

## РАЗРАБОТКА ОСНОВ СОЗДАНИЯ ВОЗДУШНО-АЛЮМИНИЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

Алексеев С.В., Илюшин Б.Б., Маркович Д.М., Новопашин С.А., Харламов С.М.  
*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН Новосибирск, Россия*  
[aleks@itp.nsc.ru](mailto:aleks@itp.nsc.ru)

Воздушно-алюминиевые источники тока (ВА ИТ) представляют собой примеры электрохимической системы, топливом в которой является алюминий, а окислителем – кислород воздуха. Основными элементами, входящими в состав ВА ИТ, являются алюминиевый анод, воздушный газодиффузионный катод, солевой или щелочной электролиты. Одним из преимуществ таких элементов является высокая удельная плотность энергии [1, 2]. По этому показателю воздушно-алюминиевые источники тока превосходят практически все реализованные к настоящему времени источники тока других систем. Однако, в силу сложности физико-химических процессов, протекающих при разряде ВА ИТ, многие особенности его работы остаются недостаточно изученными. В настоящее время основные исследования по созданию ВА ИТ проводятся с целью создания резервных и портативных источников тока для военных приложений, а так же источников энергии для электромобилей, при этом ВА ИТ со щелочным электролитом считается энергетически наиболее выигрышным. Он в несколько раз превосходит по удельным характеристикам источник с солевым электролитом [1]. Известные схемы ВА ИТ со щелочным электролитом [3 - 6] предусматривают принудительную циркуляцию и регенерацию электролита с целью стабилизации его состава и температуры. Несмотря на то, что наличие дополнительных контуров обслуживания понижает привлекательность ВА ИТ как источников энергии, в особенности для ниши портативных источников, в настоящее время информация о режимных особенностях работы портативных ВА ИТ со щелочным электролитом без дополнительных контуров практически отсутствует. В работе [7], где изучались работа портативных ячеек ВА ИТ без рециркуляции электролита, было показано, что пассивация алюминиевого анода при выпадении в осадок гидроокиси алюминия, являющейся продуктом токообразующей реакции, существенно ограничивает удельную емкость ячейки. В работе [8] предложено несколько систем тройных анодных сплавов не подверженных пассивации при выпадении из раствора гидроокиси алюминия и показано, что использование таких сплавов позволяет повысить удельную емкость портативных ВА ИТ без внешних контуров обслуживания не менее чем в 2.5 – 3 раза по сравнению с предлагаемыми в литературе двухкомпонентными сплавами. Несмотря на высокий интерес к ВА ИТ, особенности их работы при низких температурах окружающей среды остаются практически неизученными [5]. Систематическое экспериментальное исследование влияния температуры на рабочие характеристики ряда анодных сплавов в интервале температур 20 – 60 °С, выполненное в [9], показало, что, с понижением температуры в указанном диапазоне, рабочие плотности мощности всех исследованных сплавов падают в несколько раз. Одной из целей настоящей работы является исследование при пониженных и отрицательных температурах окружающей среды рабочих характеристик перспективных анодных сплавов, предложенных в [8]. Кроме того, исследована возможность построения батареи ВА ИТ, в ячейках которой за счет тепловыделения при разряде поддерживается заданная температура электролита. Газодиффузионный каталитический катод (ГКК) является одним из важных составных элементов ВА ИТ. Как правило, ГКК состоит из газодиффузионной мембраны,

катализатор, проводящей сетки для сбора заряда. К настоящему времени разработаны различные конструкции газодиффузионных воздушных катодов [10, 11]. В большинстве конструкций катализатором является платина [12 - 16]. Для удешевления конструкции и решения ряда технологических проблем при использовании воздуха в качестве источника кислорода идут работы по замене платины на палладий [17, 18]. Развитие технологий синтеза наночастиц, включая каталитически активные металлы, могут позволить увеличить эффективность каталитических реакций и уменьшить расход драгоценного металла (при использовании металлов платиновой группы) при изготовлении активной массы газодиффузионных катодов топливных элементов разработан в ИТ СО РАН [7] и является наиболее перспективным, т. к. за одну стадию синтезируется необходимый материал, представляющий собой наночастицы металлического катализатора на углеродной матрице. Технология синтеза позволяет управлять размером, составом наночастиц и оптимизировать каталитическую активность синтезированного материала для определенной химической реакции. В рамках данной работы исследована возможность изготовления газодиффузионного каталитического катода на основе каталитически активного материала синтезированного по плазменно-дуговому методу.

В целом проведенные исследования были направлены на поиск эффективных технических решений, необходимых для создания автономных ВА ИТ с высокими удельными характеристиками, способных работать в условиях Арктики.

Первая часть работы направлена на исследования разрядных характеристик алюминиевых анодных сплавов в водных растворах солевого, щелочного и смешанного соль-щелочь электролита при отрицательных температурах. Эксперименты проводились в климатической камере КХТВ - 120 с использованием ячеек призматической формы с рабочей площадью катода 8 кв. см. В качестве анодных сплавов использовались алюминий ЧДА, сплавы системы Al-In-Ga с содержанием индия 0,2%, 0,4%, 0,8% и галлия 0,02% и 0,04%, системы Al-Sn-Ga с содержанием олова 0,2%, 0,4%, 0,8% и галлия 0,02% , 0,04%, 0,06% и 0,08%, системы Al-Bi-Ga с содержанием висмута 0,2%, 0,4%, 0,8% и галлия 0,02% и 0,04%. Отметим, что согласно [8] все исследованные тройные сплавы являются не пассивирующимися. Поскольку поляризационные потери анодных сплавов быстро возрастают с понижением температуры, основное внимание уделялось исследованию возможности саморазогрева ячеек до заданной рабочей температуры за счет выделения тепла при разряде ячейки. Возможность саморазогрева характеризовалась зависимостью тока короткого замыкания ячейки от температуры. Эксперименты показали, что при пониженных температурах электролита максимальные токи короткого замыкания реализуются для смешанного электролита соль-щелочь, а минимальные – для щелочного электролита, при этом при  $-10^{\circ}\text{C}$  максимально достигнутые плотности тока КЗ в смешанном электролите достигают 100 – 150 мА/см<sup>2</sup>, что в 3 – 5 раз больше максимально достигнутых плотностей тока КЗ для щелочного электролита.

Для систем Al-In-Ga и Al-Bi-Ga в области исследованных концентраций легирующих добавок не наблюдалось существенного расслоения разрядных характеристик в зависимости от состава. Для системы Al-Sn-Ga наблюдалось расслоение разрядных кривых от содержания галлия. С увеличением содержания галлия от 0,04 до 0,08% токи короткого замыкания в области отрицательных температур возрастают на 10 – 15%, а при уменьшении содержания галлия до 0,02% уменьшаются примерно в 1,5 раза (для смешанного и солевого электролитов). Таким образом, с точки зрения возможности саморазогрева ячеек, наиболее перспективным представляется использование смешанного

электролита соль-щелочь при использовании анодных сплавов систем Al-Sn-Ga и Al-In-Ga.

Во-вторых, исследована возможность построения батареи ВА ИТ, в ячейках которой за счет тепловыделения при разряде поддерживается заданная температура электролита. Тепловой расчет батареи в корпусе проводился с использованием программного пакета SolidWorks Premium 2014x64 Edition Flow Simulation. Батарея состояла из трех призматических ячеек карманного типа шириной 0,8 см, высотой 9 см и длиной 7 см. Анод представлял собой пластину толщиной 3 мм и площадью 20 см<sup>2</sup>. Рабочая площадь катода одной ячейки – 40 см<sup>2</sup>. Ячейки последовательно подключались к распределительному баку с электролитом и электрически к внешней нагрузке. Общий объем электролита составлял 0,2 л. Разряд осуществлялся на омическую нагрузку 1,2 Ом. В качестве минимальной рабочей температуры электролита была задана температура 30 °С. В процессе разряда измерялось рабочее напряжение и температура электролита для каждой ячейки.

Эксперимент показал, что результаты расчета удовлетворительно предсказывают средний перегрев в ячейках по отношению к окружающей среде. Вместе с тем, разница температур между центральной и боковыми ячейками может достигать 10 градусов (при температуре окружающей среды -20 °С). Для уменьшения такой разницы необходимо провести дополнительные исследования влияния компоновки ячеек батареи ВА ИТ на разность их рабочей температуры. Разрядные характеристики исследованной батареи сопоставлены с характеристиками этой же батареи, работающей без корпуса при комнатной температуре, что обеспечивало близкие значения рабочей температуры электролита в ячейках. Получены следующие показатели: средняя мощность при пониженной температуре – 7,5 Вт, при комнатной температуре – 11,5 Вт. Удельная энергоемкость в пересчете на литр электролита при пониженной температуре 420 Вт·час, при комнатной температуре – 470 Вт·час. Таким образом, показана возможность спрогнозировать рабочие характеристики и построить ВА ИТ большой удельной емкости, работающий при отрицательных температурах окружающей среды.

В третьих, осуществлен синтез каталитически активного материала для газодиффузионных воздушных катодов и оптимизирована технология изготовления газодиффузионного каталитического катода. Экспериментальная установка синтеза каталитически активного материала имела следующее устройство: В вакуумной камере размещены два электрода, между которыми в атмосфере гелия при давлении 50 торр горит дуга. Неподвижный расходимый электрод (анод) представляет собой графитовый стержень диаметром 7 мм, по центру которого просверлено отверстие, в которое запрессована смесь порошка платины и графита. Подвижный электрод представляет собой графитовую таблетку диаметром 20 мм. Конструкция установки позволяет варьировать межэлектродное расстояние и сохранять условия горения дуги. Перемещение электрода осуществляется с помощью сильфонного узла передачи поступательного движения. Ввод тока в камеру осуществляется через сильноточный металлокерамический герметичный ввод. Вокруг электродов установлен медный водоохлаждаемый цилиндр. Постоянное напряжение 20 – 30 вольт через варьируемое балластное сопротивление прикладывается к электродам, обеспечивая ток дуги на уровне 100 А. Внутри водоохлаждаемого цилиндра, плотно к его поверхности, расположен съемный экран, изготовленный из нержавеющей стали, для сбора продуктов синтеза. Распыление композиционного электрода приводит к появлению атомарных компонент углерода и металла в области дуги. Диффузия и конвекция

компонентов в буферном газе приводит к охлаждению и гетерогенной конденсации. В дальнейшем продукты конденсации осаждаются на охлаждаемый экран.

В настоящей работе осуществлен плазменно-дуговой синтез наночастиц платины на углеродной матрице. Проведены исследования синтезированного материала методами термогравиметрического анализа (ТГА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). На основе ТГА определена температура, при которой можно удалить часть углеродной матрицы для увеличения проводимости материала и увеличения его каталитической активности. Отжиг материала в кислород-содержащей атмосфере позволил удалить наиболее слабо связанный углерод, увеличить доступ к каталитическим наночастицам. Модифицированный материал исследован методами ПЭМ и РФА. Из синтезированных материалов изготовлены газодиффузионные катоды и измерены их рабочие характеристики.

Результаты термогравиметрического анализа по отжигу синтезированного материала в воздухе показали, что при температуре в области 350 °С, начинается каталитическое окисление углерода, при котором углеродная матрица удаляется из материала в газовую фазу в виде окислов углерода. Отжиг материала для последующего изготовления катодов проводился при температуре 400 °С. Отжиг осуществлялся на воздухе в течение 2 часов. В результате потеря массы составила около 70%. При этом оставшаяся часть углерода составила 5 – 10%. Сравнение снимков, полученных на электронном просвечивающем микроскопе для синтезированного и отожженного материала показало, что характерный размер наночастиц платины составляет 2 – 5 нм в исходном материале. В отожженном материале наряду с малыми частицами, наблюдаются частицы вытянутой формы с поперечным размером 10 – 20 нм и длиной 50 нм, которые образовались при удалении углеродной матрицы и коагуляции наночастиц платины.

Результаты рентгенофазового анализа для синтезированного и отожженного материала показали, что в исходном образце основными фазами являются графит и дисперсная платина. Гало, возникающее в области углов рассеяния 17-20° можно отнести к фазе фуллеренов с разупорядоченной структурой. Ширина пиков, соответствующих платине, после отжига уменьшается а интенсивность увеличивается, что свидетельствует о росте наночастиц платины и увеличении размера области когерентного рассеяния. Фаза графита также упорядочивается, что приводит к уменьшению ширины пика.

Исходный и отожженный синтезированный материал были использованы для изготовления образцов газодиффузионных катодов. Рабочие характеристики изготовленных катодов сравнивались с характеристиками промышленных катодов Е-4 и Е-5 фирмы “Electric Fuel”(Израиль) в ячейках ВА ИТ с рабочей площадью катода 4 см<sup>2</sup> с электролитом 4М NaOH при температуре 25 °С. Результаты сравнения показали, что использование отожженного материала, синтезированного плазменно-дуговым методом, позволяет изготавливать газодиффузионные катоды с хорошими рабочими характеристиками. Дальнейшее улучшение рабочих характеристик возможно за счет оптимизации технологии изготовления катодов.

В результате выполненных исследований выявлены перспективные анодные сплавы и составы электролита для воздушно-алюминиевых источников тока, работающих при низких температурах, синтезирован каталитически активный материал, позволяющий изготавливать воздушные газодиффузионные катоды с хорошими рабочими характеристиками, показана возможность спрогнозировать рабочие характеристики и построить ВА ИТ большой удельной емкости, работающий при отрицательных температурах окружающей среды.

Вместе с тем, для оптимизации конструкции и возможного улучшения рабочих характеристик ВА ИТ, представляется целесообразным продолжить исследования по следующим направлениям :

- Детально исследовать рабочие характеристики перспективных анодных сплавов в широком диапазоне температур для смешанных электролитов системы соль-щелочь. Такие данные в литературе отсутствуют.
- Оптимизировать процесс синтеза материала для изготовления газодиффузионных катодов. Основным параметром для оптимизации должны являться температура отжига (в настоящих экспериментах произошло удаление слишком большой доли углеродной матрицы, что привело к коагуляции наночастиц платины и, как следствие, к уменьшению эффективной каталитической поверхности) и молярное содержание платины в распыляемом электроде. Третьим варьируемым параметром должно быть давление буферного газа. Как показали предыдущие эксперименты с другими металлами, изменение давления существенно влияет на функцию распределения наночастиц по размерам.
- Оптимизировать технологию изготовления воздушных газодиффузионных катодов на основе каталитически активного материала, синтезированного плазменно-дуговым методом.
- Провести дополнительные исследования влияния компоновки ячеек ВА ИТ на рабочие характеристики отдельных ячеек.

#### Список литературы

1. Н.В. Коровин, А.М. Скундин (ред.). *Химические источники тока: Справочник*. Москва: Издательство МЭИ, 2003, 740 с.
2. А.М. Скундин, Н.В. Осетрова. *Электрохимическая энергетика*, 2005, **5**, 3–15.
3. А.Е. Шейндлин, А.З. Жук, Б.В. Клейменов, Е.И. Школьников, М.Ю. Лопатин. *Изв. РАН. Энергетика*, 2006, **2**, 3 – 11.
4. Q.Li, N.J. Bjerrum. *J. Power Sources*, 2002, **110**, 1–10.
5. D.R. Egan, C. Ponce de León, R.J.K. Wood, R.L. Jones, K.R. Stokes, F.C. Walsh. *J. Power Sources*, 2013, **236**, 293–310.
6. D. Linden, T.B. Reddy. *Handbook of Batteries*, McGraw-Hill, 2002, 1451.
7. S.V. Alekseenko, P.S. Galkin, O.N. Kashinskii, D.M. Markovich, S.A. Novopashin, V.V. Randin, S.M. Kharlamov. *Thermal Engineering*, 2014, **61**, 255–259.
8. S.V. Alekseenko, A.V. Bobylev, P.S. Galkin, D.M. Markovich, S.M. Kharlamov. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2014, **23**, 280-287.
9. А.З. Жук, А.В. Илюхина, А.С. Илюхин, Б.В. Клейменов, М. Нагаяма. *Электрохимическая энергетика*, 2013, **13**, 83-89.
10. L.Turker, I.Eroglu, E.Han. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, **25**, 157-165.
11. E. Gülzow, M. Schulze. *Journal of Power Sources*, 2004, **127**, 243-251.
12. E. Antolini, T. Lopes, E. R. Gonzalez. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, **461**, 253-262.
13. N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, P. N. Ross. *Fuel cells*, 2001, **1**, 105-116.
14. Y. Ma, H. Zhang, H. Zhong, T. Xu, H. Jin, X. Geng. *Catalysis Communications*, 2010, **11**, 434-437.
15. H. M. Chen, R. S. Liu, M. Y. Lo, S. C. Chang, L. D. Tsai, Y. M. Peng and J. F. Lee. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112, 7522-7526.
16. Z. Peng, J. Wu and H. Yang, *Chem. Mater.* 2010, **22**, 1098.

17. R. Liang, A. Hu, J. Persic, Y. N. Zhou. *Nano-Micro Lett.* 2013, **5(3)**, 202-212.
18. R. N. Singh, C.S. Sharma. *Engineering, Technology and Applied Science Research*, 2012, **2**, 295-301.
19. В.А. Мальцев, С.А. Новопашин, О.А. Нерушев, С.З. Сахапов, Д.В. Смовж. *Российские нанотехнологии*, 2007, **2**, 85-89.