

PACS: 81.05.Bx, Rm; 81.20.Ev; 81.40.Vw; 72.15.Eb; 82.47.Cb

И.Ю. Прохоров¹, Л.Г. Щербакова², Г.Я. Акимов¹, Ю.М. Солонин²

АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ ГИДРИДООБРАЗУЮЩИХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

²Институт проблем материаловедения им. И.И. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, г. Киев-142, 03680, Украина

Статья поступила в редакцию 16 марта 2011 года

Методами электронной микроскопии, электронно-микроскопического химического анализа (ЭСХА) и измерения электрофизических свойств исследована активация высокими давлениями порошковых гидридообразующих интерметаллидов $LaNi_5$ и $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$, используемых в никель-металлогидридных аккумуляторах. Обнаружено, что удельное сопротивление компактов низкого давления из порошков как в состоянии поставки, так и химически активированных слишком велико вследствие образования оксидной пленки на поверхностях частиц, но резко падает при определенном критическом давлении (0.4 kbar – для $LaNi_5$ и 1.0 kbar – для $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$). Выполнена оценка толщины оксидной пленки. Предложен и испытан композиционный материал из порошков разного состава и дисперсности, в котором после обработки высоким давлением обнаружены наилучшие механические свойства и остаточная проводимость.

Ключевые слова: интерметаллиды, гидриды, высокие давления, активация порошков

Введение

Активация порошковых гидридообразующих интерметаллидов и сплавов, используемых, в частности, в металлогидридных аккумуляторах, остается актуальной задачей, несмотря на многолетнюю историю исследований и разработок и успешную коммерциализацию таких систем. Важность этого аспекта обусловлена, с одной стороны, необходимостью обеспечения максимально свободного и легкого доступа водорода к объему металла, а с другой – стремлением получить как можно меньшее удельное сопротивление электродной массы, определяющее удельную мощность системы. Эти два фактора формируют основные потребительские качества аккумулятора: реально достижимую энергоемкость и полезную мощность при зарядке и разрядке.

Суть проблемы состоит в образовании плотной оксидной пленки на поверхности частиц сплавов, основу которых составляет никель. Окисление

никеля в любых условиях изучено очень подробно. Известно, в частности, что при нормальных условиях толщина мгновенно образующейся оксидной пленки NiO на плоской поверхности составляет около 21 μm [1]. После измельчения сплава путем помола или распыления в инертной среде до состояния крупного порошка, применяемого в аккумуляторах (400 mesh или около 38 μm), поверхность частиц окисляется почти до полной потери проводимости и способности поглощать водород. В связи с этим материал перед использованием подвергают химической активации путем обработки щелочами (раствором KOH) [2] или гидридами (растворы борогидридов калия KBH₄ или натрия NaBH₄) [3]. Восстановительная среда приводит к частичному удалению оксида, а выделяющийся при реакции водород – к частичному наводороживанию сплава [2,3].

Тем не менее подобные обработки не гарантируют ни полного удаления оксида, ни невозможности его повторного образования в процессе дальнейшего формирования электродов. Поэтому в состав катодной массы дополнительно вводят электропроводные связующие добавки, а электрод подвергают «тренировке» под током.

В настоящей работе методом ЭСХА выполнено исследование гидридообразующих порошковых сплавов и изучена возможность их активации высокими давлениями за счет самодеформирования [4].

Материалы и методы исследования

Объектом исследования служил порошок сплава LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1} фракции 400 mesh, полученный распылением в инертной среде. Частичное замещение никеля в исходном интерметаллиде LaNi₅ кобальтом и алюминием производили для понижения температуры сорбции–десорбции водорода [5]. Для сравнения был также изучен исходный интерметаллид LaNi₅, полученный механическим дроблением.

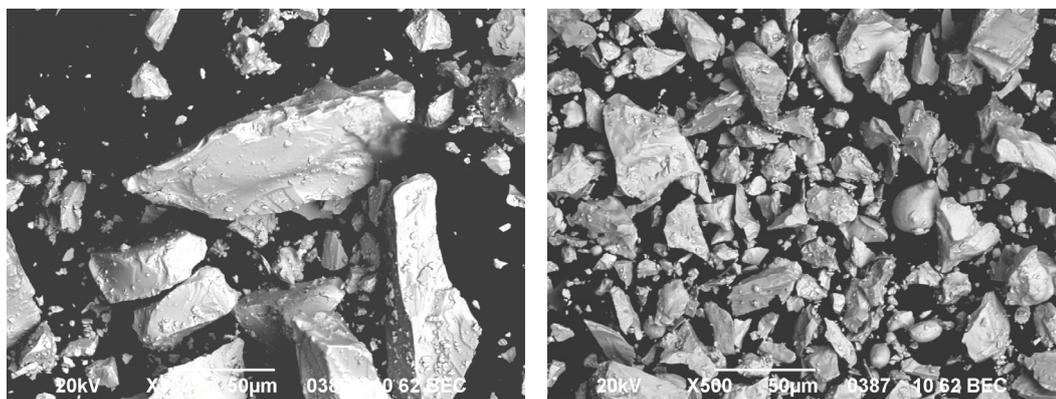
Часть порошка LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1} была исследована в неактивированном состоянии, а другая его часть – подвергнута химической активации в щелочных растворах.

Структуру и химический состав поверхностных слоев частиц порошка изучали на электронном микроскопе JSM-6490 при ускоряющем напряжении 20 kV и увеличениях до $\times 10000$.

Активацию высокими давлениями производили путем холодного изостатического прессования (ХИП) навески порошка в комбинированных пресс-формах между стальными опорами $\varnothing 20$ mm. Герметизированные пресс-формы с порошком подвергали обжатию рабочей жидкостью при давлениях до 5 kbar. Сопротивление прессовок измеряли стандартными цифровыми приборами после каждого обжатия без разборки распакованной пресс-формы. Кажущееся удельное сопротивление порошковой массы вычисляли за вычетом сопротивления опор (0.2 Ω) путем приведения к общим геометрическим размерам.

Результаты исследования

Исходные порошки. Структура исходных порошков LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ показана на рис. 1. Съемка произведена в отраженном электронном пучке, что позволяет выявить наличие фазовых доменов и инородных включений. Как видно на рис. 1, такие домены не выявляются, сплавы однородны.



a

б

Рис. 1. Структура исходных порошков LaNi_5 (*a*) и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (*б*)

Молотые порошки LaNi_5 состоят в основном из крупных частиц со средним размером $80 \mu\text{m}$. Частицы неровные, с острыми краями, носят явные следы множественных сколов. Порошки $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ также в основном состоят из неровных частиц со средним размером $20 \mu\text{m}$, но края этих частиц более гладкие, и среди них попадаются округлые капли.

Результаты химического анализа методом ЭСХА представлены в табл. 1. Следов натрия или калия не выявлено. Атомное соотношение металлов в LaNi_5 точно соответствует номинальному, в то время как в $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ оно несколько завышено в сторону лантана и занижено в сторону Al и Co.

Таблица 1

Результаты химического анализа порошков LaNi_5 и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ методом ЭСХА

Порошок	Место съемки	Элементный состав, at %				
		La	Ni	Co	Al	O
LaNi_5	Центр частицы	15.63	77.49	0	0.23	6.65
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$: исходный	Неровная частица	16.40	37.23	36.71	2.74	6.80
	Округлая частица	15.40	35.19	33.88	3.09	12.95
химически активированный	Неровная частица	14.41	31.97	30.54	1.28	21.79
	Округлая частица	15.53	31.51	31.16	1.75	20.05

Однако наибольший интерес для данной работы представляет содержание кислорода в поверхностных слоях частиц. Как видно из таблицы, даже в LaNi_5 , где оно минимально, поверхность довольно сильно окислена. Учитывая, что зондовый пучок проникает в глубь металла примерно на 3 μm , можно предполагать существование сплошной оксидной пленки толщиной до микрона даже в этом крупнодисперсном порошке. Почти такое же содержание кислорода наблюдается в большинстве частиц необработанного распыленного порошка $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$, хотя в округлых каплях оно почти вдвое выше.

Химическая обработка порошка, как следует из полученных данных, приводит к резкому усилению окисления и вытравливанию алюминия.

Действительно, как показали измерения электросопротивления порошков при минимальном давлении, достаточном для обеспечения плотного контакта, проводимость всех исходных материалов находится в мегаомном диапазоне (рис. 2), что делает их практически непригодными для использования в электрохимических системах.

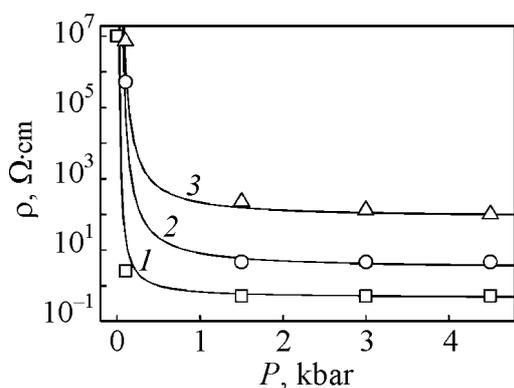


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления ρ от давления изостатического прессования P для порошков LaNi_5 (кривая 1) и $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (кривая 2 – исходный, кривая 3 – химически активированный). Точки – экспериментальные значения, линии – результат аппроксимации уравнением (1)

Экспериментальные точки на рис. 2 хорошо описываются эмпирическим уравнением вида

$$\rho(P) = \rho_0 \exp(P_0 / P), \quad (1)$$

где ρ_0 и P_0 – константы, имеющие смысл соответственно асимптотического остаточного удельного сопротивления и характеристического давления. В табл. 2 приведены значения этих констант для кривых, построенных на рис. 2.

Активация высоким давлением. На рис. 2 представлены результаты обработки порошков высокими давлениями. Никелид лантана приобретает металлическую проводимость уже при минимальных давлениях, обеспечивающих хотя бы небольшое взаимное смещение частиц, что свидетельствует о наличии тонкой и хрупкой оксидной пленки. Необработанный электродный сплав демонстрирует аналогичное поведение, но лишь начиная с давлений около 1.5–2.0 kbar, причем его остаточное удельное сопротивление существенно выше. Наконец, химически активированный сплав обнаруживает плавно снижающееся удельное сопротивление на еще более высоком уровне, который, по-видимому, уже неприемлем для большинства аккумуляторов.

Таблица 2

Значения асимптотического остаточного удельного сопротивления ρ_0 и характеристического давления P_0 в уравнении (1) для исследуемых материалов

Порошок	$\rho_0, \Omega \cdot \text{cm}$	P_0, kbar
LaNi_5	0.45	0.4
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$: исходный	3.0	1.0
химически активированный	80.0	1.0

Структура компактов. На рис. 3,*а* показана типичная структура компакта, полученного из неактивированного порошка $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ при давлении 2.1 kbar. Компакт однороден. Видны многочисленные трещины, особенно в крупных частицах, обнажающие ювенильную поверхность материала. На рис. 3,*б* выделен участок того же компакта при большем увеличении, иллюстрирующий вдавливание одной частицы в другую.

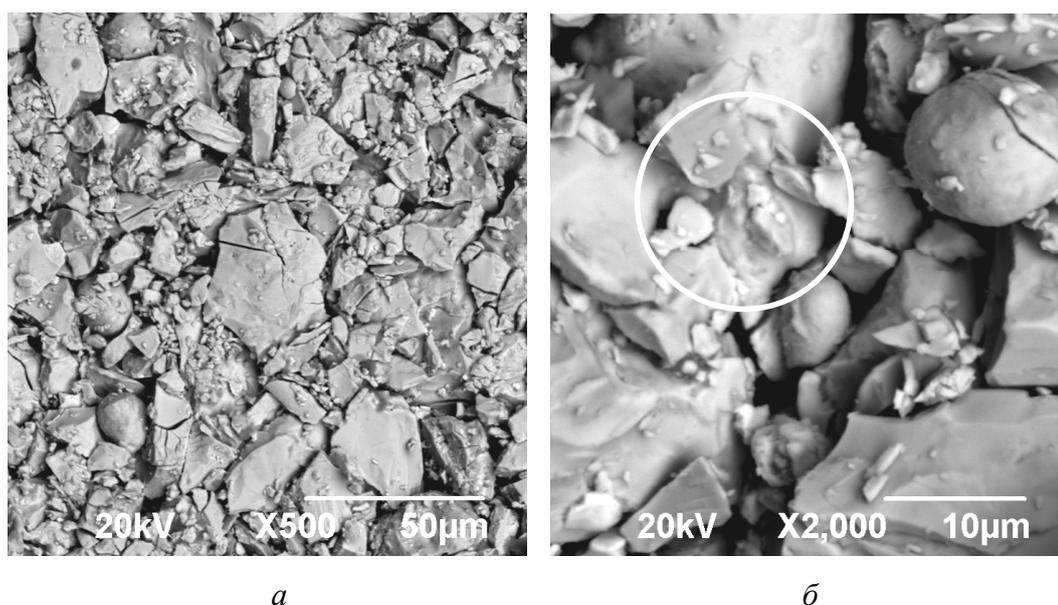


Рис. 3. Структура компакта, полученного из неактивированного порошка $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ при давлении 2.1 kbar: *а* – общий вид, *б* – вдавливание и разрушение частиц

Механическая прочность всех полученных компактов низка. Компакты склонны к осыпанию кромок и растрескиванию при недостаточно аккуратном обращении. Частицы порошка LaNi_5 при обжати пробивают эластичную оболочку пресс-формы, что приводит к затеканию рабочей жидкости.

Композит. Ввиду представленных выше данных была предпринята попытка сформировать композит из двух порошков. На рис. 4 показана

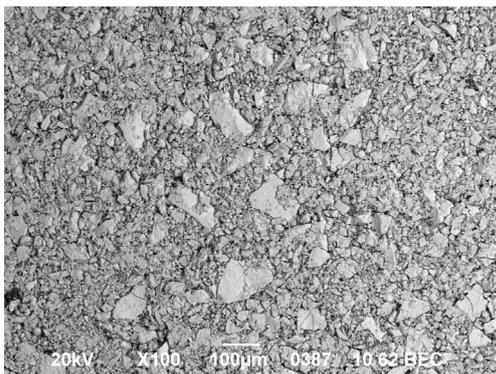


Рис. 4. Структура композита, сформованного при давлении 2.1 kbar из смеси порошков LaNi_5 и химически активированного $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

структура композита, сформованного при том же давлении 2.1 kbar из смеси порошков LaNi_5 и химически активированного $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ примерно в равных объемных частях. Удельное сопротивление композита составило около $27.5 \Omega \cdot \text{cm}$, что в 3 раза ниже активированного $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (см. табл. 2), причем, что также немаловажно, его механическая прочность повысилась до величины, допускающей свободное обращение.

Обсуждение

Представляет интерес сопоставление экспериментально обнаруженных характеристических давлений активации с основными свойствами исследуемых материалов. Рассмотрим для этого следующую упрощенную модель.

При самоиндентировании на частицу размером D давят вышележащие частицы со средним усилием PD^2 , где P – внешнее гидростатическое давление. Эта ситуация эквивалентна определению микротвердости H_μ , при котором индентор дает отпечаток площадью d^2 и погружается в материал на глубину αd , где α – численный множитель порядка единицы. Таким образом, если критическое условие самоиндентирования состоит в прорыве оксидной пленки толщиной d_c на частице, когда удельное сопротивление компакта резко падает, то приравнивание сил дает возможность оценить толщину пленки с точностью до множителя порядка единицы:

$$d_c \approx D \sqrt{P_c H_\mu} . \quad (2)$$

Микротвердость оксида никеля составляет около 6 GPa [6], а интерметаллидов на основе никеля – около 4 GPa [7]. Принимая последнее значение и подставляя установленные выше размеры частиц и характеристические давления, получаем для всех материалов толщину оксидной пленки порядка $0.5 \mu\text{m}$, что хорошо согласуется с приведенными выше электронно-микроскопическими наблюдениями.

Выводы

Таким образом, механическая активация электродных материалов высокими давлениями представляет весомые преимущества по сравнению с традиционными способами химической активации. Дополнительными преимуществами изостатического прессования являются: возможность одновре-

менного формования электродов (или всей электрохимической ячейки), устранение необходимости в электропроводных связующих веществах, а также возможность формирования композитов с управляемыми свойствами.

1. *B.C. Sales, M.B. Maple, F.L. Vernon III*, Phys. Rev. **B18**, 486 (1978).
2. *C.P. Овишински, М.А. Фетченко*, Патент 2120156 РФ (1993).
3. *K. Young, C. Fierro, B. Reichman et al.*, Patent 7261970 USA (2007).
4. *Г.Я. Акимов*, ФТТ **38**, 654 (1996).
5. *M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen, A.E. Dwight*, Nature **269**, 45 (1977).
6. *J. Cabrera-Cano, A. Dominguez-Rodriguez, R. Marquez, J. Castaing*, Rev. Phys. Appl. **14**, 559 (1979).
7. *M. Zhang, A.H. Heuer*, Scripta Mater. **54**, 1265 (2006).

І.Ю. Прохоров, Л.Г. Щербакова, Г.Я. Акімов, Ю.М. Солонін

АКТИВАЦІЯ ПОРОШКОВИХ ГІДРИДОУТВОРЮЮЧИХ ІНТЕРМЕТАЛІДІВ ВИСОКИМИ ТИСКАМИ

Методами електронної мікроскопії, електронно-мікроскопічного хімічного аналізу (ЕСХА), вимірювання електрофізичних властивостей досліджено активацію високими тисками порошкових гідридоутворюючих інтерметалідів LaNi_5 та $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$, що використовуються в нікель-металогідридних акумуляторах. Знайдено, що питомий опір компактів низького тиску з порошків як у стані поставки, так і хімічно активованих є завеликим внаслідок утворення оксидної плівки на поверхні частинок, але різко спадає при певному критичному тиску (0.4 kbar – для LaNi_5 та 1.0 kbar – для $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$). Виконано оцінку товщини оксидної плівки. Запропоновано та випробувано композиційний матеріал з порошків різного складу та дисперсності, в якому після обробки високим тиском виявлено найкращі механічні властивості й залишкову провідність.

Ключові слова: інтерметаліди, гідриди, високі тиски, активація порошків

I.Yu. Prokhorov, L.G. Scherbakova, G.Ya. Akimov, Yu.M. Solonin

HIGH PRESSURE ACTIVATION OF HYDRIDE FORMING INTERMETALLIDE POWDERS

High pressure activation of hydride forming intermetallide powders LaNi_5 and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ used in nickel-metal-hydride rechargeable batteries was studied by electronic microscopy, ESCA, and electrophysical measurements. It was found that low pressure compacts made of the powders in both as-received and chemically activated condition have too high specific resistivity due to surface oxide film formation on the particle surfaces. However, the resistivity drops dramatically at a definite critical pressure (0.4 kbar in LaNi_5 and 1.0 kbar in $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$). The oxide film thickness was estimated. The composite material made of powders of different composition and

particle size was proposed and tested revealing the best mechanical performance and conductivity after high pressure treatment.

Keywords: intermetallides, hydrides, high pressures, activation of powders

Fig. 1. Microstructure of the initial powders of LaNi_5 (*a*) and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (*b*)

Fig. 2. Dependence of resistivity ρ on isostatic pressure P for the LaNi_5 (curve 1) and $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (curve 2 – initial condition, curve 3 – chemically activated condition) powders. Symbols correspond to the experimental values; the solid lines are results of fitting with equation (1)

Fig. 3. Microstructure of the compact obtained from the non-activated $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ powder pressed under 2.1 kbar: *a* – overview, *b* – particle indentation and cracking

Fig. 4. Microstructure of a composite formed under pressure of 2.1 kbar from the mixed LaNi_5 powders and chemically activated $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$