

УДК. 541.13

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЗРАБОТКИ ВОЗДУШНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С КАТАЛИЗАТОРОМ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА

В.З.Барсуков, В.Г.Хоменко, С.В.Чивиков, П.А.Антоненко*

Киевский государственный университет технологий и дизайна, Украина

**Украинский государственный химико-технологический университет, Днепропетровск*

Поступила в редакцию 25.05.2000 г.

Исследована возможность использования полианилина (ПАН) в качестве катализатора восстановления кислорода в воздушно-металлических источниках тока с анодами на основе Zn, Al и Mg. Полученные характеристики ХИТ систем "O₂(ПАН)-Zn" и "O₂(ПАН)-Mg" позволяют считать их перспективными для замены существующих марганцево-цинковых и воздушно-металлических ХИТ в некоторых областях практического применения.

The possibility for using of polyaniline (PAN) is investigated as the catalyst for oxygen reduction in Air - Metal batteries with Zn, Al and Mg anodes. The achieved characteristics of systems "O₂ (PAN) -Zn" and "O₂ (PAN)-Mg" allow one to consider their as the perspective systems for substitution of existing MnO₂-Zn and air - metal batteries in some fields of practical application.

ВВЕДЕНИЕ

Электронно-проводящие полимеры (ЭПП), которые в литературе называют еще "органическими металлами", привлекают большое внимание исследователей, что связано с их разнообразными физико-химическими свойствами и перспективами практического применения. К числу наиболее стабильных и доступных полимеров относится полианилин (ПАН).

В работах [1, 2] сообщалось о возможности применения ПАН в качестве катализатора восстановления кислорода в кислых и нейтральных средах. Использование кислорода воздуха как активного вещества для положительных электродов химических источников тока (ХИТ) с таким катализатором позволяет создать электрохимические системы с достаточно большим сроком службы и удельной энергией. В связи с этим основное внимание в данной работе уделено разработке пригодных для широкого практического использования композитных электродов с воздушной деполяризацией (ВД) на основе ПАН и исследованию макетов различных вариантов воздушно-металлических систем, в которых в качестве отрицательного электрода использовали Zn, Al и Mg.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Разработку электродов ВД на основе ПАН можно считать конкурентоспособной из-за целого ряда достоинств полимера:

- а) относительно низкой стоимости ПАН и его исходного мономера – анилина;
- б) технологической простоте получения ПАН;
- в) небольшой плотности ПАН, позволяющей создать легкий катод, благодаря которому ХИТ может обладать высокой удельной емкостью и энергией;

г) высокой химической и электрохимической стабильности ПАН, которая создает предпосылки для создания электродов ВД с длительным сроком службы и хранения.

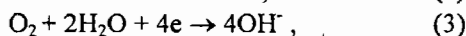
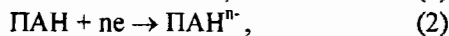
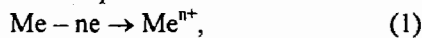
Электрокаталитическое восстановление кислорода на ПАН протекает в кислых и нейтральных средах [1, 2]. Это позволяет при создании воздушно-металлических ХИТ заведомо отказаться от использования щелочного электролита. Известно, что именно карбонизация щелочного электролита является основной причиной быстрого (в течение нескольких месяцев) выхода из строя стандартных воздушно-металлических ХИТ после приведения их в действие. Несомненно, что характеристики электрода ВД будут сильно зависеть от его эффективной электропроводности, толщины и площади удельной поверхности. В этой связи применение ЭПП особенно перспективно, так как полимер может быть получен в виде тонких проводящих пленок, нанесенных на пористый каркас. Кроме того, в этом случае необходимо отметить возможность достижения больших значений эффективной удельной поверхности полимерного электрода. Следуя [3], проводящий полимер можно рассматривать как "батарею микроэлектродов", реализованных на молекулярном уровне. Каждая элементарная полимерная цепь с чередующимися двойной и одинарной химическими связями (цепь поли-π-сопряжения) может рассматриваться в виде такого единичного микро-электрода.

Особенно важно отметить, что ПАН может быть применен для изготовления перезаряжаемого электрода, способного работать как воздушный катод при разряде и как "протекторный" анод при заряде. Для реализации подобных электродов обычно необходима локализация электрохимических реакций заряда и разряда на различных участках поверхности электрода. Наиболее простой путь – введение в активную массу различных материалов (протекто-

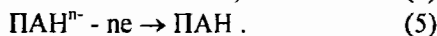
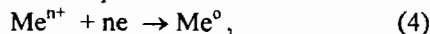
ров), участвующих в реакции заряда и разряда электрода. При этом разряд на электроде ВД должен протекать в основном благодаря реакции восстановления кислорода, а введенные добавки "протектора" должны выполнять роль частично расходуемого вещества. Реакция заряда для такого электрода должна быть локализована на этих добавках.

Роль добавки, удовлетворяющей этим условиям, может выполнять собственно ПАН. Запишем основные (наиболее вероятные) электрохимические реакции в нейтральной среде, которые будут протекать при разряде-заряде металл-воздушного элемента с ПАН в качестве катализатора и "протектора":

Разряд:



Заряд:



Как видно из приведенных реакций, при разряде металл-воздушного ХИТ ПАН участвует в токообразующей реакции одновременно с восстановлением кислорода. При этом устанавливается компримисный потенциал. В зависимости от соотношения величин потенциалов ПАН и восстановления кислорода могут возникнуть два варианта. Первый — потенциал ПАН электрода более электроположителен, или близок к потенциалу восстановления кислорода; при этом повышается разрядное напряжение элемента. Во втором варианте потенциал ПАН электрода электроотрицательнее, чем потенциал электровосстановления кислорода. Второй вариант в принципе также может быть реализован при сообщении ПАН определенного количества электричества. Тем не менее, он не пригоден для воздушных электродов, так как приводит к снижению рабочего напряжения на элементе, и осуществлять его заведомо не целесообразно.

Проанализируем более подробно первый вариант. Потенциал монотонно снижается по мере разряда ПАН электрода. Затем достигается потенциал восстановления кислорода и в дальнейшем электрод ведет себя аналогично обычному воздушному электроду.

Рассмотрим процесс заряда. Здесь возможен только один вариант, при котором реакция на электроде идет с меньшим перенапряжением, чем выделение кислорода. Именно этот вариант реализуется в нашем случае, так как заряд ПАН электрода проходит при очень малом перенапряжении.

Таким образом, существуют теоретические предпосылки для реализации перезаряжаемого ХИТ с электродом ВД на основе ПАН. Количество зарядно-разрядных циклов такого воздушно-металлического ХИТ зависит, с одной стороны, от емкости ПАН, а с другой, — от способности металлического электрода к регенерации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ПАН обычно получают либо путем электрохимического окисления на различных электродных материалах, либо путем непосредственного окисления анилина при контакте с химическим окислителем. Электрохимическая полимеризация имеет ряд преимуществ перед химической. Во-первых, продуктом реакции является электроактивная пленка на поверхности электрода, обладающая высокой электропроводностью. Во-вторых, выход по току близок к 100%, что позволяет получать пленку нужной массы и толщины. Наконец, в-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. Несмотря на эти достоинства, электрохимический способ получения полимера недостаточно производителен в условиях возможного массового выпуска ХИТ, а также требует высокой степени очистки реактивов. В связи с этим исследования в данной работе были направлены, главным образом, на изучение полимера, полученного химическим путем. За основу была принята методика синтеза ПАН, изложенная в работе [4]. Синтез ПАН проводился в растворах минеральных кислот (серная или соляная), концентрация которых обычно составляла 1 М. Концентрация анилина не превышала 0,5 М. Использовались разнообразные химические окислители (дихромовокислый калий, персульфат аммония, пероксид водорода и т.д.). Количество окислителя не превышало стехиометрическое, так как при избытке наблюдается частичное разрушение полимера. Такой переокисленный ПАН малоприменим для разработки электродов. Полимер извлекали из реакционной среды фильтрованием раствора. Затем осадок промывали и сушили при температуре не более 100°C. Для изготовления электродов применяли измельченный полимер.

Для контроля качества синтезированного материала и оценки его свойств использовали гальваностатические и циклические вольтамперометрические методы исследования. Электрохимические измерения выполнялись в стандартной ячейке по трехэлектродной схеме с использованием хлорсеребряного электрода сравнения и платинового вспомогательного электрода. Измерения проводились на потенциостате ПИ-50-1.1.

Все потенциалы в статье приведены относительно стандартного водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации лабораторной модели циклируемого воздушного электрода были изготовлены экспериментальные ПАН электроды путем напыления частиц полимера на графитовый стержень площадью 0,5 см². Для изготовления этих электродов использовали полимеры, полученные как химическими, так и электрохимическими методами в разных условиях. Результаты выполненных исследований показали, что при определенных условиях хими-

ческого синтеза ПАН можно успешно получить продукт, который имеет электрохимические характеристики на уровне лучших полимерных пленок, полученных электрохимическим способом. Циклические вольтамперные кривые для ПАН, синтезированного химическим путем, имеют тот же характер, что и для ПАН, осажденного электрохимической полимеризацией (рис.1). С учетом этих обстоятельств, а также значительно более высокой производительности химического синтеза, в дальнейшем для электродов ВД использовали ПАН, полученный химической полимеризацией.

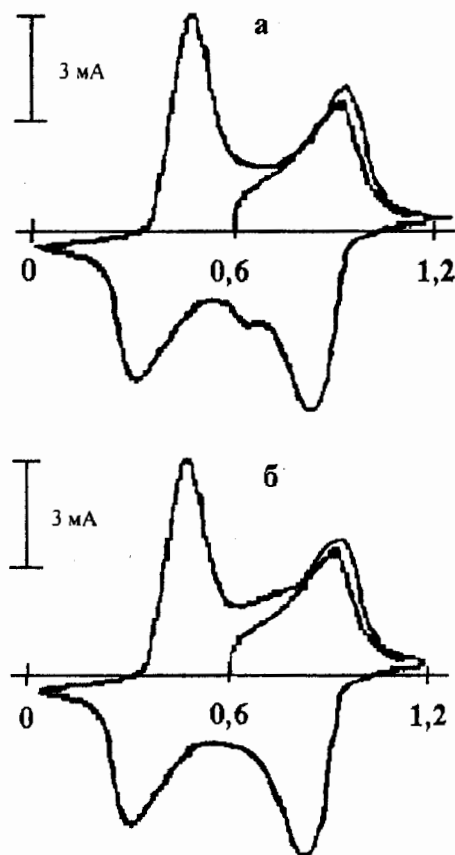


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые на графитовом электроде ($S = 0,5 \text{ см}^2$), покрытом химически (а) и электрохимически (б) синтезированным ПАН. Электролит — 1 М НСl; скорость развертки — 50 мВ/с

На рис. 2 приведены гальваностатические зарядно-разрядные кривые для экспериментального ПАН электрода в различных режимах разряда. Следует отметить, что при разряде электрода относительно малыми значениями тока появляется область устойчивого значения потенциала (кривая 3). Эта область, собственно, и соответствует процессу электровосстановления кислорода на ПАН электроде.

Рассмотрим реакции, которые в принципе могут протекать при восстановлении кислорода в кислых и нейтральных средах, и соответствующие им стандартные и электродные потенциалы [5]:

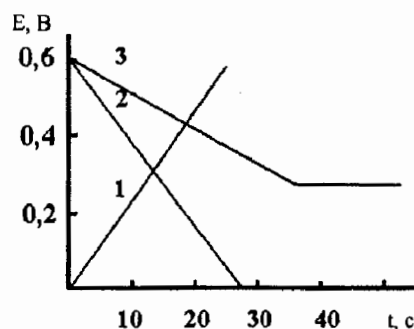


Рис. 2. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые ПАН электрода ($S = 0,5 \text{ см}^2$) в 1 М растворе соляной кислоты: 1 — зарядная кривая $I_1 = 2 \text{ мА}$; 2, 3 — разрядные кривые при токах $I_2 = 2 \text{ мА}$ и $I_3 = 0,1 \text{ мА}$ соответственно

Стационарный потенциал ПАН электрода, который устанавливается в 1М растворе соляной кислоты ($\text{pH} \sim 0$), составляет обычно около 0,56 В. Исходя из близких к этой величине значений стандартных потенциалов и учета реальных концентраций растворенного кислорода и пероксида водорода (порядка 10^{-3} М), можно предположить, что электровосстановление кислорода на ПАН электроде протекает с образованием пероксида водорода (реакция (3)). Этот механизм также подтверждается специальными экспериментами по устойчивому окрашиванию проб электролита при введении 0,5 М раствора KI, что является качественной реакцией на пероксид водорода.

Для изучения электрокаталитических свойств ПАН проведены хроноамперометрические исследования экспериментальных электродов в 1М растворе НСl. Эффективность ПАН как катализатора оценивали по значению предельного тока восстановления кислорода. Электрод потенциостатически выдерживали при потенциале 0,6 В, после чего потенциал ступенчато изменяли до 0,0 В и записывали соответствующие хроноамперометрические зависимости в разных условиях. На рис. 3 приведены такие зависимости.

Из экспериментальных данных видно, что ток восстановления кислорода в растворе, обедненном кислородом (кривая 2), имеет относительно невысокие значения в данном диапазоне потенциалов. Когда аналогичный эксперимент был выполнен после насыщения раствора кислородом, наблюдались значительно более высокие значения предельного тока (кривая 3). Наибольшие значения тока на ПАН электроде получены в растворах с непрерывной подачей кислорода к поверхности электрода (кривая 4). Поскольку на графите также возможно электровосстановление кислорода, в качестве базы сравне-

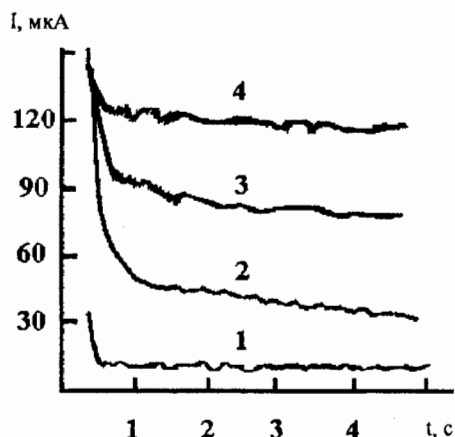


Рис. 3. Хроноамперометрические зависимости графитового электрода ($S = 0,5 \text{ см}^2$) до (1) и после (2, 3, 4) нанесения ПАН катализатора (масса ПАН 0,6 мг) в 1 М растворе HCl, полученные при изменении потенциала от 0,6 В до 0 В. Кривая 2 получена в растворе с низким содержанием кислорода (через раствор был пропущен азот); кривая 3 – в растворе, насыщенном кислородом, кривые 1, 4 – в растворе с непрерывной подачей кислорода к поверхности электрода

ния исследован графитовый электрод до нанесения ПАН в растворе с непрерывным подводом кислорода к электроду. Как и следовало ожидать, восстановление кислорода наблюдается в таком же диапазоне потенциалов, что и на ПАН электроде. В то же время на ПАН электроде восстановление кислорода протекает значительно более активно. Из рис. 3 (кривая 1) видно, что предельный ток электровосстановления кислорода очень невысок для графитового электрода. Таким образом, можно уверенно утверждать, что основной вклад в токообразующий процесс вносит электровосстановление кислорода на ПАН катализаторе.

В работе исследовали также электрокаталитическое восстановление кислорода на электродах с разным количеством нанесенного ПАН. В табл. 1 приведены результаты соответствующего эксперимента. Видно, что наибольший выигрыш в каталитической активности проявляют электроды с относительно небольшой толщиной (массой) нанесенного полимера.

Таблица 1

Предельные токи электровосстановления кислорода на ПАН электроде ($S=0,5 \text{ см}^2$) в 1 М растворе HCl, мкА

Масса ПАН, мг	Емкость ПАН, мкЛ	I_1	I_2	I_3
0,3	52	13	72	108
0,6	108	27	89	125
0,9	164	31	97	141
1,2	193	33	103	154
1,5	240	37	106	159
2,0	341	39	107	162

Примечание. I_1 – в обедненном по кислороду; I_2 – в растворе, насыщенном кислородом; I_3 – в растворе с подачей кислорода к поверхности электрода.

При увеличении содержания ПАН свыше 1,2 мг скорость электровосстановления кислорода существенно не меняется. В связи с этим для создания эффективных электродов ВД необходимо конструировать электроды с относительно небольшой толщиной полимера, но в то же время электрод должен обладать большой удельной поверхностью.

Одним из возможных решений поставленной задачи может быть разработка композитных материалов на основе ПАН и терморасширенного графита с развитой внутренней поверхностью. Были получены такие материалы с содержанием графита в композите в пределах от 10 до 70%.

Разработанные электроды были применены для изготовления и испытания макетов воздушно-металлических ХИТ. В работе изучали прежде всего возможность создания малогабаритного первичного ХИТ с большим сроком службы, поскольку большинство выпускаемых ХИТ данного типа имеют срок эксплуатации несколько месяцев. Например, по данным фирмы Duracell Inc., Bethel, Conn. срок эксплуатации воздушно-цинковых ХИТ типа DA230, DA675 составляет два месяца.

Для проверки рассмотренных предпосылок и оценки практических возможностей был реализован воздушно-цинковый ХИТ в стандартном цилиндрическом типоразмере «AAA» с использованием цинкового стаканчика от соответствующего марганцево-цинкового элемента. В таком исполнении MnO_2 электрод был заменен на значительно более лёгкий воздушный электрод с ПАН катализатором, полученным химическим способом. Характеристики рассматриваемого воздушно-металлического элемента в значительной мере зависят от состава электролита. Одним из основных ограничений в этом случае может быть испарение воды, которое приводит к высыханию электролита и постепенной потере работоспособности системы. Эта проблема типична при разработке воздушно-металлических элементов, так как данные электрохимические системы должны быть открыты для свободного доступа кислорода воздуха. Одним из вариантов решения проблемы испарения воды может быть применение гигроскопических солей для приготовления электролита. С этой целью мы детально исследовали равновесие растворов хлористого цинка с атмосферной влагой. Результаты экспериментов показали, что 40-60%-ные растворы хлористого цинка находятся в достаточно устойчивом динамическом равновесии с атмосферной влагой при средней влажности воздуха 60-80% в широком температурном диапазоне. Вместе с тем следует отметить, что минимальное значение удельного сопротивления раствора хлористого цинка находится в диапазоне концентраций от 20 до 40%. Поэтому в качестве оптимального «компромисса» между электропроводностью и устойчивостью к испарению обычно выбирали 40-45% ZnCl_2 .

Таблица 2

Сравнительная характеристика разработанных воздушно-металлических ХИТ и стандартного щелочного марганцево-цинкового элемента

Характеристики ХИТ	O ₂ (ПАН)Zn	O ₂ (ПАН)Mg	O ₂ (ПАН)Al	MnO ₂ -Zn
Разрядная емкость, мА·ч	420	340	310	380
Удельная энергия, Вт·ч/кг	140	200	126	45
Масса элемента, г	3	2,7	2,7	11,0
Размеры, см (H/d)	4,5 / 1,0	4,5 / 1,0	4,5/1,0	4,5/1,0
Напряжение разомкнутой цепи, В	1,2	1,8	1,3	1,5
Разрядное напряжение, В (R нагрузки = 200 Ом)	1,0	1,6	1,1	1,1-1,3
Ток короткого замыкания, А	1,0	1,2	1,0	1,4
Срок службы, лет	5	<1	<0,5	<2
Саморазряд, % в месяц	1,5-2,0	2,0-4,0	3,0-6,0	1,0-3,0
Количество циклов	≥ 50	-	-	-

ХИТ системы «воздух(ПАН)/ZnCl₂/Zn» были реализованы в двух вариантах: как перезаряжаемый и как первичный источники. Перезаряжаемый ХИТ отличался увеличенным содержанием ПАН и электролита по сравнению с первичным вариантом. Источник отдавал минимальную удельную энергию порядка 140 Вт·ч/кг при непрерывном глубоком разряде. Максимальная величина удельной энергии, которую можно устойчиво получать в режиме непрерывного циклирования такого ХИТ, составляла около 20 Вт·ч/кг, причём эта величина в наших макетах ограничивалась емкостью полимерного электрода и зависела от его запаса в источнике.

При использовании сепаратора фирмы "Varta" для свинцово-кислотного аккумулятора было получено 50 глубоких зарядно-разрядных циклов, после чего образовавшиеся дендриты цинка приводили к коротким замыканиям между электродами. Срок службы такого ХИТ, несомненно, может быть увеличен при применении более совершенных сепарационных материалов и порошковых цинковых электродов, что будет препятствовать дендритообразованию в системе.

Основные характеристики разработанных воздушно-цинковых ХИТ с ПАН катализатором приведены в табл. 2 (столбец 2), типичные гальваностатические разрядные кривые – на рис. 4.

Сопоставление разработанных воздушно-цинковых ХИТ со стандартными марганцево-цинковыми элементами в том же типоразмере "AAA" (столбец 5) демонстрирует значительные преимущества разработанных ХИТ как с точки зрения удельной энергии (140 против 45 Вт·ч/кг), так и по сроку службы (5 лет против максимум 2 лет). При этом следует отметить, что энергетические возможности воздушно-цинковой системы не были реализованы полностью.

Как следует из рис. 4, на кривой непрерывного разряда 2 можно выделить участок быстрого сниже-

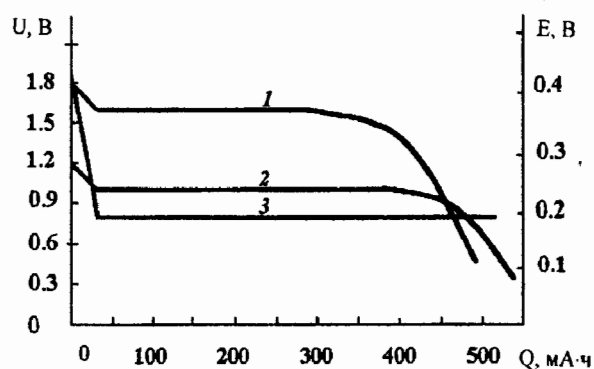


Рис. 4. Разрядные кривые цилиндрических O₂(ПАН)-Mg (1) и O₂(ПАН)-Zn (2) ХИТ; зависимость потенциала ПАН катода ВД в режиме непрерывного разряда (3) (R нагрузки = 200 Ом)

ния напряжения, который связан с собственно разрядом полимерного электрода. Далее наблюдается участок стабильного значения напряжения (ответствующий собственно кислородной деполяризации), после которого происходит постепенное снижение напряжения.

Независимая регистрация потенциала ПАН электрода (кривая 3) во время разряда ХИТ указывает на то, что снижение рабочего напряжения системы связано, в первую очередь, с увеличением внутреннего сопротивления ХИТ, но не с возрастанием поляризации O₂/ПАН электрода. Воздушный электрод с ПАН катализатором демонстрирует идеальную горизонтальную разрядную кривую вплоть до практически полной выработки запаса цинка в элементе (кривая 3).

Наиболее очевидным продуктом разрядной реакции на цинковом электроде в нейтральном или слабокислом электролите должно быть образование Zn(OH)₂ или ZnO. В условиях непрерывного разряда, когда достигается значительное содержание цинка в электролите, в осадок выпадает оксихлорид ZnCl₂·4Zn(OH)₂ [7] на поверхности отрицательного

электрода и в порах сепаратора. По-видимому, именно образование оксихлорида приводит к постепенному увеличению внутреннего сопротивления ХИТ.

Исходя из изложенного, можно определить некоторые дальнейшие пути повышения удельной энергоемкости и срока службы воздушно-цинковых макетов ХИТ с ПАН катализатором:

а) увеличение рабочей поверхности цинкового электрода; это можно осуществить, применив рулонную конструкцию ХИТ или используя порошковый цинковый электрод;

б) использование гидрофобной мембраны [8] в "дыхательных" отверстиях ХИТ, что позволит избежать испарения воды и отказаться от применения концентрированного раствора $ZnCl_2$ в качестве электролита (образование нерастворимых продуктов разряда цинкового электрода более характерно для концентрированных растворов хлористого цинка).

В работе также исследовались характеристики ХИТ с ПАН катализатором и другими анодными материалами (Mg, Al) с целью возможного дальнейшего повышения удельной энергии системы. Использование в качестве анодных материалов магния и алюминия является достаточно перспективным. Во-первых, стандартный потенциал у этих металлов значительно более отрицателен, чем у цинка, что дает возможность увеличить ЭДС элемента при замене в нем цинкового анода. Во-вторых, электрохимический эквивалент этих металлов также значительно ниже, чем у цинка. Наконец, преимуществом этих легких металлов является их более высокая распространенность в земной коре (по сравнению с цинком). По этим соображениям нами были сконструированы макеты воздушно-металлических ХИТ с алюминиевыми и магниевыми анодами.

В элементе с алюминиевым анодом в качестве электролита использовали гигроскопичный раствор $AlCl_3$. Для замедления коррозии и ускорения образования защитной пленки на Al электролит содержал присадку хромат-ионов, являющихся анодными ингибиторами. Основные характеристики данного ХИТ приведены в табл. 2 (столбец 4). Необходимо отметить, что при исследовании возможностей применения алюминия в качестве анодного материала авторы столкнулись со следующими проблемами:

1) резким понижением напряжения элемента при включении его на разряд после периода бездействия;

2) очень высокой поляризацией после включения нагрузки алюминиевого анода (явление отрицательного дифференц-эффекта);

3) значительной коррозией анода, особенно при прерывистых режимах эксплуатации;

4) неравномерностью растворения анода, которая приводит к местному (точечному) его разъеданию.

Все это не позволило реализовать элемент со значительным сроком эксплуатации и с более высоким рабочим напряжением, чем в элементе с цинковым анодом.

Повысить электрические характеристики воздушно-металлической системы удалось, в какой-то мере, за счет применения магниевого анода. В работе был испытан воздушно-магниевый источник тока цилиндрической конструкции, подобный ХИТ с цинковым анодом. Для элементов длительного действия, как показали исследования, наиболее подходящим электролитом является раствор $MgBr_2$.

К основным достоинствам магниевого элемента относится его высокое разрядное напряжение, превышающее примерно на 0,6 В напряжение ХИТ с цинковым анодом, и более высокая удельная энергия (до 200 Вт·ч/кг). Хотя эффективное использование магния в элементе значительно ниже, чем у цинка, однако, вследствие низкого электрохимического эквивалента, фактический весовой расход магния на единицу электричества не превышает 30% от подобной величины для цинка.

Для замедления коррозии Mg в электролит были добавлены различного рода ингибиторы. Однако полностью исключить коррозию анода не удалось, причем коррозия особенно сильно проявлялась при включении элемента на разряд и при увеличении плотности тока. Это прежде всего приводило к резкому снижению срока службы. К недостаткам элемента относится заметное ухудшение его характеристик при слабых прерывистых режимах разряда, так как магниевый анод после его активации под нагрузкой сохраняет свою активность и в неработающем состоянии. Недостатком элемента является также наличие у него периода "замедленного действия" при включении на разряд.

Необходимо отметить, что для создания макетов воздушно-магниевых ХИТ авторы статьи использовали чистый магний. Возможно, поэтому перечисленные недостатки в такой сильной степени были присущи данному ХИТ. Известно, что использование разного рода присадок (например Al, Zn, Mn) к магниевому аноду дает возможность значительно улучшить антикоррозионные свойства анода. Поэтому работу над воздушно-магниевой системой по-прежнему рассматриваем как весьма перспективную, и заинтересованы во всесторонних испытаниях для этих целей устойчивых к электрохимической коррозии магниевых сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование ПАН как катализатора восстановления кислорода показывает принципиальную возможность применения ПАН для электродов ВД. В настоящей работе получены композитные воздушные электроды на основе ПАН и терморасширенного графита, которые использовались в макетах воздушно-металлических ХИТ. Как показывают результаты проведенных нами испытаний данных источников тока, их можно считать перспективными для замены существующих марганцево-цинковых и воздушно-металлических ХИТ в некоторых областях практического применения.

Дальнейшие исследования будут направлены на решение проблем, связанных с повышением циклируемости цинковых анодов, коррозионной стойкости магниевых сплавов, применением соответствующих сепарационных и мембранных материалов, а также усовершенствованием технологии и конструкции воздушно-металлических ХИТ с ПАН катализатором.

Авторы благодарны за финансовую поддержку исследований в рамках международного гранта INTAS-UA-95-214 и программы "Наука во имя мира" SFR 973849.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чивиков С.В., Барсуков В.З., Корнеев Н.В. // Фундаментальные проблемы электрокатализа: Тез.

докл. III Всесоюз. конф. по электрокатализу. М., 1992. 155 с.

2. Barsukov V., Chivikov S., Khomenko V. // Ext. Abstr. 50th ISE Meeting. Italy, Pavia, 1999. 387 p.

3. Barsukov V., Chivikov S. // Electrochim. Acta. 1996. V.41, №11/12. P. 1773-1779.

4. Ghosh Soumyadeb, Kalpagam V. // Synthetic Metals. 1989. V.33. P.11-17.

5. Справочник химика. М.: Химия, 1984. Т.3. С.744-745.

6. Chahoon N.C. // Trans. Electrochem. Soc. 1947. V.92. P.157.

7. Пат. 05205784 Япония. Oxygen-permeable composite membranes and batteries using them / Noya Shigetō, Ogawa Masahiko, Eda Nobuo (Japan); Matsushita Electric Ind Co Ltd. (Japan); Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 05205784 A2; 13 Aug.1993 .