

УДК 661.961.99

ПАТЛУН Д. В.¹, ЩЕРБАКОВА Л. Г.²

¹Київський національний університет технологій та дизайну

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ТА НАКОПИЧЕННЯ ВОДНЮ СПЛАВАМИ ТИПУ АВ₅ ПРИ КОНТАКТНОМУ ЗАРЯДІ З ЦИНКОВИМ ЕЛЕКТРОДОМ

Мета. Метою даної роботи було визначення оптимального складу водень-сорбуючого сплаву типу АВ₅ для ефективного утворення та акумулювання водню при контактному заряді з цинковим анодом.

Методика. Структуру та фазовий склад сплавів, отриманих аргонно-дуговою плавкою, досліджували рентгенофазовим аналізом. Для проведення електрохімічних досліджень виготовляли композитні електроди із суміші порошку сплаву ($d < 40$ мкм) та міді (чистотою 99,9%) у співвідношенні 1 до 3. Електрохімічні характеристики досліджували методами вольтамперометрії, хронопотенціо- та хроноамперометрії у стандартній трьохелектродній комірі з Pt (або Zn) протиелектродом та ртутно-оксидним (Hg/HgO) електродом порівняння. Ємність сплавів за воднем досліджували методом гальваностатичного циклювання струмом $100 \text{ mA} \cdot \text{z}^{-1}$.

Результати. Проведений порівняльний аналіз ефективності контактного заряду електродів із водень-сорбуючих сплавів типу АВ₅ у парі з Zn-анодом. В першу чергу досліджена принципова можливість та ефективність заряду таким способом електроду, виготовленого із вихідного сплаву LaNi₅. Показано, що для сплаву LaNi_{5-x}M_x (де М – Co, Al, Mn) електрохімічні та сорбційні властивості суттєво залежать від природи та вмісту замісника. За результатами досліджень отримано багатокомпонентних сплавів MnNi_{3,6}Co_{0,7}Mn_{0,3}Al_{0,4} та показано, що він володіє гарними властивостями і може бути використаний для контактної отримання водню.

Наукова новизна. Вперше використано метод контактної зарядки (внутрішнього електролізу) для отримання на накопичення водню інтерметалічними сплавами типу АВ₅. Показана залежність складу сплаву на ефективність такого методу заряду.

Практична значимість. Запропоновано новий метод отримання і акумулювання водню, що не потребує джерела електричного струму. Такий метод може бути використаний для резервного або аварійного заряду нікель-метал-гідридних акумуляторів. Висока чистота отриманого водню дозволяє використовувати його для паливних елементів або хімічного синтезу.

Ключові слова: електрохімія, отримання водню, зберігання водню, водень-сорбуючі сплави.

Вступ. Водень широко використовується в багатьох сферах людської діяльності, особливе місце він займає як ефективний і екологічно чистий енергоносіє. Майже 95% всього водню, що виробляється у світі, отримують з невідновлювальної сировини: природного газу, нафти, вугілля, що само по собі є суттєвим недоліком. Крім того, якість такого водню низька, а підвищення його чистоти потребує додаткових технологічних і енергетичних витрат.

Одним із основних методів отримання чистого водню є електроліз водних розчинів. Основними недоліками цього методу є високе споживання електроенергії і складність конструкції електролізерів. Запропонований нами метод отримання водню долає ці труднощі, оскільки він взагалі не вимагає електричної енергії та використання високотехнологічних комірок. Він заснований на явищі внутрішнього електролізу, суть якого полягає в

самодовільному протіканні окисно-відновної електрохімічної реакції, яка відбувається в коротко - замкнутому гальванічному елементі.

Термодинамічна можливість протікання такої реакції та її кінетика в першу чергу залежать від хімічної природи пари анод-катод. У якості позитивного електроду нами були обрані сплави-сорбенти водню – метал-гідриди (МН). Основна перевага їх використання – це можливість накопичувати та безпечно зберігати водень безпосередньо в процесі його виділення (заряду). Серед великої кількості типів водень-сорбуючих сполук було запропоновано використовувати похідні LaNi_5 (AB_5), тому що вони легко активуються, володіють низкою перенапругою виділення H_2 (нижче, ніж на Pt) [1], високою швидкістю сорбції/десорбції водню та ємністю за воднем [2,3]. Оскільки використання метал-гідридних катодів можливе лише в сильно-лужному середовищі ($> 6\text{M KOH}$), тому в якості анодного матеріалу нами запропоновано використовувати цинк, завдяки його високій електрохімічній активності ($E^\circ = -1,26\text{ В}$) та досить низькому саморозряду. Схема проведення контактного заряду та основні електродні реакції зображені на рис. 1.

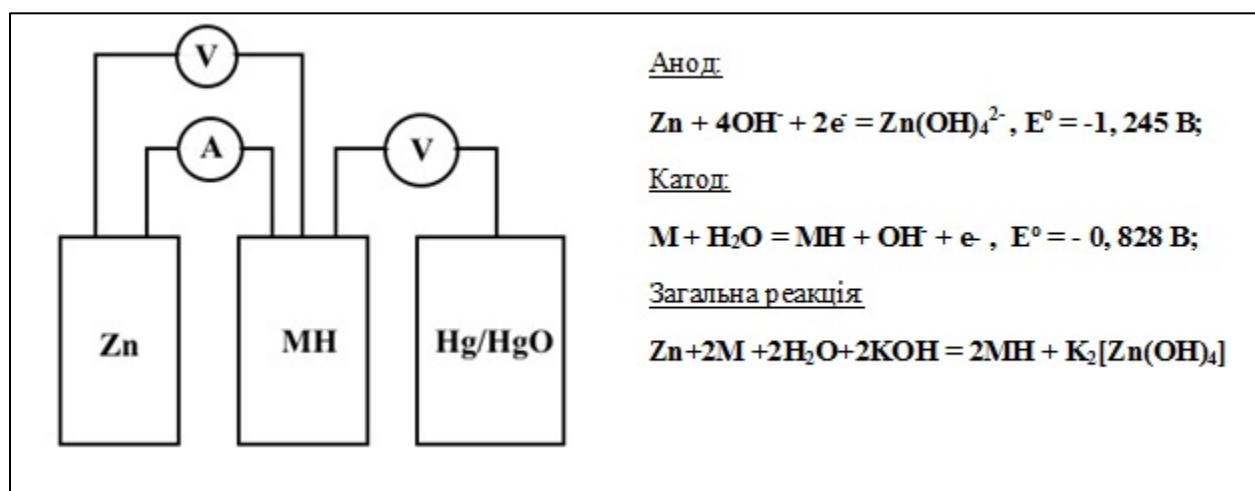


Рис. 1. Схема проведення контактної зарядки електродів та основні електродні реакції

Для використання у якості вихідного сплаву методом аргонно-дугової плавки було отримано зразок сплаву LaNi_5 . Аналіз структури і фазового складу (методом дифракції рентгенівського випромінювання - РФА) дозволив встановити, що отриманий сплав дійсно відповідає типу AB_5 (гексагональна ґратка CaCu_5) і є однофазним. Дослідження електродів, виготовлених із отриманого сплаву, проводили в трьохелектродній комірниці з Pt протиелектром та ртутно-оксидним (Hg/HgO) електродом порівняння в 30% розчині KOH . Визначення кінетичних параметрів процесу сорбції водню методом ступеневої потенціостатичної поляризації показало, що процес поглинання водню лімітується одноелектронною стадією переносу ($b = 130,0\text{ мВ}$), густина струму обміну складає $0,28\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Визначення максимальної ємності сплаву за воднем показало, що таку ємність $C_{\text{max}} = 230\text{ мА}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$, електрод досягає вже на 6-му циклі.

Важливою характеристикою водень-сорбуючих матеріалів є парціальний тиск водню в об'ємі сплаву, від величини якого залежить швидкість саморозряду електродів. Методом імпульсного гальваностатичного заряду було знайдено значення рівноважного потенціалу гідридоутворення $-0,98$ В (відносно Hg/HgO), а потім перераховано у значення тиску за формулою:

$$-nF\Delta E = RT \ln(p_{\text{ривн}}/p_0), \quad (1)$$

де ΔE – значення перенапруги електроду, В; p_0 – атмосферний тиск, бар; $p_{\text{ривн}}$ – парціальний тиск водню у сплаві, бар.

Отримане значення $7,57$ бар перевищує значення атмосферного тиску ($1,01325$ бар) і свідчить, що ефективно зберігати водень без суттєвих втрат такий сплав не може.

Проведено три цикли контактного заряду з цинковим анодом. Треба відзначити, що з кожним наступним зарядом значення перенапруги η зменшується, а струму заряду (струму контактного замикання) – збільшується (450 , 860 та 1150 $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ сплаву для перших трьох циклів). Гальваностатичний розряд струмом 100 $\text{mA} \cdot \text{г}^{-1}$ показав, що у перших трьох циклах контактного заряду електрод поглинає відповідно 155 , 207 та 216 $\text{mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$.

Проведене дослідження сорбційних, електрохімічних властивостей та контактного заряду електроду із сплаву LaNi_5 показало, що його використання є недоцільним завдяки достатньо поганим характеристикам (низька ємність, високий саморозряд).

Для покращення властивостей електродів було досліджено вплив легування вихідного сплаву LaNi_5 кобальтом, алюмінієм та манганом у кількості 0.5 атомів. Методом РФА доведено, що отримані сплави є однофазними та дійсно відповідають типу AB_5 . Характеристики структури досліджуваних сплавів представлені в табл.1. Збільшення параметрів (об'єму) елементарної комірки можна пояснити збільшенням радіусу атомів-замісників у ряду r_{Ni} (124 пм) $<$ r_{Co} (125 пм) $<$ r_{Mn} (127 пм) $<$ r_{Al} (143 пм).

Таблиця 1

Характеристики структури водень-сорбуючих сплавів типу AB_5

Сплав	Параметри комірки, А°		Об'єм комірки, V, (А°) ³	V/V _{LaNi5} , %	Просторова група
	a	c			
LaNi_5	5,0099	3,9826	86,565	-	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	5,0282	3,9816	87,450	1,01	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	5,0476	4,0358	89,047	2,77	P6 / mmm
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$	5,0468	4,0358	88,151	1,80	P6 / mmm
$\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$	5,0433	4,0618	89,468	3,30	P6 / mmm

Проведені дослідження електрохімічних властивостей сплавів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ показують, що легування сплаву LaNi_5 впливає на кінетику сорбції/десорбції водню. У ряду $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5} < \text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5} < \text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$ спостерігаємо суттєве підвищення швидкості як

катодного, так і анодного процесів (табл. 2.). Аналіз залежностей $I_{\text{піку}} - v^{0.5}$ [4] свідчить, що для усіх представлених сплавів процес десорбції водню відбувається зі змішаним дифузійно-кінетичним контролем.

Дослідження сорбції водню сплавами складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ показує, що введення у вихідний сплав Al та Mn суттєво підвищує максимальну ємність сплаву (C_{max} : 299 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, 306 $\text{mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$ для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$) на відміну від сплаву, що містить кобальт ($C_{\text{max}} = 250 \text{ mA}\cdot\text{год}\cdot\text{г}^{-1}$). Проте, як відомо з літературних джерел, введення навіть невеликої його кількості (від 0,7 атомів) підвищує циклічну стійкість на порядки [5, 6].

Відзначаємо також значний вплив легування на величину тиску абсорбованого водню. Так, введення кобальту зменшує його в 4 рази (1,86 бар), проте навіть така суттєва зміна не виключає можливості стрімкого саморозряду електроду, оскільки тиск водню перевищує атмосферний [7]. В свою чергу, введення алюмінію та мангану зменшує тиск ще більше – майже в 11 разів (0,65 бар для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ та 0,67 бар для $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$). Таким чином, можна вважати, що додавання у сплав невеликої кількості Al та Mn (до 0,5 атомів) є необхідним для того, щоби суттєво зменшити самодовільну десорбцію накопиченого водню.

На рис. 2. зображено дослідження ефективності контактного отримання і накопичення електродів із водень-сорбуючих сплавів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$. Аналіз перебігу заряду у першому циклі (у вигляді залежностей $E_{\text{мн}}$ від часу - (рис 2.а)) свідчить про те, що додавання у сплав добавок Al та Co призводить до зменшення перенапруги катодного процесу в порівнянні з вихідним сплавом LaNi_5 , для Mn такий вплив є дещо меншим. Спостерігаємо також зміну характеру хронопотенціометричної кривої в залежності від складу сплаву.

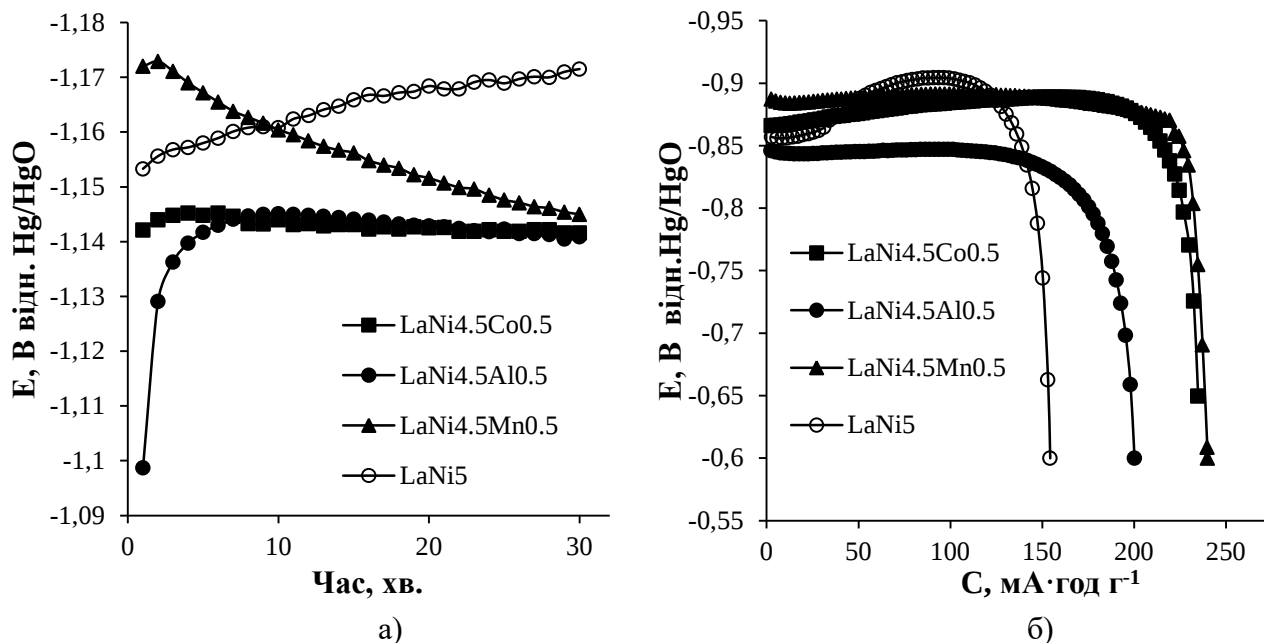


Рис. 2. Хронопотенціометричні криві контактного заряду електродів складу $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (а) та гальваностатичне визначення ефективності такого заряду (б)

Вимірювання зарядного струму показало, що він мало змінюється в процесі заряду і в середньому рівний: $440 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, $500 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$, $510 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$ – $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$.

Визначення кількості абсорбованого електродами водню зображено на рис. 2 (б). Найбільший ефект підвищення ємності порівняно з вихідним сплавом спостерігаємо при легуванні Mn ($240 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$) та Co ($234 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$). Тобто, вже після 30 хвилин контакту з Zn у першому циклі електроди поглинають 78% та 94% своєї максимальної ємності. Для електроду зі сплаву $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ збільшення ємності не таке суттєве (на 30%).

Отже, проведенні дослідження свідчать, що легування вихідного сплаву LaNi_5 суттєво впливає на електрохімічні та сорбційні характеристики сплавів. Так, при введенні лише 0,5 атомів Al чи Mn спостерігаємо суттєво підвищення кінетики сорбції водню, збільшення ємності та зменшення рівноважного тиску. Однак, як відомо з літературних джерел, основним недоліком таких сплавів є низька циклічна стійкість [8, 9], тому при виготовленні промислових комерційних сплавів необхідне додавання домішок, що підвищують цикlostійкість, однією з яких є кобальт.

За результатами попередніх досліджень було визначено масовий склад багатокомпонентного сплаву, який би поєднував переваги кожного з компонентів. Для того, щоб зменшити загальну собівартість сплаву, було запропоновано замінити дорогий лантан на суміш рідкоземельних металів – мішметал (Mm) складу 22 % La, 54 % Ce, 5,5% Pr, 16% Nd.

Сплав $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ було виготовлено аргонно-дуговим плавленням та досліджено його фазовий склад. Аналіз методом РФА показав, що зразок є однофазним, а збільшення параметрів комірки є найбільшим серед представлених сплавів. Це може бути пов'язано як з індивідуальним впливом кожного з легуючих компонентів, так і з заміною La на Mm.

Таблиця 2

Порівняння основних електрохімічних властивостей досліджуваних сплавів

Сплав	$i_0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$P_{\text{H}_2}, \text{ бар}$	$C_{\text{max}}, \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (n циклу)	$C_{\text{конт}}, \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{г}^{-1}$ (1)	$I_{\text{конт}}, \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$
LaNi_5	0,28	7,57	230 (6)	155	440
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$	1,86	1,86	250 (5)	234	500
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$	3,16	0,65	299 (2)	200	440
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$	8,91	0,67	306 (1)	240	510
$\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$	0,18	0,82	293 (8)	2 239 (7ц)	280 560 (7ц)

Проведено дослідження швидкості протікання катодного і анодного процесів на електродах, виготовлених з отриманого сплаву. З отриманих даних можна констатувати, що в порівнянні з трикомпонентними сплавами, процес сорбції та десорбції водню на

багатокомпонентних сплавах протікає набагато повільніше ($i_0 = -0,18 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), процес розряду контролюється дифузією водню в об'ємі сплаву.

Визначення максимальної ємності та її зміни в процесі циклювання показало, що в перших циклах поглинання водню (струмом $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) протікає з високою перенапругою та низьким виходом за струмом, завдяки цьому розрядна ємність низька. Лише у 8-ому циклі сплав досягає своєї максимальної ємності $293 \text{ mA} \cdot \text{год} \cdot \text{g}^{-1}$, зниження якої за перші 20 циклів майже не відбувається.

Методом імпульсного заряду отримано залежність потенціалу електроду у квазі-рівноважному стані від кількості поглинутого водню, а також отримано значення парціального тиску водню у сплаві – $0,82 \text{ бар}$. Таким чином, очевидно, що наявність у сплаві Mn та Al суттєво впливає на величину тиску водню, що призводить до зменшення саморозряду електроду [10].

Результати дослідження контактного заряду електродів із сплаву $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ показано на рис. 3. Залежність потенціалу електроду від часу заряду показує, що зі збільшенням числа циклів перенапруга процесу зменшується приблизно на 60 mV за 7 циклів, проте характер перебігу зарядної кривої суттєво не змінюється. Також відзначаємо зростання струму заряду: $280 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 1-й цикл, $400 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 4-й цикл, $560 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ – 7-й цикл. Визначення кількості абсорбованого при заряді водню (рис. 3 б) свідчить про те, що в першому циклі електрод практично не заряджається (вихід за струмом $1,4 \%$), у четвертому ефективність процесу дещо зростає (вихід за струмом 28%), а вже у сьомому циклі електрод поглинає близько 82% його C_{max} (вихід за струмом 85%).

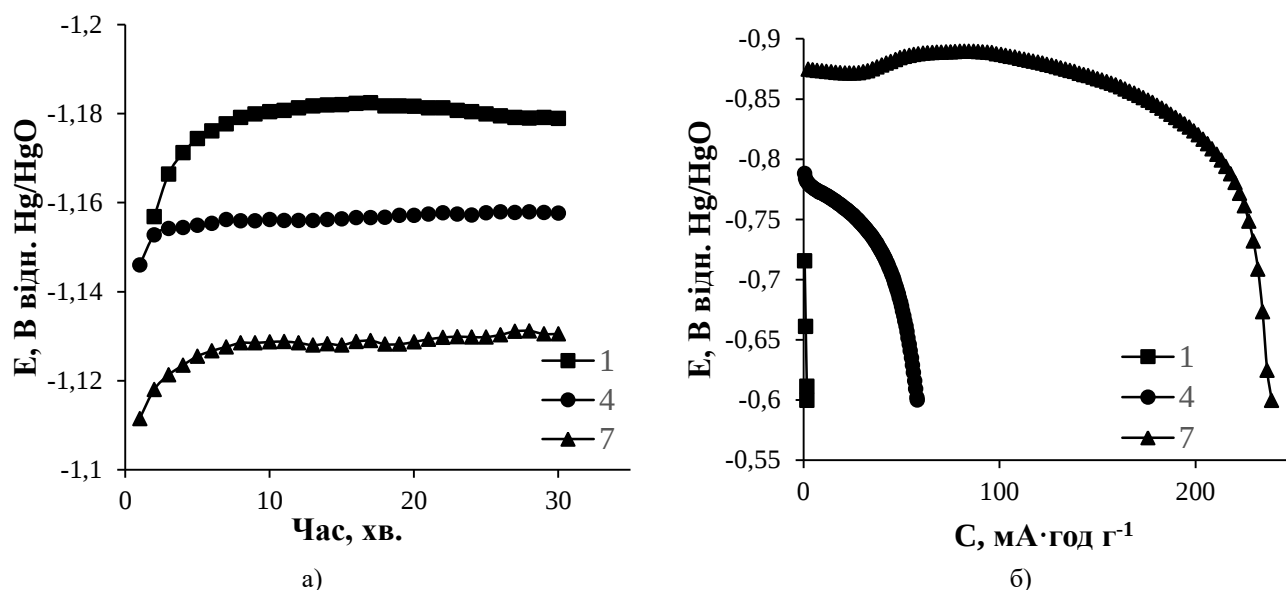


Рис. 3. Хронопотенціометричні криві контактного заряду електродів складу $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ (а) та гальваностатичне визначення ефективності такого заряду (б) для 1, 4 та 7 циклів

Висновки. Таким чином, отриманий нами сплав $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ має свої переваги: висока ємність за воднем, низький рівноважний тиск, дешевизна (в порівнянні з суто

лантановими сплавами). Проте, він має і недоліки, основним з яких є низька швидкість протікання сорбції та десорбції водню на неактивованому електроді. На нашу думку, це і зумовлює низьку ємність на перших циклах як при стандартному режимі заряду, так і при контактному. Електрод, виготовлений з такого сплаву, в 7-ому циклі заряду з цинковим анодом за 30 хв. поглинає майже 82% максимальної ємності за воднем. Таким чином, він може бути використаний у якості активного матеріалу водень-сорбуючих електродів для отримання водню методом контактного заряду та його подальшого акумулювання.

Література

1. Сподарик М.І. Структура, водень-сорбційні та електрохімічні характеристики гідридоутворюючих матеріалів на основі LaNi_5 : дисертація канд. хім. наук: 02.00.04. / НАН України, Ін-т проблем матеріалознавства. Київ, 2015. 118 с.
2. Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N.E. Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013. Vol. 18, №. 3. P. 577 – 593.
3. Kumar E., Prakash M., Srinivasa M., Viswanatha B. Structural, hydrogen storage and thermodynamic properties of some mischmetal–nickel alloys with partial substitutions for nickel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 476, №. 1-2. P. 92 – 97.
4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. /пер. с польск. Б. Я. Каплана. Москва: Мир, 1974. с. 131.
5. Sakai T., Oguro K., Miyamura Hi., Kuriyama N. and ect. Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries. *Journal of the Less Common Metals*. 1990. Vol. 161, №. 2. P. 193 – 202.
6. Meli F., Zuttel A., Schlapbach L.. Electrochemical and surface properties of low cost, cobalt –free LaNi_5 -type hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. 1993. Vol. 202, №. 1-2. P. 81 – 87.
7. Jurczyk M., Rajewski W., Majchrzycki W., Wojcik G. Mechanically alloyed MmNi_5 -type materials for metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 290, №. 1–2. P. 262 – 266.
8. Mao L., Shan Z., Yin S., Liu B., Wu F. Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999. Vol. 293. P. 825 – 828.

References

1. Spodaryk M.I. (2015) Struktura, vodensorbtsiini ta elektrokhimichni kharakterystyky hidrydoutvoriuiuchykh materialiv na osnovi LaNi_5 . [Structure, hydrogen storage and electrochemical properties of hydride forming LaNi_5 -based compounds.] Kyiv. [in Ukrainian].
2. Tliha M., Khaldi C., Boussami S., Fenineche N.E. (2013). Kinetic and thermodynamic studies of hydrogen storage alloys as negative electrode materials for Ni/MH batteries: A review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. No. 3 (20).577-593 [in English].
3. Kumar E., Prakash M., Srinivasa M., Viswanatha B. (2009) Structural, hydrogen storage and thermodynamic properties of some mischmetal–nickel alloys with partial substitutions for nickel. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2(476). 92-97. [in English]
4. Galyus Z. (1974) Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza. [Theoretical foundations of electrochemical analysis.] Moskva, “Mir”. [in Russian]
5. Sakai T., Oguro K., Miyamura Hi., Kuriyama N.(1990) Some factors affecting the cycle lives of LaNi_5 -based alloy electrodes of hydrogen batteries. *Journal of Alloys and Compound*. No. 2 (161), 193-202. [in English]
6. Meli F., Zuttel A., Schlapbach L.(1993). Electrochemical and surface properties of low cost, cobalt –free LaNi_5 -type hydrogen storage alloys. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2 (202), 81-87. [in English].
7. Jurczyk M., Rajewski W., Majchrzycki W., Wojcik G. (1999) Mechanically alloyed MmNi_5 -type materials for metal hydride electrodes. *Journal of Alloys and Compounds*. No. 1-2 (290). 262 – 266 [in English]
8. Mao L., Shan Z., Yin S., Liu B., Wu F. (1999) Effect of cobalt powder on the inner pressure of Ni/MH batteries. *Journal of Alloys and Compounds*.

9. Folonari C., Iemmi G., Manfredi F., Rolle A. Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications. *Journal of the Less Common Metals*. 1980. Vol. 74, №. 2. P. 371 – 378.
10. Hiroshi I., Masayoshi M., Masao M., Yuhio Yu. Electrochemical characterization of absorbed hydrogen in stoichiometric and nonstoichiometric hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42, №. 7. P. 1087 – 1090.

No. 293. 825-828. [in English]

9. Folonari C., Iemmi G., Manfredi F., Rolle A. (1980) Metal hydride fuel cells: A feasibility study and perspectives for vehicular applications. *Journal of the Less Common Metals*. No. 2 (74). 371 -378. [in English]
10. Hiroshi I., Masayoshi M., Masao M., Yuhio Yu. (1997) Electrochemical characterization of absorbed hydrogen in stoichiometric and nonstoichiometric hydrogen storage alloys. *Electrochimica Acta*. No. 7 (42). 1097 – 1090. [in English]

PATLUN DMYTRO

SHCHERBAKOVA LARISA

dimapatlun@gmail.com
Kiev National University of Technologies and Design

larisa_c@ukr.net
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4791-1613>
Institute for Problems of Materials Science of the
Ukrainian NAS

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ ТИПА АВ₅ ПРИ КОНТАКТНОМ ЗАРЯДЕ С ЦИНКОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ ПАТЛУН Д. В.¹, ЩЕРБАКОВА Л. Г.²

¹Киевский национальный университет технологий и дизайна

²Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

Цель. Целью данной работы было определение оптимального состава водород-сорбирующего сплава типа АВ₅ для эффективного образования и аккумулялирования водорода при контактом заряде с цинковым анодом.

Методика. Структура и фазовый состав сплавов, полученных аргонно-дуговой плавкой, исследовали рентгенофазовым анализом. Для проведения электрохимических исследований изготавливали композитные электроды из смеси порошка сплава ($d < 40$ мкм) и меди (чистотой 99,9%) в соотношении 1 к 3. Электрохимические характеристики исследовали методами вольтамперометрии, хронопотенцио- и хроноамперометрии в стандартной трехэлектродной ячейке с Pt (или Zn) противозлектродом и ртутно-оксидным (Hg/HgO) электродом сравнения. Емкость сплавов по водороду исследовали методом гальваностатического циклирования током $100 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$.

Результаты. Проведен сравнительный анализ эффективности контактного заряда электродов из водородсорбирующих сплавов типа АВ₅ в паре с Zn-анодом. В первую очередь исследована принципиальная возможность и эффективность заряда таким способ электрода, изготовленного используя исходных сплав LaNi_5 . Показано, что для сплавов $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (где M – Co, Al, Mn) электрохимические и сорбционные свойства существенно зависят от природы и количества заместителя. По результатам исследований получено многокомпонентный сплав $\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,4}$ и показано, что он обладает хорошими способностями и может быть использован для контактного получения водорода.

Научная новизна Впервые использовано метод контактного заряда (внутреннего электролиза) для получения и накопления водорода интерметаллическими сплавами типа АВ₅. Показана зависимость состава сплава на эффективность такого метода заряда.

Практическая значимость. Предложен новый метод получения и аккумуляирования водорода, который не требует источника электрического тока. Такой метод может быть использован для резевого или аварийного заряда никель-металгидридных аккумуляторов. Высокая чистота получаемого водорода позволяет использовать его для топливных элементов или химического синтеза.

Ключевые слова: электрохимия, получения водорода, хранение водорода, водородсорбирующие сплавы.

THE STUDY OF THE PROCESSES OF HYDROGEN FORMATION AND ACCUMULATION BY AB₅-TYPE ALLOYS UPON THE CONTACT CHARGE WITH A ZINC ELECTRODE

PATLUN D.V.¹, SHCHERBAKOVA L. G.²

¹Kyiv National University of Technologies and Design

²Institute for Problems of Materials Science of the Ukrainian NAS

Purpose. The purpose of the work was to determine the optimal composition of hydrogen storage alloy AB₅-type for the efficient hydrogen production and accumulation upon the contact charge with a zinc anode.

Methodology. The structure and phase composition of the alloys, which were obtained using argon arc melting, were studied using x-ray phase analysis. To conduct electrochemical studies, composite electrodes were made from a mixture of alloy powder ($d < 40 \mu\text{m}$) and copper (99.9% purity) in a ratio of 1 to 3. Electrochemical properties were studied using voltammetry, chronopotentiometry and chronoamperometry in a standard three-electrode cell with a Pt (or Zn) counter electrode and a mercury oxide (Hg / HgO) reference electrode. Hydrogen capacity of the alloys was examined by galvanostatic cycling using $100 \text{ mA} \cdot \text{h}^{-1}$ current.

Results. A comparative analysis of the contact charge efficiency of electrodes made of hydrogen-absorbing alloys of AB₅ alloys paired with a Zn anode was carried out. First of all, we investigated the fundamental possibility and efficiency of a charge in this way of an electrode made using the initial LaNi₅ alloy. It was shown that for LaNi_{5-x}M_x alloys (where M is Co, Al, Mn), the electrochemical and sorption properties substantially depend on the nature and amount of the substituent. Based on the research results, a multicomponent alloy $\text{MmNi}_{3.6}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Al}_{0.4}$ was obtained and it was shown that it has good abilities and can be used for contact hydrogen production.

Originality. The method of contact charge (internal electrolysis) has been first used to obtain hydrogen by AB₅-type intermetallic alloys. We have shown the dependence of the alloy composition on the efficiency of such a charge method.

Practical value. A new method of producing and storing hydrogen is proposed, which does not require an electric energy source. This method can be used for backup or emergency charging of nickel-metal hydride batteries. The high purity of the resulting hydrogen allows it to be used for fuel cells or chemical synthesis.

Key words: electrochemistry, hydrogen production, hydrogen storage, hydrogen storage alloys.