

УДК 54.055: 621.762.01:66.094.25

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОРОШКА НИКЕЛИДА ТИТАНА,
ПОДВЕРНУТОГО МЕХАНОХИМИЧЕСКОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ ТИТАНОМ**Е.В. Абдульменова

Научный руководитель: профессор, д.т.н., С.П. Буякова

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

**ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF TITANIUM NICKELIDE POWDER
SUBJECTED TO MECHANOCHEMICAL ALLOYING WITH TITANIUM**E.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr., S. P. Buyakova

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic ave., 2/4, 634055

E-mail: Ekaterina.V.Abdulmenova@yandex.ru

Abstract. *It has been studied a electrochemical hydrogenation of Ti-Ni powder subjected to mechanochemical alloying with titanium. After mechanochemical alloying, Ti-Ni powder contained TiNi (B2, B19') and two Ti₂Ni phases. The cell size of Ti₂Ni (I) phase after alloying with titanium remained unchanged and was equal to $1.1283 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ nm. The cell size of Ti₂Ni (II) phase decreased as the Ti content in Ti-Ni powder during alloying increased. The Ti₂Ni (I) cell volume increased by 0.3 %, and the Ti₂Ni (II) cell volume increased by 17.6 % due to hydride formation. Hydrogenation of the Ti-Ni – Ti (15 wt %) powder mixture for 360 min hydrogenation yielded Ti₂NiH_{2.8} hydride.*

Введение. Развитие и внедрение водородных технологий в энергетику связано с выбором эффективного материала-носителя для хранения, аккумуляирования и транспортировки водорода.

Наибольшей стойкостью к окислению среди металлических материалов, способных обратимо адсорбировать водород, характеризуется сплав на основе Ti₂Ni. Получают сплав на основе Ti₂Ni разными способами, такими как химическое восстановление, сплавление и электродеокисление. Однако, использование традиционных способов получения сплава на основе Ti₂Ni приводят к ряду проблем: образование оксидных слоёв, нарушающих диссоциацию водорода, что затрудняет его сорбцию, и формирование необратимых гидридов, которые ухудшают разрядную ёмкость электродов [1, 2]. Улучшить гидрирующие свойства сплава на основе Ti₂Ni возможно при использовании новых способов получения сплавов. Так на сегодняшний день в литературе отсутствуют данные по получению сплава на основе Ti₂Ni методом механохимического легирования титаном полифазной системы Ti-Ni и его сорбционных способностях к водороду.

Цель настоящей работы – исследовать электрохимическое гидрирование порошка Ti-Ni, подвергнутого механохимическому легированию титаном.

Экспериментальная часть. Механохимическое легирование промышленного порошка Ti-Ni марки ПН55Т45 титаном марки ПТО-1 (АО «Полема») состояло из высокоинтенсивной механической

обработки и гомогенизирующей термической обработки. Высокоинтенсивную механическую обработку проводили в планетарной шаровой мельнице «АГО-2» в течение 300 секунд (1820 об./мин). Содержание введённого титана в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti варьировалось от 7 до 25 % масс. термическую обработку порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 при 1000 °С с выдержкой 30 минут. Насыщение водородом проводили электрохимическим методом, описанным в [3] в течение 360 минут. Распределение частиц по размерам определяли по снимкам, полученным на сканирующем микроскопе TESCAN VEGA 3SBH. Фазовый состав изучали при помощи рентгеновской дифракции при Cu-K α излучении. Параметры кристаллической ячейки определяли экстраполяцией по аппроксимирующей функции $\cos^2(\theta)$.

Результаты. На рис. 1 приведена зависимость среднего размера частиц от содержания введённого Ti в порошковую смесь с Ti-Ni после механической обработки и последующей за ней термической обработки. Средний размер частиц порошковых смесей (Ti-Ni) – Ti после механической обработки не зависел от содержания в них титана и составлял 9,5 мкм, что меньше среднего размера частиц в порошке Ti-Ni после механической обработки. Присутствие титана в смеси с порошком Ti-Ni препятствует агрегированию в процессе механической обработки. После термической обработки порошковых смесей средний размер частиц возрастал с увеличением в них титана в результате консолидации частиц.

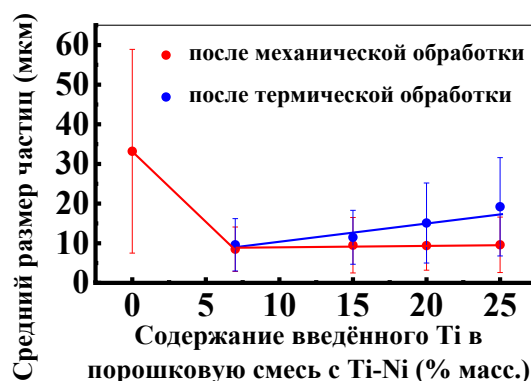


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц от содержания введённого Ti в порошковую смесь с Ti-Ni после механической обработки и последующей за ней термической обработки

Наибольшее относительное содержание фазы Ti₂Ni в порошковых смесях (Ti-Ni) – Ti, определённое по отношению суммарных интегральных интенсивностей фаз TiNi (B2, B19') и Ti₂Ni, наблюдалось при введении 15 % масс. титана. На рис. 2 представлены рентгенограммы порошка Ti-Ni после термической обработки, порошковой смеси Ti-Ni – Ti (15 % мас.) после механохимического легирования и после гидрирования этого состава. После термической обработки порошка Ti-Ni на рентгенограмме присутствуют дифракционные линии фаз TiNi (B2, B19'), Ti₂Ni и Ni₃Ti. После механохимического легирования на рентгенограмме порошка состава Ti-Ni – Ti (15 % мас.) присутствовали дифракционные линии, принадлежащие фазам TiNi (B2, B19') и Ti₂Ni. При этом для дифракционных линий с индексами отражения 422, 511 и 440 присутствуют расщепление рефлексов вследствие присутствия двух фаз Ti₂Ni с разными параметрами решеток. Параметр ячейки фазы Ti₂Ni (I) составил $1,1285 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм и сохранялся без изменений при введении титана в порошковую смесь с Ti-Ni. Параметр элементарной ячейки фазы Ti₂Ni (II) уменьшился до $1,1275 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. На рентгенограмме порошковой смеси Ti-Ni – Ti (15 % мас.) после гидрирования в течение 360 мин,

присутствуют дифракционные линии, принадлежащие кубической фазе гидрида Ti_2NiH_x . Параметр ячейки фазы Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования увеличился от $1,1275 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ до $1,1902 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм ($\Delta V = 17,6 \%$), указывающее на образование гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$. Элементарная ячейка фазы Ti_2Ni (I) не претерпела столь значительных изменений, и в процессе гидрирования составила $1,1263 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ нм. Достигнутое увеличение объема элементарной ячейки (17,6 %) Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования порошковой смеси состава Ti-Ni – Ti (15 % мас.) превышает данные ранее опубликованных работ (9,5-14,1 %) [2, 4].

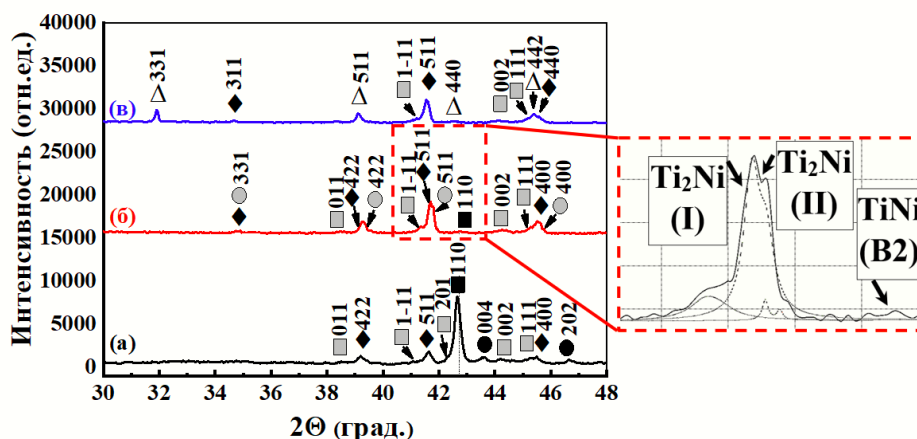


Рис. 2. Рентгенограммы порошков: Ti-Ni после термической обработки; порошковой смеси состава Ti-Ni-Ti (15 % мас.) после механохимического легирования (б); порошковая смесь (б) подвергнутая гидрированию в течение 360 мин (в); Вставка на рентгенограмме порошковой смеси состава Ti-Ni-Ti (15 % мас.) после механохимического легирования демонстрирует появление расщепления рефлексов 511■ – TiNi (B2); ■ – TiNi (B19'); ♦ – Ti_2Ni (E9₃) (I); ● – Ni_3Ti (D0₂₄); ● – Ti_2Ni (E9₃) (II); Δ – Ti_2NiH_x

Закключение. Таким образом, показано, что при механохимическом легировании в порошковой смеси присутствует две фазы Ti_2Ni . Объем элементарной ячейки Ti_2Ni (II) в процессе гидрирования в течение 360 мин увеличился на 17,6 %, что указывает на образование гидрида $Ti_2NiH_{2,8}$.

Работа выполнена в рамках государственных заданий ИФПМ СО РАН проекта FWRW-2021-0005 и проекта FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao X., Ma L., Yao Y. Ti_2Ni alloy: a potential candidate for hydrogen storage in nickel/metal hydride secondary batteries // Energy & Environmental Science. – 2010. – V. 3., № 9. – P. 1316–1321.
2. Luan B., Cui N., Zhao H. et. al. Mechanism of early capacity loss of Ti_2Ni hydrogen-storage alloy electrode // Journal of Power Sources. – 1995. – V. 55., № 1. – P. 101–106.
3. Abdulmenova E.V. Kulkov S.N. Mechanical high-energy treatment of TiNi powder and phase changes after electrochemical hydrogenation // International journal of hydrogen energy. – 2021. – V. 46. – P. 823–836.
4. Zhao X., Ma L., Ding Y., Shen X. Structural evolution and electrochemical hydrogenation behavior of Ti_2Ni alloy // Intermetallics. – 2010. – V. 18., №. 5. – P. 1086–1090.