ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1783–1793

ЭЛЕКТРОХИМИЯ. ГЕНЕРАЦИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ИЗ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

УДК 546.819-31 + 621.311.61

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОКРЫТИЙ ДИОКСИДА СВИНЦА С ЦЕЛЬЮ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ РЕЗЕРВНЫХ БЫСТРОАКТИВИРУЮЩИХСЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–ДИОКСИД СВИНЦА

© 2023 г. П. А. Щеглов[a], Д. А. Самсонов[a,*], А. Б. Павленков[a], Т. Л. Кулова[b,], А. Ю. Рычагов[b], В. Н. Андреев[b], А. М. Скундин[b]**

[a]*Акционерное общество «Научно-производственное объединение “Прибор” имени С.С. Голембиовского», 117587, Москва, Россия*

[b]*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Россия*

***e-mail: d@samsonov-work.ru*

****e-mail: tkulova@mail.ru*

Поступила в редакцию 29.05.2023 г.
После доработки 29.05.2023 г.
Принята к публикации 09.06.2023 г.

Изучена связь разрядных характеристик резервных химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с физико-химическими свойствами гальванических покрытий катодов диоксидом свинца, в том числе с фазовым составом и микроструктурой. Показано, что улучшение разрядных характеристик источников тока возможно при применении двуслойного покрытия диоксида свинца, состоящего из пористого наружного слоя и более плотного внутреннего слоя. Результаты подтверждены изготовлением и испытаниями опытных промышленных образцов миниатюрных резервных источников тока с улучшенными эксплуатационными характеристиками при пониженных температурах (время активации менее 30 мс, разрядная емкость ~200 мА мин/см^2, напряжение разряда на один элемент 1.8–1.2 В при температуре –50°С).

Ключевые слова: диоксид свинца, α-PbO_2, β-PbO_2, свинец, хлорная кислота, рентгенофазовый анализ, микроструктура, хронопотенциометрия, резервный химический источник тока, разрядные кривые, емкость, время активации

DOI: 10.31857/S0044453723120269, **EDN:** JGTRRF

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье представлены результаты продолжения цикла работ, направленных на разработку быстроактивируемых миниатюрных резервных источников тока с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Функционирование резервных химических источников тока, использующихся для генерирования электрической энергии в системах автономного электроснабжения, пожаротушения и экстренной сигнализации, происходит после их быстрой активации, заключающейся в заполнении межэлектродных пространств элементов электролитом. К этим источникам тока предъявляется комплекс особых требований, включающих длительный срок сохраняемости (более 15 лет), малое время активации (менее 50 мс), относительно стабильное напряжение (1.2–1.8 В на один элемент) при длительном времени работы (более 90 с) в широком диапазоне температур [1, 2].

В настоящее время для резервных химических источников тока широко используется электрохимическая система свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Основная проблема ее применения заключается в ухудшении функциональных характеристик в области низких температур (особенно от –40°С до –50°С). Обеспечение надежного функционирования специальной техники в данной области температур особенно актуально для реализации научно-технических аспектов государственной программы “Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации” [3, 4].

В ранее опубликованной авторами данной статьи работе [5] показано, что снижение времени активации источников тока до рекордных значений (менее 30 мс при температуре –50°С) воз-

можно с применением нанопористого покрытия катодов диоксидом свинца. Однако, открытым остался вопрос фазового состава катодных покрытий, а также оптимизации разрядных характеристик источников тока.

Фазовый состав материалов электродов на основе диоксида свинца является их важной характеристикой. В литературе имеются данные о различиях в свойствах кристаллических модификаций диоксида свинца (ромбической α- и тетрагональной β-PbO_2) и электродных материалов на их основе. В частности, β-PbO_2 обладает по сравнению с α-модификацией на порядок меньшим удельным электрическим сопротивлением (10^{-4} Ом см по сравнению с 10^{-3} Ом см) [6]. Обнаружено, что на электрохимическую активность катодных материалов на основе диоксида свинца положительно влияет наличие протонированных частиц (гидроксо- или аквагрупп) в структуре гелевой аморфной фазы, находящейся в порах или на поверхности кристаллов PbO_2. Материалы на основе β-PbO_2 обладают более высокой концентрацией и подвижностью ионов водорода, играющих большую роль в процессах электрохимического восстановления диоксида свинца [7–10]. Указанные структурные особенности определяют более высокую активность β-PbO_2 в электрохимических процессах, поэтому ее применение в качестве катодного материала источников тока некоторые авторы считают предпочтительным [11, 12]. В то же время, в некоторых работах выявлены преимущества α-PbO_2 в качестве материала покрытий электродов, в том числе из-за ее большей удельной разрядной емкости [13–15]. Кроме того, дискуссионным остается вопрос, являются ли требования к фазовому составу катодных материалов и их фазовой чистоте однозначно определяющими их качество функционирования.

Очевидно, функциональные свойства материалов с различным фазовым составом определяются не только электрохимическими свойствами индивидуальных кристаллических модификаций диоксида свинца, но и особенностями микроструктуры материалов, таких как размер и форма кристаллитов, плотность их упаковки, характер межкристаллитных контактов, а также химического состава и отклонения от стехиометрии [1, 8, 16]. Следовательно, с целью оптимизации функциональных характеристик источников тока целесообразно изучать фазовый состав электродных материалов, полученных в различных условиях, в неразрывной связи с комплексом других физико-химических свойств.

Целью данной работы является поиск возможности улучшения функциональных характеристик источников тока на основе электрохимической системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца при пониженной температуре. Достижение данной цели включает решение задач исследования фазового состава и микроструктуры покрытий диоксида свинца в зависимости от условий их получения и влияния физико-химических свойств покрытий катодов на разрядные характеристики резервных источников тока.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электроды для резервного химического источника тока изготавливали нанесением гальванических покрытий на стальную подложку – ленту марок 08, 08кп или 08пс ГОСТ 503-81, поверхность которой подготовлена по применяемой в промышленности технологии [17]. На подложку наносили гальванические покрытия на производственной линии, состоящей из гальванических ванн с рабочим объемом 200–250 литров и выпрямительных агрегатов Пульсар Про 240/12 (ООО “Навиком”, Россия). Свинец наносили катодным осаждением по стандартной технологии [17, 18], толщина покрытия составила 25–30 мкм. Перед нанесением диоксида свинца подложку предварительно подвергали анодному оксидированию или наносили подслой никеля по промышленной технологии [17], толщина оксидного или никелевого барьерного подслоя составила 3–5 мкм. Диоксид свинца наносили анодным осаждением из раствора на основе нитрата свинца при варьировании плотности тока (1, 2 или 5 А/дм^2), толщина покрытия составляла 55–65 мкм.

Фазовый состав нанесенных покрытий диоксида свинца исследовали непосредственно на стальных подложках методом рентгенофазового анализа (РФА). Регистрация дифрактограмм проведена в геометрии Брэгга-Брентано на дифрактометре EMPYREAN (PANalytical) с использованием CuK_α-излучения. Глубина проникновения пучка рентгеновских лучей составляла ~10 мкм. Для обработки дифрактограмм и идентификации фаз использовано программное обеспечение HighScore и база международного центра дифракционных данных (ICDD). Размер кристаллитов в полуколичественном приближении оценивали как размер области когерентности, который определяли по уширению наиболее интенсивных рефлексов на дифрактограммах методом Шеррера [19, 20].

Для разработки катодов источников тока с улучшенными характеристиками применено нанесение комбинированных двуслойных покрытий диоксида свинца с общей толщиной 55–65 мкм. Первый (внутренний) слой диоксида свинца нанесен при плотности тока 1 А/дм^2, второй (внешний) – при 5 А/дм^2 с различным отношением толщин внешнего и внутреннего слоев. Толщину покрытий определяли как разность между измеренной толщиной подложки с покры-

Таблица 1. Результаты характеризации покрытий диоксида свинца методом РФА в сопоставлении с ранее полученными результатами исследований

i, А/дм^2	Результаты РФА			Ранее полученные результаты [5]		
	Фазовый состав, %		d, нм	V, 10^{-4} см^3/г	η, В	τ, мс
	α-PbO_2	β-PbO_2				
1	34	66	15–20	8.5	0.4	75
2	30–34	66–70	4–15	62	0.3–0.5	60
5	0	100	4–13	130	0.1–0.3	18

Обозначения: i – плотность тока при нанесении покрытий, d – размер кристаллитов, V – удельный объем нанопор, η – перенапряжение в начальном периоде разряда при плотности тока 25 мА/см^2 и температуре –50°С, τ – время активации источника тока при температуре –50°С.

тиями и измеренной толщиной подложки, толщину отдельных слоев – как разность между измеренными толщинами подложки с покрытиями до и после нанесения каждого слоя. Измерения выполняли с помощью индикатора 1 МИГ ГОСТ 9696-82 или ИЧ-02 кл 0 ГОСТ 577-68 со стойкой С-11-28-125 × 125 или С-1У-8-160 × 100 ГОСТ 10197-70.

Морфология поверхности электродов с покрытиями диоксида свинца определена методом оптической микроскопии с применением фотомикроскопа отраженного света Neophot 21 (Carl Zeiss, Jena), оснащенного цифровым фотоаппаратом. Масштаб изображения определяли с помощью шкалы объект-микрометра ОМО ГОСТ 7513-75. Оптическое увеличение составляло ×1000. К отдельным фрагментам применено увеличение ×4000 (оптическое ×1000 и цифровое ×4).

Для оценки функционирования электродов при разряде применен метод хронопотенциометрии в гальваностатическом режиме с использованием двухэлектродной ячейки, в которой анодом являлся электрод с покрытием свинца, а катодом – электрод с покрытием диоксида свинца. Указанным методом исследованы электроды с покрытиями, полученными при различной плотности тока. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 1 см^2. Электролитом служил водный раствор хлорной кислоты марки “ч.д.а.” ТУ 6-09-2878-84 с концентрацией 40%. Разряд проводили в стандартных условиях функционирования источника тока – при температуре –50°С (что соответствует нижнему температурному пределу эксплуатации) и плотности тока 25 мА/см^2 до конечного напряжения 1.2 В. Для оценки устойчивости функционирования катодов дополнительно выполнены измерения при температуре –55°С и плотности тока 75 мА/см^2. Измерения выполнены с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Для термостатирования ячейку помещали в камеру тепла-холода КТХ 74-65/165 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия).

Электроды с исследованными двуслойными покрытиями применены для изготовления опытных образцов миниатюрных резервных источников тока, состоящих из 8 последовательно соединенных электрохимических элементов и имеющих габаритные размеры: диаметр 15 мм, высота 18 мм. Испытания опытных образцов источников тока проведены аналогично работе [5]. Время активации определяли как промежуток времени от начала внешнего ударного воздействия на источник тока до достижения рабочего напряжения 10 В.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований покрытий, полученных при различных значениях анодной плотности тока, методом РФА, приведенные на рис. 1–3 и в табл. 1, показали, что состав образцов, полученных при относительно малых значениях анодной плотности тока (1 и 2 А/дм^2), описывается двумя кристаллическими фазами: тетрагональный β-PbO_2 (платтнерит, файл базы данных ICDD № 00-041-1492) в качестве основной фазы и ромбический α-PbO_2 (скрутиниит, файл базы данных ICDD № 01-075-2416). Эти данные соответствуют результатам работ [11, 21, 22], согласно которым из нитратного электролита при отсутствии внешнего воздействия осаждается смесь модификаций α- и β-PbO_2. Для образцов, полученных при повышенной анодной плотности тока (5 А/дм^2), фазовый состав описывается только β-модификацией PbO_2. Для всех образцов β-PbO_2 сильно текстурирован в направлении (200). Это приводит к искажениям относительных интенсивностей рефлексов, вследствие чего оценка относительного содержания фаз (табл. 1) носит полуколичественный характер.

Если принять во внимание литературные данные [11, 12, 23], свидетельствующие о большей электрохимической активности фазы β-PbO_2 по сравнению с α-PbO_2, следует ожидать улучшенные разрядные характеристики для покрытий, полученных при повышенной плотности тока,

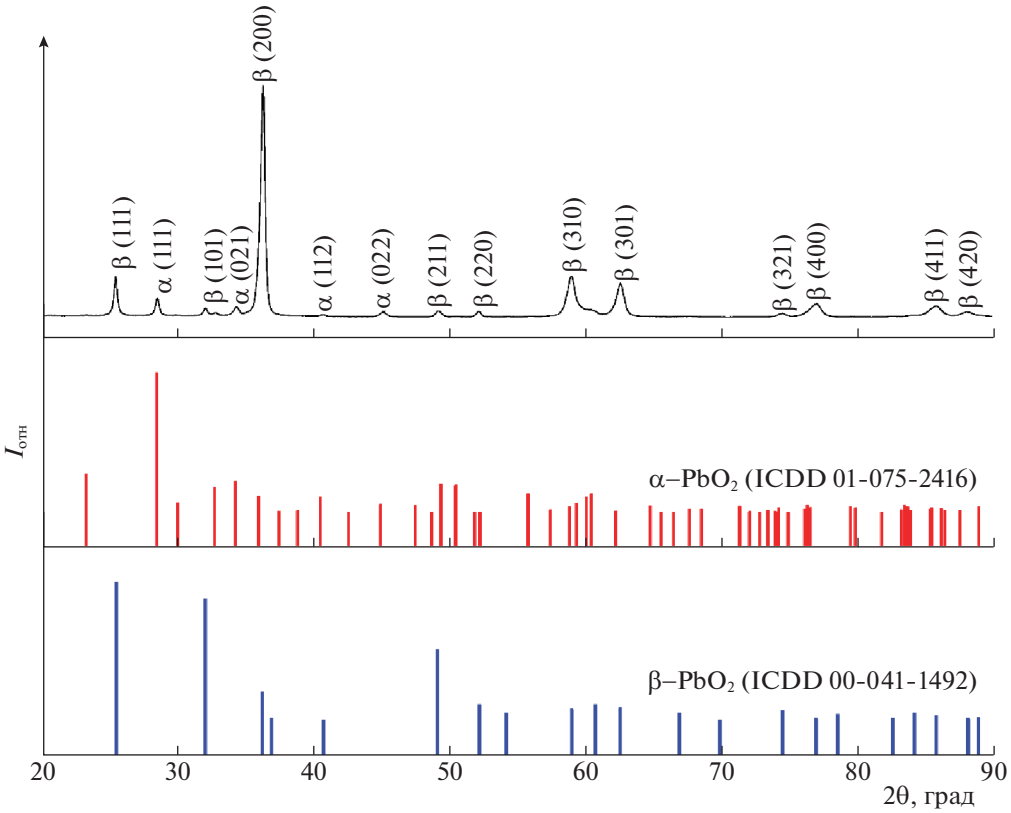

Рис. 1. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 1 А/дм^2 в сравнении с данными ICDD. $I_{отн}$ – относительная интенсивность.

которые по данным РФА состоят из однофазного β-PbO_2.

Согласно результатам оценки размеров кристаллитов для основной фазы (β-PbO_2), все исследованные покрытия катодов характеризуются их малым размером (4–20 нм), при этом формирование покрытия при повышенной плотности тока (более 1 А/дм^2) снижает их размер. Этот результат также позволяет прогнозировать повышение токовых разрядных характеристик катодов, покрытия которых получены при увеличенной плотности тока.

Однако, фазовый состав и размер кристаллитов являются лишь одними из факторов, влияющих на функциональные характеристики материала. В ранее опубликованной статье [5] было показано, что изменение условий гальванического осаждения диоксида свинца также приводит к изменению химического состава поверхности и пористости электродов. В частности, увеличение плотности тока позволяет получать покрытия с увеличенным содержанием гелевой фазы, содержащей оксогидроксосоединения свинца, а также с увеличенным содержанием нанопор (с радиусом до 100 нм), что благоприятно сказывается на кинетических параметрах электродного процесса, уменьшает перенапряжение при разряде и позволяет существенно снизить время активации источников тока.

Результаты исследования электродов методом хронопотенциометрии (рис. 4, табл. 2) при минимальной температуре эксплуатации источников тока (–50°C) позволяют выявить различия в разрядных характеристиках электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока и обладают различными физико-химическими свойствами.

Покрытия диоксида свинца, полученные при повышенной плотности тока (5 А/дм^2), обеспечивают наибольшее напряжение в начальный период разряда системы, демонстрируя при этом, однако, относительно малые значения времени разряда и емкости. После разряда в электрохимической ячейке наблюдается заметное количество катодного шлама (в виде мелкого порошка черного цвета). Очевидно, пористая мелкокристаллическая структура рассматриваемого покрытия характеризуется менее плотными межкристаллитными контактами, что приводит к потере целостности структуры покрытия катода при растворении кристаллитов

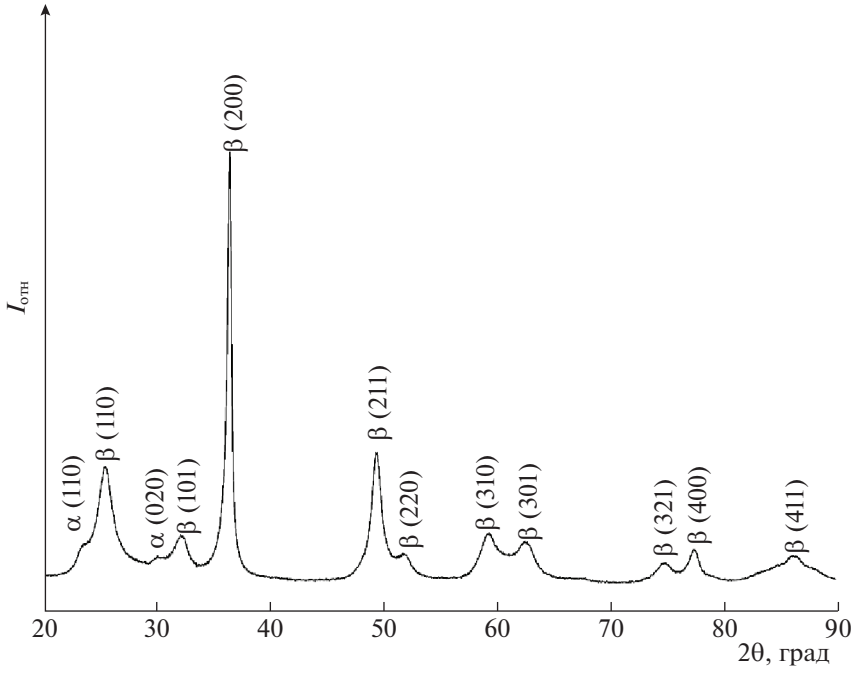

Рис. 2. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 2 А/дм^2.

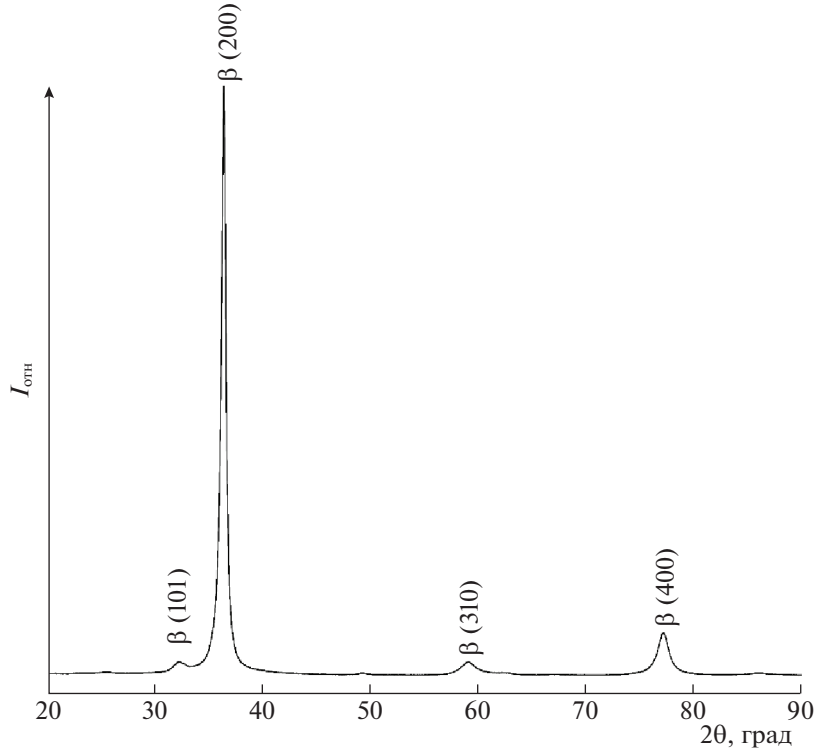

Рис. 3. Дифрактограмма образца покрытия диоксида свинца, полученного при плотности тока 5 А/дм^2.

диоксида свинца в ходе разряда. Кроме того, пористая структура покрытия способствует возникновению электрических контактов подложки с электролитом через систему сообщающихся и заполненных электролитом пор и образованию короткозамкнутых гальванических элемен-

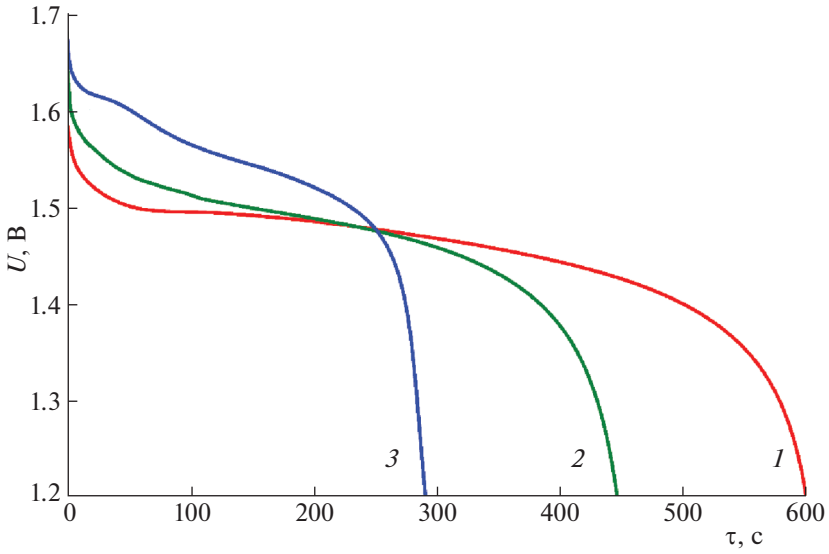

Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые разряда при температуре −50°С электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока: *1* – 1, *2* – 2, *3* – 5 А/дм^2. *U* – напряжение, τ – время.

тов $Fe/HClO_4/PbO_2$, что приводит к снижению напряжения в процессе разряда и уменьшению полезной емкости и времени разряда.

Покрытия диоксида свинца, полученные при малой плотности тока (1 А/дм^2), обеспечивают наибольшие значения времени разряда и емкости. Однако, в этом случае напряжение в начальный период разряда системы заметно меньше, что согласуется с ранее обнаруженными высокими значениями перенапряжения для данных покрытий [5].

Из анализа полученных результатов следует, что с целью повышения напряжения при разряде и снижения времени активации источников тока наиболее выгодным является использование однофазных нанокристаллических покрытий β-PbO_2 с повышенной пористостью, полученных при повышенной плотности тока. Однако с целью повышения емкости и времени работы источников тока благоприятным является использование более плотных покрытий, полученных при пониженной плотности тока.

Таблица 2. Разрядные характеристики при температуре −50°С системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, покрытия которых получены при различной плотности тока

i, А/дм^2	U_0, В	*C*, мА мин/см^2	α, %
1	1.58	250	50
2	1.63	186	37
5	1.67	121	24

Обозначения: *i* – плотность тока при нанесении покрытий, U_0 – начальное напряжение разряда, *C* – удельная емкость, α – доля от теоретической емкости.

Результаты позволяют предложить использование комбинированных двуслойных покрытий диоксида свинца для оптимизации функциональных характеристик источников тока, состоящих из первого более плотного слоя, нанесенного на подложку с подслоем, и внешнего электрохимически активного нанопористого слоя, обеспечивающего быструю активацию электрохимической системы. Данный подход основан на предположении о независимом аддитивном вкладе отдельных слоев покрытия в функционирование катодов. Для проверки правильности и эффективности данного подхода, а также выбора относительных толщин отдельных слоев изготовлена серия образцов катодов, в которых первый слой диоксида свинца наносили при плотности тока 1 А/дм^2, второй – при 5 А/дм^2 (табл. 3).

Результаты характеризации морфологии поверхности изготовленных катодов методом оптической микроскопии представлены на рис. 5. Все полученные покрытия характеризуются высокой сплошностью и отсутствием отслоений. Морфология поверхности катода с диоксидом свинца, осажденным при значении плотности тока 1 А/дм^2, состоит из блоков пирамидальной формы со средним размером 6–10 мкм, с хорошо различимыми гранями. Нанесение второго слоя диоксида свинца при значении плотности тока 5 А/дм^2 существенно меняет микроструктуру поверхности катода. На поверхности внешнего слоя, образованного из агрегатов мелких ча-

стиц, появляется совокупность выпуклостей, углублений и вздутий. Характерный размер выпуклостей увеличивается от 5–10 мкм до 15–40 мкм при увеличении толщины внешнего слоя от 19 до 41 мкм. При толщине внешнего слоя 33 мкм и более на поверхности появляются дефекты в виде сетки трещин субмикронной толщины. Для внешнего слоя с наибольшей толщиной (41 мкм) характерно наличие заметной пористости; на поверхности хорошо различимы открытые поры.

Данные хронопотенциометрии (рис. 6, табл. 3) и результаты испытаний опытных образцов источников тока (рис. 7) подтверждают высокий уровень разрядных характеристик электрохимических элементов, состоящих из катодов с комбинированными двуслойными покрытиями диоксида свинца.

Несмотря на некоторое снижение удельной емкости по сравнению с однослойным покрытием, нанесенным при плотности тока 1 А/дм^2, наилучший результат по напряжению в начальный период разряда и по времени активации источника тока при приблизительно равной суммарной толщине достигается для двуслойного покрытия с наибольшей толщиной внешнего слоя (41 мкм). Результаты испытаний также указывают на возможность функционирования электрохимических элементов с разработанным покрытием катодов при понижении температуры до –55°С или в режиме трехкратно повышенной плотности тока (75 мА/см^2), что увеличивает надежность и функциональные возможности источника тока по температурному диапазону эксплуатации и номинальному режиму разряда. Сравнение с литературными данными подтверждает сделанный вывод об улучшении функциональных характеристик. При использовании аналогичной электрохимической системы достигнута удельная емкость разряда 91 мА мин/см^2 при температуре –30°С и плотности тока разряда 60 мА/см^2, напряжение разряда при этом составило около 1.2 В, время активации – 500 мс [11]. При использовании родственной электрохимической системы $Pb/HBF_4/PbO_2$ достигнуто время активации 29–45 мс при нижней границе исследованного температурного интервала, составляющей –32°С [24].

Выполненные исследования микроструктуры отдельных слоев и функционирования электродов при разряде позволяют построить модель структуры разработанного покрытия катодов источников тока, которая представлена на рис. 8. Слоистая структура покрытия состоит из барьерного подслоя, нанесенного анодным оксидированием стальной подложки или катодным осаждением склонного к анодной пассивации никеля, и двух слоев диоксида свинца: плотного внутреннего и пористого внешнего. Функциональная роль барьерного подслоя состоит в предотвращении контактной коррозии стальной подложки под воздействием диоксида свинца, а также в обеспечении хорошей адгезии покрытия к подложке. Внутренний слой диоксида свинца, характеризующийся пониженной пористостью, препятствует возникновению электрического контакта между электролитом и подложкой в процессе разряда и уменьшает саморазряд электрода. Внешний слой диоксида свинца, характеризующийся повышенной пористостью и уменьшенным размером кристаллитов, обеспечивает разряд электрода с минимальным перенапряжением. Минимальное время активации источника тока с такими электродами может быть объяснено не только благоприятными кинетическими параметрами процесса разряда электрода на пористом слое покрытия, обладающим повышенной удельной площадью поверхности, но и ускорением процесса смачивания катодов электролитом при активации. Возможно, положительную роль при этом играют не только система нанопор, но и крупные субмикронные поры, образованные дефектами покрытий в виде трещин и облегчающие доступ электролита к порам, находящимся в более глубоких слоях покрытия.

Таблица 3. Разрядные характеристики системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами, имеющими двуслойное покрытие диоксидом свинца

l, мкм		Условия испытаний		U_0, В	C, мА мин/см^2	α, %
1-й	2-й	i, мА/см^2	T, °С			
42	19	25	–50	1.64	215	43
31	33	25	–50	1.63	223	44
18	41	25	–50	1.66	198	39
		75	–50	1.60	98	20
		25	–55	1.58	159	32

Обозначения: l – толщина слоев покрытия, U_0 – начальное напряжение разряда, C – удельная емкость, α – доля от теоретической емкости.

Таким образом, в результате сопоставления фазового состава и микроструктуры покрытий катодов диоксидом свинца, полученных в различных условиях, с разрядными характеристиками при их функционировании в системе свинец–хлорная кислота–диоксид свинца выявлено, что при пониженных температурах наилучшими характеристиками по критериям наибольшего напряжения разряда и минимального времени активации обладают пористые покрытия, фазовый состав которых представлен кристаллической модификацией β-PbO_2 без примесей других фаз. Наилучшими характеристиками по критериям

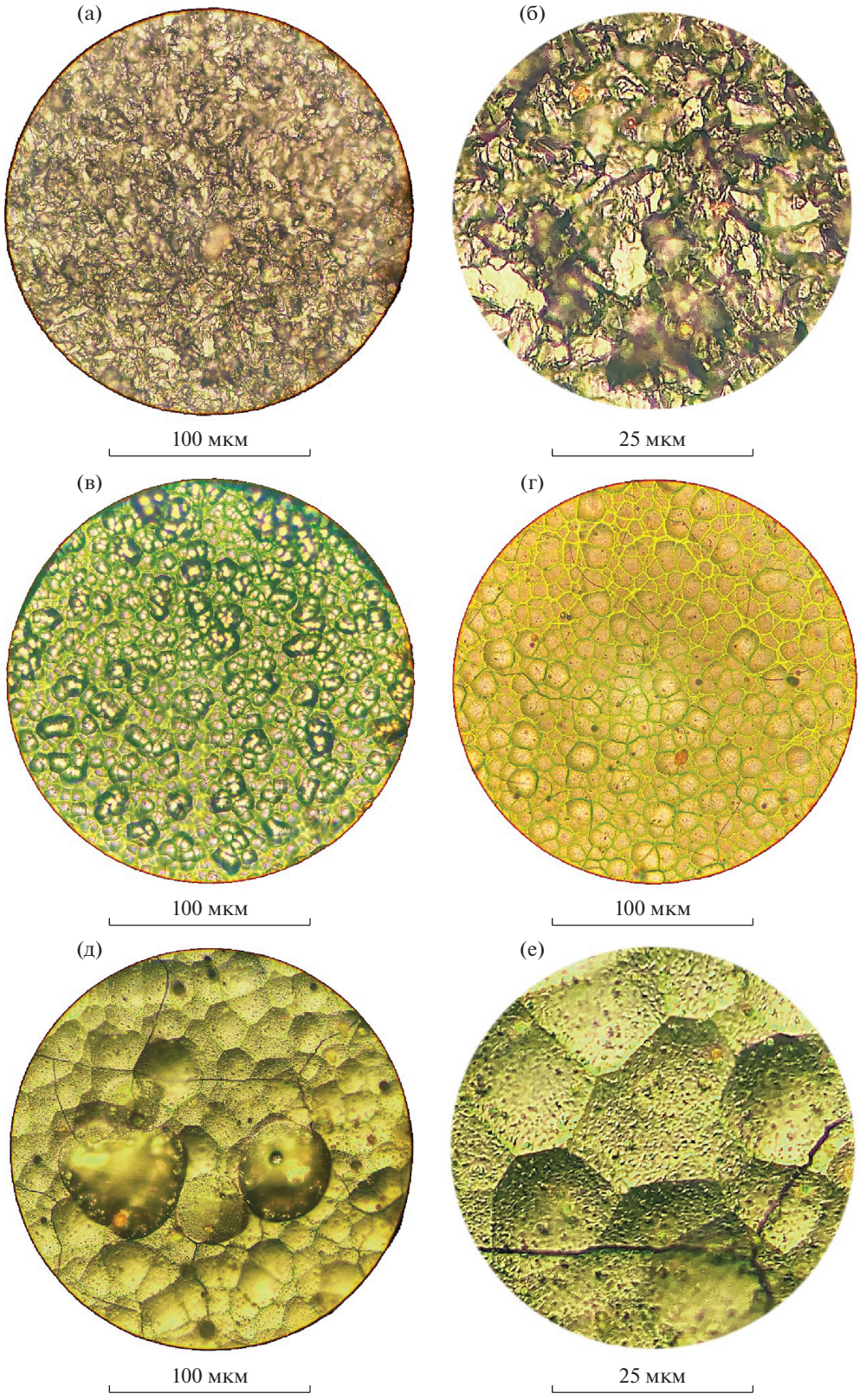

Рис. 5. Микрофотографии поверхности катодов с покрытиями диоксида свинца: а – однослойное покрытие, осажденное при значении плотности тока 1 А/дм^2; б – то же, увеличенный фрагмент; в–е – двуслойные покрытия с внешним слоем, осажденным при значении плотности тока 5 А/дм^2, с различной толщиной: в – 19 мкм; г – 33 мкм; д – 41 мкм; е – 41 мкм, увеличенный фрагмент.

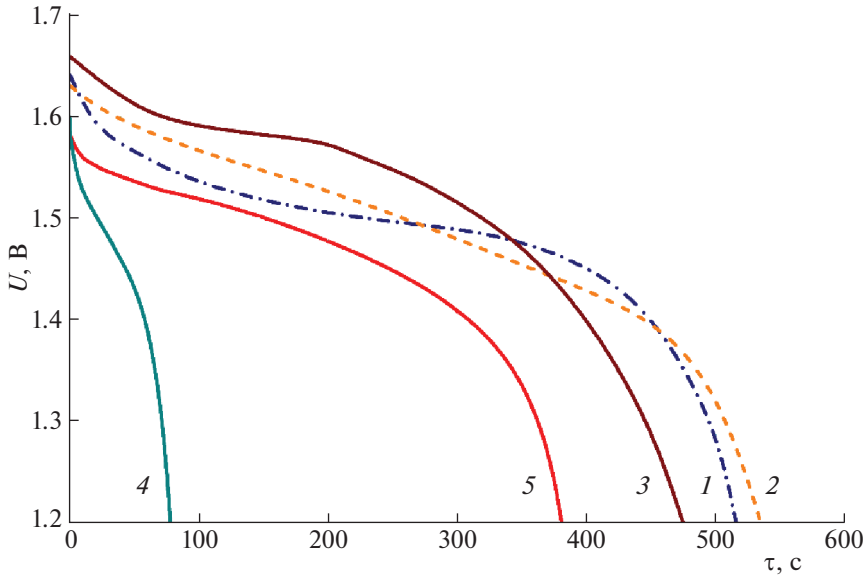

Рис. 6. Хронопотенциометрические кривые разряда электрохимических элементов системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца с катодами с двуслойными покрытиями. Толщина второго слоя: *1* – 19 мкм; *2* – 33 мкм; *3*, *4*, *5* – 41 мкм. Температура испытания: *1*, *2*, *3*, *4* – минус 50°С; *5* – минус 55°С. Плотность тока разряда: *1*, *2*, *3*, *5* – 25 мА/см^2; *4* – 75 мА/см^2.

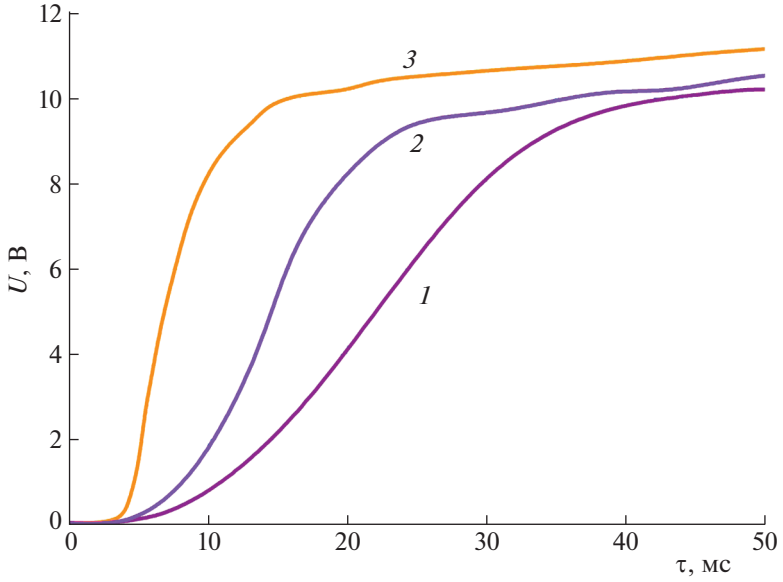

Рис. 7. Начальные участки кривых разряда при температуре –50°С опытных образцов источника тока, изготовленных с применением катодов с двуслойными покрытиями диоксида свинца. Толщина второго слоя: *1* – 19 мкм; *2* – 33 мкм; *3* – 41 мкм.

наибольшей разрядной емкости и продолжительности разряда обладают плотные покрытия, фазовый состав которых представлен смесью кристаллических модификаций α-PbO_2 и β-PbO_2.

По мнению авторов статьи, по результатам РФА невозможно однозначно утверждать, что фазовый состав покрытий является главной определяющей характеристикой, от которой зависят разрядные характеристики катодов. Фазовый состав покрытий может быть использован как дополнительный критерий их качества наряду с микроструктурой, химическим составом и другими физико-химическими характеристиками. Результаты исследований позволяют обосновать использование двуслойных комбинированных покрытий катодов диоксидом свинца, состо-

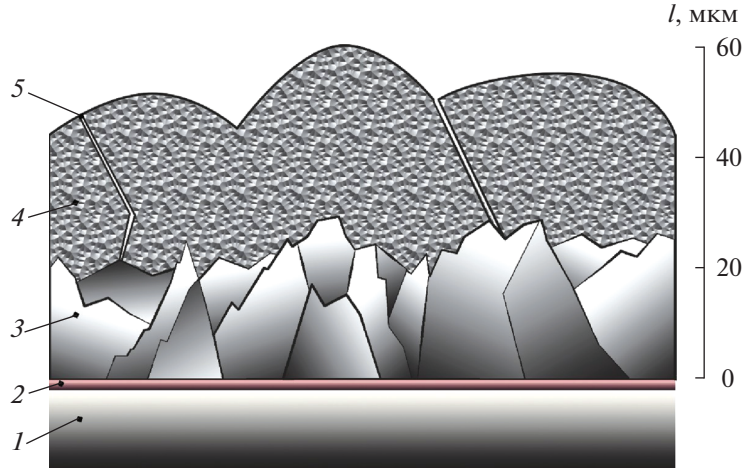

Рис. 8. Модель слоистой структуры катода с покрытием диоксидом свинца: *1* – стальная подложка, *2* – барьерный слой, *3* – внутренний плотный слой диоксида свинца, *4* – внешний пористый слой диоксида свинца, *5* – трещины субмикронной толщины.

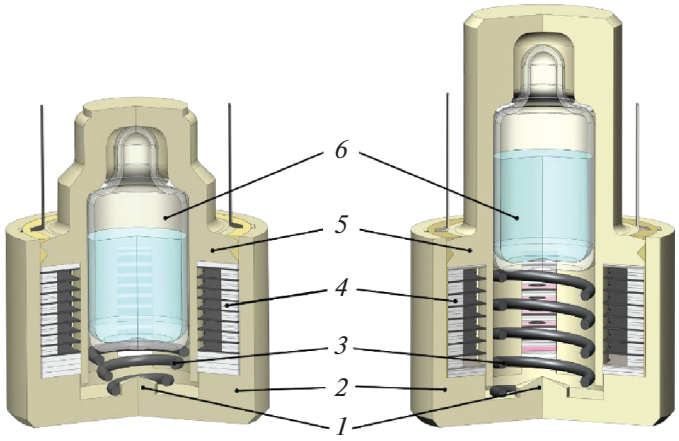

Рис. 9. Варианты конструктивной схемы резервного источника тока: *1* – накольник, *2* – корпус, *3* – пружина, *4* – блок элементов, *5* – колпачковый кожух, *6* – стеклянная ампула с электролитом.

ящих из внутреннего плотного и внешнего пористого слоя. Использование этих покрытий в резервных источниках тока (на рис. 9 приведены варианты конструктивной схемы резервного источника тока) позволяет достичь улучшенных эксплуатационных характеристик, в том числе: разрядная емкость ~200 мА мин/см^2, напряжение разряда на один элемент 1.8–1.2 В, время активации менее 30 мс при температуре –50°С.

Разработанные покрытия, технология их нанесения и методики контроля физико-химических свойств внедрены в АО «НПО “Прибор” имени С.С. Голембиовского», что позволило создать промышленное производство миниатюрных быстроактивируемых резервных источников тока с рекордно малым временем активации, стабильно функционирующих в области пониженных температур.

Авторы выражают благодарность главному металлургу Ю.М. Сидорову и ведущим инженерам-химикам С.Г. Кокоревой и С.Н. Кричевцовой (АО «НПО “Прибор” имени С.С. Голембиовского») за содействие во внедрении разработки в промышленное производство.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bagotsky V.S., Skundin A.M., Volfkovich Yu.M.* Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors, Hoboken, N.J.: John Willey & Sons, Inc, 2015. 400 p.

2. Handbook of Batteries / Editors D. Linden and T.B. Reddy. New York, Chicago, etc.: McGraw-Hill, 2002. 1453 p.
3. Постановление Правительства Российской Федерации № 484 от 30.03.2021 г. об утверждении государственной программы Российской Федерации "Социально-экономическое развитие Арктической зоны Российской Федерации". Дата опубликования 02.04.2021 на сайте publication.pravo.gov.ru, номер опубликования 0001202104020037. URL: http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202104020037
4. *Бузник В.М., Каблов Е.Н.* // Вестн. РАН. 2017. Т. 87. № 9. С. 827. [*Buznik V.M., Kablov E.N.* // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2017. V. 87. № 5. P. 397.]
5. *Щеглов П.А., Самсонов Д.А., Павленков А.Б. и др.* // Электрохимия. 2023. В печати.
6. *Mindt W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 8. P. 1076.
7. *Рахмани Л., Фитас Р., Мессаи А., Айеш А.И.* // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 7. С. 832. [*L. Rahmani, R. Fitas, A. Messai, and A. I. Ayesh*. Russ. J. Electrochem., 2019, V. 55. P. 643]
8. *Pavlov D.* Lead-Acid Batteries: Science and Tecnology: A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product, 2nd Edition. Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017. 720 p.
9. *Pavlov D.* // J. Power Sources. 1992. V. 40. P. 169.
10. *Pavlov D.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 11. P. 3075.
11. *Шпекина В.И.* Разработка технологии электроосаждения диоксида свинца на различные подложки в ультразвуковом поле. Дис... канд. техн. наук. Саратов, ФГБОУ ВО "Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.". 2016. 136 с. [*Shpekina V.I.* Development of technology of electrodepotion of lead dioxide onto various substrates in ultrasouic field. Dissertation. Saratov, The Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (in Russian), 2016, 136 p.].
12. *Dodson V.H.* // J. Electrochem. Soc. 1961. V. 108. № 5. P. 406–412.
13. *Rüetschi P.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 5. P. 1347–1351.
14. *Антонов А.В.* // Вестн. национ. техн. ун-та Харьковский политех. институт. Харьков. (Вісник НТУ "ХПІ"). 2013, № 47 (1020). С. 15.
15. *Михайленко В.Г., Антонов А.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т. 22. № 2. С. 29.
16. *Li X., Pletcher D., Walsh F.C.* Electrodeposited lead dioxide coatings // Chem. Soc. Rev. 2011. V. 40. P. 3879.
17. ГОСТ 9.305-84. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий: межгосударственный стандарт: издание официальное. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. [GOST 9.305-84. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Technological process operations for coating production: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2003].
18. *Горбачев Н.В., Горбачева Е.Ю., Соловьева Н.Д., Краснов В.В.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11. С. 154 [*Gorbachev N.V., Gorbacheva E.Yu., Solov'eva N.D., Krasnov V.V.* // Elektrokhim. Energetika (in Russian). 2011. V. 11. P. 154].
19. *Holzwarth U., Gibson N.* The Scherrer equation versus the "Debye- Scherrer equation" // Nature Nanotechnology. 2011. V. 6. P. 534.
20. *Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А.* Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: МИСИС, 1994. 328 с.
21. *Tabat S., Nowacki A., Szcześniak B.* // J. Power Sources. 1990. V. 31. P. 339.
22. *Velichenko A.B., Amadelli R., Benedetti A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2002. V. 149. № 9. P. C445.
23. *Киселева И.Г., Кабанов Б.Н.* // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. № 6. С. 1042.
24. *Yoon S.-H., Son J.-T., Oh J.-S.* // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 1421.