

М.І. Сподарик, Л.Г. Щербакова, А.В. Самелюк, Ю.М. Солонін

## Застосування газорозпиленого сплаву $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ в якості матеріалу негативного електроду у Ni-MH акумуляторах

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
вул. Кржижановського, 3, м.Київ, 03680, Київ-142, Україна [email: poshtamary@ukr.net](mailto:poshtamary@ukr.net)*

Досліджено електрохімічні властивості електродів, виготовлених із газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ , такі як швидкість активації, розрядна ємність та здатність до високошвидкісного розряду. Визначені за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії загальні опори електродів добре узгоджуються з такими, які розраховані із інших електрохімічних залежностей. Показано, що використання композиту легких вуглецевих наноматеріалів у якості струмопровідної добавки електроду дещо знижує розрядну ємність електроду та кінетику його електродних процесів у порівнянні з електродом із мідною добавкою. Досліджено корозійну стійкість електродів у лужному електроліті при циклуванні.

**Ключові слова:** газорозпилений порошок сплаву, фракція, кінетика, гідрид, нанокompозит, корозія

*Стаття постуила до редакції 23.12.2013; прийнята до друку 15.03.2014.*

### Вступ

Воденьсорбуючі сплави на основі  $LaNi_5$  широко застосовуються в якості матеріалу негативних електродів у Ni-MH акумуляторах [1, 2]. Базовий інтерметалід  $LaNi_5$  володіє високою електрокаталітичною активністю у реакціях взаємодії з воднем, високою швидкістю об'ємної дифузії та характеризується високою корозійною стійкістю в лужному електроліті, тобто високою розрядною ємністю. Однак, при всіх позитивних якостях  $LaNi_5$  володіє двома суттєвими недоліками: низькою циклічною стабільністю в процесі заряду - розряду і високим рівноважним тиском у системі  $LaNi_5-H_2$ . Тому, для покращення воденьсорбційних та електрохімічних характеристик електродів зі сплавів типу  $AB_5$  зазвичай використовують часткове заміщення як компоненту А, так і компоненту В [3 - 5]. З літератури відомо, що часткова заміна Ni на Co покращує циклоустійкість електроду зі сплаву [5 - 8], заміна його на Al збільшує об'єм кристалічної ґратки та одночасно знижує рівноважний тиск формування гідриду [5, 8, 9]. Ефект від заміщення Ni на Mn вбачається у покращенні активації електроду та кінетики протікання електродних процесів [5, 8]. Лантан, задля здешевлення сплаву, часто заміщують на мішметал – суміш РЗМ. Крім того, введення мішметалу в склад сплаву зменшує розширення елементарної ґратки сплаву при гідруванні [3, 10, 11]. У дослідженнях в основному використовуються два комерційні типи мішметалів: збагачені по лантану

(MI): 44 - 51 % La, 20 - 25 % Ce, 9 - 11 % Pr, 27 - 41 % Nd (% ат.) і збагачені по церію (Mm): 20 - 24 % La, 50 - 56 % Ce, 5 - 6 % Pr, 15 - 17 % Nd. Проте у ряді робіт робилися спроби по оптимізації електродних властивостей за рахунок зміни співвідношення компонентів в суміші РЗМ [11, 12].

Наукові роботи останніх десятиліть вказують на те, що не тільки часткова заміна елементів, але і технологія одержання сплаву може значно впливати на основні робочі характеристики електродів із них [13, 14].

Технологія газорозпилення сплаву в інертній атмосфері є перспективним методом одержання водень сорбуючих сплавів. Найбільш позитивним моментом у використанні даної технології є те, що одержані порошки сплавів забезпечують кращий корозійний опір, тобто вони повинні мати кращу циклічну стабільність [14]. З одного боку при використанні даної технології зменшується стандартний довготривалий та трудомісткий шлях виготовлення литих сплавів, який включає в себе відпали та подрібнення [15, 16]. З іншого боку дана технологія дає можливість досить швидко одержати велику кількість порошку з різним розміром частинок [17].

Технологія виготовлення електроду також впливає на його робочі характеристики. При виготовленні електродів важливою вимогою є використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю. В якості такої добавки у роботі

[18] було запропоновано вуглецевий нанокомпозит, і було показано, що електроди з таким композитом працюють на рівні з електродами, які містили мідний порошок.

В даній роботі досліджено електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  (фр. 160 – 316 мкм), що містить український мішметал. В роботі також порівнюються характеристики електродів із різними струмопровідними добавками.

## I. Методика проведення досліджень

Досліджений сплав містив Ni (99,99%), Al (99,998%), Mn (99,999%) та український, збагачений по Ce, мішметал, що має наступний склад: La: 20 - 25 %, Ce : 48 - 55 %, (Pr + Nd): 10 - 15 %, Dy: 0,5 - 1,0 %, Sm: 1,0 – 1,5 %.

Порошки сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  було виготовлено за допомогою розпилення його розплаву аргонном. Параметри процесу наступні: температура розплаву – 1580 °C; тиск газу – 1,4 МПа; температура газу – 630 °C; швидкість потоку – 0,6–0,7 кг/хв; маса однієї партії порошку, 25 кг [17]. Після приготування всі порошки розсіювались на фракції. Відсотковий розподіл фракцій порошку та схему установки для газорозпилення сплавів було приведено нами раніше в роботі [19].

В даній роботі досліджувались електроди із газорозпиленого порошку сплаву фракції 160 – 316 мкм, що є найбільш розповсюдженою у партії одержаних порошків сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ .

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням Bruker D8 Advanced diffractometer у Cu K $\alpha$  випромінюванні ( $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ ). Дифрактограми одержували у межах кутів  $2\theta = 10 - 110^\circ$  при кімнатній температурі. Швидкість сканування складала 0,5 град/хв. Кількісний фазовий аналіз виконували з використанням програми TOPAS 4.2.

Вміст кисню у порошках сплаву визначали за допомогою хімічного аналізу.

Мікрофотографії поверхні порошків сплаву різних фракцій одержували за допомогою скануючої електронної спектроскопії з використанням Superprobe 733 X-ray microanalyzer (JEOL, Japan) у режимі вторинних електронів (SEI); дослідження поверхні електродів проводили у режимі відбитих електронів (BEI).

Електроди для електрохімічних досліджень готували при кімнатній температурі ( $p = 585 \text{ МПа}$ ) з мідною зв'язкою, використовуючи співвідношення сплаву і міді 1:3. Фракцію 160 - 316 мкм сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  попередньо подрібнювали і просіювали через сито до розміру частинок  $\leq 40 \text{ мкм}$ . Електроди, які в подальшому можуть застосовуватись у Ni-MH акумуляторі, готували з вуглецевим композитом, який складався із 1 % багат шарових нанотрубок ( $d = 100 - 150 \text{ нм}$ , MER.

Corporation), 7 % наносажі PureBlack 205 (з

питомою площею поверхні 45 м<sup>2</sup>/г) та 3 % водної емульсії політетрафторетилену (ПТФЕ). Воденьсорбуючий сплав та струмопровідний композит запресовували у корзинку із нікелевої сітки, товщиною 75 мкм. Електрохімічні дослідження електродів проводили у 30 % КОН у напіввідкритій трьохелектродній комірці. В якості протиелектроду у дослідженнях використовували нікелеву пластинку, а потенціали вимірювались відносно Hg/HgO електроду порівняння. Розряд електроду проводили до досягнення потенціалу - 0,6 В. Кінетика розряду електродів досліджувалась електрохімічно за допомогою, так званого методу глибокого розряду електроду, або іншими словами, розряду високими струмами (ВШР), як описано в [20].

Годографи імпедансу для електродів із  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву одержували з використанням Zahner Electrochemical Workstation IM6. Імпедансні спектри при різних ступенях заряду і розряду (25 %, 50 %, 75 %, 100 %) електроду одержували після 30 циклів заряду/розряду. Область робочих частот при одержанні імпедансних спектрів складала  $10^{-2} \text{ Гц} - 10^5 \text{ Гц}$ . Вимірювання проводили після досягнення електродом рівноважного потенціалу.

Дослідження зміни вмісту компонентів сплаву у процесі циклування в лужному електроліті проводили з використанням одного із методів елементного аналізу – енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), параметри роботи:  $I = 2 \times 10^{-8} \text{ А}$ ,  $U = 25 \text{ кВ}$  (Superprobe 733 X-ray microanalyzer). Вміст елементів сплаву у робочому електроліті визначали за допомогою індуктивно-спареної плазмової оптично-емісійної спектрометрії (ICP-OES) з використанням Spectro Arcos (Spectro, Kleve, Germany). Для дослідження використовувались наступні спектральні лінії елементів: Al 396,152 нм, Co 228,616 нм, Mn 259,373 нм та Ni 231,064 нм. Границі визначення (ГВ) для аналізованих елементів були наступними: 4,7 мкг/л для Al, 0,7 мкг/л для Co, 0,04 мкг/л для Mn та 0,4 мкг/л для Ni.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що порошок сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  має гексагональну кристалічну структуру типу  $CaCu_5$  та просторову групу  $R\bar{6}/mmm$ . Параметри елементарних ґраток для газорозпиленого та литого воденьсорбуючих сплавів та їх гідридів приведено в таблиці 1. Із таблиці видно, що параметри елементарної ґратки газорозпиленого  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву є близькими до відповідних їм параметрів литого сплаву. Об'єм ґратки сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  дещо менший за об'єм ґратки вихідного  $LaNi_5$ , не залежно від способу одержання сплаву. Відносно збільшення об'єму елементарної

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок сплавів типу AB<sub>5</sub>

Порошки сплаву	AB <sub>5</sub>			AB <sub>5</sub> H <sub>x</sub>			ΔV/V, %
	a, нм	c, нм	V, ×10 <sup>3</sup> нм <sup>3</sup>	a, нм	c, нм	V, ×10 <sup>3</sup> нм <sup>3</sup>	
LaNi <sub>5</sub> (литий)	0,5014	0,3979	86,64	0,5429	0,4307	109,95	26,9
MmNi <sub>4,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,5</sub> * (литий)	0,4965	0,4045	86,36	0,5346	0,4279	105,91	23,05
MmNi <sub>4,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,5</sub> (ГРП, 160–316 мкм)	0,4974	0,4040	86,55	0,5332	0,4275	105,27	21,63

\*дані із [7]

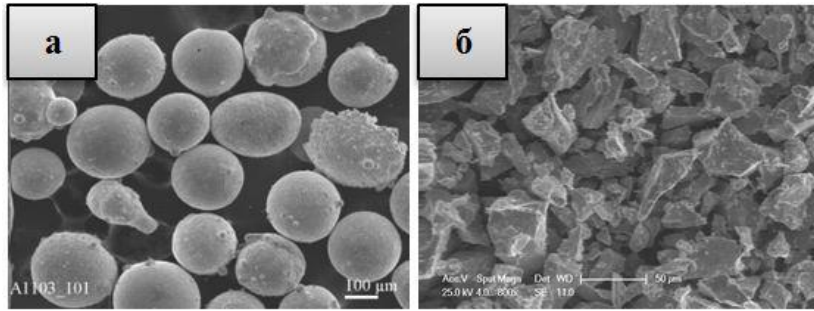


Рис. 1. Морфологія порошків газорозпиленого MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub> сплаву фракції 160–316 мкм: а – у вихідному стані, б – подрібнена

Таблиця 2

Кінетичні та ємнісні характеристики електродів із ГРП сплаву MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub>

Електрод	Ємність електроду при різних умовах розряду, [мА·год/г]			Загальний опір електроду, [Ом·г]			R <sub>пз</sub> (EIC) [Ом·г]	i <sub>0</sub> (TP) ** [мА/г]
	C <sub>макс</sub>	1C	1.75C	R (EIC)*	R (EQ)	R (TP)		
MmNi <sub>4,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,5</sub> + Cu	271	265	260	0.073	0.084	0.078	0.0396	322
MmNi <sub>4,3</sub> Al <sub>0,2</sub> Mn <sub>0,5</sub> + НК	167	160	155	0.127	0.180	0.185	0.0415	136

\* У дужках вказано метод дослідження із якого обчислено значення.

\*\* Струм обміну.

гратки гідриду до сплаву для газорозпиленого сплаву становить на 5 % менше, ніж LaNi<sub>5</sub> та на ~ 2 % менше, ніж для литого аналогу сплаву.

Згідно даних хімічного аналізу, порошок газорозпиленого сплаву MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub> фракції 160 – 316 мкм містить 0,1 мас. % кисню.

Результати дослідження морфології порошків сплаву MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub> представлено на рис. 1. Порошки сплаву MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub> мають, в основному, правильну, сферичну форму та розвинену, пористу структуру поверхні (рис. 1,а). Після подрібнення порошку поверхня сплаву залишається досить розвиненою (рис. 1,б).

Дані електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIC) при різних ступенях заряду і розряду (25 %, 75 %, 100 %) свідчать про те, що годографи для електродів з двома різними добавками складаються із двох напівкіл та вітки в низькочастотній області, що відповідає імпедансу Варбурга. З отриманих після 30 циклів заряду/розряду годографів видно, що загальний опір для електроду з наноккомпозитом є дещо нижчим, ніж для електроду з міддю (рис. 2). Ця тенденція зберігається і для усіх інших складових імпедансу, зокрема і для опору переносу заряду, який

при 25 % заряду електроду становить 0,21 Ом та 0,504 Ом для електродів з наноккомпозитною та мідною добавками, відповідно. Однак, питомий опір (з урахуванням маси активного сплаву в електроді) навпаки, є вищим для електроду з наноккомпозитом (табл. 2).

Одержані за допомогою імпедансної спектроскопії значення загального опору електродів

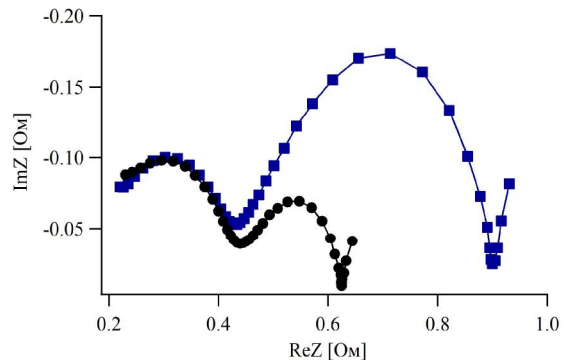
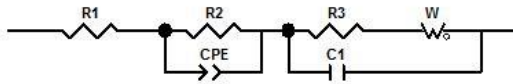
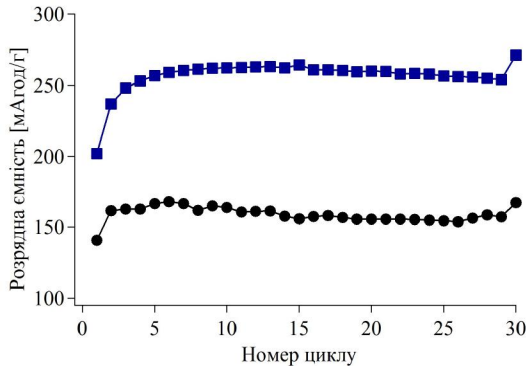


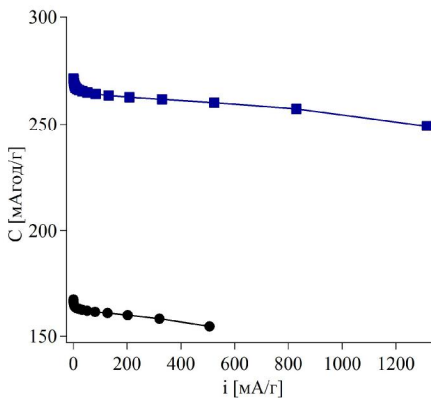
Рис. 2. Годографи імпедансу для електродів із ГРП сплаву MmNi<sub>4,3</sub>Al<sub>0,2</sub>Mn<sub>0,5</sub>: ●- з вуглецевим наноккомпозитом; ■- з міддю.



**Рис. 3.** Еквівалентна електрична схема електродів зі сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ .



**Рис. 4.** Активаційні цикли для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -●- з вуглецевим композитом; -■- з міддю. Струм заряду та розряду складав 75 мА/г.



**Рис. 5.** Здатність до високошвидкісного розряду для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -■- з міддю.

добре узгоджуються зі значеннями, розрахованими із рівноважних кривих (EQ) та кривих Тафеля (TP), як видно із табл. 2.

Раніше нами була запропонована еквівалентна електрична схема для електроду із ГРП сплавів  $LaNi_{4,5}Al_{0,5}$  [18] та  $LaNi_{2,5}Co_{2,4}Al_{0,1}$  [21]. Ця схема є аналогічною для досліджених електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з двома різними струмопровідними добавками і приведена на рис. 3.

У цій схемі представлено три послідовні ланки, перша з яких складається із опору електроліту та контактів, R1, друга ланка відповідає височастотному напівколу та складається із опору, R2, і ємності, CPE, між колектором струму та електродною таблеткою. Третя ланка еквівалентної схеми відповідає за електродні реакції та складається із реакційного опору, тобто опору переносу заряду, R3(R<sub>пт</sub>), ємності подвійного електричного шару, C1, між частинками сплаву та коефіцієнтом Варбурга, W, який відповідає за дифузію водню в об'єм сплаву.

Активаційні цикли для електродів із

газорозпиленого сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з двома зв'язками представлено на рис. 4. Електроди із ГРП сплаву активуються приблизно за однакову кількість циклів (5-6), однак розрядна ємність для них відрізняється в залежності від типу зв'язки.

Розрядна ємність для електродів із ГРП сплаву з наноккомпозитом приблизно на 100 мА·год/г нижча, ніж для електродів із міддю.

Встановлено, що при глибокому розряді електрод з мідною зв'язкою показує максимальну ємність 271 мА·год/г, а з наноккомпозитом – 167 мА·год/г (табл. 2, рис. 5). В той же час обидва електроди показують схожу динаміку високошвидкісного розряду (Рис.5). Таким чином, технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, не впливає на здатність електроду із  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  до високошвидкісного розряду, однак впливає на максимальну ємність електроду. Цей факт добре узгоджується із результатами імпедансної спектроскопії та активаційних кривих.

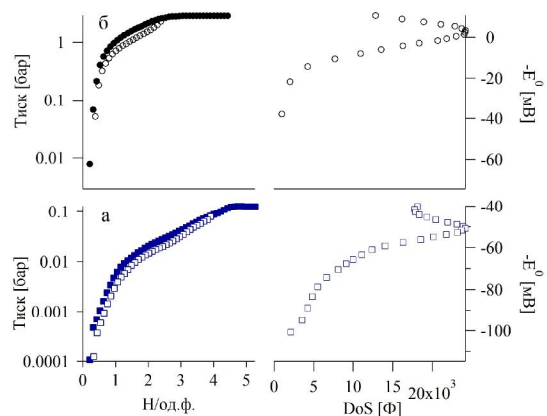
Ізотерми тиск-склад-температура (рсТ) для електродів із ГРП  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву з двома струмопровідними добавками (рис. 6) були одержані електрохімічно при 23°C. Тиск водню розраховано з одержаних рівноважних потенціалів за формулою:

$$\Delta G = RT \ln\left(\frac{P_{eq}}{P_0}\right) = -nF \Delta E^0,$$

де  $\Delta G$  – енергія Гіббса,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $p_{eq}$  – рівноважний тиск,  $p_0$  – тиск при н.у.,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в реакції,  $F$  – стала Фарадея,  $\Delta E^0$  – рівноважний потенціал.

Плато тиску на рівноважних кривих відповідає максимуму густини станів (density of states, DoS) водню у сплаві. DoS є похідною розрядної ємності за рівноважним потенціалом.

Відомо, що для ефективного процесу заряду (абсорбції) електроду, потрібно, щоб рівноважний тиск водню в гідриді був меншим за 1,013 бар. У випадку електроду із мідною добавкою тиск плато рівний 0,0343 бар і 0,0234 бар для процесів абсорбції

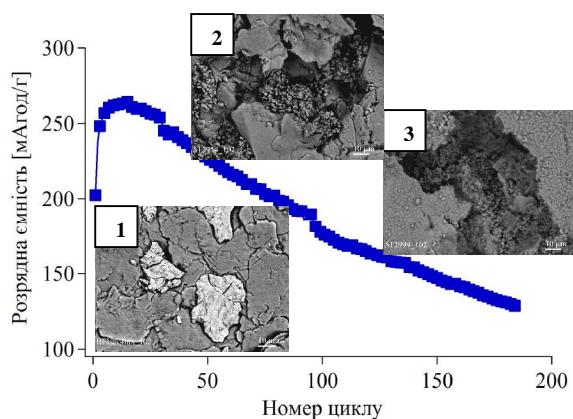


**Рис. 6.** Рівноважні криві заряду та розряду, отримані електрохімічно для електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ : -■- з міддю (а) та -●- з наноккомпозитом (б). Заповнені маркери – заряд, незаповнені – розряд.



і десорбції відповідно. Відтак, за відсутності витрат струму на побічні процеси, абсорбційна ємність на формулу  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  становить 3.91Н. Для електроду із наноккомпозитом обидва плато знаходяться при тисках, вище нормального атмосферного тиску: 1,56 бар і 1,39 бар для процесів абсорбції і десорбції відповідно. Абсорбційна ємність даного електроду обмежена до 2,29Н на формулу сплаву внаслідок того, що поряд із зарядом електроду відбувається процес виділення водню на поверхні електроду. Електрод зі сплаву з мідною зв'язкою, як і електрод із наноккомпозитом характеризується одним піком густини стану водню, що означає, що водень в гідриді займає один тип міжвузль.

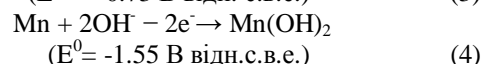
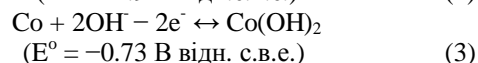
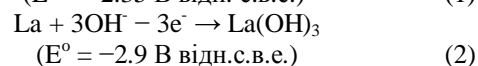
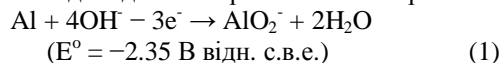
Криву циклостійкості електроду із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з мідною зв'язкою разом із зображеннями стану частинок сплаву в електроді після різної кількості циклів заряду-розряду представлено на рис. 7. Видно, що після 30 циклів заряду/розряду у лужному електроліті частинки сплаву розтріскуються та подрібнюються до розміру зерна ~ 3 - 5 мкм. Після досягнення електродом 50 % від його максимальної ємності (185 циклів) розмір зерна у сплаві становить в середньому ~ 1 – 3 мкм. Тобто в результаті гідрування електроду в електроліті відбувається подрібнення сплаву більш, ніж у 10 разів порівняно з вихідним станом сплаву в електроді (20 – 40 мкм).



**Рис. 7.** Крива циклостійкості електроду із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  з мідною зв'язкою та фотографії сплаву в електроді (1) у вихідному стані; (2) після 30 циклів та (3) після 185 циклів заряду-розряду.

Однак не тільки механічне розтріскування сплаву внаслідок розширення об'єму елементарних комірок сплаву, а й хімічна взаємодія з електролітом у вигляді селективного розчинення деяких елементів сплаву призводить до руйнування сплаву, а як наслідок до втрати його циклостійкості. В області потенціалів циклування алюміній може легко селективно розчинятися із сплаву і переходити в розчин у вигляді алюмінату калію за реакцією (1), залишаючись в розчині. Лантан також легко окислюється електрохімічно за реакцією (2) утворюючи  $La(OH)_3$ , який є нерозчинним в лужному середовищі та залишається на поверхні частинок

сплаву. Реакція окислення кобальту при розряді не призводить до пасивації поверхні, оскільки сам Co та його оксиди легко розчиняються у концентрованих розчинах KOH за реакцією (3). Манган зазвичай електрохімічно окислюється за реакцією (4).  $Co(OH)_2$  та  $Mn(OH)_2$  повільно окислюється атмосферним киснем до гідроксиду кобальту –  $Co(OH)_3$  та оксиду мангану –  $Mn_3O_4$ , які осідають як на стінках, так і випадають в осад на дно електрохімічної комірки.



З даних таблиці 3 видно, що найбільша кількість сплаву втрачається при циклуванні за рахунок втрати Al, що переходить в електроліт, та, в дещо меншій мірі, Mn, який частково осідає в комірці, а частково залишається в електроліті.

Зниження інтенсивності La і Ce після циклування означає, що дані елементи своїм частковим переходом в оксиди, знижують свій середній

**Таблиця 3**

Втрати елементів ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  при роботі в лужному електроліті

Елемент	Елементний аналіз (EDX), кількість сигналів		Вміст в електроліті (ICP- OES), мкг/л
	Вихідна	Після 185 циклів	
Al	259	25	3547
Ni	7491	5090	23.8
La	54	34	≤ GB*
Ce	149	68	≤ GB
Mn	288	137	31.95

\*GB – границі визначення елементів.

атомний номер і не приймаються до рахунку загальної інтенсивності по своїх елементах.

## Висновки

Досліджено структуру, морфологію, стан поверхні газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  фракції 160 – 316 мкм, а також електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із даного сплаву з двома струмопровідними добавками: міддю та вуглецевим наноккомпозитом.

Встановлено, що одержаний за допомогою імпедансної спектроскопії питомий загальний опір електроду із ГРП сплаву з міддю є нижчим, ніж для електроду із наноккомпозитом. Одержані за допомогою ЕІС значення загального опору електродів добре узгоджуються зі значеннями, розрахованими із рівноважних кривих (EQ) та кривих

Тафеля (ТР).

Показано, що технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, не впливає на активацію електроду із  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  сплаву та його здатність до високошвидкісного розряду, однак впливає на максимальну розрядну ємність електроду, яка при використанні нанокompозиту знижується на  $\sim 100$  мА·год/г.

Тиски рівноважного плато електроду із мідною добавкою для процесів абсорбції і десорбції є значно нижчими, а абсорбційна ємність на формулу  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  є вищою, в порівнянні з електродом, який містить нанокompозит.

З'ясовано причини відносно невисокої циклоустійкості електродів із ГРП сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ . Електрод втрачає ємність не лише за рахунок механічного руйнування сплаву в процесі гідрування, а й через селективне розчинення Al зі сплаву та часткове окиснення інших його елементів.

Не зважаючи на нижчу кінетику розряду високими струмами та розрядну ємність електродів із нанокompозитом, дану струмопровідну добавку можна рекомендувати для виготовлення катодів із

газорозпиленого порошку сплаву  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  для нікель-металогідридних акумуляторів, оскільки вміст активного сплаву у електроді при її використанні становить 89 мас. %.

**Подяка.** Автори висловлюють подяку працівникам відділу Hydrogen & Energy із дослідницького інституту Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, особливо проф. Andreas Züttel, за технічну та фінансову підтримку у виконанні досліджень. Також висловлюємо подяку за часткову фінансову підтримку від УНТЦ (проект № 5335).

**Сподарик М.І.** – аспірант відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;

**Щербаківа Л.Г.** – к.х.н., старший науковий співробітник відділу № 58 Інституту проблем матеріалознавства;

**Самелюк А.В.** – науковий співробітник відділу № 22 Інституту проблем матеріалознавства;

**Солонін Ю.М.** – д.ф.-м.н, член-кор. НАНУ, заступник директора ІІМ НАНУ, нач. від. № 58 Інституту проблем матеріалознавства.

- [1] T. Sakai, H. Yoshinaga, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, J. Alloys Comp. 180(1–2), 37 (1992).
- [2] M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan, J. Power Sources 180(2), 830 (2008).
- [3] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, I. Uehara, J. Alloys Comp. 192(1–2), 155 (1993).
- [4] E.A. Kumar, M.P. Maiya, S.S. Murthy, B. Viswanathan, J. Alloys Comp. 476, 92 (2009).
- [5] T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura et al., Less Common Metals 161, 193 (1990).
- [6] D. Chartouni, A. Züttel, K. Gross, L. Schlapbach, J. Alloys Comp. 241, 160 (1996).
- [7] G.D. Adzic, J.R. Johnson, S. Mukerjee, J. McBreen, J.J. Reilly, J. Alloys Comp., 253–254, 579 (1997).
- [8] H. Uchida, M. Kawachi, K. Goto, Y. Watanabe, Y. Matsumura, Zeitschrift fur Physikalische Chemie 183, 303 (1994).
- [9] L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin, E.M. Sevryanina, Proc. Int. Conf. Hydr. Mater. Sci. (ICHMS–2007) (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007), p. 62.
- [10] M.L. Anderson, I.E. Anderson, J. Alloys Comp. 313, 47 (2000).
- [11] D. Endo, E. Akiba, Mater. Transactions, 47(8), 1914 (2006).
- [12] G.D. Adzic, J.R. Johnson, J.J. Reilly, J. McBreen, S. Mukerjee, J. Electrochem. Soc. 142(10), 3429 (1995).
- [13] H.H. Cheng, H.G. Yang, S.L. Li, X.X. Deng, D.M. Chen, K. Yang, J. Alloys Comp. 458, 330 (2008).
- [14] H. Yuexiang, Y. Hui, Z. Hon, J. Alloys Comp. 330–332, 831 (2002).
- [15] K. Young, T. Ouchi, A. Banik, J. Koch, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, M. Vaudin, J. Alloys Comp. 509(14), 4896 (2011).
- [16] R.C.Jr. Bowmann, C. Witham, B. Fultz, B.V. Ratnakumar, T.W. Ellis, I.E. Anderson, J. Alloys Comp. 253–254, 613 (1997).
- [17] Yu.M. Solonin, V.V. Savin, S.M. Solonin, V.V. Skorokhod, T.I. Bratanich, J. Alloys Comp. 253–254, 594 (1997).
- [18] L. Shcherbakova, M. Spodaryk, Yu. Solonin, A. Samelyuk, Int. J. Hydrogen Energ. 38(27), 12133 (2013).
- [19] M. Spodaryk, L. Shcherbakova, A. Sameljuk, Yu. Solonin, V. Zakaznova-Herzog, B. Braem, M. Holzer, P. Mauron, A. Remhof, A. Züttel, Electrochemical properties of gas-atomised  $LaNi_5$ -based alloy electrodes (submitted to J. Alloys Comp.).
- [20] A. Züttel et al., J. Alloys Comp. 293–295, 663 (1999).
- [21] M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Sameljuk, Yu.M. Solonin, Phys. Chem. Solid State 15(1), 155 (2014).

M.I. Spodaryk, L.G. Shcherbakova, A.V. Sameljuk, Yu.M. Solonin

## **Application of Gas Atomised $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$ Alloy as Material of the Negative Electrode in Ni-MH Batteries**

*Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, Krzhynovskyy Str., 3, 03680, Kyiv-142, Ukraine  
[email: poshtamary@ukr.net](mailto:poshtamary@ukr.net)*

The electrochemical properties of the gas atomised  $MmNi_{4,3}Al_{0,2}Mn_{0,5}$  alloy electrodes such as activation rate, discharge capacity and high rate discharge ability have been investigated. Determined using electrochemical impedance spectroscopy total resistance of the electrodes are in good agreement with those calculated from other electrochemical dependencies. It is shown that the use of lightweight carbon nanocomposite as the electrode conductive additive slightly reduces the discharge capacity of the electrode and the electrode reactions kinetics compare to the electrode with copper additive. The corrosion stability of the electrodes in alkaline electrolyte has been studied.

**Keywords:** gas atomised alloy, fraction, kinetics, hydride, nanocomposite additive, corrosion.