

INFLUENCE OF MICRO ENCAPSULATING OF AB₂-TYPE ALLOYS ON THE PROCESS OF FURTHER SURFACE ACTIVATION

S. S. Chuprov, L. G. Shcherbakova^{*}, and T. V. Khomko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine,
3, Krzhizhaniovskii, Kiev, 03142, Ukraine

Introduction

The extensive application of AB₂-type alloys with a structure of Laves phases as electrode materials in Ni-MH cells is hindered by their disadvantages, namely the necessity of additional surface activation and an inadequate cyclic stability of the alloys. The processes of chemical surface activation, as a method of increasing the initial discharge capacity, are based on the selective interaction of individual components of an alloy with a medium for the purpose of removing the surface layers impermeable for hydrogen. For the AB₂-type alloys, treatment in hot alkali solutions or fluorine-containing electrolytes is preferable. The microencapsulating of powders of intermetallic compounds (IMC) with different metals and alloys with the aim to increase their cyclic stability makes it possible to decrease significantly the oxidation and degradation of metals during reversible sorption-desorption of hydrogen.

In the present work, results of an investigation on the influence of the microcladding of powders of AB₂-type alloys on the efficiency of further surface activation, i.e., on the discharge capacity of electrodes are proposed.

Results and Discussion

Powders of AB₂-type alloys produced by Ovonic Battery Co. were the subject of inquiry. For comparison, LaNi₅ powder produced by the same firm was used. Working electrodes for testing were prepared in the form of pellets with a diameter $d = 10$ mm by cold pressing with adding electrolytic copper powder (up to 70 mass %) as a binder and without it. The composition and structure of the initial and cladded powders before and after activating treatment, the fractional composition and morphology of the surface of particles were studied with a scanning Auger microprobe. Data of the initial powders are presented in the Table. Two types of coatings were deposited on powders. These were copper coatings with small contents (up to 3 mass %) of Ni and Ni-P. The coatings were deposited by the chemical

method in aqueous solutions with using reducers. Information on the fractional composition and morphology of particles enabled us to optimize the amount of the deposited coatings and the method of surface preparation before cladding. During deposition, on powder particles, not continuous coatings, but point thin ones formed, with structural defects of the surface of particles being the sites of their preferential distribution. The powders were hydrogenated in a Siverts unit with a stepwise temperature lowering from 400 to 15 °C with an interval of 100 °C.

The surface of all powders was oxidized. According to Auger spectroscopy results, the surface film contained up to 20 at. % of oxygen mainly in the form of zirconium and titanium oxides. The chemical activation of the initial and microcladded powders was carried out in a 6M solution of KOH at a temperature of 85±3 °C. The treatment time was chosen with consideration for the compositions of the alloys. The efficiency of the treatment of the material was assessed by the electrochemical method, namely by determining the discharge capacity (C_p) of electrodes in the first charge-discharge cycles. The electrochemical tests were performed in a three-electrode cell with the separated cathodic an anodic spaces in a 6M KOH solution at a temperature of 20-25 °C.

It was established that the electrodes made of the initial powders of AB₂ alloys were not activated in the first three cycles. For these electrodes, a weak polarizability and a high overvoltage of hydrogen release during cathodic polarization, as well as very low anode currents (tens of microamperes), practically independent of the time of cathodic saturation by hydrogen, are typical. The deposition of coatings of both types and the addition of the copper binder before pressing did not increase the sorption capacity of the initial alloys. The electrodes made of LaNi₅ powder absorbed hydrogen even in the first cycle, but had low values of discharge capacity ($C_p=80$ mA*h/g).

^{*}E-mail: larica_c@uikr.net

The efficiencies of chemical activation and activation in the gas phase were found to be dependent on the composition of the material and, as a consequence, on the composition of the surface film. The hydrogenation of powders MF1 and MF4, subjected to the same preliminary activation in vacuum at a temperature of 400 °C for 0.5 h, revealed that the initial hydrogen sorption capacity of powder MF1 was only 0.2 mass % H₂, while the hydrogen capacity of alloy MF4 attained its maximum value of 1.73 mass % even in the first cycle. In alloy MF1, the last-mentioned value of hydrogen capacity was obtained only in the sixth cycle. Differences in the kinetics of interaction of the investigated powders with hydrogen are probably connected with the presence of Ni, which catalyzes the dissociation of hydrogen molecules, and differences in the composition of the surface films, especially in the amount and the form of carbon in them.

For the MF4 alloy powder, the effective surface activation by alkali treatment was achieved for 1 h, while, for the MF1 alloy powder, it was achieved for 2 h. The electrodes made of the activated powders of both alloys exhibited high discharge capacities even in the first cycle (see the Table). An electrode made of the LaNi₅ powder activated for 0.3 h had a discharge capacity close to the greatest possible one for this compound (C_p = 246 mA*h/g) even in the first cycle.

The fact that the deposition of metallic coatings on the surface of the powders of AB₂-type alloys facilitates surface activation with a simultaneous reduction of the treatment time was established. Electrodes made of powder MF1 with Cu-Ni and Ni-P coatings after treatment for 1 h exhibited values C_p = 180-210 mA*h/g, that were obtained in the initial powder after treatment for 2 h (see the Table). Even a larger positive effect was observed in activated MF2 powder with a Ni-P coating, which, in the initial state, was very weakly activated in the same regime.

In the presence of an island coating, the mechanism of acceleration of activation is most probably connected with changes in the conditions of catalytic adsorption and hydrogen penetration along coating-alloy interfaces, and with the acceleration of the local formation of hydride phases of the alloys. The last-mentioned process is accompanied by an increase in volume and the appearance of the network of micro- and macrocracks in the oxide film, mainly about islands of coatings.

Conclusions

1. The efficiency of hot alkali activation depends on the compositions of AB₂-type alloys, which determine the composition and structural morphology of surface oxide films and their chemical stability in treatment.
2. The deposition of Cu-Ni and Ni-P coatings on alloy powders of the compositions Ti_{1-x}Zr_xMn₂ and Ti_{1-x}Zr(NiMn)₂La_{0.05} facilitates surface activation and makes it possible to reduce the treatment time.

Table. Influence of activation and coatings on the discharge capacity of pressed electrodes

Alloy No	Alloy composition	Grain size, μm	Cycle No.	V _H , mass %	Discharge capacity, mA*h/g		
					Initial	Cu-Ni	Ni-P-
MF1	Ti _{1-x} Zr _x Mn ₂	5 - 60	1	0.20	0 ¹ 190 ²	210	130
			2	1.62*	4 260		
MF2	Ti _{1-x} Zr _x (NiMn) ₂ La _{0.05}	5-40	1		0 14		231
			2		14 123		
MF4	Ti _{1-x} Zr _x (NiSn) ₂	5-60	1	1.73	128		
			2	1.62	0 162		
AB5A	LaNi ₅	5-40	1	-	37 246		60
			2		73		

* hydrogen sorption capacity in the sixth cycle;

^{1,2} values in the column correspond to the initial surface before and after activation, respectively

ВЛИЯНИЕ МИКРОКАПСУЛИРОВАНИЯ СПЛАВОВ ТИПА АВ₂ НА ПРОЦЕСС ПОСЛЕДУЮЩЕЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ

С.С.Чупров, Л.Г.Щербакова,* Т.В. Хомко

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ, ул. Кржижановского 3,
Киев, 03142, Украина

Введение

Широкое использование водородсорбционных сплавов типа АВ₂ со структурой фаз Лавеса в качестве электродных материалов в Ni-MH аккумуляторах сдерживается такими их недостатками, как необходимость дополнительной активации поверхности и неудовлетворительной циклической стойкостью сплавов. Процессы химической активации поверхности, как способ повышения начальной разрядной емкости, основаны на селективном взаимодействии отдельных компонентов сплава со средой с целью удаления поверхностных слоев, непроницаемых для водорода. Для сплавов типа АВ₂ предпочтительными являются обработка в горячих щелочных растворах или во фторсодержащих электролитах. Микрокапсулирование порошков ИМС различными металлами и сплавами с целью повышения их циклоустойкости позволяет существенно уменьшить окисление и деградацию материала при обратимой сорбции-десорбции водорода.

В настоящем сообщении представлены результаты исследования влияния микроплакирования порошков сплавов типа АВ₂ на эффективность последующей активации, т.е. на разрядную емкость электродов.

Результаты и их обсуждение

Объектами исследования являлись порошки сплавов типа АВ₂ фирмы «Ovonik Battery Co». Для сравнения использовали порошок LaNi₅, изготовленный той же фирмой. Рабочие электроды для испытаний в виде таблеток d=10мм готовили холодным прессованием порошков без либо с добавлением в качестве связующего порошка электролитической Cu (до 70 мас.%). Состав и структуру исходных и плакированных порошков до и после активационной обработки, фракционный состав и морфологию поверхности частиц изучали с использованием сканирующего Оже-микронзонда. Данные об исходных порошках приведены в таблице. На порошки наносили два типа покрытий: Cu с малым содержанием

Ni и Ni-P в количестве 3 мас.%. Покрытия получали химическим методом в водных растворах с помощью восстановителей. Информация о фракционном составе и морфологии частиц позволила оптимизировать количество наносимого покрытия и способ подготовки поверхности перед плакированием. При осаждении на частицах порошков образовались не сплошные, а точечные, тонкие покрытия, местами преимущественного распределения которых являлись структурные дефекты поверхности частиц. Порошки гидрировали на установке Сивертса при ступенчатом снижении температуры от 400 до 15 °С с интервалом 100 градусов.

Поверхность всех порошков была сильно окислена. По результатам Оже-спектроскопии поверхностная пленка содержала до 20 ат.% кислорода. Преимущественно они представляли собой оксиды Zr и Ti. Химическую активацию исходных и микроплакированных порошков проводили в 6M растворе КОН при температуре 85±3 °С., время обработки выбирали с учетом состава сплава. Эффективность обработки материала оценивали электрохимическим методом, определяя разрядную емкость (C_p) электродов в первых циклах заряд-разряд. Электрохимические испытания проводили в 3-х электродной мини-ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами в 6M растворе КОН при температуре 20-25 °С при катодной поляризации и очень низкие анодные токи (десятки мкА), практически не зависящие от времени катодного насыщения водородом. Нанесение на порошки покрытий обоих типов, как и введение при прессовании медного связующего не повышало сорбционную способность исходных сплавов. Электроды, изготовленные из порошка LaNi₅, поглощали водород уже в 1-ом цикле, однако имели низкие значения разрядной емкости (C_p=80 мА.ч/г).

Установлено, что эффективность как

*E-mail: larisa_c@ukr.net

химической активации, так и активации в газовой фазе зависели от состава материала и, как следствие, от состава поверхностной пленки. Гидрирование порошков MF1 и MF4, прошедших одинаковую преактивацию в вакууме при температуре 400 °С в течение 0,5 часа, показало, что начальная сорбционная емкость порошка MF1 всего 0.2 мас.% H₂, а сплав MF4 уже в 1-ом цикле достигает максимальной водородоемкости - 1.73 мас.%. Такое количество H₂ сплава MF1 поглощает только в 6-ом цикле. Различия в кинетике взаимодействия исследованных порошков с водородом связаны, по-видимому, с наличием в порошке MF4 никеля, катализирующего процессы диссоциации молекул водорода, и различием в составе поверхностных пленок, особенно по количеству и форме присутствующего углерода.

Эффективная активации поверхности порошка сплава MF4 путем щелочной обработки достигалась в течение 1 часа, а порошка MF1 - 2 часов. Электроды из активированных порошков обоих сплавов уже в 1-ом цикле показывали высокую разрядную емкость (табл.). Электрод из активированного в течение 0.3 часа порошка LaNi₅ уже в 1-ом цикле имел разрядную емкость, близкую к максимально возможной для данного соединения (C_p=246 мА*ч/г).

Установлен факт, что нанесение на поверхность порошков сплавов типа AB₂ металлических покрытий облегчает активацию поверхности при одновременном сокращении времени обработки.

После обработки порошка MF1 с покрытиями Cu-Ni и Ni-P в течение 1 часа изготовленные из них электроды показывали в 1-ом цикле значения C_p= 180-210 мА*ч/г, которые достигались на исходном порошке после 2 часовой обработки (табл.). Еще больший положительный эффект наблюдался на активированном порошке MF2 с покрытием Ni-P, который в исходном состоянии в том же режиме активировался очень слабо.

Механизм облегчения активации при наличии островкового покрытия связан, вероятнее всего, с изменением условий каталитической адсорбции и проникновения водорода по границам раздела покрытие-сплав и облегчения локального формирования гидридных фаз сплава. Последнее сопровождается увеличением объема и появлением сетки микро- и макротрещин в оксидной пленке, преимущественно, вокруг островков покрытий.

Выводы

1. Эффективность горячей щелочной активации зависит от состава сплавов типа AB₂, который определяет состав и структурную морфологию поверхностных оксидных пленок и их химическую стойкость при обработке.
2. Нанесение на порошки сплавов состава Ti_{1-x}Zr_xMn₂ и Ti_{1-x}Zr_x(NiMn)₂La_{0.05} покрытий Cu-Ni и Ni-P облегчает активацию поверхности при одновременной возможности сокращения времени обработки.

Таблица Влияние активации и покрытий на разрядную емкость пресованных электродов

N сплава	Состав сплава	Размер зерна, мкм	№ цикла	V _H , мас. %	Разрядная емкость, мА*ч/г			
					Исходная	Cu-NiПк	Ni-P-Пк	
MF1	Ti _{1-x} Zr _x Mn ₂	5 - 60	1	0.20	0 ¹	190 ²	210	130
			2	1.62*	4	260		206
MF2	Ti _{1-x} Zr _x (NiMn) ₂ La _{0.05}	5-40	1		0	14		231
			2		14	123		238
MF4	Ti _{1-x} Zr _x (NiSn) ₂	5-60	1	1.73		128		
			2	1.62	0	162		
AB5A	LaNi ₅	5-40	1	-	37	246		60
			2		73			190

* - сорбционная емкость по водороду в 6-ом цикле; ^{1,2} - значения в столбце относятся к исходной поверхности до и после активации, соответственно