

СТРУКТУРА И ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ

Денис Р.В.*, Салдан И.В., Делаплейн Р.¹, Березовец В.В., Завалий И.Ю.

Физико-механический институт НАН Украины, ул. Научная 5, Львов, 79601 Украина

⁽¹⁾ Studsvik Neutron Research Laboratory, Uppsala University, S-611 82 Nyköping, Sweden

* Факс: 380(322)649427; e-mail: rdenys@ipm.lviv.ua

Введение

Магний и его сплавы являются одними из наиболее перспективных материалов для хранения водорода и для электродов для Ni-MG аккумуляторов благодаря высокой водородсорбционной емкости (Mg - 7.6 мас.%, Mg₂Ni - 3.6 мас.%), низкой стоимости, доступности и нетоксичности [1]. Существенными недостатками магниевых сплавов являются высокие температуры (250-300°C) и низкая скорость сорбции-десорбции водорода, а также низкая коррозионная стойкость. Среди ряда методов улучшения водородсорбционных параметров сплавов магния следует выделить высокоэнергетический механохимический помол, который позволяет получить материал в аморфном нанокристаллическом состоянии, а также синтезировать новые соединения. В данной работе приведены результаты исследования сплавов на основе Mg₂Ni, которые синтезированы названным методом и модифицированы титаном, марганцем и кислородом.

Результаты и обсуждение

Для приготовления сплавов использовали порошки металлов Mg, Ni, Ti, Mn (не менее 99,9% осн. компонента), TiO и промышленный сплав Mg₂Ni. Синтез сплавов проводили с использованием высокоэнергетического механического помола (SPEX-8000D) с последующим спеканием в атмосфере аргона. Помол производили в заполненных чистым Ag герметических камерах, соотношение массы мелющих тел к массе порошка было 10:1, время помола 10 часов. После помола порошок спрессовывали в таблетки под давлением 5т/см² и спекали в потоке аргона при температуре 500 °C. Фазово-структурный анализ проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3.0.

Рентгено-фазовый анализ полученных сплавов показал, что частичное замещение магния на титан или марганец в сплаве Mg₂Ni сопровождается образованием новых тройных интерметаллических соединений с гранецентрированной кубической структурой. При составе сплавов Mg_{1.5}M_{0.5}Ni (M=Ti, Mn) удалось получить практически однофазные образцы. Структурный анализ показал, что эти новые соединения характеризуются структурой типа Nb₃Ni₂Si [2], которая является упорядоченной производной от структуры типа Ti₂Ni. Результаты

нейтронографического анализа соединения Mg₃MnNi₂ приведены на рис. 1 и в таблице.

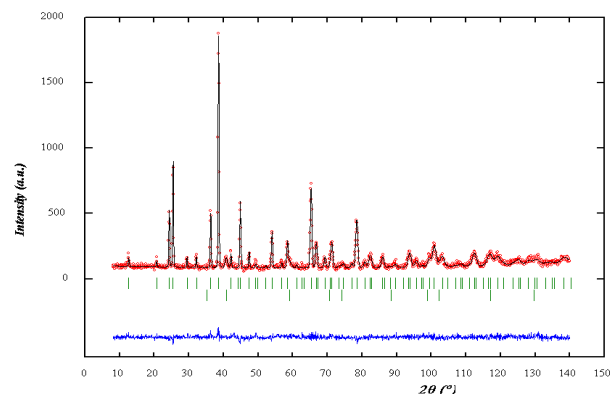


Рис. 1. Экспериментальный (○), расчетный (-) и разностный (нижняя линия) профили нейтронограммы соединения Mg₃MnNi₂ (дифрактометр NPD, λ=1.470Å). Вертикальные линии отвечают положению брэгговских отражений основной фазы Mg₃MnNi₂ (вверху) и примесной фазы MgO (внизу).

Таблица. Кристаллографические параметры соединения Mg₃MnNi₂

Пр.гр. *Fd3m*, *a*=11.5612(3) Å, *V*=1545.29(7) Å³

Атом	Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>B</i> _{iso} (Å ²)
Mg	48 <i>f</i>	0.4276(3)	1/4	1/4	0.59(9)
Mn	16 <i>c</i>	0	0	0	1.3(3)
Ni	32 <i>e</i>	0.2057(2)	<i>x</i>	<i>x</i>	0.61(6)

*R*_B= 7.59%, *R*_p=7.21%, *R*_{wp}=9.19%; χ²=1.11

Существует большое количество интерметаллидов со структурой типа Ti₂Ni, которая стабилизируется легкими атомами внедрения O (C, N). Поэтому, в данной работе нами было синтезировано однофазные сплавы состава Mg₂Ti₂Ni₂O_{0.25} и Mg₂Ti₂Ni_{1.5}Mn_{0.5}O_{0.25} для проверки гипотезы про возможность стабилизации соединений в системах на основе магния. Установлено, что синтезированные сплавы характеризуются объемноцентрированной кубической структурой со статистическим распределением атомов металла в узлах кристаллической решетки. Отсутствие в составе сплавов примесей оксидов металлов позволяет сделать предположение про растворение кислорода в ОЦК структуре с наиболее вероятным заполнением октаэдрических пустот. Однако, это предположение требует дополнительной проверки методом ней-

тронной диффракции.

В отличие от традиционного сплава Mg_2Ni , который поглощает водород только при температурах выше $300^\circ C$ и высоких давлениях, исследованные в данной работе новые сплавы способны поглощать водород уже при комнатной температуре и давлениях 1-2 МПа. Так, соединение Mg_3MnNi_2 поглощает водород при комнатной температуре и давлении 1 МПа, образуя гидрид с весовым содержанием водорода около 1 %. Исследование десорбции водорода из гидрида методом ТДС показало, что интенсивное выделение водорода начинается с температур около $120^\circ C$ с пиком при $200^\circ C$, тогда как выделение водорода из гидрида Mg_2NiH_4 происходит при температурах выше $250^\circ C$. Следует отметить, что новые магниевые соединения также характеризуются улучшенной кинетикой абсорбции-десорбции водорода.

Электрохимическое тестирование МГ электродов на основе новых сплавов Mg проводили на компьютеризованном приборе PGStat8 за методикой описанной в [3]. Зарядно-разрядное тестирование МГ электродов проводили в гальваностатическом режиме при 50 мА/г. Разряд останавливали при потенциале рабочего электрода $-0,6V$ (Ag/AgCl). На рис.2. представлены кривые зависимости емкости электродов на основе Mg_3MnNi_2 , Mg_3TiNi_2 (г.ц.к. структура) и $Mg_2Ti_2Ni_2O_{0.25}$ (о.ц.к структура) от количества циклов.

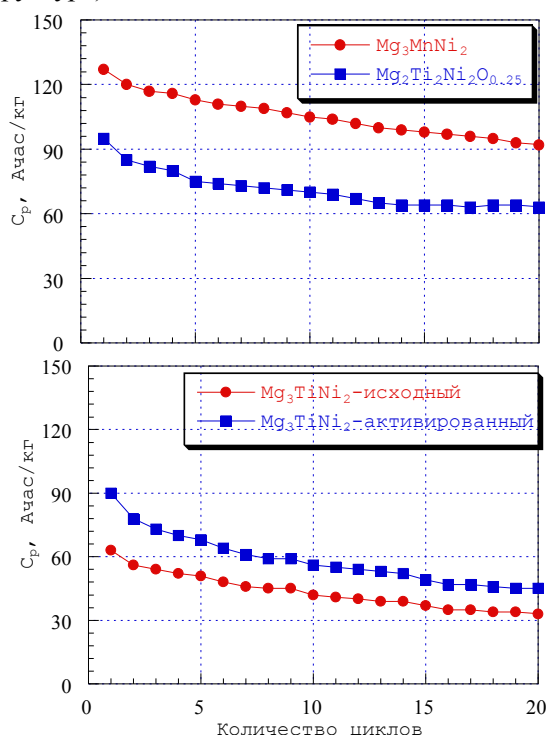


Рис.2. Зависимость разрядной емкости от количества циклов для сплавов Mg_3MnNi_2 , $Mg_2Ti_2Ni_2O_{0.25}$ и Mg_3TiNi_2 .

Среди исследованных материалов наивысшей разрядной емкостью обладают электроды на основе Mg_3MnNi_2 (216 мАг/г), этот материал демонстрирует также идеальную кривую электрохимического разряда и достаточно хорошую для магниевых сплавов циклическую стабильность. Его разрядная емкость после 20 циклов составляет 74% от исходной, тогда как разрядная емкость сплава Mg_2Ni покрытого Ni после 10 циклов уменьшается на 80% [4]. Для улучшения характеристик электродов проведение фторирования их поверхности с помощью водного раствора NH_4F [5]. В нашем исследовании фторирование раствором NH_4F привело к увеличению исходной разрядной емкости почти на 50% в сравнении с необработанным материалом. При этом циклическая стабильность электродов практически не изменилась.

Выводы

Методом высокоэнергетического механического помола синтезированы новые соединения магния с гранецентрированной кубической структурой типа Ti_2Ni и объемно-центрированной кубической структурой. В сравнении с традиционным сплавом Mg_2Ni , новые материалы способны поглощать водород при комнатной температуре, характеризуются улучшенной кинетикой сорбции-десорбции водорода и электродными характеристиками.

Литература

1. Sandrock G. A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *J. Alloys Comp.* 1999;293-295:877-888.
2. Gladyshevskiy E.I., Kuz'ma Yu.B., Krypyakevych P.I. Crystal structures of the compounds Mn_3Ni_2Si , V_3Ni_2Si , Nb_3Ni_2Si , and related chromium and tantalum compounds. *Zhurnal Strukturnoyi Khimii* 1963;4(3):372-379.
3. Zavaliy I.Yu., Woicik G., Mlynarek G., Saldan I.V. *et al.* Phase-Structural Characteristics of $(Ti_{1-x}Zr_x)_4Ni_2O_{0.3}$ Alloys and Their Hydrogen Gas and Electrochemical Absorption-Desorption Properties. *J. Alloys Comp.*, 2000;314:124-131.
4. Chen J., Bradhurst, Dou S.X., Liu H.K. Mg_2Ni alloy for metal hydride electrodes. *J. Materials Sci.* 1998;33:4671-4675
5. Yang H. *et al.* Characteristics of $Mg_2Ni_{0.75}Cr_{0.25}$ alloy after surface treatment. *J. Alloys Comp.* 2000;305:282-289.