

Электрохимия гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов

О.А.Петрий, С.Я.Васина, И.И.Коробов

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Воробьевы горы, факс (095) 939–2742

Институт новых химических проблем Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московская область, факс (095) 524–5024

В обзоре рассмотрены опубликованные за последние 15 лет работы, посвященные электрохимии гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов. Систематизированы и обобщены данные о величинах разрядной емкости и устойчивости при циклировании электродных материалов на основе интерметаллических соединений и сплавов типа АВ, АВ₂, АВ₃, АВ₅ и их замещенных производных. Обсуждаются вопросы, касающиеся проблем оптимизации элементного состава интерметаллических соединений и сплавов, изготовления и активации, а также причин деградации электродов на их основе. Проанализированы математические модели, предложенные для описания процессов разряда и деградации металлгидридных электродов. Библиография — 149 ссылок.

Оглавление

I. Введение	195
II. Основные типы металлгидридных электродов	196
III. Технология изготовления и активации металлгидридных электродов	201
IV. Реакция выделения водорода на металлгидридных электродах	203
V. Процессы заряда-разряда металлгидридных электродов	204
VI. Коррозия металлгидридных электродов	206
VII. Заключение	208

I. Введение

В 1960-х годах обнаружена¹ уникальная способность ряда интерметаллических соединений (ИМС) обратимо поглощать при умеренных давлениях и температурах аномально большие количества водорода (до 1.5–2 мас. %).[†] Это повлекло за собой возникновение целого ряда новых областей научных исследований, имеющих непосредственное отношение к решению проблем водородной энергетики и технологии. Результаты таких исследований показывают, что можно реализовать принципиально новые способы полу-

чения, хранения, очистки, компримирования и использования водорода в разнообразных технологических процессах и энергопреобразующих устройствах.^{1,2}

Данный обзор посвящен электродным материалам на основе гидридообразующих ИМС и сплавов с высокой сорбционной емкостью по водороду, предназначенным прежде всего для использования в никель-металлогидридных аккумуляторах. Первым гидридообразующим элементом, на который электрохимики обратили особое внимание после работ Нилена³ и Фрумкина,^{4,5} был палладий. Палладий до сих пор активно используется как классический модельный объект в электрохимии гидридов, так как только на нем можно реализовать обратимые при обычных температурах процессы сорбции-десорбции водорода, не осложненные коррозионными явлениями. Начатому в последние годы коммерческому использованию гидридов предшествовал период активного изучения свойств широкого круга новых материалов, что делает актуальной задачу анализа и обобщения полученных данных.

В обзоре рассмотрены основные аспекты электрохимии гидридообразующих материалов, привлекая в последние годы наибольшее внимание исследователей и представляющие, на наш взгляд, интерес для широкого круга химиков.

О.А.Петрий. Доктор химических наук, профессор кафедры электрохимии Химического факультета МГУ. Телефон 939–1321.

Область научных интересов: структура заряженных межфазных границ, электрохимическая кинетика, электрокатализ и новые электродные материалы.

С.Я.Васина. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же кафедры. Телефон 939–5375

Область научных интересов: новые электродные материалы, электрохимия гидридообразующих интерметаллических соединений.

И.И.Коробов. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории специального неорганического синтеза Института новых химических проблем РАН.

Область научных интересов: химия гидридов, электрохимия гидридо-образующих интерметаллических соединений.

II. Краткая история открытия и использования гидридообразующих интерметаллических соединений

Первые работы, посвященные использованию гидридообразующих ИМС в качестве обратимых электродов, проведенные Юсти с сотр.⁶ для индивидуальных соединений системы $Ti_{1-x}Ni_x$ и Гутьером с сотр.⁷ для смеси интерметаллических соединений Ti_2Ni – $TiNi$, продемонстрировали принципиальную возможность применения этих ИМС для катодного хранения водорода.

В 1973 г. появилось сообщение⁸ о результатах изучения электрохимического поведения $LaNi_5$, показавшего разрядную емкость $200 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, которая, однако, была существенно ниже величины, ожидаемой из изотермы давление–состав для системы $LaNi_5$ – H_2 ($360 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). В 1975 г. была запатентована⁹ первая аккумуляторная батарея с $LaNi_5$ в качестве металлогидридного катода.

В последующие годы внимание исследователей в основном уделялось повышению электрохимической емкости металлогидридных (МГ) электродов и снижению ее потерь при хранении (саморазряд). С этой целью изучались ИМС типа $LaNi_5$ с частичным замещением лантана и никеля на другие металлы,^{10–12} образующие при электрохимическом заряде гидридные фазы с более низким равновесным давлением диссоциации.

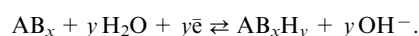
Основным препятствием для использования в качестве МГ-электродов в аккумуляторных батареях таких ИМС, как $TiNi$, Ti_2Ni , $LaNi_5$, $MmNi_5$ (Mm — мишметалл, представляющий техническую смесь редкоземельных металлов) и их замещенных производных, оказалась низкая стабильность данных ИМС при электрохимическом зарядно-разрядном циклировании вследствие протекающих при этом деградиационных процессов.

С начала 80-х годов работы в области МГ-электродов были направлены, с одной стороны, на повышение устойчивости к циклированию ИМС типа AB_5 (разработка составов многокомпонентных сплавов, сохраняющих исходную гексагональную структуру типа $CaCu_5$),¹³ а с другой стороны, на поиск новых (в электрохимическом плане) объектов — ИМС состава AB_3 и их замещенных производных,^{14,15} многокомпонентных фаз Лавеса со стехиометрией AB_2 ,^{16,17} сверхстехиометрических соединений типа AB_{5+x} (см.^{18,19}) и AB_{2+x} (см.^{17,20–22}), ИМС в аморфном, нанокристаллическом и пленочном состояниях.^{23–26}

III. Основные типы металлогидридных электродов

Процессы абсорбции и десорбции газообразного водорода на ИМС описываются диаграммами P – T – c , а на МГ-электродах — кривыми заряда-разряда, представляющими собой зависимость потенциала электрода (E) от количества пропущенного электричества (Q).

При заряде МГ-электродов в щелочном электролите в результате электрохимического восстановления воды образуется водород, который затем абсорбируется ИМС. При разряде водород из объема ИМС диффундирует к поверхности электрода и окисляется. Таким образом, электрохимическую абсорбцию-десорбцию водорода соединениями AB_x можно представить следующим общим уравнением:



Каждому абсорбированному атому водорода соответствует заряд одного электрона, зарядно-разрядная емкость (C) на единицу массы (m) находится по отношению

$$C = \frac{Q}{m}.$$

Для определения полной водородной емкости электродов (C_{eq}^0) измерения кривых заряда-разряда необходимо проводить в равновесных условиях, т.е. при очень низких разрядных или зарядных токах. Практически после пропускания определенного количества электричества цепь необходимо размыкать и фиксировать величину бестокового (равновесного) потенциала, а затем строить графическую зависимость между количеством пропущенного электричества и величиной бестокового потенциала. Такая методика позволяет избежать ошибок, связанных с замедленностью диффузии водорода в объеме электродного материала, а также с замедленностью других стадий. В большинстве работ величины полной емкости (C^0) были получены в неравновесных условиях: сначала определяли емкость при пропускании высоких токов разряда (C_h), а затем величину тока снижали (обычно в 10 раз) и определяли емкость при низких токах (C_l). Полная емкость равна сумме $C_h + C_l$.

Равновесный потенциал МГ-электрода связан с равновесным давлением при абсорбции и десорбции водорода (p_{H_2}) уравнением Нернста

$$E_r = -\frac{RT}{2F} \ln p_{H_2}, \quad (1)$$

где E_r — потенциал МГ-электрода относительно обратимого водородного электрода в том же растворе. Таким образом, из величины потенциала, соответствующего плато на равновесных зарядно-разрядных кривых, можно рассчитать равновесное давление водорода над гидридной фазой, характеризующее устойчивость последней. Основными требованиями, предъявляемыми к МГ-электродам с точки зрения возможности их использования в источниках тока, являются высокая разрядная емкость и циклическая стабильность в режиме электрохимического заряда и разряда $S(N)$

$$S(N) = \frac{C(N)}{C^0} 100 (\%), \quad (2)$$

где $C(N)$ — разрядная емкость в N -м цикле.

В табл. 1 приведены известные к настоящему времени литературные данные о результатах исследований в качестве МГ-электродов ИМС и сплавов различных типов — AB , AB_2 , AB_3 , AB_5 и их замещенных производных.

1. $LaNi_5$ и его замещенные производные

Интерметаллическое соединение $LaNi_5$ является одним из наиболее изученных в электрохимическом плане МГ-электродов и характеризуется высокими разрядной емкостью (в электрохимических ячейках закрытого типа), электрокаталитической активностью и коррозионной стойкостью в щелочном электролите. Однако при всех перечисленных выше достоинствах $LaNi_5$ обладает существенным недостатком — низкой циклической стабильностью в режиме заряд-разряд, связанной с деградиационными процессами, механизм которых рассмотрен ниже.

Частичное замещение никеля в $LaNi_5$ на Mn , Cu , Cr , Al , Co , атомный радиус которых больше атомного радиуса никеля, позволяет при сохранении структурного типа гексагональной решетки получить ИМС с более низким равновесным давлением диссоциации гидридных фаз ($< 0.098 \text{ МПа}$). Например, при замене одного атома никеля на один атом алюминия p_{H_2} снижается почти на три порядка.²⁷ Следовательно, МГ-электроды на основе таких ИМС имеют более низкую степень саморазряда за счет десорбции водорода в виде газа при атмосферном давлении.

Результаты сопоставления величин $S(N)$ и относительного увеличения объема элементарной ячейки при гидрировании ($\Delta V/V$) показали,^{13,27} что сплавы, объем которых при гидрировании увеличивается незначительно, имеют наиболее высокую стабильность. К сожалению, для таких сплавов

Таблица 1. Основные типы МГ-электродов на основе гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов.

ИМС	C^0 , $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$	$S(N)$, %	Ссылки
LaNi ₅ и его замещенные производные			
LaNi ₅	350–372	12–15 (400)	12, 13, 19, 28, 29
	250–275	26 (150)	27, 91
LaNi _{4.5} Mn _{0.5}	318	17 (150)	27
	315	40–60 (100)	30
LaNi ₄ Mn	220	31 (150)	27
LaNi _{4.5} Cu _{0.5}	250	36 (150)	27
LaNi ₄ Cu	260–270	27 (150)	12, 27
	342–373	16 (400)	19, 28, 29
LaNi _{4.5} Cr _{0.5}	286	41 (150)	27
LaNi ₄ Cr	174; 280	67 (150)	12, 27
LaNi _{5-x} Al _x $x = 0.1–1.0$	355–185	16 (400) ($x = 0.1$) 56 (150) ($x = 0.5$) 100 (150) ($x = 1$)	13, 27, 28, 31 32 27
LaNi _{5-x} Co _x $x = 1.0–3.3$	372–273	25–64 (400)	13
LaNi _{2.5} Co _{2.5}	230	90 (150)	27
	244–264	57 (300)	33, 34
LaNi _{4.5} Fe _{0.5}	320	40 (200)	35
LaNi _{4.9-x} Co _x Al _{0.1} $x = 2.5–3.0$	365–289	30–94 (400)	13
LaNi _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	231	83 (300)	34
LaNi _{4.7} Si _{0.3}	270		36
LaNi _{4.9-x} Co _x Si _{0.1} $x = 1.0–3.0$	350–280	33–96 (400)	13
LaNi _{2.5} Co _{2.4} Si _{0.1}	230	76 (300)	34
LaNi _{2.5} Co _{2.4} Mn _{0.1}	244		33
LaNi _{4.4} Al _{0.3} Si _{0.3}	270		36
La _{0.8} Nd _{0.2} Ni ₂ Co ₃	302	48 (400)	13
La _{0.7} Nd _{0.3} Ni _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	293	87 (400)	13
La _{0.8} Nd _{0.2} Ni _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	241	85 (300)	34
La _{0.8} Nd _{0.2} Ni _{2.5} Co _{2.4} Si _{0.1}	293	88 (400)	13
	280	30 (1000)	29
La _{0.7} Nd _{0.2} Ti _{0.1} Ni _{2.5} Co _{2.5}	178	90 (300)	34
La _{0.7} Nd _{0.2} Ti _{0.1} Ni _{2.5} Co _{2.4} Al _{0.1}	175	94 (300)	34
La _{0.7} Nd _{0.2} Ti _{0.1} Ni _{2.5} Co ₂ Al _{0.5}	254	90 (400)	13
La _{0.7} Nb _{0.3} Ni _{2.5} Co _{2.4} Cr _{0.1}	186		33
La _{0.9} Zr _{0.1} Ni ₅	137	50 (440)	37
La _{0.8} Zr _{0.2} Ni ₅	140	50 (540)	37
La _{0.9} Zr _{0.1} Ni _{4.5} Al _{0.5}	300–350	75 (300)	38
	280	50 (580)	37
La _{0.85} Zr _{0.15} Ni _{4.5} Al _{0.5}	271	50 (690)	37
La _{0.8} Zr _{0.2} Ni _{4.5} Al _{0.5}	254	50 (810)	37
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₂ Co ₃	267	84 (265)	33
MmNi ₅ и его замещенные производные			
MmNi ₅	170		40
MmNi ₄ Mn	350	30 (700)	41
MmNi ₄ Al	214; 280		28, 41
MmNi ₄ Co _{0.7} Al _{0.3}	300		41
	200–300		42
MmNi _{3.5} Co _{0.7} Al _{0.8}	240; 200; 183; 250	95 (1000) 92 (2000)	43, 44 33, 45
Mm _{1.1} Ni _{3.25} CoAl _{0.75}	220	65 (600)	41
MmNi _{3.25} (CoMn) _{1.75}	220	65 (700)	41
MmNi _{3.45} (CoMnTi) _{1.55}	300	87 (540) 77 (1000)	41
MmNi _{3.55} Co _{0.75} Al _{0.3} Mn _{0.4}	240		46
Mm(Ni _{3.6} Co _{0.7} Al _{0.3} Mn _{0.4}) _{0.92}	210		28
MmNi _{4.49} Co _{0.1} Al _{0.205} Mn _{0.205}	330		47
MmNi _{4.2} Mo _{0.6} Al _{0.2}		80 (150)	48
MmNi _{3.7} Al _{0.5} Fe _{0.7} Cu _{0.1}	220	Ресурс	49
MmNi _x Cu _a Mn _b Al _c $3.5 < x < 4.3$; $0.2 < a < 1.2$; $0.15 < b < 0.85$; $0.05 < c < 0.5$	250–300	60 циклов ($N = 60$) Ресурс более 200 циклов ($N > 200$)	50
Mm _{0.5} La _{0.5} Ni ₂ Co ₃	156		33

Таблица 1 (продолжение).

ИМС	C^0 , мА · ч · г ⁻¹	$S(N)$, %	Ссылки
$Mm_{0.8}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ni_{4.8}Si_{0.2}$	298	Ресурс 300 циклов ($N = 300$)	51
$Mm_{0.8}Zr_{0.2}Ni_4Al$	240	40 (700)	41
$Mm_{0.9}Ti_{0.1}Ni_{3.9}Co_{0.4}Al_{0.3}Mn_{0.4}$	259	65 (200)	52
$Ln_{1-x}M_xNi_{5-y}M'_y$ Ln = La или Mm; M = Ti, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, Th, Ba, Ca; M' = Si, V, Fe, Co, Zn, Mg, Ca, Ba, Cu, Mn, Al, Mo, Cr, Sn, Sb	250 – 300	Ресурс 160 – 200 циклов ($N = 160 - 200$)	51 – 55
$MmNi_{3.7}Al_{0.8}Si_{0.5}$	100		36
$Mm_{0.5}La_{0.5}Mn_{0.2}Ni_{4.2}Al_{0.3}Si_{0.3}$	270		36
$ML_{0.6}La_{0.4}(NiAlCu)_{4.2}Co_{0.8}$ ML — Mm, обогащенный La	270	97.5 (100)	56
$ML_{0.5}Mm_{0.5}Ni_4Mn_{0.2}Al_{0.5}Si_{0.3}$	200		36
Сверхстехиометрические ИМС состава $AB_{(5+x)}$			
$LaNi_{5.4}$	360	25 (400)	19
$LaNi_{4.2}Cu$	360	62 (400)	19
$LaNi_{4.4}Cu$	285	90 (400)	19
$LaNi_5Cu$	198	98 (400)	19
$LaNi_{4.9}Cu_{0.5}$	306	63 (400)	19
$LaNi_{4.6}Cu_{0.5}$	282	81 (400)	19
$LaNi_{3.9}Cu_{1.5}$	281	83 (400)	19
$LaNi_{3.4}Cu_2$	245	89 (400)	19
$LaNi_{2.9}Cu_{2.5}$	230	87 (400)	19
$LaNi_{2.4}Cu_3$	230	73 (400)	19
$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_3Co_{2.4}Si_{0.1}$	276	84 (400)	18
$La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.9}Co_{2.4}Mo_{0.1}Si_{0.1}$	285	73 (400)	18
Интерметаллические соединения типа AB_3 и их замещенные производные			
$CeNi_{3-x}Co_x$; $x = 0, 1, 2$	160		14
$YNi_{2.5}Mo_{0.5}$ M = Ni, Al, Fe, Cr, Cu, Co, Mn	150 – 200		15
(Ti, Zr) – Ni-Сплавы			
TiNi	250		6
Ti ₂ Ni	250		6
TiNi + Ti ₂ Ni	320		7
$Ti_{1-x}Zr_xNi_y$ $x = 0.2 - 0.8$; $y = 0.5 - 1$	450 – 250		60
$Ti_{0.6}Zr_{0.4}Ni_{0.75}$	180 – 200	50 (120)	61
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni$	180 – 200	50 (240)	61
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_{0.95}Cu_{0.05}$	180 – 200	50 (360)	61
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Ni_{0.9}Cu_{0.1}$	180 – 200	50 (630)	61
$Ti_{0.2}Zr_{0.8}Ni_{1.25}$	180 – 200	50 (1200)	61
$ZrNi_{1.45}$	180 – 200	50 (2230)	61
$ZrNi_{1.43}$	285		62
$ZrNi_2$	182		63
Фазы Лавеса со стехиометрией AB_2 и сверхстехиометрического состава			
$TiV_3Ni_{0.56}$	420		64
$ZrNi_{2-x}V_x$ $x = 0.1 - 0.8$	113 – 345		63
$ZrNi_{1.5}V_{0.5}$	345	60 (300)	63
	240	75 (180)	59
	300 – 600		65
$Zr(Ni_{0.67}V_{0.33})_2$	218 – 297	57 (100)	17
$Zr_{1.6-1.7}Ti_{2-1}V_{2.6-5.4}Ni_{4.7-2.3}$	350 – 265		16
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.33}Ni_{0.67})_2$	273	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}$	304 – 311	57 (100)	17
	200		21
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}$	262 – 264	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.59}Co_{0.08})_{2.4}$	326	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.5}Co_{0.17})_{2.4}$	328	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.59}Fe_{0.08})_{2.4}$	332	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.59}Mn_{0.08})_{2.4}$	363	57 (100)	17
$Zr(V_{0.33}Ni_{0.5}Mn_{0.17})_{2.4}$	366	57 (100)	17
$Zr_{0.9}Ti_{0.1}(V_{0.33}Ni_{0.59}Co_{0.08})_{2.4}$	314 – 316	57 (100)	17
$ZrNi_{1.2}Mn_{0.8-x}Cr_x$ $x = 0.2 - 0.8$	200 – 300		57, 58

Таблица 1 (окончание).

ИМС	C^0 , $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$	$S(N)$, %	Ссылки
$\text{Zr}_y\text{Ni}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.4}$ $y = 0.8 - 1.2$	200		57
$\text{ZrNi}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.1}$	340		57
$\text{ZrNi}_{1.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.3}$	360		57
$\text{ZrNi}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Cr}_{0.4}$	250		57
$\text{ZrNi}_{1.2}\text{Cr}_{0.8}$	330		57
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{NiV}$	350	50 (10)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.25}\text{V}_{0.75}$	270	50 (120)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.3}\text{V}_{0.7}$	280	28 (70)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}\text{V}_{0.5}$	250	72 (170)	59
$\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Ni}_{1.5}\text{V}_{0.5}$	260	58 (140)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.1}\text{V}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}$	250	88 (70)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.1}\text{V}_{0.75}\text{Cr}_{0.15}$	210	100 (70)	59
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Ni}_{1.1}\text{V}_{0.75}\text{Cr}_{0.3}$	330		66
$\text{TiNi}_{0.6-0}\text{V}_{0.64}\text{Mn}_{0.61-1.21}\text{Fe}_{0.15}$	137–160		67
$\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Ni}_{0.6}\text{V}_{0.64}\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.15}$	154		67
$\text{ZrCr}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{NiMm}_{0.05}$ $\text{M} = \text{V, Mn, Fe, Co}$	300–370		22
$\text{Zr}(\text{V} - \text{Mn} - \text{Ni} - \text{Mo})_{2.4}$	300		20
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{1.3}\text{V}_{0.7}\text{M}_{0.2}$ $\text{M} = \text{Fe, Cr, Mn}$	200–300		24
$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{V}_{0.75}\text{Ni}_{1.5}$	294	85 (1000)	68
$\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}(\text{Ni}_{0.51}\text{V}_{0.33}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.08})_2$	240		21
CeNi_2	81	91 (500)	69
PrNi_2	71	84 (500)	69
LaNi_2	70	100 (500)	69
MmNi_2	61	79 (500)	69

характерна низкая разрядная емкость, а при выборе состава МГ-электродов необходимо учитывать оба эти параметра.

Факт значительного повышения циклической устойчивости LaNi_5 при введении кобальта впервые был отмечен Виллемсом.¹³ Эффект от замещения никеля на кобальт усиливается при дополнительном введении небольших количеств кремния или алюминия,^{13,34} вследствие образования на поверхности защитного оксидного слоя. Наличие этого слоя, препятствующего диффузии водорода в объем металла, приводит к увеличению перенапряжения электрохимического процесса заряда-разряда электрода. Добавка титана, увеличивая циклическую стабильность, заметно снижает электрохимическую емкость, в отличие от неодима, введение которого увеличивает последнюю. Согласно данным работы³⁴, наиболее приемлемым в качестве МГ-электрода является сплав с частичным замещением лантана на неодим и кобальта на алюминий — $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Al}_{0.1}$ ($C^0 = 241 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, $S(300) = 85\%$).

Частичное замещение лантана на цирконий и никеля на алюминий в LaNi_5 существенно увеличивает ресурс работы МГ-электродов; оптимальные составы отвечают формуле $\text{La}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Ni}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$, где $x = 0.1 - 0.2$ (см.³⁷).

2. MmNi_5 и его замещенные производные

Цена промышленно выпускаемого LaNi_5 на мировом рынке составляет ~30 долл. США за 1 кг.³⁹ Существенное снижение стоимости МГ-электродов этого типа возможно при полной или частичной замене лантана в ИМС на металл. Однако при такой замене происходит увеличение давления диссоциации гидридных фаз. Так, в случае MmNi_5 оно составляет ~1.5 МПа при 298 К.⁴⁰

Для снижения равновесного давления над гидридной фазой MmNi_5 , как и в случае LaNi_5 , необходимо частично заместить никель на такие металлы, как алюминий или марганец.^{28,41} Установлено, что кроме введения алюминия или марганца в MmNi_5 необходимо одновременно ввести и кобальт для увеличения циклической стабильности МГ-

электродов.^{41,43} Любопытно, что сильный эффект наблюдается уже при замене всего одного атома никеля на атом кобальта, тогда как в случае LaNi_5 оптимальным является замещение 2–2.5 атомов никеля. Вероятно, это объясняется присутствием Се в Мм.

Общие принципы подбора составов ИМС типа MmNi_5 такие же, как и в случае LaNi_5 , и оптимальные составы отличаются только количеством вводимых добавок (см. табл. 1).

3. Интерметаллические соединения нестехиометрического состава AB_{5+x}

В начале 1990-х годов появились первые сообщения^{18, 70–73} о результатах исследования электрохимического поведения водородосорбирующих сплавов нестехиометрического состава. Высказано предположение,^{72, 73} что некоторая часть атомов La в кристаллической решетке LaNi_5 может быть замещена атомами В (один атом La замещается двумя атомами В) с образованием нового класса нестехиометрических соединений AB_x , где $x > 5$.

Первые исследованные соединения были двухфазными^{20, 74} и, кроме фазы AB_5 , содержали вторую электрохимически высокоактивную фазу, которая гомогенно распределялась по границам зерен основного сплава. Эта вторая фаза формировалась из переходных металлов, причем предсказать априори ее состав было трудно, хотя несомненно, что он определялся термодинамической устойчивостью соответствующих соединений.

Детальное исследование¹⁸ ИМС состава $\text{AB}_{5.5}$ таких как $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_3\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ и $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.9}\text{Mo}_{0.1}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$ с помощью сканирующего электронного микроскопа, оптического микроскопа и электронного микроанализатора показало, что при охлаждении гомогенных сплавов появляются зерна гидридообразующего сплава типа AB_5 , по границам которых распределены в первом случае соединения NiCo_3 , а во втором — MoCo_3 . Вероятно, именно с наличием этих фаз связано 2–3-кратное увеличение плотности тока обмена

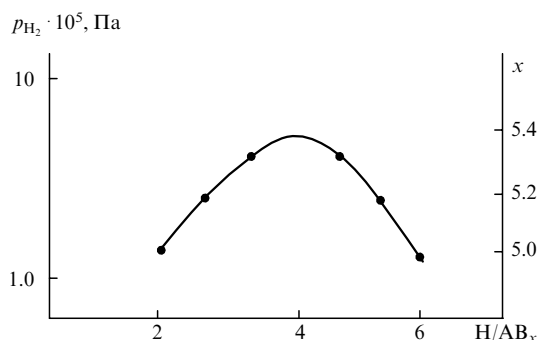


Рис. 1. Фазовая диаграмма для Cu-содержащих тройных систем AB_x-H_2 .¹⁹

реакции выделения водорода, поскольку согласно теории валентных связей Брюэра–Энгеля⁷⁵ возможен синергетический эффект при совместном присутствии Ni и Co или Mo и Co.

Такие свойства, как емкость и устойчивость к циклированию, для двухфазной и соответствующей однофазной систем близки, поскольку они определяются основным сплавом. Однако разрядные характеристики при переходе к двухфазным системам существенно улучшаются.

В дальнейшем при использовании гомогенизирующего отжига образцов сплавов состава $La(NiCu)_x$, где $5 \leq x \leq 6$, были получены однофазные сплавы нестехиометрического состава и исследованы их электрохимические характеристики.¹⁹ Установлено, что с ростом x повышается температура отжига, необходимая для получения однофазных образцов, снижается разрядная емкость и увеличивается продолжительность процесса активации, но значительно улучшается циклическая стабильность электродов: остаточные разрядные емкости после 400 циклов заряда-разряда для $LaNi_4Cu$ и $LaNi_5Cu$ составляют 16 и 98% соответственно.

На основе измерений изотерм адсорбции газообразного водорода построена¹⁹ фазовая диаграмма для Cu-содержащих тройных систем AB_x-H_2 (рис. 1). Ширина области сосуществования α - и β -гидридных фаз быстро сужается с увеличением x и полностью исчезает при определенном «критическом» составе, примерно отвечающем формуле $LaNi_{4.4}Cu$. На изотерме сорбции водорода для этого соединения практически отсутствует горизонтальная площадка перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

4. Интерметаллические соединения типа AB_3 и их замещенные производные

К настоящему времени электрохимическое поведение ИМС состава AB_3 изучено лишь на примере систем $CeNi_{3-x}Co_x$ и $YNi_{3-x}M_x$, где $M = Al, Fe, Co, Cu, Mn, Cr$.^{14, 15, 76–78} Увеличение содержания кобальта в $CeNi_{3-x}Co_x$ приводит к повышению термодинамической устойчивости соответствующих гидридных фаз и снижению равновесного давления диссоциации от $0.5 \cdot 10^3$ для $CeNi_3$ до $0.2 \cdot 10^3$ Па для $CeNiCo_2$ (см.¹⁴) при 293 К. Электрохимические процессы заряда и разряда ИМС этой системы протекают в соответствии с уравнением



Вследствие образования устойчивого моногидрида ИМС обратимая электрохимическая емкость таких МГ-электродов ниже, чем электродов из $LaNi_5$ и $MmNi_5$.

Частичное замещение Ni в YNi_3 на Al, Co, Fe, Mn, Cr, Cu практически не влияет на величину обратимой электрохимической емкости, но повышает (за исключением Cr) равновесное давление диссоциации соответствующих гидридных фаз.¹⁵

5. Сплавы Ti–Ni и их замещенные производные

Ti–Ni-Сплавы были первыми материалами, исследованными в качестве МГ-электродов.^{6, 7} Электрохимическая зарядная емкость сплава Ti_2Ni составляет $425 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствует образованию гидроксида состава $Ti_2NiH_{2.5}$; в то же время разрядная емкость существенно ниже ($250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), т.е. часть водорода (~ 1 моль) в электрохимических условиях не извлекается. В отличие от Ti_2Ni интерметаллическое соединение $TiNi$ является полностью обратимым электродом с разрядной емкостью $250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

При одновременном присутствии эквимольных количеств $TiNi$ и Ti_2Ni обратимая электрохимическая емкость системы возрастает до $320 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствует окислению $\sim 85\%$ водорода; конечный состав системы $Ti_2NiH_{0.5} + TiNi$. Было выдвинуто предположение,⁷ что на первом этапе происходит полный разряд $TiNiH$ до $TiNi$ при одновременном частичном разряде фазы $Ti_2NiH_{2.5}$, а затем происходит перераспределение водорода между фазой Ti_2NiH_x и $TiNi$ с дальнейшим его электроокислением, т.е. фаза $TiNi$ оказывает своеобразный «каталитический» эффект на глубину электрохимического разряда.

При введении циркония в сплавы системы Ti–Ni происходит снижение разрядной емкости вследствие образования интерметаллических соединений $ZrNi$ и Zr_2Ni , обладающих очень низкой разрядной емкостью из-за возникновения гидридных фаз с прочно связанными формами водорода.⁶⁰ У сплавов $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Ni_x$ емкость существенно возрастает, если $x > 1$, что может быть вызвано образованием гидридной фазы на основе Zr_7Ni_{10} , энтальпия образования которой ниже, чем энтальпия образования гидридной фазы на основе $ZrNi$. Увеличение содержания циркония в сплаве Ti–Zr–Ni приводит к заметному повышению циклической устойчивости, однако при этом требуется большее число циклов активации для реализации разрядной емкости.

6. Металлогидридные электроды на основе многокомпонентных фаз Лавеса

Титан и цирконий не образуют с никелем двухкомпонентных фаз Лавеса. Последние могут существовать только в тройных системах с частичным замещением никеля на другие металлы.⁷⁹

Среди двухкомпонентных сплавов со стехиометрией AB_2 наибольшее внимание привлекли ZrV_2 , $ZrCr_2$, $ZrMn_2$, $TiCr_2$, $TiMn_2$. Они характеризуются высокой стабильностью гидридных фаз, которая может быть существенно понижена в результате замещения части циркония титаном, а второго элемента — железом, кобальтом, медью, никелем или введения сверхстехиометрического количества элемента В либо их комбинации.

Впервые предложенные в патенте¹⁶ для МГ-электродов сплавы на основе ZrV_2 с частичным замещением ванадия никелем и циркония титаном были в дальнейшем более детально изучены авторами работ^{17, 80}. Найдено, что для обеспечения оптимальных разрядных и циклических характеристик содержание ванадия и никеля должно находиться в пределах $ZrV_{0.1-0.6}Ni_{1.9-1.4}$. Высокая разрядная емкость сплавов сверхстехиометрического состава $Zr(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}$ обусловила их выбор в качестве базового материала для разработки многокомпонентных МГ-электродов с улучшенными характеристиками.¹⁷ Замена никеля марганцем в количествах от 12.5 до 25% приводит к повышению разрядной емкости, которая для сплава $Zr(V_{0.33}Ni_{0.50}Mn_{0.17})_{2.4}$ составила $\sim 370 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. При частичном замещении циркония титаном имеет место снижение разрядной емкости, в то время как замена никеля на кобальт и железо несколько увеличивает разрядную емкость. Введение небольших количеств алюминия в сплавы системы Zr–V–Ni заметно повышает циклическую устойчивость МГ-электродов. Так, сплав

состава $Zr(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}$ после 100 зарядно-разрядных циклов теряет $\sim 43\%$ исходной емкости, в то время как сплавы состава $Zr(V_{0.33}Ni_{0.67})_{2.4}Al_x$, где $x = 0.05-0.1$ — только 12–15%.

В работе⁵⁷ показано, что в многокомпонентных сплавах на основе фазы Лавеса состава $ZrNi_{1.2}Mn_{0.6}Cr_{0.2}$ частичная замена марганца ванадием приводит к существенному повышению разрядной емкости от 240 для $ZrNi_{1.2}Mn_{0.6}Cr_{0.2}$ до 360 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$ для $ZrNi_{1.2}Mn_{0.3}Cr_{0.2}V_{0.3}$.

В настоящее время число научных разработок и патентов, посвященных исследованию МГ-электродов на основе многокомпонентных фаз Лавеса со стехиометрией AB_2 , приближается к числу разработок, известных для многокомпонентных сплавов типа AB_5 на основе лантана или мишметалла (см. табл. 1), что связано не только с приемлемыми эксплуатационными характеристиками этих материалов, но и с их более низкой стоимостью.

7. Тонкопленочные, нанокристаллические и аморфные МГ-электроды

В начале 1990-х годов Адачи с сотр.⁸¹ методом флэш-испарения порошка $LaNi_5$ на подложку синтезировал тонкую высокопористую пленку, устойчивую в условиях многократных процессов сорбции-десорбции газообразного водорода, но с плохой адгезией и более низкой, чем у объемного сплава, сорбционной емкостью.

В дальнейшем для получения более плотных тонких пленок $LaNi_5$ и $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ использовали метод высокочастотного распыления.^{82,83} В зависимости от природы мишени и подложки, а также условий распыления (мощности пучка, времени распыления и температуры подложки) пленки имели аморфную или кристаллическую структуру. Отсутствие плато на кривых разряда в щелочных растворах, по мнению авторов, свидетельствовало об абсорбции водорода лишь в виде твердого раствора без образования новой фазы гидрида.

Разрядные характеристики подобных МГ-электродов, приведенные в табл. 2, свидетельствуют о снижении абсорбционной емкости при переходе от объемного сплава к кристаллической пленке и далее к аморфной, что объясняется изменением распределения кристаллографических пустот, пригодных для сорбции водорода, и увеличением жесткости кристаллической решетки при переходе к тонким пленкам. Циклическая электрохимическая стабильность пленок $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ оказалась значительно выше, чем стабильность пленок $LaNi_5$. При этом стабильность пленок, полученных в атмосфере водорода, была выше, чем получен-

ных в аргоне, однако их максимальная емкость наполовину снижалась из-за образования на поверхности более прочного защитного слоя.

Тонкопленочные электроды $LaNi_5$ и $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ высокоактивны в реакции выделения водорода, токи обмена на них того же порядка, что и на соответствующих компактных сплавах ($\sim 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$).^{83,84}

Кристаллические и аморфные пленки $LaNi_5$, приготовленные методом электронно-лучевого испарения лантана и никеля в ультравысоком вакууме,⁸⁵ имеют более высокие емкости и циклическую стабильность, чем пленки, полученные при использовании высокочастотного распыления.⁸³

Тонкие пленки вряд ли найдут практическое применение в аккумуляторах, по крайней мере, в ближайшее время, однако они представляют особый интерес для фундаментальных исследований процесса абсорбции водорода ИМС и сплавами.

В последние годы появились сообщения^{23–25} о влиянии структуры ИМС на характеристики МГ-электродов. Установлено, что аморфизация структуры объемного сплава, так же как и в случае тонкопленочных электродов, приводит к снижению разрядной емкости МГ-электродов.²⁴ Значительный интерес представляют полученные методом механического сплавления нанокристаллические ИМС,^{23,25} для которых (на примере $LaNi_5$) отмечена²⁵ более высокая разрядная емкость, более низкое равновесное давление диссоциации гидрида и лучшая циклируемость по сравнению с макрокристаллическими ИМС. Такое влияние размера частиц ИМС на характеристики процесса абсорбции водорода представляется неожиданным, поскольку в случае Pd-электродов отмечалось^{86–89} снижение растворимости водорода при увеличении дисперсности Pd в области размеров частиц ≤ 10 нм. При размере частиц палладия ≤ 2.5 нм водород практически перестает растворяться.

IV. Технология изготовления и активации металлгидридных электродов

Для успешного использования компактных электродных материалов необходимо обеспечить их механическую устойчивость к разрушению в процессе заряда-разряда и коррозионную устойчивость в растворе электролита. Одновременно нужно решить проблемы электропроводности (контакта между зернами ИМС), гидрофильности (смачиваемости) и пористости (доступности для электролита всего объема электродного материала). Для достижения необходимых характеристик применяют различные технологические приемы.

Для предотвращения механической деструкции электродов при абсорбции-десорбции водорода используют связующие материалы — порошки металлов (наиболее часто Cu, реже Ni, Co и иногда Au и Pt) или полимерных органических веществ (политетрафторэтилен (ПТФЭ), полиэтилен, поливиниловый спирт, полистирол, полиуретан, полиакриловую кислоту, силиконы)^{47,90} или совместно металлический и полимерный порошки.

Доля металлической связки в электродном материале обычно составляет 60–80 мас.%. На примере Cu-связки установлено,⁶⁵ что с увеличением отношения массы сплава к массе связки возрастает внутреннее сопротивление электродного материала, при этом разрядные характеристики меняются мало.

Количество полимерного связующего в электродном материале составляет, как правило, 15–20 мас.%. Электронномикроскопические исследования¹⁴ электродных материалов с полимерными связующими показали, что в них частицы ИМС заключены в трехмерный каркас, который, однако, не образует на поверхности сплошную и однородную пленку из полимерного связующего.

Таблица 2. Разрядная емкость и циклическая стабильность порошковых и пленочных МГ-электродов.^{83,84}

Форма	C^0 , $mA \cdot h \cdot g^{-1}$	$S(N)$, %
$LaNi_5$		
Порошок	320	50 (160)
Кристаллическая пленка	160	50 (100)
	250 ^a	40 (500)
Аморфная пленка	60	50 (15)
	160 ^a	60 (500)
$LaNi_{2.5}Co_{2.5}$		
Порошок	240	50 (400)
Кристаллическая пленка	120	75 (500)
Аморфная пленка	80	75 (200)

^a Данные работы⁸⁴.

Для улучшения электрических характеристик в электродные материалы с полимерным связующим дополнительно рекомендуют вводить до 10 мас.% ацетиленовой сажи,^{46, 48} а для регулирования степени гидрофильности — гидрофиллизаторы.⁴⁶

Электродные материалы с металлической связкой легче активируются и характеризуются большей емкостью и лучшей обратимостью процессов заряда-разряда,^{15, 33} чем электроды с полимерной связкой. Однако в ряде случаев не исключена возможность окисления металлической связки при потенциалах разряда электродов.

В настоящее время широко используют технологический прием микрокапсулирования частиц порошка ИМС медью, никелем, кобальтом, железом, палладием.^{27, 34, 52, 91–94} Металлическое покрытие в количестве до 20 мас.% наносится методом химического или электрохимического осаждения из растворов соответствующих солей. Затем из микрокапсулированного порошка ИМС изготавливается компактный электродный материал с добавлением полимерного связующего (5–10 мас.%). Такие электроды имеют улучшенные разрядные характеристики и больший срок работы.^{52, 92}

В статье⁹⁵ предлагается покрывать частицы ИМС или связки (угля, ацетиленовой сажи) полимерной пленкой путем адсорбции из разбавленной эмульсии, например, тефлона. Наилучшую механическую стабильность и циклируемость показали электроды с «тефлонизированным» углем благодаря эластичному, электропроводящему уголь-тефлоновому каркасу, обеспечивающему хороший контакт между зернами ИМС.

Авторами работы⁹⁶ предложен новый способ модификации поверхности V–Ti-сплавов путем спекания с порошком никеля. Образующаяся при спекании VN₃-фаза, инертная к водороду, каталитически влияет на абсорбцию-десорбцию водорода в щелочном растворе и, таким образом, позволяет провести разряд МГ-электрода.

Все приемы изготовления МГ-электродов связаны с дополнительным введением компонентов, снижающих удельную емкость электродного материала, поэтому задача уменьшения количества связующего или приготовления электродов без связки остается актуальной. В этом плане обращает на себя внимание сообщение⁹⁷ об изготовлении сохраняющих форму электродов на основе сплавов типа Zr–V–Ti–Ni–Cr путем обычной вальцовки без использования связующих веществ или каких-либо добавок в активное вещество, что может быть связано с уникальными физико-химическими свойствами этих сплавов.

Особый интерес представляют МГ-электроды из аморфных сплавов. Они могут быть получены очень быстрым охлаждением из расплава в виде ленты и применяются затем без каких-либо дополнительных технологических операций.^{47, 61, 98} Однако не ясно, сколь долго сохраняются неизменными свойства таких материалов.

При работе с МГ-электродами важно получить максимально возможную для используемого ИМС разрядную емкость. С этой целью проводят активацию электродов, повторяя циклы заряда-разряда, количество которых зависит от многих факторов и прежде всего от состава ИМС. Однако в большинстве случаев достигаемая максимальная разрядная емкость для МГ-электродов остается ниже сорбционной емкости соответствующего ИМС в газовой фазе, а в ряде случаев вообще не удается получить удовлетворительные разрядные кривые (например, для LaCo₅ (см.^{84, 99}), CeCo₃ (см.¹⁴), YCo₃ (см.¹⁵), V–Ti (см.⁹⁶)).

При активации электродных материалов происходят следующие процессы: 1) диспергируются частицы сплава в результате абсорбции-десорбции водорода, благодаря чему большая величина свежей неокисленной поверхности материала контактирует с электролитом; 2) восстанавливаются, растворяются или становятся проводящими поверхностные оксиды; 3) накапливается на поверхности каталитически

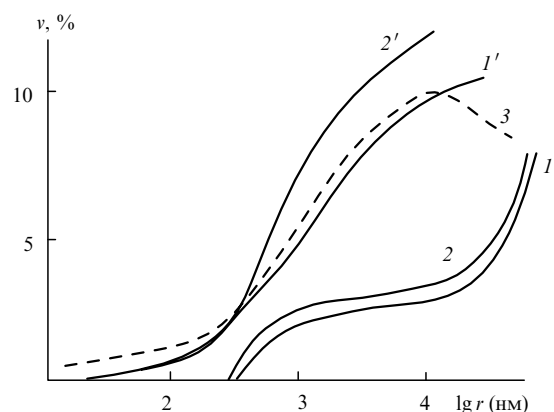


Рис. 2. Интегральные кривые распределения объемов пор по их радиусам для ZrNi-электрода в неактивированном (1, 1') и активированном (2, 2', 3) состояниях, измеренные по испарению воды (1, 2, 3) и декана (1', 2').¹⁰¹

активный металл (например, никель); 4) увеличивается пористость структуры и облегчается доступ электролита к поверхности ИМС.

Последнее явление изучалось в работах^{100, 101} на примере электродных материалов из CeNi₃, CeNi₂Co и ZrNi с полимерным связующим методом эталонной порометрии с использованием двух измерительных жидкостей — декана и воды.

На рис. 2 представлены интегральные кривые распределения объемов пор по их радиусам (порограммы) в исходном электродном материале на основе ZrNi и ПТФЭ и в том же материале после длительной катодной поляризации в области выделения водорода. Общая объемная пористость неактивированного Zr–Ni-электрода составляет всего ~13% и мало меняется при активации. (Например, в случае CeNi₃-электрода общая объемная пористость (6–8%) увеличивается при активации в 2.5–3 раза.¹⁰⁰) Объем гидрофильных пор в Zr–Ni-образце составляет ~50% от общего объема пор; существенный объем занимают смешанные поры (кривая 2'). Изученные материалы содержали в основном поры с радиусами 10²–10⁴ нм, практически не изменяющимися в процессе активации.

Особый интерес на рис. 2 представляет кривая 3, полученная по испарению воды на Zr–Ni-электроде непосредственно после катодной поляризации без предварительного высушивания. В этом случае пористость практически достигает пористости, измеренной по испарению декана. Вероятно, при катодной поляризации вследствие интенсивного выделения водорода в объеме материала возникает перепад давлений, в результате чего электролит заполняет даже гидрофобные поры, что должно приводить к увеличению эффективной электропроводности материала.

Для снижения числа активационных циклов в некоторых случаях проводят предварительную обработку порошков ИМС восстанавливающими реагентами (H₃PO₂, KBH₄)^{61, 102} или растворами фторидов для перевода оксидного слоя во фторидный.^{31, 103} Неожиданный эффект улучшения активности Ti–Zr–V–Ni-сплавов наблюдали при окислительной обработке их кислородом или после анодной поляризации в щелочи.^{17, 104} Данный эффект объяснили изменением структуры поверхностного оксида циркония: плотный, не проникаемый для водорода слой ZrO₂ моноклинной модификации преобразуется в тетрагональную модификацию, доступную для прохождения водорода.

При обработке Ti–Zr–V–Ni-сплавов горячим концентрированным раствором щелочи (6 М КОН или 10 М NaOH, 65–70°C) активация происходит за счет модификации

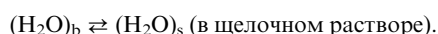
поверхностного слоя (накопление металлического никеля) и растрескивания поверхности из-за абсорбции выделяющегося водорода.⁶⁸

Модификация поверхности МГ-электродов палладием и кобальтом⁹¹ облегчает активацию за счет ускорения реакции разряда водорода, а введение в сплав ZrCrNi небольших количеств редкоземельных элементов (La, Mm, Nd)¹⁰⁵ — за счет образования второй, каталитически более активной фазы или изменения структуры поверхностного слоя.

V. Реакция выделения водорода на металлогидридных электродах

При катодной поляризации МГ-электродов в растворе электролита наряду с выделением газообразного водорода происходит аккумулярование в объеме электрода растворенного водорода. В целом катодный процесс включает следующие стадии.

1. Диффузия (конвекция) реагирующих частиц из объема раствора к поверхности раздела электрод/раствор



Индекс *b* относится к объему раствора, *s* — к поверхности раздела электрод/раствор.

2. Перенос заряда

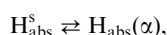
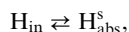


3. Диффузия продуктов реакции от поверхности электрода

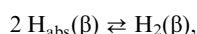
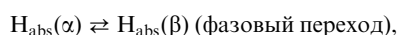


где H_{in} — промежуточное положение атомов H непосредственно под поверхностным слоем атомов металла (приповерхностный водород).

4. Диффузия водорода в объем частиц ИМС

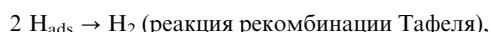


где $H_{abs}(\alpha)$ — водород, растворенный в α -фазе,



где $H_2(\beta)$ — водород, растворенный в β -фазе.

5. Десорбция адсорбированного водорода



Задача определения медленной стадии столь сложного процесса и нахождения скоростей отдельных стадий является самостоятельной актуальной проблемой электрохимической кинетики и электрокатализа, привлекающей пристальное внимание исследователей и в настоящее время.

Активность МГ-электродов в реакции выделения водорода (РВВ) в основном определяется элементным составом ИМС,^{14, 84, 106–110} одновременно она зависит от состава и свойств электродного материала в целом (в частности, от природы и количества связующего материала^{95, 107}), а также от методов приготовления и предварительной обработки МГ-электродов.^{108, 111}

Впервые вывод о низком значении перенапряжения при выделении водорода на TiNi и LaNi₅ был сделан в работе¹¹², а затем подтвержден авторами исследований^{84, 106}, которые наблюдали на корольках сплавов LaNi₅ и LaCo₅ токи обмена РВВ, сравнимые с таковыми для палладия.¹¹³ Синергетический эффект при переходе от индивидуальных металлов к ИМС авторы объяснили изменением электронных свойств

Таблица 3. Электрокаталитическая активность МГ-электродов в РВВ.^{14, 107}

ИМС	Связка	$-\lg i_0 \text{ (A} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}$
Ni	ПТФЭ	5.0
LaNi ₅	ПТФЭ	5.0
LaNi ₅	Cu	5.4
La _{0.8} Ce _{0.2} Ni ₂ Co ₃	Cu	5.4
La _{0.7} Nb _{0.3} Ni _{2.5} Co _{2.4} Cr _{0.1}	Cu	5.8
LaNi _{2.5} Co _{2.5}	Cu	5.9
MmNi _{3.5} Co _{0.7} Al _{0.8}	Cu	5.9
LaNi _{2.5} Co _{2.4} Mn _{0.1}	Cu	6.1
Mm _{0.5} La _{0.5} Ni ₂ Co ₃	Cu	6.1
CeCo ₃	ПТФЭ	4.6
CeCo ₂ Ni	ПТФЭ	4.0
CeCoNi ₂	ПТФЭ	3.7
CeNi ₃	ПТФЭ	3.2

сплавов, наиболее заметным при введении лантана, содержащего 5*d*-электроны.

Электрокаталитическую активность в РВВ различных электродных материалов, приготовленных в одинаковых условиях с использованием Cu- и ПТФЭ-связки, изучали в работах^{14, 107} (табл. 3). Авторы не наблюдали синергетического эффекта — электроды на основе LaNi₅ и Ni-Ренея имели одинаковую активность. Частичное замещение La на Mm, а Ni на Co приводило к снижению, а введение Ce в ИМС — к увеличению активности электрода. Добавка Nb в LaNi₅ не вызвала заметного улучшения его электрокаталитической активности, в то время как введение Nb в TiFe-сплав вызывало ускорение РВВ в ~30 раз.¹¹⁰

Активность электродов на основе CeNi_{3–x}Co_x возрастала¹⁴ по мере увеличения содержания Ni в сплаве, и для CeNi₃ плотность тока обмена оказалась близка к плотности тока обмена на Pd.

Снижение активности LaNi₅ при переходе от ПТФЭ-к Cu-связке объяснения не получило.¹⁰⁷ По-видимому, частично это связано с трудностями, возникающими при определении величины истинной поверхности электродов, на которой протекает РВВ. Так, на примере Ni-электродов, приготовленных разными способами, установлено¹¹⁴ одновременное влияние на перенапряжение водорода собственной активности электродного материала и изменения величины истинной поверхности. Для разделения этих эффектов необходимо сопоставление результатов измерения поляризационных кривых и импедансной спектроскопии.

Реакция выделения водорода на палладии, его сплавах и водородосорбирующих материалах протекает по схеме Фольмера – Тафеля. Общее перенапряжение реакции (η) представляет собой сумму перенапряжений реакции Фольмера (η_1) и реакции Тафеля (η_2), которые определяются по кривым спада (подъема) потенциала после отключения (включения) поляризующего тока (η, t -кривые). Кинетику РВВ на палладии рассматривали с учетом нескольких скоростьопределяющих стадий,¹¹⁵ что позволило полностью описать экспериментальные поляризационные ($\eta, \lg i$)-кривые.

С целью получения информации о механизме и кинетике РВВ в щелочных растворах на LaNi₅ и Ti–Ni-сплавах использовали электроды в виде тонких аморфных пленок, механически более устойчивых по сравнению с объемными сплавами в процессе сорбции-десорбции водорода.¹¹⁶ Результаты количественной обработки η, t -кривых, приведенные в табл. 4, позволили сделать вывод о том, что на LaNi₅ и Ti–Ni-сплавах РВВ протекает по механизму Фольмера – Тафеля, причем величины токов обмена обеих стадий сравнимы. Наклон прямолинейных участков ($\eta, \lg i$)-кривых составлял 120 мВ, следовательно, при высоких η скорость общей реакции определяется стадией переноса заряда. Ток обмена

Таблица 4. Кинетические параметры РВВ на различных катодах в 1 М NaOH при 303 К (см. ¹¹⁶).

Образец	Толщина, Å	Плотность тока обмена, мкА · см ⁻²			
		$i_{0,V}$	$i_{0,T}$	i_0	$i_{0,exp}$
LaNi ₅	2000	3.22	0.70	0.58	1.7
	2000	3.86	0.68	0.57	
Ni	1000	—			1.4
Ni (проволока)					0.45
Ni _{0.11} Ti _{0.89}	2000				2.1
Ni _{0.5} Ti _{0.5}	1500	2.46	0.93	0.67	1.7
Ni _{0.76} Ti _{0.24}	1500	2.76	0.15	0.81	2.6

($i_{0,exp}$), полученный экстраполяцией ($\eta, \lg i$)-зависимости к $\eta = 0$, отличался от рассчитанного по формуле

$$\frac{1}{i_0} = \frac{1}{i_{0,V}} + \frac{1}{i_{0,T}},$$

где $i_{0,V}$ и $i_{0,T}$ — токи обмена реакций Фольмера и Тафеля соответственно.

Как видно из табл. 4, значения $i_{0,exp}$ на пленках из сплавов близки к таковым на никелевой пленке и никелевой проволоке, а также к полученным ранее на аморфном сплаве NiTi.¹¹⁷ Таким образом, электрокаталитическая активность изученных тонкопленочных электродов определяется никелем, а синергетический эффект совместного присутствия лантана и никеля или титана и никеля не проявляется.

Результаты, подтверждающие механизм Фольмера–Тафеля для РВВ, получены также для МГ-электродов на основе порошков LaNi₅, MmNi₅, MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7} (см. ^{99, 118}), причем отношение $i_{0,V}/i_{0,T}$, например, для системы MmNi_{3.6}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.7} составляет ~9, что свидетельствует о смешанной природе скоростьопределяющей стадии. Введение в электродный материал оксидов Co₂O₄ или RuO₂ приводит к заметному увеличению скорости реакции Фольмера и мало влияет на скорость реакции Тафеля.

В целом, однако, вопрос о сопоставлении активности ИМС и их компонентов в РВВ еще нельзя считать окончательно решенным, он требует разработки методики измерений и учета величин истинной поверхности электродов. Вместе с тем постепенное изменение электронных свойств материалов при изменении их состава, наблюдающееся у рассматриваемых объектов, представляет собой уникальную возможность для выяснения фундаментальных проблем природы электрокаталитической активности.

VI. Процессы заряда-разряда металлгидридных электродов

Метод электрохимического насыщения ИМС водородом значительно проще в аппаратном оформлении по сравнению с методом их насыщения газообразным водородом. Однако электрохимическое насыщение при потенциалах, соответствующих эффективному давлению больше 0.098 МПа ($E_r < 0$ В), нельзя реализовать в равновесных условиях из-за протекания параллельной реакции выделения газообразного водорода. Таким образом, эффективность заряда МГ-электрода определяется соотношением скоростей стадии диффузии водорода в объем частиц ИМС и десорбции в объем электролита. Движущей силой процесса сорбции является разность между химическим потенциалом водорода на поверхности, определяемым степенью заполнения поверхности водородом, и в объеме, определяемым общей долей занятых абсорбционных мест.

Сорбированный металлами водород может существовать в трех различных формах — адсорбированный водород, водород в приповерхностном слое и растворенный —

между которыми устанавливается равновесие. Количество приповерхностного водорода не зависит, а адсорбированного зависит от природы поверхности.¹¹⁹ Сорбция водорода может сопровождаться фазовыми переходами — образованием гидридных фаз (например, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -переход в случае Pd-электрода). Данные о характере изотерм электрохимической сорбции водорода ИМС отсутствуют, а изотермы сорбции Pd-электрода различны в α -, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ - и β -областях.^{1, 120}

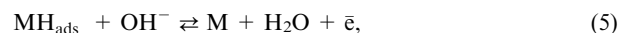
В равновесных условиях соотношение между давлением сорбированного водорода (p_{H_2}) и потенциалом электрода определяется уравнением Нернста. При катодной поляризации зависимость p_{H_2} от η отклоняется от уравнения Нернста и определяется механизмом РВВ и соотношением токов обмена различных стадий. В случае механизма Фольмера–Тафеля отношение давления водорода при поляризации ($\bar{p}$) к давлению водорода при равновесном потенциале ($\bar{p}_0$) связано с долей перенапряжения η_2 для стадии Тафеля уравнением¹¹³

$$\eta_2 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\bar{p}}{\bar{p}_0}.$$

Авторы работы¹⁰⁸ обнаружили, что после катодной поляризации ZrNi-электрода при потенциалах выделения водорода и размыкания цепи устанавливаются и сохраняются в течение нескольких часов стационарные потенциалы $-0.04 \div -0.008$ В в зависимости от потенциала поляризации и состава раствора. Кроме того, при переходе от $\eta < -0.1$ к $\eta = -0.08 \div -0.006$ В наблюдали значительные анодные токи, которые в течение длительного времени (сотни секунд) постепенно снижались, пока не становились катодными и не достигали значений, соответствующих скорости выделения водорода при соответствующем потенциале. Дополнительные исследования показали, что растворения компонентов ИМС при этом не происходит. Наблюдаемые эффекты, по-видимому, объясняются длительным сохранением водорода в объеме ИМС из-за замедления стадии рекомбинации или межфазного переноса водорода.^{115, 121}

Количество сорбированного водорода можно определить с помощью метода измерения кривых разряда в гальваностатических условиях, фиксируя изменение потенциала во времени при $I = \text{const}$, или в потенциостатическом режиме, фиксируя изменение тока во времени при $E = \text{const}$.

Процесс электрохимического разряда включает следующие стадии:



каждая из которых в определенных условиях может быть скоростьюопределяющей.

Металлогидридные электроды на основе ИМС и связующего материала являются пористыми и существенно отличаются как от газодиффузионных, так и от жидкостных пористых электродов. Газодиффузионные электроды наряду с затопленными электролитом порами содержат также газовые поры, по которым газообразный реагент транспортируется внутрь электрода к активной поверхности катализатора. Для пористого электрода из водородосорбирующих ИМС не требуется газовой пористости. От жидкостного электрода рассматриваемые электроды отличаются непрерывной диффузионной подачей реагента изнутри частиц материала к их наружной поверхности, где и происходит электрохимическая реакция. Таким образом, пористые МГ-электроды следует рассматривать как системы с дважды распределенными параметрами — по толщине электрода и по радиусу частиц ИМС (рис. 3).

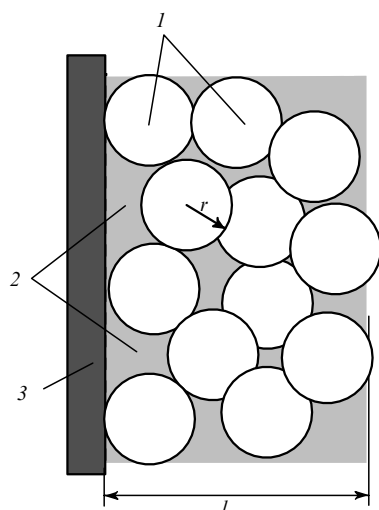


Рис. 3. Модель пористого водородосорбирующего электрода.¹²⁶
1 — Частицы ИМС, 2 — поры с раствором, 3 — металлический токосборник, l — толщина электрода, r — радиус частиц ИМС.

Для описания экспериментальных кривых разряда предложено несколько математических моделей, которые можно разделить на две группы: одни рассматривают диффузию водорода только в частицах ИМС (вдоль радиуса r , см. рис. 3),^{31, 122–125} другие учитывают также диффузию по толщине электрода (вдоль координаты l).^{126, 127}

Пшеничниковым и сотр.^{122, 123} предложена модель для расчета гальваностатических кривых заряда-разряда отдельного сферического зерна металла — абсорбента водорода. Полагая, что напряжение E является однозначной функцией степени заполнения поверхности адсорбированным водородом, связанной с концентрацией водорода в объеме изотермой адсорбции Фрумкина, авторы учли нестационарный процесс массопереноса в единичном зерне и получили выражение для зависимости E от количества пропущенного электричества. Варьируя величину константы адсорбционного равновесия, в рамках этой модели удается добиться качественного соответствия между экспериментальными и рассчитанными кривыми. Если принять, что электрод состоит из частиц двух разных радиусов, можно получить кривые заряда-разряда с двумя задержками. На основе предложенной модели сделан вывод о невозможности полного заряда и разряда зерна, если токи диффузии и разряда соизмеримы.

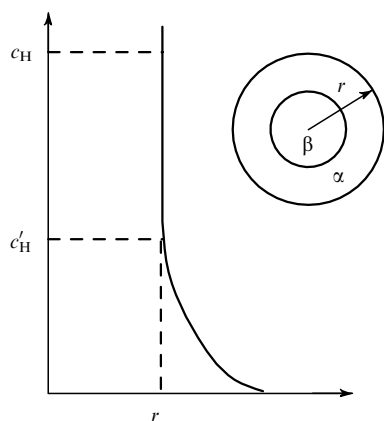


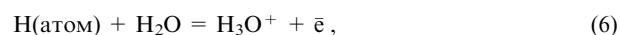
Рис. 4. Схематическая диаграмма изменения концентрации водорода в сферической частице при разряде.³¹
 c_H — концентрация водорода в β -фазе; c'_H — концентрация водорода на границе раздела α - и β -фаз.

Авторы работ^{31, 124} полагали, что количество ионизированного водорода пропорционально толщине поверхностного α -слоя (рис. 4), а скорость разряда при низких разрядных токах контролируется диффузией водорода в α -фазе. При этих условиях выражение для зависимости разрядной емкости (C) от величины тока разряда (I) имеет следующий вид:

$$C = C^0 \left\{ 1 - \left(1 + \frac{C^0 k_5}{I} \right)^{-3} \right\},$$

где C^0 — равновесная емкость (при $I \rightarrow 0$), k_5 — константа скорости стадии разряда (5).

При больших токах разряда скоростьюопределяющей становится электрохимическая реакция, протекающая на Ni-центрах



и зависимость разрядной емкости от тока разряда приобретает вид

$$C = C^0 \left\{ 1 - \exp \left[-k_6 \left(\frac{C}{I} \right)^n \right] \right\}, \quad (7)$$

где n — эмпирическая константа, k_6 — константа скорости реакции (6).

Предложенная модель проверена на примере $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ -электрода. На зависимостях $\lg \lg(1/(1 - C/C^0))$ от $\lg(C/I)$ наблюдали излом при токах $\sim 1000 \text{ mA} \cdot \text{г}^{-1}$, который свидетельствовал об изменении механизма разряда. Экспериментальные разрядные емкости совпадали с рассчитанными по уравнению (7), величина k_6 зависела от времени обработки поверхности электрода раствором фторида калия в результате изменения состава поверхностного слоя.

Основной особенностью предложенной модели¹²⁵ является возможность количественной обработки стадии (4) как гетерогенной химической реакции. Выведенные авторами уравнения для диффузии водорода в объеме электрода с разной геометрией (пластина, цилиндр, сфера) совпадают с ранее полученными в работах Букура и сотр.^{128, 129} для теоретического описания процесса ионизации растворенного в Pd-электроде водорода. Концентрация водорода в приповерхностном слое (c_H^s) в случае малых величин D/l^2 (D — коэффициент диффузии водорода, l — параметр, определяемый размерами электрода) и низких разрядных токов линейно снижается с увеличением времени разряда (t). При больших значениях D/l^2 и/или больших разрядных токах величина c_H^s только в определенном временном интервале линейно зависит от t . В этом случае при достижении c_H^s нулевого значения (эффективный разряд окончен) в объеме электрода остается часть растворенного водорода (f), которая не может быть ионизирована из-за ограниченности скорости диффузии водорода. Величина

$$f \cong \frac{Il}{c^0 D}$$

(c^0 — начальная концентрация растворенного водорода) характеризует эффективность разряда и зависит от геометрии электрода, она снижается в ряду пластина > цилиндр > сфера.

На основании теоретически выведенного уравнения для зависимости потенциала электрода от t при гальваностатическом разряде были проанализированы экспериментальные кривые разряда МГ-электродов на основе ZrNi_2 , $\text{Zr}(\text{V}_{0.33}\text{Ni}_{0.67})_{2.4}$, $\text{Zr}(\text{CrFe})_2$ и рассчитаны кинетические параметры стадий (3)–(5), которые зависели не только от состава материала электрода, но также от структуры поверхности или фазового состава гидридной фазы.

Разрядная емкость при низких токах разряда получается вычитанием из равновесной емкости двух линейно зависящих от тока членов, первый из которых обусловлен ограниченностью скорости диффузии водорода в объеме электрода, а второй — ограниченностью скорости перехода водорода из адсорбированного в адсорбированное состояние

$$C = C^0 - \frac{II}{aD} - C_0 \frac{I}{Fk_4c_H^0},$$

где a — константа, зависящая от геометрии электрода, k_4 — константа скорости реакции (4). Таким образом, найденные линейные C, I -зависимости в области малых величин разрядного тока аналогичны полученным в работе¹²⁸.

При больших токах разряда

$$C = (C^0)^2 \frac{\pi D}{bISl^2} \left(1 - \frac{ISl}{cFk_4c_H^0}\right)^2,$$

где b и c — константы, зависящие от геометрии электрода, S — площадь поверхности электрода.

Приведенная выше модель применима лишь в случае непрерывного изменения химического потенциала водорода в объеме электрода (μ_H) при изменении концентрации (c_H), в частности для аморфных пленок. Для кристаллических сплавов, у которых имеется плато на μ_H, c_H -зависимостях, обусловленное фазовым переходом, модель описывает только однофазные области (начальные и конечные участки) разрядных кривых.

Были предложены также модели, в которых рассматривается макрокинетика процесса ионизации растворенного водорода в пористых МГ-электродах.

Авторами работы¹²⁶ предложена теория, описывающая процессы в пористом плоском электроде толщиной l , состоящем из сферических частиц ИМС радиусом r . Совместное рассмотрение для такой системы второго закона Фика, теорий замедленного разряда и заряда-разряда двойного электрического слоя дает систему уравнений с четырьмя безразмерными параметрами, которые определяются характерным временем следующих процессов: диффузии водорода в частице, заряжения двойного электрического слоя пористого электрода, заряжения двойного электрического слоя гладкого электрода и реакции ионизации водорода. В общем случае аналитическое решение такой задачи затруднено, однако возможно численное моделирование, основанное на подборе трех параметров: коэффициента диффузии водорода, емкости двойного электрического слоя и плотности тока обмена. После выбора параметров можно получить распределение концентрации водорода в объеме частицы и по толщине электрода. В случае превалирования диффузионных ограничений по сравнению с омическими главную роль будет играть распределение водорода в объеме частицы. При этом зависимость может быть получена аналитически.

В работе¹²⁶ предложена модель описания разрядного процесса, предусматривающая сопоставление расчетных и экспериментальных кривых разряда в потенциостатических условиях МГ-электрода, спрессованного из порошка CeNi_3 с 20 мас.% ПТФЭ. Данная модель применима для любых систем с фазой восстанавливающегося или окисляющегося компонента, она, в частности, была использована для описания заряда-разряда пористых полианилиновых электродов в гальваностатических условиях.¹³⁰

Отметим следующие недостатки модели:¹²⁶ во-первых, процесс заряжения электродов осложнен фазовым переходом, который может быть учтен лишь формально за счет варьирования величины емкости двойного слоя; во-вторых, не учитывается стадия межфазного переноса водорода (4).

Другой подход к рассмотрению пористых систем предложен в работе¹²⁷, в которой рассмотрен электрод цилиндрической формы, состоящий из сферических частиц ИМС.

Модель учитывает диффузию водорода в объеме частиц ИМС (на основании второго закона Фика), реакцию переноса заряда и падение потенциала в частицах ИМС и в заполняющем поры электролите. Для большинства металлов падение потенциала в металлической фазе невелико: при циклировании электрода электропроводность порошка может снижаться, например, из-за окисления поверхности или ухудшения контакта между частицами. Ввиду сложности полученных уравнений и большого числа используемых параметров применение модели, предложенной в работе¹²⁷, для анализа экспериментальных разрядных кривых затруднено. Кроме того, на ее основе нельзя рассчитать кинетические параметры реакций (3)–(5).

Таким образом, ни одна из математических моделей, предложенных для описания разрядного процесса, не является универсальной, поскольку не учитывает все стадии процесса. В моделях предполагается независимость коэффициента диффузии водорода (D) от его концентрации в сплаве, в то время как такая зависимость экспериментально установлена.^{131, 132} Предложенные модели не учитывают также специфику стадии фазового перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$, если не считать формального введения большой (бесконечно) емкости, отвечающей этому переходу.¹²⁶

VII. Коррозия металлгидридных электродов

Одним из основных требований, предъявляемых к МГ-электродам при их практическом использовании, является достаточно высокая устойчивость при многократном повторении электрохимического заряда-разряда в растворе электролита. Мерой циклической устойчивости, как отмечалось выше, может быть величина $S(N)$, которая зависит прежде всего от природы ИМС, а также от природы связующего материала, способа изготовления и предварительной обработки электрода.

Высокая стабильность ИМС типа AB_5 , содержащих Al , Si , Ti , Zr , обусловлена защитной пленкой, формирующейся на поверхности при циклировании электрода в щелочном растворе.^{13, 29, 34, 37, 117, 133, 134}

Добавки марганца в сплавы, часто используемые для снижения давления диссоциации гидридов, ухудшают коррозионную устойчивость ИМС. Это вызвано диффузией марганца из объема сплава к поверхности и деградацией сплава на гидроксиды марганца и РЗЭ и металлический никель.^{27, 33}

Повышение пластичности сплава при введении Co в LaNi_5 приводит к снижению скорости его диспергирования и, как следствие, к уменьшению величины вновь образованной и склонной к окислению поверхности, что обеспечивает высокую стабильность сплава при циклировании.^{135–138}

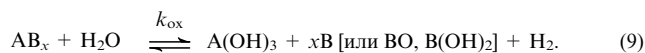
На примере интерметаллического соединения $\text{LaNi}_{4.5}\text{Mn}_{0.5}$, выплавленного в разных условиях, показано влияние на коррозионную устойчивость нарушения атомного порядка в одной и той же кристаллической системе AB_5 : гомогенизация структуры повышает стабильность материала.³⁰

Влияние гомогенизирующего отжига или быстрого охлаждения на циклическую стабильность сплава $\text{MmNi}_{3.5}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_{0.8}$ авторы работы⁴³ связывают с различным размером образующихся зерен ИМС (~ 50 мкм в первом случае и ~ 10 мкм — во втором), полагая при этом, что оксидный защитный слой может образовываться не только на поверхности частиц, но и на границах зерен. В случае закаленного сплава экспериментально установлено увеличение циклической стабильности с уменьшением размера зерна.

По данным спектрофотометрического анализа растворов 1 М NaOH после длительной потенциостатической поляризации в них YNi_3 - или YCo_3 -электрода установлено,¹⁵ что скорость растворения иттрия из ИМС по меньшей мере на порядок ниже, чем для индивидуального металла, даже при

потенциалах, существенно превышающих потенциал анодной границы полного дегидрирования ИМС. Перехода в раствор никеля и кобальта во всей изученной области потенциалов не обнаружено.

При контакте ИМС с электролитом на поверхности может наблюдаться коррозия, которую для ИМС типа AB_x можно записать в виде



В результате этой гетерогенной реакции количество водородосорбирующего вещества уменьшается пропорционально величине удельной поверхности. Таким образом, чем больше размеры частиц ИМС, тем меньше должна проявляться тенденция к спаду емкости. Справедливость этой гипотезы была подтверждена на примере $LaNi_{4.4}Cu$ -электродов, приготовленных из порошков с разной удельной поверхностью.²²

Дезинтеграция зерен ИМС на более мелкие частицы в процессе заряда-разряда, как следует из сказанного выше, будет стимулировать процессы коррозии. Размельчение зерен ИМС обусловлено сосуществованием на поверхности гидридов разного состава, характеризующихся различным увеличением объема элементарной ячейки. Вследствие этого на границах зерен гидридов возникают механические напряжения, приводящие к хрупкости системы и повышению локальной подвижности атомов металлов, входящих в состав ИМС.^{13, 29}

Эти представления получили дальнейшее развитие в работе¹⁹, в которой рассмотрены изменения *in situ* спектров рентгеновской дифрактометрии, содержания водорода, изменения объема элементарной ячейки при образовании α - и β -фаз ($V_\beta - V_\alpha$), изменения общего объема элементарной ячейки при образовании гидрида ($V - V_0$) и стабильности электродов при циклировании (табл. 5).

Для электродов $LaNi_x$ и $LaNi_{x-1}Cu$ величины ($V_\beta - V_\alpha$) и ($V - V_0$) снижаются по мере увеличения нестехиометричности системы, причем ($V_\beta - V_\alpha$) снижается значительно быстрее. Введение меди в сплав в основном влияет на величину ($V_\beta - V_\alpha$). Стабильность сплавов определяется изменением объема при образовании β - и α -фаз. Увеличение ($V_\beta - V_\alpha$) способствует усилению механических напряжений и размельчению частиц сплава, что согласуется с результатами микроскопических исследований.

Авторами исследования²² развита математическая модель деградации МГ-электродов, в основу которой положено предположение, что величина удельной поверхности — основной фактор, определяющий скорость окисления частиц.

Для частиц сферической формы с начальным радиусом r_0 емкость электрода после циклирования в течение времени t равна

$$C_t^{1/3} = C_i(0)^{1/3} - \left[\frac{1}{3} C_i(0)^{1/3} S_0 k_9 a_{H_2O} M_{AB_x} \right] t, \quad (10)$$

где $C_i(0)$ — емкость электрода перед началом циклирования, S_0 — начальная удельная поверхность порошка, a_{H_2O} — активность воды, M_{AB_x} — масса ИМС, k_9 — константа скорости реакции (9). Если диффузия молекул воды не является скоростьюопределяющей стадией, то должна наблюдаться линейная зависимость $C_t^{1/3}$ от t . Такая зависимость получена для $LaNi_{4.4}Cu$ -электродов с тремя различными величинами S_0 .²² Увеличение наклона прямых хорошо коррелировало с изменением размеров частиц сплава. Все три прямые сходились в одной точке, но не при $t = 0$.

Уравнение (10) можно преобразовать к следующему виду:

$$C_t = C_i(0) \exp(-S_0 k_9 a_{H_2O} M_{AB_x} t). \quad (11)$$

Таблица 5. Стабильность МГ-электродов и изменение объема элементарной ячейки при гидридообразовании¹⁹

Сплав	AB_x	$(V_\beta - V_\alpha)/V_0$, %	$(V - V_0)/V_0$, %	$S(400)$, %
$LaNi_5$	AB_5	21.5	22.5	15
$LaNi_{5.4}$	$AB_{5.4}$	19.9	22.0	25
$LaNi_4Cu$	AB_5	17.0	21.2	16
$LaNi_{4.2}Cu$	$AB_{5.2}$	13.2	19.7	62
$LaNi_{4.4}Cu$	$AB_{5.4}$	2.8	18.2	90
$LaNi_5Cu$	AB_6	0.0	8.5	98

Поскольку $t = bN$, где b — константа пропорциональности, соотношение (11) аналогично эмпирическому уравнению¹³

$$C(N) = C_0 \exp\left(-\frac{N}{N^*}\right), \quad (12)$$

где C_0 — максимальная емкость, $C(N)$ — емкость в N -цикле, параметр N^* отражает скорость уменьшения емкости и рассматривается как константа устойчивости. Из уравнений (11) и (12) следует

$$N^* = \frac{1}{S_0 k_9 M_{AB_x}}.$$

К недостаткам модели можно отнести то, что в ней не учитывается зависимость скорости окисления от состояния поверхности (окисленное или восстановленное) и от величины потенциала. Кроме того, при циклировании постепенно меняется состав поверхностного слоя, а следовательно, и его защитные свойства.

Модель изменения разрядной емкости МГ-электродов при циклировании, предложенная в работе³¹, одновременно учитывает процессы разряда и деградации. При циклировании малыми токами снижение емкости во времени должно подчиняться следующему уравнению:

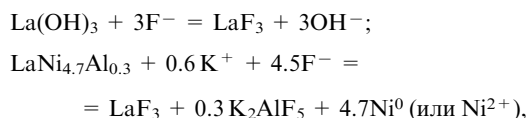
$$C(I, N) = C(0, 0) \left\{ 1 - \left[1 + \frac{C(0, 0)k_1}{I} \right]^{-3} \right\} \times \\ \times [1 - P \exp(-FN)] \exp(-K_N N), \quad (13)$$

а при циклировании большими токами

$$C(I, N) = C(I, 0) [1 - P \exp(-kN) \exp(-k_1 N)] \\ C(I, 0) = C(0, 0) \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{v_1 C(I, 0)^n}{I^n}\right] \right\}, \quad (14)$$

где $C(0, 0)$ — емкость в нулевом цикле, I — ток разряда, N — число гальваностатических циклов, k_1 — константа скорости электрохимической реакции разряда, P — процент частиц гидрированного сплава, активных при циклировании, k — константа скорости активации МГ-электрода, K_N — фактор деградации емкости МГ-электрода, равный $S_c L y^2 \Delta t$ (S_c — доля удельной поверхности, подвергшаяся коррозии, L — число частиц гидроксида на единицу площади, y — скорость роста гидроксида, Δt — время коррозии в каждом цикле заряда-разряда), v_1 — скорость электрохимической реакции, n — эмпирическая константа.

В работе³¹ построены зависимости разрядной емкости необработанного и обработанного ионами фтора электродов $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ от тока разряда и числа циклов, и по уравнениям (13) и (14) рассчитаны константы и построены трехмерные C, I, N -диаграммы. Зависимость кинетических и коррозионных характеристик от времени обработки электрода ионами фтора была объяснена протеканием следующих реакций:



приводящих к накоплению на поверхности каталитически активного никеля, и LaF_3 , обладающего лучшими, по сравнению с $\text{La}(\text{OH})_3$, защитными свойствами.

К настоящему времени практически отсутствуют систематические сведения о циклической устойчивости ИМС типа AB_3 , где $\text{A} = \text{Ce}, \text{Y}$; $\text{B} = \text{Ni}, \text{Co}$. Для МГ-электродов на основе многокомпонентных фаз Лавеса сообщаются только результаты испытаний в режиме электрохимического зарядно-разрядного циклирования (см. табл. 1), но не рассматриваются механизм и природа протекающих при этом деградиационных процессов, которые, по всей видимости, из-за отличия в элементном составе будут носить иной характер, чем для исследованных достаточно подробно ИМС типа AB_5 и их замещенных производных.^{139–148}

VIII. Заключение

В настоящее время в ряде стран уже налажено производство никель-металлогидридных аккумуляторов, причем их количество, например в Японии, достигает 25% от числа выпускаемых никель-кадмиевых источников тока; при этом имеет место тенденция постепенного вытеснения последних. Это вызвано как экологическими причинами, так и хорошими удельными характеристиками МГ-аккумуляторов и возможностью перехода к их производству без существенных затрат, практически на том же оборудовании. Наряду с малогабаритными МГ-аккумуляторами для переносных компьютеров, видеокамер и бытовых электронных приборов разрабатываются МГ-аккумуляторы большого размера, в частности для электромобилей.

Выше было показано, что свойства гидридообразующих материалов в очень сильной степени зависят от их состава и претерпевают значительные изменения при введении, казалось бы, несущественных добавок тех или иных элементов либо при небольшом изменении стехиометрии. Например, при введении менее 2 ат. % Li (см.¹⁴⁹) или снижении стехиометрического коэффициента до 4.5–4.8 (см.¹⁴⁷) увеличивается емкость по водороду $\text{Mm}(\text{NiCoAlMn})_5$ -электрода, а ресурс работы МГ-батареи достигает 1000 циклов с потерей менее 10% начальной емкости. Поэтому задача оптимизации состава гидридного электрода остается актуальной. В научном плане требуется теоретический анализ причин влияния природы и содержания отдельных компонентов на сорбционные свойства ИМС. Некоторые мысли по этой проблеме уже высказывались в литературе, однако они не получили детального развития и обобщения, будучи отодвинутыми на второй план широкими эмпирическими поисками, направленными на решение прикладных задач.

Изложенное выше показывает, что активное электрохимическое исследование гидридообразующих ИМС фактически привело к появлению новой области — электрохимии гидридов. Специфика этих материалов состоит в сильной зависимости их свойств от количества сорбированного водорода и в своеобразии их электрохимического поведения. К сожалению, последнее изучено пока недостаточно, хотя по некоторым теоретическим представлениям и предварительным данным можно ожидать проявления необычно высокой электрокаталитической активности и селективности этими материалами в процессах электрогидрирования и электровосстановления.^{78, 111, 140–142}

Детальное исследование ярко выраженных деградиационных явлений при сорбции водорода может привести к более глубокому пониманию природы водородной хрупкости материалов, чрезвычайно важной для предсказания коррозионного поведения некоторых металлов и сплавов, гидрид-

ного материаловедения и электрохимической технологии. Возможно, в будущем удастся найти дешевые водородосорбирующие материалы, которые будут использоваться в качестве газоразделяющих мембран в различных, в том числе электрохимических, системах. Пока такие мембраны наиболее часто изготавливаются из палладия и его сплавов. Обнаружено, что добавки редкоземельных металлов к палладию улучшают его свойства как мембраны.^{143, 144} Пока неизвестно, могут ли быть созданы подобные мембраны на основе типичных представителей ИМС, рассмотренных выше. Реализация этой возможности резко расширила бы сферу использования водородосорбирующих ИМС.

Интерметаллические соединения, сорбирующие водород, являются интересными многообещающими объектами для выяснения природы тонких взаимодействий в гидридных фазах. Такие исследования особенно перспективны при использовании широкого диапазона температур и дейтерия в качестве сорбата.^{145, 146} Можно ожидать, что исследования в этом направлении приведут к появлению новых представлений в химии гидридов.

Литература

1. Г.Алефельд, И.Фелькль. *Водород в металлах*. Т.2. Мир, Москва, 1981
2. Т.В.Гельд, Р.А.Рябов, Л.П.Мохрачева. *Водород и физические свойства металлов и сплавов*. Наука, Москва, 1982
3. P.Nylen. *Z. Elektrochem.*, **43**, 915 (1937)
4. A.N.Frumkin. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. V.3. (Ed. P.Delahay). Interscience, New York, 1963. P.287
5. A.N.Frumkin, N.A.Alajalova. *Acta Physicochim. URSS*, **18**, 1 (1944)
6. E.W.Justi, H.H.Ewe, A.W.Kalberlah, N.M.Saridakis, M.H.Schaefer. *Energy Convers.*, **10**, 183 (1970)
7. M.A.Gutjahr, H.Buchner, K.D.Beccu, H.Saufferer. In *Power Sources*. V.4. (Ed. D.H.Collins). Oriel Press, Newcastle upon Tyne, England, 1973. P.79
8. H.Ewe, E.W.Justi, K.Stephane. *Energy Convers.*, **13**, 109 (1973)
9. Пат. 3874928 США; *РЖХим.*, 5Л327П (1976)
10. A.Percheron-Guegan, F.Briaucourt, H.Diaz, J.C.Achard, J.Sarradin, G.Bronoel. In *The 12th Rare Earth Research Conference. (Proceedings)*. (Ed. C.E.Lundin). Univ. Denver, Denver, CO, 1976. P.300
11. A.Percheron-Guegan, J.C.Achard, J.Sarradin, G.Bronoel. In *Hydrides for Energy Storage*. (Eds A.F.Andresen, A.J.Maeland). Pergamon Press, Oxford, 1978. P.485
12. M.H.J.Van Rijswijk. In *Hydrides for Energy Storage*. (Eds A.F.Andresen, A.J.Maeland). Pergamon Press, Oxford, 1978. P.261
13. J.J.G.Willems. *Philips J. Res.*, **39**, 1 (1984)
14. O.A.Petrij, K.N.Semenenko, I.I.Korobov, S.Ya.Vasina, I.V.Kovrigina, V.V.Burnasheva. *J. Less-Common Met.*, **136**, 121 (1987)
15. И.И.Коробов, С.Я.Васина, О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, М.Ю.Русанова. *Электрохимия*, **31**, 652 (1995)
16. Пат. 4551400 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 53682w (1988)
17. S.Wakao, H.Sawa, J.J.Furukawa. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 1219 (1991)
18. P.H.L.Notten, R.E.F.Einerhand. *Adv. Mater.*, **3**, 343 (1991)
19. P.H.L.Notten, R.E.F.Einerhand, J.L.C.Daams. *J. Alloys Compd.*, **210**, 221, 233 (1994)
20. X.Gao, D.Song, Z.Zhou, H.Yang, Y.Zhang, P.Shen. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Мо.В7
21. H.Sawa, S.Wakao, J.Furukawa. *Denki Kagaku*, **59**, 945 (1991)
22. S.-R.Kim, J.Y.Lee. *J. Alloys Compd.*, **210**, 109 (1994)
23. L.Varga, A.Lovas, K.Tompa, J.Joubert, A.Percheron-Guegan. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Fr.А1
24. H.Miyamura, T.Sakai, N.Kuriyama, I.Uehara, N.Shiraishi, T.Iwasaki. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Мо.Р40

25. Z.Chen, M.Lü, Z.Hu. *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Th.B7
26. W.Hu, Y.Zhang, D.Song, J.Huag, Y.Wang, X.Gao. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Mo.P21
27. T.Sakai, K.Oguro, H.Miyamura, N.Kuriyama, A.Kato, H.Ishikawa. *J. Less-Common Met.*, **161**, 193 (1990)
28. S.Wakao, Y.Yonemura. *J. Less-Common Met.*, **89**, 481 (1983)
29. J.J.G.Willems, K.H.J.Buschow. *J. Less-Common Met.*, **129**, 13 (1987)
30. W.Tang, G.Sun. *J. Alloys Compd.*, **203**, 195 (1994)
31. Z.Li, D.Yan, S.Suda. *Res. Rep. of Kagakuin Univ.*, **75**, 113 (1993)
32. T.Sakai, H.Ishikawa, K.Oguro, C.Iwakura. *Prog. Batt. Solar Cells*, **6**, 221 (1987)
33. С.Я.Васина, Х.М.Шао, И.И.Коробов, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **32** (1996) (в печати)
34. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama, A.Kato, K.Oguro, H.Ishikawa. *J. Less-Common Met.*, **159**, 127 (1990)
35. F.Meli, A.Züttel, L.Schlapbach. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Tu.B4
36. F.Meli, A.Züttel, L.Schlapbach. *J. Alloys Compd.*, **190**, 17 (1992); **202**, 81 (1993)
37. T.Sakai, H.Miyamura, N.Kuriyama, A.Kato, K.Oguro, H.Ishikawa. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 795 (1990)
38. T.Sakai, H.Miyamura, K.Oguro, A.Kato, H.Kuriyama, H.Ishikawa. *Denki Kagaku*, **57**, 612 (1989)
39. D.C.Magnuson, H.F.Gibbs. *Mater. Lett.*, **21**, 1 (1994)
40. C.Folonari, F.Iemmi, F.Manfredi, A.Rolle. *J. Less-Common Met.*, **74**, 371 (1980)
41. Z.-P.Li, Y.-Q.Lei, C.-P.Chen, J.Wu, Q.-D.Wang. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 1265 (1991)
42. M.Ohnishi, Y.Matsumura, K.Hasegawa, M.Oshitani, K.Takeshima. *Yuasa Yiho*, **75**, 4 (1993)
43. T.Sakai, T.Hazama, H.Miyamura, N.Kuriyama, A.Kato, H.Ishikawa. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 172, 1175 (1991)
44. T.Hara, N.Yasucha, Y.Takeuchi, T.Sakai, A.Uchiyama. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2450 (1993)
45. T.Sakai, H.Yashinaga, H.Miyamura, N.Kuriyama, H.Ishikawa. *J. Alloys Compd.*, **180**, 37 (1992)
46. M.Yamashita, H.Higuchi, H.Takemura, K.Okuno. *Denki Kagaku*, **61**, 729 (1993)
47. J.Choi, C.-N.Park. *J. Alloys Compd.*, **217**, 25 (1995).
48. M.Kanda, M.Yamamoto, K.Kanno, Y.Satoh, H.Hayashida, M.Suzuki. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 1227 (1991)
49. K.Hasegawa, H.Mori, M.Oshitani. *Yuasa Yiho*, **71**, 13 (1991)
50. Пат. 62/119863 [871119863] Япония; *Chem. Abstr.*, **107**, 99770p (1987)
51. Пат. 61/168871 [86168871] Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 7556b (1987)
52. M.Geng. *J. Alloys Compd.*, **206**, L.3 (1994)
53. Пат.62/119864 [87119864] Япония; *Chem. Abstr.*, **107**, 99769v (1987)
54. Пат. 61/214361 [86214361] Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 105440d (1987)
55. Пат. 61/233969 [86233969] Япония; *Chem. Abstr.*, **106**, 87709s (1987)
56. L.Jiang, F.Zhan, D.Bao, G.Ging, Y.Li, X.Wei. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Mo.P22
57. Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri, T.Iwaki. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 1211 (1991)
58. M.Sugawara, T.Endo, K.Matsuki. *Denki Kagaku*, **57**, 488 (1989)
59. H.Sawa, S.Wakao, J.Furukawa. *Denki Kagaku*, **58**, 862 (1990)
60. S.Wakao, Y.Yonemura, H.Nakano, H.Shimada. *J. Less-Common Met.*, **104**, 365 (1984)
61. M.Matsuoka, K.Asai, K.Asai, Y.Fukumoto, C.Iwakura. *J. Alloys Compd.*, **192**, 149 (1993)
62. H.Sawa, K.Ohzeiki, M.Ohta, H.Nakao, S.Wakao. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **164**, 1521 (1989)
63. A.Züttel, F.Meli, L.Schlapbach. *J. Alloys Compd.*, **203**, 235 (1994)
64. M.Tsukahara, K.Takahashi, T.Mishima, H.Miyamura, N.Kuriyama, T.Sakai, I.Uehara. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. We.B5
65. A.Züttel, F.Meli, L.Schlapbach. *J. Alloys Compd.*, **206**, 31 (1994)
66. Пат. 4849205 США; *Chem. Abstr.*, **111**, 81436g (1989)
67. D.Song, X.Gao, Y.Zhang, J.Yan, P.Shen. *J. Alloys Compd.*, **206**, 43 (1994)
68. D.-Y.Yan, G.Sandrock, S.Suda. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Mo.P43; *J. Alloys Compd.*, **216**, 237 (1994)
69. H.Miyamura, N.Kuriyama, T.Sakai, K.Oguro, A.Kato, H.Ishikawa, T.Iwasaki. *J. Less-Common Met.*, **172–174**, 1205 (1991)
70. T.Sakai, A.Takagi, T.Hasama, H.Miyamura, N.Kuriyama, H.Ishikawa, C.Iwakura. In *The III International Conference on Batteries for Utility Energy Storage. (Proceedings)*. Kobe, Japan, 1991. P.499
71. C.Iwakura, M.Matsuoka. *Prog. Batt. Solar Cells*, **10**, 81 (1991)
72. P.H.L.Notten, P.Hokkeling. In *The 178th Electrochemical Society Meeting. (Ext. Abstracts)*. Seattle, USA, 1990, No 75.
73. P.H.L.Notten, J.L.C.Daams, R.E.F.Einerhand. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **96**, 656 (1992)
74. P.H.L.Notten, P.Hokkeling. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1877 (1991)
75. M.M.Jaksic. *High Temp. Sci.*, **30**, 19 (1990)
76. К.Н.Семенов, О.А.Петрий, С.Я.Васина, И.И.Коробов, И.В.Ковригина. *Докл. АН СССР*, **276**, 1424 (1984)
77. И.В.Ковригина, С.Я.Васина, И.И.Коробов, О.А.Петрий, К.Н.Семенов. *Электрохимия*, **22**, 1143 (1986)
78. О.А.Петрий, И.В.Ковригина, С.Я.Васина. *Mater. Chem. Phys.*, **22**, 51 (1989)
79. D.G.Ivey, D.O.Northwood. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **147**, 191 (1986)
80. Пат. 4728586 США; *Chem. Abstr.*, **109**, 76599s (1988)
81. G.Adachi, K.Niki, J.Shiohara. *J. Less-Common Met.*, **81**, 345 (1981)
82. T.Sakai, H.Miyamura, K.Oguro, T.Iwasaki, H.Ishikawa. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **164**, 1539 (1989)
83. T.Sakai, H.Ishikawa, H.Miyamura, N.Kuriyama, S.Yamada, T.Iwasaki. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 908 (1991)
84. H.Tamura, C.Iwakura, T.Kitamura. *J. Less-Common Met.*, **89**, 567 (1983)
85. Y.Li, Y.-T.Cheng, M.A.Habib. *J. Alloys Compd.*, **209**, 7 (1994)
86. Н.А.Закарин, Г.Д.Закумбаева, Н.Ф.Токтабаева. *Электрохимия*, **19**, 938 (1983)
87. Р.П.Петухова, Г.Гарсон Валенсия, Б.И.Подловченко. *Вест. МГУ. Сер.2, Химия*, **28**, 62 (1987)
88. N.Tateishi, K.Yahikozawa, K.Nishimura, M.Suzuki, Y.Iwanaga, M.Watanabe, E.Enami, Y.Matsuda, Y.Takasu. *Electrochim. Acta*, **36**, 1235 (1991)
89. M.Baldauf, D.M.Kolb. *Electrochim. Acta*, **38**, 2145 (1993)
90. I.Matsumura, L.Sogiura, H.Uchida. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **164**, 1545 (1989)
91. M.Matsuoka, T.Kohno, C.Iwakura. *Electrochim. Acta*, **38**, 787 (1993)
92. T.Sakai, H.Ishikawa, K.Oguro, C.Iwakura, H.Yoneyama. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 558 (1987)
93. C.-N.Park, M.-H.Chang. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Mo.B6
94. M.Geng. *J. Alloys Compd.*, **217**, 90 (1995)
95. K.Petrov, A.A.Rostami, A.Visintin, S.Srinivasan. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1747 (1994)
96. D.-M.Lee, J.-Y.Lu. In *The International Symposium on Metal-Hydrogen Systems. (Abstracts of Reports)*. Fujiyoshida, Japan, 1994. Mo.P25
97. M.Fetcenco, S.Venkatesan, S.Ovshinsky. In *The 34th International Power Sources Symposium. (Proceedings)*. Cherry Hill, New York, 1990. P.305
98. H.H.Van Mal, K.H.J.Buschow, A.R.Miedema. *J. Less-Common Met.*, **35**, 65 (1974)
99. T.Kitamura, C.Iwakura, H.Tamura. *Electrochim. Acta*, **27**, 1723 (1982)
100. И.В.Ковригина, Е.И.Школьников, С.Я.Васина, Ю.М.Вольфович. *Вест. МГУ. Сер.2, Химия*, **26**, 473 (1985)

101. И.В.Ковригина, И.Л.Гогичадзе, С.Я.Васина, О.А.Петрий, Е.И.Школьников, Ю.М.Вольфович. В кн. *Проблемы термодинамики, кинетики и массопереноса в электрохимической энергетике. №95*. Изд-во Моск. энергетич. ин-та, Москва, 1986. С.84
102. M.Matsuoka, M.Terashima, C.Iwakura. *Electrochim. Acta*, **38**, 1087 (1993)
103. A.Züttel, F.Meli, L.Schlapbach. *J. Alloys Compd.*, **209**, 99 (1994)
104. H.Sawa, M.Ohta, H.Nakano, S.Wakao. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **164**, 1527 (1989)
105. S.-R.Kim, J.-Y.Lu. *J. Alloys Compd.*, **185**, L.1 (1992)
106. T.Kitamura, C.Iwakura, H.Tamura. *Chem. Lett.*, 965 (1981)
107. Х.Б.Шiao, С.Я.Васина, И.И.Коробов, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **32**, (1996) (в печати)
108. О.А.Петрий, С.Я.Васина, И.Л.Гогичадзе. In *The Xth ICMC. (Ext. Abstracts)*. Madras, India, 1987. P.335
109. H.Sawa, M.Ohta, M.Hiroaki, S.Wakao. *Z. Phys. Chem., N.F.*, **164**, 1527 (1989)
110. S.Fukushima, H.Tanabe. *Int. J. Hydrog. Energy*, **8**, 33 (1983)
111. О.А.Петрий, И.Л.Гогичадзе, С.Я.Васина. В кн. *Двойной слой и адсорбция на твердых электродах. Т.7. (Тез. докл.)*. Изд-во Тартуского ун-та, Тарту, 1985. С.263
112. M.H.Miles. *J. Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem*, **60**, 89 (1975)
113. T.Maoka, M.Enyo. *Electrochim. Acta*, **26**, 607, 615 (1981)
114. P.Los, A.Lasia, J. *Electroanal. Chem., Interfacial Electrochem*, **333**, 115 (1992)
115. M.Enyo. *Electrochim. Acta*, **39**, 1715 (1994)
116. K.Machida, M.Enyo, G.Adachi, J.Shiokawa. *Electrochim. Acta*, **29**, 807 (1984)
117. K.Machida, M.Enyo, I.Toyoshima, K.Miyahara, K.Kai, K.Suzuki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3393 (1983)
118. C.Iwakura, M.Matsuoka, T.Kohno. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2306 (1994)
119. R.V.Bucur, V.Mecse, T.Flanagan. *Surf. Sci.*, **54**, 77 (1976)
120. А.И.Федорова, А.Н.Фрумкин. *Журн. физ. химии*, **27**, 247 (1953)
121. L.Gao, B.E.Conway. *Electrochim. Acta*, **39**, 1681 (1994)
122. Ю.Г.Чирков, В.Н.Журавлева, К.В.Шнепелев, А.Г.Пшеничников. *Электрохимия*, **24**, 1305 (1988)
123. Ю.Г.Чирков, А.Г.Пшеничников. *Электрохимия*, **26**, 864 (1990)
124. Z.-P.Li, Y.-Q.Lei, C.-P.Chen, J.Wu, Q.-D.Wang. *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 1260 (1991)
125. Q.M.Yang, M.Ciureanu, D.H.Ryan, J.O.Strom-Olsen. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2108, 2113 (1994)
126. Ю.М.Вольфович, О.А.Петрий, А.А.Зайцев, И.В.Ковригина. *Вестн. МГУ. Сер.2, Химия*, **29**, 173 (1988)
127. M.Viitanen. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 936 (1993)
128. R.V.Bucur, I.Covaci. *Electrochim. Acta*, **24**, 1213 (1979)
129. R.V.Bucur, F.Bota. *Electrochim. Acta*, **27**, 521 (1982)
130. Ю.М.Вольфович, Т.К.Золотова, С.Л.Бобе, А.В.Шлепаков. *Электрохимия*, **29**, 897 (1992)
131. R.Kirchheim, F.Sommer, G.Schluckebier. *Acta Metall.*, **30**, 105 (1982)
132. J.O.Strom-Olsen, Y.Zhao, D.H.Ryan. *J. Less-Common Met.*, **172-174**, 982 (1991)
133. J.H.Weaver, A.Franciosi, W.E.Wallace, S.H.Kevin. *J. Appl. Phys.*, **51**, 5847 (1980)
134. K.Machida, M.Enyo. *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.*, **32**, 737 (1984)
135. D.-Y. Yan, G.Sandrock, S.Suda. In *The 46th Annual Meeting International Society of Electrochemistry (Ext. Abstracts)*. Xiamen University Press, Xiamen, China, 1995. Abstr.6-52.
136. Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич, Ю.Г.Чирков. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. Наука, Москва, 1971
137. Ю.М.Вольфович, Е.И.Школьников. *Электрохимия*, **19**, 656, 757, 1199, 1312 (1983)
138. И.Г.Гуревич, Ю.М.Вольфович, В.С.Багоцкий. *Жидкостные пористые электроды*, Наука и техника, Минск, 1974
139. C.Iwakura, I.Kim, N.Matsui, H.Inoue, M.Matsuoka. *Electrochim. Acta*, **40**, 561 (1995)
140. С.Я.Васина, С.А.Стукен, О.А.Петрий, И.Л.Гогичадзе, В.А.Мухин. *Электрохимия*, **23**, 1127 (1987)
141. D.E.Hall, J.M.Sarver, D.O.Goothard. *Int. J. Hydrog. Energy*, **13**, 547 (1988)
142. В.С.Багоцкий, Н.В.Осетрова. *Электрохимия*, **31**, 453 (1995)
143. D.T.Hughes, I.R.Harris. *J. Less-Common Met.*, **61**, 9 (1978)
144. M.L.Doyle, I.R.Harris. *Platinum Metals Rev.*, **32**, 130 (1988)
145. C.J.Lihn, C.C.Wan, T.P.Perng. *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 61 (1995)
146. Г.А.Цирлина, М.Ю.Русанова-Бердоносова, В.А.Рознятовский, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **31**, 25 (1995)
147. M.Nogami, M.Tadokoro, M. Kimoto, Y.Chikano, I.Ise, N.Furukawa. *Denki Kagaku*, **61**, 1088 (1993)
148. S.Srinivasan, W.Zhang, M.P.Kumar, A.Visintin. In *The 46th Annual Meeting International Society of Electrochemistry. (Ext. Abstracts)*. Xiamen University Press, Xiamen, China, 1995. Abstr.5-44
149. J.Chen. In *The 46th Annual Meeting International Society of Electrochemistry. (Ext. Abstracts)*. Xiamen University Press, Xiamen, China, 1995. Abstr.5-44

ELECTROCHEMISTRY OF HYDRIDE-FORMING INTERMETALLIC COMPOUNDS AND ALLOYS

O.A.Petrii, S.Ya.Vasina, I.I.Korobov

Chemical Department, M.V.Lomonosov Moscow State University
Vorob'evy Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-2742
Institute of New Chemical Problems, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)524-5024

The present review deals with studies published over recent 15 years and devoted to the electrochemistry of hydride-forming intermetallic compounds (IMC) and alloys. Data on the discharge capacity and the stability at potential cycling of electrode materials based on IMC and AB, AB₂, AB₃, and AB₅ types alloys and their substituted derivatives are classified and generalised. The problems concerning the optimisation of the elemental composition of IMC and alloys, their production and activation, as well as the factors causing degradation of electrodes manufactured on their basis are discussed. The mathematical models suggested for describing the processes of discharge and degradation of metal-hydride electrodes are analyzed.

Bibliography — 149 references.

Received 13th June 1995