

УДК 621.352

Ф. В. Макордей, С. Д. Короленко, Л. Д. Коноваленко, І. С. Андріанова

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова

Науково-дослідна лабораторія паливних елементів

вул. Довженка, 7а, Одеса, 65056, Україна

РОЗРОБКА ТА ВИВЧЕННЯ РЕЗЕРВНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

В данній роботі проведено вивчення резервних магнієво-повітряних хімічних джерел струму (ХДС) з вільним або напівзв'язаним у високопористій інертній целюлозній матриці нейтральним електролітом. Знято потенціодинамічні поляризаційні криві з різною швидкістю розгортки потенціалу, вивчено питання збагачення воднем поверхні магнієвих анодів методом катодної обробки з метою вивчення їх корозії. Знято поляризаційні криві при роботі ХДС в електролітах з різною масовою долею хлористого натрію.

Ключові слова: ХДС, анод, катод, потенціал, поляризація.

Розробка нових типів ХДС є важливим завданням, яке стоїть перед електрохімічною промисловістю країни. До таких джерел пред'являють вимоги: високі електрохімічні характеристики, висока питома потужність та електроємність, великий строк зберігання, низька вартість та простота експлуатації. Поєднати всі ці вимоги в одному типі ХДС достатньо складно.

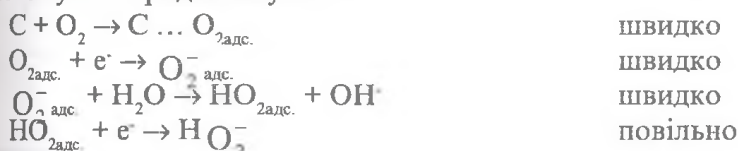
Дана стаття присвячена розробці і дослідженню властивостей нових резервних ХДС, працюючих на нейтральному електроліті.

Найбільш доступним і дешевим окислювачем є кисень повітря, а найбільш перспективними — ХДС з повітряним електродом.

Серед вивчених каталізаторів найбільший інтерес мають композиції вуглеграфітових матеріалів з включеннями до їхньої структури оксидами 3-d металів. Деякі види промислового вугілля, після додаткових хімічних і газотермічних обробок, набувають достатню активність і стабільність як каталізatori реакцій електроокислення кисню. До них відноситься вугілля типу АГ-3, АГ-5, КАД-йодований, КАД-мелений, БАУ, ОУМА і ОУМБ, карболен і багато інших.

Доступними і дешевими анодними матеріалами можуть служити такі метали, як Fe, Zn, Al, Mg. Найбільш простою і ефективною системою є магнієво-повітряна з вуглеграфітовими катодами і анодами з різних сплавів магнія — МА-8М, МА-8, МА2-1М та інші.

Механізм реакцій, що протікають на вугільно-повітряному (кисневому) пористому електроді наступний:



Механізм окислення магнію, що використовується як анод:



електрохімічна реакція

хімічна реакція



В джерелах струму, що розробляються, використовується неагресивний і нейтральний електроліт — водний розчин NaCl. В розроблених ХДС можливо багаторазове використання катодів без істотного ускладнення конструкції. Це дозволяє суттєво знизити їх вартість.

Вивчена залежність корозії анодів від концентрації електроліту, густини струму та інших параметрів. Потенціодинамічні поляризаційні криві знімалися з різними швидкостями розгортки потенціалу.

Електрохімічні вимірювання проводилися за допомогою потенціостата П-5848 в стандартній комірці КСЕ-2. Стандартні потенціали магнієвих сплавів визначалися по відношенню до хлор-срібного електроду порівняння.

Згідно [1], збагачення воднем поверхні деяких магнієвих сплавів за певних умов знижує швидкість їх корозії. Для цього зразки витримували протягом 30 діб в ексікаторі при вологості 96%.

Відомо, що при обробці зразків для катодного відновлення оксидів, на їх поверхні, при певному потенціалі, більш негативному, ніж корозійний, може відбуватися збагачення воднем поверхні металу [2].

Зразки піддавалися навантаженню при значенні потенціалів мінус 2 – 4 В протягом різного часу витримки (5 – 120 хвилин). Потім, за звичайною методикою, в стандартній електрохімічній комірці знімалися поляризаційні криві (ПК) (табл.1)

Таблиця 1

Залежність протяжності пасивної області сплавів магнію від часу катодної обробки в електролітах з різним змістом NaCl

Марка сплаву	NaCl, масова частка, %	Δφ, мВ							Потенціал катодної обробки, В
		час катодної обробки, хвилин.							
		5	10	15	30	60	90	120	
МА2-1М	3	1,05	1,35	0,80	1,60	2,05	1,20	0,60	-2
	5	0,45	0,65	0,80	0,70	1,10	1,25	1,25	-2
	15	0	0	0,85	0,60	0,35	—	1,70	-2
	20	0	0,20	0,25	0,85	0,50	0,80*	1,25*	-2
	25	0,70	—	0,65	0,75	0,90	1,05	1,45*	-2
	3	1,0	2,25	—	1,50	1,00	1,70	1,20	-3
	10	—	0,15	—	—	0,75	—	1,00	-3
	25	0	0,30	—	1,35	—	2,50	1,80	-3
	3	0,70	0,90	0,80	1,65	0,85	—	2,00	-4
	25	0,20	0,35	0,40	0,75	—	—	—	-4
МА-8М	3	0,05	0,45	0,65	0,67	1,25	—	1,25	-3

* – область малої густини струму, порядку десятків часток мА/см²

Поляризаційні криві, зняті на зразках без попередньої катодної обробки, свідчать про активне розчинення сплаву, яке починається відразу, (від стаціонарного потенціалу). На поляризаційних кривих, отриманих після катодної обробки, з'являється область дуже малих струмів, або струмів, що практично дорівнюють 0. Поверхня сплаву стає пасивною. Розміри пасивної області (або області малих струмів) по осі потенціалів в досліджених межах залежать від часу катодної обробки, а також від величини потенціалу катодної обробки. Як випливає з даних Табл. 1, ця залежність для двох сплавів виглядає по-різному. Можна вважати, що сплав системи Mn-Al-Zn-Mg (MA2-1M) проявляє велику схильність до пасивації за рахунок збагачення воднем поверхневих шарів через присутність фази $Mg_{17}Al_{12}$, що підвищує протяжність міжфазних меж та полегшує дифузію водню, розчиненого в металі, углиб сплаву.

Деяка тенденція до зниження $\Delta\phi$ пасивної області при збільшенні часу катодної обробки може пояснюватися тим, що виникає перенасичення поверхневих шарів воднем, спотворенням кристалічної ґратки фази $Mg_{17}Al_{12}$ і утворенням газових об'ємів в дефектах структури. Всі ці фактори знижують корозійну стійкість матеріалів.

Гальмування корозії при збагаченні воднем поверхневого шару може відбуватися внаслідок того, що через цей шар подальша дифузія водню протікає повільніше. Це значно уповільнює проходження катодного процесу.

Особливості корозійної поведінки магнієвих сплавів в умовах, наближених до умов експлуатації ХДС, досліджувалися в напівелементі електрохімічної комірки. Як допоміжний електрод використовувалася пластина із сплаву магнію.

Знімалися поляризаційні криві досліджуваних анодів у вільному і напівзв'язаному електроліті для сплавів систем Mg-Al-Zn-Mn і Mn-Mg-Ge. Отримані ПК наведені на рис. 1, рис. 2 і в табл. 2.

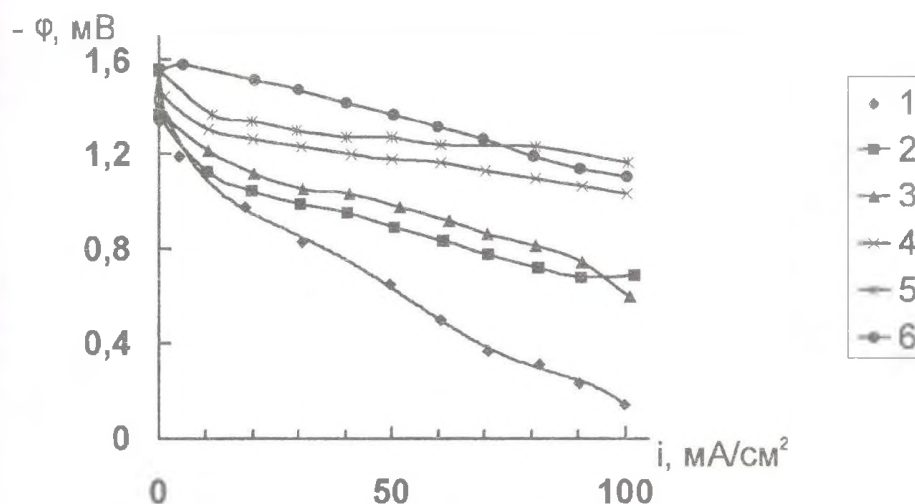


Рис. 1 Поляризаційні криві анодів з магнієвого сплаву MA2-1M в електролітах з різним вмістом NaCl

Вміст NaCl в електролітах, масова частка: 1 – 3%; 2 – 5%; 3 – 7%; 4 – 10%; 5 – 20%; 6 – 25% (випробування проводилися в напівелементі з електролітоносієм)

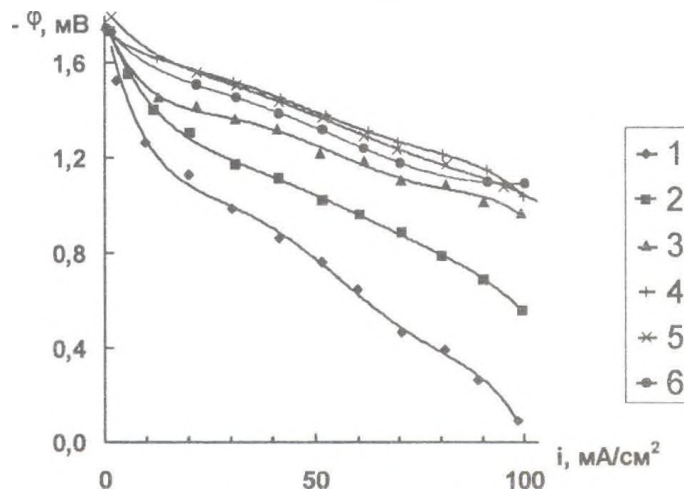


Рис. 2 Поляризационні криві анодів з магнієвого сплаву МА-8М в електролітах з різним змістом NaCl
Зміст NaCl в електролітах, масова частка: 1-3%; 2-5%; 3-7%; 4-10%; 5-20%; 6-25%
(випробування проводилися в напівелементі з електролітоносієм)

Таблиця 2

Залежність потенціалу і поляризації анода із сплаву МА-8М від густини струму в електролітах з різним змістом NaCl (випробування в комірі із вільним електролітом, U – напруга, В, η – поляризація, мВ)

Щіль- ність струму, mA/cm ²	NaCl, масова частка, %													
	3		5		7		10		15		20		25	
	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ	U, В	η, мВ
0	1,43		1,44		1,46		1,61		1,58		1,61		1,62	
5	1,37	6	1,38	6	1,36	10	1,54	7	1,54	4	1,56	5	1,60	2
10	1,32	11	1,34	10	1,32	14	1,54	7	1,49	9	1,53	8	1,58	4
15	1,28	15	1,32	12	1,30	16	1,52	9	1,48	10	1,51	10	1,56	6
20	1,24	19	1,31	13	1,29	17	1,50	11	1,46	12	1,50	11	1,55	7
25	1,20	23	1,29	15	1,20	17	1,48	13	1,44	14	1,48	13	1,55	7
30	1,18	25	1,28	16	1,28	18	1,46	15	1,43	15	1,49	14	1,54	8
35	1,13	30	1,27	17	1,27	19	1,45	16	1,43	15	1,48	13	1,53	9
40	1,09	34	1,26	18	1,26	20	1,43	18	1,41	17	1,47	14	1,52	10
45	1,06	37	1,23	21	1,24	22	1,42	19	1,39	19	1,46	15	1,51	11
50	1,03	39	1,19	25	1,23	23	1,40	21	1,37	21	1,46	15	1,51	11
60	0,96	47	1,16	28	1,20	26	1,37	24	1,33	25	1,44	17	1,49	13
70	0,88	55	1,12	32	1,16	30	1,34	27	1,30	29	1,42	19	1,47	15
80	0,85	58	1,07	37	1,13	33	1,32	29	1,27	31	1,40	21	1,46	16
100	0,74	69	0,99	45	1,04	42	1,24	37	1,22	36	1,37	24	1,42	20

Як слідує з рис. 1, поляризаційна крива сплаву в 3% розчині NaCl має достатньо круту траєкторію падіння потенціалу. При густині струму 100мА/см² поляризація складає біля 800мВ. Отримати прийнятні до практичного використання ХДС для таких значень концентрації неможливо. Зменшення падіння напруги майже в 2 рази спостерігається на зразках з концентрацією електроліту в інтервалі 5-7%. Приблизно однакові характеристики спостерігаються в джерелах з анодами із сплаву МА2-1М починаючи з концентрації 10% і вище. Оптимальні характеристики для даного сплаву мають місце при 15 – 20% концентрації NaCl.

Для сплаву МА-8М область ефективності концентрацій електроліту починається з концентрації NaCl, рівної 7% (рис. 2). Достатні електрохімічні характеристики розроблених модифікацій ХДС з катодами із обробленого вугілля типу КАД мелений і анодами на основі сплаву МА-8М показують зразки з напівзв'язаним 10 – 15% електролітом.

Якщо порівнювати дані, отримані на ХДС з електролітоносієм і з вільним електролітом, то, як випливає з табл.2, густина струму у останніх на початку розряду вища, особливо в області високих концентрацій NaCl. Наприклад, для сплаву МА-8М (концентрація електроліту 15%, з носієм) при густині струму 50 мА/см² поляризація складає 100мВ, а для ХДС з вільним електролітом – 21 мВ. Але, як показують результати випробувань безпосередньо працюючих ХДС, цей ефект спостерігається в часовому інтервалі 0-3 години. Далі в джерелах з вільним електролітом за рахунок інтенсивного блокування активних центрів на вугільних катодах мікрочастинками продуктів корозії магнієвих сплавів йде різке падіння напруги. Даний ефект повністю виключений в ХДС з напівзв'язаним електролітом. Целюлозна матриця не дає можливості блокування продуктами реакції активної частини катода і сприяє їх осадженню в біляанодному просторі.

В комірці з вільним або зв'язаним електролітом проведено ресурсні випробування анодів. Час випробування варіювався від 1 до 8 годин. Для даних ресурсних випробувань були проведені розрахунки по визначенню виходу по струму (γ) з використанням наступного співвідношення:

$$\gamma = \frac{\Delta M_1}{\Delta M_2},$$

де: ΔM_1 – корисно витрачений магній, г.;

ΔM_2 – повна витрата магнію, г.

Кількість корисно витраченого магнію визначалася за допомогою об'єднаного закону Фарадея

$$M = \frac{I \cdot A}{F \cdot z} Q,$$

де: M – маса речовини, що розчинилася, г;

Q – електричний заряд, що пройшов через електроліт, Кл;

A – маса елемента, що розчинився, кг/моль;

z – валентність;

F – стала Фарадея.

Процес відбувається з участю двовалентних іонів магнія, повну витрату металу визначали як зменшення маси анода за час роботи. Результати експерименту приведені на графіках рис. 3 і рис. 4.

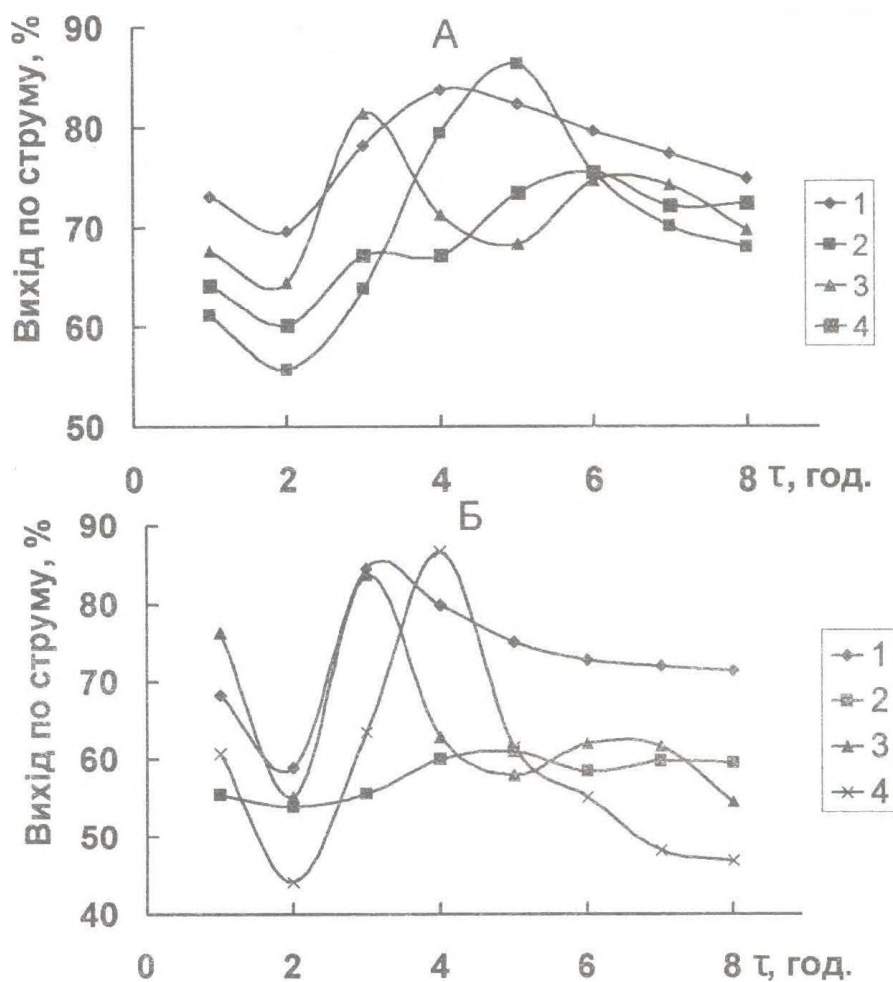


Рис. 3 Залежність виходу по струму анодів з магнієвих сплавів від часу випробувань в електролітах з різним змістом NaCl

Зміст NaCl в електролітах, масова частка: 1-3%; 2-10%; 3-20%; 4-25%.

А – сплав МА2-1М; Б – сплав МА-8М (випробування проводилися в напівелементі з електролітоносієм)

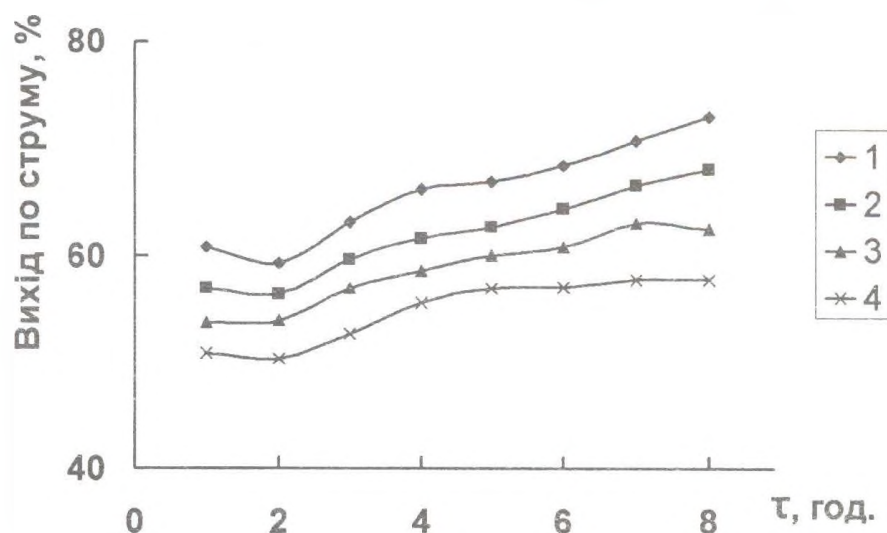


Рис. 4 Залежність виходу по струму анодів з магнієвого сплаву МА-8М від часу випробувань в електролітах з різним змістом NaCl
Зміст NaCl в електролітах, масова частка: 1-3%; 2-10%; 3-20%; 4-25% (випробування проводилися в напівелементі з електролітоносієм)

В напівзв'язаному електроліті коливання значень виходу по струму залежно від часу випробувань свідчать про хвилюподібний характер процесів, що відбуваються на поверхні аноду. Відносна утрудненість підведення реагентів до поверхні сплаву і видалення продуктів реакції призводить до посилення дифузійного контролю, зростання концентраційної поляризації. У момент відшаровування чергового «хвоста» продуктів корозії на деякий час створюються умови, сприятливі для протікання процесів саморозчинення. Це найбільш помітно для часу ресурсу, рівного 2-3 годинам, практично для всіх значень вмісту NaCl в електроліті обох сплавів (крива залежність виходу по струму від часу випробувань, рис.3). Поперемінне переважання процесів наростання важко розчинної плівки $Mg(OH)_2$, частково перешкоджаючої корозії, і процесів саморозчинення призводить то до збільшення, то до зменшення значень виходу по струму в часі, з постійним усереднюванням в тимчасовому інтервалі 5 – 8 годин.

У вільному електроліті хвилюподібність процесу саморозчинення менш помітна (рис. 4).

Проведення даних експериментів дозволило зробити висновок, що магнієво-повітряні резервні джерела струму більш ефективно працюють в конструкції з електролітоносієм [3]. По-перше, вони не вимагають герметизації катодів та корпусу ХДС, герметизації кришки і інших складових. По-друге, таке ХДС має більш високі енергетичні характеристики за рахунок значного збільшення часу розряду при рівній густині струму. Коефіцієнт використання магнія в джерелах з напівзв'язаним електролітом доходить до 85-90%, в той час, як у ХДС з вільним електролітом цей показник максимально може наближатися до 70%.

Розроблено, досліджено і виготовлено більше 10 модифікацій магнієво-повітряних ХДС для енергоживлення різних споживачів. Відмітною і важливою

особливістю є те, що вони мають практично необмежений термін збереження (для порівняння: первинні Mn-Zn ХДС мають термін збереження 1,5 року, акумулятори - здебільшого 2 роки, літєві – 5-6 років), використовують неагресивний електроліт, здатні віддати 100% вкладеної ємності через 10-20 років зберігання.

Література

1. Морозова Г. И., Нефёдова Л. И. О роли растворённого в металле водорода при коррозии магния и его сплавов // Защита металлов. — 1985. — Вып. 5. С. 789 – 792.
2. Фокин М. Н., Тигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов. — М.: Металлургия, 1986, 78 с.
3. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Полищук В. И., Коноваленко Л. Д., Барба И. Н. Фазовые изменения материалов электродов первичных источников тока // Тез. Докладов XX научной конф. стран СНГ Дисперсные системы, — Одесса, 2002. — С157

Ф. В. Макордей, С. Д. Короленко, Л. Д. Коноваленко, І. С. Андріанова
Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова
Проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов
РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА.

Резюме

Проведено исследование анодных материалов магниевовоздушных химических источников тока со свободным и полусвязанным нейтральным электролитом. Изучено наводороживание поверхности магниевых сплавов катодной обработкой при различных потенциалах. Изучены электрохимические характеристики анодов в полужлементах. Рассчитаны значения выхода по току и количества израсходованного магния.

Ключевые слова: ХИТ, анод, катод, потенциал, поляризация.

F. V. Makordey, S. D. Korolenko, L. D. Konovalenko, I. S. Andrianova
Odessa National University
The Problem Research Laboratory of Fuel Cells

ELABORATION AND STUDY OF THE RESERVE CURRENT SOURCES.

Summary

The research of anodic materials for Mg-air cells with the free and half-bound neutral electrolyte was conducted. The saturation of the Mg-alloy's surfaces with hydrogen by cathodes treatment at different potentials was studied. The anodic electrochemical characteristics of the half-element were studied. The values of the current output and amounts of consumed Mg are calculated.

Key words: cells, anode, cathode, potential, polarization.