

УДК 621.352.133.2+546.819-31+546.815-121+546.137-32

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ВРЕМЯ АКТИВАЦИИ РЕЗЕРВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА СИСТЕМЫ СВИНЕЦ–ХЛОРНАЯ КИСЛОТА–ДИОКСИД СВИНЦА

© 2023 г. П. А. Щеглов^а, Д. А. Самсонов^{а, *}, А. Б. Павленков^а, Т. Л. Кулова^{б, **},
А. Ю. Рычагов^б, Н. Ф. Никольская^б, А. А. Ширяев^б, А. М. Скундин^б

^аАкционерное общество “Научно-производственное объединение “Прибор” им. С.С. Голембиовского”,
Москва, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

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

**e-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 10.02.2023 г.

После доработки 12.04.2023 г.

Принята к публикации 17.04.2023 г.

Изучено влияние физико-химических свойств покрытий катодов на время активации резервных химических источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Покрытия катодов диоксидом свинца, полученные в различных условиях, охарактеризованы методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, эталонной контактной порометрии. Показано, что улучшение эксплуатационных характеристик источников тока, в том числе обеспечение малого времени их активации при пониженной температуре, возможно с применением нанопористого покрытия диоксидом свинца. Для оценки применимости катодов для изготовления источников тока с минимальным временем активации применен диагностический принцип, основанный на испытаниях катодов методом хронопотенциометрии при гальваностатическом разряде. Изготовлены и испытаны опытные промышленные образцы малогабаритных резервных источников тока указанной электрохимической системы с рекордно малым временем активации (менее 30 мс при температуре –50°C).

Ключевые слова: диоксид свинца, свинец, хлорная кислота, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, эталонная контактная порометрия, хронопотенциометрия, резервный химический источник тока, разрядные кривые, время активации

DOI: 10.31857/S0424857023120125, EDN: QANEP1

ВВЕДЕНИЕ

Резервные химические источники тока применяются для генерирования электрической энергии и питания различных схем и устройств в системах аварийного автономного электроснабжения, пожаротушения, обеспечения безопасности и экстренной сигнализации, в аварийно-спасательных системах. Их основная функциональная особенность состоит в обеспечении длительного срока хранения (более 15 лет) и возможности быстрой активации в необходимый момент времени. Один из часто применяемых конструктивных типов источника тока содержит электрохимический элемент или батарею элементов, составленных из пластинчатых электродов, активируемых электролитом, поступающим из ампулы, разрушаемой при внешнем воздействии [1]. Известны выпускаемые промышленностью источники тока

данного типа с конструкцией, описанной в патентах [2–4].

В последнем десятилетии освоено промышленное производство источников тока системы литий–тионилхлорид, однако до сих пор широко используется электрохимическая система свинец–хлорная кислота–диоксид свинца вследствие относительно невысокой стоимости изготовления источников тока на ее основе и доступности материально-сырьевой и технологической базы для их изготовления. Несмотря на то, что применение второй системы для источников тока известно давно [5], а их конструкция тщательно проработана, остается актуальной проблема обеспечения малого времени активации при пониженной температуре, которое наряду с электрическими параметрами разряда является одним из важнейших эксплуатационных параметров в

рассматриваемых применениях. Так, для известных источников тока, активируемых ударной механической нагрузкой, время активации составляет от 0.1 до 1.5 с [3, 6], для источников тока оптимизированной конструкции достигнуто время активации при комнатной температуре 50 мс и более [2]. Увеличение значения рассматриваемого параметра при понижении температуры объяснено резким повышением удельного электрического сопротивления и вязкости электролита [6].

В работах, выполненных в Саратовском государственном техническом университете [7–11], подробно изучено влияние технологии изготовления анодов (покрытых свинцом) и катодов (покрытых диоксидом свинца) на разрядные характеристики источников тока и обоснованы технологические варианты изготовления электродов, позволяющие улучшить разрядные характеристики. Данные исследования проведены в ограниченном диапазоне пониженных температур (не ниже -30°C). По результатам испытаний макетные образцы резервного источника тока показали увеличение времени выхода на режим до 400 мс при снижении температуры до -30°C , что объяснено замедлением всех стадий электроодного процесса.

Из анализа приведенных данных следует, что до сих пор не достигнуто существенного снижения времени активации резервных источников тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца при пониженных температурах. Необходимость обеспечения быстрой активации в особенности касается температурного диапазона от -40 до -50°C . Для применения источников тока в технике, эксплуатируемой в экстремальных условиях полярного и резко континентального климата, в холодных слоях атмосферы, актуально обеспечение времени активации менее 50 мс, предпочтительно не более 30 мс.

Целью работы является выявление возможности существенного снижения времени активации резервных источников тока на основе электрохимической системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца. Задачи, связанные с достижением данной цели, включают исследование влияния технологических особенностей изготовления электродов и их физико-химических свойств на функционирование резервных источников тока.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электроды для резервного источника тока изготавливали следующим образом. В качестве подложки использовали холоднокатанную ленту из низкоуглеродистой стали марок 08, 08кп или 08пс ГОСТ 503–81, которую подвергали подготовке по известной в промышленности технологии [12]. На подготовленную подложку наносили гальва-

Таблица 1. Режимы нанесения активного слоя диоксида свинца

Номер режима	Плотность тока, А/дм ²	Время нанесения, мин
1	1	10
2	2	5
3	5	2.5

нические покрытия свинца (катодный процесс) или диоксида свинца (анодный процесс) по технологии, аналогичной примененной в работах [8, 10], при этом варьировали плотность тока и время осаждения покрытия диоксида свинца из раствора на основе нитрата свинца. Режимы нанесения приведены в табл. 1. Электролиз проводили на производственной линии, оснащенной гальваническими ваннами с полезным объемом 200–250 литров и выпрямительными агрегатами Пульсар Про 240/12 (ООО «Навиком», Россия).

В результате нанесения получены сплошные и однородные по внешнему виду гальванические покрытия, показатели качества которых оценены следующим образом. Толщину покрытий контролировали индикатором I МИГ-0 ГОСТ 9696–82 по разнице между толщинами подложки без покрытия и с покрытием. Прочность сцепления покрытий с подложкой контролировали стандартными методами: для покрытия свинца – методом нанесения сетки цапапин; для покрытия диоксида свинца – методом изгиба [13]. Электроды изготавливали методом лазерной вырезки из заготовок с нанесенными покрытиями.

Для выявления особенностей морфологии поверхности и микроструктуры покрытий электродов применен метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа JSM-U3 (Jeol, Япония), для определения элементного состава и степени его гомогенности – метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (Eumex, Германия). Анализ химического состава поверхностного слоя покрытий выполнен методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с применением спектрометра ESCA+ (Omicron, Германия), оснащенного источником монохроматического рентгеновского излучения XM1000 с алюминиевым анодом и нейтрализатором заряда CN-10.

Пористость покрытий исследована методом эталонной контактной порометрии (ЭКП) [14]. В качестве рабочей измерительной жидкости использован октан.

Для оценки функционирования электродов и переходных процессов при разряде применен метод хронопотенциометрии при гальваностатическом включении с использованием трехэлектрод-

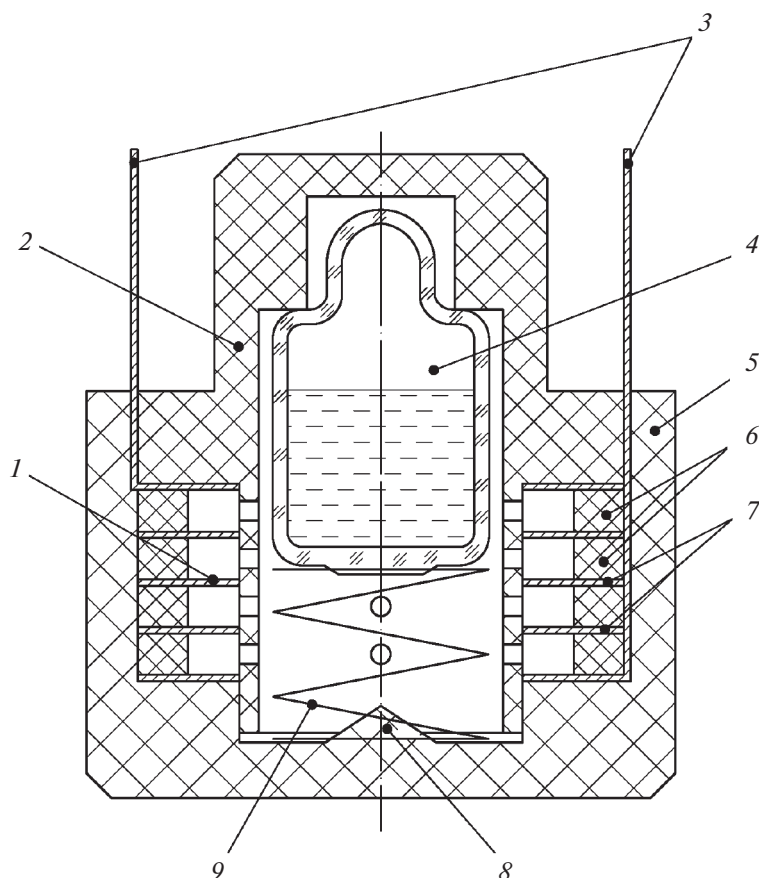


Рис. 1. Конструкция резервного источника тока: 1 — блок кольцевых пластинчатых электродов, 2 — колпачковый кожух, 3 — токовыводы, 4 — стеклянная ампула с электролитом, 5 — корпус, 6 — кольцевые прокладки, 7 — электроды, 8 — накольник, 9 — пружина.

ной ячейки. Классические электроды сравнения, применяемые в большинстве электрохимических исследований, не подходят по основным требованиям (температура эксплуатации и время установления потенциала), поэтому в качестве электрода сравнения, работоспособного в широком диапазоне температур, в том числе при пониженных температурах, выбран окисленный стеклоуглерод. В качестве вспомогательного электрода использована платиновая проволока. Применен стандартный электролит, представляющий собой 40%-ный водный раствор хлорной кислоты ТУ 6-09-2878-84 ("ч. д. а."). Измерения проведены на потенциостате-гальваностате Р-40Х (Electrochemical Instruments, Россия). Термостатирование выполнено с использованием камеры теплохолода КТХ 74-65/165 (ОАО "Смоленское СКТБ СПУ", Россия). При хронопотенциометрическом исследовании регистрировали значение потенциала с частотой дискретизации 4 мс по следующему режиму: разомкнутая цепь в течение 5 с, затем разряд в гальваностатическом режиме при плотности тока 25 мА/см^2 в течение 30 с, затем разомкнутая цепь в течение 5 с.

Для проверки функционирования электродов изготовлены и испытаны опытные образцы миниатюрного резервного источника тока. Конструкция источника тока разработана АО "НПО "Прибор" им. С.С. Голембиовского" и представлена на рис. 1, габаритные размеры: диаметр 15 мм, высота 18 мм. Опытные образцы источника тока испытаны на стендовом оборудовании, обеспечивающем ударное осевое воздействие на источник тока с перегрузкой до $6 \times 10^5 \text{ м/с}^2$ и регистрацию напряжения разряда источника тока с помощью осциллографа НМО3054 (Rohde & Schwarz, Германия) при сопротивлении нагрузки 1 кОм. Время активации источника тока определяли как время от начала действия ударной нагрузки до достижения источником тока рабочего напряжения, составляющего 10 В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При разработке плана экспериментальных работ авторы данной статьи исходили из того, что разрядные характеристики электрохимической системы свинец—хлорная кислота—диоксид

свинца наиболее чувствительны к свойствам покрытий диоксида свинца, которые могут существенно отличаться в зависимости от условий нанесения покрытий. Данное утверждение подтверждено предварительной отработкой технологии нанесения гальванических покрытий в лабораторных и производственных условиях, а также соответствует литературным данным [7, 8, 15–18], поэтому в данной работе рассмотрено влияние на функционирование источника тока свойств покрытий диоксида свинца.

При всех примененных режимах, указанных в табл. 1, получено удовлетворительное качество сцепления нанесенных покрытий с подложкой, их толщина в случае диоксида свинца составила 50–60 мкм. Применение РЭМ позволило выявить особенности морфологии поверхности и микроструктуры покрытий диоксида свинца, полученных при различных режимах нанесения (рис. 2). Все полученные покрытия, исходя из наблюдаемой морфологии поверхности, характеризуются высокой сплошностью, что подтверждает отсутствие линий железа от стальной подложки в спектрах, полученных методом РСМА. Покрытие, полученное по режиму 1 (при относительно малой анодной плотности тока), образовано пирамидальными блоками с незначительно выраженной преимущественной ориентацией, что согласно литературным данным [19–22] является типичным для электрохимического осадка диоксида свинца.

Увеличение анодной плотности тока нанесения активного слоя по режимам 2 и 3 приводит к образованию более упорядоченной гранулярной и относительно плотной микроструктуры, состоящей, очевидно, из агрегатов более мелких частиц. Для данных покрытий характерно наличие дефектов в виде сетки субмикронных трещин. В покрытии, полученном по режиму 3, также присутствуют дефекты в виде вздутий, углублений, вскрывшихся пузырей, которые, очевидно, образуются в результате протекания побочного процесса выделения кислорода на аноде при получении покрытия в условиях большой плотности тока. Данные дефекты, как и микротрещины, не имеют сквозного характера.

По данным РСМА, элементный состав поверхностного слоя покрытий толщиной 2–3 мкм относительно однороден и представлен свинцом и кислородом (табл. 2). Загрязняющих примесей в значительных количествах (превышающих предел обнаружения по элементному составу, порядка десятых долей мас. %) не обнаружено. Во всех покрытиях диоксида свинца обнаружен недостаток кислорода по отношению к стехиометрии PbO_2 , атомное отношение $\text{O} : \text{Pb}$ составляет от 1.44 до 1.78. Предположительно, данное отклонение от идеального стехиометрического отноше-

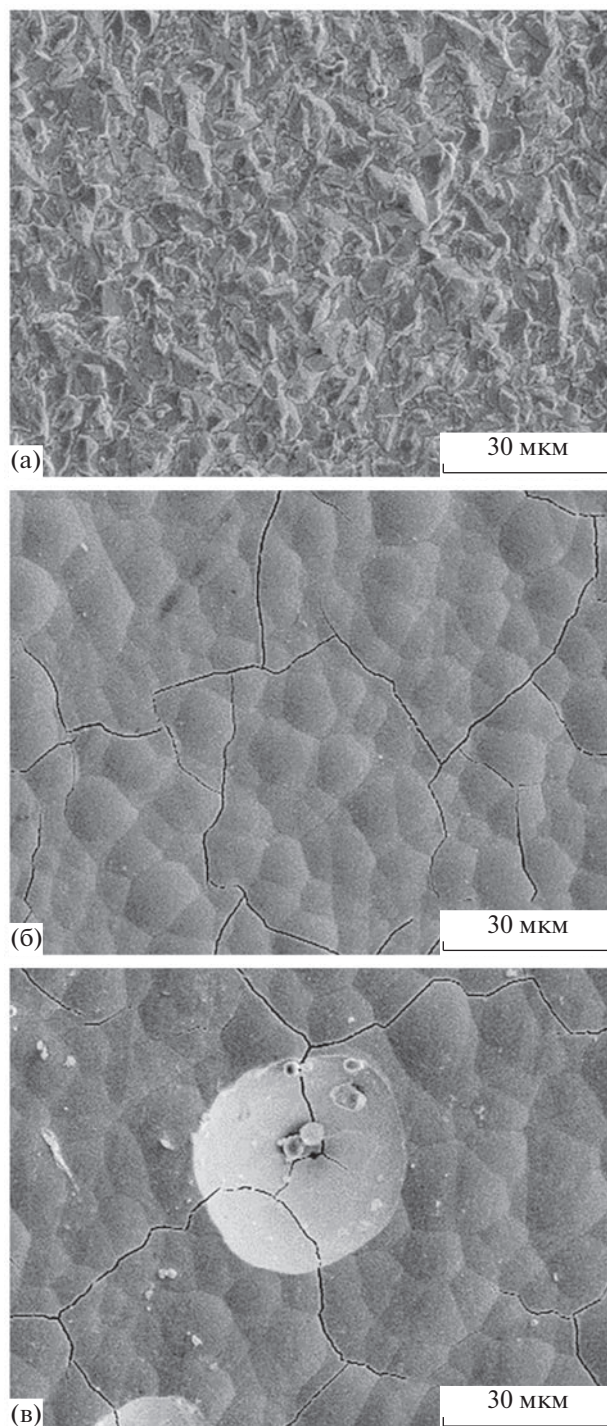


Рис. 2. Микрофотографии поверхности покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам: 1 (а), 2 (б), 3 (в).

ния связано с наличием поверхностных слоев измененного состава, содержащих оксиды свинца PbO , $\text{PbO}_{2-\delta}$, оксогидроксосоединения свинца. Дефицит кислорода, а также наличие молекул воды и гидроксид-ионов является известной осо-

Таблица 2. Элементный состав покрытий, полученных по различным режимам, по данным РСМА

Номер режима	Содержание, ат. %		Атомное отношение О : Pb
	Pb	O	
1	35.87–36.36	63.64–64.13	1.75–1.79
2	38.25–40.05	60.41–61.75	1.51–1.61
3	37.71–41.13	58.87–62.29	1.43–1.65

бенностью осажденных из водных растворов продуктов диоксида свинца [23].

Для анализа состава поверхностных слоев (порядка 10 нм) покрытий диоксида свинца применен метод РФЭС, результаты которого представлены в табл. 3.

По результатам РФЭС, элементный состав поверхности полученных покрытий представлен свинцом, кислородом и углеродсодержащими примесями. Загрязняющих примесей, содержащих другие элементы в количествах, превышающих предел обнаружения порядка 1 ат. %, не обнаружено. Во всех покрытиях диоксида свинца обнаружен избыток кислорода по отношению к стехиометрии PbO_2 , атомное отношение О : Pb составляет от 2.11 до 2.27. Данный результат находится в соответствии с литературными данными [15, 24, 25], согласно которым атомное отношение О : Pb в тонких поверхностных слоях составляет около 2.2, что объясняется наличием в составе поверхностных слоев гальванических покрытий диоксида свинца, осажденных из водных растворов, значительного количества адсорбированных гидроксогрупп и воды.

Результаты интерпретации химической природы кислородсодержащих соединений по полученным нами спектрам РФЭС также свидетельствуют о наличии в поверхностных слоях покрытий гидроксогрупп и воды, причем для покрытий, полученных при относительно малой плотности тока по режиму 1, характерно наименьшее содержание гидроксогрупп и воды.

По литературным данным [7, 15, 24, 25], роль гидроксогрупп и воды в процессах разряда электродов на основе PbO_2 и влияние наличия данных частиц на функциональные характеристики электродов являются дискуссионным. Концепция, предложенная научной группой Д. Павлова на основе исследований электрохимической системы свинец–серная кислота–диоксид свинца [23, 25–28], базируется на структурной модели электрода типа “кристалл–гель”. В этой модели наличие аморфной (гелевой) фазы, содержащей гидроксогруппы, обеспечивает перенос протонов при взаимодействии диоксида свинца и электролита в процессе разряда, что является критически важным для обеспечения высоких функциональ-

ных характеристик катода. Исходя из этих представлений, следует предположить, что наилучшими функциональными характеристиками должны обладать покрытия, полученные нами при относительно малой плотности тока (по режиму 1), однако использование диагностического принципа, базирующегося исключительно на данных РФЭС, для однозначного предсказания функциональных свойств электродов недостаточно.

Известно, что пористая структура электродов может существенно влиять на их функционирование в источниках тока, в том числе за счет увеличения площади истинной поверхности и смачиваемости электрода, снижения плотности тока и перенапряжения разряда [1], поэтому нанесенные покрытия диоксида свинца охарактеризованы одним из методов исследования пористой структуры материалов – ЭКП. Ранее была показана эффективность данного метода для количественного описания пористой структуры и выявления ее связи с другими физико-химическими свойствами различных материалов [14].

Результаты исследований образцов покрытий диоксида свинца методом ЭКП, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что в образце, полученном по режиму 1 (при малой анодной плотности тока), практически отсутствуют наноразмерные (с радиусом до 100 нм) и субмикронные поры (с радиусом менее 1000 нм). В образце, полученном по режиму 2 (при средней анодной плотности тока), регистрируется заметный объем нанопор (с радиусом до 100 нм). Их наибольший объем характерен для образца, полученного по режиму 3 (при высокой анодной плотности тока). В покрытиях всех трех образцов имеются в наличии крупные поры (порядка 1–10 мкм). Таким образом, данные ЭКП позволяют проследить изменения пористой структуры покрытий в зависимости от условий их нанесения: повышение плотности тока способствует увеличению доли нанопор, что, по-видимому, должно способствовать улучшению разрядных характеристик электродов с покрытиями диоксида свинца. Предположительно, наличие крупных пор также играет существенную роль в процессах смачивания электрода электролитом при активации резервного источника тока и распределения электролита по системе более мелких пор, находящихся в более глубоких слоях покрытия.

Предпосылкой для практического применения метода хронопотенциометрии как диагностического метода оценки качественных характеристик электродов является то, что существенный вклад в увеличение времени активации резервного источника тока при пониженных температурах может вносить замедление электрохимической реакции, что может быть выявлено при анализе переходного процесса при гальваноста-

Таблица 3. Результаты РФЭС для покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам

Энергия связи, эВ	Отнесение пиков элементов	Доля пика, %	Общее содержание элемента, ат. %	Атомное отношение О : Pb
Режим 1				
530.04	O1s (PbO ₂ + PbO)	10.18	34.71	2.17
530.77	O1s (плазмонные потери)	7.81		
531.66	O1s (ОН адсорбированная)	4.84		
532.69	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	5.74		
533.81	O1s (органические примеси)	3.3		
534.85	O1s (плазмонные потери)	2.84		
137.62	Pb4f'(PbO _(1-x))	0.74	15.98	
138.06	Pb4f'(основной пик PbO ₂)	3.93		
138.45	Pb4f'(PbO)	1.58		
138.94	Pb4f'(сателлитный пик PbO ₂)	9.73		
Режим 2				
529.78	O1s (PbO ₂ + PbO)	14.3	42.16	2.27
530.55	O1s (плазмонные потери)	8.24		
531.40	O1s (ОН адсорбированная)	6.82		
532.60	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	8.15		
533.70	O1s (органические примеси)	3.76		
534.80	O1s (плазмонные потери)	0.89		
137.84	Pb4f'(основной пик PbO ₂)	6.36	18.63	
138.20	Pb4f'(PbO)	0.19		
138.64	Pb4f'(сателлитный пик PbO ₂)	12.08		
Режим 3				
529.61	O1s (PbO ₂ + PbO)	14.79	39.88	2.11
530.45	O1s (плазмонные потери)	8.11		
531.40	O1s (ОН адсорбированная)	8.09		
532.60	O1s (H ₂ O адсорбированная + CO ₃)	3.78		
533.70	O1s (органические примеси)	2.88		
534.80	O1s (плазмонные потери)	2.23		
137.50	Pb4f'(основной пик PbO ₂)	4.44	18.86	
137.90	Pb4f'(PbO)	3.13		
138.48	Pb4f'(сателлитный пик PbO ₂)	11.29		

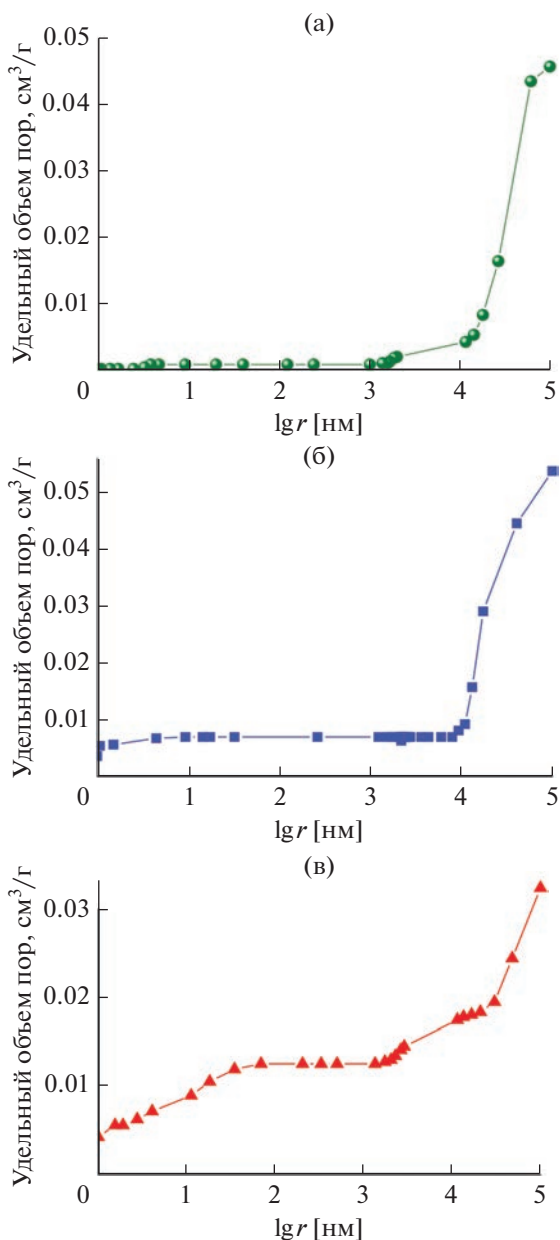


Рис. 3. Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для покрытий диоксида свинца, полученных по различным режимам: 1 (а), 2 (б), 3 (в). r — эффективный радиус пор.

тическом разряде электрода. В случае замедления электрохимической реакции должно наблюдаться увеличение времени выхода электрода на рабочий потенциал при номинальном токе разряда и повышенные значения перенапряжения в начальный период переходного процесса [29].

На рис. 4 приведены хронопотенциометрические кривые электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по различным режимам, и

свинца при температурах $+25$ и -50°C . Из приведенных данных следует, что при температуре $+25^\circ\text{C}$ для всех электродов характерны малые абсолютные значения перенапряжения при разряде, составляющие 0.02 – 0.05 В, что позволяет спрогнозировать их удовлетворительное функционирование при разряде резервного источника тока при этой температуре.

При температуре -50°C абсолютные значения перенапряжения при разряде существенно увеличиваются, при этом обнаруживаются различия как в значениях перенапряжения для различных электродов, так и в характере изменения потенциала электродов во времени. Различия в характере переходного процесса при включении нагрузки при температуре -50°C для образцов электродов с покрытиями диоксида свинца иллюстрирует рис. 5, на котором представлены хронопотенциометрические кривые в увеличенном масштабе по оси времени. Для образца электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 1 и характеризующимся по результатам ЭКП практическим отсутствием наноразмерных и субмикронных пор, наблюдаются большие абсолютные величины перенапряжения, достигающие 0.4 В и сохраняющиеся на протяжении всего времени разряда (кривая 2 на рис. 4а и кривая 1 на рис. 5). Хронопотенциометрическая кривая образца электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 2 и содержащим относительно небольшую долю нанопор, характеризуется относительно большими абсолютными величинами перенапряжения и резким минимумом потенциала вскоре после начала разряда (кривая 2 на рис. 4б и кривая 2 на рис. 5). Абсолютная величина перенапряжения составляет 0.3 – 0.5 В и имеет максимальное значение при времени 0.8 с после подключения цепи нагрузки. Данный результат позволяет спрогнозировать возможное явление затяжной активации источника тока или провала напряжения (по принятой терминологии [30]) при включении нагрузочной цепи с задержкой по времени после его активации в случае комплектования резервных источников тока такими электродами. Относительно малыми абсолютными значениями перенапряжения, составляющими 0.1 – 0.3 В, характеризуется образец электрода с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 3 и обладающим самым большим удельным объемом нанопор. Для этого образца наблюдаются малые абсолютные значения перенапряжения в начальный период разряда и отсутствие резкого минимума потенциала электрода (кривая 2 на рис. 4в и кривая 3 на рис. 5). На основе представлений о связи перенапряжения с кинетическими параметрами электродного процесса следует

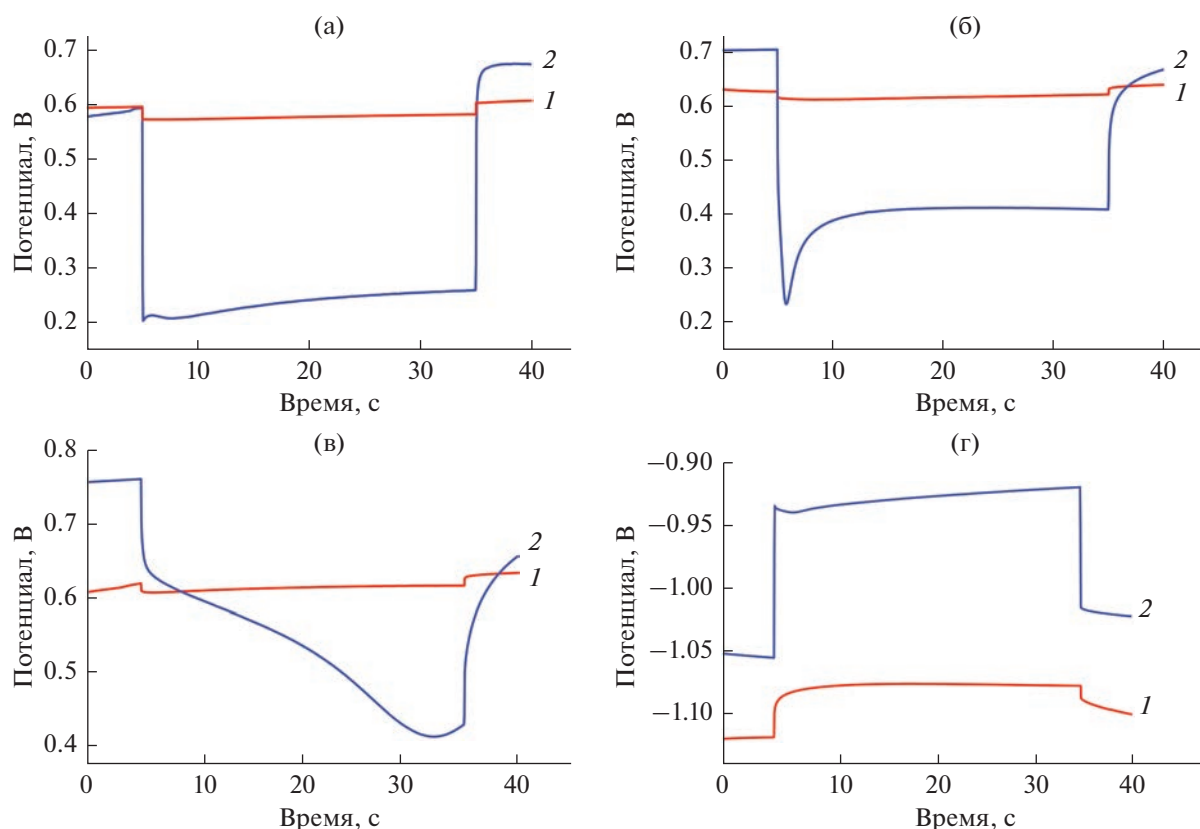


Рис. 4. Хронопотенциометрические кривые для электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по режимам 1 (а), 2 (б), 3 (в), и свинца (г). Температура испытаний: +25 (1), –50°C (2).

предположить, что наибольшая скорость электродного процесса, реализуемого на покрытии диоксида свинца, полученном по режиму 3, благоприятна для обеспечения наименьшего времени активации резервного источника тока.

Для электрода с покрытием свинца при температуре –50°C величина перенапряжения составляет относительно небольшую величину, 0.14–0.18 В, что соответствует предположению о менее

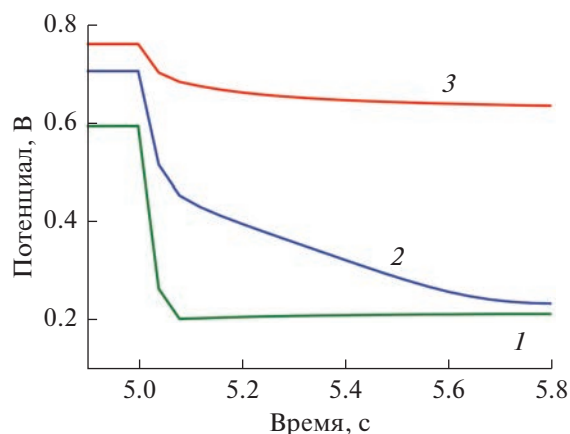


Рис. 5. Начальные участки хронопотенциометрических кривых для электродов с покрытиями диоксида свинца, полученными по режимам 1 (1), 2 (2), 3 (3) при температуре –50°C.

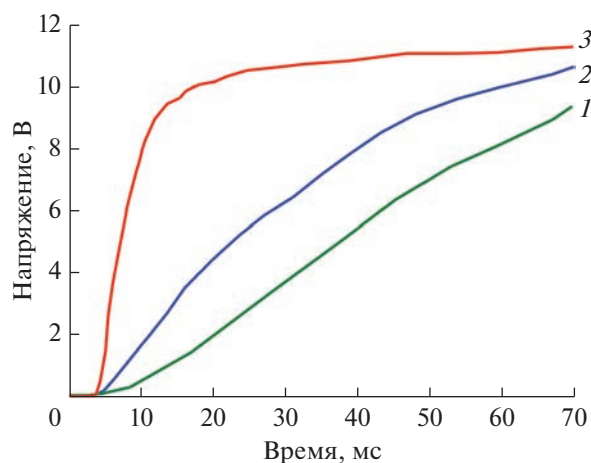


Рис. 6. Начальные участки кривых разряда опытных промышленных образцов резервного источника тока, изготовленных с применением покрытий диоксида свинца, полученных по режимам 1 (1), 2 (2), 3 (3) при температуре –50°C.

значительном вкладе перенапряжения на аноде в общее перенапряжение источника тока.

Испытания опытных образцов резервных источников тока на функционирование подтвердили высокие качественные характеристики катодов с покрытием диоксида свинца, полученным по режиму 3, и показали, что данное покрытие обеспечивает минимальное время активации источников тока при температуре -50°C , которое составляет менее 30 мс. Начальные участки кривых разряда резервного источника тока при его активации приведены на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование показало, что критическими параметрами качества электродов, применяемых в резервных источниках тока системы свинец–хлорная кислота–диоксид свинца, являются физико-химические свойства покрытий катодов (диоксид свинца), в особенности пористая структура покрытия. Для улучшения функциональных характеристик предпочтительно использование покрытий диоксида свинца с увеличенным удельным объемом нанопор. Показано, что для оценки применимости катодов для изготовления источников тока с минимальным временем активации целесообразно применение диагностического принципа, основанного на испытаниях катодов методом хронопотенциометрии при гальваностатическом разряде. Критерием оценки качества электродов является минимальное абсолютное значение перенапряжения при разряде и отсутствие выраженных минимумов потенциала электродов после начала разряда. Испытания опытных образцов малогабаритных резервных источников тока подтвердили достижение малых значений времени активации (менее 30 мс) с использованием катодов, соответствующих выявленным критериям качества.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В качестве дополнительных материалов к данной статье приведены спектры РФЭС для исследованных объектов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ю.М. Сидорову и С.Г. Кокоревой за содействие в изготовлении опытных образцов электродов с гальваническими покрытиями.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources: Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors*, Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc, 2015. 400 p.
2. Голембиовский, В.С., Есиев, Р.У., Колпашников, Ю.В., Павленков, А.Б., Чижевский, О.Т. Энергосодержащий источник тока. *Пат.* 2487313 (Россия), 2012. [Golembiovskij, V.S., Esiev, R.U., Kolpashnikov, J.V., Pavlenkov, A.B., and Chizhevskij, O.T., Energy-containing source of current, *Patent* 2487313 (Russia), 2012.]
3. Кузнецов, Н.С. Ампульный химический источник тока для артиллерийских боеприпасов. *Пат.* 2708770 (Россия), 2019. [Kuznetsov, N.S., Ampoule chemical source of current for artillery ammunition, *Patent* 2708770 (Russia), 2019.]
4. Hein, R., Aktivierbare Batterie, Patent 102019002504 (Deutschland), 2019.
5. Brickwedde, L.H., Properties of Aqueous Solutions of Perchloric Acid, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1949, vol. 42, p. 309.
6. Терешин, А.И., Токарев, В.А., Удовиченко, В.Н., Пинчуков, З.Н., Баклашов, Д.И., Крюков, А.В., Апухтина, Н.Б., Иванишин, А.А. Ампульный источник тока. *Пат.* 2728089 (Россия), 2020. [Tereshin, A.I., Tokarev, V.A., Udovichenko, V.N., Pinchukov, Z.N., Baklashov, D.I., Kryukov, A.V., Apukhtina, N.B., and Ivanishin, A.A., Ampoule current source. *Patent* 2728089 (Russia), 2020.]
7. 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 electrodeposition 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.]
8. Шпекина, В.И., Савельева, Е.А., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д. Положительный электрод для резервного источника тока. *Электрохим. энергетика*. 2014. Т. 14. С. 214. [Shpekina, V.I., Savelieva, E.A., Gorbacheva, E.Y., and Solov'eva, N.D., Positive electrode for reserve chemical current source, *Elektrokhim. Energetika* (in Russian), 2014, vol. 14, p. 214.]
9. Горбачев, Н.В. Технология формирования анодных слоев электродов резервных источников тока с хлорной кислотой. *Дис. ... канд. техн. наук*. Саратов: ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», 2011. 127 с. [Gorbachev, N.V., Technology of formation of anode layers of electrodes of reserve current sources with chloric acid. *Dissertation*. Saratov: The Saratov State Technical University named after Gagarin Yu.A. (in Russian), 2011, 127 p.]
10. Горбачев, Н.В., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д., Краснов, В.В. Анодное поведение электролитически осажденных свинца и цинка в растворе хлорной кислоты и возможность их использования в качестве анодов в резервных источниках тока. *Электрохим. энергетика*. 2011. Т. 11. С. 154. [Gorbachev, N.V., Gorbacheva, E.Yu., Solov'eva, N.D., and Krasnov, V.V., Anode behavior in chloric acid solu-

- tion of electrolytically deposited lead and zinc and feasibility of their use as anodes in reserve current sources, *Elektrokhim. Energetika* (in Russian), 2011, vol. 11, p. 154.]
11. Горбачев, Н.В., Горбачева, Е.Ю., Соловьева, Н.Д., Краснов, В.В., Федоров, Ф.С. Влияние предварительной обработки поверхности на электрохимические характеристики свинцового покрытия. *Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та*. 2011. № 4(49). Выпуск 1. С. 83. [Gorbachev, N.V., Gorbacheva, E.Yu., Solov'eva, N.D., Krasnov, V.V., and Fedorov, F.S., Surface pretreatment influence on lead coatings electrochemical characteristics, *Vestnik Saratov. gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* (in Russian), 2011, no. 4(49), issue 1, p. 83.]
 12. *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. Москва: 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.]
 13. *ГОСТ 9.302—88*. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: межгосударственный стандарт: издание официальное. Москва: ИПК Изд-во стандартов, 2001. [GOST 9.302—88. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods: interstate standard: official publication (in Russian). Moscow, 2001.]
 14. Вольфович, Ю.М., Пономарев, Ив.И., Сосенкин, В.Е., Пономарев, И.И., Скупов, К.М., Разоренов, Д.Ю. Исследование пористой структуры нановолокнистых электроспиннинговых материалов на основе полиакрилонитрила методом эталонной контактной порометрии. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2019. Т. 55. № 1. С. 100. [Vol'fkovich, Yu.M., Ponomarev, Iv.I., Sosenkin, V.E., Ponomarev, I.I., Skupov, K.M., and Razorenov, D.Yu., A porous structure of nanofiber electrospun polyacrylonitrile-based materials: a standard contact porosimetry study, *Prot. Met. Phys. Chem.*, 2019, vol. 55, p. 195.]
 15. Velichenko, A.B., Amadelli, R., Baranova, E.A., Girenko, D.V., and Danilov, F.I., Electrodeposition of Co-doped lead dioxide and its physicochemical properties, *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 527, p. 56.]
 16. Mahalingam, T., Velumani, S., Raja, M., Thanikaikarasan, S., Chu, J.P., Wang, S.F., and Kim, Y.D., Electrosynthesis and characterization of lead oxide thin films, *Mater. Charact.*, 2007, vol. 58, p. 817.]
 17. Михайленко, В.Г., Антонов, А.В. Исследование процесса электроосаждения диоксида свинца из щелочных электролитов. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2014. Т. 22. № 2. С. 29. [Mykhaylenko, V.G. and Antonov, A.V., A Study of the electrodeposition of lead dioxide from alkaline baths — Deposition process and coating quality, *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti* (in Russian), 2014, vol. 22, no. 2, p. 29.]
 18. Гиренко, Д.В., Груздева, Е.В. Физико-химические свойства диоксида свинца, осажденного из метансульфонатного электролита. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2011. № 4(1). С. 129. [Girenko, D.V. and Gruzdeva, E.V., Physico-chemical properties of lead dioxide deposited from methanesulfonate electrolyte, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* (in Russian), 2011, no. 4(1), p. 129.]
 19. Li, X., Pletcher, D., and Walsh, F.C., Electrodeposited lead dioxide coatings, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, vol. 40, p. 3879.
 20. Xu, H., Li, J., Yan, W., and Chu, W., Preparation and characterization of titanium based PbO₂ electrodes doped with some common elements, *Rare Met. Mater. Eng.*, 2013, vol. 42, p. 885.
 21. Li, Q., Zhang, Q., Cui, H., Ding, L., Wei, Z., and Zhai, J., Fabrication of cerium-doped lead dioxide anode with improved electrocatalytic activity and its application for removal of Rhodamine B, *Chem. Eng. J.*, 2013, vol. 228, p. 806.
 22. Girenko, D.V., Velichenko, A.B., Mahe, E., and Devilliers, D., Electrodeposition of thin electrocatalytic PbO₂ layer on fluorine-doped tin oxide substrates, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 712, p. 194.
 23. Pavlov, D. *Lead-Acid Batteries: Science and Technology: A Handbook of Lead-Acid Battery Technology and Its Influence on the Product*, 2nd Ed., Amsterdam, Oxford, Cambridge: Elsevier, 2017. 720 p.
 24. Shmychkova, O., Luk'yanenko, T., Velichenko, A., Meda, L., and Amadelli, R., Bi-doped PbO₂ anodes: Electrodeposition and physico-chemical properties, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 111, p. 332.
 25. Лукьяненко, Т.В., Шмычкова, О.Б., Величенко, А.Б. Влияние ионных добавок на электроосаждение диоксида свинца из метансульфонатных электролитов. *Вопросы химии и хим. технологии*. 2015. Т. 3 (101). С. 23. [Luk'yanenko, T.V., Shmychkova, O.B., and Velichenko, A.B., The influence of ionic dopants on PbO₂ electrodeposition from methanesulfonate electrolytes, *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii* (in Russian), 2015, vol. 3 (101), p. 23.]
 26. Pavlov, D., Balkanov, I., Halachev, T., and Rachev, P., Hydration and amorphization of active mass PbO₂ particles and their influence on the electrical properties of the lead-acid battery positive plate, *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p. 3189.
 27. Pavlov, D., The lead-acid battery lead dioxide active mass: A gel—crystal system with proton and electron conductivity, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, vol. 139, p. 3075.
 28. Pavlov, D., Influence of crystal and gel zones on the capacity of the lead dioxide active mass, *J. Power Sources*, 1992, vol. 40, p. 169.
 29. Vetter, K.J., *Elektrochemische Kinetik*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 1961. 698 S.
 30. *ГОСТ Р 58593—2019*. Источники тока химические. Термины и определения: национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное. Москва: Стандартинформ, 2019. [GOST R 58593—2019. Primary and secondary cells and batteries. Vocabulary: national standard of the Russian Federation: official publication (in Russian). Moscow, 2019.]