



ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛ-ВОЗДУШНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ

Софронков А.Н., Васильева М.Г.

Одесский государственный экологический университет
(г. Одесса, Украина)

Гавдзик А.А., Гайда С.А.

Ополевицкий государственный университет
(г. Ополе, Польша)

Металл-воздушные химические источники энергии могут быть использованы для питания различных типов радиоаппаратуры, медицинских приборов, питания «маячков» на спасательных жилетах, а также в батареях на их основе - в качестве движителей в электромобилях. Металл (Al) является анодом. Использование (Al) связано с его небольшой ценой и значительной энергоёмкостью в пересчёте на размеры и длительность работы источника питания. [1,2]

В качестве катализатора воздушного электрода использовали систему $\text{Li}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$, полученную двояко:

1. Обработкой MoO_3 уксуснокислым литием с последующим спеканием при различных температурах различной концентрации, для получения катализатора с содержанием лития 1; 2,5; 5; 7,5 и 10%.

2. Методом золь-гель технологии, заключающейся в гидролизе молибденовой сини. Гель деспиргировали с помощью магнитной мешалки.

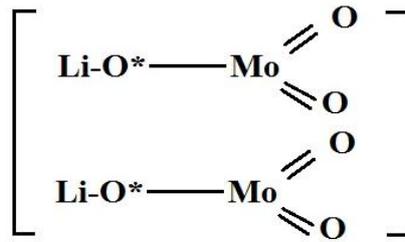
Комплексные растворы полимерного элеткролита изготовляли путём растворения полиэтиленоксида (ПЭО) (относительная молекулярная масса $5 \cdot 10^6$) и триортметансульфоната лития в дистиллированной воде так, чтобы получить 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10% растворы ПЭО- LiCF_3SO_3 . Коллоидные растворы полипиррола (ПП) получали путём окисления пиррола хлористым железом (FeCl_3).

Далее производили тщательное смешивание геля молибденовой сини с полиэтиленоксидом и коллоидного полипиррола, обеспечивающее дисперсность и однородность смеси. [3]

Кислородные (воздушные) электроды изготовляли путём напрессовывания: В первом случае на угольные электроды (изготовленные прессованием нанотрубок), а во втором случае литием на прессованные электроды из нанотрубок, с последующей сушкой в вакуумном шкафу ($P \sim 10 \text{ мм/Нг ст.}$) и прокаливанием на воздухе при $T=793 \text{ К}$ в течение одного часа.

Образование катализатора можно представить следующей схемой:





Предварительно образующиеся плёнки исследовали методами рентгенографии и электронной микроскопии. Результаты исследования показали однородность плёнок и отсутствие каких-либо выделяющихся образований. Просвечивающая электронная микроскопия показала, что гель оксида молибдена обладает структурой, содержащей лентообразные переплетающиеся волокна толщиной - $15 \cdot 10^{-6}$ м. [5]

Из рентгенографических исследований установил, что прерывистые линии на рентгенограммах соответствуют системе MoO_3 (межплоскостные расстояния- d- основные линии: =7,00; 3,83; 3,48; 3,40; 3,27; 2,07; 2,66; 2,38; 1,96; 1,85; 1,82; 1,78; 1,73; 1,66 Å°) и имеют преимущественные направления (перпендикулярные подложки). [6] . При образовании системы $\text{Li}_x\text{Mo}_{2-x}\text{O}_6$ происходит только изменение интенсивности линий на рентгенограммах и нет никаких изменений в «последних» линиях, что мы связываем с равными значениями ионных радиусов ($R_{\text{Li}^+}=R_{\text{Mo}^{3+}}=0,68\text{Å}^\circ$). [7]

Для подтверждения рентгенофазового анализа об отсутствии в системе новых фаз на установке UR-20 были сняты ИК- спектры (взвесь в вазелиновом масле). ИК- спектры MoO_3 содержат две узкие полосы поглощения- 970 и 920 см^{-1} и сплошную область поглощения в интервале 620-480 см^{-1} . Введение щелочного оксида металла не приводит к заметным изменениям в спектрах по сравнению со спектром MoO_3 . Появляется добавленная узкая полоса поглощения 945 см^{-1} . По мере увеличения концентрации щелочного металла происходит изменение характера спектра: узкая полоса поглощения 970 см^{-1} , обусловленная колебанием связи $\text{Mo}=\text{O}$, сдвигается в область меньших волновых чисел 970 см^{-1} , что свидетельствует об уменьшении характера двойной связи и увеличением подвижности. Значительно увеличивается величина полосы поглощения при 920 см^{-1} и почти совсем исчезает широкая полоса поглощения в области 620-480 см^{-1} . Увеличивается интенсивность полосы поглощения $\nu=945 \text{ см}^{-1}$ (Li-O). Данные ИК-спектра подтверждают, что образование новых фаз в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ не происходит- новых полос поглощения не возникает. [8]

Полученные таким образом электроды исследовали с помощью потенциостата «Sistem-500» в обычной электрохимической стеклянной ячейке, где определяли скорость разложения H_2O_2 и снимали поляризационные кривые, на основании которых строили тафельевские кривые, по которым оценивали активность электродов. [9] Типичные вольтамперные характеристики электродов приведены на рисунке 1.

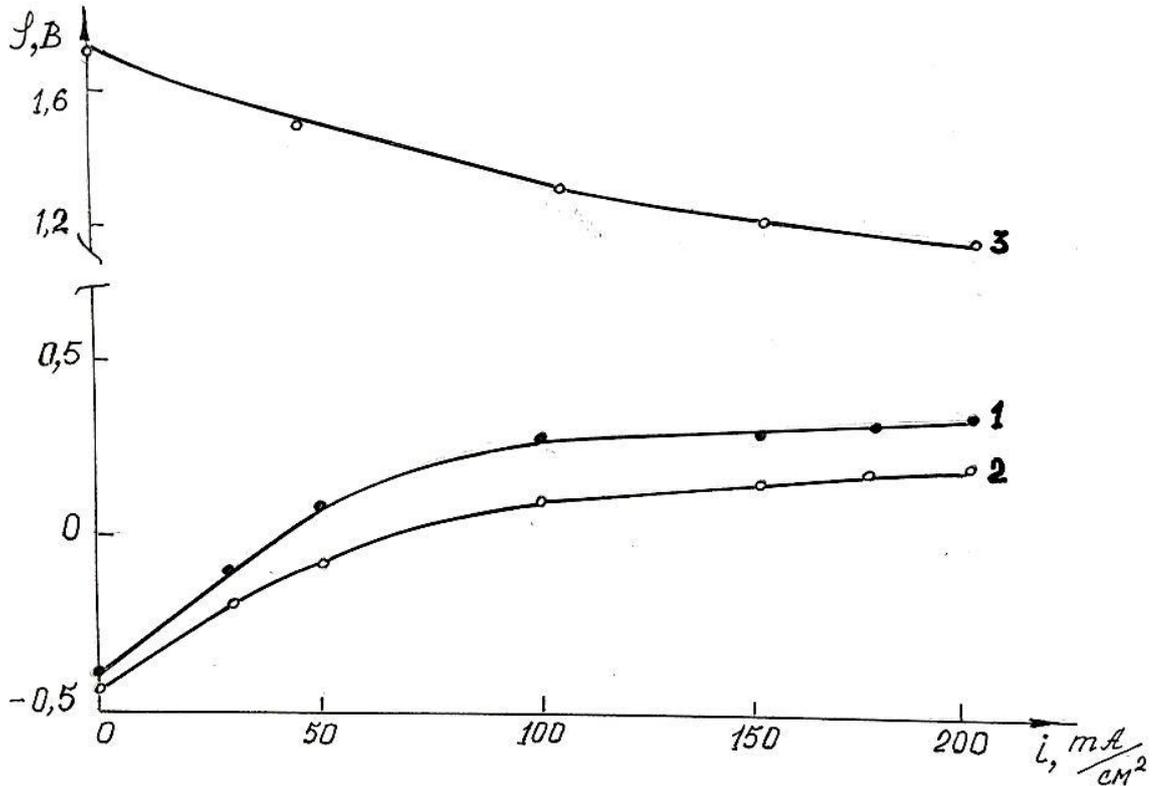
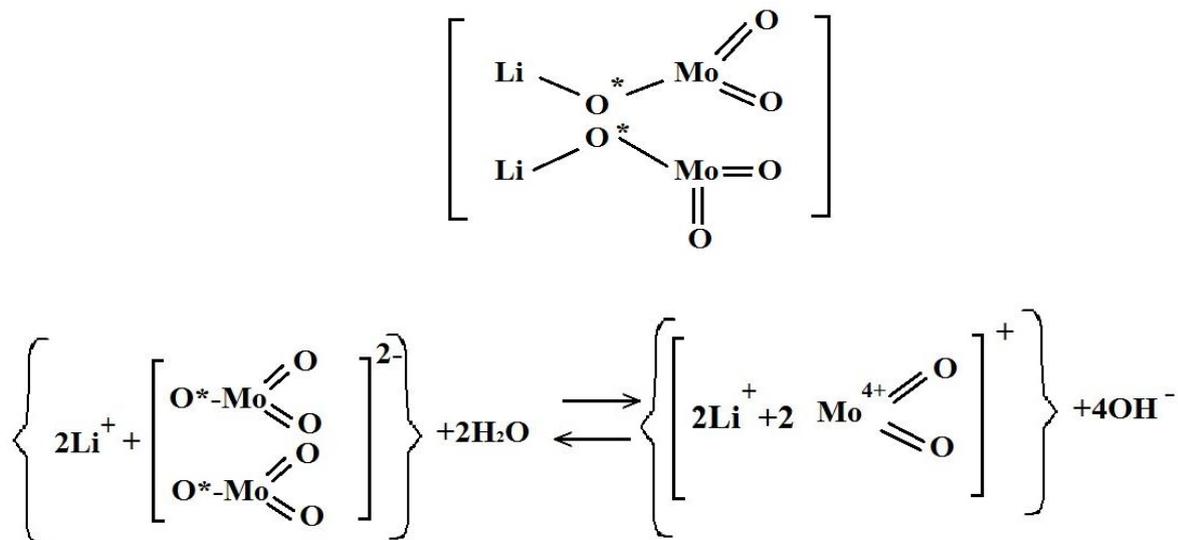


Рисунок 1 - Вольт-амперные характеристики воздушного электрода: 1- катализатор получен на основе золь-гель технологии, 2- катализатор получен металлургическим путём, 3- характеристика Al элемента (электролит 10% NaOH)

Полученный элемент испытывали нагрузкой токами $(0,5; 1,0; 2,0) \cdot 10^{-2}$ А. За 12 часов испытаний указанный элемент терял 20% своей мощности при периодической замене электролита.

Электролитическую диссоциацию дифузного комплекса можно представить в следующем виде [10]:



Однако известно, что обратимый потенциал кислородного электрода не достигается. Возможно, как было указано А. Н. Фрумкиным [11] это связано с



различными формами адсорбированного кислорода - синглетной, либо триплетной, а также со структурой и строением самого катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хилькевич Л.З., Генератор прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую, М., 1979, 151 с.
2. Уминский М. В., Колесникова И. П., Украинский химический журнал, т.71, в.5, с. 46-50.
3. Софронков А. Н., Калинин В. В., Васильева М. Г., Шевченко С. В. II Международная конференция: Наука и сучасність: Виклики глобалізації, Київ, 2016, с. 40-44.
4. Мисюк Э.Г., Давтян О.К., Софронков А.Н., Уминский М.В, Электрохимия, 1966, с. 311-317.
5. Шиммель Г., Методы электронной микроскопии, -М.; МИР, 1972, 300с.
6. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник под ред. К. С. Краснова, -Л. Химия, 1979, 446 с.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я., Краткий химический справочник, Л., Химия, 1979, 258 с.
8. Смит А, Прикладная ИК-спектроскопия, М., МИР, 1982, 327 с.
9. Феттер К., Электрохимическая кинетика, -М.; Химия, 1967, 856 с.
10. Давтян О. К., Кинетика и катализ химических и электродных процессов, Ереван, 1984, 856 с.
11. Фрумкин А. А., Потенциалы нулевого заряда, Наука, М., 1979, 258 с.