава, электролитически насыщенного водородом (дифрактограмма 2), с дифрактограммой для порошков, полученных методом ОЭИД (дифрактограмма 3). Видно, что линии на дифрактограммах для насыщенных водородом массивных образцов уширены, и линий прочно связан-

ных гидридов не наблюдается, а некоторые линии смещены подобно тому, как это наблюдалось для порошкообразных образцов. Рентгеновский фазовый анализ порошков, полученных в воде и этаноле, показал наличие оксидов и гидридов. Порошки, полученные в этаноле, содержали линии гидроксида $(\text{TiNiZr})\text{H}_2\text{O}$. Фазовый состав порошков, полученных в воде, существенно отличался от фазового состава массивного сплава: дифрактограмма порошка содержала только линии оксидов исходных металлов. Порошки, полученные в керосине, содержали главным образом сложные гидриды, которые имели одинаковую симметрию (ГЦК), но разные параметры решеток. Только порошки, полученные в криогенных жидкостях, не содержали заметного количества продуктов взаимодействия гранул сплава с окружающей их жидкостью. Типичные дифрактограммы для этих порошков приведены на рис.3.

На дифрактограммах порошков, полученных в жидком аргоне (дифрактограммы 2, 3), присутствуют только линии соответствующие фазе Лавеса. Увеличение емкости рабочего конденсатора приводило к уширению пиков дифрактограммы 3, что обусловлено увеличением дисперсности порошков. На дифрактограммах высокодисперсных порошков, полученных в жидком азоте, кроме линий, соответ-

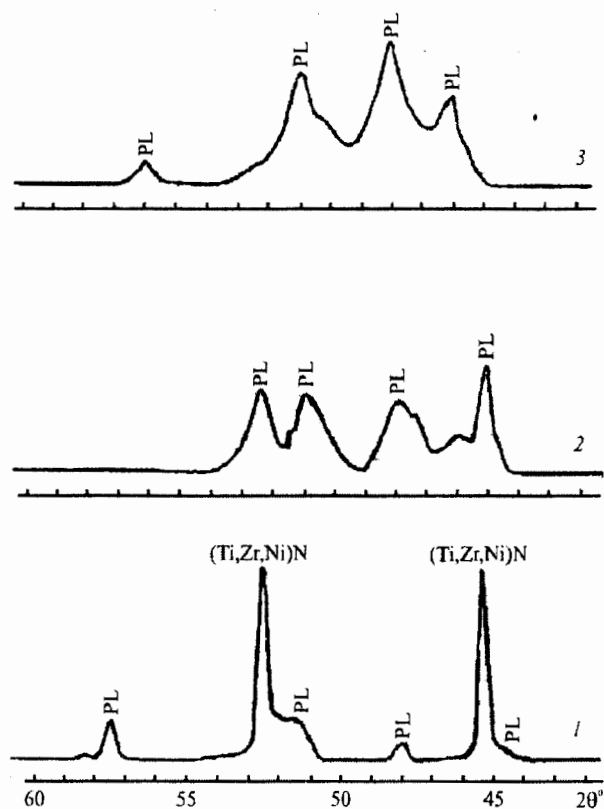


Рис.3. Фрагменты дифрактограмм порошков сплава $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$, полученных в жидком азоте (1) и в жидком аргоне (2, 3): 1, 2 – $U_m = 450$ В, $\tau_n = 15$ мкс, $C = 10$ мкФ; 3 – $U_m = 450$ В, $\tau_n = 30$ мкс, $C = 50$ мкФ

ствующих фазе Лавеса, присутствуют линии сложного нитрида $(\text{TiZrNi})\text{N}$ (дифрактограмма 1).

Отрицательные электроды на основе порошков сплавов, полученных механическим диспергированием, обладали, как правило, невысокими удельными характеристиками (разрядная емкость Q_d составляла $Q_d = 15\text{--}25$ мА·ч/г). Электроды на основе порошков, полученных методом ОЭИД в дистиллированной воде и керосине, также не имели удовлетворительных значений разрядной емкости и не представляли практического интереса. Наилучшие электрохимические характеристики были получены после диспергирования сплавов в этиловом спиртеректификате и в криогенных жидкостях – азоте и аргоне.

На рис.4 приведена разрядная кривая электрода, изготовленного из порошка сплава TiZrNi , полученного в этиловом спирте (кривая 1). Видно, что при использовании этилового спирта для TiZrNi -электрода можно достичь значения удельной разрядной емкости $C_d = 150$ мА·ч/г и КПД $\eta = 53\%$ ($\eta = Q_d/Q_c$, где Q_d и Q_c – соответственно пропущенное количество электричества при разряде и заряде электрода). Добавление нескольких процентов Si в этот сплав (рис.4, кривые 2, 3) повышало эффективность работы электрода на его основе. Для порошков таких сплавов, диспергированных в этиловом спирте, максимальное значение разрядной емкости соответствовало 160–170 мА·ч/г.

В таблице приведены условия получения дисперсных частиц $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$ в криогенных жидкостях и электрохимические свойства электродов, изготовленных на основе полученных порошков. Наибольшее значение разрядной емкости и КПД разряда показали электроды, изготовленные из порошков Ti-Zr-Ni, полученных в жидком азоте – 200 мА·ч/г и 67% соответственно, что представляет практический интерес. Относительно крупные порошки (около 15 мкм), полученные в жидком аргоне при амплитудных значениях напряжения разрядных импульсов до 100 В позволили снизить саморазряд до 20%

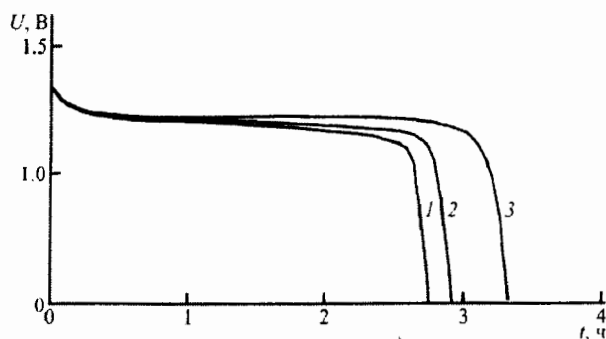


Рис.4. Разрядные характеристики электродов на основе порошков сплавов Ti-Zr-Ni, полученных методом ОЭИД в этиловом спирте. Масса порошков – 0.25 г, ток разряда – 14 мА: 1 – $\text{Ti}_{45}\text{Zr}_{38}\text{Ni}_{17}$, 2 – $\text{Ti}_{51}\text{Zr}_{26}\text{Ni}_{19}\text{Si}_4$, 3 – $\text{Ti}_{49}\text{Zr}_{25}\text{Ni}_{18}\text{Si}_8$

за первую неделю хранения. Удельная разрядная емкость при этом составляла 170–185 мА·ч/г, что является приемлемым показателем. Более мелкие порошки, полученные в жидком аргоне при напряжении с амплитудой 200 В и выше, не имели хороших электрохимических характеристик, что связано с изменением их фазового состава в процессе диспергирования. Полученные результаты показывают, что метод ОЭИД наиболее эффективен для получения порошков сплавов для отрицательного электрода Ni/MH аккумулятора при использовании инертных и не содержащих кислород диэлектрических жидкостей, в которых аморфизация поверхности не сопряжена с одновременным образованием поверхностных оксидов.

Параметры процесса получения
и электрохимические свойства частиц $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$,
диспергированных методом ОЭИД в криогенных жидкостях

Амплитуда напряжения импульсов $U_{\text{им}}$, В	Амплитуда разрядного тока $I_{\text{р}}$, А	Длительность разрядных импульсов $t_{\text{р}}$, мкс	Емкость рабочего конденсатора C , мкФ	Криогенная жидкость	Количество зарядных циклов	Удельная разрядная емкость C_d , мА·ч/г	КПД разряда η , %
400–450	400	—	50	Азот	8	200	67
75	600	500	300	Аргон	9	175	50
100	430	63	50	То же	9	170	40
200	600	50	50	"	8	85	34

С целью улучшения характеристик электродов были проведены эксперименты по отжигу полученных порошков в следующих средах: газообразном аргоне, водороде и вакууме. Наилучшие результаты показали порошки, полученные в жидком аргоне и отожженные в газообразном аргоне при 900°C в течение 30 минут (рис.5, кривая 1). Как следует из рис.5, кривая 2, на втором месте по эффективности оказался отжиг в вакууме; отжиг в среде водорода (рис.5, кривая 5) показал самые низкие результаты. Из рентгеноструктурного анализа этих порошков найдено, что изменения фазового состава после отжига не наблюдалось, хотя некоторое сужение линий свидетельствовало о спекании порошка и увеличении размеров зерен. Отжиг порошков, полученных в спирте, в среде газообразного аргона при 900°C в течение 30 минут также приводил к возрастанию разрядной емкости (рис.5, кривая 3) и снижению саморазряда. Данные рентгеноструктурного анализа показали, что увеличилась относительная интенсивность линий, соответствующих оксидам, — вероятно, за счет разрушения некоторых сложных гидридов, в состав которых входил кислород. Отметим, что температура отжига порошков существенно влияла на характеристики электродов. Так, порошки, отожженные при 800°C, не меняли

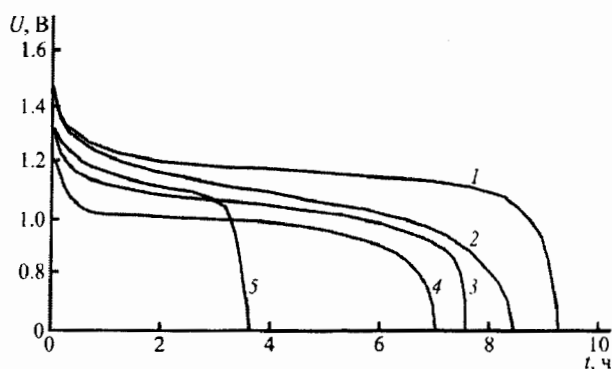


Рис.5. Электрохимические характеристики порошка сплава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, полученного методом ОЭИД в жидком Аг (1, 2, 5) и этиловом спирте (3, 4), после отжига: в Аг (1, 3), в вакууме (2, 4) и водороде (5). Масса порошка – 0,5 г, ток разряда – 11 мА

своих электрохимических свойств, в то же время для электродов на основе порошков, отожженных при 970°C, электрохимические свойства резко ухудшались.

Следует отметить, что в процессе циклирования электродов также возрастало значение разрядной емкости (рис.6), что связано, по-видимому, с изменением как поверхностных, так и объемных свойств, микрочастиц в процессе их наводороживания.

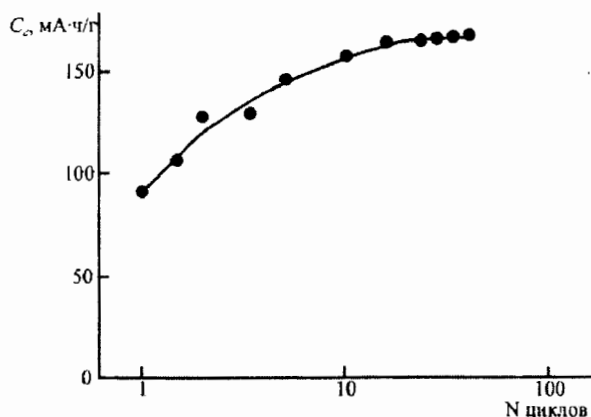


Рис.6. Зависимость удельной электрической емкости C_d от числа циклов N для отрицательного электрода на основе сплава $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$, диспергированного в жидком аргоне. Ток заряда равен току разряда $I = 56$ мА/г, $C_{\text{заряд}} = 230$ мА·ч/г

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что метод объемного электроискрового диспергирования гранул сплава Ti-Ni-Zr является перспективным методом получения порошков металлгидридных сплавов для отрицательного электрода никель-металлгидридного аккумулятора. Этот метод диспергирования оказывает существенное воздействие на поверхность микрочастиц сплавов, в

Использование метода объемного электроискрового диспергирования
для получения порошков водородсорбирующего сплава Ti-Zr-Ni

результате чего уменьшается их окисление и усиливается процесс накопления в объеме частиц электрохимически активных форм связанного водорода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang H.W. et al. // J. Mater. Res. 1995. V.10. P.1680.
2. Yan D.Y., Sandrock G., Suda S. // J. Alloys Comp. 1995. V.223. P.32.
3. Lee S.-M., Kim S.-H., Jeon S.W., Lee J.-Y. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.4464.
4. Kelton K.F., Gibbons P.C. // Materials Research Soc. Bulletin. 1997. November. P.69.
5. Kim J.Y., Gibbons P.C., Kelton K.F. // J. Alloys Comp. 1998. V.266. P.311.
6. Yu J.-S., Lee S.-M., Cho K., Lee J.-Y. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.2013.
7. Song M.Y., Ahn D., Kwon I.H., Chough S.H. // J. Electrochem. Soc. 2001. V.148. P.A1041.
8. Jung J.-H. et al. // J. Alloys Comp. 1998. V.266. P.266.
9. Jung J.-H. et al. // J. Alloys Comp. 1998. V.266. P.271.
10. Yu J.-S., Lee H., Lee P.S., Lee J.-Y. // J. Electrochem. Soc. 2000. V.147. P.2494.
11. Lee S.-M. et al. // J. Electrochem. Soc. 2002. V.149. P.A1278.
12. Yu J.-S., Lee H., Lee S.-M., Lee J.-Y. // J. Electrochem. Soc. 1999. V.146. P.4366.
13. Berkowitz A.E., Walter J.L. // J. Mater. Res. 1987. V.2. P.277.
14. Kodama R.H., Nash A.E., Spada F.E., Berkowitz A.E. // Nanophase Materials / Eds. G.C.Hadjipanayis, R.W.Siegel. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1994. P.101.
15. Shevchenko N.B., Chriestodoulides J.A., Meng-Burany X., Hadjipanayis G.C. // J. Appl. Phys. 1997. V.81. P.5564.
16. DiBitonto D.D., Eubank P.E., Patel M.R., Barrufet M.A. // J. Appl. Phys. 1989. V.66 P.4095.
17. Parker F.T. et al. // Mater. Lett. 2001. V.49. P.184.
18. Berkowitz A.E. et al. // J. Magn. Mater. 2003. V.254-255. P.1.
19. Байрамов P.K. // Журн. прикл. химии. 2003. Вып.5. С.771.