

УДК 544.6

Я.Ю. Тевтуль, Т.В. Філіпчук, Б.І. Марковський, І.В. Синчук

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ІНТЕРКАЛЯЦІЇ  
ГРАФІТОВИХ МАТЕРІАЛІВ**

Досліджено інтеркаляцію гідросульфат-йонів з водних розчинів сульфатної кислоти концентрації 1—5 моль/л у графітову матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА). Визначено параметри процесу електрохімічного впровадження гідросульфат-йонів при різних температурах, швидкостях розгортки потенціалу і концентраціях. Розраховано термодинамічні параметри процесів інтеркаляції і деінтеркаляції.

Швидкий розвиток науки та техніки постійно потребує нових матеріалів і приладів. Впровадженням заряджених частинок у інертну матрицю створюють нові інтеркальовані матеріали, які перспективні у галузях електросинтезу органічних і неорганічних речовин, а також знайшли застосування для виготовлення електродів хімічних джерел струму (ХДС) і систем прямого перетворення енергії. Пошук нових інтеркальованих матеріалів, дослідження їх властивостей є актуальним у розвитку сучасної електрохімії.

Дослідження процесу інтеркаляції графіту проводилися в Японії [1] у 80–90-х роках минулого століття. Зроблено внесок у розробку нових вторинних літій-йонних батарей, створено багатообіцяючі анодні вуглецеві матеріали, вуглецеві волокна та нанотрубки. Розглянуто [2] електрохімічну поведінку сульфатів графіто-інтеркальованих сполук (ГІС) та їх термодинамічні властивості при температурах від 273 до 353 К та концентраціях електроліту 10–18 моль/л. Результати свідчать, що потенціали початку інтеркаляції збільшуються з ростом температури і зменшуються зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти. Описано [3–5] експериментальні дослідження зворотної електрохімічної інтеркаляції аніонів. Автори використовували природний графіт з пропіленовою зв'язуючою речовиною (карбонілполіпропіленом). Такі інтеркальовані матеріали виявились стабільними під час циклювання. Досліджено також електрохімічну поведінку інтеркальованих графітових електродів у водних розчинах лугів [6]. Проаналізовані температурні залежності параметрів таких електродів та оцінена їх стабільність під час циклювання і збереження.

Мета роботи — дослідження процесу електрохімічного впровадження аніонів у графітові електроди з водних розчинів та визначення термодинамічних і електрохімічних параметрів процесів інтеркаляції–деінтеркаляції гідросульфат-йонів, оскільки така інформація обмежена. Широкий спектр карбонових матеріалів та їх низька вартість дозволяють розширити такі дослідження і створити нові інтеркальовані матеріали.

Досліджено інтеркаляцію гідросульфат-йонів з водних розчинів сульфатної кислоти концентрації 1—5 моль/л у графітову матрицю методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Робочими електродами служили [7]: 1) ГЕ-1, виготовлений з графіту тигельного; 2) ГЕ-2, виготовлений з графіту BSP-20AS/High виробництва японської фірми Chuetsu Graphite Works Co., Ltd. Графіт нанесено на платину із суспензії: 90 % графіту плюс 10 % зв'язуючої речовини (полівінілідендифторид в 2-метилпіролідени). Електроди порівняння: хлорсрібний (ХСЕР) з насиченим розчином КСІ і ртутно-сульфатний (РСЕР) з 1 М розчином  $H_2SO_4$ . Для досліджень використали стандартну електрохімічну комірку ЯСЕ-2.

Анодну поляризацію змінювали у межах від 0 до +1200 мВ. Верхню межу анодної поляризації встановили, використовуючи результати визначення напруги розкладу робочих розчинів з графітовими електродами. Катодна ділянка ЦВА відповідає зміні потенціалу робочого електроду від +1200 до 0 мВ; температура розчину та робочого електроду 293—323 К; швидкість розгортки потенціалу анодної ділянки ЦВА дорівнює 0.005—0.100, а катодної — 0.020—0.100 В/с.

Використовуючи циклічні вольтамперограми процесів інтеркаляції та деінтеркаляції, виз-

начили потенціали їх початку ( $\Phi_{\text{поч (A), (K)}}$ ), потенціали, що відповідають максимальному струмові катодного та анодного процесів ( $\Phi_{\text{макс (A), (K)}}$ ); розраховано зміну вільної енергії Гіббса початку інтеркаляції ( $\Delta G_{\text{поч (A)}}$ ) та деінтеркаляції ( $\Delta G_{\text{поч (K)}}$ ), зміну вільної енергії Гіббса, що відповідає максимальним швидкостям інтеркаляції ( $\Delta G_{\text{макс (A)}}$ ) та деінтеркаляції ( $\Delta G_{\text{макс (K)}}$ ), а також зміну ентальпії ( $\Delta H$ ) та ентропії ( $\Delta S$ ) досліджуваних процесів.

Для розрахунку зміни вільної енергії Гіббса використали відому залежність  $\Delta G$  від потенціалу електрода [8].

Враховуючи наявну в літературі інформацію [3–5], прийняли, що у графітову матрицю впроваджується йон  $\text{HSO}_4^-$ .

Для запису ЦВА, розрахунків електрохімічних та термодинамічних параметрів процесу впровадження аніонів використовували неінтеркальовані та попередньо інтеркальовані електроди. Переважна кількість дослідів проведена з електродами, попередньо інтеркальованими у гальваностатичному режимі, при  $i_{\text{ін}} = 35 \text{ мА/см}^2$  протягом 10 хв. Термодинамічні параметри процесів інтеркаляції та деінтеркаляції розраховано для електрохімічних систем з попередньо інтеркальованими електродами.

Розрахункам термодинамічних параметрів процесів інтеркаляції та деінтеркаляції передувало визначення зворотності окремих стадій циклічного процесу.

Для аналізу експериментальних вольт-амперних кривих використано рівняння, виведене Гейровським та Ільковичем для твердих електродів [9]. Згідно з рівнянням катодної хвилі, графік  $\lg[i_{\text{д}} - i/i]$ — $\Phi$  описується лінійною залежністю. За її нахилом визначено число електронів  $n$ , які беруть участь в елементарній стадії електродного процесу. Подібні лінійні залежності  $\lg[i_{\text{д}} - i/i]$ — $\Phi$  спостерігаються також у випадках анодної хвилі і анодно-катодної хвилі. Такий аналіз дозволяє отримати принциповий висновок, що стосується зворотності процесу. Якщо відоме число електронів, що беруть участь в елементарній стадії електродного процесу, то відомий і теоретичний нахил прямої для зворотної системи.

Для оцінки зворотності електродного процесу ми скористалися методом Штакельберга. Враховано, що кут нахилу дотичної у точці  $\Phi_{1/2}$  вольт-амперної кривої пов'язаний зі значенням дифузійного струму  $I_d$  таким чином:

$$\left(\frac{dI}{d\Phi}\right)_{\Phi_{1/2}} = -\frac{n}{A}I_d,$$

де  $n$  — кількість електронів, що беруть участь в елементарній стадії процесу інтеркаляції.

Для зворотного одноелектронного процесу величина  $A$  повинна дорівнювати 100.7 мВ при 293 К [9]. Для досліджуваної нами системи з електродом GE-2 у 3 М розчині сульфатної кислоти  $A \approx 101$  мВ.

Існує й інший спосіб визначення зворотності процесу і числа електронів  $n$  на основі вольт-амперної кривої, відомий під назвою критерію Томеша [10], згідно з яким різниця  $\Phi_{3/4}$  і  $\Phi_{1/4}$  вольт-амперографічної кривої для зворотних процесів дорівнює 56 мВ при 298 К. Для досліджуваної нами системи вона складає 60 мВ.

На твердих електродах різниця  $\Delta\Phi$  потенціалів катодного і анодного піків для зворотного процесу повинна збігатися з теоретично розрахованою за співвідношенням Шевчика [10]:

$$\Delta\Phi_{\text{зв}} = \Phi_a - \Phi_k = 2.22 \frac{RT}{nF},$$

де  $\Phi_a$  і  $\Phi_k$  — потенціали піків анодної та катодної ділянок ЦВА.

При 293 К  $\Delta\Phi_{\text{зв}}$  повинна дорівнювати 80.7 мВ. Для досліджуваних нами процесів  $\Delta\Phi_{\text{зв}} = 70$  мВ.

З метою оцінювання зворотності електродного процесу визначено кількість електрики  $Q$ , яку було затрачено на процеси інтеркаляції та деінтеркаляції. Для цього розраховано площі під кривими інтеркаляції та деінтеркаляції з допомогою ЕОМ і одержано, що для досліджуваних нами систем  $Q_{\text{інт}} = 0.9 \cdot Q_{\text{деінт}}$ . Отже, ми отримали дуже близькі значення кількості електрики обох процесів, і можна зробити висновок, що інтеркаляція та деінтеркаляція електродів GE-1 і GE-2 у використаних розчинах є зворотними процесами.

Робота з попередньо неінтеркальованими електродами дозволила встановити, що кількість циклів інтеркаляція—деінтеркаляція впливає на деякі параметри процесу (рис. 1). Зокрема, зростає граничний струм анодного процесу. Це, можливо, зумовлено порушенням структури графітової матриці і збільшенням швидкості впровадження аніонів у наступних циклах.

Збільшення швидкості розгортки потенціалу призводить до незначного зміщення  $\Phi_{\text{макс (A)}}$  в бік більш позитивних значень.

Не виявлено значного впливу стаціонарного потенціалу електрода GE-1, що встановлюється перед початком циклічних досліджень, та кількості циклів інтеркаляція—деінтеркаляція в одномолярних розчинах сульфатної кислоти на величину потенціалу початку інтеркаляції і

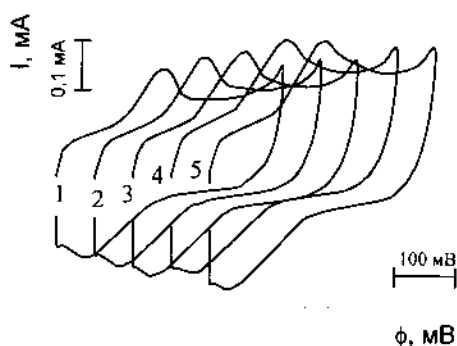


Рис. 1. Послідовні ЦВА процесу інтеркаляції та деінтеркаляції електроду GE-1 в 1 М розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (хлорсрібний електрод порівняння).

деінтеркаляції. Для тримольярних розчинів спостерігається зростання  $\Phi_{\text{поч}}(\text{A})$  та зменшення  $\Phi_{\text{поч}}(\text{K})$  зі збільшенням кількості циклів.

Встановлено, що збільшення температури сприяє зменшенню абсолютного значення  $\Delta G_{\text{поч}}(\text{A})$  (рис. 2, а) і зростанню  $|\Delta H_{\text{інт}}|$  (рис. 2, б). Під час збільшення концентрації кислоти від 3 до 5 М відбувається зростання абсолютного значення зміни ентропії інтеркаляції GE-2. На знак  $\Delta S$  впливає природа електроду.

Під час збільшення температури абсолютні значення зміни вільної енергії Гіббса інтеркаляції та деінтеркаляції попередньо інтеркальованого електроду лінійно зменшуються. Для попередньо інтеркальованого електроду GE-2 з  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, РСЕП за умов інтеркаляції:  $i_{\text{ін}} = 35$

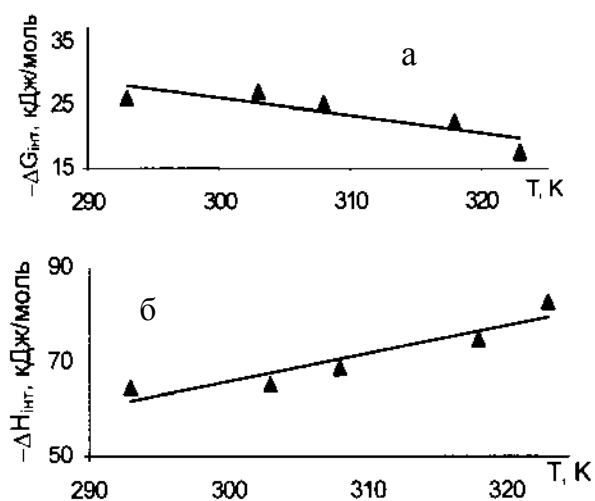


Рис. 2. Залежність зміни вільної енергії Гіббса початку інтеркаляції (а) та зміни ентальпії інтеркаляції (б) попередньо інтеркальованого електроду GE-1 від температури.  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, РСЕП. Умови інтеркаляції:  $i_{\text{ін}} = 1.95$  мА,  $t = 10$  хв,  $\phi = 1100$  мВ.

мА/см<sup>2</sup>,  $t = 10$  хв, отримано рівняння:

$$-\Delta G_{\text{інт}} = -0.156T + 52.87, \quad r^2 = 0.907;$$

$$\Delta G_{\text{деінт}} = -0.445T + 146.87, \quad r^2 = 0.806,$$

де  $r$  — коефіцієнт парної кореляції.

При збільшенні концентрації кислоти до 5 моль/л температурна залежність  $\Delta G_{\text{деінт}}$  характеризується меншим температурним коефіцієнтом, абсолютне значення якого рівне 0.0565 кДж/моль·К. На температурний коефіцієнт процесу інтеркаляції збільшення концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не впливає.

Абсолютні значення зміни ентальпії інтеркаляції попередньо інтеркальованого електроду GE-2 ( $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3$  моль/л, РСЕП, умови інтеркаляції:  $i_{\text{ін}} = 35$  мА/см<sup>2</sup>,  $t = 10$  хв) збільшуються з ростом температури:

$$-\Delta H_{\text{інт}} = -0.0012T + 52.87, \quad r^2 = 0.970.$$

Під час деінтеркаляції за цих же умов для попередньо інтеркальованого електроду GE-2 рівняння температурної залежності має вигляд:

$$\Delta H_{\text{деінт}} = 0.8888T + 146.87, \quad r^2 = 0.943.$$

Для попередньо інтеркальованого електроду GE-2 спостерігається зменшення  $|\Delta G_{\text{макс}}(\text{A})|$  від 19.21 до 13.42 кДж/моль та  $\Delta G_{\text{макс}}(\text{K})$  — від 20.18 до 9.56 кДж/моль зі збільшенням кореня квадратного швидкості розгортки потенціалу від 0.1 до 0.22 с<sup>-1/2</sup>.

Таким чином, встановлено, що попередня інтеркаляція графітового матеріалу призводить до зменшення потенціалу інтеркаляції  $\Phi_{\text{інт}}$  та абсолютного значення зміни вільної енергії Гіббса інтеркаляції  $\Delta G_{\text{інт}}$  і до збільшення абсолютного значення ентальпії інтеркаляції  $|\Delta H_{\text{інт}}|$ .

**РЕЗЮМЕ.** Исследована интеркаляция гидросульфат-ионов из водных растворов сульфатной кислоты концентрации 1—5 моль/л в графитовую матрицу методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Определены электрохимические параметры процесса интеркаляции при различных температурах, скоростях развертки потенциала и концентрациях. Рассчитаны термодинамические параметры процессов интеркаляции и деинтеркаляции.

**SUMMARY.** Intercalation of hydrosulfate-ions from water solutions of sulfate acid of concentration 1—5 mol/l in to a graphite matrix by the method of cyclic voltamperometry (CVA) was studied. Electrochemical parameters of process of intercalation at different temperatures, speeds of involute of potential and concentrations were found out. Thermodynamic parameters of processes of intercalation and deintercalation were calculated.

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

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича

Надійшла 18.10.2005

УДК 541.135.5

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

## **ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ВОДОРОДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ТИПА АВ<sub>5</sub>**

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

Интерметаллические соединения (ИМС) типа АВ<sub>5</sub> используются как в качестве электродных материалов в электрических аккумуляторах, так и в накопителях газообразного водорода [1, 2]. Кинетика процессов абсорбции/десорбции водорода материалами-сорбентами в значительной степени определяется состоянием их поверхности. Плакирование частиц ИМС различными металлами позволяет значительно уменьшить окисление и дезинтеграцию материала в процессе циклической сорбции водорода, а также улучшить эксплуатационные свойства электродов. Для этого наиболее часто используется метод микрокапсулирования — нанесение на поверхность частиц ИМС тонких пористых слоев меди или никеля, составляющих 15–20 % и более от массы материала электрода. Однако в литературе отсутствуют данные по комплексному исследованию влияния различного типа покрытий на электрохимические и водородсорбционные свойства ИМС как в жидком щелочном электролите, так и в газовой среде.

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

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

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