

ВЛИЯНИЕ ЛИТИЯ НА КИНЕТИКУ СОРБЦИИ ВОДОРОДА СПЛАВАМИ Li-PЗЭ-Al ПРИ КАТОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ КИСЛОТ

Попова С.С., Ольшанская А.А., Волкова О.С., Собгайда Н.А.

Саратовский государственный технический университет
Энгельсский технологический институт
413100, г. Энгельс Саратовской области, площадь Свободы, 17
E-mail: tep@techn.renet.ru
Тел./факс 96-35-53/84523

Введение

Сплавы типа LiLaAl могут быть востребованы не только как электроды, альтернативные литию, для литиевых и литий-ионных аккумуляторов, но и как матрицы для сорбции водорода.

По классификации Смита все металлы по отношению к водороду делятся на три группы: металлы класса А (куда входит литий) образуют с водородом солеобразные гидриды, металлы группы В (алюминий) образуют с водородом химические соединения с ковалентной связью; лантан относится к третьей группе металлов - эндо- и экзотермических поглотителей водорода. Таким образом, металлические компоненты исследуемого сплава LiLaAl могут образовывать с водородом широкий спектр соединений.

Результаты и обсуждение

Целью настоящей работы явилось исследование возможности электрохимического аккумулирования водорода материалами на основе сплавов литий - лантан - алюминий, формируемых по методу катодного внедрения.

Изучено влияние на процесс сорбции водорода электродами из сплавов LiAl, LaAl, LiLaAl предварительного оксидирования и термообработки алюминиевой матрицы. Сплавы LaAl, LiAl, LiLaAl готовили по методу катодного внедрения. Рабочим электродом служил алюминий марки А99,99 (Al фольга толщиной 80 мкм или Al проволока диаметром 3мм) с видимой площадью рабочей поверхности 1см². Поверхность электрода перед экспериментом тщательно зачищали влажным стеклянным порошком, обезжиривали спиртом, промывали в рабо-

чем растворе электролита. Внедрение лития в Al- матрицу проводили в потенциостатическом режиме при потенциале $E_{\text{кп}} = -2,9$ В в течение 3 ч из 1М раствора LiClO₄ в смеси растворителей пропиленкарбоната и диметоксиэтана (ПК+ДМЭ), взятых в соотношении (1:1) по объему. Содержание воды не превышало $(3...7) \cdot 10^{-3}$ %. Для приготовления сплава LaAl использовали 0,01М раствор хлорида лантана в диметилформамиде (ДМФА). Потенциал внедрения лантана $E_{\text{кп}} = -2,1$ В. При формировании LiLaAl электродов проводили последовательное катодное внедрение лантана, а затем лития в Al-матрицу при вышеописанных условиях. В качестве противоэлектрода применяли Al электрод ($S \approx 10\text{см}^2$). В серии экспериментов с оксидированным алюминием исходную поверхность подвергали жесткому травлению в растворе г/л: NaOH – 25, Na₂CO₃ – 25 при $t = 60^\circ\text{C}$ в течение 3 мин с графитовыми противоэлектродами. Процесс последующего анодного оксидирования алюминия проводили в электролите состава, г/л: H₂SO₄ - 140, H₂C₂O₄ - 30, LaCl₃ - 0,05 при потенциале - 3,0 В в течение 3-5 мин. Противоэлектродами служили пластины из свинца ($S \approx 10\text{см}^2$). Термообработку осуществляли при 250°C в течение двух часов. В качестве протонодонорной среды в опытах по электросорбции водорода использовали водный 0,1М раствор HClO₄ в смеси с ДМФА, при соотношении 1:1 по объему. Процесс проводили при $E = -0,8$ В. Длительность насыщения образцов водородом составляла от 1 до 9 ч. Часть электродов насыщали водородом, выделяющимся непосредственно на исследуемом электроде, а часть - водородом,

образующимся на вспомогательном платиновом катоде, изготовленном в виде спирали, внутри которой размещался исследуемый электрод. Потенциал на платиновом электроде задавался тот же (-0.8 В).

Для обоснования механизма и кинетики процессов, протекающих на электродах, использовали потенциостатический, гальваностатический, импульсный методы, метод переменного тока. Все измерения проведены на потенциостате марки П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4. При проведении исследований использовали трехэлектродную ячейку с разделенными фильтрами Шотта катодным и анодным пространствами. При переменноточковых измерениях использовали мост переменного тока Р-5021, противозлектродом служил стеклографитовый цилиндр ($S \sim 40\text{см}^2$), в центре которого коаксиально помещали рабочий электрод (LiAl, LiLaAl и др.) в виде проволоки ($S \sim 0,4\text{см}^2$). Рабочая температура 298 К.

Согласно полученным нами данным, предварительное оксидирование Al-основы затрудняет внедрение лития, а термообработка, напротив, способствует увеличению концентрации дефектов на поверхности и формированию такой структуры оксидного слоя, которая облегчает процессы массопереноса лития. Модифицирование Al – основы редкоземельным элементом лантаном также способствует росту дефектности структуры исходного алюминия и ее электрохимической активности.

Исследования по электрохимическому внедрению водорода в модифицированные Al электроды (Al, LaAl, LiLaAl) из водного 0,1М раствора HClO_4 в смеси с ДМФА (1:1) показали, что наиболее высокие скорости сорбции водорода характерны для LiLaAl сплавов, наиболее богатых литием - полученных при времени катодной поляризации $\tau_{\text{кп}} = 6\text{час}$. Предварительное оксидирование и термообработка затрудняют про-

цесс внедрения водорода в структуру сплавов.

При насыщении LiAl- электродов водородом с помощью вспомогательного Pt электрода также наблюдалось влияние условий предварительной обработки поверхности электрода. Наиболее высокие скорости процесса сорбции зафиксированы на электродах, катодно поляризационных в течение 6 час. При этом скорость насыщения электродов водородом с дополнительным Pt- катодом возрастает более чем на порядок, по сравнению с опытами без дополнительного Pt электрода. Аналогичные результаты получены и для LaAl и LiLaAl электродов.

Выводы

Исследование кинетики сорбции водорода из водно-органического электролита (HClO_4 + диметилформамид) электродами из сплавов LiAl, LaAl, LiLaAl до и после предварительного оксидирования и термообработки алюминиевой основы показало, что наиболее высокая сорбционная емкость водорода реализуется для электродов LiLaAl.

Насыщение сформированных сплавов водородом зависит от количества внедренного лития. Наиболее высокая сорбционная емкость водорода зафиксирована для наиболее богатых литием сплавов. Разработанная технология электрохимического получения материалов на основе систем LaAl, LiAl, LaLiAl, LaAl_{окс}, LiAl_{окс}, LaLiAl_{окс} позволяет предложить ее для изготовления электродов, аккумулирующих водород.

Литература

Попова С.С., Собгайда Н.А. Кинетические закономерности формирования фазы LiAl в матрице из оксидированного алюминия, модифицированного лантаном // Изв.Вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т.45, №4. С. 84-87.