

Рис. 3. Частотная зависимость эффективного коэффициента дробового шума  $\gamma$  для  $E = +0.15$  В (1) и  $+0.05$  В (2).

ли, согласно уравнению (4), что максимальное значение плотности ПЭС  $N_t^{\max}$  зависит от способа обработки поверхности электродов и составляет  $N_t^{\max} = (1.8 \div 5.6) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, в данной работе показано, что комплексные измерения спектральных характеристик фотоэлектрохимического тока, импеданса и электрохимического шума полупроводникового электрода позволяют установить механизм фотостимулированного переноса заряда через межфазную границу раздела и определить некоторые параметры каталитических поверхностных центров.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев

Поступила 07.03.2000

УДК 541.135

А. А. Андрийко, А. П. Менько, Э. В. Панов, П. В. Руденко, С. К. Чунг

## МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ЛИТИЯ В КАТОД ИСТОЧНИКА ТОКА

Установлено, что процесс электрохимического внедрения лития в твердый электрод литиевых ХИТ с жидким электролитом хорошо описывается простой моделью сплошного беспористого электрода с одним подгониочным параметром — эффективным коэффициентом диффузии внедренного лития. Получены рабочие формулы для определения оптимальных режимов заряда вторичных литиевых ХИТ и показано, что применение заряда линейно уменьшающимся током позволяет уменьшить время заряда по сравнению с постоянным током, как минимум, в 2.5 раза при сохранении заданной глубины заряда.

Электрохимическое внедрение лития в твердый электродный материал является главным процессом, на котором основана работа литиевых аккумуляторов нового поколения — литий-ионных химических источников тока (ХИТ) [1]. Поэтому оптимизация условий протекания этого процесса — важнейшая задача, стоящая перед

исследователями и разработчиками вторичных литиевых ХИТ.

Наиболее эффективный путь для этого — построение математической модели обратимой интеркаляции лития в твердый электрод при его заряде-разряде. Основные требования к такой модели, по нашему мнению, должны быть следу-

**РЕЗЮМЕ.** Досліджено фоточутливість InP-електроду. Для визначення механізму фотостимульованого переносу заряду на міжфазній межі поділу вивчені імпеданс та електрохімічний шум. Встановлено, що перенос заряду відбувається за участю каталітичних центрів, що утворюють поверхневі електронні стани (ПЕС). Визначено густину ПЕС та ступінь їх заповнення електронами.

**SUMMARY.** The photosensitivity InP-electrode is investigated. For determination of the mechanism of photostimulated charge transfer on an interface the study an impedance and electrochemical noises were carried out. It is determined, that charge transfer occur with participation of catalytic centres that generated the surface electronic states (SES); the SES density and degree of occupancy by electrons are determined.

1. Колбасов Г. Я., Городынский А. В. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник—электролит. -Киев: Наук. думка, 1993.
2. Плесков Ю. В. Фотоэлектрохимическое преобразование солнечной энергии. -М.: Химия, 1990.
3. Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю. // Укр. физ. журн. -1979. -224, № 11. -С. 1343—1347.
4. Дмитрук Н. Л., Борковская О. Ю. // Микроэлектроника. -1979. -28, № 1. -С. 64—66.
5. Дмитрук Н. Л., Колбасов Г. Я., Тараненко Н. И., Карпов И. И. // Поверхность. Физика, химия, механика. -1985, № 11. -С. 34—38.
6. Kublanovsky V.S., Kolbasov G. Ya., Litovchenko K. I. // Polish J. Chem. -1996. -270, № 11. -P. 1453—1458.
7. Колбасов Г. Я. // Электрохимия. -1993. -229, № 1. -С. 106—109.
8. Dmitruk N. L., Basiuk E. V., Kolbasov G. Ya. et al. // Appl. Surf. Sci. -1995. -290, № 1. -P. 489—495.

ющими: 1) простота математического описания и возможность получения несложных приближенных рабочих формул, которые связывали бы эффективность работы (емкость, энергию, время заряда) и приложенные условия (ток, толщина и геометрия электрода, проч.); 2) адекватность, то есть соответствие получаемых выводов главным параметрам реального процесса; 3) минимальное количество параметров модели (размеры пор, электропроводность, коэффициенты диффузии и проч.), которые должны определяться в независимых экспериментах и которые никогда не бывают известны с высокой степенью точности.

Практически все работы по теории электрохимического внедрения лития в твердый электродный материал используют модель пористого электрода, основные черты которой были разработаны в 60-х годах [2]. По-видимому, впервые такой подход был применен в работах [3, 4], где рассматривался сопряженный перенос зарядов во взаимопроникающих матрицах электроактивного вещества (с электропроводной добавкой) и электролита — жидкого [3] или твердого [4]. Авторы [3, 4] сохраняют название "пористый" только для случая жидкого электролита, а для материала, включающего добавки твердого электролита, используют термин "композитный электрод".

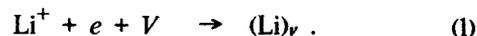
В дальнейшем развитие этой модели усложнилось в связи с включением в нее электродной кинетики [5, 6], массопереноса через сепаратор [7], теории концентрированных растворов [8], эффектов неизотермичности [9, 10], неоднородности размеров пор [11]. Общим недостатком перечисленных подходов является их относительная сложность (несмотря на значительное количество упрощений, которые приходилось принимать при построении модели). Как правило, результатом проведенной работы является лишь возможность проведения численных компьютерных расчетов, с использованием взятых из литературы экспериментальных физико-химических параметров. Поскольку величины этих параметров зачастую у разных авторов различаются в пределах порядка или больше, практическая ценность таких расчетов невелика. Из перечисленных выше критериев, в лучшем случае, лишь адекватность описания может быть достигнута за счет удачного выбора параметров и численного метода.

Между тем, еще в [4] был указан другой путь упрощенного анализа, а именно, возможность при определенных условиях описывать работу пористого электрода как сплошного с некоторым эффективным значением коэффициента диффузии лития в нем. Недавно было показано, что такая простая модель является полезной для

анализа процессов заряда-разряда твердого перезаряжаемого электрода, состоящего из активного вещества, электропроводной добавки и связующего [12].

В настоящей работе проведен расширенный анализ возможностей этой модели. Получены рабочие уравнения для заряда-разряда твердого электрода постоянным и линейно изменяющимся током. Произведена их экспериментальная проверка на примере электрода с активным веществом из перезаряжаемого оксида марганца, разработанного ранее [13].

В формулировке математической модели использованы представления о механизме внедрения лития в электродный материал, аналогичные предложенным в работе [14] о внедрении лития из анода в полимерный материал. Процесс представляется как заполнение "вакансий", то есть мест в объеме материала, в которые литий может внедряться при заряде и выходить при разряде:



Процесс (1) может протекать либо на внешней границе электрод—электролит (большая электронная и малая ионная проводимость электродного материала), либо на внутренней границе электрод—токоподвод (большая ионная и малая электронная проводимость). В реальных электродах, когда электронная проводимость достигается за счет введения углеродной электропроводной добавки, реализуется первый случай, то есть, процесс происходит на границе с сепаратором, а электроны от токосъемника в зону реакции поставляются по углеродной матрице добавки.

Если процесс (1) лимитируется диффузией лития, то изменение концентрации внедренного лития (следовательно, и свободных вакансий) в пространстве и во времени определяется дифференциальным уравнением 2-го закона Фика. В случае плоского электрода, который мы здесь рассматриваем

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (2)$$

$$\text{с начальным} \quad t=0; \quad C=C_0 \quad (3)$$

$$\text{и граничным условием} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = \frac{li}{FD} \quad (4)$$

Если рассматривается одномерная диффузия в слое толщиной  $l$ , то граничное условие на плоскости  $x=l$ :

$$D \cdot \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=l} = 0, \quad (5)$$

что соответствует отсутствию потока лития (или вакансий) из электрода в токоподвод.

Уравнение (2) с условиями (3)—(5) представляет простейшую математическую модель интеркаляции лития в сплошной электрод, обеспечивающий диффузию лития с некоторым эффективным коэффициентом  $D$ . Эту модель удобнее анализировать, перейдя к безразмерным переменным и параметрам:

$$\frac{\partial Y}{\partial T} = \frac{\partial^2 Y}{\partial X^2}; \quad (2)$$

$$T=0; \quad Y=1; \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial X} \right|_{X=0} = J, \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial Y}{\partial X} \right|_{X=l} = 0, \quad (5)$$

где

$$X = \frac{x}{l}; \quad (6) \quad Y = \frac{C}{C_0}; \quad (7) \quad T = \frac{D \cdot t}{l^2} \quad (8)$$

и  $J = \frac{il^2}{FDC_0}$  (9) — безразмерные координата, концентрация, время и ток соответственно.

Рассмотрим вид решений для полученной модели при линейно изменяющемся токе, и как частный случай — при постоянном токе. Запишем формулу для тока:

$$i = i_0 - kt, \quad (10)$$

или в безразмерном виде

$$J = J_0 - \alpha T, \quad (11)$$

где безразмерный коэффициент  $\alpha = \frac{kl^3}{FD^2C_0}$ . (12)

Используя преобразование Лапласа, получаем обыкновенное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d^2 F(S, X)}{dX^2} = S \cdot F(S, X) - 1 \quad (13)$$

с преобразованными граничными условиями

$$\left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{X=0} = \frac{J}{S} - \frac{\alpha}{S^2}, \quad (14)$$

$$\text{и} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{X=l} = 0. \quad (15)$$

Нас интересует прежде всего решение при  $x=0$ , которое имеет вид

$$F^0 = \frac{1}{S} - \frac{J - \alpha/S}{S\sqrt{S}} \operatorname{cth} \sqrt{S}, \quad (16)$$

где гиперболический котангенс

$$\operatorname{cth} \sqrt{S} = \frac{e^{\sqrt{S}} + e^{-\sqrt{S}}}{e^{\sqrt{S}} - e^{-\sqrt{S}}} \quad (17)$$

Обратное преобразование (16) имеет вид бесконечного сходящегося ряда и довольно громоздко. Поскольку нашей целью является получение приближенных формул, пригодных для инженерных расчетов, используем решения, приближенно справедливые для двух предельных случаев.

$$\text{а) Толстый слой, большие токи: } \frac{Dt}{l^2} \ll 1. \quad (18)$$

В этом случае справедливо приближение  $\operatorname{cth} \sqrt{S} \approx 1$ . Тогда

$$F_0 = \frac{1}{S} - \frac{J}{S \cdot \sqrt{S}} + \frac{\alpha}{S^2 \sqrt{S}}. \quad (19)$$

Обратное преобразование (19) приводит к зависимостям, аналогичным тем, которые получены в теории метода хронопотенциометрии [15]. В частности, при  $\alpha=0$ , что соответствует гальваностатическим условиям

$$Y_0 = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} J \sqrt{T}. \quad (20)$$

Момент времени, при котором  $Y_0=0$ , соответствует истощению поверхностного слоя по вакансиям или по литию, и это время  $T=\tau$  при  $Y_0=0$  считается моментом окончания процесса. Тогда для гальваностатических условий из (20) получаем выражение

$$J \sqrt{\tau} = \frac{1}{2} \cdot \sqrt{\pi}, \quad (21)$$

соответствующее уравнению Санда. Этот случай малых времен, когда электрод ведет себя как полубесконечный, не имеет особого практического значения для работы реального ХИТ.

б) Тонкий слой, малые токи, большие времена:

$$\frac{Dt}{l^2} \gg 1. \quad (22)$$

В случае справедливости условия (22) можно использовать приближенную формулу

$$\operatorname{cth} z \approx \frac{1}{z} + \frac{z}{3}. \quad (23)$$

Тогда

$$F_0 = \frac{1}{S} \left( 1 - \frac{J}{3} \right) - \frac{1}{S^2} \left( \frac{\alpha}{3} - J \right) - \frac{\alpha}{S^3}, \quad (24)$$

что соответствует

$$Y_0 = 1 - \frac{J}{3} + \left( \frac{\alpha}{3} - J \right) T + \frac{\alpha T^2}{2}. \quad (25)$$

Для гальваностатических условий ( $\alpha=0$ )

$$Y_0 = 1 - \frac{J}{3} - JT \quad (26)$$

и время окончания процесса ( $Y_0=0$ ) определится выражением

$$\eta = J\tau = 1 - \frac{J}{3}. \quad (27)$$

Уравнение (27) передает зависимость полученной емкости от рабочего значения постоянного тока, которая при использованных упрощениях линейно уменьшается с увеличением тока.

В случае линейно изменяющегося тока параметры заряда-разряда ( $J_0$ ,  $\alpha$ ) и время окончания процесса связаны уравнением (25) при  $Y_0=0$  и, по определению емкости, уравнением

$$\eta = \int_0^{\tau} J(T) dT = J_0\tau - \frac{1}{2}\alpha\tau^2 \quad (28)$$

Для проверки полученных уравнений использованы катоды из перезаряжаемого катодного оксидного материала системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_2$  в стандартном элементе ХИТ пуговичной конструкции габарита 2325.

Отрицательный электрод готовился из  $\text{Li}-\text{Al}$  сплава, электролитом служил 1 М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат (70 % (об.)) — диметоксиэтан (30 % (об.)).

Положительный электрод готовился следующим образом. Паста, содержащая 25 % (мас.) графитового порошка, 25 % (мас.) ацетиленовой сажи и 50 % (мас.) фторопластового связующего, раскатывалась в ленту толщиной 0,5 мм, которая затем сушилась при 150 °С в течение 2 ч. Из этой ленты вырезали круглые таблетки площадью 3,2 см<sup>2</sup>, на которые равномерным слоем наносили 50 мг катодной массы, содержащей 85 % оксида и по 5 % графита, сажи и связующего. После этого таблетки прессовали, сушили при 200 °С в течение 4 ч и затем использовали как катоды в элементах 2325, собранных по стандартной технологии.

Толщина полученного активного слоя составляла  $3,8 \cdot 10^{-3}$  см с точностью  $\pm 10$  %. Эксперименты по заряду-разряду проводили с использованием потенциостата "ПИ-50-1", температуру  $25 \pm 0,2$  °С поддерживали при помощи термостата.

На рис. 1 показана зависимость полученной разрядной емкости от величины тока при гальваностатическом заряде-разряде. Зарядный ток во всех опытах был равен 0,7 мА, конечные времена определялись по точкам перегиба на кривых потенциал—время, как описано в работе [12].

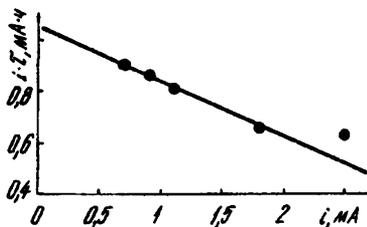


Рис. 1. Экспериментальные значения емкости в зависимости от значений постоянного зарядного тока.

Как видно из рис. 1, большая часть зависимости отдаваемой емкости от тока описывается линейно, как предсказывает уравнение (27), которое в естественных переменных имеет вид:

$$i \cdot \tau = Q_m - \frac{l^2}{3D} \cdot i \quad (29)$$

Коэффициент диффузии для данного конкретного образца с составом  $\text{Li}_{0,25}\text{Mn}_2\text{O}_{4+\delta}$  получен из обработки рис. 1 по уравнению (29). Он равен  $6,7 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с, что по порядку величины согласуется с имеющимися данными по диффузии лития в твердых оксидах [16, 17].

Полученные данные показывают, что работа катодов, приготовленных по обычной технологии, удовлетворительно описывается простой моделью сплошного твердого электрода со всего одним подгоночным параметром — эффективным коэффициентом диффузии, величина которого, к тому же, согласуется с имеющимися значениями коэффициента диффузии лития в твердых оксидах, найденных другими методами.

Зная этот параметр, можно предсказать емкость, получаемую при гальваностатическом заряде, в зависимости от тока и толщины электрода. И наоборот, задавая требуемую глубину заряда, можно определить зарядный ток и время заряда, которые для этого требуются. Эти полезные соотношения приведены ниже:

$$i_c = \frac{3D}{l} \cdot Q_m \cdot (1 - \eta) \quad (30)$$

$$\tau_c = \frac{\eta l Q_m}{i_c} = \frac{l^2}{3D} \cdot \frac{\eta}{(1 - \eta)} \quad (31)$$

где  $Q_m$  — максимальная емкость в расчете на единицу объема, мАч/см<sup>3</sup>, определяемая экстраполяцией зависимости, аналогичной представленной на рис. 1, на нулевой ток.

Из уравнений (30), (31) следует, что, в отличие от первичных ХИТ, конструкция катодов перезаряжаемых источников должна быть тонкопленочной, иначе время заряда при достаточно больших глубинах превысит все разумные пределы. Например, если толщина катода составляет 0,5 мм при максимальной емкости 400 мАч/см<sup>3</sup>, и если желаемая глубина заряда  $\eta = 0,8$ , получаем зарядный ток  $i_c = 0,032$  мА/см<sup>2</sup>, а время заряда  $\tau_c = 138$  ч. Для электрода же толщиной 100 мкм при прочих равных условиях имеем  $i_c = 0,17$  мА/см<sup>2</sup>, а время заряда  $\tau_c = 5,5$  ч, что уже приемлемо с практической точки зрения.

Параметры процесса заряда можно значительно улучшить, применяя линейно уменьшающийся ток (10). Из зависимостей (28), (29) следует, что при заданной глубине заряда  $\eta = 1 - J_0/3$ ,

которая достигается в гальваностатических условиях при значении безразмерного тока  $J_0$ , минимальное время заряда  $\tau_m$  при начальном токе, равном  $J_i$  (11), определяется уравнением

$$\frac{\tau_0}{\tau_m} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{J_i}{J_0} + 1 \right), \quad (32)$$

если значение коэффициента  $\alpha$  в уравнении (11) удовлетворяет условию

$$\alpha = \frac{J_i^2 - J_0^2}{2 \left( 1 - \frac{J_0}{3} \right)}, \quad (33)$$

или в естественных переменных

$$\frac{\tau_0}{\tau_m} = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{i_i}{i_0} + 1 \right), \quad (34)$$

$$k = \frac{i_i^2 - i_0^2}{2 Q_m l \eta}. \quad (35)$$

В случае, если уравнения (34), (35) верны, можно ожидать сокращения времени заряда в несколько раз при сохранении заданной глубины, если вместо постоянного тока использовать ток, уменьшающийся во времени по линейному закону.

Для проверки этого вывода были проведены опыты по заряду полученных опытных элементов 2325. Использован уменьшающийся по линейному закону ток с временными коэффициентами, вычисленными по уравнению (35). Условия опытов и их результаты приведены в таблице, где, кроме экспериментальных и рассчитанных по приближенному уравнению величин (32), приведены также данные численных компьютерных расчетов непосредственно по уравнениям (2)—(5).

Полученные данные также представлены на рис. 2 в координатах уравнения (32).

В результате проведенных экспериментов было получено уменьшение времени заряда даже несколько большее, чем предсказывается приближенным уравнением (32), и с хорошей точностью

соответствующее результатам численных расчетов, что дополнительно свидетельствует в пользу применимости рассмотренной модели интеркаляции лития. Глубина заряда при этом практически сохраняется до 2.5-кратного уменьшения времени заряда, и лишь после этого несколько снижается.

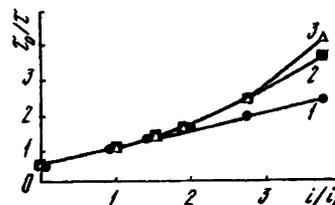


Рис. 2. Зависимость фактора уменьшения времени  $\tau_0/\tau_m$  от фактора начального тока при заряде по линейному закону: 1 — теоретический расчет; 2 — экспериментальная кривая; 3 — численный расчет.

Рассмотренная модель электрохимического внедрения лития в сплошной твердый электрод, несмотря на свою простоту по сравнению с развиваемыми моделями пористого электрода, хорошо согласуется с поведением реальных электродов, приготовленных по стандартной технологии (электроактивное вещество + электропроводная добавка + связующее), в литиевых ХИТ с жидким электролитом.

Модель использует всего один эмпирический параметр, эффективный коэффициент диффузии, который легко определяется экспериментально из зависимости зарядной или разрядной емкости от величины тока, полученной в гальваностатических условиях.

На основании анализа этой модели получены рабочие формулы для определения режима заряда катодов вторичных литиевых ХИТ как постоянным, так и линейно уменьшающимся во времени зарядным током. Показано, что в последнем случае время заряда может быть уменьшено как минимум в 2.5 раза при сохранении заданной глубины заряда.

Условия и результаты экспериментов по заряду пуговичных ХИТ током, уменьшающимся по линейному закону

$i$ , mA (время указано в часах)	$\frac{i_i}{i_0}$	Глубина заряда, $\eta$			Фактор уменьшения времени, $\frac{\tau_0}{\tau_m}$		
		Экспериментальная	Ожидаемая	Численный расчет	Эксперимент	По (32)	Численный расчет
0.7	1.000	0.875	0.875	0.875	1	1	1
1.06—0.36 · t	1.514	0.832	0.875	0.863	1.452	1.257	1.309
1.33—0.72 · t	1.900	0.842	0.875	0.849	1.541	1.450	1.580
1.93—1.80 · t	2.757	0.848	0.875	0.787	2.446	1.879	2.415
2.63—3.60 · t	3.757	0.692	0.875	0.660	3.634	2.379	4.176

**РЕЗЮМЕ.** Встановлено, що процес електрохімічного проникнення літію в твердий електрод літєвих ХДС з рідким електролітом добре описується простою моделлю суцільного безпористого електроду з одним емпіричним параметром — ефективним коефіцієнтом дифузії літію в електроді. Одержано робочі формули для визначення оптимальних режимів заряду вторинних літєвих ХДС і показано, що використання заряду током, який лінійно зменшується, дозволяє зменшити час заряду в порівнянні з постійним струмом як мінімум в 2.5 рази при збереженні заданої глибини заряду.

**SUMMARY.** It was determined that electrochemical lithium intercalation process into solid electrode of lithium power sources with liquid electrolyte is described very good by simple model of continuous poreless electrode with the only selected parameter — effective diffusion coefficient of penetrated lithium. Working formulas for determination of optimum charge condition of lithium batteries was obtained, and it was shown, that using of linear decreasing current for charge allows to decrease charge time as minimum in 2.5 times in comparison with constant current under the same charge capacity.

1. *Handbook of Batteries* / Ed. D. Linden, McGraw-Hill, Inc., 1995. -P. 3669—3673.
2. *DeLevie R.* // *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* / Ed. P. Delahay, C. Tobias. -1967. -Vol. 6. -P. 329.
3. *West K., Jacobsen T., Altlung S.* // *J. Electrochem. Soc.* -1982.

- 129. -P. 1480—1485.
4. *Altlung S., Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T.* // *J. Electrochem. Soc.* -1982. -131. -P. 1200—1207.
5. *Spotnitz R.M., Zuckerbrod D., Johnson S.L. et al.* // *Modelling of Batteries and Fuel Cells*, PV 91-10. -Pennington: The Electrochemical Society Proceedings Series, 1991. -P. 92.
6. *Paasch G., Micka K., Gersdorf P.* // *Electrochim. Acta.* -1993. -38. -P. 2653—2662.
7. *Mao Z., White R. E.* // *J. Power Sources.* -1993. -43-44. -P. 181—188.
8. *Doyle M., Fuller T. F., Newman J.* // *J. Electrochem. Soc.* -1993. -140. -P. 1526—1533.
9. *Pals C. R., Newman J.* // *Ibid.* -1995. -142. -P. 3274—3281.
10. *Rao L., Newman J.* // *Ibid.* -1997. -144. -P. 2692—2699.
11. *Nagarajan G., Van Zee J. W.* // *Ibid.* -1998. -145. -P. 771—779.
12. *Andriiko A. A., Rudenok P. V., Nyrkova L. I.* // *J. Power Sources.* -72, № 2. -P. 146—162.
13. *Andriiko A. A., Nyrkova L. I., Chmilenko N. A. et al.* // *Solid State Ionics.* -1996. -86-88. -P. 805—809.
14. *Sequeira C. A. C., Hooper A.* // *Solid State Ionics.* -1983. -9-10. -P. 1131—1139.
15. *Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В.* Хронопотенциометрия. -М.: Химия, 1978.
16. *Mizushima K., Jones P. C., Wiseman P. J., Goodenough J. B.* // *Solid State Ionics.* -1981. -3, № 4. -P. 171—177.
17. *Guyomard D., Tarascon J. M.* // *J. Electrochem. Soc.* -1992. -139. -P. 937—942.

Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Технологический институт, Республика Корея

Поступила 20.10.98

УДК 541.13+541.135.3

Н. Х. Туманова, Е. А. Бабенков, С. И. Чернухин, В. А. Бандур, В. В. Трачевский

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАМИД-ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ \*

Электрохимическими и спектральными методами изучено электрохимическое поведение карбамид-галогенидных расплавов на инертных электродах. Предложены механизмы электродных процессов, определены продукты реакций.

Низкая температура плавления и способность расплавленного карбамида растворять соли многих металлов делает перспективным его применение для решения ряда научных и прикладных задач. В работах [1, 2] расплавленный карбамид был использован в качестве электролита для исследования полярографического поведения ряда катионов на ртутном каплюющем и стационарном платиновом электродах. Изучалась возможность применения карбамид-нитратных расплавов для анодного окисления тугоплавких металлов [3], а также в качестве электролита средне-

температурных литиевых источников тока [4]. На основе карбамид-галогенидных расплавов были предложены электролиты для электрохимической очистки поверхности ниобия [5] и осаждения серебряных покрытий [6].

Известно, что карбамид в расплавленном состоянии изомеризуется до изоцианата аммония, который и обуславливает электропроводность расплава. Однако длительная работа и, особенно, перегрев приводят к полимеризации и загустеванию расплава, что вызвано образованием продуктов термического разложения карбамида — биу-

\* Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ.