

На правах рукописи

Зобков Дмитрий Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ
И МЕХАНИЗМ КАТОДНОГО ВНЕДРЕНИЯ ЛИТИЯ
В АЛЮМИНИЕВУЮ МАТРИЦУ, МОДИФИЦИРОВАННУЮ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ**

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 технических наук, профессор
Шпак Игорь Евгеньевич

- кандидат химических наук
Апаликова Любовь Евгеньевна

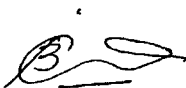
Ведущая организация – Ростовский-на-Дону государственный университет

Защита состоится 29 сентября 2006 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета Д 212.242.09 при Саратовском государственном техническом университете по адресу: 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77, Саратовский государственный технический университет, корп.1, ауд. 414.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет».

Автореферат разослан «25» августа 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



В.В.Ефанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка литиевых аккумуляторов, сочетающих в себе высокую удельную энергию 80...150 Вт·ч/кг, широкий температурный диапазон эксплуатации $-30...+60^{\circ}\text{C}$, большой срок хранения (более 5 лет) при минимальном саморазряде и большой ресурс наработки в циклах, является до сих пор сложной и пока не решенной задачей, несмотря на многообразие электрохимических систем, предлагаемых для ЛИТ. Это сопряжено с рядом проблем. Одно из главных – это проблема обратимого анода. Образование дендритов при циклировании, высокая химическая активность катодно-осажденного лития по отношению к электролиту приводят к снижению коэффициента использования лития и, как следствие, номинальной емкости и срока службы литиевого аккумулятора. Электрод на основе сплава $\beta\text{-LiAl}$ обладает лучшей циклируемостью, чем чистый литий. Однако $\beta\text{-LiAl}$ имеет больший объем по сравнению с объемом пошедшего на его образование алюминия, и образование его в ходе катодного внедрения лития в алюминий приводит к снижению морфологической стабильности электрода. Нежелательные последствия изменения объема металла вследствие твердофазных электрохимических реакций, сопровождающих заряд и разряд электрода в процессе циклирования, можно преодолеть путем введения в состав электрода легирующих компонентов. Ранее на кафедре ТЭП ЭТИ СГТУ было показано, что введение небольших количеств металлов редкоземельного ряда (РЗЭ) способствует повышению коэффициента использования $K_{\text{исп}}$ лития. Эффективность циклирования LiPЗЭAl по литию со временем снижается вследствие образования пассивирующей пленки. Последняя, однако, обладая свойствами твердого электролита, не только не препятствует катодному внедрению лития и его анодному растворению из матрицы электрода, но и способствует увеличению срока сохранности заряда и повышению $K_{\text{исп}}$. Структура и свойства пассивирующих слоев, механизм их влияния на кинетику катодного внедрения и анодного растворения лития и, соответственно, на циклируемость электродов в значительной степени определяются составом и свойствами электролитных систем и, в частности, природой растворителя. В связи с изложенным исследование взаимосвязи между свойствами электролитной системы, определяемыми, прежде всего, природой растворителя и кинетикой и механизмом электрохимического модифицирования LiAl электрода РЗЭ (неодимом) и последующего процесса катодного внедрения–анодного растворения лития, является актуальным.

Цель работы: Установление кинетических закономерностей процесса катодного внедрения – анодного растворения Li на матричных электродах LiPЗЭAl , формируемых в апротонных органических растворах на основе растворителей различной природы.

Задачи исследования:

- исследовать влияние природы растворителя на кинетические закономерности катодного внедрения РЗЭ (неодима) в Al матрицу;
- установить кинетические закономерности катодного внедрения – анодного растворения лития в NdAl матрице электрода, изготовленной путем катодного внедрения Nd из растворов его соли в различных органических растворителях;
- установить влияния растворителя на состав и структуру поверхностных слоев LiNdAl матричного электрода;
- исследовать влияние растворителя на кинетику и механизм катодного внедрения – анодного растворения Li из матричного LiNdAl электрода и его циклируемость по литию.

Научная новизна. Впервые проведены систематические исследования по влиянию природы и состава растворителя на процесс последовательного электрохимического модифицирования алюминия РЗЭ (неодимом) и литием. Получены новые научные данные о влиянии природы растворителя на кинетику и механизм катодного внедрения РЗЭ (Nd) и Li в Al электрод, как на стадии образования твердого раствора, так и на этапе формирования интерметаллических фаз. Подтверждено, что при катодном внедрении Nd в кристаллической решетке исходной Al матрицы образуются дефекты структуры, которые способствуют ускорению последующего внедрения Li и его накоплению в электроде. Впервые получены данные о взаимосвязи кинетики и механизма электрохимического поведения NdAl и LiNdAl матричных электродов в апротонных органических растворах с физико-химическими процессами в растворе, определяемыми природой растворителя. Показано, что происходящие при катодном внедрении РЗЭ (Nd) в структуре исходной кристаллической решетки металлической матрицы изменения, связанные с образованием дефектов структуры, зависят от состояния потенциал-определяющих ионов в растворе, от их взаимодействия с молекулярной структурой растворителя. Установлено влияние природы и состава растворителя, используемого на стадии предварительного модифицирования электродной матрицы неодимом, на кинетику и механизм последующего катодного внедрения – анодного растворения лития. Разработаны технологические рекомендации по подбору растворителя с целью повышения сохранности заряда и циклируемости LiNdAl матричных электродов. Научные результаты внедрены в учебный процесс.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированные на основе исследования научные положения и выводы позволяют расширить существующие теоретические положения, касающиеся использования явления катодного внедрения для формирования матричных электродов с заданными механическими и электрическими характеристиками. Полученные результаты могут быть использованы при создании новых высокоэффективных материалов для отрицательных электродов ЛИТ.

Апробация результатов работы. Результаты работы докладывались на Международных и Всероссийских конференциях: “Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах” (Саратов, 2002); “Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики” (Саратов, 2005); на внутривузовских конференциях и научных семинарах (2003, 2004, 2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 статей.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы из 168 источников, изложена на 156 страницах и содержит 75 рисунков и 27 таблиц.

На защиту выносятся:

- кинетические закономерности катодного внедрения неодима в алюминиевую матрицу и их зависимость от природы и состава растворителя;
- обнаруженный вторичный эффект влияния природы растворителя, используемого на этапе формирования NdAl матричного электрода, на кинетические закономерности последующего катодного внедрения лития и на диффузионно-кинетические характеристики образующихся фаз;
- впервые полученные данные о влиянии природы и состава растворителя на кинетические закономерности процесса катодного внедрения–анодного растворения лития на LiNdAl матричном электроде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В первой главе дан анализ известных способов получения сплавов Al с Li и PЗЭ; рассмотрены основные положения теории метода катодного внедрения; особенности структуры и свойств сплавов LiAl, PЗЭAl, LiPЗЭAl; уделено внимание механизму и кинетике катодного внедрения Li в Al матрицу, модифицированную PЗЭ. Рассмотрены вопросы сольватации ионов, влияния природы растворителя на поведение комплексов катион – растворитель на межфазной границе, их участие в механизме переноса заряда.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов ($S=1\text{см}^2$) использовали пластины из Al фольги 99,99 % (А 99, ГОСТ 11069-74) толщиной 100 мкм. Салицилат неодима синтезировали из хлорида NdCl_3 и идентифицировали на кафедре неорганической химии СГУ под руководством доц., к.х.н. Т.В. Захаровой. В качестве растворителей использовали диметилформамид, его смеси с ацетонитрилом, диметилсульфоксид, пропиленкарбонат в смеси с диметоксизтаном. Для удаления воды из ДМФ, ДМСО, ПК и ДМЭ использовали молекулярные сита типа NaX (синтетический цеолит), богатые порами правильной формы с размерами $0,3\div 0,5$ нм. Свежепрокаленные молеку-

лярные сита (50-100 г/л) засыпали в герметичный сосуд с растворителем и выдерживали при встряхивании в течение 3-х суток. Остаточная влажность после высушивания составляла $\approx 0,01$ %. 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 Фишера. Оно не превышало $2 \cdot 10^{-3}$ %. Контроль за чистотой всех использованных растворителей осуществляли путем сравнительной оценки хроматограмм исходного и очищенного продукта. Критерием стабильной очистки считали воспроизводимость данных по измерению величин удельной электропроводности, вязкости и плотности. После осушки и очистки растворители хранили в герметичных сосудах в боксе. Используемые соли марки «ХЧ», предварительно дважды перекристаллизовывали, а затем сушили при пониженном давлении (2-5 мм рт. ст.) в заданном температурном режиме. Непосредственно перед приготовлением растворов соли дополнительно осушали маленькими порциями в течение 2-3 часов. Электрохимические измерения проводили в ячейке из термостойкого стекла или стекла «пирекс» с разделенными катодным и анодным пространствами, снабженной термостатирующей рубашкой. Электрод сравнения соединялся с ячейкой через промежуточный сосуд, в котором крепился капилляр Луггина. Перед каждой серией опытов ячейку промывали горячей серной кислотой или горячим раствором соды, большим количеством проточной воды, затем дистиллированной и бидистиллированной водой. После этого ячейку в разобранном виде выдерживали в сушильном шкафу при температуре 105°C . Непосредственно перед опытом ячейку ополаскивали раствором рабочего электролита. Вспомогательным электродом при электрохимических измерениях служила платина. Неводный хлорсеребряный электрод сравнения готовили на основе стандартного хлорсеребряного электрода марки ЭВЛ-1 в рабочем 1 М растворе LiClO_4 в ПК+ДМЭ (1:1), в который для элиминирования диффузионного потенциала вводили кристаллики LiCl . Величина потенциала НХСЭ составляла $\approx -0,06$ В относительно стандартного водного ХСЭ; $\approx 0,163$ В относительно водородного электрода; $-3,05$ В относительно литиевого электрода в рабочем растворе электролита. Потенциал НХСЭ периодически контролировали путем измерения его величины относительно потенциала лития в рабочем растворе. При измерениях в растворах на основе ДМФ, ДМФ+АН или ДМСО применяли промежуточный сосуд с рабочим раствором. Поверхность Al предварительно механически полировали влажным тонкодисперсным стеклянным порошком и затем пастой ГОИ до получения ровной зеркальной поверхности. Непосредственно перед опытом электрод ополаскивали в соответствующем растворителе и в рабочем 0,1 М растворе салицилата неодима соответственно в ДМФ, ДМСО, а также в смесях ДМФ+АН и ПК+ДМЭ (1:1) и поляризовали при потенциалах $-1,9 \dots -3,9$ В (относительно ХСЭ) или в 1 М LiClO_4 1 час.

Все исследования были проведены на потенциостате П-5848. Регистрация тока и потенциала во времени осуществлялась с помощью самопишущих потенциометров КСП-4 и Н-307/1 или осциллографа. Все измерения проведены при 20°C. Металлографический анализ NdAl и LiNdAl электродов проводили на микроскопе EPIGNOST 21 фирмы «Цейс» в отраженном свете при увеличении 200 крат. Для съемки использовали цифровой фотоаппарат. Импедансные измерения проводили на мосту переменного тока Р-5021 в комплекте с нульиндикатором Ф-582, генератором сигналов ГЗ-36 и катодным вольтметром. Воспроизводимость результатов оценивали с помощью критерия Кохрена.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

3.1 Кинетические закономерности формирования электродной матрицы на основе сплава алюминия с неодимом

3.1.1 Влияние потенциала на кинетику катодного внедрения неодима в алюминиевый электрод. В исследованном интервале потенциалов $E_{кп}$ -1,9...-3,9В на поверхности Al электрода в растворе SalNd возможно образование твердого раствора Nd в Al и интерметаллических соединений. На это указывают как характер хода i, t -кривых (рис. 1), так и характер зависимости величин плотности тока $i_{мин}$ в области минимума на i, t -кривых и $i_{стац}$ ($t=30$ мин) от потенциала (рис. 2, 3). Кривые $i_{мин}$ - $E_{кп}$ имеют три задержки потенциала, что позволяет говорить об образовании на электроде трех различных продуктов: твердого раствора Nd в Al (до -2,3В), интерметаллида NdAl₄ (до -2,6В) и твердого раствора Nd в интерметаллиде (до -3,2В). Отмеченная картина характерна для всех исследованных электролитных систем. При этом оказалось, что с уменьшением предельного тока в ряду ПК+ДМЭ, ДМФ, ДМСО увеличивается время насыщения поверхностного слоя зародышами новой фазы (рис. 2, 3). Зародыши растут медленнее, но большего радиуса (рис. 4). При достижении стационарного состояния скорость процесса лимитируется внедрением Nd в уже сформировавшуюся фазу ИМС.

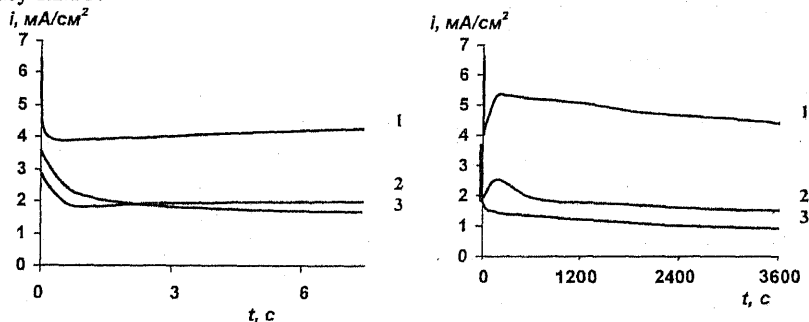


Рис. 1 Потенциостатические i, t -кривые внедрения Nd в Al электрод при $E_{кп} = -3,1$ В из 0,1 М раствора SalNd в растворителях: 1-ПК+ДМЭ, 2-ДМФ, 3-ДМСО

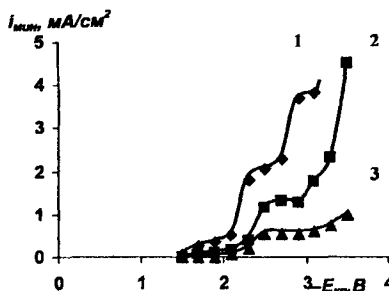


Рис. 2 Зависимость $i_{\min} - E_{\text{кп}}$ для Al в 0,1 М SalNd в растворителях: 1-ПК+ДМЭ, 2-ДМФ, 3-ДМСО

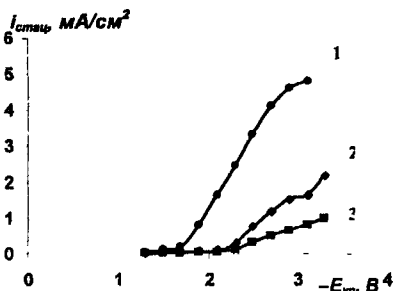


Рис. 3 Зависимость $i_{\text{стац}} - E_{\text{кп}}$ для Al в 0,1 М SalNd в растворителях: 1-ПК+ДМЭ, 2-ДМФ, 3-ДМСО

3.1.2 Влияние природы растворителя на диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения неодима в алюминиевый электрод. Образование твердого раствора при потенциалах отрицательнее -2,0 В в указанном ряду растворителей происходит с уменьшающейся скоростью. Это позволяет заключить, что на стадии образования твердого раствора состояние насыщения поверхностного слоя внедряющимися атомами Nd в указанном ряду растворителей достигается в условиях резко возрастающего перенапряжения.

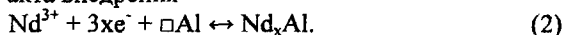
Зависимости $i-1/\sqrt{t}$ (рис. 5) при достижении некоторого критического времени не идут в начало координат, что связано с протеканием на электроде параллельного процесса



Это может быть адсорбция сольватированных катионов $\text{Nd}_{\text{Sol}}^{3+}$. Скорость ее ($t \rightarrow \infty$) возрастает при смещении потенциала $E_{\text{кв}}$ в отрицательную сторону и в ряду растворителей: ДМФ < ДМСО < ПК+ДМЭ << ДМФ+АН.

Угловым коэффициентом наклона $\Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ для параллельного процесса не зависит от потенциала, но зависит от природы растворителя и возрастает в ряду: ДМФ << ПК+ДМЭ << ДМСО << ДМФ+АН, что может быть связано с замедленностью акта внедрения адсорбированных катионов Nd^{3+} в поверхностные вакансии кристаллической решетки Al, концентрация которых, при одинаковой исходной подготовке поверхности, должна сохраняться постоянной. Влияние природы растворителя при этом можно объяснить резким снижением сольватирующей способности растворителей в указанном ряду, ослаблением связи Nd^{3+} -Sol и увеличением скорости диффузии Nd^{3+} в адсорбционном слое. Таким образом, использование смеси ДМФ+АН, благодаря большей подвижности молекул АН, его более низкой сольватирующей способности и адсорбционной активности, позволяет значительно увеличить скорость катодного процесса и выделить твердофазную составляющую тока (участки $i-1/\sqrt{t}$ прямых, идущие в начало ко-

ординат). Найденная путем экстраполяции $i-\sqrt{t}$ (рис. 6) величина $i(t=0)$ позволяет оценить скорость акта внедрения



Диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения Nd в Al на стадии образования твердого раствора и образования и роста зародышей ИМС приведены в таблицах 1-5.

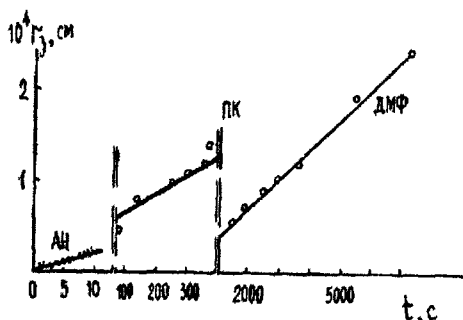


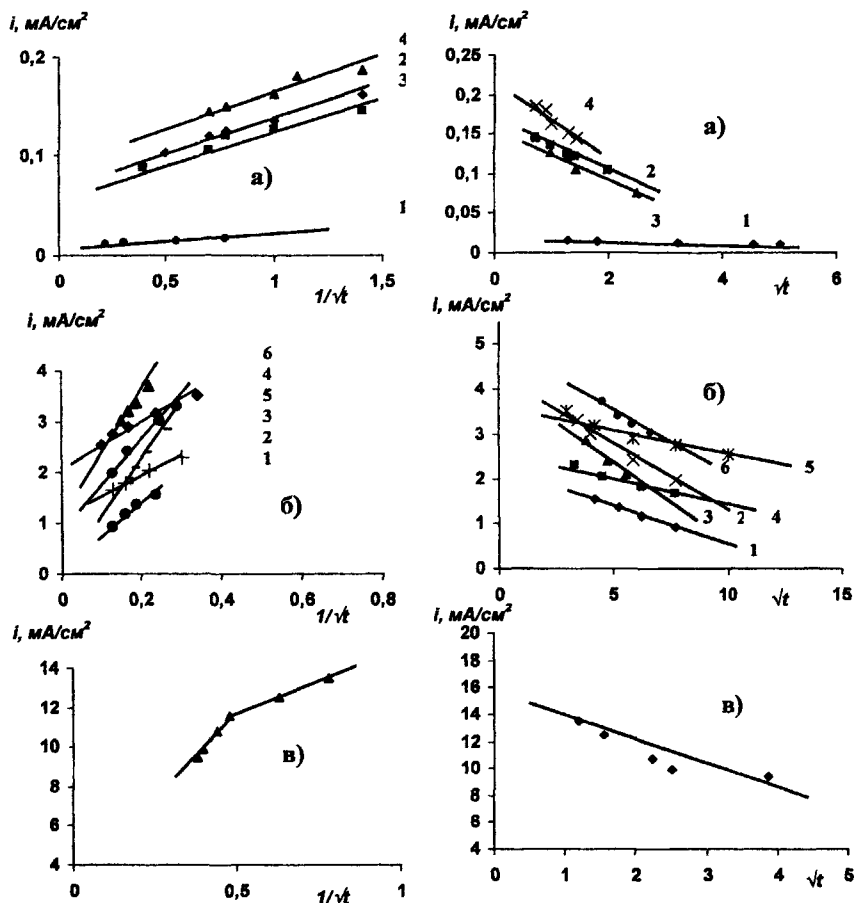
Рис. 4 Зависимость кинетического коэффициента роста зародыша от природы растворителя

Бестоковые хронопотенциограммы $E_{6/t}, t$ -кривые NdAl (рис. 7, 8) ПК+ДМЭ спустя 0,5-0,6 мин после размыкания цепи группируются в области значений $E_{6/t}$ $-(0,60 \pm 0,15)\text{В}$ и далее практически ход их не меняется. Напротив, в ДМСО стабильное значение $E_{6/t}$ устанавливается медленнее (через 2-3 мин) и лежит в области $-(1,7 \pm 0,1)\text{В}$. При $t > 10$ мин $E_{6/t}$ смещается до $-(1,5 \pm 0,2)\text{В}$, и можно наблюдать картину, характерную для образования твердого раствора: спад потенциала по линейному закону. Анализ зависимости $E_{6/t}$ от $E_{\text{кв}}$ к моменту $t=5$ мин показал, что более высокие и стабильные $E_{6/t} (\geq 1,5 \text{ В на } 5 \text{ мин})$ и более были зафиксированы в ДМФ и ДМСО растворах SalNd после обработки при потенциалах отрицательнее $-2,2\text{В}$. Следовательно, можно предположить образование в этих условиях ИМС, что согласуется с микроструктурными исследованиями. Предшествующий этой области $E_{\text{кв}}$ максимум $E_{6/m}^{\text{макс}}$ может быть связан с образованием твердого раствора Nd в Al. Величина этого максимума смещается в область более отрицательных значений $E_{\text{кв}}$ в ряду растворителей

	ДМСО	ДМФ	ПК+ДМЭ,
$-E_{\text{кв}}, \text{В}$	1,7	2,1	2,2
$-E_{6/m}^{\text{макс}}, \text{В}$	1,15	0,95	0,85

что может указывать на ослабление защитного эффекта адсорбирующихся молекул растворителей, которые, закрывая поверхность, затрудняют выход катионов Nd^{3+} в раствор. Таким образом, природа растворителя влияет как на перенапряжение процесса образования насыщенного твердого раствора, так и на концентрацию ТР при достижении состояния насыщения.

Согласно полученным данным (табл. 1, 3-5) при смещении потенциала в катодную сторону значения $\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$, $C_{\text{Nd}}^0 \sqrt{D_{\text{Nd}}}$, $E_{6/t}$, $i(t=0)$, C_{Nd}^0 увеличиваются, а коэффициент диффузии D_{Nd} уменьшается. При более длительной катодной поляризации, по данным рентгенофазового анализа, образуется ИМС с собственной кристаллической решеткой $\alpha\text{-NdAl}_4$.



Зависимость $i-1/\sqrt{t}$ и $i-\sqrt{t}$ для Al в 0,1 M SalNd в ДМФ при $-E_{кв}$ В: 1-1,5, 2-1,7; 3-1,9; 4-2,1 (а), в ДМСО при $-E_{кв}$ В: 1-2,9; 2-3,1; 3-3,3; 4-3,5, 5-3,7; 6-3,9 (б); в ДМФ+АН (1.1) при -3,1 В (в)

Результаты расчета количества электричества $Q_{\text{макс}}$, отвечающего образованию монослоя ИМС, массы m , радиуса r зародышей ИМС и их количества N в расчете на единицу поверхности (таблица 2) показывают, что с увеличением катодного потенциала количество зародышей ИМС уменьшается, но при этом возрастает их масса и радиус. При достижении -2,8 В происходит резкое увеличение m и r зародышей и уменьшение N , что может свидетельствовать об образовании новой фазы, более богатой неодимом. На образование твердого раствора Nd(Al) и, по крайней мере, двух интерметаллических фаз указывает и годограф импеданса NdAl электрода, имею-

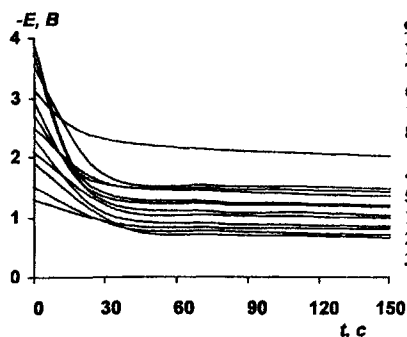


Рис. 7 Зависимость $E_{\delta/m-1}$ при потенциалах предварительной катодной поляризации Al в 0,1 M SalNd в ДМФ $-E_{\text{кат}}$ В 1-1,3; 2-1,5, 3-1,9; 4-2,1; 5-2,3; 6-2,5; 7-2,7; 8-2,9; 9-3,1, 10-3,5; 11-3,7; 12-3,9.

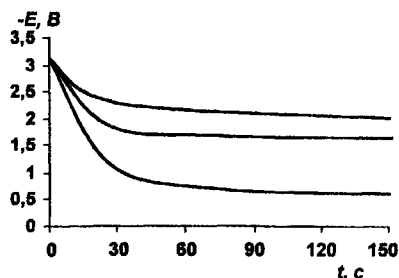


Рис. 8 Бестоковые хронопотенциограммы NdAl в 0,1 M SalNd в растворителях: 1-ПК+ДМЭ, 2-ДМФ, 3-ДМСО; $E_{\text{кат}} = -3,1$ В

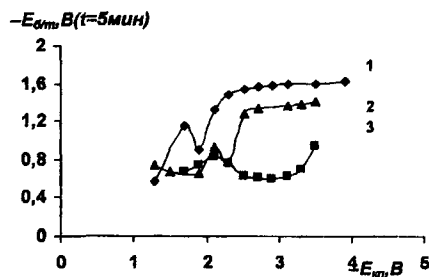


Рис. 9 Зависимость $E_{\delta/m}-E_{\text{кат}}$ для NdAl в 0,1 M SalNd в растворителях: 1-ДМСО, 2-ДМФ, 3-ПК+ДМЭ

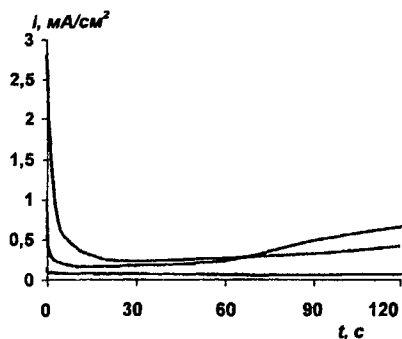


Рис. 10 Кривые i, t -внедрения Li из раствора 1 M LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ(1 1) при $E_{\text{кат}} = -2,9$ В в NdAl электрод, сформированный путем предварительного внедрения Nd в Al из 0,1 M SalNd в растворителях. 1-ПК+ДМЭ, 2-ДМФ, 3- ДМСО ($E_{\text{кат}} = -3,1$ В, $t_{\text{кат}} = 1$ ч)

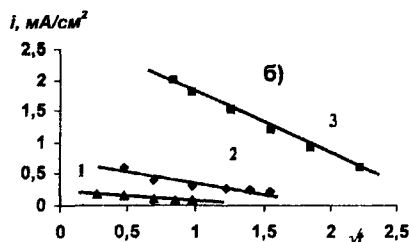
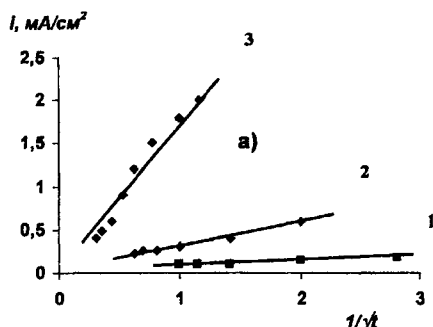


Рис. 11 Зависимость $i-1/\sqrt{t}$ (а) и $i-\sqrt{t}$ (б) (согласно рис 10)

щий вид двух полуокружностей и диффузионного «хвоста», плавно переходящих друг в друга. Сопротивление межфазной границы электрод – рас-

твор SalNd (ДМФ) $R_3=25$ Ом и уменьшается в ряду: R_3 , Ом: 69 ± 5 (ПК+ДМЭ), 50 ± 6 (ДМСО), 25 ± 2 (ДМФ). Сопротивление переноса заряда, характеризующее скорость образования ИМС, соответственно $\theta_1=4,5$ Ом и $\theta_2=21,5$ Ом. Наиболее высокое сопротивление определяет кинетику катодного внедрения – анодного растворения Nd на стадии образования ТР, что согласуется с результатами измерений в потенциостатическом режиме: скорость определяющей является стадия поверхностной диффузии внедряющихся атомов Nd. Во всех растворителях емкость двойного слоя $C_{\text{дв}}$ лежит в пределах $2\pm 0,4$ мкФ/см².

Таблица 1
Влияние потенциала $E_{\text{кп}}$ на диффузионно-кинетические характеристики процесса внедрения Nd в Al из 0,1 М SalNd в ДМСО

$-E_{\text{кп}}, \text{В}$	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t}), 10^3, \text{А}\cdot\text{см}^2/\text{с}^{1/2}$	$C_{\text{Nd}}^0 \sqrt{D_{\text{Nd}}} \cdot 10^9, \text{моль}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$	$-E_{\text{от}}, \text{В}$	$i_{(t=0)}, \text{мА}/\text{см}^2$	$D_{\text{Nd}} \cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	$C_{\text{Nd}}^0 \cdot 10^4, \text{моль}/\text{см}^3$
1,3	0,25	1,53	1,02	0,4	1,62	1,20
1,8	0,51	3,12	1,08	0,6	1,43	2,64
2,3	0,92	5,63	1,12	1,0	0,97	5,72
2,8	1,38	8,47	1,17	1,5	0,64	10,5

Таблица 2
Зависимость параметров процесса образования и роста зародышей ИМС $\alpha\text{-NdAl}_4$ от потенциала на Al в 0,1 М SalNd в ДМСО

$-E_{\text{кп}}, \text{В}$	$Q_{\text{макс}}, \text{Кл}$	$N \cdot 10^8$	$m \cdot 10^{-15}, \text{г}$	$r \cdot 10^{-6}, \text{см}$
1,3	0,036	48,9	0,1	1,4
1,8	0,09	7,8	2,1	5,4
2,3	0,20	1,6	22,5	17,8
2,8	0,36	0,5	130	42,9

Таблица 3
Характеристики процесса внедрения Nd в Al из 0,1 М SalNd в ДМФ

$-E, \text{В}$	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$\Delta i/\Delta(\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$i_{(t=0)}, \text{мА}/\text{см}^2$
1,5	0,008	0,0014	0,017
1,7	0,060	0,032	0,16
1,9	0,060	0,030	0,15
2,1	0,70	0,060	0,22

Таблица 4
Характеристики процесса внедрения Nd в Al из 0,1 М SalNd в ДМСО

$-E, \text{В}$	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$\Delta i/\Delta(\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$i_{(t=0)}, \text{мА}/\text{см}^2$
2,9	5,56	0,18	2,5
3,1	3,65	0,14	2,71
3,3	11,26	0,4	4,33
3,5	9	0,3	4,26
3,7	5	0,12	3,76
3,9	9,58	0,31	5,08

Таблица 5
Характеристики процесса внедрения Nd в Al из 0,1 М SalNd в смеси ПК+ДМЭ(1:1)

$-E, \text{В}$	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$\Delta i/\Delta(\sqrt{t}), \text{мА}/\text{см}^2\cdot\text{с}^{-1/2}$	$i_{(t=0)}, \text{мА}/\text{см}^2$
2,9	0,11	4,38	6,7
3,1	0,93	0,25	3,9

Таблица 6

Характеристики процесса внедрения Nd ($E_{\text{кп}} = -3,1$ В) в Al из 0,1 М SalNd

Растворитель	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$, мА/см ² с ^{1/2}	$\Delta i/\Delta(\sqrt{t})$, мА/см ² с ^{-1/2}	$i_{(t=0)}$, мА/см ²
ПК+ДМЭ	1,25	4,27	6,89
ДМСО	1,43	3,46	2,46
ДМФ	1,6	3,76	3,76
ДМФ+АН	24	2,5	17

Таблица 7

Характеристики процесса внедрения Li ($E_{\text{кп}} = -2,9$ В) из 1 М LiClO₄ в ПК+ДМЭ(1:1) в NdAl (сформирован в 0,1 М SalNd в различных растворителях при $E_{\text{кп}} \text{Nd} = -3,1$ В)

Растворитель	$\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})$, мА/см ² с ^{1/2}	$\Delta i/\Delta(\sqrt{t})$, мА/см ² с ^{-1/2}	$i_{(t=0)}$, мА/см ²
ПК+ДМЭ	0,06	0,13	0,2
ДМФ	1,66	1	2,79
ДМСО	0,3	0,31	0,66

3.1.3 Циклирование NdAl в потенциодинамическом режиме.

Сравнение хода циклических потенциодинамических кривых Al и NdAl электродов в 0,1 М SalNd показывает, что в области потенциалов -3,0... -2,5 В диапазон рабочих токов снижается после модифицирования Al неодимом и мало зависит от скорости развертки потенциала. Положительнее $E = -2,5$ В величина тока с циклированием снижается на 2-3 порядка в течение первых трех циклов и далее вплоть до 60 цикла практически не меняется. Определяющее влияние оказывает природа растворителя: плотность тока на первом цикле снижается в ряду

	ДМСО	ПК+ДМЭ	ДМФ
Al $i_k(E_k = -3,1\text{В})$, мА/см ²	≈ 80	≈ 48	25
NdAl	≥ 45	45	20

По-видимому, разрушение сольватоккомплексов Nd³⁺-ДМФ, имеющих максимальный в исследуемом ряду Стоксов радиус, требует наибольшего количества энергии. В случае Nd³⁺-ДМСО преобладает влияние изменения состояния поверхности: вследствие заполнения поверхности Al атомами Nd плотность тока внедрения при более положительных потенциалах снижается в 2 и более раза.

Анализ хода ЦПДК подтверждает вывод об образовании, по крайней мере, двух фаз ИМС и твердого раствора Nd в Al ($-E_{\text{макс}}$, В: 3,1; 2,5; 2,0). В области потенциалов от -2,6 до -1,5 В уже после 2-го цикла ($v_p = 40$ мВ/с) процесс на Al переходит в стационарный режим: плотность тока мало зависит от режима циклирования и от природы растворителя и составляет 2,5...5 мА/см².

3.2 Кинетические закономерности катодного внедрения лития в NdAl электроды, сформированные в растворах SalNd на основе апротонных органических растворителей различной природы

Катодное внедрение Li из 1 М LiClO₄ в смеси ПК+ДМЭ (1:1) в NdAl характеризуется наиболее высокими плотностями тока и наименьшим временем достижения состояния насыщения образующегося твердого раствора Li в NdAl, если NdAl формировался в растворе SalNd в ДМСО (рис. 10).

Однако наиболее высокий ток $i_{l(t=0)}$ в момент замыкания цепи фиксируется на NdAl (ДМФ) электроде (рис. 10). Характеристики процесса образования твердого раствора Li в NdAl (рис. 11) приведены в таблицах 8-11. Чувствительность катодного внедрения Li к составу раствора SalNd, в котором формировались NdAl электроды, указывает на изменение состояния поверхности NdAl электрода при изменении природы растворителя на этапе предобработки.

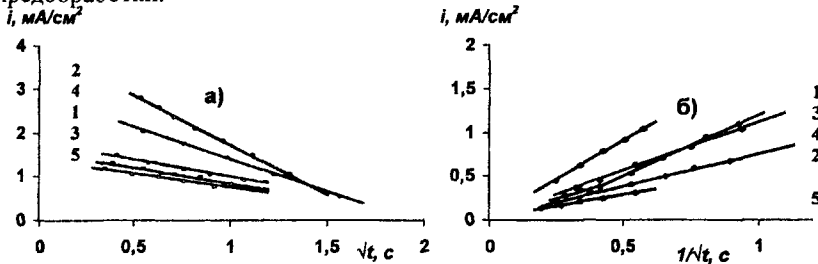


Рис. 12 Зависимости $i\sqrt{t}$ (а) и $i/1/\sqrt{t}$ (б) при $E_{\text{кв}} = -2,9$ В для процесса внедрения Li из 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ(1:1) в NdAl, сформированный в 0,1 М SalNd в смеси АН+ДМФ при объемных соотношениях: 1-(1:1), 2-(1:2), 3-(1:3), 4-(1:4), 5-(1:5)

Уменьшение $i_{\text{квLi}}$ и $k_{\text{квLi}}$ в ряду ПК+ДМЭ < ДМФ << ДМСО (рис. 11) может быть обусловлено тем, что на этапе формирования слоя NdAl ДМСО, обладая наиболее высоким дипольным моментом μ , диэлектрической проницаемостью ϵ и донорным числом DN, обеспечивает наибольшее количество свободных вакансий в поверхностном слое, по которым разряжающиеся ионы лития внедряются в кристаллическую решетку NdAl.

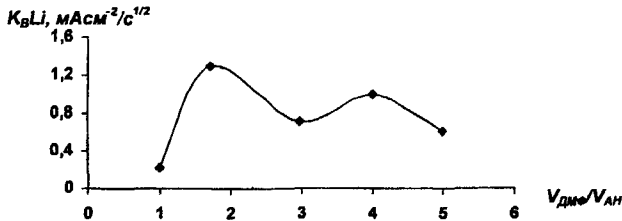


Рис. 13 Зависимость $K_{\text{BLi}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ для процесса внедрения Li из 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ(1:1) от объемного соотношения АН+ДМФ в 0,1 М SalNd: 1-(1:1), 2-(1:2), 3-(1:3), 4-(1:4), 5-(1:5) на стадии предварительного модифицирования Al неодимом ($E_{\text{кв}}\text{Nd} = -3,1$ В; $t_{\text{кв}} = 1$ час)

Таблица 8

Диффузионно-кинетические характеристики внедрения лития из 1 М LiClO_4 в NdAl ($E_{\text{кв}} = -2,9$ В), сформированных в 0,1 М SalNd в различных растворителях

Раствори- тель	$k_{\text{в}},$ $\text{мАсм}^{-2}\text{с}^{1/2}$	$i(t=0),$ мА/см^2	$C_0\sqrt{D}\cdot 10^8,$ $\text{моль/см}^2\text{с}^{1/2}$	$D\cdot 10^{10},$ $\text{см}^2/\text{с}$	$C_0\cdot 10^3,$ моль/см^3
ПК+ДМЭ	1,66	0,42	3,05	4,057	1,514
ДМФ	1,67	2,6	1,23	1,014	1,22
ДМСО	4,28	1,05	7,86	5,4	3,4

Это согласуется с исследованиями в растворах SalNd в смеси ДМФ и АН (рис. 12, 13).

Таблица 9

Диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения лития из 1 М LiClO_4 ПК+ДМЭ(1:1) в NdAl электрод после предварительной катодной поляризации Al в 0,1 М SalNd в смеси АН+ДМФ

Объемное соотношение АН+ДМФ	$k_p, \text{мАсм}^{-2}\text{с}^{1/2}$	$i(t=0), \text{мА/см}^2$	$C_0\sqrt{D}\cdot 10^8, \text{моль/см}^2\text{с}^{1/2}$	$D\cdot 10^9, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0\cdot 10^4, \text{моль/см}^3$
1:1	0,3	1,55	0,54	1,08	4,02
1:2	1,33	3,7	2,45	1,13	7,2
1:4	1,2	2,65	$2\pm 0,1$	1,2	$5,9\pm 0,4$
1:5	0,58	1,45	1,07	1,6	2,7

Таблица 10

Диффузионно-кинетические характеристики сплава Li в матрице NdAl электрода, полученного в 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ(1:1) при $E_{\text{кп}} = -2,9$ В и время предварительной катодной поляризации Al в 0,1 М SalNd в смеси АН+ДМФ 1 час $E_{\text{кп}} = -3,1$ В

(% об.)	$i_{\text{мин}}, \text{мА/см}^2$	$i_{\text{макс}}, \text{мА/см}^2$	$t_{\text{мин}}, \text{с}$	$t_{\text{макс}}, \text{с}$	$Q\cdot 10^3, \text{Кл}$	$N_2\cdot 10^{11}$	$r\cdot 10^6, \text{см}$	$m\cdot 10^{17}, \text{г}$	$i_{\text{станд}}, \text{мА/см}^2$
1:1	1,25	1,9	60	200	9,6	0,68	1,90	4,80	1,01
1:2	1,7	2,6	45	120	27	8,68	0,34	0,40	0,28
1:4	0,4	0,6	72	130	6	1,76	1,19	1,17	0,16
1:5	0,15	0,36	65	110	6,3	1,60	1,25	1,34	0,12

Таблица 11

Диффузионно-кинетические характеристики внедрения лития из 1 М LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1:1) в NdAl после катодной предобработки Al в 0,1 М SalNd в ДМСО

$-E_{\text{кп}}, \text{В}$	$k_p, L_i = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t}), \text{мА}\cdot\text{см}^{-2}\text{с}^{1/2}$	$C_0^L\sqrt{D_L}\cdot 10^8, \text{моль/см}^2\text{с}^{1/2}$	$-E_{\text{вн}}, \text{В}$	$i(t=0), \text{мА/см}^2$	$D_L\cdot 10^{10}, \text{см}^2/\text{с}$	$C_0^L\cdot 10^3, \text{моль/см}^3$
1,3	1,2	2,2	2,61	1,1	1,68	1,71
1,8	1,6	2,93	2,62	1,85	1,33	2,55
2,3	2,55	4,68	2,64	2,2	1,04	4,59
2,8	2,78	5,1	6,64	2,95	0,73	6,01

Таблица 12

Кинетические характеристики электрохимического формирования ИМС Li в NdAl при $E_{\text{кп}} = -2,9$ В в 1 М LiClO_4

Растворитель	$i_{\text{мин}}, \text{мА/см}^2$	$i_{\text{макс}}, \text{мА/см}^2$	$t_{\text{мин}}, \text{с}$	$t_{\text{макс}}, \text{с}$	$Q, \text{Ас}$	N_2	$r\cdot 10^3, \text{см}$	$m, \text{г}$
ПК+ДМЭ	0,5	0,7	600	1720	0,344	$1,9\cdot 10^3$	0,1	$1,07\cdot 10^{-13}$
ДМФ	0,15	0,52	60	300	0,096	$6,8\cdot 10^8$	0,2	$5,02\cdot 10^{-14}$
ДМСО	0,21	0,61	30	900	1,62	$2,3\cdot 10^6$	3,2	$2,5\cdot 10^{-10}$

$E_{\text{кп}} = -3,1$ В; $t_{\text{кп}} = 1$ ч.; 0,1 М SalNd

Изменение структуры связей в ДМФ при введении АН оказывает влияние на свойства сольваток комплексов Nd^{3+} -Sal, их адсорбционно-электрохимическое взаимодействие с Al и позволяет направленно изме-

нять состояние поверхностности NdAl матрицы и регулировать скорость последующего внедрения лития. Таким образом, константа K_b является структурно-чувствительной к изменениям в составе раствора, что позволяет использовать ее при подборе состава растворителя.

Таблица 13

Кинетические характеристики образования ИМС при катодном внедрении лития $E_{\text{кпLi}} = -2,9$ В из 1 М LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1:1) в NdAl после катодной предобработки Al в 0,1 М SalNd в ДМСО

$-E_{\text{кп}}^{\text{Nd}}, \text{В}$	$Q_{\text{макс}}^{\text{Li}}, \text{Кл}$	$N_s \cdot 10^5$	$m \cdot 10^8, \text{г}$	$r \cdot 10^{-4}, \text{см}$
1,3	0,95	6,96	0,15	5,84
1,8	1,2	4,41	0,29	8,24
2,3	7,95	1,02	2,61	44,14
2,8	9,54	0,69	4,95	58,52

3.3 Влияние природы растворителя на кинетические закономерности катодного внедрения – анодного растворения лития на LiNdAl электроде

3.3.1 Влияние потенциала предобработки. Как видно из таблиц 11, 13, потенциал катодной предобработки Al в растворе SalNd сильно влияет на последующее внедрение Li. Увеличение концентрации Nd в сформированном слое сплава NdAl облегчает процесс последующего внедрения атомов Li: возрастает константа внедрения $k_{\text{вLi}} = \Delta i / \Delta(1/\sqrt{t})$ и начальная концентрация лития $C_{0\text{Li}}$. Время образования ТР Li(NdAl) заметно сокращается, и образование ИМС $\beta\text{-LiAl}$ идет более интенсивно, если NdAl был получен изначально при потенциалах -2,3 и -2,8 В. Однако количество зародышей ИМС уменьшается, но пропорционально возрастает их масса и радиус. На ЦПДК при циклировании LiNdAl электродов в потенциодинамическом режиме при различных скоростях развертки потенциала v_p наблюдаются два пика в области потенциалов -2,0...-2,4 В и -3,8 В, площадь которых увеличивается с увеличением v_p . Таким образом, в растворах LiClO_4 в ПК+ДМЭ длительная катодная поляризация NdAl при -3,1 В сопровождается резким возрастанием количества внедрившегося лития почти на порядок, вызванным изменением механизма процесса. Насыщение ТР Li(NdAl) при длительной поляризации сопровождается образованием и последующим ростом зародышей ИМС. С образованием монослоя накопление Li в фазе ИМС в виде ТР при достижении состояния насыщения приводит к образованию зародышей ИМС, более богатого литием. Немаловажную роль при этом играет увеличение равновесной концентрации вакансий в кристаллической решетке NdAl матричного электрода, способствующее образованию соединения с более высоким содержанием Li. Как показали наши эксперименты, это возможно не только путем изменения состояния поверхности электрода, но и путем подбора состава растворителя.

3.3.2 Влияние сольватирующей способности и адсорбционной активности растворителя на кинетические закономерности взаимодействия сольватоккомплексов лития с поверхностью Al, модифицированной

ного Nd. При условии электрохимического равновесия на границе раствор электролита/интерметаллид активность атомов внедрившегося металла в твердой фазе связана с активностью их ионов в растворе электролита и, следовательно, должна зависеть от сольватирующей способности растворителя и других его физико-химических свойств. Обнаруженные нами эффекты связаны с увеличением энергии десольватации катионов Li^+ вследствие возрастающего поляризующего действия их на молекулы растворителя в указанной последовательности, равно как и ослаблением донорно-акцепторного взаимодействия. При исследовании кулонометрической обратимости LiAl электродов потенциодинамическим методом ранее было обнаружено, что в случае АН плотности токов на 1 цикле превышают таковые для ДМФ растворов более чем в 4-5 раз. При использовании ДМФ отсутствует эффект «разработки» электрода, наблюдается снижение тока от 1 к 5 циклу. При циклировании LiAl электрода в LiClO_4 в АН проявляется «эффект первого цикла», когда скорость анодного процесса при потенциалах положительнее потенциала образования ИМС в два и более раз выше, чем на втором и последующих циклах. В связи с этим были поставлены эксперименты по изучению кинетики катодного внедрения лития в NdAl электрод из 1 М растворов LiClO_4 в смеси ДМФ+АН при их различных объемных соотношениях. Оптимальные характеристики (таблица 14) получены при соотношении $V_{\text{ДМФ}}/V_{\text{АН}}$ 1:2. Введение в ДМФ ацетонитрила приводит к значительному увеличению катодного тока: при изменении объемного соотношения ДМФ:АН от (1:3) до (3:1) $i_{\text{кв}}$ возрастает от 0,06...0,09 до 2 мА/см^2 , а на начальном этапе ток может достигать значений до 30 мА/см^2 и выше. Бестоковый потенциал смещается от -3,0 В на первых минутах до -2,0 В через 1,5 часа. Появление задержки потенциала указывает на образование интерметаллида. Масса зародышей и их радиус минимальны в растворе LiClO_4 в ДМФ (таблица 12).

Таблица 14

Диффузионно-кинетические характеристики процесса катодного внедрения Li в NdAl из 1 М LiClO_4 в смеси растворителей ДМФ+АН при различных объемных соотношениях и после предварительной катодной поляризации Al в 0,1 М SalNd ($E_{\text{кп}} = -3,1 \text{ В}$, $t_{\text{кп}} = 1 \text{ ч}$.)

$V_{\text{ДМФ}}/V_{\text{АН}}$	$k_v \cdot 10^3, \text{ Асм}^2/\text{с}^{1/2}$	$i(t=0), \text{ мА/см}^2$	$C_0 \sqrt{D} \cdot 10^8, \text{ моль/см}^2 \text{с}^{1/2}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$	$C_0 \cdot 10^4, \text{ моль/см}^3$
1:1	1,52	1,89	2,78	4,34	0,42
1:2	3,7	7,35	6,79	1,16	2
1:3	1,44	1,4	2,6	0,24	1,7
1:5	1,82	2,5	3,34	0,18	2,5

При разбавлении ДМФ ацетонитрилом величина k_v изменяется в ряду соотношений $V_{\text{ДМФ}}/V_{\text{АН}}$: (1:1) > (2:1) > (3:1), (1:2) > (1:3). Известно, что донорная сила растворителя DN, включающая вклад диполь-дипольных и

диполь-ионных взаимодействий, а следовательно, их сольватирующая способность возрастают в ряду: $\text{АН} \leq \text{ПК} < \text{ДМФ} < \text{ДМСО}$, а диэлектрические проницаемости ϵ АН и ДМФ близки по величине. Поэтому необходимо учитывать не только DN , но и благоприятные стерические свойства ДМФ и АН; высокая ϵ для процесса растворения не обязательна, но она способствует диссоциации растворенного вещества (LiClO_4 или соответственно SalNd) на ионы, а также облегчает процесс комплексообразования в растворе.

3.3.3 Влияние третьего компонента на анодное растворение лития из LiNdAl электрода. Гальваностатический разряд электродов LiNdAl вели токами 0,3; 0,5; 0,7; 1,1; 1,5 мА/см^2 в 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ (1:1). Зарядный ток всегда был равен 0,3 мА/см^2 . Экстраполяцией прямой $q_i - i_p$ на ось q_i определяли величину q_i^0 (при $i=0$) и, соответственно, начальную концентрацию $C_0 = (q_i^0 / zF)$ и коэффициент диффузии внедрившихся атомов D_{Li} (рис. 14)

Согласно представленным в таблице 15 данным, при использовании на стадии предобработки Al при $E_{\text{кп}} = -2,8$ В в течение 1 часа из 0,1 М раствора SalNd в ДМСО последующее внедрение лития из 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ (1:1) при $E_{\text{кп}} = -2,9$ В в течение 1 часа сопровождается значительным накоплением лития в LiNdAl электроде, так что последующий его разряд до -1 В в гальваностатическом режиме при $i_p = 0,5$ мА/см^2 длится более 1 часа. Время разряда увеличивается на порядок при снижении i_p до

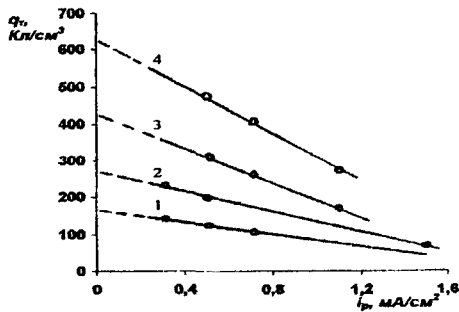


Рис. 14 Зависимость $q_i - i_p$ для электродов, полученных из 1 М LiClO_4 в ПК+ДМЭ (1:1) при i_0 (мА/см^2) при $E_{\text{кп}} = -2,9$ В. Аллюминиевый электрод предварительно обработан в 0,1 М SalNd в ДМСО при $-E_{\text{кп}}$ В. 1-1,3, 2-1,8, 3-2,3; 4-2,8

0,3 мА/см^2 , и при изменении состава растворителя. Микроструктурные исследования показали, что LiNdAl электрод имеет многослойную структуру. Внедрение неодима в алюминий из раствора ДМФ с последующим внедрением лития из ПК+ДМЭ приводит к образованию большого количества включений полусферической формы, выступающих на поверхности. Кристаллы NdAl фазы имеют красновато-фиолетовый цвет, которые хорошо просматриваются на фоне большого количества белых образований лития – фазы внедрения. На поверхности сплава LiNdAl , полученного в ПК+ДМЭ (1:1), слои, закрывающие всю поверхность, имеют большое количество выступающих на поверхности слабо ограниченных шаровидных частиц. Микроструктура сплава LiNdAl , когда на

стадии предобработки Nd внедряли из 0,1 M SalNd в смеси ДМФ+АН (1:1) характеризуется образованием на поверхности включений, имеющих ярко-бурюю окраску, а также видны крупные образования продуктов внедрения лития в глубь электрода.

Таблица 15

Разрядные характеристики LiNdAl электродов в 1 M LiClO_4 в ПК+ДМЭ (1:1); Al электрод предварительно обработан в 0,1 M SalNd в ДМСО при различных $-E_{\text{кп}} \text{ Nd}$ и в 1 M LiClO_4 при $E_{\text{кп}} = -2,9 \text{ В}$, $t_{\text{кп}} = 1 \text{ час}$

$-E_{\text{кп}} \text{ Nd, В}$	Плотность тока разряда $i_p, \text{ mA/cm}^2$	Переходное время $\tau, \text{ с}$	Удельная емкость электрода $q_{\text{г}}, \text{ Кл/см}^2$	$D_{\text{Li}} \cdot 10^{10}, \text{ см}^2/\text{с}$	$C_0 \cdot 10^3, \text{ моль/см}^3$
1,3	0,3	1680	132,6	1,61	1,71
	0,5	960	123,3	-/-	-/-
1,8	0,3	3240	225,8	1,28	2,75
	0,5	1440	189,5	-/-	-/-
2,3	0,5	2400	315,8	1,18	4,43
2,8	0,5	3660	481,6	2,79	6,18
	0,7	2220	408,9	-/-	-/-
	1,1	960	275,4	-/-	-/-

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В процессе длительного циклирования LiNdAl электрода происходит измельчение сплава, многослойная структура становится более рыхлой, увеличивается в объеме. Согласно полученным данным, с целью увеличения разрядной емкости и эффективности циклирования модифицирование Al неодимом предпочтительно вести при потенциалах $-2,8 \dots -3,1 \text{ В}$, в течение $60 \pm 10 \text{ мин}$ в 0,1M растворе SalNd в смеси АН+ДМФ (1:2 об). Последующее внедрение лития вести из того же раствора, который используется в качестве рабочего в макетах литиевых аккумуляторов с матричными анодами из LiNdAl сплава: 1M LiClO_4 в смеси ПК+ДМЭ (1:1). Снижение разрядного тока от 1,0 до $0,3 \text{ mA/cm}^2$ позволяет увеличить длительность разряда от 1 часа до ≈ 2 суток и соответственно увеличить число циклов заряд-разряд в гальваностатическом режиме до 150.

ВЫВОДЫ

Проведены впервые систематические исследования по влиянию природы и состава растворителя на процесс последовательного электрохимического модифицирования Al матрицы неодимом и литием по методу катодного внедрения.

1. Установлена взаимосвязь кинетики и механизма процесса внедрения Nd в Al и Li в NdAl как на стадии образования твердого раствора, так и на стадии формирования ИМС с физико-химическими процессами в растворе электролита, определяемыми природой растворителя.

2. Показано, что изменения в кристаллической решетке металлической матрицы связаны с образованием дефектов структуры, зависят от состояния потенциал определяющих ионов в растворе и от их взаимодействия с молекулярной структурой растворителя.
3. Доказано, что природа и состав растворителя, используемого на стадии формирования матрицы электрода (NdAl), влияют на кинетику и механизм последующего катодного внедрения – анодного растворения лития.
4. Сформулированы технологические рекомендации по увеличению разрядной емкости и эффективности циклирования по литию матричных LiNdAl электродов.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Зобков, Д.В. Влияние природы растворителя на циклируемость Li-Nd-Al электродов / Д.В. Зобков, С.С. Попова, С.М. Закирова, И.Ю. Гоц // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы VII Междунар. конф. 24-28 июня 2002 г. - Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2002. С. 143-145.
2. Зобков, Д.В. Влияние третьего компонента на анодное растворение лития из LiNdAl - электрода / Д.В. Зобков, С.С. Попова, И.Ю. Гоц, М.Ю. Куренкова // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : материалы VII Междунар. конф. 5-9 сент. 2005 г. - Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 501-502.
3. Зобков, Д.В. Влияние потенциала на кинетику катодного внедрения неодима в алюминиевый электрод из апротонного органического растворителя / Д.В. Зобков, С.С. Попова, И.Ю. Гоц // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики : материалы VII Междунар. конф. 5-9 сент. 2005 г. - Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2005. С. 503-506.
4. Зобков, Д.В. Влияние природы растворителя на кинетику внедрения неодима в алюминиевый электрод / Д.В. Зобков, С.С. Попова, И.Ю. Гоц, О.Г. Лысенко ; Энгельс. технол. ин-т Сарат. гос. техн. ун-та. - Энгельс, 2005. - 13 с. - Деп. в ВИНТИ 26.12.05, № 1738-B2005 // Депонир. научные работы. - 2006. - №2. - б.о: 67.
5. Зобков, Д.В. Влияние потенциала и природы растворителя на кинетику катодного внедрения неодима в алюминиевый электрод / Д.В. Зобков, С.С. Попова, И.Ю. Гоц // Изв. вузов. Химия и химическая технология. - 2006. - Т. 49, № 5. - С. 113.

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать 24.07.06

Бум. тип.

Усл. печ. л. 1.0

Формат 60X84 1/16

Тираж 100 экз.

Заказ 339

Уч.-изд. л. 1.0

Бесплатно

Саратовский государственный технический университет

410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Отпечатано в РИЦ СГТУ. 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, 77