

УДК 541.136

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

А.М. Скундин, Н.В. Осетрова

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 13.09.04 г.

Рассмотрены публикации последних 15 лет по практическим химическим источникам тока с отрицательным электродом на основе алюминия, в том числе, источникам тока с кислородным (воздушным) положительным электродом, а также с положительными электродами на основе других окислителей.

The state-of art of primary and secondary batteries with aluminum negative electrode, including aluminum–oxygen (air) batteries as well as batteries with positive electrodes based on various other oxidizers is considered.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий – очень привлекательный анодный материал для химических источников тока (ХИТ). Малая атомная масса (27) и соответствующий электрохимический эквивалент – 2.98 А·ч/г – позволяют сравнивать его с литием (3.86 А·ч/г) и магнием (2.20 А·ч/г). По объемной удельной емкости алюминий как анодный материал существенно превосходит другие металлы: у алюминия она равна 8.04 А·ч/дм³, у лития – 2.06 А·ч/дм³, у магния – 3.83 А·ч/дм³. Подобно литию и магнию алюминий является сильным восстановителем, т.е. имеет достаточно отрицательный потенциал в большинстве электролитов. Стандартный потенциал алюминия равен –1.662 В.

Мировые запасы алюминия велики, намного больше, чем запасы других цветных металлов. Алюминий несколько дороже цинка, а в расчете на единицу вырабатываемого электричества – заметно дешевле. Следует, правда, учитывать, что стоимость алюминия возрастает при его очистке. Алюминий с чистотой 99.9% стоит \$1.25/кг. Дальнейшая очистка до 99.995% повышает его стоимость до \$2.33/кг.

Хотя в настоящее время ХИТ с алюминиевыми анодами, по сути дела, не коммерциализованы, такие ХИТ интенсивно разрабатываются. Алюминий как материал отрицательного электрода предложен и в первичных, и во вторичных (перезаряжаемых) ХИТ. В первом случае он всегда используется в виде компактного металла, во втором случае предло-

жены электроды как в виде компактного металла, так и в виде суспензии порошка алюминия в электролите.

В литературе описано большое многообразие электрохимических систем ХИТ с алюминиевыми анодами. Предлагались системы с водными (кислыми, нейтральными и щелочными) [1, 2] и неводными электролитами, с расплавленными и твердыми электролитами. В качестве материала положительного электрода предлагались различные твердые, жидкые и газообразные окислители. Наиболее популярной электрохимической системой остается, однако, система алюминий – кислород (или воздух) с водными электролитами. Удельные характеристики ХИТ такой системы заметно превосходят характеристики ХИТ других систем (таблица).

Сравнение характеристик ХИТ системы алюминий – воздух с показателями традиционных ХИТ

Электрохимическая система	НРЦ*, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	
		теоретическая	фактическая
Al – воздух	2.7	8140	300 – 500
Zn – воздух	1.4	1050	200 – 300
Li – SOCl ₂	3.6	1462	374 – 440
Zn – AgO	1.86	526	140 – 200
Pb – PbO ₂	2.15	252	30 – 45
Cd – NiOOH	1.30	236	40 – 60
H ₂ – NiOOH**	1.32	206	50 – 70

* Напряжение разомкнутой цепи; ** никель-металлогидридная система.

Алюминиевые аноды предлагалось использовать как в ХИТ постоянной готовности, так и в различных резервных ХИТ.

В настоящем обзоре рассмотрены данные, опубликованные за последнюю четверть века.

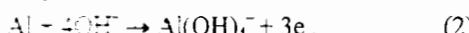
1. ХИТ С ВОДНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

1.1. Особенности электрохимического поведения алюминия в водных электролитах

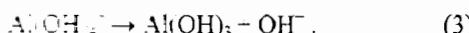
Анодный процесс на алюминии в кислых растворах описывается уравнением



В щелочных растворах алюминий анодно растворяется по уравнению

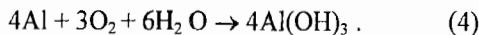


Концентрация алюмината по мере разряда растет, что приводит к выпадению осадка $\text{Al}(\text{OH})_3$ и регенерации гидроксид-ионов:



В нейтральных растворах за счет некоторого подкисления прианодного слоя анодное растворение алюминия протекает, скорее, по уравнению (1), чем по уравнению (2). Ион Al^{3+} , в свою очередь, в нейтральных растворах гидролизуется, что приводит к дальнейшему подкислению прианодного пространства. В анодном растворении алюминия участвуют ионы хлора. Активация алюминия хлор-ионами и подкисление прианодного пространства несколько снижают анодную поляризацию. Вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание прикатодного пространства. Алюминий в солевых растворах находится в виде комплексных ионов, например $[\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_y]^-$, $[\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_l]^z$ [2–7].

С увеличением концентрации ионов хлора их доля в составе комплексов должна расти, а доля гидроксид-ионов – уменьшаться; одновременно должен возрастать pH раствора, что и было подтверждено в экспериментах [8]. Продукты анодной реакции в солевом электролите находятся в коллоидном состоянии, причем золь по мере накопления продуктов реакции переходит в гель. Гелеобразование затрудняет замену электролита [9]. Гель связывает дополнительное количество воды и тем снижает удельные характеристики элементов. Действительно, токообразующая реакция, например в алюминий-кислородных (алюминий-воздушных) элементах, описывается следующим упрощенным уравнением:



Расчетное потребление воды по этому уравнению составляет 0.33 мл/А·ч. За счет гелеобразования эта величина может доходить до 5 мл/А·ч [1, 10]. Кроме того, гель заполняет поры газодиффузационного катода и адсорбируется на поверхности анода, блокируя ее и приводя к падению мощности и к пол-

ному прекращению работы. По [11] предельно допустимая концентрация алюмината равна 2.8 М. Предложены способы борьбы с гелеобразованием, например введение в электролит дорогостоящей лимонной кислоты или гораздо более дешевых флокулянтов, модифицирующих поверхность гидроксида алюминия. В качестве флокулянта применяют полиакриламид (ПАА) в количестве 0.01–0.1% [9]. Например, на 1 л электролита, содержащего 175.5 г NaCl, добавляют 10 мл 1%-ного раствора ПАА. Элемент в таком электролите при нагрузке 100 мА/см² разряжался в течение 16 часов.

Помимо ПАА, по данным [1, 12], сходное воздействие оказывают неорганические флокулянты: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2SO_4 . Наибольший положительный эффект получен при добавлении NaF.

В слабокислых растворах (в области pH 1–4) выход по току анодного растворения алюминия зависит от pH и максимальен при pH 2 [13]. При добавлении в раствор 0.0005 М InCl_3 и 0.08 М ZnCl_2 поляризационные кривые сдвигаются на 300 мВ в отрицательную сторону, а выход по току возрастает с 76 до 95%.

Как на воздухе, так и в водных растворах поверхность алюминия всегда покрыта оксидной пленкой. Именно эта пленка предохраняет достаточно отрицательный алюминий от коррозии. Состав и свойства оксидной пленки на алюминии сильно зависят от состава (в частности, от pH) водного раствора и, кроме того, от наличия в алюминии примесей других металлов.

Несмотря на пассивирующую действие оксидной пленки, алюминий все-таки корродирует в водных растворах. В кислых растворах продуктами коррозии являются ионы Al^{3+} , в сильно щелочных растворах коррозия алюминия протекает с образованием растворимых алюминатов. В нейтральных растворах пассивная пленка имеет оксидно-гидроксидно-солевой состав, скорость коррозии в таких растворах обычно меньше, чем в кислых и щелочных. Коррозия алюминия обычно носит локальный характер (чаще всего – питтинг). Из-за протекания коррозионных процессов стационарный потенциал алюминия в водных растворах сильно смешен в положительную сторону – почти на 1 В относительно термодинамического значения, соответствующего равновесию Al/Al^{3+} . В растворах с активирующими анионами (например, с хлоридом) потенциал смешается в отрицательную сторону, но коррозия при этом сильно ускоряется, что приводит к саморазряду элементов, их разогреву и газовыделению. Катодным процессом при коррозии алюминия являются инициализация кислорода (в достаточно аэрируемых растворах) и выделение водорода (71). Процессы коррозии алюминия в кислых и щелочных растворах можно упрощенно описать следующими уравнениями:

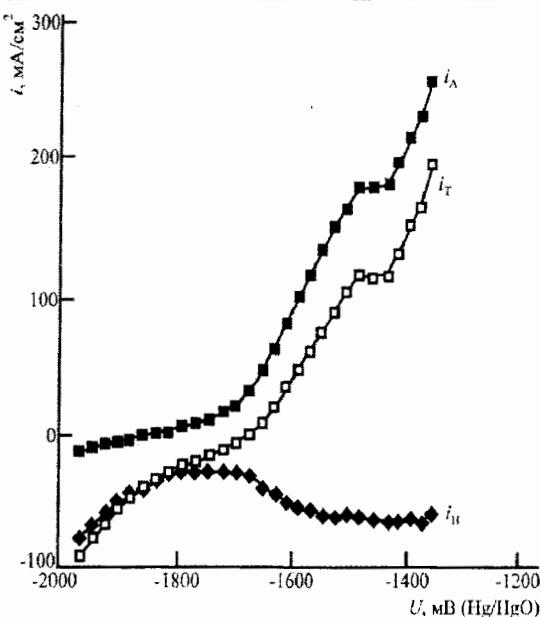
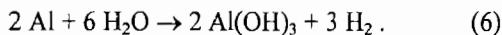
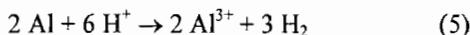


Рис.1. Стационарные поляризационные кривые для чистого алюминия в растворе 4M KOH + 10^{-2} M Na_2SnO_3 , 50°C: i_A – анодный ток; i_H – катодный ток; i_T – общий ток (по [18])



Один из способов снижения коррозии алюминия, который, кроме того, дает возможность работы при пониженных температурах (-18°C) – это добавление в электролит (щелочной либо солевой) этилового спирта (15 мас.%) или глицерина (15 мас.%) [14].

Для алюминия (так же, как и для магния) наблюдается явление отрицательного дифференциального эффекта: при смещении потенциала в анодную сторону и протекании общего анодного тока ускоряется катодный процесс выделения водорода.

Наличие оксидной пленки на алюминиевых анодах приводит к появлению «провалов» (или задержек) напряжения в первые несколько секунд после включения ХИТ с алюминиевым анодом на нагрузку или при резком увеличении тока. При резком снижении тока нагрузки, наоборот, появляется некоторый подскок напряжения.

Около 30 лет назад было обнаружено, что легирование алюминия некоторыми металлами, в частности индием, галлием, таллием, свинцом, оловом, приводит к сглаживанию негативного влияния оксидных пленок. Стационарный потенциал таких легированных анодов смещается на 0.4–0.6 В в отрицательную сторону (на столько же повышается НРЦ элементов), а коррозия (т.е. саморазряд) анодов тормозится. Торможение коррозии в этом случае обусловлено повышением перенапряжения водорода, т.е. затруднением протекания катодного сопряженного коррозионного процесса [15–19]. Многочисленные исследования были посвящены именно разработке эффективного легирования алюминия.

Легирующие элементы можно вводить непосредственно в алюминиевый сплав, но можно также вводить соли этих элементов в электролит. В последнем случае происходит непрерывная модификация поверхностного слоя анода. Согласно [20] наиболее эффективный прием – это комбинация обоих методов легирования. В [21] приведены данные об испытаниях алюминиевых сплавов с добавками 0.02–0.06% Ga и 0.5–1.2% Mg. Был сделан вывод, что добавка Ga сдвигает потенциал в анодную сторону, а Mg улучшает механические свойства сплава, позволяя изготавливать фольгу для анодов прокаткой. В этой работе утверждается, что присутствие олова в сплаве неблагоприятно сказывается на электрохимических свойствах анода. В то же время в других работах вывод об отрицательном влиянии олова не был подтвержден.

Свойства алюминиевого электрода существенно зависят от его микроструктуры. Электродный материал должен быть мелкозернистым, а легирующие элементы должны быть распределены равномерно по всему объему, причем желательно использовать метастабильные твердые растворы. Примером такого материала может быть алюминиевый сплав, содержащий 0.25–0.4 мас.% Sn; 0.05–0.1% Ga и 0.005–0.1% Pb [22].

1.2. Характеристики ХИТ с алюминиевым анодом

1.2.1. Алюминий-кислородные (воздушные) элементы со щелочным электролитом. По данным [2], в США создано несколько типов алюминий-воздушных ХИТ со щелочным электролитом для замены дизельных или бензиновых генераторов мощностью 120 Вт, а также ХИТ для электромобиля с энергоемкостью 190 кВт·ч.

В [23] описана энергетическая установка, спроектированная в Канаде компанией Alupower Can. Ltd. Эта установка испытывалась в автономном режиме на подводной лодке. Установка была способна обеспечить подводную лодку энергопитанием в течение 30 часов, что в 4–6 раз превышает длительность работы от энергетической системы с никель-кадмиевыми аккумуляторами. В установке использовались два легко сменяемых блока из 22 алюминий-кислородных элементов в каждом блоке. Электролитом служил 8М KOH. Кислород получали каталитическим разложением 50%-ного раствора H_2O_2 в отдельном реакторе.

В России алюминий-воздушные элементы разрабатывались в Московском авиационном институте (МАИ) [24], в фирме «АльтЭн» [25] и в НПП «Квант» [26]. Портативная энергетическая установка МАИ содержала резервные элементы. Срок хранения установки до начала эксплуатации не менее 10 лет без ухудшения характеристик.

Установка «АльтЭн» мощностью 7 кВт состояла из механически перезаряжаемых элементов с заменяемыми анодами и была предназначена для электромобиля. При плотности тока 0.1 А/см² элементы имели напряжение 1.1–1.2 В. Удельная энергия достигала 200 Вт·ч/кг, удельная мощность – 60 Вт/кг. Элементы НПП «Квант» также относятся к категории механически перезаряжаемых; смена анодов в этих элементах занимает всего 20–30 мин.

Конструкция алюминий–воздушного элемента описана также в патенте [27]. В патенте [28] описана конструкция алюминий–воздушного элемента с электрическим зарядом. Для заряда алюминиевого электрода, т.е. для катодного осаждения алюминия, используется вспомогательный регенерационный электрод. В [29] описана конструкция алюминий–воздушного топливного элемента, где «топливом» служит суспензия порошка алюминия. Такая суспензия непрерывно подается к анодам.

Интересная конструкция алюминий–воздушного элемента с биллярными электродами описана в [3].

Оригинальную идею алюминиевого анода для элементов с щелочным электролитом предложил автор [30]. Смесь двух полимеров и алюминиевого порошка наносится на алюминиевый токоотвод. Один из полимеров («активный компонент») – полиакриловая кислота – обеспечивает ионную проводимость, другой полимер («пассивный компонент») образует каркас; в качестве такого компонента используется полиметилметакрилат, полистирол и т.п. Такая конструкция обеспечивает равномерное распределение токообразующего процесса по глубине электрода и подавляет коррозию алюминия.

В [31] проведен экономический анализ использования алюминий–воздушных элементов как основы энергоустановки электромобиля с учетом регенерации алюминия из продуктов токообразующей реакции на специализированных предприятиях. На диаграмме (рис.2) представлено сравнение затрат,

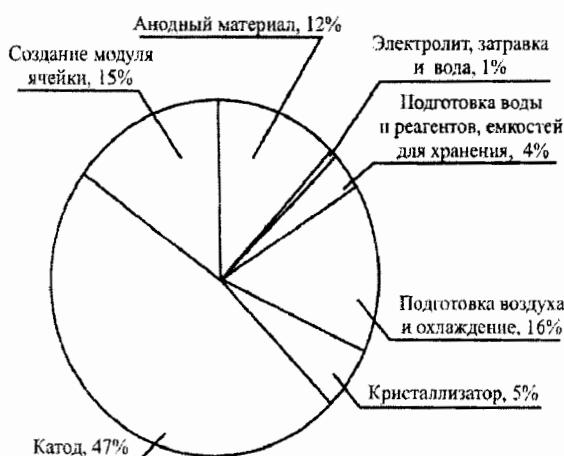


Рис.2. Распределение затрат при изготовлении батареи Al-воздух с учетом регенерации Al в ценах США, 2001 г. (по [31])

расходуемых на изготовление различных узлов энергоустановки. Сделан вывод, что алюминий–воздушные элементы имеют определенные преимущества перед водородно–кислородными топливными элементами.

1.2.2. Алюминий–кислородные (воздушные) элементы с кислым электролитом. В [20] описан алюминий–кислородный элемент с сернокислотным электролитом, содержащим добавки хлорида. При концентрации раствора серной кислоты 3 М НРЦ элемента составляло 1.6 В, напряжение при плотности тока 0.1 А/см² снижалось до 0.7 В. На элементе была достигнута пиковая мощность 120 мВт/см² при выходе по току анодного растворения алюминия 84%. Удельная энергия составила 70 Вт·ч/кг. Эти значения были получены с кислородным электродом, содержащим платиновый катализатор.

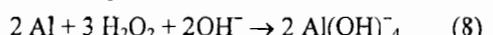
1.2.3. Алюминий–кислородные (воздушные) элементы с солевым электролитом. Алюминий–воздушные элементы с солевым электролитом (12–15%-ным раствором NaCl) более просты в обслуживании и более дешевы, чем элементы со щелочным или кислым электролитами [2, 15].

Примером таких источников тока могут служить разработанные в России, в МЭИ портативные элементы со сменными анодами мощностью до 300 Вт и емкостью до 1000 А·ч [2, 8]. В качестве воздушных электродов в них применяются газодиффузонные гидрофобизированные электроды с катализатором на основе активированного угля. Электролитом служит 15%-ный раствор NaCl. Было установлено, что зависимость рабочего напряжения от концентрации соли проходит через максимум, что обусловлено в основном зависимостью поляризации анода от концентрации соли. Зависимость напряжения U от габаритной плотности тока J , выражается уравнением: $U = 1.5 - 0.25 \lg J$. Разрядное напряжение при плотностях тока до 20 мА/см² практически не изменяется до истощения раствора. Удельная энергия элементов составляет 80–150 Вт·ч/кг (без смены анодов). При наличии теплозащитного кожуха они могут работать при низких температурах (ниже –30°C). Стоимость таких источников тока оценена в 100–120 \$/кВт·ч. В МЭИ были также разработаны ХИТ, использующие морскую воду.

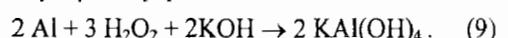
1.2.4. Элементы системы «алюминий – пероксид водорода». Пероксид водорода в щелочных растворах катодно восстанавливается по уравнению



Следовательно, токообразующая реакция в элементе системы «алюминий – пероксид водорода» со щелочным электролитом имеет вид



или в молекулярной форме



Термодинамическое значение ЭДС такой реакции составляет 2.3 В. Расчетные удельные характеристики соответствующего источника тока достаточно велики. При использовании NaOH и 100%-ного H₂O₂ теоретическая удельная емкость составляет 681 А·ч/кг, а удельная энергия – 1570 Вт·ч/кг; при работе с 30%-ным раствором H₂O₂ теоретическая удельная энергия составляет 940 Вт·ч/кг. Однако реально получаемые характеристики существенно ниже из-за того, что H₂O₂ может химически взаимодействовать с алюминиевым анодом и никелевым катодом, который применяется в этой системе [32–36]. H₂O₂ влияет на потенциал окисления алюминия, снижая его на несколько десятых вольта. Потенциал и анодный выход по току алюминия существенно снижаются по мере повышения концентрации H₂O₂ от 0.0 до 1.5 М. В электролите состава 3 М NaOH, 0.6 mM Na₂SnO₃ и 0.6 mM Ga₂O₃ стационарный потенциал сдвигается на 300 мВ при повышении концентрации H₂O₂ от 0.0 до 1.5 М; при плотности тока 250 mA/cm² анодный потенциал при таком же изменении концентрации пероксида водорода смешается на 500 мВ (рис.3).

Чтобы уменьшить «паразитную» компоненту за счет неэлектрохимического воздействия H₂O₂ была предложена «двуихканальная» конструкция батареи, в которой пористый никелевый катод является одновременно мембраной, разделяющей католит и анолит. В батарее создается такой проточенный режим, при котором, прежде чем попасть в анодное пространство, весь H₂O₂, должен прореагировать в порах катода (100 пор/дюйм). Никель активируется иридево-палладиевым катализатором для ускорения реакции восстановления пероксида водорода [34]. Образующиеся ионы OH⁻ потребляются в анолите по уравнению (2):



В двухканальной батарее при концентрации 0.5 М H₂O₂ и разряде с плотностью тока 0.5 A/cm² напряжение составляет 1.4 В. В области высоких плотностей тока (до 1 A/cm²) поляризация равна 0.9 Ом·см². Таким образом, удельная мощность такой батареи гораздо выше, чем у алюминий-воздушных батарей [34].

В [35, 36] описаны химические источники тока с прямым вводом H₂O₂. Эти ХИТ также предназначены для подводных автоматических аппаратов. Мощность ХИТ – 1 и 20 кВт, ЭДС – 1.9 В, поляризационные потери – 0.9 Ом·см², удельная мощность – 1 Вт/см².

1.2.5. Элементы системы «алюминий – гипохлорит». Гипохлорит – один из наиболее сильных окислителей в щелочной среде. Он катодно восстанавливается по уравнению

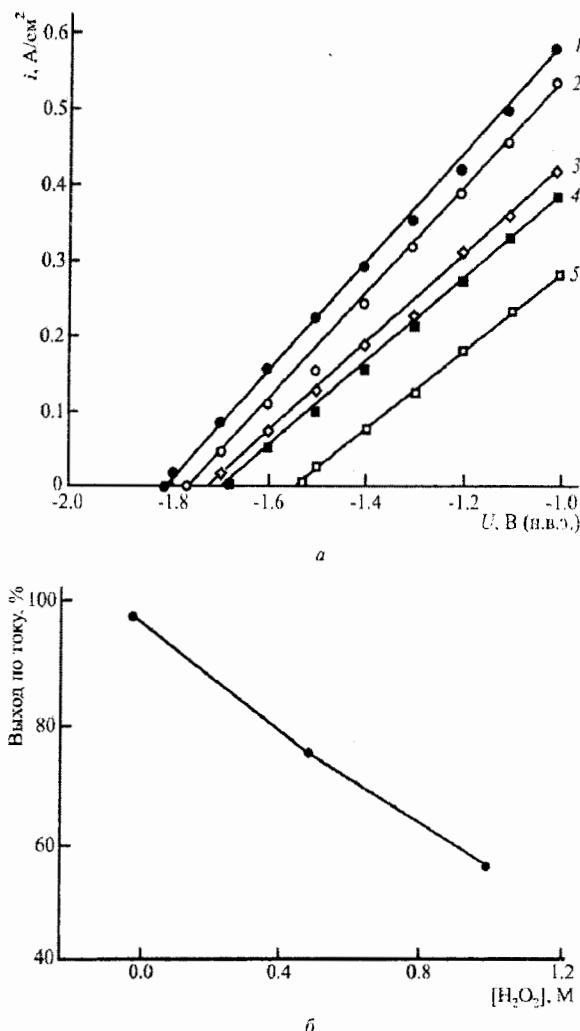
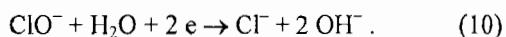


Рис.3. Система Al-H₂O₂: а – гальваностатическое окисление алюминия при температуре 55°C, при перемешивании, в растворе 3 М NaOH, 0.6 mM Na₂SnO₃, 0.6 mM Ga₂O₃, при содержании различных концентраций пероксида водорода; б – зависимость КПД использования алюминия от концентрации пероксида водорода (потенциостатическое окисление при потенциале –1.15 В (н.в.э.)) (по [32])

Стандартный потенциал такой системы равен 0.9 В. Гипохлорит оказывает очень сильное коррозионное воздействие на алюминий, что делает невозможным создание источников тока постоянной готовности. Такие источники тока предложены в виде резервных (наливных) [37]. Электроды представляют собой прутки из алюминия диаметром 6 мм, концентрически вставленные в трубы из угля. Там же находится кристаллический гипохлорит натрия. В нужный момент для кратковременного использования в течение нескольких часов или суток батарея запускается путем заливки воды. Вместо чистого гипохлорита натрия может применяться также гораздо более дешевая хлорная известь. После использования электролит сливаются (откачивается), батарея может быть задействована вновь. Замена анодов на новый комплект требует 15 минут.

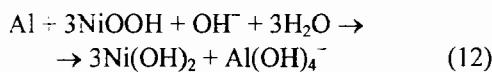
После работы батареи остается только раствор поваренной соли и шлам из гидроксида алюминия, они совершенно безвредны для окружающей среды.

1.2.6. Элементы системы «алюминий – гидроксид никеля». В этих элементах используется такой же оксидно-никелевый положительный электрод, как в традиционных никель-кадмиевых, никель-железных и никель-металлгидридных аккумуляторах [38]. За счет технологических усовершенствований при изготовлении электродов в батарее обеспечивается стационарное разрядное напряжение 2.3 В, батарея может развивать мощность 915 Вт/кг при удельной энергии 140 Вт·ч/кг.

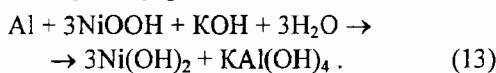
С определенным приближением реакция на оксидно-никелевом катоде может быть описана уравнением



а токообразующая реакция в элементе имеет вид



Или, в молекулярной форме,



При использовании натриевой щелочи теоретическая удельная емкость, соответствующая этому уравнению, составляет 203 А·ч/кг, а теоретическая удельная энергия – 570 Вт·ч/кг при ЭДС 2.8 В. Реально такие элементы имеют НРЦ 2.3–2.4 В.

Использовали аноды из сплавов фирмы Al-Power, содержащие более 99% Al, и добавки Mg, Sn и Ga (сплавы EB50V и AB50V). Катоды готовили из гибридной – химической и электрохимической – суспензии Ni(OH)_2 , осажденной в пористый никель (пористость около 80%) в количестве 2.3 г/см²; перед использованием катоды гальванически окисляли при 50 mA/cm². При добавлении в электролит (3 M NaOH) небольшого количества Na_2SnO_3 на лабораторных образцах были получены значения удельной энергии 110 Вт·ч/кг при удельной мощности 200–400 Вт/кг и около 50 Вт·ч/кг при удельной мощности до 1600 Вт/кг. При плотностях тока до 250 mA/cm² алюминий анодно растворялся со 100%-ным выходом по току. На рис.4 представлены катодные и анодные зависимости, относящиеся к описываемой системе.

1.2.7. Элементы системы «алюминий – оксид серебра». Если в элементах, описанных выше, используется положительный электрод от никель-кадмиевых аккумуляторов, то в настоящем пункте рассматриваются элементы с положительным электродом таким же, как в серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторах.

При разряде оксидно-серебряного электрода в щелочном электролите протекает реакция

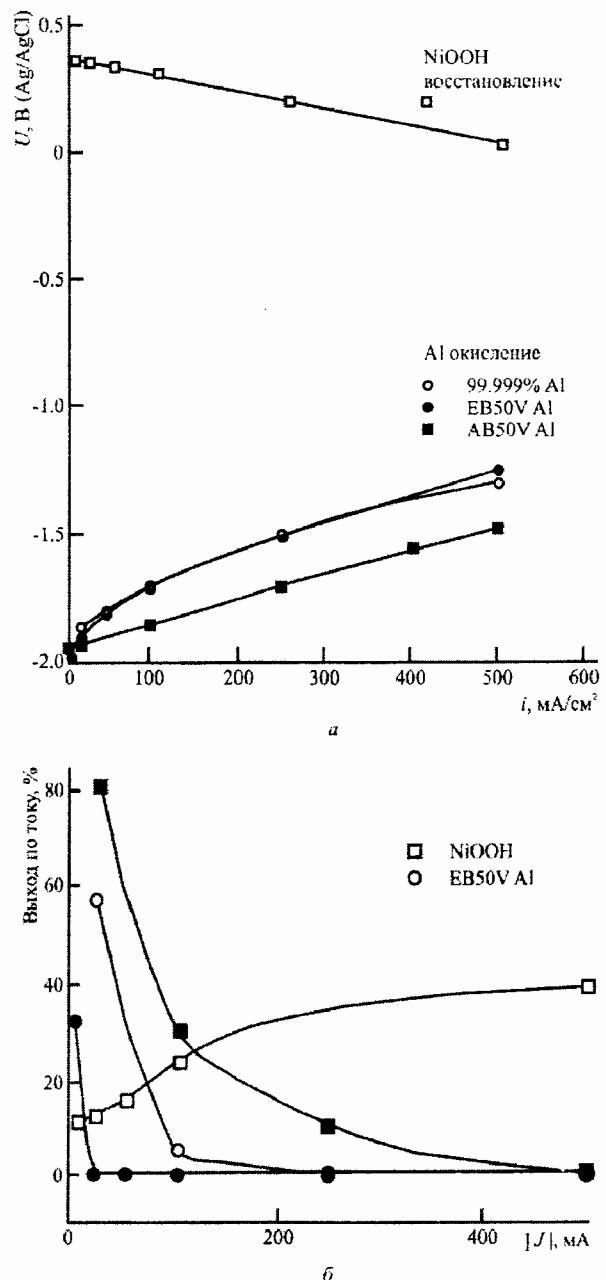
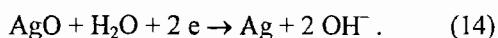
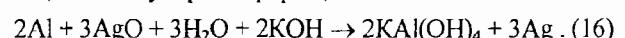


Рис. 4. Система Al-NiOOH: а – восстановление никелевого шлама, нанесенного на пористый оксид никеля (катод) и окисление алюминиевого анода в растворе 3 M NaOH, 10 mM Na_2SnO_3 при температуре 55°C. Режим – гальванический; б – зависимость выходов по току от тока, мА, для Al (анод) и Ni (катод) в тех же условиях (по [38])

Таким образом, суммарный токообразующий процесс алюминий-оксидносеребряных элементов описывается уравнением



или, в молекулярной форме,



Теоретическое значение ЭДС этой реакции равно 2.7 В.

Сравнение характеристик системы алюминий–оксид серебра с другими системами по вольтамперным кривым и зависимости удельной энергии от плотности тока приведены на рис.5.

Теоретическая удельная энергия превышает 900 Вт·ч/кг, а реально достижимые плотности тока – 1.5–2 А/см². Имеются патенты [1, 21, 39], в которых рассматривается возможность применения системы Al–AgO для первичных элементов и батарей, в частности для подводных аппаратов, как для военных, так и для коммерческих целей. Представляет интерес резервный вариант, когда батарея хранится без электролита, а щелочь – отдельно, в твердом виде. В момент активации щелочь (KOH) растворяется в морской воде до концентрации 40–50%. Необходимая для более эффективной работы батареи повышенная температура достигается за счет тепла, выделяющегося при растворении щелочи; этого тепла достаточно для кратковременной работы батареи. Al–AgO-система характеризуется весьма высокой энергией при саморазогреве до температуры 50–65°C и при протеке электролита.

В [40] приводятся следующие параметры алюминий–оксидносеребряного ХИТ, предназначенного для подводной лодки: напряжение 140 В, энергозапас 1,66 кВт·ч, удельная энергия 82 Вт·ч/кг, удельная емкость в расчете на площадь электродов 1.2 А·ч/см², выход по току анодного растворения алюминия 100%.

Главный недостаток системы Al–AgO – ее дороговизна, даже с учетом принципиальной возможности утилизации серебра.

1.2.8. Элементы системы «алюминий – сера».

ХИТ, основанные на электрохимической системе Al–S, активно разрабатывает S.Licht [42–49]. Применение в ХИТ серы известно для вариантов, работающих при повышенной температуре с расплавленными или твердыми электролитами, в которых, благодаря малому удельному весу серы, получали высокие удельные характеристики, например для серно-натриевых аккумуляторов. Однако при комнатной температуре чистая сера неприменима из-за ее очень малой растворимости в воде и высокого электросопротивления. Но, как показано в упомянутых работах, в определенных условиях сера может быть использована в ХИТ и обеспечивать КПД, сравнимые с теми, которые получают в ХИТ с расплавленной серой. Этого можно достичь, если на ее поверхности создать пограничный слой из полисульфида, обладающего малым удельным весом и высокой электропроводностью [41–44]. Согласно приведенным в этих работах данным, в водном щелочном растворе может быть реализована система, в которой при комнатной температуре протекает электрокаталитическая реакция восстановления серы:

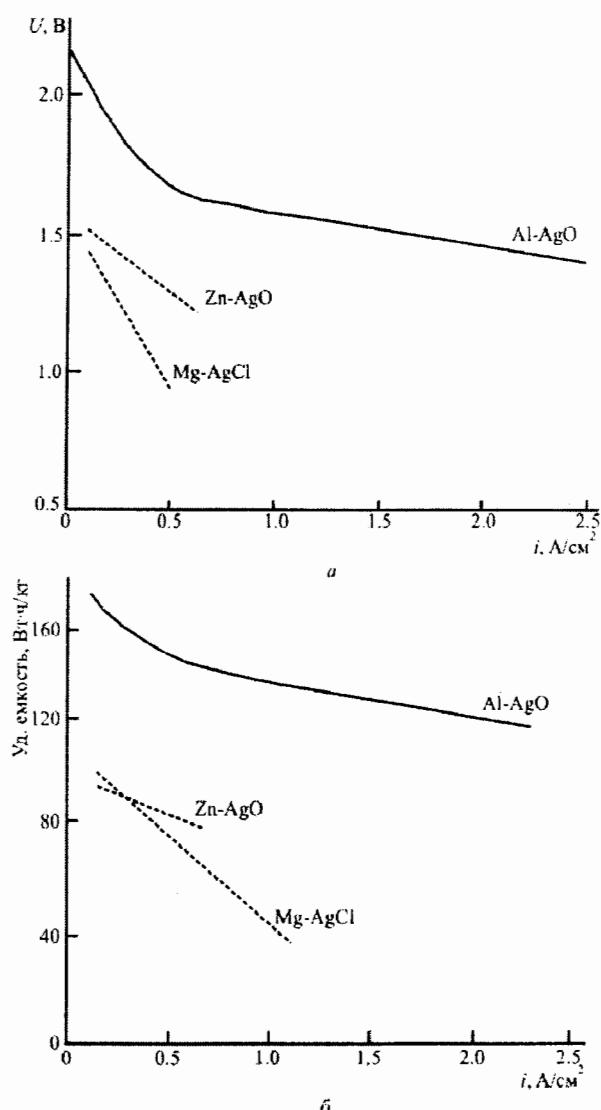
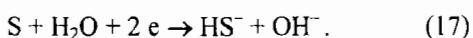


Рис.5. Система Al–AgO. Сравнение электрохимических характеристик системы Al–AgO с другими системами (по [39]): зависимость разрядного напряжения (а) и удельной емкости (б) от плотности тока

Электрокатализатором восстановления серы служит пористая тонкая пленка CoS, полученная электроосаждением на пористую основу из меди или никеля [41, 42].

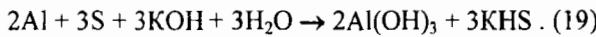
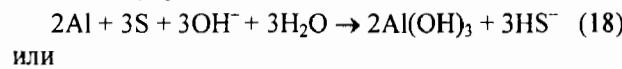
Теоретическая емкость, достигаемая при полном восстановлении серы, составляет 1072 А·ч/кг, что значительно больше, чем для других катодов в водных электролитах (PbO₂, NiOOH, MnO₂, HgO и AgO).

Высокая удельная энергия, которой обладает полисульфидный полуэлемент, что и делает его привлекательным для вторичных ХИТ, объясняется аномально высокой растворимостью полисульфидов в воде, когда содержание серы в растворе больше, чем воды. Растворимость K₂S₄ в воде при температуре 25°C составляет 8.5 М, т.е. раствор имеет состав 64% K₂S₄, 36% H₂O. При температуре 50°C рас-

творимость K_2S_4 равна 11.4 М. В высококонцентрированных растворах устанавливается равновесие $S + 2e \leftrightarrow S^{2-}$. Максимальная концентрация нуль-валентной серы в концентрированных растворах сульфида калия соответствует отношению серы к сульфиду 3:1 [42].

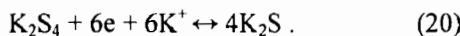
Полисульфиды получают взаимодействием водных растворов KOH или NaOH с K_2S и элементарной серой. В растворе устанавливается равновесие между различными частицами полисульфидов – K_2S_x , где x зависит от концентрации серы. Насыщенные серой растворы полисульфидов способны сохранять постоянство состава при комнатной температуре в течение нескольких лет.

Токообразующую реакцию алюминий-серных элементов упрощенно можно записать в виде

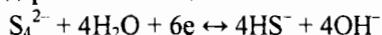


ЭДС этой системы равна 1.8 В, а удельная энергия – 910 Вт·ч/кг.

Эта система может рассматриваться как вторичная, функционирующая в соответствии с реакцией

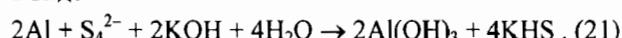


Стандартный потенциал системы



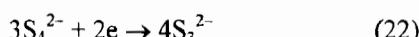
равен –0,51 В.

Токообразующую реакцию алюминий-полисульфидных элементов упрощенно можно записать в виде



ЭДС такой системы равна 1.79 В, а теоретическая удельная энергия составляет 647 Вт·ч/кг.

Процесс разряда при восстановлении K_2S_4 заключается в образовании полисульфидов с более короткой цепью:



и далее



ХИТ на ее основе может функционировать в электролите, содержащем щелочь в высокой концентрации (18 М) и тетрасульфид (около 8 М). Избыток твердой серы обеспечивает присутствие полисульфидов с более длинной цепью, когда, в соответствии с уравнением (18), происходит восстановление K_2S_4 до K_2S_3 .

Разработаны варианты ХИТ как с разделением католита и анолита ионообменной мембраной, так и без мембранны. Плотности тока, реализуемые в системе Al–S, превышают 1 А/см².

В щелочной электролите помимо полисульфида вводят добавки, препятствующие коррозии алюминия и повышающие перенапряжение водорода, например Na_2SnO_3 [42]. В электролитах с высокой концентрацией растворенной серы, эффект пассивирования доминирует [44].

Кроме щелочного электролита в подобных системах можно использовать также морскую воду. В этом случае наличие мембраны обязательно [46].

Электролит, содержащий серу в высокой концентрации, взаимодействует с алюминием, что приводит к саморазряду. В то же время взаимодействие алюминия с растворенной серой является высоко экзотермическим процессом и приводит к сильному разогреву раствора, что способствует снижению поляризации обоих электродов. Экспериментальные значения достигнутых в таких системах удельных характеристик находятся в пределах 200–220 Вт·ч/кг.

1.2.9. Элементы системы «алюминий – хлор».

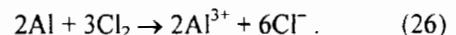
Алюминий-хлорный ХИТ со слабокислым электролитом описан в [50] в двух вариантах, которые отличаются материалом и конструкцией хлорного электрода (пористый графит либо пористый титан, активированный рутением). Электрохимическая система «алюминий – хлор» отличается необычайной простотой протекающих в ней процессов. Хлор восстанавливается с образованием ионов хлорида:



так что токообразующая реакция сводится просто к синтезу хлорида алюминия из элементов



или, в ионной форме,



Оптимальный состав электролита: 2 М NaCl + $3 \cdot 10^{-4}$ М $HgCl_2$ + $3 \cdot 10^{-4}$ М $InCl_3$, pH – 2.

ЭДС элемента равна 2.6 В, максимальная мощность – 20 Вт при напряжении 1.1 В, удельная мощность – 280 мВт/см². Модуль состоит из четырех подмодулей, соединенных последовательно; в каждый подмодуль входят 4 двойных элемента, соединенных параллельно, максимальная мощность – 200 Вт, удельная энергия 110 Вт·ч/кг. Плотность тока при поляризации 570 мВ равна 70 мА/см². Хлорный электрод с рутениевым (оксидно-рутениевым) катализатором обладает высокой активностью, однако при его работе существует опасность попадания ничтожных следов рутения на алюминиевый анод, что сразу же приводит к снижению перенапряжения водорода на аноде.

На диаграмме (рис.6) приведены соотношения между тремя основными процессами, протекающими в системе Al–Cl₂ в электролите упомянутого состава: $I_{\text{электр}}$ – фарадеевский ток окисления алюминия; $I_{\text{водор}}$ – ток выделения водорода; $I_{\text{кор}}$ – ток хлорной коррозии, приводящей к непроизводительному расходованию алюминия.

Из диаграммы следует значительная зависимость этих соотношений от электрической мощности образца: так, доля $I_{\text{электр}}$ возрастает от 37 до 69% при возрастании мощности с 3.3 до 10.1 Вт.

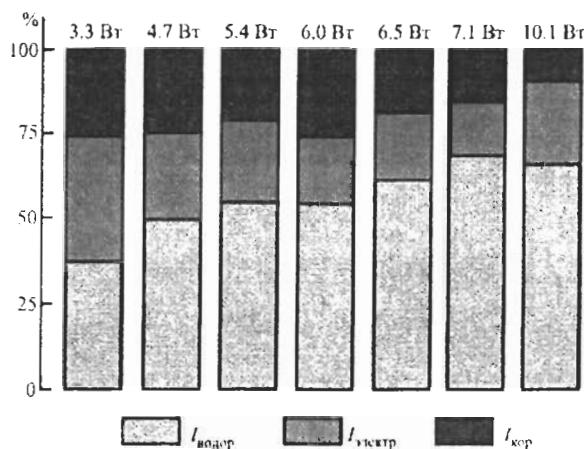


Рис. 6. Система Al-Cl₂. Соотношения между токами, относящимся к процессам, протекающим в системе Al-Cl₂ (средние значения за 375 мин): $I_{\text{электр}}$ – фарадеевский ток окисления алюминия; $I_{\text{водор}}$ – ток выделения водорода; $I_{\text{кор}}$ – ток коррозии в присутствии хлора. Площадь катода и анода – по 71 см² (по [50])

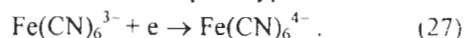
1.2.10. Элементы систем «алюминий – диоксид марганца» и «алюминий – диоксид свинца». Возможность создания ХИТ с алюминиевым анодом, кислым электролитом и диоксидно-марганцевым или диоксидно-свинцовым катодом была предпринята еще в 1970 г. А.В.Кузьминой [51]. В качестве электролита была использована хлорная кислота с концентрацией 800 г/л, катодом служили MnO₂ и PbO₂.

В хлорной кислоте алюминий пассивируется сильнее, чем в нейтральных или слабокислых солевых растворах, и его стационарный потенциал недостаточно отрицателен. Пассивация определяется наличием на поверхности алюминия оксидной пленки, что не препятствует саморастворению (коррозии) алюминия. Очевидно, что чем выше плотность тока, тем меньше саморастворение. Для электрохимической активации анода в электролит вводили ионы хлорида, фторида или сульфата. Это приводило к сдвигу потенциала растворения на 150–200 мВ. Элементы давали при плотности 50–100 мА/см² напряжение 2.3 В.

Резервная батарея с катодом из диоксида свинца предложена в [52]. В этом случае в качестве электролита также используется 4 М хлорная кислота. Диоксид свинца применяется в виде электроосажденного на стальную основу слоя. Существенную проблему представляет в этом случае возможность контактного восстановления ионов свинца на поверхности алюминия и образования дендритов, приводящих к короткому замыканию. Разрядное напряжение при часовом разряде составляет 1.95–1.65 В.

1.2.11. Элементы системы «алюминий – феррицианид». Система Al-Fe(CN)₆³⁻, которая может функционировать в щелочном растворе, рассматривалась в [53, 54].

Восстановление феррицианида протекает на никелевом катоде-катализаторе по уравнению

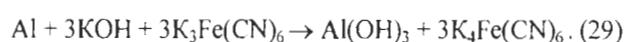


Стандартный потенциал этой редокс-системы равен 0.46 В.

Суммарная реакция в элементе описывается уравнением



или



ЭДС такой системы составляет 2.76 В.

На образцах элемента было получено напряжение разомкнутой цепи 2.2 В; при плотностях тока, приближающихся к 2 А/см², т.е. при удельной мощности выше 2 Вт/см², выходы по току по алюминию и феррицианиду превышают 80%. Катализатором для ускорения редокс-реакции Fe(CN)₆³⁻/Fe(CN)₆⁴⁻ является пористый никель (80 пор/дюйм), либо никель с палладиево-иридиевым покрытием. Состав применявшегося электролита: 3 М KOH, 0.5 М K₃Fe(CN)₆, 0.006 М Na₂SnO₃.

Температура существенно влияет на начальный потенциал редокс-реакций, он снижается при повышении температуры (1 мВ/°C). Скорость реакции восстановления феррицианида растет при протоке электролита. При оптимальных условиях поляризация составляла 0.3–0.5 Ом·см².

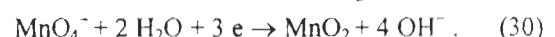
На образце батареи с общей площадью поверхности электродов 68 см² при температуре 85°C были получены следующие параметры: НРЦ 2.2 В; при напряжении 1.7 В плотность тока 800 мА/см². При высокой удельной мощности система имеет не очень высокую удельную энергию: при токе разряда 800 мА/см² получается 59 А·ч/кг.

Требования к алюминиевым анодам те же, что и в других системах с щелочным электролитом, т.е. за счет добавок в аноды и в электролит должно быть повышенено перенапряжение водорода и снижено их химическое растворение.

В батарее использовали анод из алюминиевого сплава AB50V, катод – он же электрокатализатор и сепаратор – из пористого никеля (80 пор/дюйм), прокачку электролита вели со скоростью 500 см³/мин. Характеристики элемента системы «алюминий–феррицианид» приведены на рис.7.

1.2.12. Элементы системы «алюминий – перманганат». ХИТ на системе Al-KMnO₄ можно считать перспективными [39, 40, 54–58], благодаря высоким удельным характеристикам, которые определяются сильной окислительной способностью перманганата.

В нейтральной и слабощелочной средах перманганат восстанавливается до MnO₂:



Стандартный потенциал этой реакции равен 0.6 В.

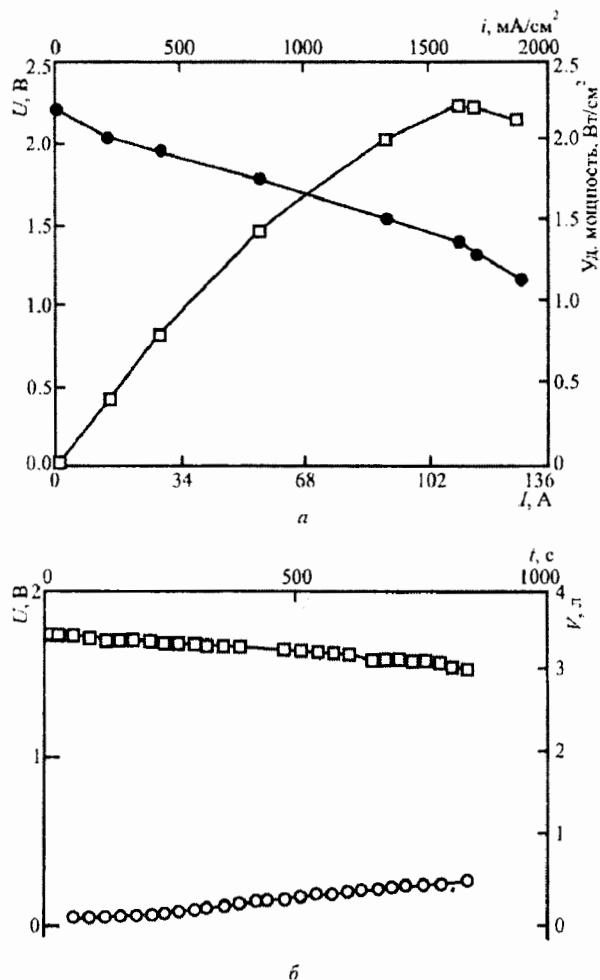
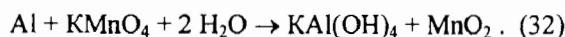


Рис. 7. Система алюминий–феррицианид: а – удельная мощность и напряжение батареи алюминий–феррицианид. Катод (он же сепаратор) – из пористого никеля. Температура 85°C; 3 М KOH, 1 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 0.06 М Na_2SnO_3 ; • – напряжение; ▲ – плотность тока; б – разряд батареи током 54.2 А (800 mA/cm^2); ----□---- – напряжение, В (по [53]); ---○--- – объем выделяющегося газа, л (по [58])

Суммарная токообразующая реакция имеет вид
 $\text{Al} + \text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{MnO}_2$ (31)

или



Термодинамическое значение ЭДС составляет 2.9 В. Теоретическая удельная энергия с использованием перманганата калия равна 1070 Вт·ч/кг.

Процесс восстановления перманганата протекает с удовлетворительной скоростью на никелевом катализаторе. Катоды изготавливают из гладкого или пористого никеля. Следует учитывать, что с повышением температуры протекает процесс разложения KMnO_4 . Вольтамперные кривые соответствующего ХИТ даны на рис. 8. При макетировании элементов применяли аноды из сплавов AB50V или DH50V [54].

Помимо слабощелочного электролита возможно применение морской воды.

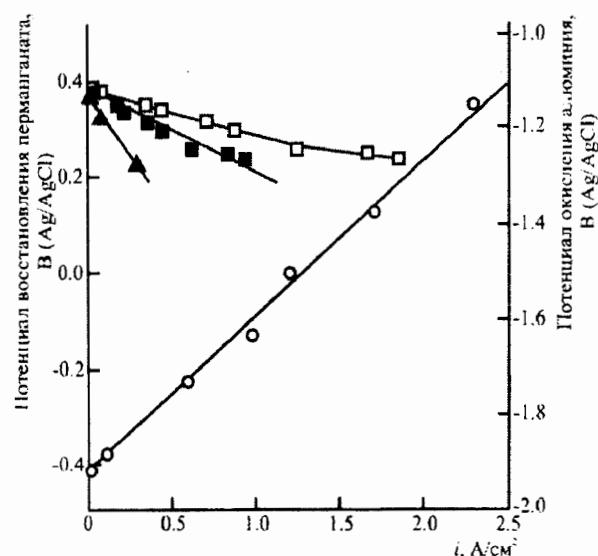


Рис. 8. Система алюминий – перманганат калия. Вольт-амперные зависимости в батарее с электролитом 3 М KOH, 0.3 М KMnO_4 , 0.06 М Na_2SnO_3 . Температура – 100°C. Катоды: ----□---- – пористый никель, двухсторонний (100 пор/дюйм); -----■---- – пористый никель, односторонний; ---▲--- – гладкий (бесспористый) никель; ---○--- – алюминий (по [55])

2. ХИТ С НЕВОДНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Как показано в п. 1.2, алюминий как анод сильно необратим в водных электролитах из-за конкурирующей реакции восстановления воды и из-за пассивирования поверхности. В неводных аprotонных электролитах эти ограничения отсутствуют, но возникает проблема низкой электропроводности, а также необходимости смещения потенциала в отрицательном направлении до таких значений, которые могут сделать его использование практически интересным.

Работ, посвященных активации алюминия в неводных электролитах, немного [59–62]. До сих пор эти электролиты использовались в процессе извлечения алюминия из руд и при электроосаждении алюминия [62, 63].

В [64] методом электрохимического импеданса исследовали поведение алюминиевого электрода в 0.1 N растворах AlCl_3 в γ -бутиrolактоне и в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном. Было показано, что скорость анодного растворения алюминия в этой смеси в 5 раз выше, чем в γ -бутиrolактоне.

Авторы [65] проводили исследование анодного растворения алюминия в аprotонных электролитах, содержащих микроколичества соли ртути для разрушения оксидного слоя на поверхности алюминиевого электрода. В этих условиях удается получить приемлемые величины разрядной емкости алюминия. Из спектров импеданса, полученных в процессе анодного растворения алюминия, установлено, что анодная поляризация приводит к накоплению на поверхности алюминия продуктов реакции и к росту

пассивирующего слоя, затрудняющего процесс анодного растворения. Показано, что этот слой имеет пористую структуру и что лимитирующей стадией при анодном растворении алюминия в изученных электролитах является стадия диффузии через пассивирующий слой.

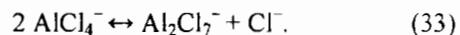
Исследования в неводных электролитах с целью создания ХИТ проводили в [67], однако наиболее интересные результаты получены в [59]. Авторами были предложены составы электролитов, обеспечивающие значительное смещение потенциала алюминия в отрицательном направлении (от +0.4 В до -1.57 В относительно J_3^-/J) и возможность вести разряд в течение нескольких часов с плотностями тока до 25 mA/cm^2 . Это электролиты: 0.3 М AlCl_3 в γ -бутиrolактоне или $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ в ацетонитриле. В электролит вводили добавки – ацетаты и хлориды различных металлов (Sn, Ga, Hg, In) в концентрации порядка 10 mM. Известно, что в последнее время широкое распространение получили элементы с аprotонными электролитами и литиевым анодом. Было установлено, однако, что электролиты, которые приемлемы для лития, не годятся для алюминия из-за пассивации его поверхности.

В [68] представлен патент на вторичный источник тока с неводным электролитом. Электролит имеет высокую электропроводность, не взрывоопасен, позволяет работать при комнатной температуре. Электролит имеет следующий состав: неводный растворитель (1,2-дихлорбензол, либо 1,2-дихлорэтан, либо 1,3-дихлорбензол), обладающий малой основностью. В него добавляют галогенид алюминия AlX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) в концентрации 6.0–7.5 М и органический галогенид, способный отдавать анион (ион галогена) – четвертичную аммониевую или фосфониевую соль. Галогенид алюминия действует как кислота Льюиса, а органический галогенид – как основание. Катодом служит пирит FeS_2 , дешевый материал, который, в отличие от MnO_2 , обладает в данных условиях хорошими зарядно-разрядными характеристиками (его применяют в смеси с графитом и политетрафторэтиленом). В качестве анода используются алюминиевые сплавы, например: сплав № 1100: 1.0% (Fe+Si); 0.05–0.2% Cu; 0.05% Mn; 0.1% Zn, остальное – Al; сплав № 5052: 0.3% Si; 0.7% Fe; 0.2% Cu; 0.1% Mn; 2.2–2.8% Mg; 0.1% Ce; 0.25% Zn, остальное – Al.

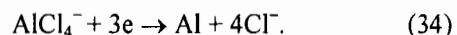
Из других систем подходящими свойствами (термостабильностью, способностью растворять многие соли металлов, слабой координацией к ионам металлов) обладает такой растворитель, как диметилсульфоксид. В смеси $\text{AlCl}_3-\text{LiCl}$ (2:1), растворенной в диметилсульфоксиде, алюминий обратимо осаждается и растворяется, что позволяет считать этот растворитель подходящим для перезаряжаемых алюминиевых элементов (на примере β -фазы сплава Li-Al) [66].

В обзоре [1] представлен обширный материал по созданию химических источников тока с алюминиевым анодом и с низкоплавкими расплавами, работающими при температуре 150–200°C.

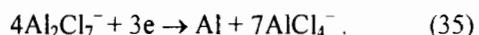
Наиболее распространены хлоралюминатные расплавы: двойные ($\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$) и тройные ($\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3$). Расплавы, у которых отношение MCl/AlCl_3 ($M = \text{Na}$ или K) больше единицы, являются основными; если это отношение меньше единицы – кислыми. В кислом расплаве основная анионная единица – Al_2Cl_7^- . По мере снижения кислотности (содержания AlCl_3) в расплаве основной частицей становится AlCl_4^- . При этом устанавливается равновесие:



В основных расплавах электроосаждение алюминия происходит при разряде аниона AlCl_4^- :



В кислых расплавах – при разряде аниона Al_2Cl_7^- :



Ток обмена реакций (34) и (35) сильно зависит от мольного соотношения в расплаве. На процесс электрокристаллизации влияют определенные поверхностно-активные вещества [69–71].

В двойных системах, в которых содержание AlCl_3 менее 50%, расплав основный и большая часть ионных частиц имеет состав AlCl_4^- и Cl^- . Эквимолярный состав нейтрален. При содержании AlCl_3 более 50 мол.% расплав кислый и большая часть ионных частиц имеет состав Al_2Cl_7^- .

При заряде вторичных элементов возникает проблема дендритообразования на алюминиевом электроде, особенно при высоких плотностях тока. Пути подавления дендритообразования заключаются в ускорении диффузии осаждающихся частиц и в изменении скорости переноса заряда при электрокристаллизации. Рекомендован режим, при котором на стальную подложку осаждается алюминий без дендритов (расплав хлоралюмината с содержанием 63.6% AlCl_3 , плотность тока 50 mA/cm^2). По мнению, высказанному в [72], гладкие алюминиевые осадки можно получать только в узкой области плотностей тока, от 2 до 10 mA/cm^2 , в слабо основном расплаве NaAlCl_4 , при эквимолярном соотношении $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$. Анион Al_2Cl_7^- , присутствующий в кислых расплавах, ингибирует дендритообразование. Органические добавки, способствующие получению гладких осадков – тетраметилаамоний, мочевина и др. С этой же целью вводят неорганические добавки: PbCl_2 , SnCl_2 , MnCl_2 , LiCl , NaBr , NaJ , HCl . Вредной примесью является FeCl_3 [73–75]. Изучалась обратимость растворения и осаждения алюминия на медных, вольфрамовых, никелевых и стеклоуглеродных электродах [76]. Предложен и ряд других составов низкотемпературных расплавов для использования в ХИТ [77–81].

Основные расплавы могут быть использованы в качестве электролита для первичных батарей, а кислые – и для первичных, и для вторичных. С использованием низкотемпературных расплавленных электролитов были предложены источники тока следующих электрохимических систем: Al–Cl₂, Al–FeCl₃, Al–CuCl₂, Al–FeS₂ [1, 80].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li Q., Bjerrum N.J. // J. Power Sources. 2002. V.110. P.1.
2. Коровин Н.В. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.16.
3. Rota M., Comninellis Ch. // J. Appl. Electrochem. 1995. V.25. P.114.
4. Hamlen R. // Handbook of Batteries / Ed. Linden. N.Y. McGraw Hill. 1995. P.38.
5. Korovin N.V. // New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries / Eds. V.Z.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. P.171.
6. Korovin N.V., Kleimenov B.V., Agaphonov N., Gurianov M. // Ext. Abstr. 46th ISE Meeting Xiamen. 1995. P.1-5-12.
7. Korovin N.V., Kleimenov B.V., Djachkov E.V., Voligova I.V. // Ext. Abstr. Joint Inter. Meeting ES and ISE. Paris, 1997. P.288.
8. Волигова И.В., Коровин Н.В., Клейменов Б.В., Дьячков Е.В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.169.
9. Пат. 2095894 Россия. МКИ 6H01M 12/06 А / Данилов В.П., Ключкова Л.Л., Севрук С.Д. Электролит для металловоздушного химического источника тока. 1993.
10. Ross S.V. // Non-equilibrium system Natur-Water Chem. Symp. Amer. Chem. Soc. Washington, 1971. P.250.
11. Zhenfe Yuan // Dianchi-Battery Bimon. 1996. V.26. P.209. (По РЖ Энергетика. 1976. №6. Реф. 6Ф81).
12. Пат. 2106723 Россия, МКИ 6H01M 12/06 А / Гуськова Г.И., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д. Электролит для кислородно(воздушно)-металлического химического источника тока. 1996.
13. Burri G., Luedi W., Haas O. // J. Electrochim. Soc. 1989. V.136. P.2167.
14. Пат. 2093930 Россия, МКИ 6H01M 12/06А / Туманов Б.И., Стальков В.Х. Металловоздушный химический источник тока. 1994.
15. Despic A.R., Drazic D.M., Purenovic M.M., Cikovic N. // J. Appl. Electrochem. 1976. V.6. P.527.
16. Macdonald D.D., English C. // J. Appl. Electrochem. 1990. V.20. P.405.
17. Скундин А.М. и др. // Защита металлов. 1993. Т.29. С.907.
18. Macdonald D.D., English C. // J. Appl. Electrochemistry. 1990. V.20. P.405.
19. Chu D., Savinell R.F. // Electrochim. Acta. 1991. V.36. P.1631.
20. Müller S., Holzer F., Desilvestro J., Haas O. // J. Appl. Electrochem. 1996. V.26. P.1217.
21. Pat. 4,107,406 US. Int. Cl. H01M 004/58 / Moden J., Perkons G. Aluminium alloy for primary alkaline fuel cells and batteries. 1978.
22. Пат. 2168811 Россия, МКИ / Даниэлян М.И. и др. Источник тока, способ изготовления его анода и материал для изготовления активной части анода. 1999.
23. Deuchars G.D. et al. // Ocean 93. Engeneering in Harmony with Ocean: Proceedings. 1993. V.2. P.II/158.
24. Ключкова Л.Л. // Всерос. науч.-практ. конф. «Высшие Школы России: конверсия». М., 1996. С.445.
25. Коровин Н.В. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междунар. конф. Саратов, 1999. С.206.
26. Бычковский С.К., Кассюра В.П., Самойлова Л.А. // Фундаментальные проблемы электрохимич. энергетики: Материалы IV Международной конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1999. С.162.
27. Пат. 2127932 Россия, МКИ 6H01M 12/06A / Алексин В.В., Былинский А.П., Гуськова Г.И. Воздушно-алюминиевый элемент, батарея на основе воздушно-алюминиевого элемента и способ эксплуатации батареи. 1999.
28. Pat. 5,563,004 US. Int. Cl. H01M 010/48; H01M 012/02 / Thibault E.S., Thibault W.C. Rechargeable metal-air electrochemical cell with hydrogen recombination and end-of-charge indicator. 1996.
29. Pat. 5,558,947 US. Int. Cl. H01M 008/06 / Robison G.D. Rechargeable battery system and method and metal-air electrochemical cell for use therein. 1996.
30. Ferrando W.A. // J. Power Sources. 2004. V.130. P.309.
31. Yang Sh., Knickle H. // J. Power Sources. 2002. V.112. P.162.
32. Marsh C., Licht S. // J. Electrochim. Soc. 1994. V.141. P.L61.
33. Pat. 5,445,905 US. Int. Cl. H01M 004/36 / Marsh C. et al. Dual flow aluminium hydrogen peroxide battery. 1995.
34. Chan K., Savinell R. // J. Electrochim. Soc. 1991. V.138. P.1976.
35. Hasvold O., Johnsen K. et al. // J. Power Sources. 1999. V.80. P.254.
36. Halliop W., Rao B.M.L. // The 182nd Electrochemical Soc. Meeting. 1992. Abstr. 453.
37. Brenner A. // J. Electrochim. Soc. 1996. V.143. P.3133.
38. Licht S., Myung N. // J. Electrochim. Soc. 1995. V.142. P.L179.
39. Pat. 3,953,239 US. Int. Cl. H01M 045/02 / Anderson G. Al-AgO primary battery. 1976.
40. Tuck C.D.S., Ressette R.R. // Proc. IEEE 35th Inter. Power Sources Symp. 1992. P.53.
41. Licht S. // J. Electrochim. Soc. 1987. V.134. P.2137.
42. Licht S., Peramunage Dh. // J. Electrochim. Soc. 1993. V.140. P.L4.
43. Peramunage Dh., Licht S. // Science. 1993. V.261. P.1029.
44. Licht S. // J. Electrochim. Soc. 1997. V.144. P.L133.
45. Licht S. // US Pat. 5,571,600. 1996.
46. Licht S., Peramunage Dh. // US Pat. 5,648,183. 1997.
47. Licht S., Davis J. // J. Phys. Chem. B. 1997. V.101. P.2540.
48. Licht S. // J. Electrochim. Soc. 1988. V.135. P.2971.
49. Pat. 5,413,881 US. Int. Cl. H01M 004/02 / Licht S., Peramunage Dh. Aluminium and sulfur electrochemical batteries and cells. 1995.
50. Equey J.-F., Muller S., Tsukada A., Haas O. // J. Appl. Electrochim. 1989. V.19. P.147.
51. Кузьмина А.В. // Журн. прикл. химии. 1970. Т.43. С.898.
52. Варыпаев В.Н., Сахаров А.В., Беркман Е.А. // Современные электрохимические технологии: Тез. докл. юбил. науч.-техн. конф. Саратов, 1996. С.48.
53. Licht S., Marsh C. // J. Electrochim. Soc. 1992. V.139. P.L109; L23.
54. Licht S., Myung N., Peramunage Dh. // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102. P.6780.
55. Licht S. // Electrochim. Commun. 1999. V.1. P.33.
56. Pat. 5,549,991 US. Int. Cl. H01M 004/58 / Licht S., Marsh C. Aluminium permanganate battery. 1996.
57. Licht S., Myung N., Peramunage Dh. // J. Phys. Chem. B. 1998. V.102. P.6780.
58. Licht S., Marsh C. // J. Electrochim. Soc. 1992. V.139. P.L109.
59. Licht S., Tel-Vered R., Levitin G., Yarnitzky C. // J. Electrochim. Soc. 2000. V.147. P.496.
60. Гонтмахер Н.М., Нечаева О.Н., Григорьев В.П., Некрасов Л.Н. // Электрохимия. 1977. Т.13. С.1748.
61. Bai L., Conway B.E. // J. Appl. Electrochim. 1992. V.22. P.1311.
62. Carriano G.A., Davenport W.G. // J. Electrochim. Soc. 1971. V.118. P.1688.
63. Шавкунов С.П., Стругова Т.Л. // Электрохимия. 2003. Т.39. С.714.
64. Peled E., Gileadi E. // J. Electrochim. Soc. 1976. V.123. P.15.
65. Рыбалька К.В., Бекетаева Л.А., Промасова Е.Л. // Электрохимия. 1999. Т.35. С.1503.
66. Pat. 5,554,458 US. Int. Cl. H01M 010/40 / Noda K. et al. Aluminium non-aqueous electrolyte secondary cell. 1996.

67. Malachesky P. // Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements / Ed. A.J.Bard. 1976. V.6. P.63.
68. Pereira J.P., Messina R., Perrichon J. // J. Electroanal. Chem. 1986. V.209. P.283.
69. Zhao Y., Vandernoot T. // Electrochim. Acta. 1997. V.42. P.3.
70. Schulze K., Hoff H. // Electrochim. Acta. 1972. V.17. P.119.
71. Li Qingfeng, Hjuler H., Berg R., Bjerrum N.J. // J. Electrochem.Soc. 1990. V.137. P.593.
72. Stafford G. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. P.635.
73. Carpio R., King L. // J. Electrochem. Soc. 1981. V.128. P.1510.
74. Li Qingfeng, Hjuler H., Berg R., Bjerrum N.J. // J. Electrochem. Soc. 1990. V.137. P.2794.
75. Li Qingfeng, Hjuler H., Berg R., Bjerrum N.J. // J. Electrochem.Soc. 1991. V.138. P.763.
76. Giner J., Holleck J. // J. Electrochem. Soc. 1972. V.119. P.1158.
77. Hjuler H. et al. // J. Electrochem. Soc. 1989. V.136. P.901.
78. Dymek J., Reynolds G., Wilkes J. // J. Power Sources. 1987. V.17. P.134.
79. Auborn J., Barberio Y. // J. Electrochem. Soc. 1985. V.132. P.598.
80. Gifford P., Palmisano J. // J. Electrochem. Soc. 1998. V.135. P.650.
81. Legrand L., Tranchant A., Messina R. // Electrochim. Acta. 1994. V.39. P.1427.