

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

## Електрохімічні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$

*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)*

Проведено електрохімічні дослідження електродів із газорозпилених порошків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  двох фракцій. Встановлено, що електрохімічні властивості електродів, такі як швидкість активації, розрядна ємність та здатність до високошвидкісного розряду зі зростанням розміру фракції у них покращуються. Показано, що використання композиту легких вуглецевих наноматеріалів у якості струмопровідної добавки електроду не знижує стабільності гідриду, однак дещо знижує розрядну ємність електроду в порівнянні з електродом із мідною добавкою.

**Ключові слова:** газорозпилений сплав, фракція, гідрид, розрядна ємність, імпеданс, нанокompозит.

*Стаття поступила до редакції 10.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.*

### Вступ

Сплави типу  $\text{AB}_5$  широко застосовуються в якості матеріалу негативного електроду у нікель-металогідридних акумуляторах [1, 2]. Базовий воденьсорбуючий сплав  $\text{LaNi}_5$  володіє високою електрокаталітичною активністю у реакціях взаємодії з воднем, високою швидкістю об'ємної дифузії та характеризується високою розрядною ємністю. Однак, при всіх позитивних якостях  $\text{LaNi}_5$  володіє двома істотними недоліками: низькою циклічною стабільністю в процесі заряду–розряду і високим рівноважним тиском у системі  $\text{LaNi}_5\text{--H}_2$ . Тому, для покращення воденьсорбційних та електрохімічних характеристик електродів зі сплавів типу  $\text{AB}_5$  зазвичай використовують часткове заміщення як компоненту А, так і компоненту В [3, 4]. З літератури відомо, що часткова заміна  $\text{Ni}$  на  $\text{Co}$  покращує циклостійкість електроду зі сплаву, заміна його на  $\text{Al}$  збільшує об'єм кристалічної ґратки та одночасно знижує рівноважний тиск формування гідриду [5, 6]. Ефект від заміщення нікелю на кобальт підсилюється при додатковому введенні невеликих кількостей алюмінію [6].

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 зі сплавів типу  $\text{AB}_5$  [7, 8].

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 [8]. З одного боку при використанні даної технології зменшується стандартний довготривалий та трудоємний шлях виготовлення литих сплавів, який включає в себе відпалі та подрібнення [9, 10]. З іншого боку дана технологія дає можливість досить швидко одержати велику кількість порошку з різним розміром частинок [11].

Для електродів із газорозпиленого (ГРП) сплаву  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  було встановлено, що частинки різного розміру володіють дещо різними активаційними та ємнісними характеристиками. Встановлено, що зі збільшенням розміру частинок газорозпиленого сплаву, електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із них покращуються [12].

Технологія виготовлення електроду теж впливає на його робочі характеристики. При виготовленні електродів важливою вимогою є використання легкої струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю. В якості такої добавки у роботі [12] було запропоновано вуглецевий нанокompозит, і було показано, що електроди з таким композитом працюють на рівні з електродами, які містили мідний порошок.

В даній роботі досліджено вплив розміру частинок використаної фракції на електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . В роботі також порівнюються характеристики електродів із різними струмопровідними добавками.

## I. Методика проведення досліджень

Порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  було виготовлено за допомогою розпилення його розплаву аргонном. Параметри процесу наступні: температура розплаву – 1450 °С; тиск газу – 0,7 МПа; температура газу – 630 °С; швидкість потоку – 0,6-0,7 кг/хв; маса однієї партії порошку, 25 кг [11]. Після приготування всі порошки розсіювались на фракції. Відсотковий розподіл фракцій порошку приведено нами раніше [11].

В теперішній роботі досліджувались дві фракції газорозпиленого порошку: найдрібніша фракція  $\leq 50$  мкм, яку можна використовувати для виготовлення електродів одразу, без попереднього подрібнення, та фракція 160 – 316 мкм, що є найбільш розповсюдженою у партії одержаних порошків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

Рентгенофазовий аналіз проводили з використанням Bruker D8 Advanced diffractometer у  $\text{Cu K}\alpha$  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).

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  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  попередньо подрібнювали і просіювали через сито  $\leq 40$  мкм. Вміст активного сплаву у таблетках складав 80 мг. Електроди, які в подальшому можуть застосовуватись у нікель металогідридному акумуляторі, готували з вуглецевим композитом, який складався із 1% багатшарових нанотрубок ( $d = 100 - 150 \text{ нм}$ , MER Corrogation), 7% наносажі PureBlack 205 (з питомою площею поверхні  $45 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та 3% водної емульсії політетрафторетилену (ПТФЕ). Воденьсорбуючий сплав та струмопровідний композит запресовували у корзинку із нікелевої сітки. Електрохімічні дослідження електродів проводили у 30% КОН в стандартній трьохелектродній комірці. В якості протиелектроду у дослідженнях використовували нікелеву пластинку, а потенціали вимірювались відносно  $\text{Hg}/\text{HgO}$  електроду порівняння. Заряд проводили до досягнення електродом потенціалу -1,2В, а розряд до -0,6В.

Годографи імпедансу для електродів із  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  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. Обробку даних проводили у програмі ZView 2.2.

## II. Результати досліджень та їх обговорення

За результатами рентгенофазового аналізу було встановлено, що усі досліджувані порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  мають гексагональну кристалічну структуру типу  $\text{CaCu}_5$  та просторову групу  $R\bar{6}/\text{mmm}$ . Параметри елементарних ґраток для литих та газорозпиленних воденьсорбуючих сплавів приведено в таблиці 1.

Із табл.1 видно, що параметри елементарної ґратки литого  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не значно

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок сплавів типу  $\text{AB}_5$

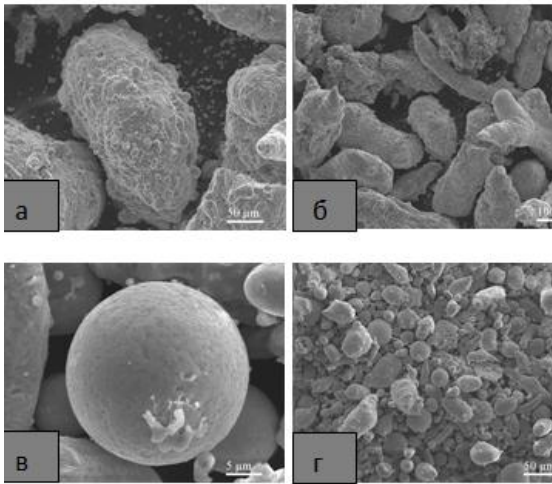
Порошки сплаву	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , $\times 10^3 \text{ нм}^3$
$\text{LaNi}_5$ (литий)	0,5014	0,3979	86,64
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (литий)	0,5044	0,4007	88,29
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (ГРП, $\leq 50$ мкм)	0,5037	0,4013	88,18
$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ (ГРП, 160–316 мкм)	0,5040	0,4014	88,29

відрізняються від газорозпиленого сплаву. Після часткового заміщення  $\text{Ni}$  на 2.4 атома  $\text{Co}$  та 0.1 атом  $\text{Al}$  як параметр  $a$ , так і параметр  $c$ , збільшуються на  $\sim 1\%$ . Об'єм ґратки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  більший за об'єм ґратки вихідного  $\text{LaNi}_5$  майже на 2%, не залежно від способу одержання сплаву. Також, слід відзначити, що об'єм елементарної ґратки сплаву фракції  $\leq 5$  мкм є дещо меншим за об'єм сплаву фракції 160 – 316 мкм.

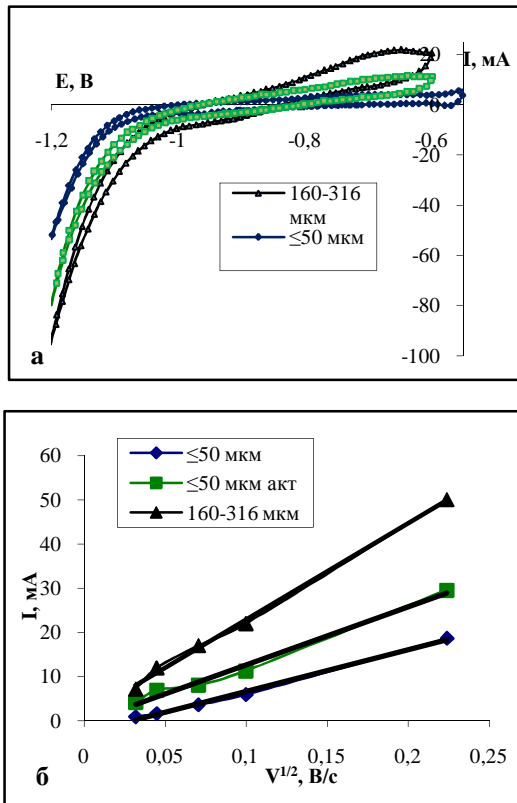
Згідно даних хімічного аналізу, порошки газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  фракція 160 – 315 мкм містить 0,1 мас. % кисню, а фракція  $\leq 50$  мкм містить близько 0.2 мас. % кисню.

Результати дослідження морфології порошків сплаву представлено на рис. 1.

Порошки сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  мають, в основному, неправильну форму та пористу, губкоподібну структуру (а, б). Лише для фракції  $\leq 50$  мкм число сферичних частинок трохи збільшується, і вони мають більш гладку поверхню (в, г). Така морфологія порошків  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву є нетиповою для газорозпиленних сплавів. Морфологія частинок, що реалізується при диспергуванні розплаву газом при високих тисках, залежить від поверхневого натягу в рідкому стані. Сферична



**Рис. 1.** Морфологія порошків газорозпиленого  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву: а, б – 160 – 316 мкм, в, г – фракції  $\leq 50$  мкм при різних збільшеннях.



**Рис. 2.** Циклічні вольтамперні криві (а) та залежності максимального анодного струму від швидкості розгортки потенціалу (б), одержані на електродах із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

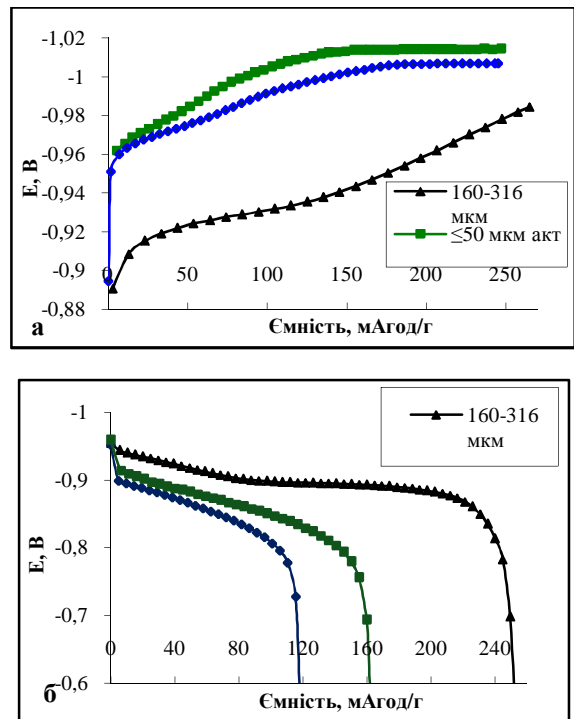
форма характерна для сплавів з високим поверхневим натягом, наприклад для порошків сплаву  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ . Очевидно, додавання кобальту зменшує значення поверхневого натягу сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  [11].

Циклічні вольтамперні (ЦВА) криві для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  фракції  $\leq 50$  мкм у вихідному стані та після хімічної активації у гарячому робочому електроліті протягом 1,5 год, а також фракції 160 – 316 мкм представлено на рис. 2,а. Дані приведені по третьому циклі при

швидкості розгортки потенціалу 5 мВ/с. Видно, що струм на ЦВА кривих електродів із крупної фракції значно вищий, ніж для електродів із порошку фракції  $\leq 50$  мкм, навіть після хімічної активації.

Залежність максимального анодного струму від швидкості розгортки потенціалу (рис. 2,б) є лінійною для всіх досліджених електродів, тобто процес розряду лімітується дифузією водню в об'єм сплаву. Із даної залежності, за формулою Рендлса-Шевчика [13] були розраховані коефіцієнти дифузії водню в електродах. Значення коефіцієнтів дифузії в електродах зростають у послідовності: із фракції 160 – 316 мкм ( $6.24 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) > із фракції  $\leq 50$  мкм активована ( $1.35 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) > із фракції  $\leq 50$  мкм вихідна ( $9.28 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Як видно з рис. 2,б, крутизна нахилу прямих зростає зі збільшенням коефіцієнту дифузії водню в електроді.

В порівнянні з фракцією 160 – 316 мкм сплаву, фракція  $\leq 50$  мкм має гірші електрохімічні характеристики, при тому, що без активації взагалі погано працює. Ефективнішою є хімічна активація вихідного порошку сплаву в гарячому електроліті протягом 1,5 год. В 3-ому циклі електрод із активованого порошку показує розрядну ємність 125 мА·год/г і 162 мА·год/г у 9-ому циклі заряду/розряду, в той час як неактивований порошок показує розрядну ємність лише 118 мА·год/г (9-ий цикл). Цікавим фактом є те, що струм заряду і розряду 30 мА/г для  $\leq 50$  мкм фракції сплаву є оптимальним, при вищих струмах процес не є ефективним. Тобто, електроди із фракції  $\leq 50$  мкм



**Рис. 3.** Зарядні (а) та розрядні (б) криві для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Струм заряду і розряду складав 30 мА/г. Дані приведені по 9-ому пиклу заряду/розряду.

**Таблиця 2**

Імпедансні характеристики електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з вуглецевим наноккомпозитом та з міддю

Ступінь заряду/розряду, %	Опір переносу заряду, Ом		Коефіцієнт Варбурга, Ом		Ємність ПЕШ, Ф		Коефіцієнт дифузії водню, $\text{см}^2/\text{с}$	
	НК	мідь	НК	мідь	НК	мідь	НК	мідь
25	0,994*	0,638	0,38	0,41	0,414	0,438	$1,28 \times 10^{-09}$	$4,916 \times 10^{-08}$
	0,781**	0,612	0,42	0,42	0,540	0,290	$1,33 \times 10^{-08}$	$1,302 \times 10^{-09}$
50	-	0,685	-	0,43	-	0,403	-	$1,876 \times 10^{-09}$
	0,653	0,564	0,42	0,44	0,421	0,360	$5,72 \times 10^{-10}$	$1,501 \times 10^{-09}$
75	0,951	-	0,45	-	0,404	-	$5,17 \times 10^{-09}$	-
	-	0,508	-	0,40	-	0,368	-	$7,51 \times 10^{-08}$
100	-	0,689	-	0,44	-	0,255	-	$4,169 \times 10^{-09}$
	1,767	1,580	0,20	0,30	0,42	0,132	$9,26 \times 10^{-06}$	$4,46 \times 10^{-07}$

\*Значення чисельника – процес заряду

\*\*Значення знаменника – процес розряду

$\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  сплаву не здатні до високошвидкісного розряду.

Фракція 160 – 316 мкм показує високу розрядну ємність (265 мА·год/г) навіть без попередньої хімічної активації. Процес заряду на даному електроді протікає зі значно меншою перенапругою, ніж на електродах із вихідного та активованого порошку фракції  $\leq 50$  мкм. Електрод із даної фракції сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ , на відміну від дрібної фракції, показує хорошу здатність до високошвидкісного розряду.

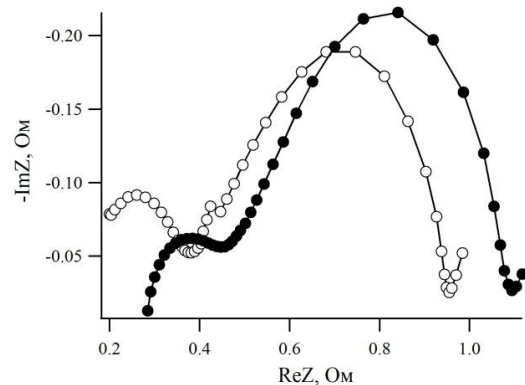
Оскільки, електроди із фракції  $\leq 50$  мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  ні у вихідному, ні у активованому стані не показують достатніх робочих характеристик для функціонування електроду, усі подальші дослідження проводились з використанням фракції 160 – 316 мкм.

Для електрохімічних досліджень електродів мідь, як струмопровідна добавка, є дуже вигідною, оскільки є індиферентною у лужному електроліті та має чудову електропровідність. Однак, при виготовленні електродів для роботи у Ni-MH акумуляторах важливою вимогою є збільшення вмісту в електроді активного воденьсорбуючого сплаву шляхом використання легких струмопровідних добавок з високою питомою поверхнею та хорошою електропровідністю, таких як вуглецеві наноматеріали. У даній роботі порівняно робочі характеристики електродів, виготовлених з фракції 160 – 316 мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома струмопровідними добавками: міддю та вуглецевим наноккомпозитом (1 % нанотрубок + 7 % наносажі).

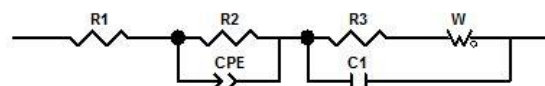
Дані електрохімічної імпедансної спектроскопії при різних ступенях заряду і розряду (25 %, 50 %, 75 %, 100 %) свідчать про те, що годографи для електродів з двома різними добавками складаються із двох напівкіл та вітки в низькочастотній області, що відповідає імпедансу Варбурга. З отриманих після 30 циклів заряду/розряду годографів видно, що загальний опір для електроду з наноккомпозитом є дещо вищим, ніж для електроду з міддю (рис. 4). Ця тенденція зберігається і для усіх інших складових

імпедансу, зокрема і для опору переносу заряду, який при 50% розряду електроду становить 0.653 Ом та 0.564 Ом для електродів з наноккомпозитною та мідною добавками, відповідно (табл. 2).

Раніше нами була запропонована еквівалентна електрична схема для електроду із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$  [12]. Ця схема є аналогічною для досліджених електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома різними струмопровідними добавками і приведена на рис. 5. У цій схемі представлено три послідовні ланки, перша з яких складається із опору електролізу та контактів, R1, друга ланка відповідає високочастотному 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

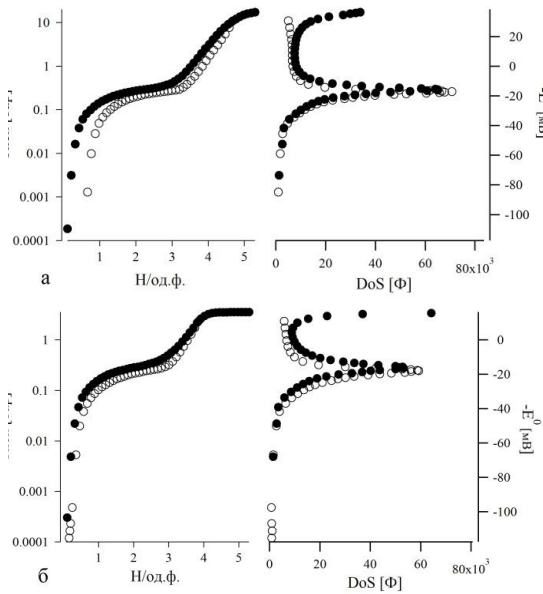


**Рис. 4.** Імпедансні спектри при 50 % розряду для електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160–316 мкм) з: -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -○- з міддю.

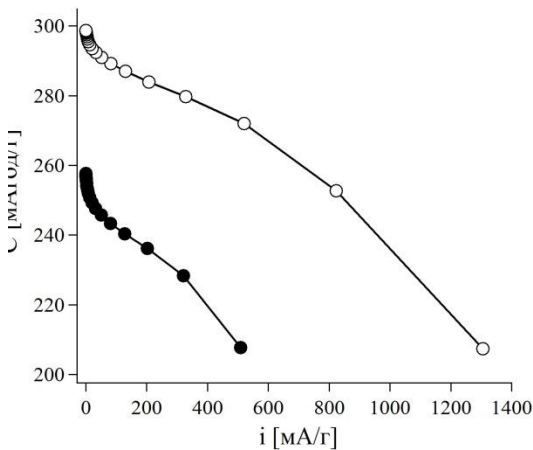


**Рис. 5.** Еквівалентна електрична схема електродів зі сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм).





**Рис. 6.** Рівноважні криві заряду -●- та розряду -○- отримані електрохімічно для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з міддю (а) та з наноккомпозитом (б).



**Рис. 7.** Здатність до високошвидкісного розряду для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм): -●- з вуглецевим наноккомпозитом; -○- з міддю.

опору переносу заряду,  $R_3$ , ємності подвійного електричного шару,  $C_1$ , між частинками сплаву та коефіцієнтом Варбурга,  $W$ , який відповідає за дифузію водню в об'єм сплаву.

Із одержаних за допомогою імпедансної спектроскопії даних було обчислено коефіцієнти дифузії водню (табл. 2). Слід зазначити, що для електроду з мідною добавкою, коефіцієнти дифузії водню, обчислені двома різними методами, із ЦВА кривих та імпедансної спектроскопії, відрізняються приблизно на два порядки. Це пояснюється тим, що у першому випадку поверхня електроду ще не є активованою, тому процеси на ній протікають повільніше, ніж на поверхні електроду після 30 циклів заряду/розряду.

Ізотерми тиск-склад-температура (рсТ) для електродів із фракції 160–316 мкм  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з двома струмопровідними добавками (рис. 6) були одержані електрохімічно при 23 °С. Тиск водню

розраховано з одержаних рівноважних потенціалів за формулою:

$$\Delta G = RT \ln \left( \frac{p_{eq}}{p_0} \right) = -nF\Delta E^0,$$

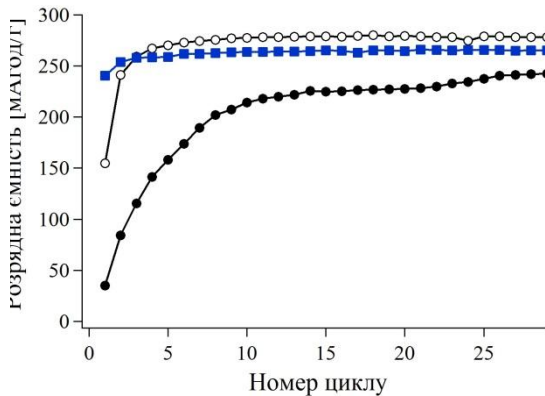
де  $\Delta G$  – енергія Гіббса,  $R$  – універсальна газова стала,  $T$  – температура,  $p_{eq}$  – рівноважний тиск,  $p_0$  – тиск при н.у.,  $n$  – кількість електронів, що приймають участь в реакції,  $F$  – стала Фарадея,  $\Delta E^0$  – рівноважний потенціал.

Плато тиску на рівноважних кривих відповідає максимуму густини станів (density of states, DoS) водню у сплаві. DoS є похідною розрядної ємності за рівноважним потенціалом. Центр розподілення для електродів з двома зв'язками знаходиться при однакових тисках. Електрод із мідною добавкою показує рівноважне плато рівне 0.4 бар і 0.2 бар для процесів абсорбції і десорбції відповідно. Для електроду із наноккомпозитом обидва плато знаходяться при тих же тисках, однак абсорбційна ємність обмежена до 4Н на формулу  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  внаслідок процесу виділення водню на поверхні електроду. Тобто, застосування наноккомпозиту у якості струмопровідної добавки при виготовленні електродів із  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  не знижує стабільності гідриду, однак дещо знижує його розрядну ємність.

Кінетика розряду електродів досліджувалась за допомогою розряду електроду високими струмами (до 4С) поки електрод не досягне потенціалу – 0,6В. Спочатку електроди розряджали найвищим струмом. Після короткої перерви (3 хв.) процес розряду продовжували, поступово знижуючи струми (рис. 7). Максимальна розрядна ємність, таким чином, визначається як сума розрядних ємностей, які одержано при всіх використаних струмах розряду. З рис. 7 видно, що загалом, електроди з двома різними зв'язками показують схожу динаміку високошвидкісного розряду. Так, при струмах ~ 2С електрод з наноккомпозитом віддає 80 %, а з міддю 90 % від своєї максимальної розрядної ємності. Для електроду з мідною зв'язкою максимальна розрядна ємність становить 300 мА·год/г, а з наноккомпозитом – 260 мА·год/г. Таким чином, технологія виготовлення електроду, а саме вибір струмопровідної добавки, впливає на здатність електроду до високошвидкісного розряду.

Активаційні цикли для електродів із газорозпиленого сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм) з двома зв'язками та із литого сплаву аналогічного складу з міддю представлено на Рис.8. Електроди із ГРП сплаву активуються по-різному та показують відмінну розрядну ємність, в залежності від типу зв'язки.

Електроди з наноккомпозитом активуються за 12 циклів заряду/розряду, в той час як електроди з міддю – лише за 5 циклів. Більше того, розрядна ємність на електродах із ГРП сплаву з наноккомпозитом приблизно на 30 – 40 мА·год/г нижча, ніж на електродах із міддю. Цей факт добре узгоджується із результатами високошвидкісного розряду та імпедансної спектроскопії. З рис.8 видно також, що електроди з мідною струмопровідною добавкою працюють практично однаково, не залежно



**Рис. 8.** Активаційні цикли для електродів із ГРП сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  (фр. 160 – 316 мкм): -●- з вуглецевим композитом; -○- з міддю; -■- литий  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  з міддю. Струм заряду та розряду складає 75 мА/г.

від способу одержання сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ .

## Висновки

Досліджено структуру, морфологію, стан поверхні порошків сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  двох фракцій, а також електрохімічні та воденьсорбційні характеристики електродів із них. Встановлено, що електроди із ГРП сплаву фракції  $\leq 50$  мкм як у відношенні, так і у активованому стані показують значно нижчі характеристики, ніж електроди із фракції 160–316 мкм сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ . Електроди із газорозпиленого порошку з більшим розміром частинок показують вищу розрядну ємність (до 300 мА·год/г) і здатність до високошвидкісного

розряду.

Встановлено, що як загальний опір, так і опір переносу заряду для електроду з наноккомпозитом є вищим, ніж для електроду з міддю. Це погіршує початкову активацію електродів з наноккомпозитом, кінетику їх розряду високими струмами та розрядну ємність. Однак, не зважаючи на це, дану струмопровідну добавку можна рекомендувати для виготовлення катодів із газорозпиленого порошку сплаву  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  для нікель-металогідридних акумуляторів, оскільки вміст активного сплаву у електроді при її використанні складає 89 мас. %.

Встановлено, що склад і технологія виготовлення електроду значно більше впливають на його робочі характеристики, ніж технологія одержання воденьсорбуючого сплаву.

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

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

**Щербакова 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*; 1–2(180), 37 (1992).
- [2] M. Raju, M.V. Ananth, L. Vijayaraghavan, *J Power Sources* 2(180), 830 (2008).
- [3] T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, H. Ishikawa, I. Uehara, *J Alloys Comp*; 1–2(192), 155 (1993).
- [4] Kumar E Anil, Maiya M Prakash, Murthy S Srinivasa, Viswanathan B., *J Alloys Comp* 476, 92 (2009).
- [5] L.G. Shcherbakova, Yu.M. Solonin, E.M. Severyanina, Influence of metal–substitute type and technology of manufacturing on electrochemical and absorptive characteristics of  $\text{LaNi}_5$  based alloys. *Proc Int Conf Hydr Mater Sci (Sudak, Crimea, Ukraine, 2007)*, p. 62.
- [6] D. Chartouni, A. Züttel, K. Gross, L. Schlapbach, *J Alloys Comp* 241, 160 (1996).
- [7] H.H. Cheng, H.G. Yang, S.L. Li, X.X. Deng, D.M. Chen, K. Yang, *J Alloys Comp* 458, 330 (2008).
- [8] Yuexiang Huang, Hui Ye, Hon Zhang, *J Alloys Comp* 330–332, 831 (2002).
- [9] K. Young, T. Ouchi, A. Banik, J. Koch, M.A. Fetcenko, L.A. Bendersky, K. Wang, M. Vaudin, *J Alloys Comp* 14(509), 4896 (2011).
- [10] Jr. R.C. Bowmann, C. Witham, B. Fultz, B.V. Ratnakumar, T.W. Ellis, I.E. Anderson, *J Alloys Comp* 253–254, 613 (1997).
- [11] Yu.M. Solonin, V.V. Savin, S.M. Solonin, V.V. Skorokhod, T.I. Bratanich, *J Alloys Comp* 253, 594 (1997).
- [12] L. Shcherbakova, M. Spodaryk, Yu. Solonin, A. Samelyuk, *Int J Hydrogen Energ* Issue 27(38), 12133 (2013).
- [13] Galus Zbigniew. *Teoretyczne podstawy elektroanalizy chemicznej* (Panstwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa, 1971).

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

## **Electrochemical Characteristics of Gas Atomized $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ Alloy Electrodes**

*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 investigation of the gas atomized alloy  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$  electrodes of two powder fractions has been carried. The electrochemical properties of the electrodes, such as activation rate, discharge capacity and high rate discharge ability, with increasing of alloy fraction size are improving. It is shown that the use of lightweight carbon nanomaterials as electrode conductive additive does not reduce the stability of the hydride, but slightly reduces the discharge capacity of the electrode compare to electrode with copper additive.

**Keywords:** gas atomized alloy, fraction, hydride, discharge capacity, impedance, nanocomposite additive.