

Исследование путей повышения энергетических характеристик и функциональных возможностей энергоустановок на базе воздушно-алюминиевых химических источников тока

Огорокова Н.С.*, Пушкин К.В., Севрук С.Д.***, Фармаковская А.А.******

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия

**e-mail: ok.nadezhda@mail.ru*

***e-mail: konstantin-val@yandex.ru*

****e-mail: sds46@yandex.ru*

*****e-mail: a.a.farmakovskay@gmail.com*

Аннотация

В данной статье решаются задачи, возникающие при создании автономных основных и аварийных источников электроснабжения авиационной и космической техники (электролётов, средств автономного перемещения космонавтов в открытом космосе и других) – химических источников тока (ХИТ) с алюминиевым анодом и энергоустановок (ЭУ) на их основе,, а именно: определены пути повышения энергетических и эксплуатационных характеристик источников, а также показаны их новые функциональные возможности как генераторов водорода.

На основе экспериментальных исследований показано, что в качестве анода, как альтернатива экспериментальному анодному Al-In сплаву, может быть использован, промышленно выпускаемый протекторный сплав АП4Н, применение которого позволяет заметно снизить эксплуатационные расходы ХИТ. Даны

рекомендации по использованию органических добавок в щелочной электролит в качестве ингибиторов коррозии алюминиевого анода, и показано, что для ХИТ небольшой мощности может быть использован цитрат натрия.

Для воздушно-алюминиевого (ВА) ХИТ с соевым электролитом с целью предотвращения образования гелеобразного гидроксида алюминия предложено использование в качестве флокулянта добавок полиакриламида, позволяющего изменить структуру осадка и улучшить эксплуатационные характеристики ХИТ и оптимизировать конструкцию ВА ХИТ с соевым электролитом.

Показано, что гидронный ХИТ с алюминиевым анодом может использоваться как генератор водорода в составе комбинированной энергоустановки совместно с O_2/H_2 ТЭ.

Ключевые слова: алюминиевый анод, химический источник тока, комбинированная энергоустановка, поляризационная характеристика, коррозионная характеристика.

В настоящее время прогнозируется широкое внедрение в различные отрасли промышленности высокоэффективных автономных энергоустановок (ЭУ) на базе механически перезаряжаемых воздушно-металлических химических источников тока (ХИТ) среди которых особое место занимают воздушно-алюминиевые (ВА) с водными соевыми или щелочными электролитами.

ВА ХИТ и ЭУ на их основе представляют собой перспективные источники энергии многоразового действия, отличающиеся повышенными энергетическими характеристиками, длительным сроком хранения и экологической чистотой, как при

эксплуатации, так и в процессе их производства и утилизации продуктов реакции. Но, несмотря на эти достоинства, ВА ХИТ до конца 70-х годов 20-го века всерьёз не разрабатывались, так как не были востребованы техникой. Лишь с бурным развитием таких энергоёмких автономных потребителей, как авиация и космонавтика, военная техника и наземный транспорт, ситуация изменилась, и в настоящее время исследование и разработка ХИТ с алюминием в качестве анода проводится довольно интенсивно. Такие ЭУ могут быть применены в качестве автономных систем энергоснабжения различных потребителей, как в качестве основных источников, так и в составе комбинированных установок.

В авиации использование ВА ХИТ целесообразно в качестве аварийных источников электропитания на летательных аппаратах, для энергоснабжения наземного технологического оборудования и в качестве основных источников энергии малоразмерных дистанционно пилотируемых летательных аппаратов (электролётов).

На космических аппаратах ВА ХИТ также могут служить аварийными источниками электропитания, но более перспективно их использование в программах, связанных с длительным хранением до начала работы как, например, на спускаемых аппаратах для исследования планет, их спутников и астероидов, а также в средствах автономного перемещения космонавта в открытом космосе (“космический мотоцикл”). Перспективно также применение ВА ХИТ и в наземных транспортных средствах.

К настоящему времени проведено достаточно много исследований ВА ХИТ. Выявлены основные закономерности протекающих на электродах рабочих процессов, и, соответственно, основные недостатки и сложности при разработке таких ХИТ, предложены методы улучшения отдельных их характеристик. Однако к ключевым направлениям современных разработок ВА ХИТ следует отнести дальнейшее повышение их энергетических и эксплуатационных свойств за счёт применения новых электродных материалов с улучшенными характеристиками при снижении их стоимости и уровня воздействия на окружающую среду, а также расширение областей применения таких ХИТ за счёт новых функциональных возможностей. Необходимым условием этого является электрохимическая эффективность новых материалов, в частности, характер потенциалообразующей реакции и электрическая ёмкость, а также высокие прочностные характеристики в сочетании с большой удельной поверхностью, что обеспечивает большой ресурс и эффективность работы электродов. Поэтому и в настоящее время остро стоит задача обновления элементной базы, то есть компонентов ХИТ с алюминиевым анодом и создания их оптимальных композиций.

Это в первую очередь анодные материалы. Во многих отечественных образцах ЭУ с ВА ХИТ в качестве анодов использовался разработанный МАИ совместно с ГИПРОЦМО экспериментальный анодный сплав Al-In, который изготавливается только по спецзаказам в небольших объёмах (до 500кг), практически в лабораторных условиях. Применение этого довольно дорогого сплава при серийном выпуске ЭУ приведёт к повышенным эксплуатационным расходам, поэтому для

успешной коммерциализации ЭУ необходимо исследовать возможность применения дешёвых анодных материалов, в том числе из числа промышленных серийно выпускаемых алюминиевых сплавов.

Важнейшей проблемой при использовании алюминия как анодного материала в источниках со щелочным электролитом, является борьба с коррозией алюминия, поэтому, для повышения энергомассовых и эксплуатационных характеристик ЭУ с ВА ХИТ необходимо использовать пути снижения скорости коррозии анода, что ведёт к повышению коэффициента полезного использования алюминия. Как показали наши предыдущие исследования [1, 2], существенно снизить скорость коррозии алюминия в щелочном электролите возможно путём введения в него олова в виде станнат-ионов. Лучшими характеристиками обладают аноды из сплава Al-In в электролите состава: 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O. Однако в процессе работы ХИТ металлическое олово, контактно выделяясь из электролита на поверхности алюминия, в итоге выпадает в межэлектродном зазоре в виде металлического шлама, что может приводить к короткому замыканию источника. Поиск альтернативы станнатам в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминиевых анодов и исследование их влияния на характеристики источника составило одну из задач нашей работы.

Ниже представлены обобщенные уравнения токообразующей реакции (1) и реакции коррозии (2), протекающих в ВА ХИТ, конечным продуктом которых является твёрдый гидроксид алюминия Al(OH)₃:





Твёрдый продукт реакции, выпадающий из пересыщенных алюминатных растворов, засоряет межэлектродный зазор, что может приводить к короткому замыканию источника. Расширение метастабильной области существования алюминатных растворов, для избежания выпадения твёрдого гидроксида в течение длительного времени, представляет ещё одну из задач наших исследований. Её решение возможно путём применения в ВА ХИТ более концентрированных щелочных электролитов, что позволит существенно упростить конструкцию источника, не предусматривая в нём систем очистки от твёрдых продуктов, и его эксплуатацию.

Для ВА ХИТ с солевым электролитом основной проблемой является то, что в ходе реакции анодного окисления образующийся гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ выпадает в виде геля. Он заполняет межэлектродный зазор, поры кислородного газодиффузионного катода, адсорбируется на поверхности анода, блокируя её, что приводит к падению мощности и прекращению работы источника. Задачей наших исследований являлась также борьба с гелеобразованием в ВА ХИТ, использующих нейтральный солевой электролит.

Для достижения вышеперечисленных поставленных в работе задач были проведены исследования:

– новых анодных материалов, удовлетворяющих требованиям современных ХИТ по электрохимическим характеристикам, простоте изготовления и доступности (массовое производство);

- составов новых электролитов и добавок к ним, ингибирующих щелочную коррозию алюминия;
- способа модификации гелеобразного продукта реакции ВА ХИТ с нейтральными солевыми электролитами

Решая поставленные задачи, замену дорогого базового Al-In сплава мы искали среди промышленно выпускаемых алюминиевых сплавов. Это протекторные сплавы АП2, АП3, АП4Н. Состав всех исследованных сплавов приведён в таблице 1.

Исследовались поляризационные и коррозионные характеристики этих сплавов в различных электролитах при разных температурах. Составы электролитов варьировались по концентрации щёлочи, виду и количеству добавок в щелочной электролит, ингибирующих коррозию алюминия, а солевой электролит – по количеству добавок флокулянтов, препятствующих гелеобразованию в межэлектродном зазоре.

Таблица 1

Химический состав образцов анодных сплавов

сплав	Содержание химического элемента в образце, масс.%													
	Al	In	Ti	Fe	Mn	Mg	Sn	Si	Zn	Cu	Zr	Sc	Ce	<u>Be</u>
А99	основа	-	0,02	0,03	-	-	-	-	0,05	0,015	-	-	-	-
Al-In базовый	основа	0,60	0,01	0,015	-	-	-	-	0,01	0,010	-	-	-	-
АП2	основа	-	-	0,1	0,01 -0,2	-	-	0,1	0,6-1,0	0,01	-	-	-	-
АП3	основа	-	-	0,12	-	-	-	0,1	2,0-4,0	0,01	0,002- 0,003	-	-	-
АП4 Н	основа	0,01- 0,06	-	0,1	-	-	0,01- 0,1	0,1	4-5	0,01	0,01- 0,1	-	-	-

Установлено (рис. 1), что в чистой щёлочи (4М NaOH) при 333К аноды из всех исследованных сплавов поляризуются незначительно. Лучшая поляризационная характеристика (ПХ) у анода из алюминия А99, но по скорости коррозии он значительно уступает базовому сплаву Al-In. Из протекторных сплавов в чистой щёлочи лучшие характеристики у сплава АП4Н. Такая же закономерность в поляризационном и коррозионном поведении для всех исследованных сплавов наблюдается и в щелочном электролите с добавками станната натрия (рис. 2).

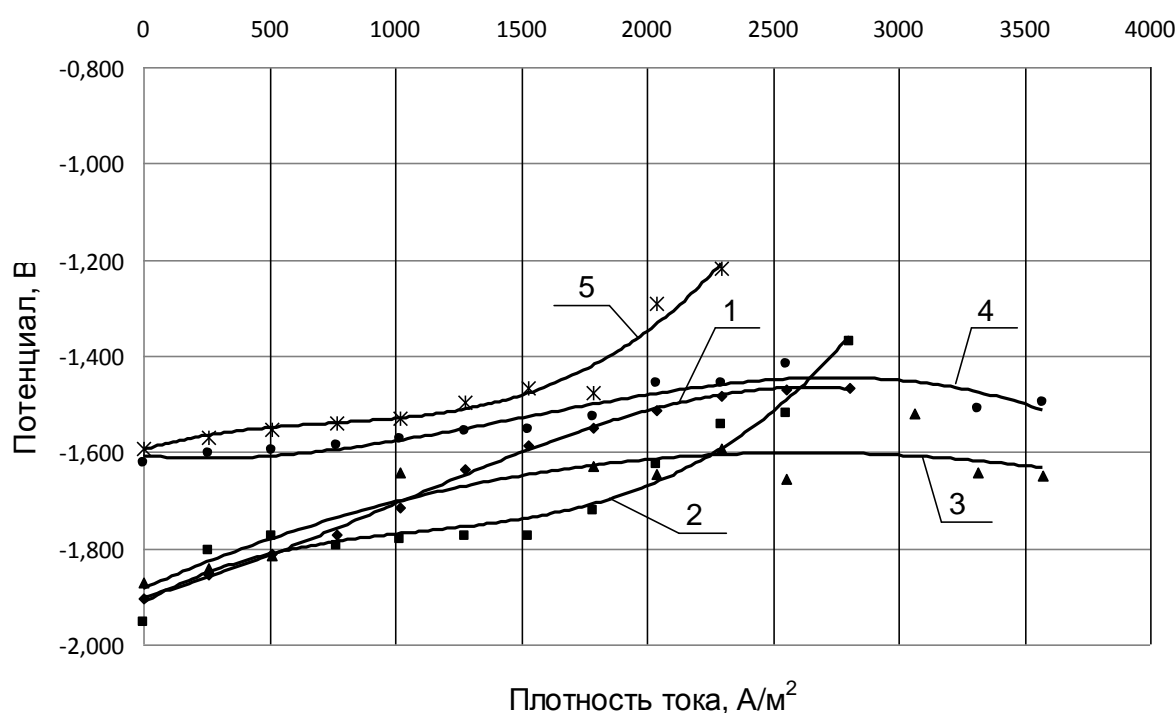


Рисунок 1 – Поляризационные характеристики анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaOH при 333К 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП4Н, 4 – АП2, 5 – АП3

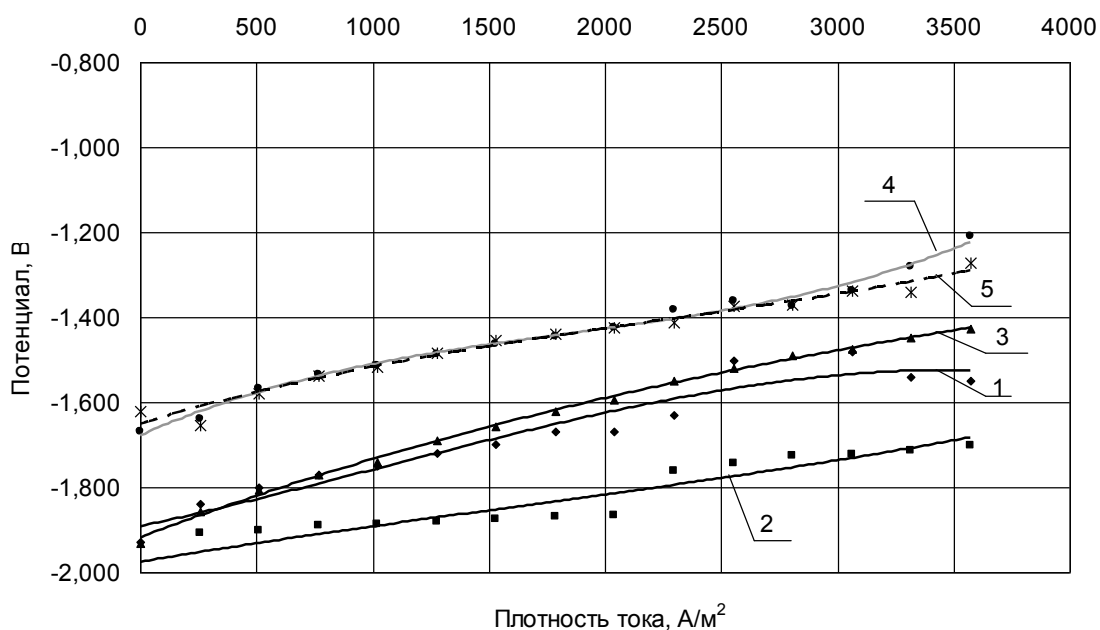


Рисунок 2 – Поляризационные характеристики анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaOH с добавкой 0,06М Na₂SnO₃ при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП4Н, 4 – АП2, 5 – АПЗ

Исследования поляризационных и коррозионных характеристик анодов из базового сплава Al-In и сплава АП4Н в более концентрированном растворе щёлочи (8М NaOH) показали (рис. 3), что в нём поляризация анодов гораздо выше, чем в 4М растворе. По-видимому, это связано с тем, что при более высоких концентрациях щёлочи на поверхности анода образуется не гидроксид алюминия, а гидромоналюминат натрия Na₂O·Al₂O₃·3H₂O, растворимость которого в электролите гораздо меньше.

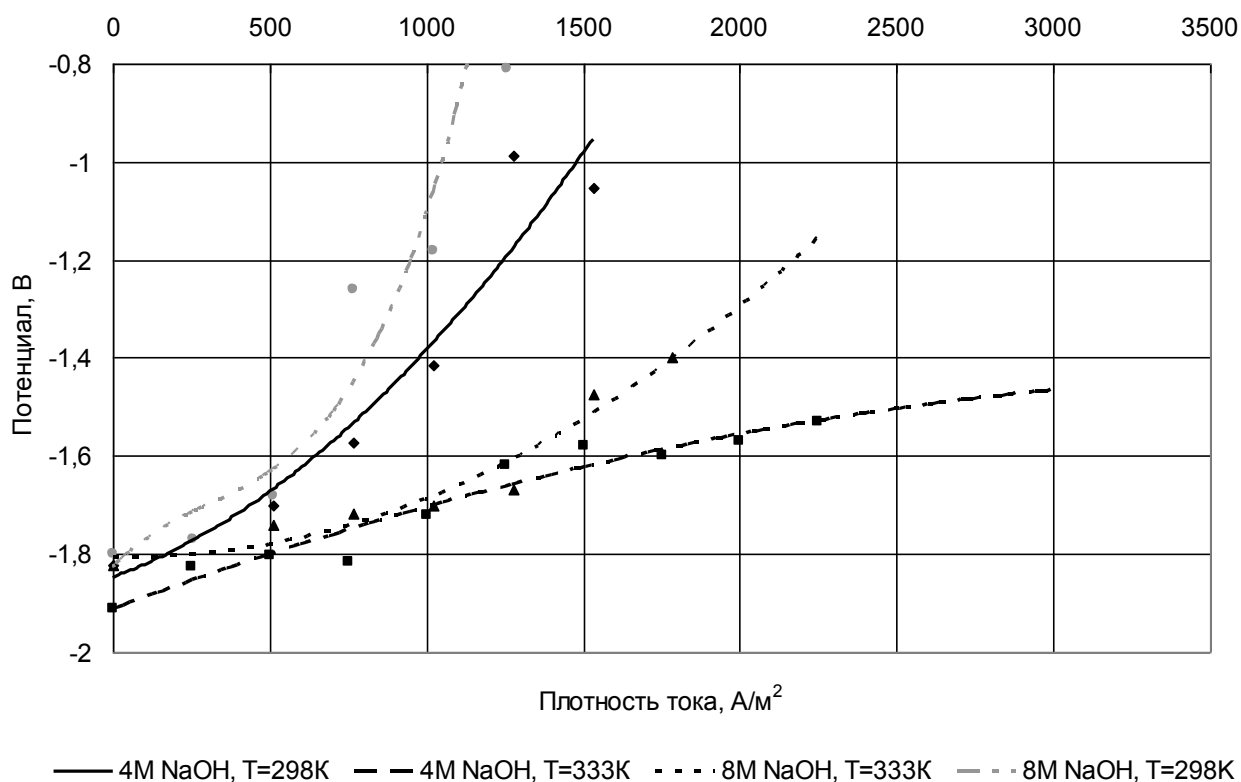


Рисунок 3 – Поляризационные характеристики анодов из Al-In сплава в различных электролитах при 298 и 333К. 1 – 4М NaOH, 298К; 2 – 8М NaOH, 298К; 3 – 4М NaOH, 333К; 4 – 8М NaOH, 333К

Скорость коррозии анодов из обоих исследованных сплавов (рис. 4) с ростом концентрации электролита уменьшается. Это может быть следствием, во-первых, увеличения вязкости алюминатных растворов, что вызывает затруднение при отводе продуктов реакции из пограничного слоя и, в свою очередь, увеличивает защитные свойства плёнок из продуктов коррозии, а во-вторых, заметного уменьшения концентрации свободной воды в электролите, что тоже приводит к уменьшению скорости растворения плёнки.

Полученные результаты показали, что среди исследуемых сплавов, протекторный сплав АП4Н и в чистой щёлочи 4М NaOH, и в щёлочно-станнатном

электролите (4М NaOH + 0.06М SnO₃²⁻) в поляризационном отношении абсолютно идентичен базовому Al-In сплаву, несмотря на немного худшую по сравнению с этим сплавом коррозионную характеристику. Что же касается других протекторных сплавов, то для них в этих электролитах поляризация ~ на 300 мВ выше, чем у АП4Н, а также значительно выше скорость коррозии. В солевом электролите все исследуемые сплавы, кроме АП2, ведут себя одинаково, в этом электролите для них характерен отрицательный дифференц-эффект, то есть возрастание скорости коррозии с ростом плотности тока разряда.

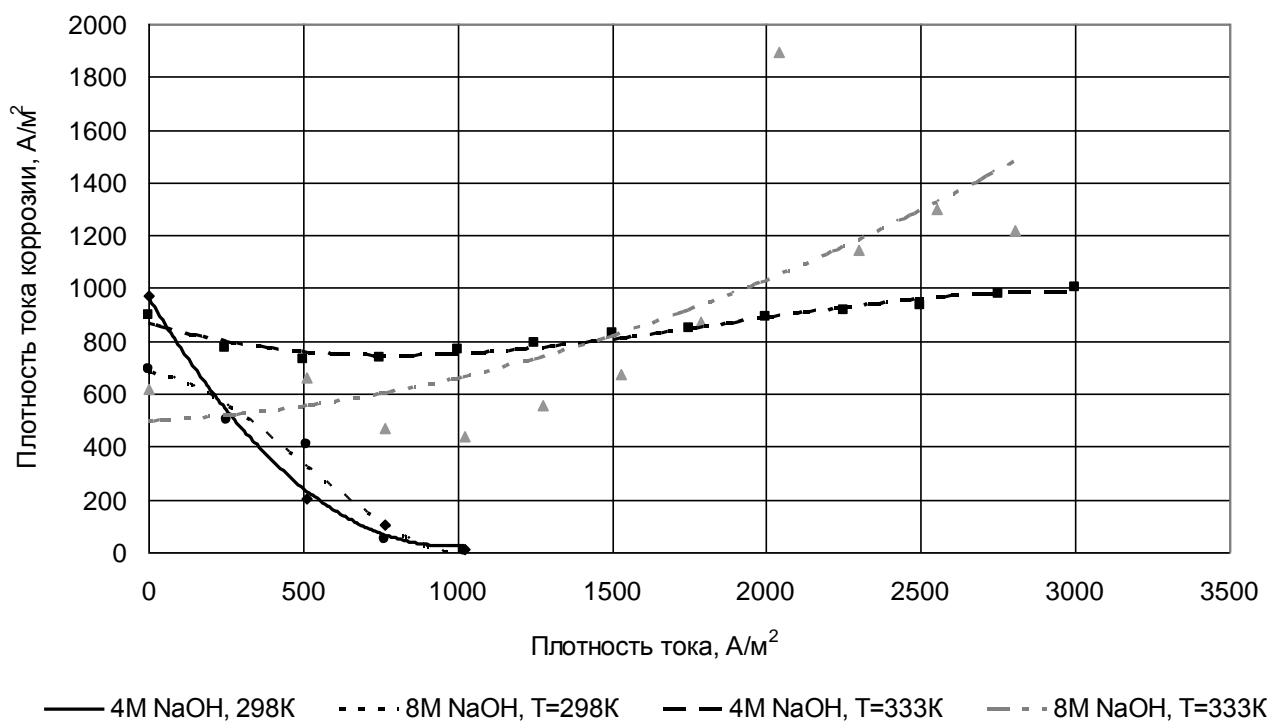


Рисунок 4 – Коррозионные характеристики анодов из Al-In сплава в 4М и 8М NaOH при 298 и 333К. 1 – 4М NaOH, 298К; 2 – 8М NaOH, 298К; 3 – 4М NaOH, 333К; 4 – 8М NaOH, 333К

Таким образом, полученные нами результаты свидетельствуют о целесообразности использования протекторного сплава АП4Н в качестве анодного материала в ВА ХИТ со щелочным электролитом.

Проведённые эксперименты также показали (рис. 3, 4), что с увеличением концентрации щёлочи поляризационные кривые становятся более крутыми, а это значит, что в 8М щелочном электролите при одной и той же плотности тока имеет место потеря мощности источника до 30% на одной и той же плотности тока.

Кроме того, в 8М щёлочи дифференц-эффект при коррозии алюминия меняет свой знак с положительного на отрицательный. Поэтому использование 8М щелочного электролита можно рекомендовать только в ХИТ с рабочей плотностью тока 1500А/м^2 .

В нейтральном солевом электролите из всех исследованных сплавов лучшие поляризационная и коррозионная характеристики у сплава АП4Н (рис. 5, 6). Базовый анодный сплав Al-In имеет близкие характеристики, но уступает сплаву АП4Н по величине поляризации.

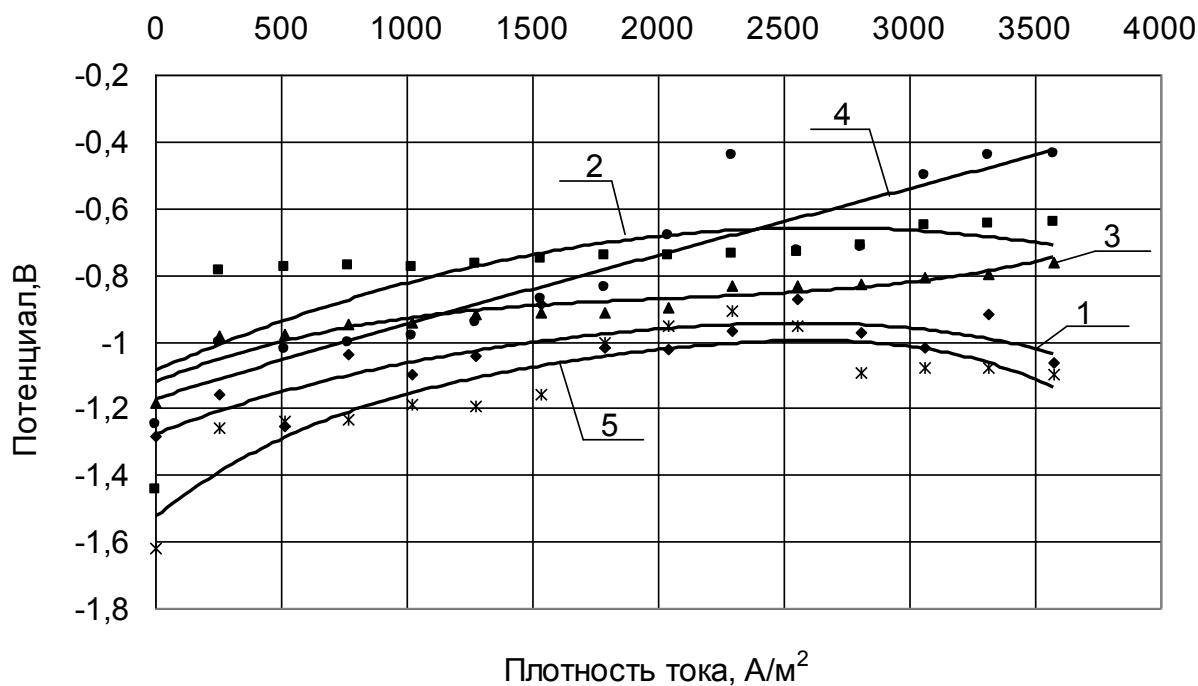


Рисунок 5 – Поляризационные характеристики анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaCl при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП2, 4 – АП3, 5 – АП4Н

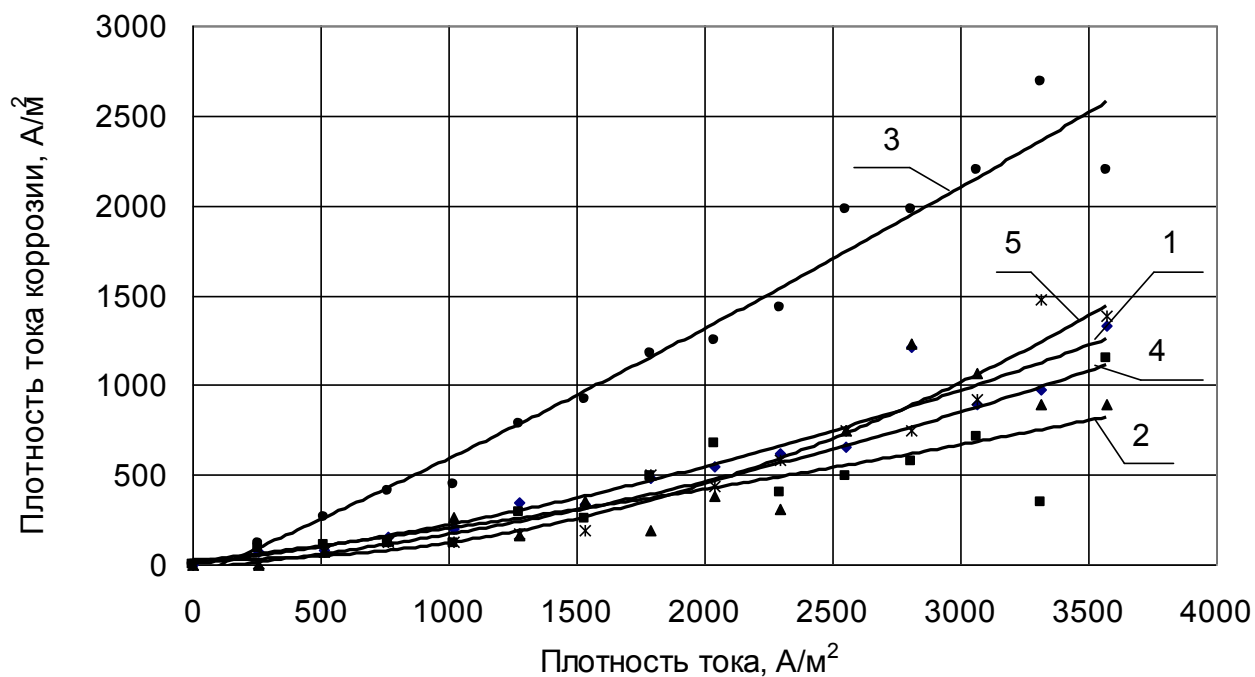


Рисунок 6 – Коррозионные характеристики анодов из различных алюминиевых сплавов в 4М NaCl при 333К. 1 – Al-In, 2 – А99, 3 – АП2, 4 – АП3, 5 – АП4Н

Как альтернатива станнатам в качестве ингибирующих добавок в щелочной электролит были исследованы соли органических кислот лимонной и бензойной – цитрат и бензоат натрия.

Полученные результаты сравнительных испытаний ингибирующего действия добавок в щелочной электролит ВА ХИТ этих органических соединений приведены на рисунках 7-9.

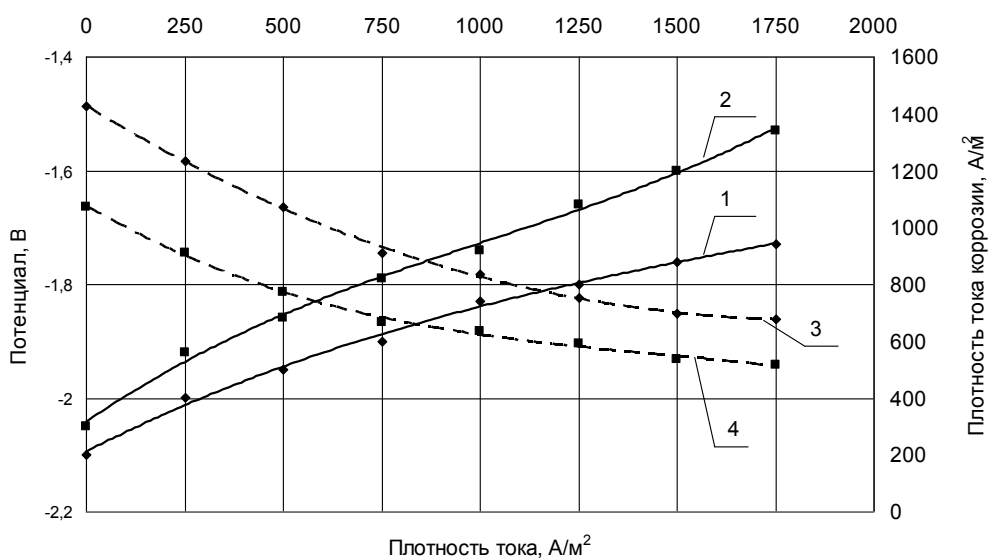


Рисунок 7 – Поляризационные и коррозионные характеристики анода из сплава А99 в 4М NaOH, чистом и с добавкой цитрата Na при 333К. 1 –ПХ (4М NaOH); 2 – ПХ (4М NaOH + 0,052М цитрата Na); 3 – $j_{корр}$ (4М NaOH); 4 – $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,052М цитрата Na)

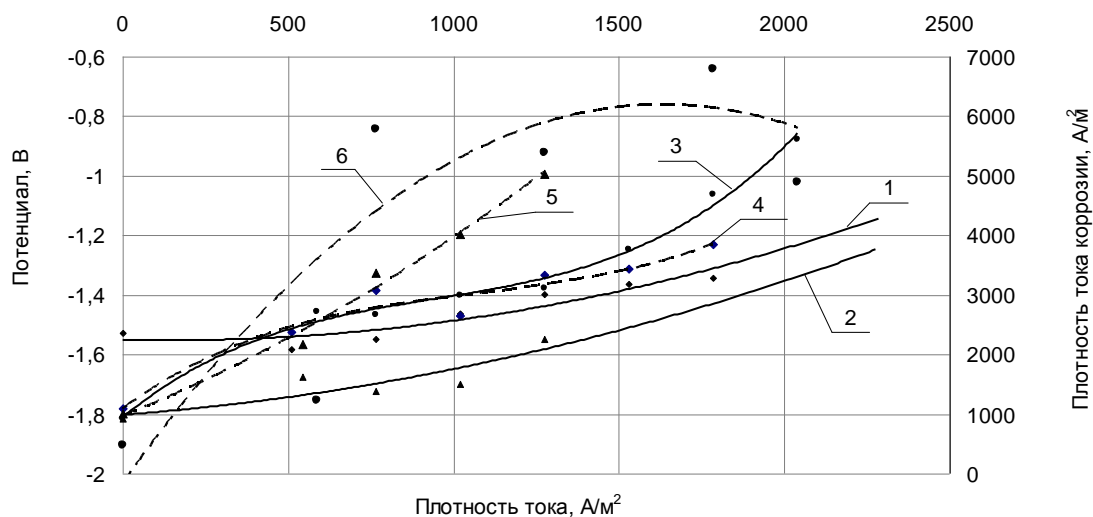


Рисунок 8 – Поляризационные и коррозионные характеристики анода из Al-In сплава в различных электролитах при 333К

1 – ПХ (4М NaOH); 2 – ПХ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 3 – ПХ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na); 4 – $j_{корр}$ (4 М NaOH); 5 – $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 6 — $j_{корр}$ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na)

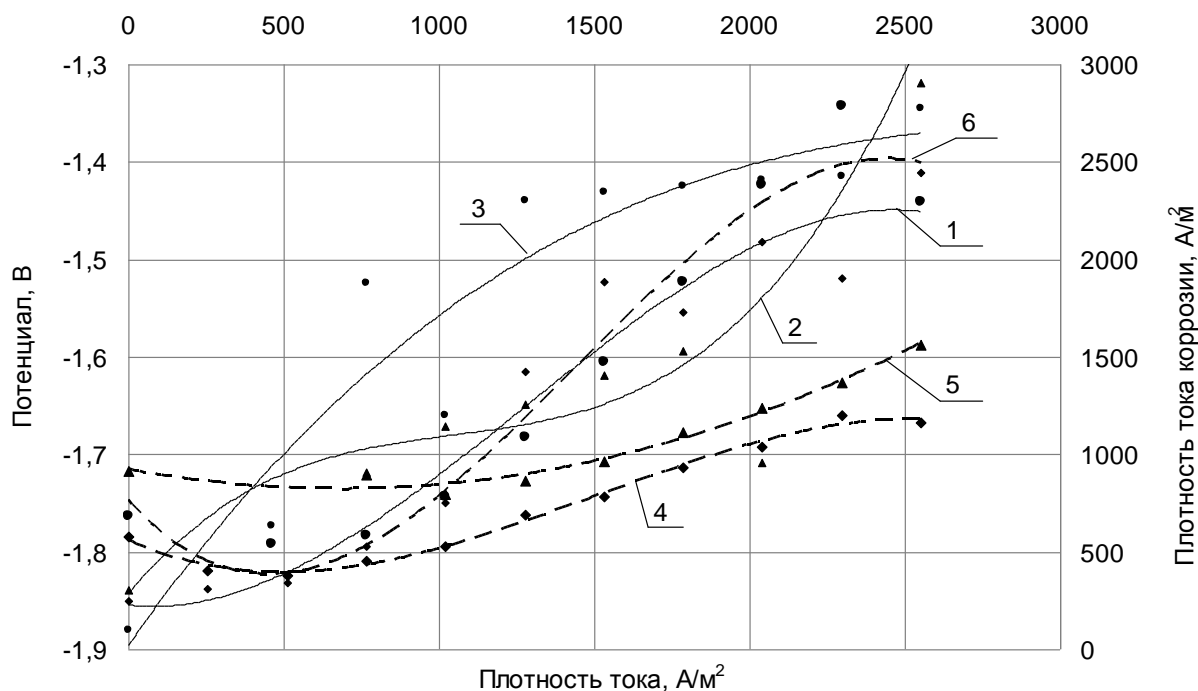


Рисунок 9 –Поляризационные и коррозионные характеристики анода из сплава АП4Н в различных электролитах при 333К

1 – ПХ (4М NaOH); 2 – ПХ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 3 – ПХ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na); 4 – $j_{\text{корр}}$ (4 М NaOH); 5 – $j_{\text{корр}}$ (4М NaOH + 0,01М цитрата Na); 6 — $j_{\text{корр}}$ (4М NaOH + 0,01М бензоата Na)

Из приведённых данных (рис. 7), видно, что в 4М растворе NaOH добавки таких ингибиторов, как цитрат и бензоат натрия, снижают скорость коррозии чистого алюминия, однако ПХ анодов при этом ухудшаются с сохранением положительного дифференц-эффекта. По-видимому, анодный процесс в этом случае лимитируется диффузией в вязких алюминатных растворах довольно громоздких алюминиевых комплексных соединений с органическим ингибитором. Для анодов, содержащих In (рис. 8, 9), введение органических добавок, наоборот, улучшает ПХ, но скорость коррозии сплавов при этом возрастает, и дифференц-эффект меняет свой знак, т.е. скорость коррозии увеличивается с ростом плотности тока разряда. Таким образом, показано, что в целом коррозионные характеристики анодов в концентрированных щелочных электролитах с органическими добавками хуже, чем в аналогичных электролитах без добавок или с добавкой станнат-ионов, для которых дифференц-эффект положительный.

Выявлено также, что при введении этих добавок в щелочной электролит потенциал анодов, активированных индием, а именно базового Al-In сплава и протекторного АП4Н, сдвигается в более отрицательную сторону ~ на 200 мВ, и коррозия значительно меньше на малых плотностях тока (до 250 мА/м²), но,

поскольку с ростом плотности разрядного тока она увеличивается, то добавку цитрата натрия можно рекомендовать только для маломощных установок.

Задачу борьбы с гелеобразным гидроксидом алюминия, образующимся при работе ВА ХИТ с солевым электролитом, мы решали путём модификации геля при введении в электролит органических флокулянтов на базе полиакриламида (ПАА) и сополимеров метакриловой кислоты (ВПА). Эти добавки (от 0,01 до 0,1 масс.%), практически не ухудшая ВАХ источника (рис. 10), способствуют превращению геля в момент его образования в кристаллическую структуру, что наблюдается даже визуально. По окончании работы источника кристаллический осадок легко удалялся с анодов и из полостей ХИТ, что очень облегчало его перезаправку.

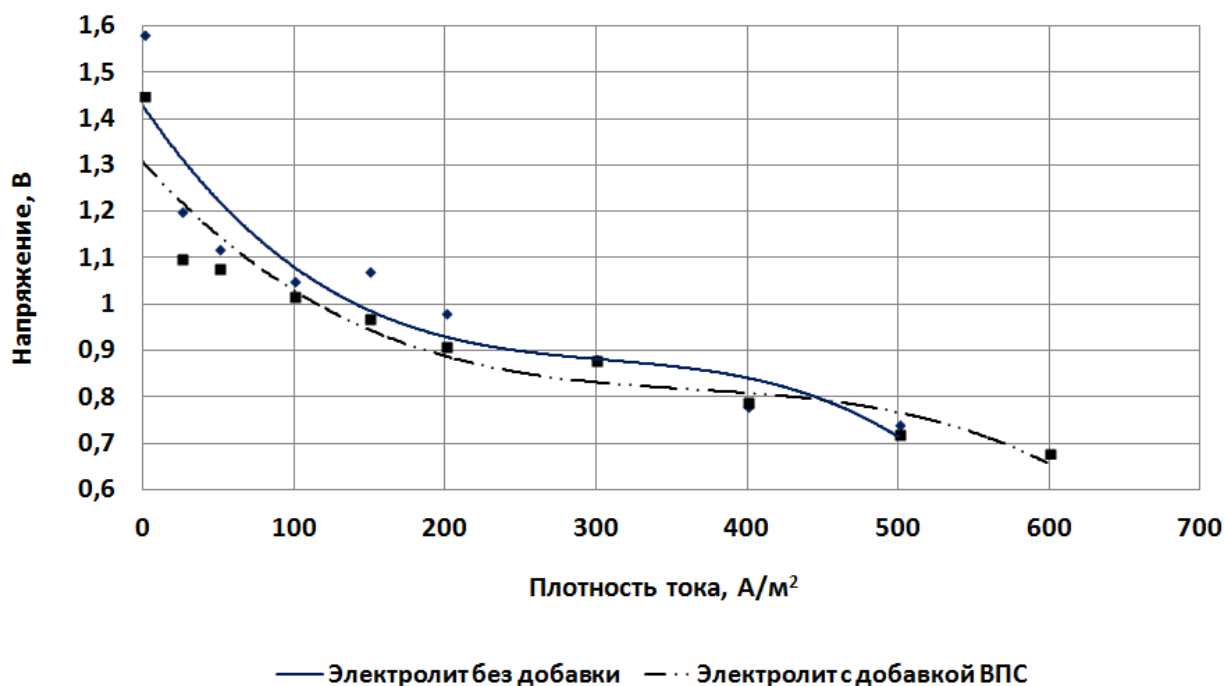


Рисунок 10 – Поляризационные характеристики ВА ХИТ с электролитом: 4 М NaCl при 298 К.

Как показали наши исследования [3], на базе ХИТ с алюминиевым анодом может быть изготовлен гидронный химический источник тока, принципиальное

отличие которого от ВА ХИТ состоит в том, что в гидронном ХИТ в качестве окислителя используется не кислород, а вода, поэтому на месте кислородного газодиффузионного катода располагается электрод из инертного металла, на котором происходит восстановление водорода из воды по реакции:



Поэтому применение гидронного ХИТ с алюминиевым анодом возможно не только как источника электроэнергии, но и как электрохимически регулируемого источника водорода, например для использования в кислород-водородных (O_2/H_2) топливных элементах (ТЭ), что по существу представляет собой расширение его функциональных возможностей. Свою новую функцию генератора водорода гидронный ХИТ может выполнять в составе комбинированной (гибридной) ЭУ в паре с O_2/H_2 ТЭ.

По проведённым нами расчётным оценкам мощность комбинированного электрохимического генератора (ЭХГ) может быть повышена в полтора раза по сравнению с генератором, основанным только на ТЭ. Это позволит избавиться от системы газобаллонного или криогенного хранения водорода, которое всегда связано либо с повышенным риском использования, либо со сложностью и высокой стоимостью криогенных установок.

Такие гибридные системы – это по сути распределённая алюмоводородная энергетика, которая, безусловно, является экологически чистой, безотходной и ресурсосберегающей и потому, в первую очередь, необходима для общества и государства.

При рассмотрении гидронного ХИТ как управляемого генератора водорода для O_2/H_2 ТЭ, важной задачей является обеспечение ТЭ необходимым количеством водорода для бесперебойной работы последнего на заданном режиме. Увеличить диапазон рабочих плотностей тока гидронного ХИТ для расширения возможностей согласования параметров ХИТ и ТЭ можно путём использования катодов из материалов с низким перенапряжением выделения водорода.

С целью поиска материала такого электрода нами были исследованы поляризационные характеристики катодов из гладких металлов – никеля, молибдена, нержавеющей стали X18H10T, стали Ст3. ПХ электродов снимались в чисто щелочном растворе (4М NaOH), в щелочных растворах, как с добавкой 0,06М Na_2SnO_3 , так и органических соединений, и в солевом растворе (4М NaCl) при температурах 333К и 303К. Результаты представлены на рисунках 11-13.

Лучшей в щелочном электролите является ПХ у катода из молибдена (рис. 11). Она более пологая, и отклонение потенциала от равновесного значения в сравнении с другими катодными материалами наименьшее. Аналогичные результаты для Мо были получены и в щелочном электролите с добавкой станната (рис. 12). Несмотря на то, что начальный потенциал у стали марки X18H10T был лучше, чем у молибденового катода (-1,319 В и -1,394 В соответственно), он поляризуется гораздо больше, так при $j=3000$ А/м² его поляризация составляет величину ~ 400 мВ, а у молибдена ~ 200 мВ.

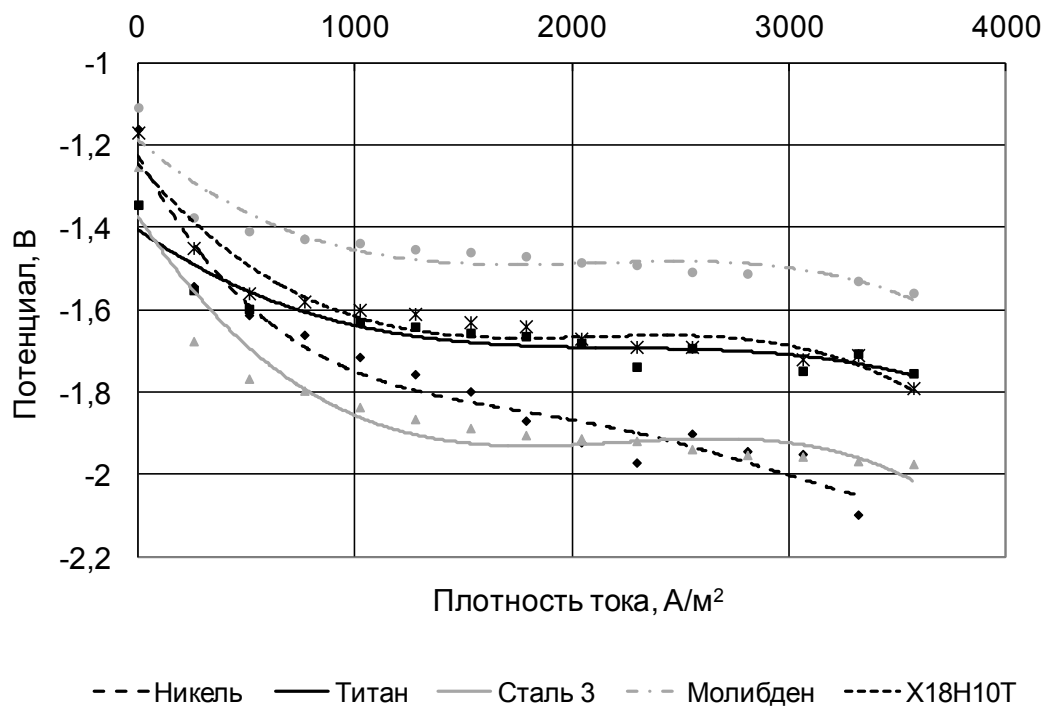


Рисунок 11 – Поляризационные характеристики различных металлических катодов в 4М NaOH при 333К

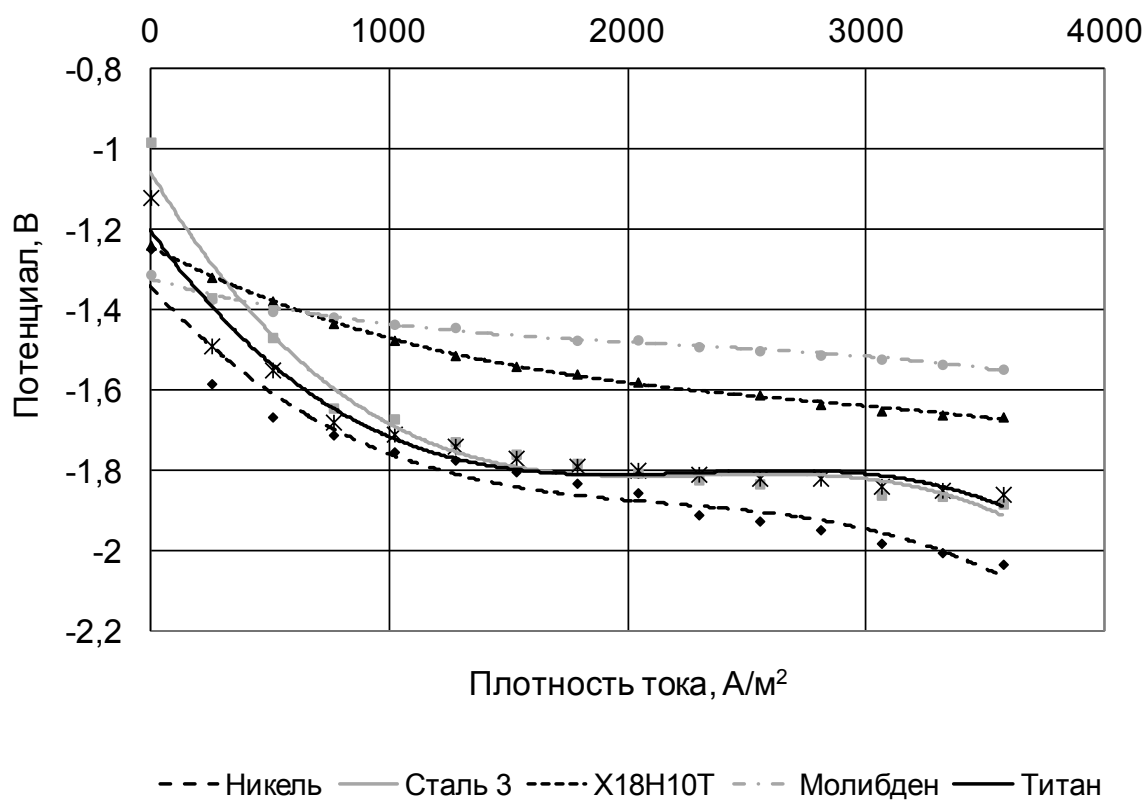


Рисунок 12 – Поляризационные характеристики различных металлических катодов в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃ при 333К

Поляризационные характеристики металлических катодов в нейтральном солевом электролите (рис. 13), показывают, что начальный потенциал у электродов из всех рассматриваемых материалов выше, чем в щелочных электролитах, а лучшая ПХ у катода из стали Ст3. Однако с ростом плотности тока потенциалы катодов из стали Ст3 и Х18Н10Т сравниваются (при $j \approx 2500 \text{ A/m}^2$).

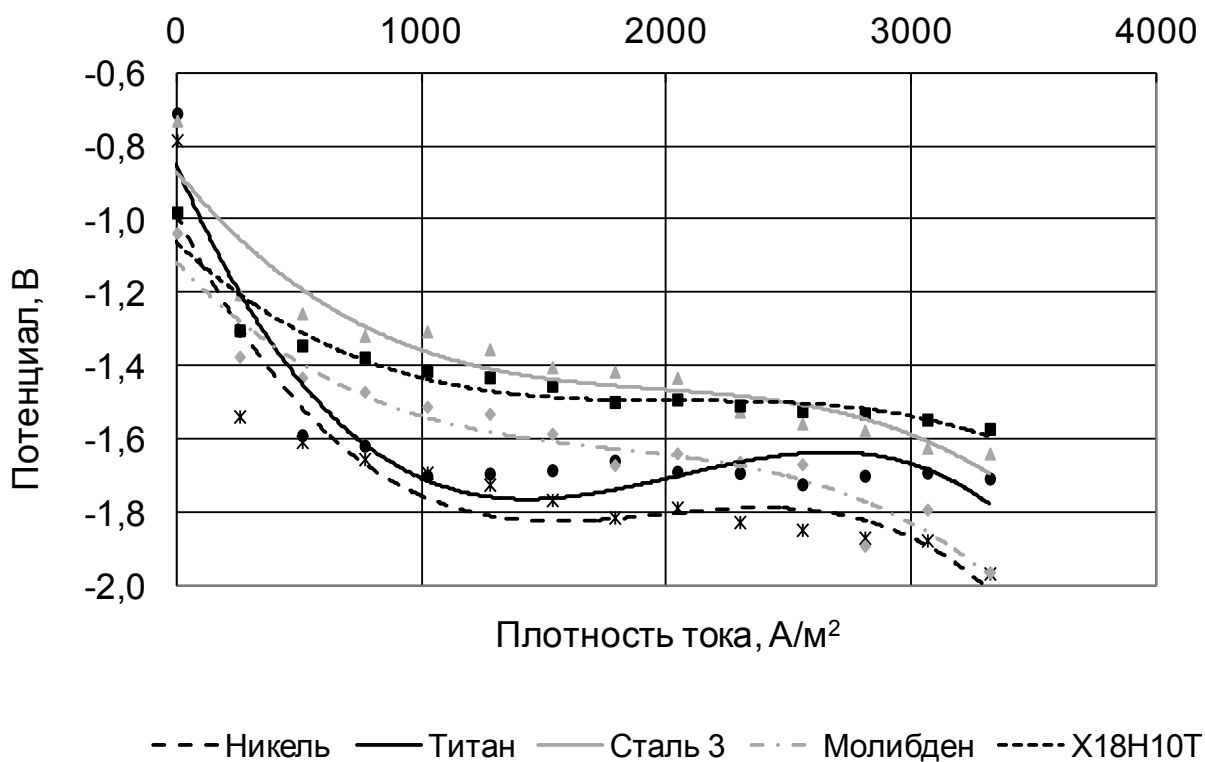


Рисунок 13 – Поляризационные характеристики различных металлических катодов в электролите 4М NaCl при 333К

С целью улучшения поляризационных характеристик катодов мы исследовали также материалы с развитой поверхностью и каталитическими покрытиями – никелевой сетки и составного катода из гладкого никеля с просечной никелевой

сеткой, а также электрода с каталитическим покрытием NiP_x , нанесённым на просечную никелевую сетку, разработанным в МЭИ [4]. Полученные ПХ сравнивались с таковыми для катодов из гладких металлов – никеля и платины.

Как видно из кривых на рисунке 14, увеличение эффективной поверхности катода из никелевой сетки заметно улучшает его ПХ по сравнению с гладким никелевым электродом: при равной плотности тока его поляризация примерно на 250 мВ меньше. У катода с катализатором NiP_x , поляризация ещё меньше ~ 500 мВ, и он оказывается даже более активным, чем электрод из гладкой платины.

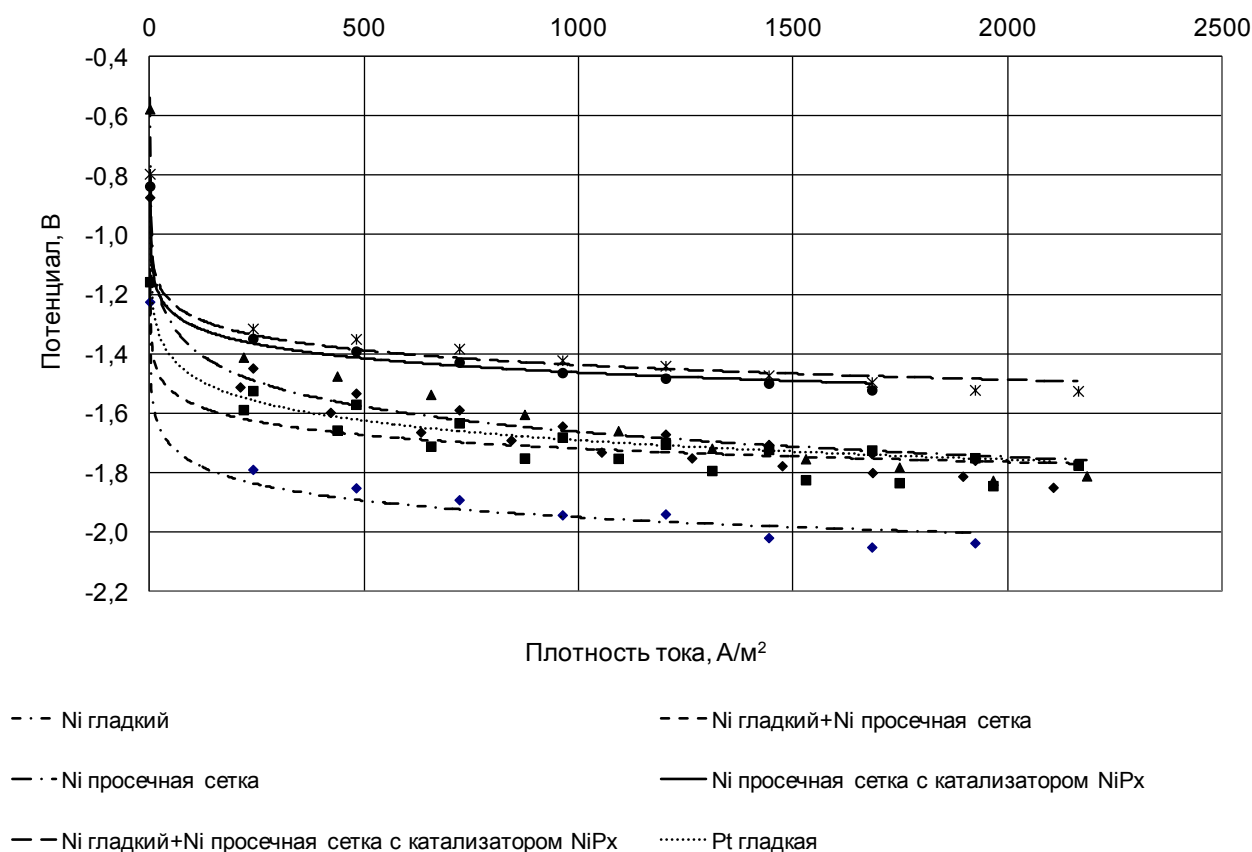


Рисунок 14 – Поляризационные характеристики катодов в электролите 4 М NaOH при 303К

Для определения влияния катализатора в чистом виде, были получены в щелочном электролите ПХ электродов из никелевой просечной сетки и такой же

сетки покрытой катализатором NiP_x . Эти данные показаны на рисунках 15 и 16, из которых следует, что применение катализатора не только снижает поляризацию электрода при одинаковой токовой нагрузке, но и уменьшает тафелевский наклон поляризационной характеристики.

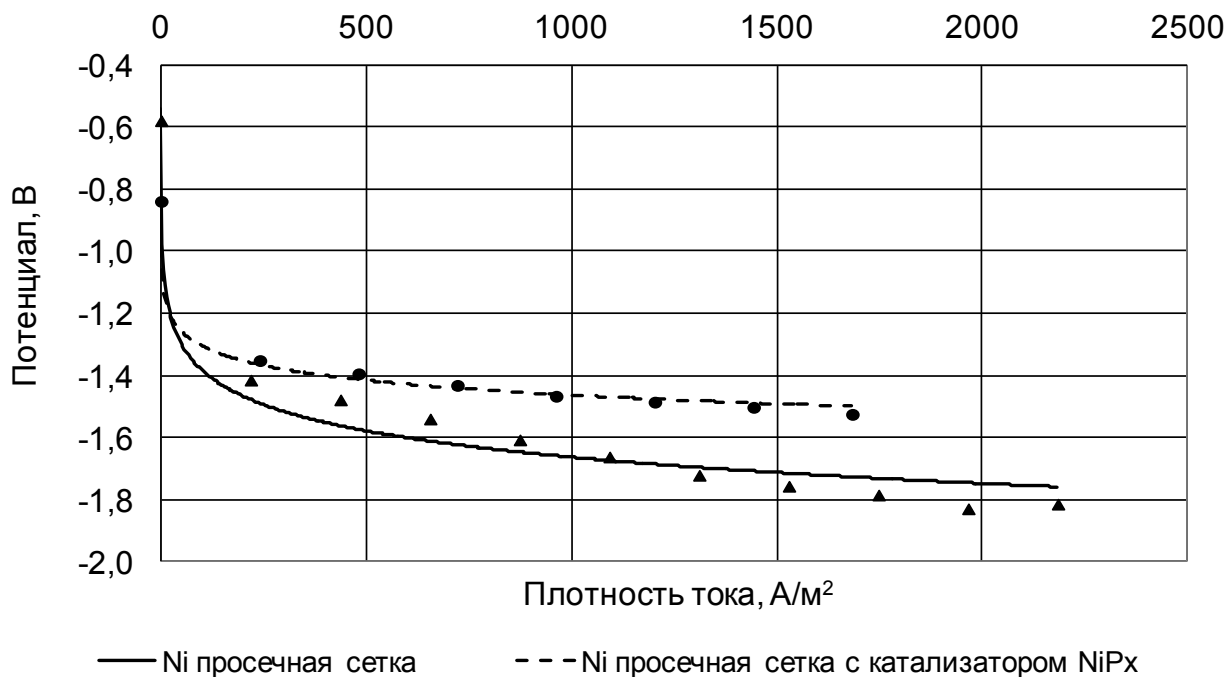


Рисунок 15 – Поляризационные характеристики сетчатых никелевых катодов в электролите 4М NaOH при 303К

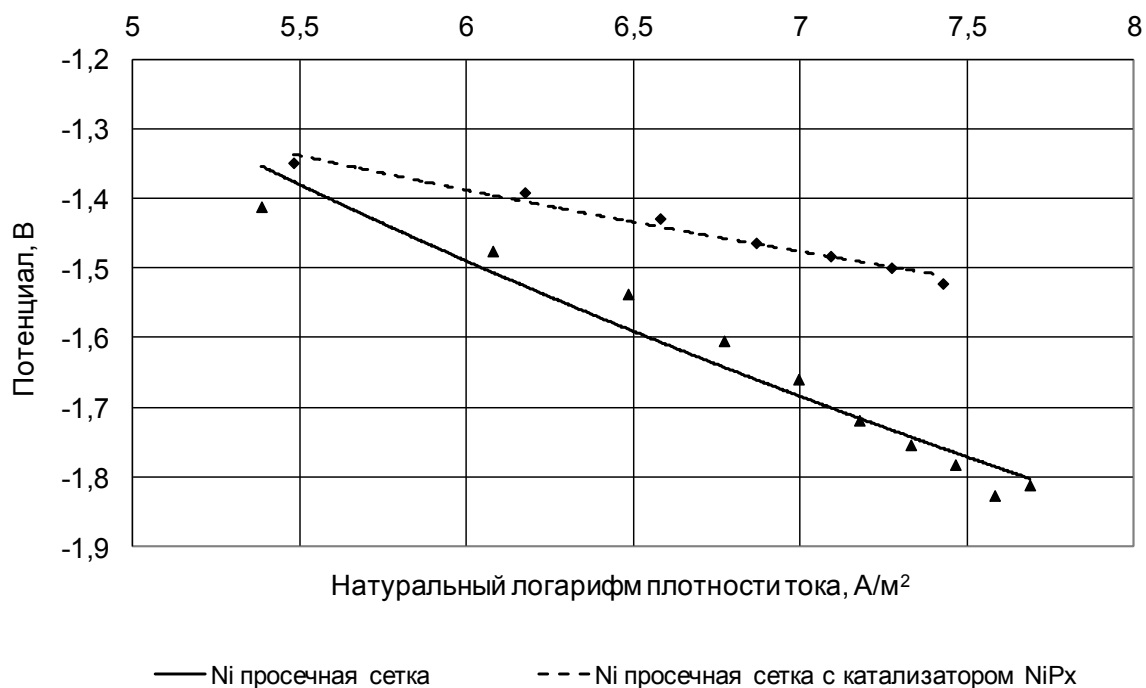


Рисунок 16 – Поляризационные характеристики сетчатых никелевых катодов в электролите 4М NaOH при 303К в полулогарифмических координатах

Результаты экспериментального исследования ПХ никелевого катода с покрытием NiP_x в щёлочно-станнатном электролите показали, что активность катализатора в нём значительно снижается из-за контактного выделения олова на никелевой сетке. В этом случае для снижения скорости коррозии алюминиевого анода в гидронном ХИТ с этим катодом в щелочной электролит целесообразно вводить органические ингибиторы. На рисунке 17 представлены ПХ катодов в 4М растворе NaOH с добавками цитрата и бензоата натрия.

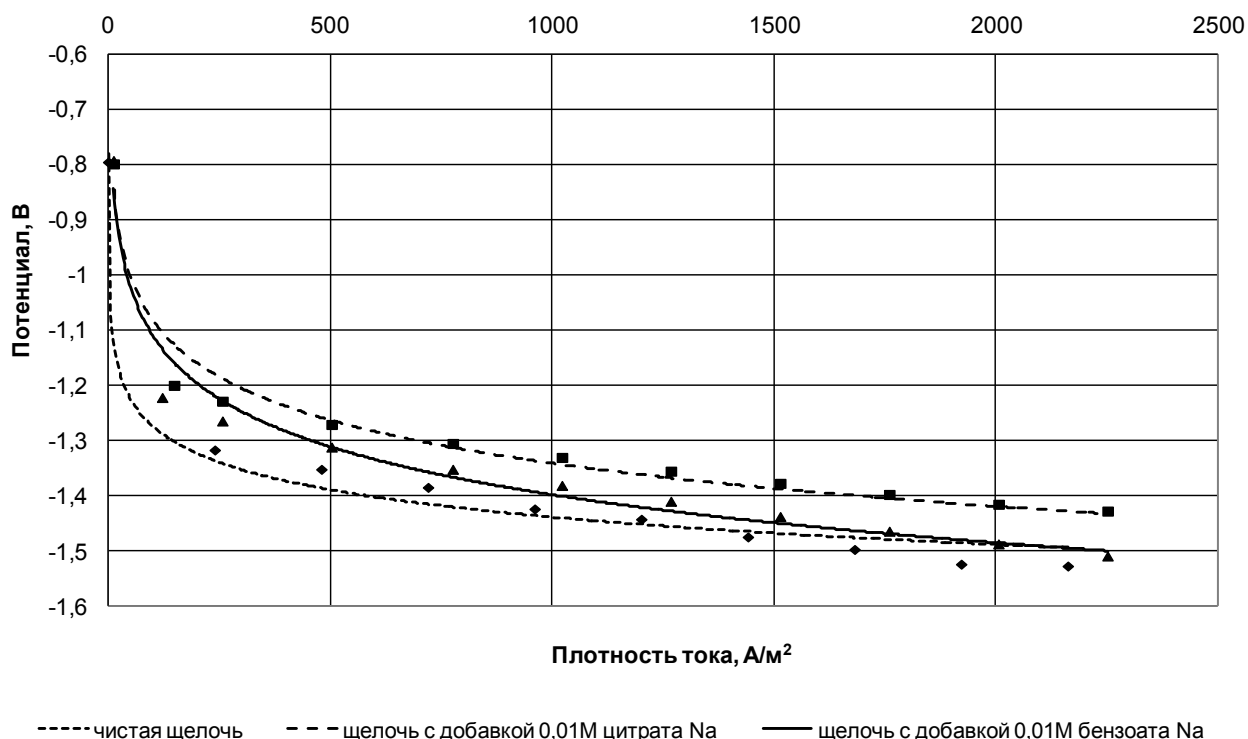


Рисунок 17 – Поляризационные характеристики катодов с каталитическим покрытием в 4М NaOH чистом и с добавками 0,01М цитрата и бензоата Na при 303К

Полученные экспериментальные данные показали, что введение в электролит солей органических кислот также способствует улучшению поляризационной характеристики катода от ~50 мВ до ~100 мВ уже при плотности тока разряда около 200 А/м².

При исследовании работы гидронного ХИТ с нейтральным солевым электролитом испытывали те же катоды, что и в чисто щелочном электролите. Результаты приведены на рисунке 18.

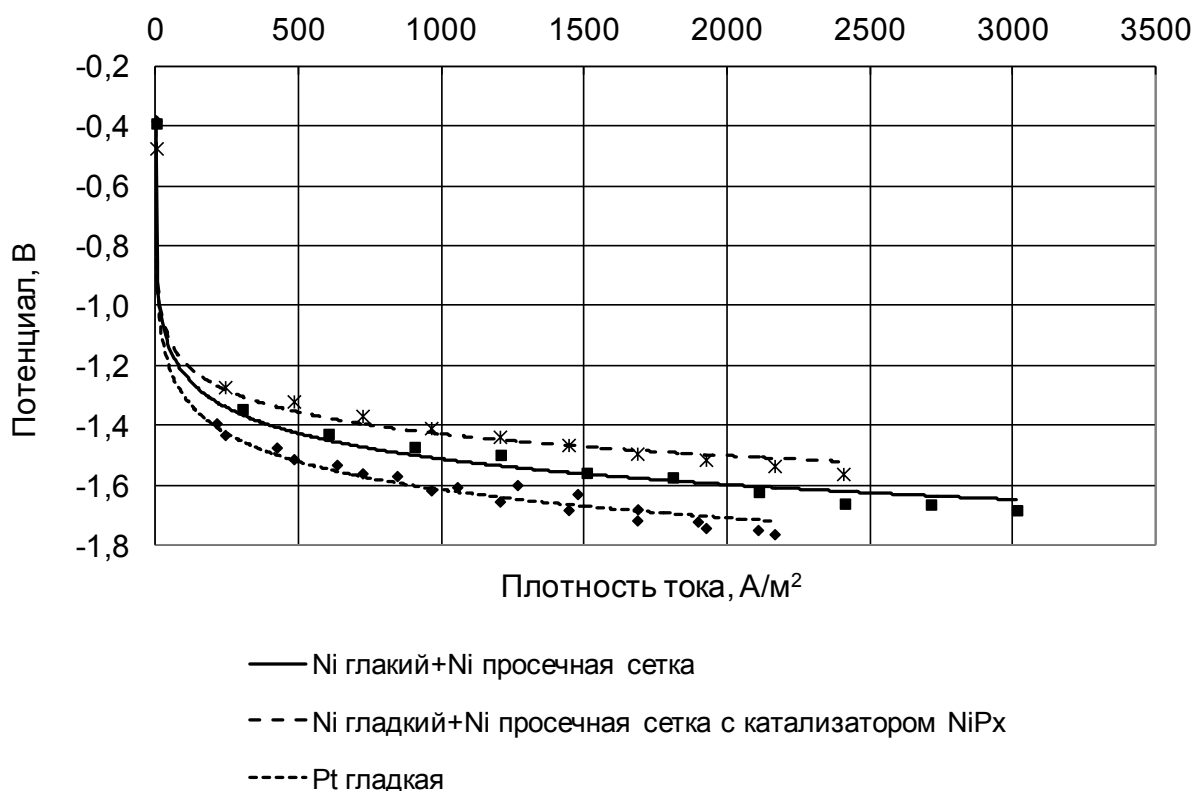


Рисунок 18 – Поляризационные характеристики катодов в электролите 4 М NaCl при 303К

Как видно из графиков, в нейтральном электролите при применении никелевого катода с катализатором NiP_x также наблюдается существенное улучшение работы катода, хотя и менее значительное, чем в щелочном электролите. Поляризация электрода с катализатором примерно на 180 мВ меньше, чем без катализатора (в щёлочи снижение поляризации более 250 мВ), начиная с 250 А/м².

Эффективность гидронного ХИТ как источника водорода оценивалась нами по величине тока короткого замыкания (КЗ) и минимальному отклонению от линейности зависимости суммарной скорости выделения водорода от тока разряда. Третьим критерием служила малая величина перенапряжения выделения водорода на катоде источника.

Исследования гидронного ХИТ в режиме генератора водорода проводились в лабораторном элементе

Испытывались элементы с катодами из гладкого никеля и анодами из сплавов: Al-In и АП4Н, а также из алюминия А99 с электролитами – щелочным (4М NaOH), щёлочно-станнатным (4М NaOH +0,06М Na₂SnO₃), солевым (4М NaCl) и щелочным с добавками солей органических кислот – цитрата и бензоата натрия.

В чисто щелочном растворе лучшая ПХ у алюминия А99, и в сочетании с никелевым катодом, такой анод позволяет гидронному ХИТ работать в режиме источника тока до плотностей тока 1000 А/м². У анода же из сплавов Al-In наклон поляризационных кривых в щёлочи больше, и диапазон плотностей тока, на которых возможна работа гидронного ХИТ, меньше – короткому замыканию соответствует плотность тока ~750 А/м². Промышленно выпускаемый протекторный сплав АП4Н из-за значительной коррозии в чисто щелочном электролите использоваться не может, но в щёлочно-станнатном электролите по совокупности свойств в качестве анода можно рекомендовать его использование.

Анализ экспериментальных данных показал (рис. 14, 18), что для применения в гидронном ХИТ лучшими характеристиками обладают катоды с развитой поверхностью и каталитическими покрытиями, например, катоды из просечной никелевой сетки с катализатором NiP_x. Применение таких катодных материалов позволяет уменьшить поляризацию, как в щелочном, так и в нейтральном солевом электролите, что приводит к улучшению энергомассовых характеристик гидронного ХИТ. Однако применение никелевого катода с покрытием NiP_x в щёлочно-

станнатном электролите показали, что активность катализатора в нём значительно снижается по сравнению с чистой щёлочью из-за контактного выделения олова на нём. Такой катод можно использовать в гидронном ХИТ, если для снижения скорости коррозии алюминиевого анода в щелочной электролит вводить органические ингибиторы – натриевые соли лимонной, винной и бензойной кислот. В таких электролитах активность катода с каталитическим покрытием не снижается.

Что касается энергетических характеристик гидронного ХИТ, то установлено, что они при применении щелочных электролитов значительно выше по сравнению с соевыми, поэтому и габариты ХИТ значительно меньше. Однако применение солевого электролита в ряде случаев может быть целесообразным из-за технологических особенностей работы O_2/H_2 ТЭ (повышенной чувствительности ионно-обменных мембран даже к микро количествам щёлочи в подаваемом газообразном водороде).

Так как установлено, что скорость выделения водорода в гидронном ХИТ практически линейно зависит от протекающего тока разряда при применении всех типов электролита, то гидронный ХИТ представляет собой генератор водорода, позволяющий электрохимически регулировать скорость выделения водорода в нём.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведённых экспериментально-теоретических исследований показано, что:

– в ХИТ с алюминиевым анодом, как альтернатива экспериментальному Al-In сплаву, может быть использован, промышленно выпускаемый протекторный сплав АП4Н, что позволяет заметно снизить эксплуатационные расходы ХИТ;

– для ХИТ небольшой мощности может быть использован в качестве ингибиторов щелочной коррозии алюминия цитрат натрия;

– модификация гелеобразной структуры гидроксида алюминия в ВА ХИТ с соевым электролитом с помощью флокулянтов, на основе полиакриламида, значительно улучшает эксплуатационные характеристики ХИТ, что позволило оптимизировать конструкцию источника;

– гидронный ХИТ с алюминиевым анодом может использоваться как генератор водорода в составе комбинированной энергоустановки совместно с O_2/H_2 ТЭ.

Библиографический список

1. Кароник В.В., Ключкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Процессы на алюминиевом аноде в щелочном электролите при активировании и ингибировании его поверхности // Сборник научных трудов МЭИ № 169. - М.: МЭИ, 1988. С. 28-33.
2. Л.Л. Ключкова, Е.Б. Кулаков, С.Д. Севрук, А.А. Фармаковская. Кислородно-алюминиевый элемент с щелочным электролитом и улучшенными параметрами и характеристиками // II Всесоюзная конференция по электрохимической энергетике. Тезисы докладов. Москва, 1984. с. 22.

3. Огорокова Н.С., Пушкин К.В. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока // Электронный журнал «Труды МАИ», 2012, выпуск №51:
<http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=29175> (дата публикации 26.03.2015).
4. Кулешов В. Н. Разработка и исследование элементной базы нового поколения для низкотемпературных электролизеров воды. Дисс. канд. техн. наук. – М.: МЭИ, 2009.