

На правах рукописи

**ОЛЬШАНСКАЯ Анна Александровна**

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ  
ВНЕДРЕНИИ ВОДОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОДЫ**

**Специальность 02.00.05 – Электрохимия**



**А в т о р е ф е р а т**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Саратов 2006**

Работа выполнена в ГОУ ВПО "Саратовский государственный технический университет"

Научный руководитель

- доктор химических наук, профессор  
Попова Светлана Степановна

Официальные оппоненты

- доктор химических наук, профессор  
Серянов Юрий Владимирович

- кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник  
Лобановская Анжелика Станиславовна

Ведущая организация

- Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Защита состоится 17 марта 2006 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09. при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 413100, г. Энгельс, пл. Свободы, 17, Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ, ауд. 237.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Саратовского государственного технического университета по адресу: 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Автореферат разослан "6" февраля 2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.В. Ефанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Водород, как энергоноситель и топливо, способен практически заменить все органические виды топлива в различных видах транспорта, в производстве электроэнергии (топливные элементы, газовые турбины). Его запасы в форме воды практически неисчерпаемы. Он экологически безопасен, так как продуктом его сгорания является вода. Одной из наиболее важных проблем в водородной энергетике является разработка эффективных систем аккумулирования и хранения водорода. Перспективным и широко исследуемым в настоящее время направлением в решении этой проблемы является аккумулирование водорода матрицами на основе сплавов металлов или углеродсодержащих материалов (графиты, фуллерены и др.). Ускорение процесса электрохимической сорбции водорода можно регулировать не только путем варьирования концентрации ионов водорода в растворе, перенапряжения процесса выделения водорода, изменения температуры, но и введением поверхностно-активных добавок в раствор, использованием катализаторов или различных других физико-химических методов активации поверхности (обработка ультразвуком в магнитном поле, термообработка и т.д.) и увеличением объема. Особый интерес в этом плане представляют интерметаллические соединения, способные к сорбции водорода. Уникальной особенностью многих металлов и их сплавов является способность обратимо поглощать водород при достаточно высокой скорости адсорбции – десорбции, благодаря которой металлические гидриды нашли широкое применение в энергетике и атомной технике для хранения и очистки водорода. Установлено, что атомы лития, внедренные в палладий, могут играть роль "ловушек" для водорода. Они не только уменьшают скорость переноса водорода, но и тормозят его экстракцию (в результате обратимого "ловушечного" захвата). Аналогично ведут себя атомы редкоземельных элементов.

**Цель работы** состоит в выявлении закономерностей электрохимического поведения интерметаллических электродов системы Li-La-Me (Me: Al, Ti, Ni, С (Cu)) при потенциалах электрохимической сорбции водорода.

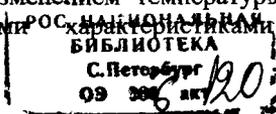
### **Задачи исследования:**

- установить закономерности катодного поведения сплавов LaMe и LiLaMe в водных растворах  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HCl}$  в зависимости от концентрации раствора, предварительной термообработки и обработки анодным окислением исходной металлической матрицы;

- выяснить влияние соотношения водного и органического (диметилформамид - ДМФ) компонентов растворителя в водно-органических растворах кислот на диффузионно-кинетические характеристики процесса разряда ионов водорода при потенциалах его электрохимической сорбции;

- установить взаимосвязь между диффузионно-кинетическими характеристиками сорбированного водорода в структуре изучаемых сплавов и рНх приэлектродного слоя;

- установить взаимосвязь между изменением температуры в двойном электрическом слое и кинетическими характеристиками диффузии



сорбированного водорода;

- исследовать зависимость между составом и структурой поверхностного слоя металлических матриц (Al, Ti, Ni), его смачиваемостью в водно-органических (ДМФ) растворах  $\text{HClO}_4$  и кинетическими характеристиками процесса разряда ионов водорода при потенциалах его электрохимической сорбции;

- исследовать влияние ориентирующего действия магнитного поля на кинетику диффузии водорода в электрод при потенциалах электрохимической сорбции;

- разработать технологические рекомендации по формированию матриц из Al, Ti, Ni, модифицированных лантаном и литием для аккумулялирования водорода по методу электрохимического внедрения.

**Научная новизна.** Получены новые сведения о влиянии природы водородсодержащего агента ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O} + \text{ДМФ}$ ), природы и состава подложки (Al, Ni, Ti, медный, графит), электрохимически модифицированных La и Li, режимов модифицирования (величина потенциала, температура, длительность процесса) на кинетические характеристики процесса сорбции водорода. Впервые проведены систематические исследования по влиянию процессов предварительного оксидирования и термообработки металлических матриц (Al, Ni, Ti) на процессы электрохимического модифицирования лантаном и литием по методу катодного внедрения и последующей сорбции водорода. Подтверждено, что в процессе катодного внедрения редкоземельного элемента (La) в структуре исходной металлической решетки образуются дефекты структуры, которые способствуют ускорению последующего внедрения лития и сорбции водорода. Впервые получены данные по влиянию природы и концентрации водородсодержащих агентов в растворе, а также состава многокомпонентных металлических матриц на изменение температуры  $\Delta T_s$  и  $p\text{H}_2$  приэлектродного слоя при внедрении водорода. Впервые показано влияние предварительной обработки в магнитном поле на кинетические характеристики медно-графитового электрода, электрохимически модифицированного лантаном и литием, при потенциалах сорбции водорода.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическое значение результатов диссертационного исследования состоит в том, что обобщены закономерности электрохимического поведения алюминия, титана, никеля, модифицированных лантаном и литием, при потенциалах сорбции водорода; показано влияние оксидирования, термообработки и обработки в магнитном поле (на примере медного, графита) исходных матриц как при потенциалах их модифицирования лантаном и литием по методу катодного внедрения, так и при потенциалах сорбции водорода; сформулированы технологические принципы электролитического получения многокомпонентных сплавов, сорбирующих водород. Практическая значимость выполненного исследования состоит в том, что результаты его могут быть использованы при создании высокоэффективных материалов для сорбции и хранения водорода, а также для электродов топливных элементов.

**Апробация результатов работы.** Материалы диссертации апробированы на Международных и Всероссийских симпозиумах, конгрессах и

конференциях: “Приоритетные направления в развитии химических источников тока” (Иваново-Плес, 2004), “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, 2005), Международный конгресс по водородному материаловедению, ICHMS’- 2005 (Севастополь, 2005), Международный конгресс по химии и химической технологии, CHISA – 2002 (Прага, 2002), “Актуальные проблемы электрохимической технологии” (Саратов-Энгельс, 2005), “Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии” (Саратов, 2001), “Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении” (Пенза, 2001).

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, включая 4 статьи в центральной печати, 7 статей в реферируемых сборниках и тезисы доклада.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка использованной литературы из 173 источников, изложена на 168 страницах и содержит 35 рисунков и 18 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

### **Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР**

В первой главе проанализированы литературные данные о влиянии природы металла электрода и рН раствора на процессы катодного внедрения водорода в металлы и интерметаллические соединения и об особенностях процесса фазообразования при проникновении водорода в кристаллическую решетку интерметаллических соединений (ИМС). Уделено внимание вопросам влияния оксидных слоев на кинетику и механизм взаимодействия электролитического водорода с металлом электрода; связи между степенью дефектности их структуры и проводимостью по катионам; роли электронов и ионов в переносе заряда через оксидные слои. Рассмотрены электрохимические способы накопления и обнаружения водорода в ИМС алюминия, никеля и титана с редкоземельными элементами (РЗЭ), эффективность модифицирования таких сплавов литием.

### **Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

В качестве рабочих электродов в работе использовали пластины из Al марки А 99,99 (ГОСТ 11069-74), Ti (ГОСТ 16071-72) и Ni (ГОСТ 17090-73) толщиной 100 мкм с площадью рабочей поверхности 1 см<sup>2</sup>. Перед каждым опытом поверхность электродов полировали влажным стеклянным порошком, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу. Непосредственно перед экспериментом электроды ополаскивали в рабочем растворе. Анодное окисление алюминиевых матриц осуществляли в растворе смеси кислот, г/л: серная –150, щавелевая –30, лимонная–30, никотиновая –10 при плотности анодного тока 10 мА/см<sup>2</sup> в течение 30 мин. В серии экспериментов Al электроды подвергали в течение 30 мин

предварительной термообработке при  $T_{об} = 200-500^{\circ}\text{C}$  (шаг  $50^{\circ}\text{C}$ ), после чего в  $\text{Al}_T$ -матрицу последовательно внедряли лантан и литий. Титановую основу предварительно анодно оксидировали в растворе серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 г/л в течение 15 мин. при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и плотности анодного тока  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Противозэлектродами при оксидировании служили пластины из свинца ( $S=10 \text{ cm}^2$ ). О качестве анодных пленок судили с помощью микроскопа EPIGNOST фирмы "Цейс" при увеличении 500. При выбранном режиме толщина оксидной пленки, определенная микроструктурным анализом составляла  $\approx 10 \text{ мкм}$ . Далее в предварительно подготовленные матрицы на основе алюминия, титана и никеля последовательно внедряли в течение 1 часа по методу катодного внедрения лантан из 0,03 М раствора сульфанилата лантана в диметилформамиде (ДМФ) при  $E_{кп} = -2,7 \text{ В}$  ( $\text{Al, Ti}$ ) и  $E_{кп} = -2,4 \text{ В}$  ( $\text{Ni}$ ). Затем в сформированный сплав  $\text{La}(\text{Me})_{окс}$  и  $\text{La}(\text{Al}_T)_{окс}$  внедряли литий из 1 М раствора  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбоната (ПК) и диметоксиэтана (ДМЭ), взятых в соотношении (1:1 по объему) при  $E_{кп} = -2,9 \text{ В}$  в течение 1 часа. При катодном внедрении лантана и лития в качестве противозэлектродов использовали пластины из алюминия ( $S=10 \text{ cm}^2$ ). Электродом сравнения служил неводный хлорсеребряный электрод (н.х.с.э), изготовленный на основе стандартного электрода (х.с.э) марки ЭВЛ-1, в рабочем растворе электролита 1М  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1), в который для элиминирования диффузионного потенциала вводили кристаллики  $\text{LiCl}$ . Величина потенциала н.х.с.э при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  составляет  $\approx -0,06 \text{ В}$  относительно стандартного водного х.с.э,  $\approx 0,163 \text{ В}$  относительно водородного и  $\approx 3,05 \text{ В}$  относительно литиевого электрода сравнения в рабочем растворе электролита. При измерениях в растворах на основе ДМФ применяли промежуточный сосуд, с рабочим раствором. При изучении сорбции водорода сформированными  $\text{LiLaMe}$ ,  $\text{LiLaMe}_{окс}$  и  $\text{LiLa}(\text{Al}_T)_{окс}$  электродами использовали растворы соляной  $\text{HCl}$  и хлорной  $\text{HClO}_4$  кислот концентраций, %: 0,37; 0,75; 1,50; 2,00. Процесс сорбции проводили при потенциалах  $E_{кп}$ , В: -0,5-2,2В (шаг 0,1В) в течение 1 часа. В случае водно - органических растворов варьировали объемное соотношение  $\text{HClO}_4$ : ДМФ от 9:1 до 5:5 (концентрация водного раствора кислоты составляла 1,5 %). В серии экспериментов готовили электроды на основе медненного графита  $\text{C}(\text{Cu})$ . Брели графит марки ГСМ-1 (ГОСТ 17022-81), добавляли связующее - фторопласт марки Ф-42Л, в количестве 10 мас.%. Для установления влияния воздействия магнитного поля в серии экспериментов электродную графитовую массу обрабатывали в постоянном магнитном поле напряженностью  $H$ , кА/м: 0,0, 1,0, 1,5, 2,6. Полученную суспензию наносили методом намазки на предварительно обезжиренный стальной никелированный токоотвод. После сушки на воздухе электроды подпрессовывали при давлении  $200 \text{ кг/cm}^2$ . Полученные электроды подвергали меднению в 5 % -м растворе сернокислой меди  $\text{CuSO}_4$  при катодной плотности тока  $10 \text{ mA/cm}^2$  в течение 10 мин. Противозэлектродами служили пластины из меди ( $S=10 \text{ cm}^2$ ). Влияние предварительных способов обработки на диффузионно-кинетические характеристики исследованных электродов приведены в табл. 1-4.

Таблица 1

Диффузионно-кинетические характеристики LaAl, LiAl, LiLaAl – электродов

Электрод	$k_p \cdot 10^4, \text{А} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{см}^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$
LaAl	1,3	2,4
LaAl <sub>1</sub>	2,7	4,9
LaAl <sub>окс</sub>	3,4	6,2
La(Al <sub>1</sub> ) <sub>окс</sub>	5,2	9,5
LiLaAl	4,3	7,9
LiLaAl <sub>1</sub>	7,6	13,9
LiLaAl <sub>окс</sub>	9,7	17,8
LiLa(Al <sub>1</sub> ) <sub>окс</sub>	1,1	2,0

Таблица 2

Диффузионно-кинетические характеристики LaNi, LiNi, LiLaNi – электродов

Электрод	$k_p \cdot 10^4, \text{А} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{см}^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$
LaNi	2,44	0,152
LiNi	5,26	0,965
LiLaNi	0,83	0,149

Таблица 3

Диффузионно-кинетические характеристики титана LaTi<sub>окс</sub> – электрода при различных катодных потенциалах и времени поляризации 1 час

$E_{\text{кат}}, \text{В}$	$k_p \cdot 10^3, \text{А} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{см}^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$
-1,7	0,20	1,22
-1,8	0,26	1,59
-2,0	0,18	1,10
-2,1	0,21	1,28
-2,2	0,09	0,55
-2,3	0,12	0,73
-2,6	0,25	1,53
-2,8	0,33	2,01

Таблица 4

Влияние времени оксидирования ( $t_{\text{окс}}$ ) на диффузионно-кинетические характеристики LaTi<sub>окс</sub> и LiLaTi<sub>окс</sub> электродов

Электрод	$t_{\text{окс}}, \text{мин}$	$k_p \cdot 10^3, \text{А} \cdot \text{с}^{1/2} \cdot \text{см}^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9, \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1/2}$
LaTi <sub>окс</sub>	5	4,54	8,35
LaTi <sub>окс</sub>	10	5,26	9,68
LaTi <sub>окс</sub>	60	4,16	7,65
LaTi <sub>окс</sub>	90	3,54	6,51
LiLaTi <sub>окс</sub>	5	1,78	2,74
LiLaTi <sub>окс</sub>	10	1,97	3,44
LiLaTi <sub>окс</sub>	60	2,66	4,89
LiLaTi <sub>окс</sub>	90	5,33	9,81

Для удаления воды из растворителей (ДМФ, ПК, ДМЭ) и из растворов солей сульфанилата лантана и перхлората лития использовали свежепрокаленные молекулярные сита типа NaX (синтетический цеолит), богатые порами правильной формы с размерами окон 0,3 – 0,5 нм. Остаточная влажность составляла 0,01 %. С целью более глубокой очистки растворители подвергали перегонке на ректификационной установке при пониженном давлении (2-5 мм рт.ст.) и 112°C. Для работы отбирали среднюю фракцию. Содержание воды контролировали по методу К.Фишера. Оно не превышало  $2 \cdot 10^{-3}$  %. После осушки и очистки растворители хранили в герметичных сосудах в боксе. Используемые соли марки "хч" предварительно дважды перекристаллизовывали, а затем сушили при пониженном давлении в заданном температурном режиме. Непосредственно перед приготовлением растворов соли дополнительно осушали маленькими порциями в течение 2-3 ч при указанных условиях. Электрохимические измерения проводили на потенциостате П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4

или осциллографом. Для импедансных измерений использовали мост переменного тока Р-5021, нуль-индикатор Ф-582 и генератор сигналов ГЗ-36. Заданный температурный режим поддерживали с помощью термостата У7 с точностью 0,05°C. В качестве термостатирующей жидкости применяли воду. Измерение изменения температуры в приэлектродном слое проводили по разработанной на кафедре методике непосредственно в процессе протекания электрохимической реакции. В работе использован комплекс независимых взаимодополняющих электрохимических и физико-химических методов исследования: потенциостатический, потенциодинамический, импедансметрия, оптическая микроскопия. Для определения  $pH_s$  приэлектродного слоя использовали микросурьмяный электрод, устойчивый в широком диапазоне рН. При определении краевого угла смачивания в качестве источника света использовали диапроектор и экран. Воспроизводимость результатов эксперимента оценивали с помощью критерия Кохрена.

### Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

#### 3.1. Влияние лития на кинетику сорбции водорода LiLaAl электродами

**3.1.1. Влияние термообработки и оксидирования.** Электрохимическое поведение Al металлических электродов, модифицированных лантаном и литием, было исследовано в водных и водно-органических растворах кислот HCl и HClO<sub>4</sub>. Электроды подвергали в течение 30 мин предварительной термообработке при  $T_{об} = 200-500^{\circ}C$  (шаг 50°C). После этого в Al<sub>T</sub>-матрицу последовательно внедряли лантан и литий. Наиболее энергоемкие фазы LiLaAl<sub>T</sub> получаются после термообработки Al-основы при 400°C. На следующем этапе варьировали длительность термообработки при 400°C от 15 до 120 мин (шаг 15 мин). Формирование на поверхности Al (А 99.99) оксидной пленки с более рыхлой структурой по сравнению с естественной возможно путем подбора температуры (200-500°C) и времени термообработки Al (15-120 мин). Оптимальным оказался режим:  $T_{об} = 400^{\circ}C$  и  $\tau_{об} = 60$  мин. Аналогично при анодном оксидировании Al в смеси кислот оптимальным оказался режим: плотность анодного тока  $i = 20$  мА/см<sup>2</sup>  $\tau_{об} = 20$  мин. При выбранных условиях термообработки и оксидирования на поверхности Al формируется оксидная пленка с такими свойствами и структурой, которые благоприятствуют внедрению La в Al-электрод из раствора сульфанилата лантана. После внедрения при  $E_{кп} = -2,7$  В и  $\tau_{кп} = 60$  мин отрицательный потенциал La(Al)<sub>окс</sub> составлял около -2,0 В.

При изучении сорбции водорода сплавами LaMe и LiLaMe, а также LaMe<sub>окс</sub> и LiLaMe<sub>окс</sub> (Me: Al, Ni, Ti) использовали растворы HCl и HClO<sub>4</sub> 0,37; 0,75; 1,50; 2,00 мас.%. Процесс сорбции проводили в диапазоне потенциалов -1,0 ... -2,2 В (шаг 0,1 В) в течение 1 ч.

Внедрение атомов La и Li в структуру термически обработанного и оксидированного Al приводит к последовательному искажению исходной кристаллической решетки и образованию дополнительных вакансий и дефектов структуры, зон с повышенной скоростью диффузии. Это должно способствовать облегчению процесса сорбции водорода и размещению его в образующихся вакантных местах. Исследования показали, что наиболее

высокие характеристики процесса достигаются для  $\text{LiLaAl}_{\text{окс}}$  электрода (табл.1).  
**3.1.2. Влияние кислотности раствора и природы аниона.** Согласно классификации Смита все металлы по отношению к водороду делятся на три группы: к первой относятся металлы, в том числе Li, образующие с водородом солеобразные гидриды; ко второй - образующие с водородом химические соединения с ковалентной связью - ковалентные гидриды (Al, Ni, Ti); в третью группу входят эндо- и экзотермические поглотители водорода, в частности La. Таким образом, металлические компоненты изучаемых нами сплавов относятся к разным группам, поэтому спектр образуемых соединений с водородом может быть очень широк. Количественная и качественная картина процессов сорбции водорода в предварительно сформированные  $\text{LiLaAl}_{\text{окс}}$  электроды зависит от природы водородсодержащего агента ( $\text{HCl}$  и  $\text{HClO}_4$ ), концентрации и потенциала катодной поляризации  $E_{\text{кп}}$  (рис.1,3).

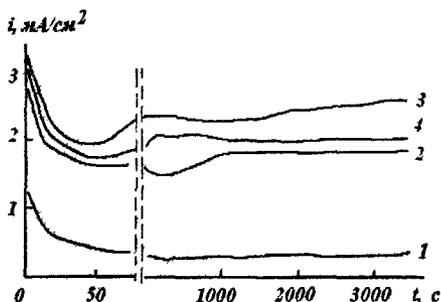


Рис.1. Кривые  $i-t$  катодного внедрения Li из 1 M  $\text{LiClO}_4$  в ПК+ДМЭ (1:1) в электроды. 1 -  $\text{LaAl}$ , 2 -  $\text{LaAl}_7$ , 3 -  $\text{LaAl}_9$ , 4 -  $\text{La}(\text{Al}_7)_9$ .  $E_{\text{кп}} = -2,9$  В,  $20^\circ\text{C}$

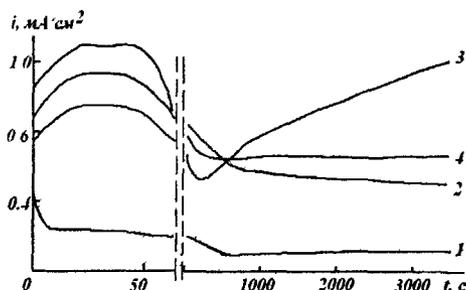
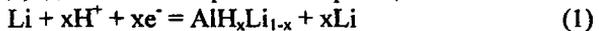


Рис.2. Кривые  $i-t$  для  $\text{LiLaAl}_{\text{окс}}$ -электрода в 1,5 %  $\text{HCl}$ , при  $E_{\text{кп}}$  В: 1 -1,1, 2 -1,5, 3 -2,0, 4 -2,2

При катодной поляризации  $\text{LiLaAl}_{\text{окс}}$  электрода в растворах  $\text{HCl}$  различной концентрации при потенциале  $E_{\text{кп}} = -1,1$  В скорость разряда ионов  $\text{H}^+$  возрастает в 3-4 раза при увеличении концентрации  $\text{HCl}$  от 0,37 до 1,5 мас. % (рис.3), смещение потенциала в отрицательную сторону вызывает ускорение процесса насыщения поверхности электрода разрядившимися атомами водорода и сокращение критического времени образования первых зародышей фазы, когда создаются условия для их роста и формирования слоя фазы. При  $E_{\text{кп}} = -1,1$  В это критическое время при заданных условиях эксперимента не достигается; при  $E_{\text{кп}} = -1,5$  В оно составляет около 300 с, при  $E_{\text{кп}} = -2,0$  В сокращается до 10 с. Зависимость  $i-1/\sqrt{t}$  на начальном этапе спада тока (рис.3) имеет вид прямых с изломом, которые отсекают на оси ординат отрезки  $i_\infty$ . Это может быть связано с протеканием параллельно двух процессов: внедрением ионов  $\text{H}^+$  в оксидный слой ( $i_{\text{окс}}$ ) и собственно внедрением разрядившихся ионов водорода в металл на внутренней границе  $\text{Me}/\text{оксид}$  ( $i_{\text{ме}}$ ). Сопротивление протонированного оксидного слоя столь велико, что при  $E_{\text{кп}} = -1,1$  В ток на электроде сохраняется постоянным в течение примерно 18 с. Только после

этого возникает градиент концентрации по ионам водорода  $dc_{H^+}/dx$ , достаточный для обеспечения процесса диффузии ионов  $H^+$  к внутренней границе с металлом электрода, где возможно протекание реакций обмена



или реакций

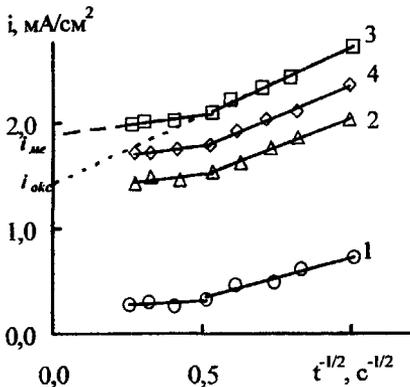
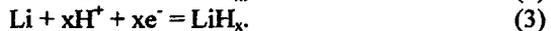


Рис. 3 Зависимость  $i-t^{1/2}$  для  $LiLaAl_{окс}$ -электрода (по данным рис. 2)

Экспериментально установлено, что процессы сорбции водорода из растворов  $HCl$  характеризуются более высокой скоростью (табл.5). В случае  $HClO_4$  адсорбция анионов  $ClO_4^-$  на поверхности сплава затрудняет внедрение ионов  $H^+$  в структуру электрода, и необходима дополнительная энергия, для начала этого процесса. Это достигается, например, при значительном смещении потенциала катодной поляризации в отрицательную сторону (до  $+0,05$  В отн.  $Li^+/Li$  или  $-3,0$  В отн. н.х.с.э.). Однако после обработки сплавов в растворах  $HClO_4$

образуются более устойчивые металлгидридные соединения.

Таблица 5

Диффузионно-кинетические параметры процесса сорбции водорода  $LiLaAl_{окс}$  электродом из растворов (1.5%)  $HCl$  и  $HClO_4$  при различных потенциалах

Кислота	$E_{кп}, В$	$k_a \cdot 10^3, А \cdot см^{-2} \cdot с^{1/2}$	$c_0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^8, моль \cdot см^{-2} \cdot с^{-1/2}$	$k_b \cdot 10^3, А \cdot см^{-2} \cdot с^{1/2}$	$c_0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^8, моль \cdot см^{-2} \cdot с^{-1/2}$
$HClO_4$	-1,1	0,11	0,20	0,22	0,04
	-1,5	0,15	0,28	0,22	0,04
	-2,0	0,19	0,38	0,35	0,06
$HCl$	-1,1	1,42	2,60	0,38	0,70
	-1,5	1,38	2,50	0,44	0,80
	-2,0	1,07	1,96	0,43	0,80

Анализ влияния катодного потенциала на сорбцию водорода  $LiLaAl_{окс}$  сплавом показывает, что смещение потенциала в отрицательную сторону вызывает ускорение процесса насыщения поверхности электрода разрядившимися атомами водорода и сокращение критического времени образования первых зародышей.

Микроструктурные исследования позволили установить, что внедрение РЗЭ (La) сопровождается образованием светлой фазы мелкодисперсных включений продуктов взаимодействия внедрившегося в алюминий лантана с адсорбированными молекулами растворителя и темной фазы  $LaAl$ .

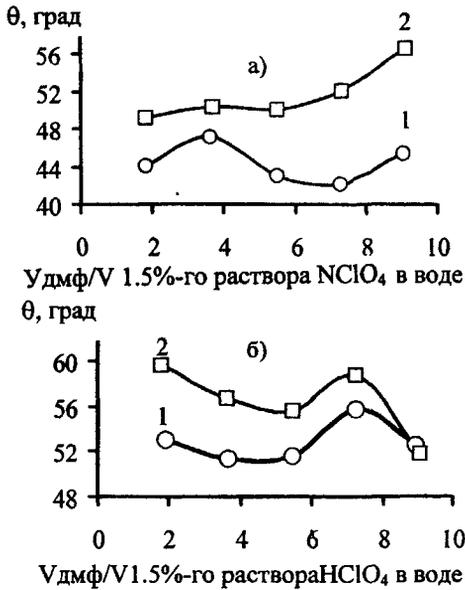


Рис. 4. Зависимость  $\theta$  от объемного соотношения  $V_{DMF}/V_{1.5\% \text{ HClO}_4(\text{H}_2\text{O})}$  для LaAl (1) и LiLaAl (2) до (а) и после (б) катодной обработки электродов при  $E_{\text{кат}} = -1,2 \text{ В}$  в течение 10 мин

Таблица 6  
Химическая устойчивость в воде электродов на основе Al матрицы после насыщения водородом при потенциале  $-1,5 \text{ В}$  в водно-DMF 0,1M растворе  $\text{HClO}_4$

Электрод	$t$ насыщения водородом, с	Количество оттитрованной кислоты в воде после выдержки в ней электродах в течение 1 сут, мг-экв/л
LiAl	3600	0,175
LiAl	10800	0,266
LiAl	18000	0,330
LiAlO	25200	0,230
LiAlO <sub>r</sub>	32400	0,266
LaAl	3600	0,040
LaAl	10800	0,053
LaAl	18000	0,100
LaAlO	25200	0,025
LaAlO <sub>r</sub>	32400	0,066

Дисперсность металлической фазы LaAl возрастает от 1 до 3 мкм при длительности катодной поляризации  $t_{\text{кат}} = 60$  мин. Возрастает плотность структуры от 38-60 до 85-90 %. Доминирующий вклад в увеличение толщины и плотности пленки продуктов катодного внедрения вносит величина катодного потенциала. Зависимость константы катодного внедрения  $k_{\text{в}}$  от потенциала в условиях нестационарной диффузии является линейной  $k_{\text{в}} = \text{const} (E - E_0)$ .

Таким образом, оксидирование стабилизирует состояние алюминиевого электрода, модифицированного литием и РЗЭ, способствует повышению его емкости по водороду (табл.6).

Полученные предварительные данные о кинетике электрохимической адсорбции – десорбции водорода в зависимости от состава поверхностного слоя сплава и режима его формирования, а также данные по электрохимическим характеристикам электродов показали принципиальную возможность изготовления сплавов и самих металлгидридных электродов по электрохимической технологии согласно основным теоретическим положениям метода катодного внедрения.

Краевой угол смачивания ( $\theta$ ) поверхности LaAl электрода возрастает после внедрения лития и мало зависит от объемного соотношения DMF и 1,5 % -го водного раствора  $\text{HClO}_4$ . Катодная поляризация LaAl и LiLaAl электродов в водно-органическом растворе  $\text{HClO}_4$  сопровождается

увеличением  $\theta$  (рис.4) и, соответственно, гидрофильности поверхности. Это позволяет предположить снижение кинетических затруднений при сорбции водорода.

Параллельно проведенные измерения  $pH_s$  приэлектродного слоя (рис.5) показали, что стационарное значение  $pH_s$  в случае LaAl устанавливается уже через 15-20 с и лежит в пределах 3-5. Для LiLaAl электродов  $pH_s$  стабилизируется очень медленно и характеризуется более широким диапазоном значений (~4,5-7,5) при варьировании соотношения  $V_{DMF} / V_{1,5\% HClO_4}$ . Причем для LiLaAl максимальное изменение  $\Delta pH_s$  сдвигается в область более разбавленных растворов  $HClO_4$ , то есть увеличения содержания ДМФ и примерно в 3 раза меньше, чем для LaAl электродов. Это также может указывать на облегчение процесса сорбции водорода LiLaAl электродом.

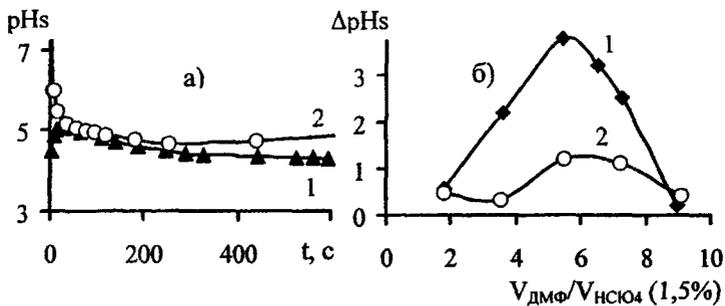
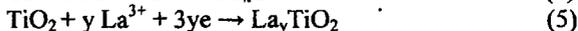


Рис.5. Зависимость  $pH_s-t$  для LaAl (1), LiLaAl (2) в растворе ДМФ / 1,5%  $HClO_4$  (5·5) (а) и  $\Delta pH_s-V_{DMF}/V_{HClO_4}$  (1,5%) (б)

### 3.2. Кинетика разряда ионов водорода на оксидированном титановом электроде, модифицированном лантаном и литием

Титановые сплавы известны как хорошие поглотители водорода. По мере смещения потенциала катодного внедрения La в отрицательную сторону до  $-2,1$  В происходит резкое снижение плотности тока. Это может быть связано с насыщением поверхностной оксидной пленки на Ti электроде внедрившимся лантаном и затруднением диффузии ионов лантана в глубь электрода к межфазной границе Ti /оксид, где собственно и происходит процесс катодного внедрения лантана в титан и образование сплава  $LaTi$ :



Накопление лантана непосредственно в титановой основе становится возможным, по-видимому, только при потенциалах отрицательнее  $-2,3$  В. Анализ  $i, t$ -кривых в координатах  $i-1/\sqrt{t}$  подтвердил, что на электроде протекают два процесса. Для первого процесса зависимость  $k_a - E$  подчиняется параболическому закону, а для второго - линейному. Таким образом, внедрение лантана в оксидный слой по реакции (5) лимитируется химической стадией, а для реакции (4) замедленной является диффузия внедрившихся атомов лантана в глубь металла электрода. Структурные изменения, вызванные

фазовыми превращениями (4), (5) оказывают сильное влияние на кинетику последующего внедрения лития.

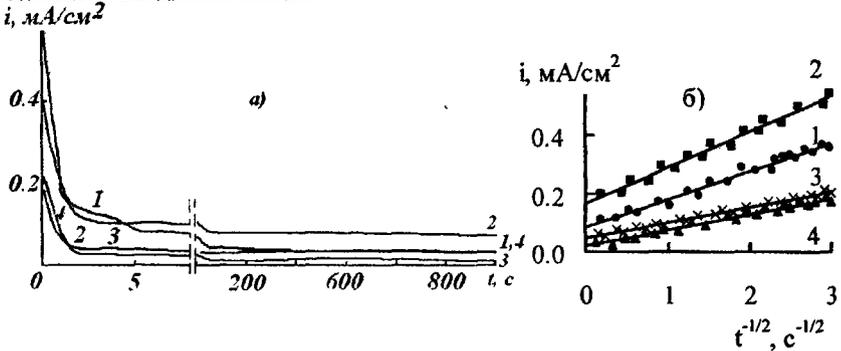


Рис. 6. Влияние времени оксидирования на ход  $i-t$  кривых электровыделения водорода на  $Ti_{окс}$  электроде в растворе при соотношении  $HClO_4$  (1,5%-й раствор в воде)/ДМФ=9:1,  $t_{окс}$  мин: 1 -5, 2 -10, 3 -60, 4 -90 (а); зависимость  $i-t^{1/2}$  (б).

Таблица 7

Влияние времени оксидирования на электровыделение водорода  $LiLaTi_{окс}$  электродом из 1,5%-го раствора  $HClO_4$  при  $E_{кпл} = -0,5$  В

$t_{окс}$ , мин	$k_a \cdot 10^3$ , $A \cdot c^{1/2} \cdot cm^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9$ , моль $\cdot cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$
10	0,42	3,86
60	0,03	0,28
90	0,36	3,31

Таблица 8

Влияние соотношения компонентов  $HClO_4$  (1,5%-й раствор в воде): ДМФ на электровыделение водорода  $LiLaTi_{окс}$  электродом ( $t_{окс} = 10$  мин) при  $E_{кпл} = -0,5$  В

Концентрация с, %	$k_a \cdot 10^3$ , $A \cdot c^{1/2} \cdot cm^{-2}$	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^9$ , моль $\cdot cm^{-2} \cdot c^{-1/2}$
10:0	0,34	3,13
9:1	0,37	3,40
8:2	0,07	0,64

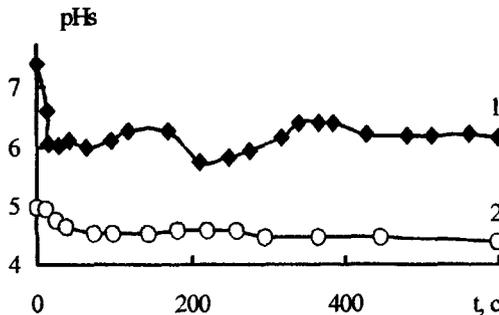


Рис. 7. Зависимость  $pH_s-t$  для  $LiLaTi_{окс}$  в растворах с соотношением  $HClO_4$  (1,5%)/ДМФ=5:5 (1) и 7:3 (2) при  $E_{кпл} = -1,2$  В

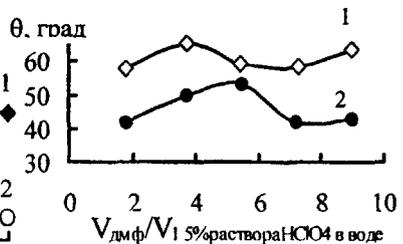


Рис. 8. Зависимость  $\theta$  от объемного соотношения  $HClO_4$  (1,5%). ДМФ до катодной поляризации: 1- $LiLaTi_{окс}$  2-  $LiLaTi_{окс}$

Кривые  $pH_s-t$  в случае  $LiLaTi_{окс}$  электродов носят явно выраженный колебательный характер (рис.7). Величины  $pH_s$ , в отличие от  $LiLaAl_{окс}$ , лежат в области  $\sim 4,5$  (кр.1) и  $\sim 6$  (кр.2) при установлении стационарного состояния. Это

согласуется с установленным при анализе  $i-t$  кривых фактом, что при длительной поляризации скорость внедрения водорода лимитируется химической стадией, что неизбежно должно привести к накоплению водорода у поверхности электрода и подкислению раствора. Однако, пик величины  $\Delta pH_s$  и в случае  $LaTi_{окс}$  и  $LiLaTi_{окс}$  электродов приходится на растворы, характеризующиеся соотношением  $V_{DMF} : V_{1.5\% HClO_4(H_2O)} = 7-8$ , когда краевой угол смачивания поверхности электрода до катодной обработки в растворе  $HClO_4$  минимальный  $\theta \leq 60^\circ$  (рис.8). В случае  $LiLaTi_{окс}$  минимум кривой  $\theta - V_{DMF} / V_{HClO_4(H_2O)}$  смещается в область  $V_{DMF} / V_{1.5\% HClO_4(H_2O)} = 8-9$ , а сама величина  $\theta$  снижается до  $\sim 40^\circ$ . Это может быть связано с протеканием на поверхности конкурирующих процессов адсорбции диметилформамида. Анализ  $i-t$  кривых в координатах  $lg i-t$  показал, что величина адсорбции ДМФ максимальна для электродов  $LiLaTi_{окс}$  при времени оксидирования  $Ti$   $t_{окс} = 1$  ч.

### 3.3. Протонирование никеля, модифицированного лантаном и литием, в растворах кислот

Исследование протонирования никеля, а также сплавов  $Ni$  с  $Li$ ,  $La$  и многокомпонентного сплава  $LiLaNi$  показало, что наиболее высокие скорости процесса наблюдаются для сплавов  $LaNi$  и сплава  $LiLaNi$  (рис.9). Все кривые, кроме кривой для чистого никеля, имеют ход, характерный для процессов внедрения. Минимум кривой в начальный момент времени  $\approx 5$  с может быть обусловлен накоплением на поверхности адсорбированных атомов водорода. Последующее возрастание тока и появление максимума на кривой могут быть обусловлены проникновением образующихся зародышей в приповерхностный слой электрода. Последующее снижение скорости процесса может быть обусловлено процессом внедрения водорода в глубинные слои сплавов.

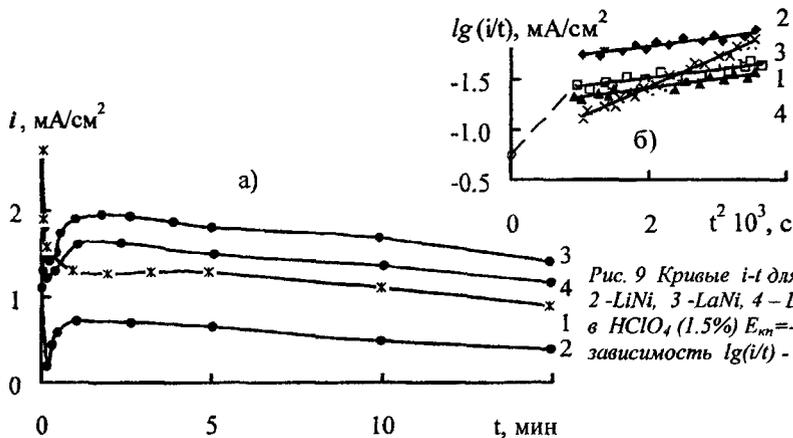


Рис. 9 Кривые  $i-t$  для 1 -  $Ni$ , 2 -  $LiNi$ , 3 -  $LaNi$ , 4 -  $LiLaNi$  в  $HClO_4$  (1.5%)  $E_{ан} = -0,5B$  (а); зависимость  $lg(i/t) - t^2$  (б)

Для чистого  $Ni$  ход кривой отличается от вышеописанных, скорость процесса с течением времени закономерно снижается, то есть в случае протонирования  $Ni$  основы водородом процесс протекает с очень низкими

скоростями и маскируется процессами растворения Ni. Анализ начальных участков потенциостатических  $i, t$ - кривых (рис.9,а) в координатах  $\lg i/t-t^2$  (рис.9,б) показали, что кривые 2-4 преобразуются в прямые линии, имеющие различный наклон, для кривой 1 (чистый Ni) кривая имеет излом. Полученные прямолинейные зависимости указывают, что в случае сплавов LiNi, LaNi и LiLaNi процесс протекает по механизму образования двумерных зародышей. Наиболее высокие скорости их формирования достигаются для сплава LaNi (рис.9,а, кр.3).

Для обоснования выбора величины потенциала катодной поляризации процесса сорбции водорода в структуру LiLaNi, проводили обработку электрода в потенциостатическом режиме при различных потенциалах в водном растворе  $\text{HClO}_4$  концентрации 0,37 % (рис.10). Анализ полученных данных показал, что с увеличением потенциала катодной поляризации начальные токи резко возрастают. Если при  $E_{\text{кп}} = -0,6$  В величина тока составляла порядка  $2,2 \text{ mA/cm}^2$ , то при увеличении потенциала до  $-0,7$  В ток возрастал до  $3,3 \text{ mA/cm}^2$ . Дальнейшее увеличение потенциала до  $-0,8$  и  $-1,0$  В привело к росту скорости в 5-7 раз (величины токов составили  $11,0$  и  $12,5 \text{ mA/cm}^2$ , соответственно). Однако с увеличением времени поляризации первоначально высокие скорости процессов снижаются и по истечении часа разница в их величинах оказывается незначительной (участки  $i, t$ - кривых рис.10).

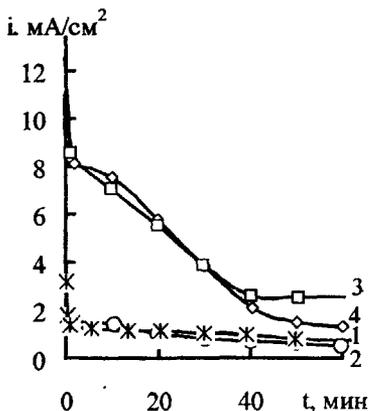


Рис. 10. Кривые  $i-t$  для LiLaNi электрода в растворе  $\text{HClO}_4$   $C=0,37\%$  при потенциалах катодной поляризации  $-E_{\text{кп}}$ , В: 1-0,6. 2-0,7 3 -0,8. 4 -1,0

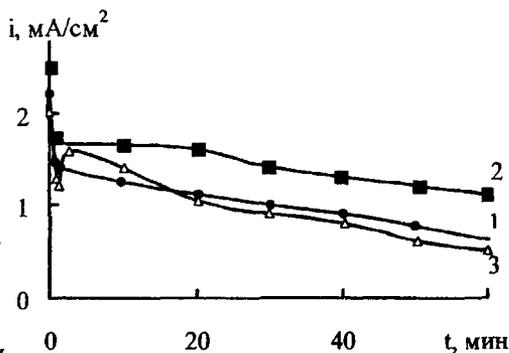


Рис. 11 Кривые  $i-t$  при  $E_{\text{кп}}=-0,7$ В для LiLaNi электрода в растворах  $\text{HClO}_4$  различной концентрации, % 1-0,37, 2- 0,75. 3- 1,5

При этом наиболее высокие скорости процессов остаются при катодной поляризации электрода при  $E_{\text{кп}} = -0,8$  В. Для установления влияния потенциала катодной поляризации на процессы внедрения водорода и определения диффузионно-кинетических характеристик анализировали начальные участки

$i$ - $t$  кривых в координатах  $i-1/\sqrt{t}$  и определяли величину константы внедрения  $k_n = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$  и далее по уравнению Коттрелла- произведение  $c^0 \cdot \sqrt{D}$  (табл.9).

Таблица 9

Диффузионно-кинетические характеристики для LiLaNi электрода при различных  $E_{кп}$  в растворе HClO<sub>4</sub> (0,37%)

$E_{кп}$ , В	$k_n \cdot 10^3$ , А·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^8$ , моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>
-0,6	1,03	1,9
-0,7	1,29	2,4
-0,8	1,07	2,0
-1,0	1,20	2,2

Таблица 10

Диффузионно-кинетические характеристики внедрения водорода ( $E_{кп} = -0,7В$ ) в LiLaNi электрод из растворов HClO<sub>4</sub>

HClO <sub>4</sub> , %	$k_n \cdot 10^3$ , А·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>	$c^0 \cdot \sqrt{D} \cdot 10^8$ , моль·см <sup>-2</sup> ·с <sup>1/2</sup>
0,37	0,63	1,2
0,75	0,50	0,9
1,50	1,48	2,7

Наиболее высокие скорости процесса и диффузионно-кинетические характеристики получены при катодной поляризации LiLaNi электрода в водном растворе HClO<sub>4</sub> концентрации 0,37 % при потенциале  $E_{кп} = -0,7 В$ . Для обоснования и выбора концентрации HClO<sub>4</sub> проводили поляризацию LiLaNi электрода в потенциостатическом режиме при выбранном потенциале  $E_{кп} = -0,7 В$  в растворах HClO<sub>4</sub> концентраций 0,37-1,50 %. Полученные данные представлены на рис.11. Потенциостатические кривые в растворах концентраций 0,37 и 0,75 % не имеют хода, характерного для процесса катодного внедрения и только при концентрации HClO<sub>4</sub> 1,50 % (рис.11 кр.3) наблюдаются характерные для электрохимического внедрения минимум, максимум и последующее снижение тока, характеризующие образование зародышей протона, которые в последующем проникают в структуру LiLaNi сплава. Для этой концентрации были установлены и наиболее высокие скорости массопереноса (табл. 10), которые оказались в 2-3 раза выше по сравнению с данными, полученными для растворов концентраций 0,37 и 0,75%.

### 3.4. Сорбционная емкость электродов LiLaC(Cu)

Таким образом, полученные нами новые данные подтверждают, что хранение водорода в связанном состоянии, основанное на его обратимой сорбции -десорбции гидридообразующими металлами и интерметаллическими соединениями (ИМС), является очень перспективным. Другой подход к созданию систем хранения связанного водорода использует недавно открытые слоистые структуры на основе углеродных материалов (графиты, фуллерены и нанотрубки). В связи с этим нами были поставлены эксперименты по исследованию влияния величины потенциала катодной поляризации на процесс внедрения водорода в сформированный композитный электрод - медный графит LiLaC(Cu).

Показано, что наиболее высокая скорость процесса сорбции и сорбционная емкость по водороду достигается при потенциалах внедрения водорода -1,1; -1,2 В (рис.12, табл.11) после предварительной обработки исходной активной массы в магнитном поле напряженностью 1,5 кА/м. Обнаруженный эффект влияния магнитного поля еще на стадии подготовки

активной массы может быть объяснен концентрированием энергии избыточных электронов на углеродном материале.

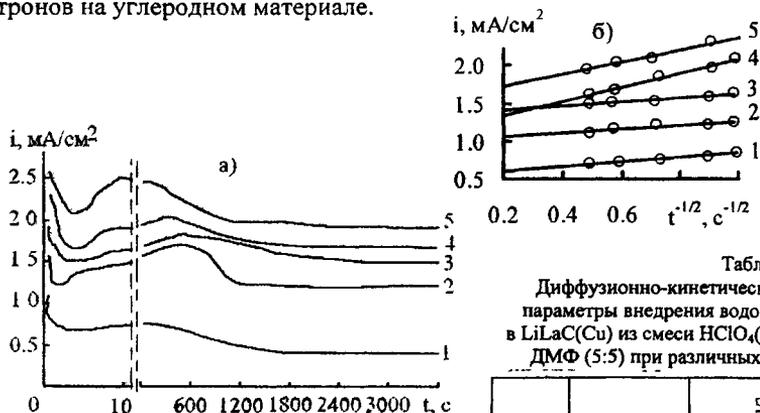


Рис. 12. Влияние величины потенциала на процесс сорбции водорода электродом LiLaC(Cu) из электролита  $\text{HClO}_4$  (1.5%); ДМФ=5:5 при  $E_{\text{кп}}$ , В: 1-0,7, 2-0,9, 3-1,0, 4-1,1, 5-1,2 (а); зависимость  $i \sim t^{-1/2}$  (б)

Таблица 11  
Диффузионно-кинетические параметры внедрения водорода в LiLaC(Cu) из смеси  $\text{HClO}_4$  (1.5%); ДМФ (5:5) при различных  $E_{\text{кп}}$

$E_{\text{кп}}$ , В	$K_s \cdot 10^5$ , $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{c}^{1/2}$	$c^0 \cdot D \cdot 10^8$ , $\text{МОЛЬ} \cdot \text{CM}^{-2} \cdot \text{C}^{-1/2}$
-1,2	0,88	1,61
-1,1	1,01	1,85
-1,0	0,33	0,60
-0,9	0,24	0,43
-0,7	0,38	0,70

## ВЫВОДЫ

1. Анализ результатов электрохимических и физико-химических исследований позволил выбрать оптимальные условия термообработки ( $T_{\text{об}}=400^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{об}}=60$  мин) и оксидирования (в смеси кислот при  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\tau_{\text{окс}} = 30$  мин), при которых на поверхности Al формируется оксидная пленка, благоприятствующая внедрению La, Li и последующей электрохимической сорбции водорода в электрод.

2. Показано, что внедрение атомов La и Li приводит к искажению исходной кристаллической решетки металлической матрицы и образованию в ней зон с повышенной скоростью диффузии (вакансий, дефектов структуры, дислокаций и др.), что способствует облегчению процесса сорбции водорода.

3. Изучены закономерности катодного поведения сплавов LaMe и LiLaMe (Me: Al, Ti, Ni, C(Cu)) в водных и водно-органических растворах HCl и  $\text{HClO}_4$ . Установлено, что наиболее высокие диффузионно-кинетические характеристики сорбции водорода достигаются в растворах HCl при  $E_{\text{кп}}=-1,1\text{В}$  и концентрации кислоты  $C = 1,5\%$ , а более устойчивые металлгидридные соединения формируются в растворах  $\text{HClO}_4$ .

4. Установлено, что количественная и качественная картина

процессов сорбции водорода на LiLaMe (Me: Al, Ti, Ni, C(Cu)) электродах зависит не только от природы водородсодержащего агента, но и от структуры и свойств оксидного слоя, которые можно целенаправленно менять путем подбора металлической матрицы и режима оксидирования.

5. Впервые проведенные исследования по определению величин  $pH_s$  приэлектродного слоя и краевого угла смачивания позволили установить, что скорость сорбции зависит от соотношения водного и органического компонентов в электролитной системе и максимальна при  $V_{дмф}/V_{1,5\%HClO_4}=7...9$ . Высказано предположение, что в растворах указанного состава облегчается подвод ионов водорода к поверхности электрода и последующего их внедрения в структуру сплава. Установлено, что поверхность становится более гидрофильной ( $\theta \leq 60^\circ$ ), растет величина  $pH_s$  приэлектродного слоя, что указывает на понижение концентрации протонов у поверхности электрода. Это позволяет предположить, что основная масса водорода внедрилась в структуру электрода.

6. Показано, что предварительная обработка медно-графитовых матриц в магнитном поле способствует ускорению процесса диффузии водорода в композитный модифицированный лантаном и литием медно-графитовый электрод. Наиболее высокие характеристики получены при напряженности магнитного поля 1,5 кА/м.

7. Разработаны технологические рекомендации по формированию матриц на основе оксидированных Al, Ti и Ni, модифицированных La и Li по методу электрохимического внедрения для сорбции водорода.

### Список публикаций по теме диссертации

1. Ольшанская А.А. Многокомпонентные сплавы - эффективные сорбенты водорода / С.С. Попова, А.А. Ольшанская, О.С. Волкова // Вестник Саратовского государственного технического университета.-2005.- №3 (7).- С. 21-25.

2. Ольшанская А.А. Новые материалы для сорбции водорода / А.А. Ольшанская, Н.А. Собгайда, С.С. Попова // Журнал прикладной химии.-2004.- Т.77, №9.-С. 1516-1519.

3. Ольшанская А.А. Физико-химические основы активации отрицательного электрода литиевого аккумулятора, работающего по принципу электрохимического внедрения / Л.Н. Ольшанская, Е.Н. Лазарева, А.А. Ольшанская, А.П. Клепиков // Известия вузов. Химия и химическая технология.- 2005. №2.- С. 56-61.

4. Ольшанская А.А. Электрохимическое поведение алюминиевого электрода, модифицированного лантаном и литием, в растворах кислот / Н.А. Собгайда, С.С. Попова, А.А. Ольшанская, А.А. Сорокин // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: материалы III Междунар. симпозиума. Иваново: ИГХТУ, 2004.- С. 17-19.

5. Ольшанская А.А. Кинетика разряда ионов водорода на оксидированном электроде, модифицированного лантаном и литием /

С.С. Попова, И.А. Бруштунова, А.А. Ольшанская, Н.А. Собгайда // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: материалы III Междунар. симпозиума, Иваново: ИГХТУ, 2004.- С. 111-113.

6. Ольшанская А.А. Влияние силы магнитного поля и величины потенциала на сорбционную емкость водорода электродами из меденного графита, модифицированного лантаном и литием / А.А. Ольшанская, С.С. Попова, Л.Н. Ольшанская // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф. Саратов: СГУ, 2005.- С. 301-303.

7. Ольшанская А.А. Сорбированный водород, как экологически чистый вид топлива / А.А. Ольшанская, Н.А. Собгайда, С.С. Попова // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междунар. конф. Саратов: СГУ, 2005.- С. 493-495.

8. Ольшанская А.А. Влияние природы РЗМ на кинетику и механизм их внедрения в алюминий / Н.А. Собгайда, Е.А. Русинова, А.А. Ольшанская // Защитные покрытия в машиностроении и приборостроении: сборник материалов Всерос. науч.-практ. конф. Пенза: ВТО "Знание", 2001.-С.31-33.

9. Ольшанская А.А. Влияние предварительной термообработки и оксидирования алюминиевой основы, модифицированной лантаном, на процесс внедрения лития / А.А. Ольшанская, Н.А. Собгайда, С.С. Попова // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: материалы Всерос. конф. молодых ученых. Саратов: СГУ, 2001.- С. 254-256.

10. Olshanskaya A.A. Influence of thermal treatment on capacitive characteristics of LiLaAl electrodes / N.A. Sobgaida, A.A. Olshanskaya, S.S. Popova // 15 Int. congress of Chemical and process engineering CHISA.- 2002. Czech. Republic, Praga, 2002.- P.1108.

11. Olshanskaya A.A. The influence of lithium to kinetics of hydrogen sorption by Li-REE-Al alloys at time cathode polarization to acid water-organic solution / S.S. Popova, A.A. Olshanskaya, O.S. Volkova, N.A. Sobgaida // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials: IX International Conference, ICHMS 2005. Kiev, 2005.- P. 210-214.

12. Ольшанская А.А. Разрядные характеристики литиевого аккумулятора системы  $\text{LiAl/C}_8\text{CrO}_3$  с органическим электролитом / Л.Н. Ольшанская, С.С. Попова, А.Г. Ничволодин, А.А. Ольшанская // Журнал прикладной химии.- 2001.- Т. 74, №1.- С. 53-57.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 23.04.06 Формат 60×84 1/16

Бум. тип. Усл. печ.л. 4,0 Уч.-изд.л. 4,0

Тираж 100 экз. Заказ 29 Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054, Саратов, Политехническая ул., 77

Отпечатано в РИЦ СГУ. 410054, Саратов, Политехническая ул., 77

2006A  
2923

№ - 2983