

1. *Enoki T., Suzuki M., Endo M.* Graphite Intercalation Compounds and Applications. -Oxford: Oxford University Press, 2003.
2. *Kang F., Zhang T-Y., Lehg Y.* // J. Phys. and Chem. Solids. -1996. -**57**, № 6–8. -P. 883–888.
3. *Beck F., Krohn H.* // J. Appl. Electrochem. -1982. -**12**, № 5. -P. 574–595.
4. *Beck F., Krohn H., Kaiser W.* // J. Electrochem. Soc. -1982. -**12**, № 5. -P. 505–515.
5. *Beck F., Junge H., Krohn H.* // Electrochem. Acta. -1981. -**26**, № 7. -P. 799–809.
6. *Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A. et all.* // Ibid. -2002. -**47**, № 27. -P. 4291–4306.
7. *Гевтуль Я.Ю., Філіпчук Т.В., Марковський Б.І., Синчук І.В.* // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 8. -С. 11–113.
8. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. -М.: Высш. шк., 1969.
9. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974.
10. *Делимарский Ю.К., Скобец Е.М.* Полярография на твердых электродах. -Киев: Техника, 1970.

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 18.10.2005

УДК 541.135.5

Л.Г. Щербакова, С.С. Чупров, Т.В. Хомко, В.М. Адеєв

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИПА АВ₅

Изучены водородсорбционные и электрохимические характеристики интерметаллического соединения $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ (ИМС), на поверхность которого химическим методом нанесены покрытия из никеля, кобальта, меди и серебра. С использованием микрорентгеноспектрального и Оже-спектрального методов анализа исследованы характер распределения металлов и морфология покрытий на поверхности ИМС в зависимости от природы металла и его количества. Установлено улучшение зарядно-разрядных характеристик материала при нанесении медного и кобальтового покрытий в количестве 10 % мас. Обнаружена корреляция величин водородоемкости материала в зависимости от вида покрытия в газовой среде и щелочном электролите.

Интерметаллические соединения (ИМС) типа АВ₅ используются как в качестве электродных материалов в электрических аккумуляторах, так и в накопителях газообразного водорода [1, 2]. Кинетика процессов абсорбции/десорбции водорода материалами-сорбентами в значительной степени определяется состоянием их поверхности. Плакирование частиц ИМС различными металлами позволяет значительно уменьшить окисление и дезинтеграцию материала в процессе циклической сорбции водорода, а также улучшить эксплуатационные свойства электродов. Для этого наиболее часто используется метод микрокапсулирования — нанесение на поверхность частиц ИМС тонких пористых слоев меди или никеля, составляющих 15–20 % и более от массы материала электрода. Однако в литературе отсутствуют данные по комплексному исследованию влияния различного типа покрытий на электрохимические и водородсорбционные свойства ИМС как в жидком щелочном электролите, так и в газовой среде.

В настоящей работе исследовано катодное и анодное поведение в щелочном электролите, а также сорбция и десорбция газообразного водорода порошками ИМС состава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ с четырьмя типами металлических покрытий и проведен сравнительный анализ водородоемкости этих материалов в электролите и в газовой среде. Для осаждения никеля, кобальта, меди и серебра использован метод микроплакирования — нанесение на поверхность порошков ИМС 3–10 % мас. плакирующего металла. В этом случае покрытие не образует сплошную оболочку вокруг частицы, как при методе микрокапсулирования, а имеет преимущественно островковый характер. Использование метода микроплакирования позволяет защитить поверхность частиц ИМС от окисления при сохранении высоких удельных характеристик материала [3].

ИМС $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ получали дуговой плавкой в атмосфере аргона с использованием сертифицированных шихтовых материалов чистотой не менее 99.9 % мас. Слиток механиче-

© Л.Г. Щербакова, С.С. Чупров, Т.В. Хомко, В.М. Адеєв, 2006

ски измельчали в шаровой мельнице, фракцию порошка с размером частиц 63—100 мкм подвергали гидрированию/дегидрированию (1–3 цикла) с целью дальнейшего измельчения. Для последующих исследований использовали порошок ИМС с размером частиц менее 40 мкм.

Покрyтия наносили химическим методом из водных растворов солей металлов с помощью восстановителей. Для осаждения Ni–P- и Co–P-покрытий использовали гипофосфит натрия, для Cu — формалин, а для Ag — глюкозу. Количество осажденных на порошки металлов составляло 3—10 % мас. для Ni–P, Co–P, Cu и 2—3 % мас. — для Ag.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и химреактивы квалификации не ниже х.ч. В процессе выплавки, измельчения, сушки порошков после нанесения покрытий и при хранении исходных и микроплакированных порошков применяли защитную атмосферу (аргон) для предотвращения окисления материалов.

Поверхности порошков исследовали на рентгеновском микроанализаторе Superprobe-733 и сканирующем Оже-микронзонде JAMP-10S в режиме растрового электронного микроскопа и в режиме анализа элементов.

Водородосорбционные свойства исходного сплава в виде порошка и микроплакированных порошков исследовали на установке гидрирования при повышенных давлениях. Гидрированию предшествовала тридцатиминутная активационная обработка материала в вакууме при 100 °С. Первый цикл осуществляли при комнатной температуре и давлении водорода 2.5—4.0 МПа, последующие — при 100 °С. Образующиеся гидриды разлагали при температуре 100 °С и начальном давлении 0.1 МПа.

Электрохимические измерения проводили при комнатной температуре в азрированном 6 М растворе КОН, используя трехэлектродную стеклянную ячейку с разделенными катодным и анодным пространствами и потенциостат П-5848 с автоматической записью результатов. В качестве электрода сравнения использовали ртутно-оксидный электрод (Hg/HgO), а в качестве вспомогательного электрода — платиновую пластинку. Исследуемый электрод в форме таблетки диаметром 10 мм изготавливали прессованием при комнатной температуре смеси 0.1 г порошка ИМС с 0.23 г порошка электролитической меди в качестве связующего. Электроды, запрессованные в никелевый держатель-токоотвод, заряжали 2.5—3 ч

током 100 мА/г и разряжали током 50 мА/г до потенциала –0.6 В. Токи заряда и разряда, а также разрядную емкость электрода рассчитывали на единицу массы ИМС (мА/г). Потенциодинамические кривые ($V = \partial E / \partial \tau = 1$ мВ/с) снимали от установившегося значения потенциала ($E_{уст}$) в катодную область до $E = -1.10$ В и в анодную область до $E = -0.50$ В. Анодные и катодные токи отнесены к единице площади (А/см²).

Анализ поверхности исходного ИМС La_{0.84}Сe_{0.16}Ni_{4.83}Fe_{0.04} проводили на Оже-спектрометре JAMP-10S при прохождении микронзонда вдоль произвольно выбранной оси частиц. Резких изменений концентрации элементов отмечено не было, что свидетельствует о высокой гомогенности состава поверхности. Такой вывод совпадает с данными рентгенофазового анализа, показавшего, что исходный сплав является практически однофазным с малым содержанием оксидов. Набор линий соответствует фазе гексагональной структуры типа CaCu₅.

Исследование структуры частиц порошка исходного сплава показало, что порошки, механически измельченные и подвергнутые циклическому гидрированию в газовой среде, состоят из частиц неправильной формы с большим количеством микротрещин на поверхности. Содержание кислорода на поверхности таких частиц (рис. 1, а) практически такое же, как и на поверхности частиц, полученных только механическим измельчением. После ионного травления аргоном на глубине около 1 мкм содержание кислорода на гидрированных порошках резко уменьшается (рис. 1, б), а на механически измельченных — остается на прежнем уровне.

При осаждении металла в количестве около 3 % мас. покрытия имеют островковый характер с микроскоплениями нанесенного металла в основном на дефектах рельефа поверхности частиц ИМС. Анализ содержания меди на микроплакированной частице вдоль продольной оси показал, что ее концентрация изменяется в пределах от 1.8 до 21.6 % ат., то есть распределение меди на поверхности частиц было в значительной степени неравномерным.

При осаждении Ni–P, Co–P и Cu в количестве около 10 % мас. на поверхности частиц наблюдается образование практически сплошной пленки толщиной 1—2 мкм. Микрочастицы Ni–P правильной, близкой к сферической формы распределялись очень равномерно, в то время как микрочастицы Co–P и Cu образовывали, в основном, локальные микроскопления дендритной формы.

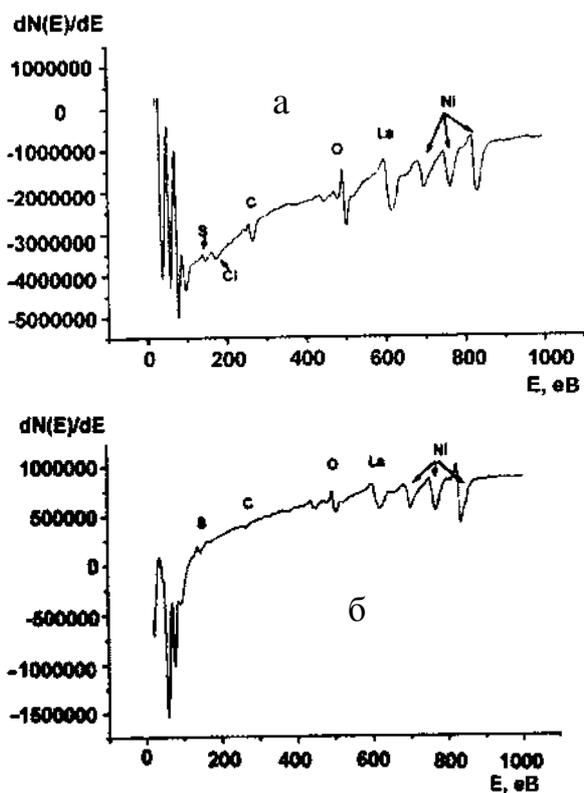
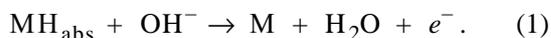


Рис. 1. Оже-спектрограмма поверхности ИМС после циклического гидрирования (а) и ионного травления (б).

На поверхности островковых покрытий установлено наличие кислорода в незначительном количестве, которое уменьшается после ионного травления, в то время как сплошные покрытия содержат кислород и после травления на глубину более 1 мкм.

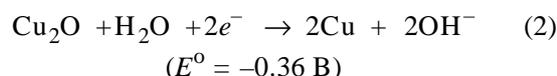
Использование электрохимического метода катодного насыщения водородом с последующим снятием анодных зависимостей позволяет определить склонность сплавов к взаимодействию с водородом. Известно, что абсорбированный материалом водород окисляется анодно по реакции:



Катодные и анодные вольтамперограммы, снятые на электродах из исходного ИМС $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ и ИМС с различного типа покрытиями в 6 М растворе КОН, представлены на рис. 2, а, б. Для выявления возможного влияния медной связки на изучаемые характеристики ИМС были сняты также вольтамперограммы на электроде, спрессованном из медного порошка-связки.

Значения $E_{\text{уст}}$ исходной поверхности исследуемых электродов, включая и медный электрод, практически одинаковы (около -0.40 В). На катодных кривых при потенциалах $-0.45 \div -0.50$ В наблюдается пик тока. При более отрицательных потенциалах протекает реакция выделения водорода с участком линейной зависимости $\lg i - E$ при потенциалах отрицательнее -0.95 В. Тафелев наклон этого участка для разных электродов равен $0.12 - 0.14$ В (рис. 2, а). Перенапряжение выделения водорода слабо зависит от природы металла покрытия: при наличии покрытий из Cu и Co-P оно было на $0.02 - 0.03$ В ниже, а при наличии покрытий из Ag и Ni-P на $0.04 - 0.05$ В выше, чем на исходном интерметаллиде. Процесс катодного выделения водорода на медном электроде протекает с более высоким перенапряжением.

После снятия катодной кривой значения $E_{\text{уст}}$ смещаются в катодную область для медного электрода до -0.60 В, для остальных электродов — до $-(0.87 - 0.92)$ В, то есть поверхность электродов восстанавливается. Токи анодного растворения меди при потенциалах разряда ИМС (до -0.6 В) на $1.0 - 1.5$ порядка меньше (менее 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), чем на ИМС электродах (рис. 2, б, кривая I). Окисление меди, сопровождаемое резким ростом анодного тока, наблюдается лишь при потенциалах положительнее -0.40 В. Поведение медного электрода при катодной и анодной поляризации показало, что медный порошок в качестве металла-связки индифферентен по отношению к процессам заряда и разряда электродов, содержащих ИМС, а пик тока на катодных кривых при потенциалах $-0.45 \div -0.55$ В связан с восстановлением поверхности окисленного медного порошка-связки по реакции



и наблюдается только на исходных, окисленных поверхностях.

Из анодных вольт-амперных кривых следует, что при снятии катодных кривых происходит абсорбция водорода материалом всех электродов, так как токи анодного растворения электродов, содержащих соединение $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ перед катодной поляризацией не превышали $1.5 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 . ИМС с Cu- и Co-P-покрытиями поглощает водорода больше, а с Ag и Ni-P-покрытиями меньше, чем материал без покрытия (рис. 2, б).

Результаты исследования влияния покрытий на разрядную емкость исследуемого ИМС пред-

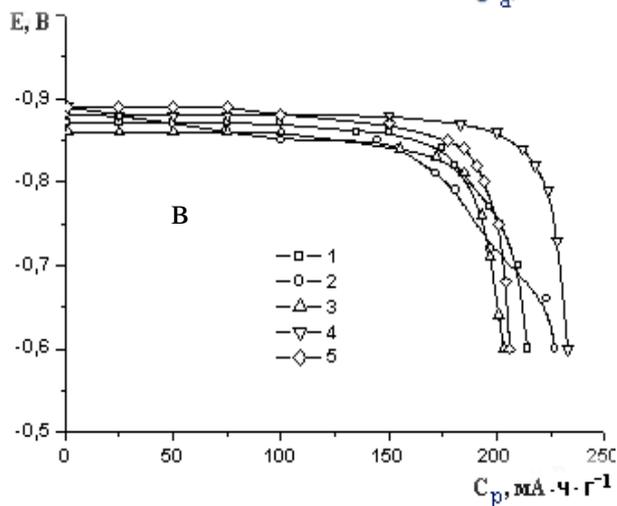
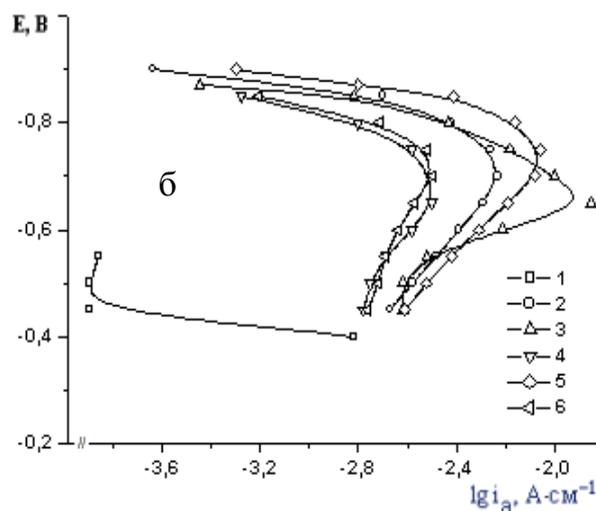
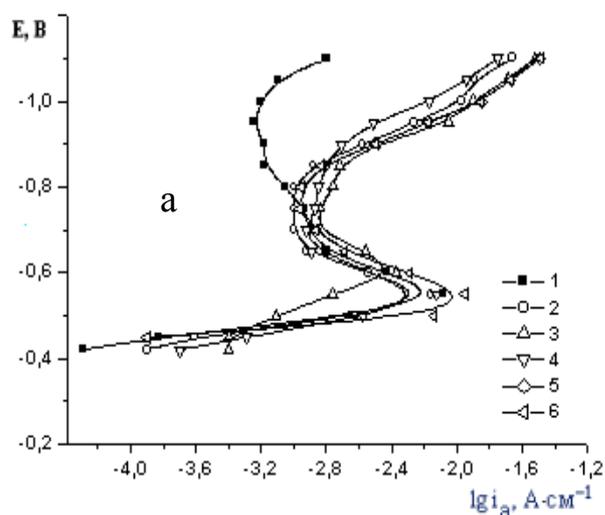


Рис. 2. Катодные (а), анодные (б) и разрядные (в) кривые, полученные на электродах из материалов: 1 — медь; 2 — исходный интерметаллид; 3–6 — интерметаллид, микроплакированный кобальт-фосфорным сплавом, никель-фосфорным сплавом, медью и серебром соответственно.

ставлены в табл. 1 и на рис. 2, в. При поляризации катодным током 100 мА/г электродов из $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ потенциал плато зарядных кривых ($E_{\text{зар}}$) лежит в интервале от -0.93 до -0.95 В и практически не изменяется при нанесении покрытий. Потенциал плато при разряде электродов током 50 мА/г в первом цикле на 0.10 – 0.12 В, а при последующих циклах на 0.06 – 0.08 В положительнее, чем потенциал плато при заряде (рис. 2, в).

Из полученных результатов следует, что вид нанесенного покрытия влияет на разрядные характеристики. Разрядная емкость материала с покрытиями из Ag и Ni-P в первых циклах меньше, чем исходного материала (табл. 1), и, наоборот, нанесение на поверхность порошка сплава покрытий из Co-P и Cu приводит к ее увеличению. Для всех исследованных электродов разрядная емкость в последующем цикле увеличивается примерно на 10 – 15 % по сравнению с преды-

дущим. Увеличение тока разряда электродов до 100 мА/г приводит к незначительному (5 – 7 %) снижению разрядной емкости в случае кобальтового покрытия и к более существенному ее уменьшению (15 %) при наличии медного покрытия, с одновременным анодным смещением потенциала плато разряда.

Для расчета коэффициентов диффузии водорода в электродах, изготовленных из сплава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ модифицированного различными покрытиями, был использован метод хроновольтамперометрии. Характеристической величиной в этом методе является пик тока на анодной кривой, зависящий от скорости наложения поляризации [4]:

$$I_{\text{пик}} = 2.69 \cdot 10^{-5} n^{3/2} S D_{\text{H}}^{1/2} V^{1/2}, \quad (3)$$

где $I_{\text{пик}}$ — величина тока пика, А; S — площадь электрода, см^2 ; D_{H} — коэффициент диффузии водорода, $\text{см}^2/\text{с}$; V — скорость наложения потенциала, В/с.

Ток пика на анодных кривых соответствует току ионизации абсорбированного материалом водорода по реакции (2). Анодные вольтамперограммы снимали при $V=5$ – 15 мВ/с после предварительного насыщения электродов водородом при катодной поляризации током 100 мА/г в течение 0.5 ч. Зависимость величины максимального анодного тока от \sqrt{V} линейна для всех исследованных электродов ИМС, что свидетель-

Т а б л и ц а 1

Влияние вида покрытия на электрохимические свойства сплава $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$

Вид покрытия	Номер цикла	$C_{\text{разр}}^*$, мА·ч/г	$-E_{\text{зар}}$, В
Материал без покрытия	1	200	0.93
	2	214	0.94
Кобальт, 11.2 % мас.	1	210	0.92
	2	227	0.91
	1	200*	0.91
Никель, 8.5 % мас.	1	183	0.92
	2	203	0.91
Медь, 10 % мас.	1	213	0.89
	2	233	0.91
	1	191*	0.92
Серебро, 2–3 % мас.	1	160	0.89
	2	185	0.91
	3	206	0.91

* Данные получены при $I_{\text{зар}} = I_{\text{разр}} = 100$ мА/г.

ствует о диффузионном контроле протекания процессов. Коэффициенты диффузии водорода были рассчитаны из уравнения (3). Их величины равны $(2.8 - 3.0) \cdot 10^{-9}$ см²/с для исходного сплава и сплава с Co-P- и Cu-покрытиями, а также $4.4 \cdot 10^{-9}$ и $8.2 \cdot 10^{-10}$ см²/с для материала с покрытиями Ni-P и Ag соответственно. Поскольку спрессованные электроды являются системой с дважды распределенными параметрами — по толщине электрода и по радиусу частиц, то скорость процесса разряда может контролироваться диффузией водорода, как в самой частице ИМС, так и в объеме электрода. Можно предположить, что слабая зависимость коэффициента диффузии водорода от вида покрытия свидетельствует в пользу лимитирования скорости процесса диффузией водорода из объема частиц.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что нанесение на $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ покрытий из Co-P и Cu несколько облегчают поглощение водорода материалом в 6 М растворе КОН, практически не влияя на кинетику его десорбции при разряде. Отсутствие в первых циклах каталитического действия никеля в реакции катодного превращения водорода, по-видимому, можно объяснить окислением Ni при нанесении, а так-

же трудностью восстановления оксида никеля по сравнению с оксидами меди и кобальта. Более высокую эффективность работы в щелочных электролитах электродов с медным покрытием, по сравнению с никелевым, отмечали и другие исследователи [5]. Наличие серебра на поверхности затрудняет процессы электролитической абсорбции и десорбции водорода, что связано, вероятно, с блокированием поверхностных активных центров частицами серебра. К тому же, его количества (2–3 % мас.) недостаточно для улучшения тепло- и электропроводящих свойств материала в целом, по сравнению с медным покрытием (10 % мас.). Корреляция результатов, полученных при снятии вольт-амперных и зарядно-разрядных кривых, позволяет рекомендовать вольтамперометрию в качестве экспрессного метода оценки способности материала к поглощению водорода.

Взаимодействие исходных порошков ИМС с водородом в первом цикле протекает с инкубационным периодом, который длится от 9 до 14 сут и зависит от метода получения и фракционного состава используемого порошка ИМС. Образовавшиеся гидриды разлагаются при температурах 300–400 °С и начальном давлении $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа.

Взаимодействие ИМС с водородом во втором и последующих циклах происходит без инкубационного периода с большой скоростью и при более низких, чем в первом цикле, давлениях водорода.

Гидрирование плакированного ИМС протекает без инкубационного периода и заканчивается за 3–10 ч, в зависимости от вида покрытия. Порошки с Co-P- и Cu-покрытиями проявляют максимальную водородоемкость ($C_{\text{Г}}$) уже в первом цикле, с Ni-P-покрытием — во втором цикле, а с Ag — только в четвертом (табл. 2). Зако-

Т а б л и ц а 2

Влияние покрытий на количество поглощенного водорода в газовой среде ($C_{\text{Г}}$), в электролите ($C_{\text{Э}}$) и на разрядную емкость ($C_{\text{разр}}$) сплава

Материал	$C_{\text{Г}}$	$C_{\text{Э}}^*$	$C_{\text{разр}}$, мА·ч/г
	% мас.		
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$	1.12	0.79	214
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ + 10 % мас. Cu	1.34	0.88	233
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ + 11.2 % мас. Co-P	1.39	0.84	227
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ + 8.5 % мас. Ni-P	1.30	0.75	203
$\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ + 2–3 % мас. Ag	1.70	0.78	206

* Рассчитаны из величин $C_{\text{разр}}$.

номерности протекания процессов абсорбции–десорбции водорода во втором и последующих циклах для исходного ИМС и ИМС с покрытиями аналогичны. Значения C_T для порошков с покрытиями выше, чем для исходного $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$, что может быть связано с каталитическим действием покрытий на процесс диссоциации молекул водорода на поверхности металлов и теплофизическими свойствами ИМС с покрытиями.

Наблюдается корреляция результатов по влиянию вида покрытий на максимальную сорбционную емкость по водороду материалов в газовой среде и в электролите (C_3) (табл. 2). Однако порошки исходного ИМС и ИМС с покрытиями поглощают в газовой среде в 1.5—1.7 раза больше водорода, чем соответствующие спрессованные электроды при заряде в щелочном электролите. Эти различия могут быть связаны со значительно меньшей площадью контакта материала со средой и большими диффузионными затруднениями в спрессованных электродах по сравнению с порошками.

РЕЗЮМЕ. Вивчено воднесорбційні та електрохімічні характеристики інтерметалічної сполуки $\text{La}_{0.84}\text{Ce}_{0.16}\text{Ni}_{4.83}\text{Fe}_{0.04}$ (ИМС), на поверхню якої хімічним методом нанесено покриття з нікелю, кобальту, міді і срібла. З використанням мікрорентгеноспектрального і Оже-спектрального методів аналізу досліджено характер розподілу металів і морфологію покриття на поверхні ИМС в залежності від природи металу і його кілько-

сті. Встановлено покращення зарядно–розрядних характеристик матеріалу при нанесенні мідного і кобальтового покриття в кількості 10 % мас. Виявлено кореляцію величин воднесності матеріалу в залежності від виду покриття в газовому середовищі і лужному електроліті.

SUMMARY. Correlation of results on influence of a kind of metal films on hydrogen storage capacity of materials in a gas and in electrolyte is observed. However powders initial IMC and IMC with coverings absorb in the gas environment in 1.4–2 times of more hydrogen, than the corresponding pressed electrodes at a charge in alkaline electrolyte. These distinctions can be connected with much smaller area of contact to medium and greater diffusion in the pressed electrodes in comparison with powders. Considering the tendency of increase in discharge capacity at cycling and that the values received in electrolyte concern to an initial surface, it is possible to assume aspiration of size $C_{\text{discharge}}$ (in weight % of hydrogen) to values C_{max} on hydrogen in the gas medium.

1. Sakai T., Ishikawa H., Oguro K. et al. // J. Electrochem. Soc. -1987. -134. -P. 558.
2. Iwakura C., Matsuoka M., Asai K., Khono T. // J. Power Sources. -1992. -38. -P. 355.
3. Данилов М.О., Вьюнова Н.В., Чупров С.С. // Тез. докл. VІІІ Міжнародн. конф. по водородному матеріалознавству і хімії гідридів. -Алушта, 2001. -С. 340, 341.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. -М.: Мир, 1974. -С. 131.
5. Arantes D.R., Santos M.B., Kirchheim R. // Hydrogen Energy Progress XI. Proceed. of the 11th World hydrogen energy conference, 1996. -Vol. 3. -Stuttgart, Germany. -P. 2315—2320.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича
НАН Украины, Киев

Поступила 04.10.2005