

УДК 541.13

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С ВОЗДУШНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Н.В.Коровин

Московский энергетический институт (Технический университет), Россия

Поступила в редакцию 18.09.2000 г.

Проанализировано современное состояние развития ХИТ с воздушными электродами. Обсуждены основные проблемы восстановления кислорода воздуха и пути их решения. Приведены основные типы, параметры и области применения первичных воздушно-цинковых ХИТ. Рассмотрены ХИТ с механически перезаряжаемыми анодами (цинковыми и алюминиевыми), приведены параметры этих ХИТ. Обсуждены проблемы электрически перезаряжаемых воздушных и цинковых электродов и ХИТ и пути их решения. Приведены параметры электрически перезаряжаемых ХИТ с цинковыми, железными и металлгидридными анодами.

A modern state of the batteries with the air electrodes is analysed. The problems of the oxygen reduction from an air and main ways of their solution are discussed. The primary air-Zn batteries types, their problems and solutions and application spheres are reported. The parameters of the mechanically rechargeable batteries with Zn and Al anodes are considered. The problems of the air and zinc electrically rechargeable electrodes and ways of their solution are discussed. The air-iron, air-zinc and air-metalhydride batteries parameters are reported.

ВВЕДЕНИЕ

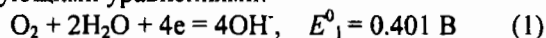
Применение воздушных электродов в химических источниках тока (ХИТ) весьма перспективно, так как не создает экологических проблем, позволяет экономить дефицитные материалы (активные катодные компоненты), снижать стоимость и увеличивать удельную энергию ХИТ. Теоретические параметры ХИТ с воздушными электродами значительно выше теоретических параметров традиционных, новых и вновь разрабатываемых ХИТ (табл. 1).

воздушных электродов, целесообразно сначала рассмотреть воздушные электроды.

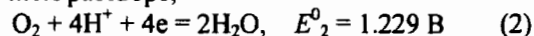
ВОЗДУШНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Активным компонентом воздушного электрода служит кислород.

Реакция полного восстановления кислорода (четырёхэлектронная реакция) может быть представлена следующими уравнениями:



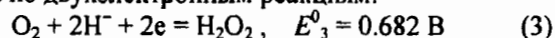
– в щелочном растворе,



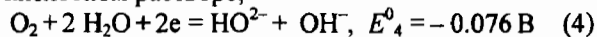
– в кислотном растворе.

Теоретические значения равновесных потенциалов реакций (1) и (2) удастся получить лишь при специальной подготовке некоторых электродов и при глубокой очистке растворов электролитов. На электродах устанавливается стационарный потенциал, значение которого обычно отрицательнее равновесного потенциала на 100-500 мВ. Это обусловлено протеканием параллельных и побочных реакций на электроде. Процесс восстановления кислорода изучали многие российские (Багоцкий, Тарасевич, Некрасов и др.) и зарубежные ученые (Егер, Дамьянович, Илиев, Визенер и др.) [1-10]. Этот процесс достаточно сложен.

В продуктах восстановления кислорода обычно обнаруживается пероксид водорода. Соответственно восстановление кислорода в этом случае может проходить по двухэлектронным реакциям:



– в кислотном растворе,



– в щелочном растворе.

Образующийся пероксид водорода либо восстанавливается, либо разлагается на кислород и воду.

Таким образом, кислород может восстанавливаться по двум параллельным путям: по четырем-

Таблица 1

Теоретические параметры ХИТ с воздушными электродами ($P_{\text{O}_2}=21$ кПа) при 298 К

Анод	ЭДС, В	Удельная емкость, А·ч/г	Удельная энергия, Вт·ч/г	Плотность энергии, кВт·ч/л
Li	3.43	3.86	13.24	7.02
Al	2.55	2.98	7.6	22.11
Mg	3.16	2.20	6.97	12.12
Zn	1.64	0.82	1.34	9.6
Fe	1.26	0.96	1.21	9.52
LaNi ₅ H ₆	1.2	0.37	0.44	2.64

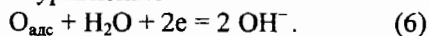
Однако при создании ХИТ с воздушными электродами возникает необходимость применения катализаторов воздушных электродов, предотвращения взаимодействия кислорода с анодными материалами, карбонизации щелочного электролита и учета влияния влажности воздуха на параметры ХИТ.

К настоящему времени изучены ХИТ с анодами, приведенными в табл.1. Некоторые из них нашли практическое применение. Все ХИТ с воздушными электродами можно подразделить на первичные, механически и электрически перезаряжаемые элементы. Учитывая, что характеристики этих ХИТ в значительной мере зависят от поведения и параметров

электронной реакции до воды или гидроксид-ионов и по двухэлектронной реакции до пероксида водорода. Большинство исследователей считают, что четырехэлектронная реакция восстановления кислорода возможна, если при его адсорбции происходит разрыв связей в молекуле кислорода:



Адсорбированный кислород затем восстанавливается, например по уравнению



Реакция (6) может протекать по ступеням.

На пирографите, активированном угле и некоторых других катализаторах разрыва связи в молекуле кислорода не происходит из-за относительно невысокой энергии адсорбции на них кислорода. Процесс в этом случае протекает через присоединение электрона к адсорбированной молекуле кислорода, которое обычно лимитирует весь процесс восстановления кислорода.

Катализаторы кислородного электрода ускоряют либо стадию адсорбции, либо стадию восстановления адсорбированных частиц, либо разложение пероксида водорода. Каталитическую активность проявляют металлы платиновой группы, серебро, оксиды некоторых металлов (табл. 2).

Таблица 2

Плотности тока обмена J_0 (А/м²) восстановления кислорода в 1 М КОН при 298 К

Катализатор	J_0	Источник
Pt	$1 \cdot 10^{-6}$	[11]
Rh	$3 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-8}$	[2]
Ir	$1 \cdot 10^{-7}$	[2]
Ag	$8 \cdot 10^{-5}$	[2]
La_xMnO_3	10^{-2}	[2]
MnO_2	$2 \cdot 10^{-3}$	[2]
Графит (1М NaOH)	10^{-9}	[12]

Видно, что плотности тока обмена реакции на платиновых металлах относительно невелики (на 3-6 порядков меньше токов обмена водородного электрода [2]). Более высокую активность имеют серебро, оксиды марганца и перовскиты (см. табл. 2). Уже давно применяются в качестве катализаторов восстановления кислорода активированные угли, характеризующиеся несколько меньшей активностью по сравнению с платиновыми металлами, но имеющие высокую удельную площадь поверхности, что позволяет получать технически приемлемые токи в источниках тока. Кроме приведенных в табл. 2 катализаторов к настоящему времени предложены многие другие активные катализаторы: оксиды никеля, например ($\text{NiO} + \text{Li}_2\text{O}$), кобальта (Co_2O_3), шпинели (NiCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , CoAl_2O_4), перовскиты (LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ и др.), макроциклические комплексы, их полимеры и пиррополимеры [1-3, 9, 13, 14].

Восстановление кислорода можно ускорить, применив электроды с высокоразвитой поверхностью, например пористые электроды [1, 2, 15], состоящие обычно из катализатора, гидрофобизатора (фторопласта) и токопроводящего компонента. Кинетика электродных процессов на пористых электродах осложнена процессами переноса заряда и вещества в порах и получила название макрокинетики электродных процессов. Из анализа уравнений, описывающих макрокинетику на пористых газодиффузионных электродах и соответственно на кислородном пористом электроде [15, 16], можно сделать некоторые выводы:

1) кривая зависимости габаритной плотности тока от массовой доли фторопласта, пористости катализатора и фторопласта проходит через максимум, эксперименты подтверждают эти закономерности;

2) габаритная плотность тока возрастает с уменьшением размера частиц катализатора и фторопласта, зависит от концентрации электролита, влияющей на электропроводность, растворимость и коэффициент диффузии кислорода;

3) габаритная плотность тока возрастает с повышением температуры, так как при этом увеличиваются константа скорости реакции, электропроводность электролита и коэффициент диффузии кислорода;

4) зависимость габаритной плотности тока от потенциала электрода определяется не только микрокинетическим (тафелевским) коэффициентом наклона, но и соотношением кинетических и транспортных коэффициентов, а также толщиной электрода; эффективный коэффициент наклона поляризационной кривой $b_{\text{эф}}$ может изменяться от b до $4b$ в зависимости от типа контроля процесса и толщины электрода;

5) характерная длина процесса L определяется соотношением констант скоростей процессов переноса и реакций, электрод может быть равнодоступен при кинетическом режиме процесса и при превышении соотношения характерной длины процесса к толщине электрода в 4-5 раз.

Парциальное давление кислорода в воздухе почти в 5 раз ниже давления воздуха. Из-за наличия инертного компонента (азота) меняется механизм переноса активного компонента в газовой фазе [17]. При использовании кислорода перенос его в газовой фазе осуществляется в основном за счет стефановского потока, возникающего вследствие снижения давления в зоне реакции из-за потребления реагента. Поэтому транспорт кислорода в диффузионном слое электрода и в порах гидрофобизатора не лимитирует восстановление кислорода. При наличии инертных компонентов стефановский поток подавляется, так как из-за диффузии инертного компонента в зону реакции перепад давления в газовой фазе практически отсутствует. Поэтому концентрация кислорода в зоне реакции значительно меньше концентрации его

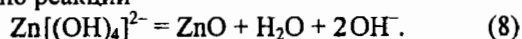
в воздухе. Это приводит к снижению скорости процесса на воздушном электроде.

Первичные воздушно-цинковые ХИТ

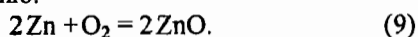
Токообразующую реакцию в воздушно-цинковых ХИТ в начале разряда можно представить следующим уравнением:



По мере накопления цинкат-ионов они диссоциируют по реакции

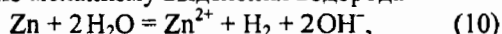


Соответственно меняется токообразующая реакция (7) на реакцию:



Для поступления воздуха в ХИТ крышка элемента имеет специальное "дыхательное" отверстие. Вследствие замены расходуемых оксидов металлов на кислород воздуха увеличивается доля объема и массы цинка в общей массе ХИТ и соответственно растет емкость и энергия ХИТ. Напряжение элементов в значительной мере зависит от потенциала воздушного элемента, который при постоянной температуре и постоянной скорости поступления воздуха остается постоянным, поэтому напряжение ХИТ при разряде практически не изменяется.

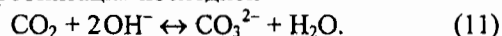
Однако при разработке воздушно-цинковых ХИТ возникают сложности из-за относительно высокой поляризации катодов, коррозии и пассивации цинка, старения электролита и воздействия CO_2 и влаги на поведение ХИТ. Как указывалось ранее, поляризацию воздушного электрода снижают применением катализаторов (обычно активированного угля и диоксида марганца) и пористых электродов с высокоразвитой поверхностью. Коррозия цинка протекает как по механизму выделения водорода



так и по механизму взаимодействия с кислородом (реакции (7) и (9)). Для снижения скорости коррозии применяют цинк высокой чистоты, к которому добавляют небольшие количества свинца или другого металла, имеющего высокое перенапряжение водорода, в электролит вводят ингибиторы коррозии.

Пассивация цинка вызывается образованием на его поверхности пассивных оксидных пленок при повышенной плотности тока. На пассивацию оказывает влияние переход гидроксида цинка из активной в малоактивную форму (старение раствора и гидроксида). Пассивацию предотвращают снижением истинной плотности тока путем применения порошковых цинковых анодов.

При контакте воздуха с раствором щелочи происходит карбонизация последней



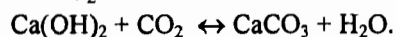
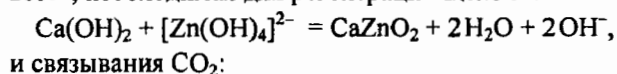
На характеристики воздушно-цинковых ХИТ влияет влажность воздуха. При низкой влажности происходит испарение воды из электролита, пересушка катодов и постепенное разрушение элементов. При высокой влажности имеет место разбавление

электролита, затопление газовых пор катодов и соответственно ухудшение параметров элементов. Для предупреждения воздействия компонентов воздуха на элементы "дыхательные" отверстия заклеиваются пленками на время хранения элементов до их включения под нагрузку.

Большое влияние на характеристики этих ХИТ оказывает скорость поступления воздуха в элементы, которая в первую очередь определяется размерами "дыхательных" отверстий. При высокой скорости поступления воздуха в элементы увеличивается ток и мощность, но снижается срок службы ХИТ. Поэтому для каждого типа и размера ХИТ может существовать оптимальная скорость подвода воздуха.

К настоящему времени разработаны и производятся воздушно-цинковые призматические и дисковые ХИТ. Призматические ХИТ емкостью от 30 до 3300 А·ч выпускаются в виде готовых к употреблению и резервных (водоактивируемых) [1, 18, 19]. Они применяются в системах сигнализации на железных дорогах, навигационных буйках, в сейсмической телеметрии и системах связи.

Призматические ХИТ имеют монолитные цинковые аноды, блочные или карманные угольные катоды и раствор щелочи. На дне сосуда имеется известь, необходимая для регенерации щелочи:



Резервные ХИТ содержат сухую щелочь, герметизируются до эксплуатации и активируются путем заливки водой. Призматические ХИТ со свободным электролитом выпускаются в виде элементов с напряжением 1.0 - 1.3 В и батарей с напряжением от 2.5 до 7 В, имеют удельную энергию 200 - 250 Вт·ч/кг и 230 - 300 Вт·ч/л. Более высокие характеристики имеют ХИТ с гелеобразным электролитом и анодами из порошкообразного цинка (250-290 Вт·ч/кг и 330-340 Вт·ч/л).

Малогабаритные портативные ХИТ выпускаются в пуговичном и призматическом вариантах [18-21]. Они состоят из анодов с порошкообразным цинком, сепаратора с электролитом, тонкого углеродистого катода с катализатором (обычно MnO_2), гидрофобной (гидрозащитной) фторопластовой пористой пленки для подвода воздуха к катоду и воздухо-распределительной мембраны. Воздух поступает в ХИТ через отверстие в крышке, которое закрыто пленкой до начала работы ХИТ.

К достоинствам этих ХИТ следует отнести постоянство разрядного напряжения. Срок службы ХИТ определяется запасом цинка и составляет 2-3 месяца. Удельная энергия этих ХИТ лежит в пределах 200-400 Вт·ч/кг и 400-800 Вт·ч/л. Напряжение и емкость ХИТ снижаются с увеличением нагрузки, особенно выше нормированного тока $j > 0,015 \text{ А/см}^2$. Предельный нормированный ток (0.02 - 0.07 А/см^2) зависит от скорости подвода воздуха и снижается с

увеличением емкости. Отсюда следует, что путем ускорения подвода воздуха при регулировании его влажности можно увеличить мощность ХИТ. Пуговичные ХИТ емкостью 50-500 мА·ч применяются в слуховых аппаратах различного типа. Некоторые из них разработаны в Московском энергетическом институте (МЭИ) [20-21] и выпускаются АО "Энергия" (г. Елецк). Как следует из табл. 3, они превосходят по емкости другие первичные ХИТ и имеют меньшую стоимость.

Таблица 3

Сравнение характеристик первичных ХИТ PR-44 (типоразмер 675) (диаметр 11.6 мм, высота 5.4 мм) разных систем [20]

Параметры	Воздух-Zn	MnO ₂ -Zn	HgO-Zn	AgO-Zn	CuO-Li
U _{ном} , В	1.2	1.2	1.27	1.45	1.45
C, мА·ч	450	110	200	160	290
W, мВт·ч	540	130	260	270	290
Относительная стоимость	1	0.7	1.8	3.5	5.0

Исследования показывают, что при сравнении с другими ХИТ, включая Ni-Cd аккумуляторы, воздушно-цинковые ХИТ благодаря постоянному разрядному напряжению наиболее совместимы по медицинским показателям со слуховыми аппаратами.

Пуговичные ХИТ с более высокой емкостью и призматические портативные ХИТ емкостью 30-200 А·ч находят применение в пейджерах, портативных зарядных устройствах, ноутбуках и коммуникационных системах. Высокие удельные параметры, экологическая совместимость и невысокая стоимость открывают дальнейшие перспективы для широкого применения воздушно-цинковых ХИТ.

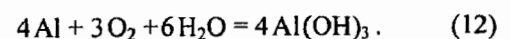
Механически перезаряжаемые ХИТ

Для увеличения срока службы и удельной энергии ХИТ их аноды могут механически заменяться. Предложено несколько вариантов воздушно-цинковых ХИТ с механически заменяемыми анодами [1, 18, 22, 23]. В 90-х годах израильская фирма "Electric Fuel" разработала ХИТ мощностью от 4 до 30 кВт (с пиковой мощностью до 74 кВт), удельной мощностью 40-45 Вт/кг, энергоемкостью от 18 до 150 кВт·ч и удельной энергией 180 Вт·ч/кг и 220 Вт·ч/л. Элементы состоят из кассетных анодов, содержащих порошкообразный цинк, раствор электролита, рамко-токоотводы и сепараторы (конверты), с двух сторон анодов находятся воздушные электроды, содержащие активный катализатор восстановления кислорода. Номинальное напряжение элементов в батарее при токе разряда C/5 составляет 1.16 В. Основной причиной потери напряжения является поляризация воздушного электрода. После расхода цинка аноды регенерируются на специальной станции. Фирма уже создала несколько таких станций. По расчетам авто-

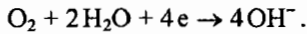
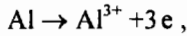
ров эффективный КПД с учетом расхода энергии на регенерацию цинка составляет 52%, а стоимость батареи – 75-125 \$/кВт·ч. Данная батарея разрабатывается для электромобиля и других транспортных систем. В настоящее время эти ХИТ проходят испытания на нескольких типах электромобилей. К их недостаткам следует отнести необходимость создания сети станций для замены и регенерации анодов и электролита. Кроме того, они имеют относительно невысокую удельную мощность и требуют очистки воздуха от CO₂.

Более высокую по сравнению с цинком удельную емкость имеет алюминий. Алюминий довольно распространенный на Земле металл. Поэтому, начиная с 70-х годов, проявляется большой интерес к воздушно-алюминиевым ХИТ [18, 24-27]. Анодное растворение алюминия осложняется его пассивацией в нейтральных средах (в области pH 5-10) и коррозией, особенно в щелочных и кислых растворах. В нейтральных средах растворение алюминия активируется ионами хлора, что позволяет использовать солевые хлоридные электролиты. Коррозию алюминия в щелочных и нейтральных средах удается существенно замедлить легированием его небольшими количествами (сотые доли процента) галлия, индия, свинца, олова и других тяжелых металлов. В настоящее время разрабатываются ХИТ в основном с щелочными и солевыми электролитами. Как показали наши исследования и работы других авторов, элементы с щелочным электролитом, легированными анодами и воздушными электродами, активируемые серебром и другими активными катализаторами, могут работать длительное время при комнатной температуре, плотности тока 100 мА/см² и напряжении 1.2-1.1 В. В США создано несколько типов воздушно-алюминиевых ХИТ с щелочным электролитом для замены автономных дизельных или бензиновых генераторов мощностью 120 Вт и для электромобиля с энергоемкостью 190 кВт·ч [18]. Российская фирма "Альтен" разработала воздушно-алюминиевый ХИТ мощностью 7 кВт, предназначенный для электромобиля и имеющий удельные энергию до 200 Вт·ч/кг и мощность до 60 Вт/кг. Несмотря на высокие электрические характеристики и относительно невысокую стоимость, этот тип воздушно-металлических ХИТ не нашел широкого применения, что обусловлено его недостатками: сложностью обслуживания, в том числе сбора продуктов реакции – гидроксидов алюминия, низким КПД (38% без учета расхода энергии на регенерацию алюминия), относительно невысокой удельной мощностью.

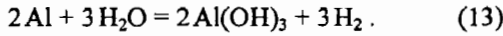
Более простым в обслуживании и дешевым является воздушно-алюминиевый ХИТ с солевым электролитом (раствором NaCl) [18, 20, 21, 25, 26]. Токообразующую реакцию можно представить в следующем виде:



На аноде идет растворение алюминия, на катоде – восстановление O_2 :



Кроме того, алюминий подвергается коррозии:



Скорость коррозии алюминия в солевом растворе значительно меньше, чем в щелочном, и снижается при легировании его небольшими добавками галлия, олова и свинца (до 10^{-6} мм/ч). Тем не менее, полностью предотвратить коррозию, особенно при работе ХИТ, не удается.

Реальные процессы, протекающие в ХИТ, значительно сложнее реакций (12),(13). Ион алюминия гидролизуется, что приводит к подкислению прианодного пространства. В анодном растворе алюминия участвуют ионы хлора. Активация алюминия хлор-ионами и подкисление прианодного пространства снижают анодную поляризацию. С другой стороны, образование оксидной пленки на алюминии приводит к росту анодной поляризации. Вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание прикатодного пространства, что приводит к образованию комплексов, например $[Al(OH)_4]^-$. В растворе электролита наряду с указанными продуктами могут существовать более сложные соединения, например $[Al(OH)_x Cl_y]^-$, $[Al_n(OH)_m(H_2O)_l Cl_l]^z$. С увеличением концентрации ионов хлора должна расти его доля, уменьшаться доля гидроксид-ионов в составе комплексов и возрастать концентрация гидроксид-ионов в растворе и pH раствора, что и было подтверждено в наших экспериментах [26]. Продукты реакции находятся в коллоидном состоянии, причем золь по мере накопления продуктов реакции переходит в гель. Гелеобразование затрудняет замену электролита. Неперемешиваемый раствор (при концентрации NaCl 12-15%) позволяет получить электричество в количестве до 100 А·ч/л, а при интенсивном перемешивании эта цифра может быть удвоена.

В МЭИ разработаны портативные воздушно-алюминиевые ХИТ мощностью до 300 Вт. В качестве воздушных применяются двухслойные электроды толщиной 1-1.2 мм. Диффузионный слой состоит из гидрофобизатора (на основе суспензии фторопласта), сажи и металлической сетки, активный слой содержит активированный уголь и фторопласт. В пределах плотностей тока от 2 до 25 mA/cm^2 и при 298 К зависимость потенциала электрода (по Н-шкале) E от габаритной плотности тока J_r описывается уравнением Тафеля:

$$E = 0.03 - 0.18 \lg J_r.$$

Электролитом служит 15%-ный раствор NaCl. Зависимость напряжения от концентрации соли проходит через максимум при этой концентрации, что обусловлено в основном влиянием концентрации соли на анодную поляризацию. Эта концентрация электролита была выбрана как рабочая в ХИТ. Зави-

симость напряжения ХИТ от плотности тока в пределах 1-25 mA/cm^2 при 298 К выражается уравнением

$$U = 1.5 - 0.25 \lg J_r.$$

Разрядное напряжение при плотностях тока до 20 mA/cm^2 и 293-298 К практически не изменяется до истощения раствора. Коэффициент использования алюминия (фарадеевский коэффициент) лежит в пределах 80-90%. Созданы ХИТ с емкостью 50-1000 А·ч (при многократной смене анодов через каждые 50-100 часов работы и раствора через 6-8 часов работы). Удельная энергия ХИТ составляет 80-150 Вт·ч/кг (без смены анодов) и 200-400 Вт·ч/кг (при смене анодов). При наличии теплозащитного кожуха они могут работать при низких температурах окружающей среды (238 К и ниже). Удельная стоимость ХИТ лежит в пределах 100-120 \$/кВт·ч. Основные области применения воздушно-алюминиевых ХИТ: светильники, фонари, переносные радиоприемники и телевизоры, электробритвы, дрели, холодильники, зарядные устройства, аварийные и резервные системы, устройства освещения ограждений и барж, навигационные устройства. В табл. 4 приведены параметры некоторых ХИТ, собираемых из модулей.

Таблица 4

Параметры некоторых воздушно-алюминиевых ХИТ

Напряжение, U_{pu} ($U_{разр}$), В	Размеры, см	Масса без электролита, кг	Применение
3.7 (2.4)	14x8x13	0,5 (с кожухом)	Светильник, 1,9 Вт
6.1 (4.0)	10x10x10	0,4	Фонарь, 4 Вт
9.1 (7.0)	16x12x10	0.9	Люминесц. светильник, 7 Вт
12.2 (8.0)	20x10x10	0.8	Магнитола, 12 Вт
18.3 (12.0)	30x10x10	1.2	Портативный телевизор, 12 Вт

В МЭИ были также разработаны ХИТ, использующие морскую воду.

Для дальнейшего улучшения параметров воздушно-алюминиевых ХИТ с соевым электролитом необходима оптимизация структуры пористых воздушных электродов, введение недорогих и эффективных катализаторов, оптимизация состава и технологии получения анодов, введение флокулянтов для ускорения коагуляции геля, перемешивание электролита.

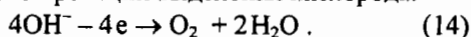
Созданы также воздушно-магниевые ХИТ, параметры которых близки к параметрам ХИТ с алюминиевыми анодами [18, 27].

Электрически перезаряжаемые ХИТ

Большой интерес вызывает разработка электрически перезаряжаемых ХИТ с воздушными электродами. Для создания таких ХИТ с приемлемыми характеристиками было необходимо решить много проблем и прежде всего разработать активные и стабильные перезаряжаемые воздушные электроды, по-

высить ресурс анодов, удельную мощность и КПД ХИТ. Наиболее сложная – первая задача.

Лимитирующие стадии и кинетика прямой реакции восстановления кислорода (1) отличаются от таковых обратной реакции выделения кислорода:



Соответственно катализаторы прямой реакции могут оказаться неактивными в обратной реакции. Реакцию (14) ускоряют никель и некоторые оксиды (MnO_2 , RuO_2 - TiO_2 , IrO_2 , RhO_3). Реакция (14) протекает при высоких анодных потенциалах, при которых многие катализаторы и их носители неустойчивы. В качестве устойчивых носителей обратимого воздушного электрода могут служить графитизированная ткань, термообработанная при высоких температурах сажа и никель. Предложены три подхода к решению проблемы катализатора: применение бифункционального катализатора (для реакций (1) и (14)), композиции из двух катализаторов в одном слое и двух катализаторов в разных слоях электрода. В качестве бифункциональных предложено несколько катализаторов: серебро, оксиды иридия и родия [23], бронза- $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ [28], пирохлоры – $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Bi}$; $\text{B} = \text{Ru}, \text{Ir}$) [29], перовскиты – ABO_3 ($\text{A} = \text{La}, \text{Ca}$; $\text{B} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{MnO}_2$) [23, 30], пирополимеры [31, 32], NiO_xCoO_x . Сравнительные данные по активностям некоторых из них приведены в табл. 5.

Таблица 5

Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления его из воздуха при плотности тока 100 mA/cm^2 при 298 К на различных катализаторах [23, 28-39]

Катализатор	ΔE , мВ
$\text{Pb}_2\text{Ru}_{1,42}\text{Pb}_{0,58}\text{O}_7$	392
$\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$	532
$\text{Pb}_2\text{Ir}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_7$	557
RhO_3	587
Ni-MnO_2	900
LaNiO_3	620
$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	637
Электрод с Ag	910
Электрод с ПП*	950
NiO-CoO	1200

Видно, что большинство бифункциональных катализаторов содержат платиновые металлы. В МЭИ [31, 32] разработан двухслойный пористый гидрофобизированный воздушный электрод, не содержащий платиновых катализаторов и способный циклироваться. Первоначально бифункциональным катализатором служил пиролизированный макроцикл кобальта – пирополимер (ПП*, см. табл. 5), созданный в ИНЭОС РАН и Ивановском государственном химико-технологическом университете. Дальнейшие работы показали, что более высокую активность и стабильность имеет

трехслойный электрод с никелевым слоем, активным в реакции выделения кислорода, средним слоем с катализатором восстановления кислорода (диоксидом марганца, перовскитом или пирополимером) и диффузионным слоем для подвода воздуха. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода воздуха на таких электродах составляла 700-800 мВ. Хаас с сотрудниками создали перезаряжаемый воздушный электрод с бифункциональным катализатором $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ [30]. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода на этом электроде при плотности тока 100 mA/cm^2 была 900-950 мВ. В качестве анодов в паре с воздушными электродами применялись железо, цинк, а в последнее время – металлогидриды.

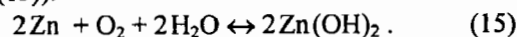
Воздушно-железные ХИТ разрабатывали шведская национальная корпорация развития [33], фирмы Вестингауз (США) [34] и Сименс (ФРГ) [34]. Все они использовали воздушный электрод с серебряным катализатором на никелевой [33] и углеродистой [34] основах. Фирма Сименс применяла двухслойный (соответственно из никеля и сажи) электрод. Отрицательным служил электрод, изготовленный из чистого дисперсного железного порошка. Параметры ХИТ приведены в табл. 6. Как видно, ХИТ имеют высокую удельную энергию и приемлемый ресурс. Стоимость их оценивается порядка $150 \text{ \$/кВт}\cdot\text{ч}$. Однако воздушно-железные ХИТ имеют низкие удельную мощность и КПД (ниже 50%), которые заметно снижаются при температурах ниже 273 К.

Таблица 6

Параметры электрически перезаряжаемых ХИТ

Анод	$U_{\text{раз}}$, В	Энергоемкость, Вт·ч	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг	Ресурс, циклы (ч)	Источник
Fe	1.0-0.9	30000	70-80	20	1000	[33]
Fe	1.0-0.9	40000	75-100	20	500	[34]
Zn	1.2-0.9	100	130	40	(400)	[18]
Zn	1.3-1.0	120	120	40	(1500)	[18]
Zn	1.3-1.0	15-240	120	60	500	[36,37]
MH_x	0.8-0.7	-	65-100	70	-	[24, 38, 39]

При разработке воздушно-цинковых перезаряжаемых ХИТ наряду с проблемами воздушного электрода возникают серьезные проблемы цинкового электрода (дендритообразование и перемещение активной массы). Эти проблемы удается в значительной мере решить при переходе на вторичный процесс разряда цинка, т.е. через гидроксид и оксид цинка (реакции (9) и (15)):



Для этого используют щелочной раствор, насыщенный ZnO , вводят добавки, снижающие растворимость цинка (KF и K_2CO_3 [35]), добавляют волокна в состав электрода, применяют устойчивые сепараторы. Для снижения скорости коррозии цинка в состав

анода вводят PbO. Фирма AER Energy Resources разработала воздушно-цинковый портативный ХИТ, предназначенный для ноутбуков, емкостью 20 А·ч [18]. К особенностям этого ХИТ можно отнести управление скоростью поступления воздуха (от нулевой до максимальной, соответствующей току пика – 3А). Характеристики ХИТ приведены в табл. 6. Фирма Dreisbach Electromotive разрабатывает ХИТ планарного типа биполярной конструкции, предназначенный для электромобиля [18]. Анод готовится из порошкового цинка. Электролит (КОН) содержит загуститель. Для устойчивой работы ХИТ регулируется влажность воздуха и удаляется CO₂ (см. табл. 6).

В Швейцарии [36, 37] разрабатывается воздушно-цинковый ХИТ с анодом на основе порошкового цинка, электролитом, состоящим из раствора КОН, ZnO и KF, и двухслойным воздушным электродом с перовскитовым катализатором на носителе из графитизированной сажи. Параметры ХИТ приведены в табл. 6. Из нее следует, что воздушно-цинковые ХИТ характеризуются высокими значениями удельной энергии, однако их удельная мощность относительно невелика. За последние годы удалось существенно повысить ресурс этих ХИТ. Стоимость ХИТ оценивается в 120-130\$/кВт·ч. К недостаткам ХИТ следует отнести относительно невысокий КПД (40-45%) и чувствительность к перезаряду.

В последние годы проявляется интерес к ХИТ на основе системы воздух-металлгидрид (МН_x) [24, 38, 39]:



В качестве отрицательного используется электрод, содержащий водородсорбирующий интерметаллид, например типа АВ₅. У этого электрода нет недостатков, присущих перезаряжаемому цинковому электроду, однако он склонен к саморазряду, особенно при взаимодействии с кислородом, выделяющимся при заряде ХИТ. Для снижения скорости саморазряда необходимо применять диафрагму, непроницаемую для кислорода. Разработка этих ХИТ находится на стадии создания лабораторных макетов. Напряжение элементов при токе C/5 составляет 0.7-0.8 В при разряде и 1.4-1.5 В при заряде. Макеты испытаны в течение 30-100 циклов. В табл. 6 приведены расчетные данные по удельным параметрам данных ХИТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и производятся первичные воздушно-цинковые ХИТ, параметры которых значительно превосходят параметры традиционных первичных ХИТ.

Заметные успехи достигнуты в разработке перезаряжаемых ХИТ. Созданы и испытываются на электромобилях механически перезаряжаемые воздушно-цинковые ХИТ. Разработаны и производятся небольшими сериями воздушно-алюминиевые механически перезаряжаемые ХИТ с соевым электролитом,

удельная энергия которых достигает 400 Вт·ч/кг. Предложены новые относительно недорогие бифункциональные катализаторы воздушного электрода. Значительно увеличена наработка (до 500 циклов) воздушно-цинковых электрически перезаряжаемых ХИТ. Предложены и изучаются электрически перезаряжаемые ХИТ на основе системы воздух-металлгидрид.

Однако возможности развития ХИТ с воздушными электродами далеко не исчерпаны. Необходимо продолжить исследования воздушных электродов с целью увеличения их активности и ресурса, повышения стабильности подложек воздушных электродов, цинковых перезаряжаемых электродов и алюминиевых анодов, воздушно-металлгидридных ХИТ, оптимизации конструкций и совершенствования технологии ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981.
2. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Wiesener K., Garcke J., Schneider W. Electrochem. Stromquellen. Berlin: Akademie Verlag, 1981.
4. Багоцкий В.С., Некрасов Л.Н., Шумилова Н.А. // Успехи химии. 1965. Т.34. С.1697.
5. Hoar J.P. The electrochemistry of oxygen. N.Y.: Interscience Publ., 1968.
6. Tarasevich M.R., Sadovskiy A., Yeager E. // Comprehensive Treatise of Electrochemistry / Eds. V.E.Conway, J.O.M.Bockris. V.7. Chap. 6. N.Y.: Plenum Press, 1983.
7. Дамьянович А., Бард А.Т. // Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать. М.: Мир, 1982. С.57-85.
8. Кун А.Т. // Электрохимия. Прошедшие тридцать и будущие тридцать. М.: Мир, 1982. С.108.
9. Коровин Н.В., Касаткин Э.В. // Электрохимия. 1993. Т.39. С.448.
10. Iliev I., Gamburzev S., Kaisheva A., Mrha J. // J. Appl. Electrochem. 1975. V.5. P.291.
11. Zinola C.F., Castro Luna A.M., Triaca W.E., Arvia A.J. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.1627.
12. Perez J., Gonzalez E.R., Ticinelli E.A. // Electrochim. Acta. 1998. V.44. P.1329.
13. Радюшкина К.А., Тарасевич М.Р. // Докл. АН СССР. 1986. Т.288. С.397.
14. Базанов М.И., Силинг С.А., Смирнов Р.П. // Электрохимия. 1996. Т.32. С.1120.
15. Чизмаджев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971.
16. Коровин Н.В., Лужин В.К. // Электрохимия. 1979. Т.15. С.360.
17. Коровин Н.В., Кичеев А.Г., Лужин В.К. // Электрохимия. 1972. Т.8. С.146.
18. Hamlen R. // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. N.Y.: McGraw Hill, 1995. P.38.1-38.45.
19. Bender S.F., Cretzmeyer J.W., Reise T.F. // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. McGraw Hill, 1995. P.12.1-12.16.
20. KoroVin N.V. // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.171.
21. KoroVin N., Kleimenov B., Agaphonov N., Guryanov M. // Ext. Abstr. 46th ISE Meeting. Xiamen, 1995. P.1-5-12.
22. Koretz B., Harats Y., Goldstein J.R., Korall M. // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.143.

23. *Jorissen L., Garche J.* // New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P.159.
24. *Коровин Н.В.* Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1978.
25. *Korovin N.V., Kleimenov B.V., Dyachkov E.V., Voligova I.V.* // Ext. Abstr. Joint Intern. Meeting ES and ISE. Paris, 1997. P.288.
26. *Волигова И.В., Коровин Н.В., Клейменов Б.В., Дьячков Е.В.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.169.
27. *Бычковский С.К., Кассюра В.П., Самойлова Л.А.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.162.
28. *Swette L., Kackley N., McCarty S.A.* // J. Power Sources. 1991. V.36. P.323.
29. *Horowitz H.S., Longo J.M., Horowitz H.H.* // J. Electrochem. Soc. 1983. V.130. P.1851.
30. *Muller S., Striebel K., Haas O.* // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.1661.
31. *Korovin N.V., Voligova I.V., Kleimenov B.V.* // Ext. Abstr. 50th ISE Meeting. Italy, Pavia, 1999. P.1.19.
32. *Волигова И.В. и др.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.166.
33. *Carlsson L., Ojefors L.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V.127. P.525.
34. *Jackovitz J.F., Bayles G.A.* // Handbook of batteries / Ed. D.Linden. N.Y.: McGraw Hill, 1995. P.30.1-30.24.
35. *Adler T.C., McLarnon F.R., Cairns E.J.* // J. Electrochem. Soc. 1993. V.140. P.289.
36. *Schlatter C., Comninellis Ch., Muller S., Haas O.* // Chimia. 1995. V.49. P.27.
37. *Muller S., Holzer F., Haas O.* // Batteries for portable application and electric vehicles / Eds. C.F.Holmes, A.R.Landgrebe. Pennington: Electrochem. Soc., 1997. P.859.
38. *Gamburtzev S. et al.* // Batteries for portable application and electric vehicles / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: Electrochem. Soc., 1997. P.726.
39. *Волигова И.В., Ермакова М.Н., Клейменов Б.В., Коровин Н.В.* // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999. С.165.