

УДК 621.352+544.6

Возможность применения щелочно-станнатных электролитов в гидронном химическом источнике тока как генераторе водорода

Огорокова Н.С. ^{*}, Прокофьев М.В. ^{}, Пушкин К.В. ^{***},
Севрук С.Д. ^{****}, Суворова Е.В. ^{*****}, 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: mikepro1953@rambler.ru*

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

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

******e-mail: lelya-suvorova@yandex.ru*

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

Аннотация

В статье приведены результаты исследования по поиску наиболее эффективной композиции электролит-катод для гидронного химического источника тока (ХИТ) с алюминиевым анодом. Исследованы вольтамперные характеристики (ВАХ) следующих металлов и сплавов – никель, молибден, титан и сталь Ст.3 в чисто щелочном электролите (4 М NaOH), а также в щелочном электролите с добавкой в качестве ингибитора коррозии Al станната натрия: 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O.

Показано, что в чисто щелочном растворе лучшие ВАХ были получены для молибдена и никеля, а в в щёлочно-станнатном электролите ВАХ катодов из различных металлов значительно снижаются из-за процесса образования на их поверхности оловянного пористого покрытия. Делается вывод, что использование добавок станнат-ионов к щелочному электролиту гидронного ХИТ нежелательно, так как это приводит к ухудшению характеристик катодов, поэтому для ингибирования процесса коррозии алюминиевого анода и повышения тем самым коэффициента его полезного использования необходимо вводить в щелочной электролит гидронного ХИТ добавки органических ингибиторов.

Ключевые слова: алюминиевый анод, химический источник тока, энергоустановка, генератор водорода, ингибитор коррозии, коррозионная характеристика.

На пилотируемых космических аппаратах достаточно давно применяются энергоустановки (ЭУ) на основе кислород-водородных топливных элементов (O_2/H_2 ТЭ), которые имеют лучшую удельную энергоёмкость топлива (119,0 МДж/кг или 33,1 кВт·ч/кг), среди всех известных на сегодняшний день химических источников тока (ХИТ), и самый высокий термодинамический КПД среди всех известных ЭУ, достигающий 94% [1]. Однако для космических ЭУ на основе O_2/H_2 ТЭ очень остро стоит проблема длительного хранения водорода. Так газобаллонное

хранение водорода сильно снижает удельные энергомассовые характеристики всей ЭУ, а криогенное хранение, несмотря на то, что является наиболее эффективным способом с точки зрения энергомассовых характеристик, не применимо при длительных паузах в работе или в случае необходимости отложенного старта ЭУ, так как криожидкость достаточно активно испаряется. Эта проблема существенно ограничивает применение ЭУ на основе O_2/H_2 ТЭ в космических программах, и решить проблему получения водорода можно путём применения ХИТ с алюминиевым энергоносителем, который целесообразно использовать не только для получения электроэнергии (как это происходит при работе воздушно-алюминиевых ХИТ), но также и для управляемого получения водорода. Реализовать это возможно в гидронном ХИТ, в котором водород выделяется из воды на катоде из инертного металла. При этом экспериментально установлено, что скорость выделения водорода в нем можно изменять электрохимически и контролировать в широком диапазоне. В проведенных нами ранее исследованиях [2-8], было доказано, что на базе гидронного ХИТ с алюминиевым анодом в составе алюмоводородной комбинированной ЭУ (КЭУ) " O_2/H_2 ТЭ + гидронный ХИТ" может быть реализован безопасный и эффективный способ хранения и получения водорода, а также, дополнительный источник электроэнергии. Энергетические характеристики такой КЭУ превышают характеристики ЭУ только на базе O_2/H_2 ТЭ [6,9]. При реализации такой КЭУ, она будет способна выдерживать длительные

паузы в работе и сможет рассматриваться для применения в более широком ряде космических миссий, как пилотируемых, так и беспилотных.

В гидронном ХИТ с алюминиевым анодом катодным компонентом является вода, а водород рассматривается как целевой продукт. На инертном материале катода происходит реакция восстановления водорода из воды по реакции:



Принципиальная схема гидронного ХИТ со щелочным электролитом и основными реакциями, указанными по месту их протекания, показана на рисунке 1.

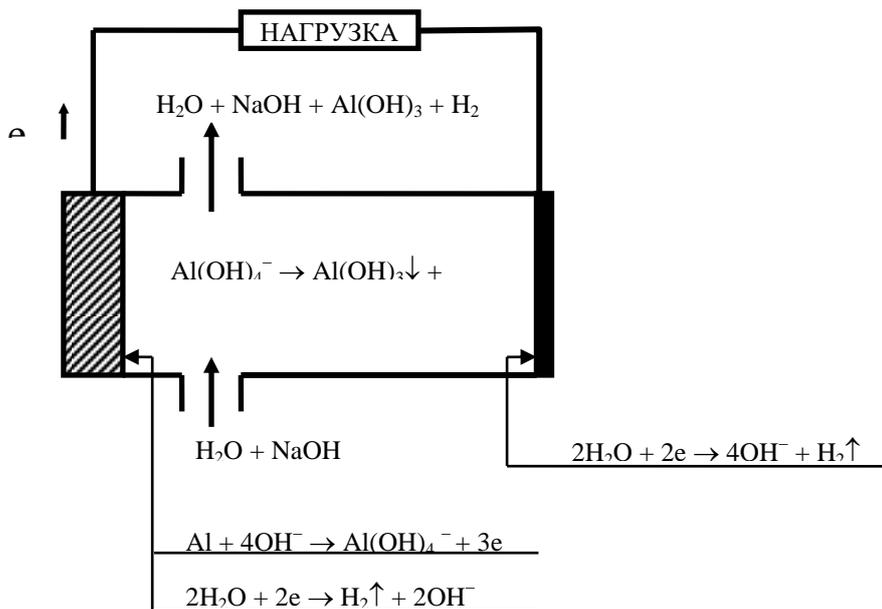


Рис. 1. Принципиальная схема гидронного источника тока с алюминиевым анодом и щелочным электролитом

Суммарная токообразующая реакция в гидронном ХИТ имеет вид:



При исследовании гидронного ХИТ важно подобрать композицию рабочих компонентов "анод-электролит-катод", которая бы обеспечивала, во-первых, наиболее высокие параметры его как источника тока и, во-вторых, как генератора водорода. Повысить энергетические характеристики ХИТ можно, используя способы снижения поляризационных потерь на электродах и повышения коэффициента полезного использования алюминия путём ингибирования коррозионного процесса, а для увеличения энергетических характеристик гидронного ХИТ, как генератора водорода, целесообразно выбирать катоды из материалов, обладающих как можно меньшим перенапряжением его выделения.

Ранее [10] нами для воздушно-алюминиевого (ВА) ХИТ со щелочным электролитом в качестве ингибитора коррозии была предложена добавка в виде станнат-иона SnO_3^{2-} , который является одним из наиболее эффективных ингибиторов для большого ряда алюминиевых сплавов, применяемых на сегодняшний день в качестве анодов ХИТ со щелочным электролитом. В последующих работах этот ингибитор также рассматривался и для применения в гидронном ХИТ [2-9]. Однако, как будет показано далее, станнатный ингибитор коррозии алюминиевого анода в значительной мере влияет на вольтамперные характеристики любых катодных материалов гидронного ХИТ.

В настоящей работе с целью определения наиболее эффективной композиции "электролит-катод" для гидронного ХИТ были проведены исследования вольтамперных характеристик (ВАХ) некоторых металлов и сплавов: никель, молибден, титан и сталь Ст.3 в чисто щелочном электролите (4 М NaOH), а также в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃·3H₂O. Результаты представлены на рисунках 2 и 3.

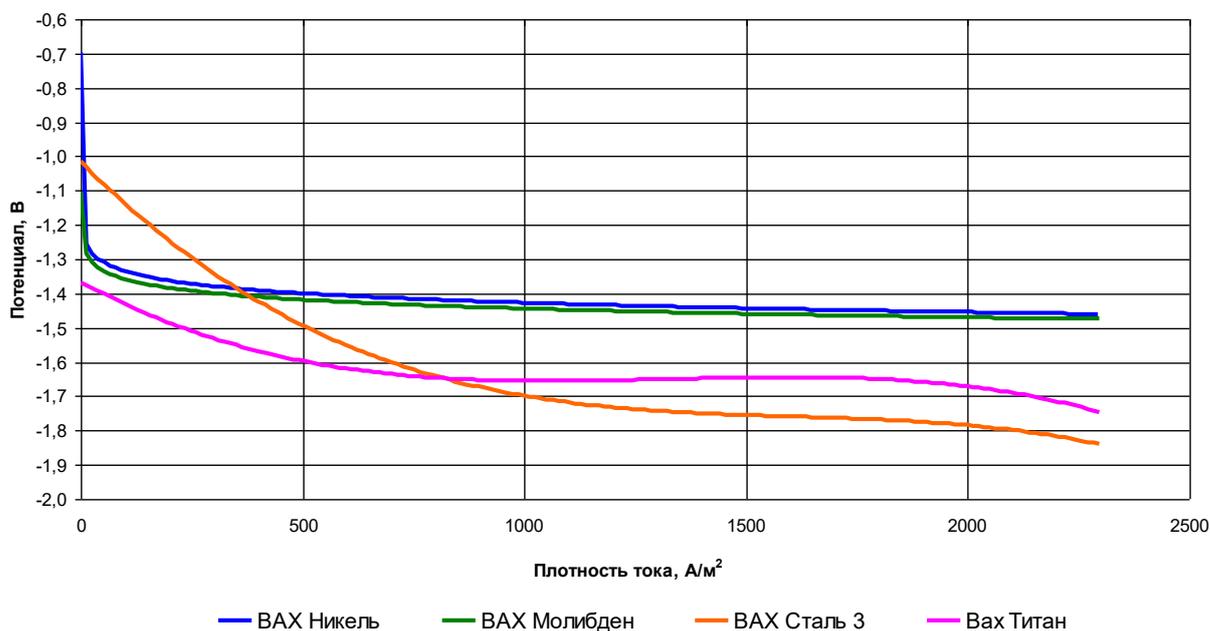


Рис. 2. Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в 4М NaOH при 333К

Как видно из графика на рисунке 2, ВАХ молибдена и никеля в чисто щелочном растворе практически одинаковы, в то время как поляризация титана значительно больше. ВАХ стали Ст.3, хотя и изменяется более полого, однако с ростом плотности тока показывает более отрицательные значения потенциалов, чем у остальных материалов. Данное свойство стали

Ст. 3 делает нецелесообразным ее применение в качестве катода в гидронном ХИТ при высоких плотностях тока разряда.

Молибден в качестве катода проявил высокую склонность к водородному охрупчиванию, – после ряда катодных испытаний электрод из молибденовой фольги (0,1мм) развалился при установке в испытательную ячейку из-за небольших деформирующих воздействий. Наблюдаемый нами факт согласуется с отмеченным в работе [11] существенным снижением прочностных характеристик молибдена при выделении на нем водорода. Ввиду этого из дальнейших исследований молибден был исключен.

Как видно из рисунка 3, ВАХ всех электродов в щёлочно-станнатном электролите значительно ухудшились по сравнению с ВАХ, полученными в чистой щелочи (рисунок 2).

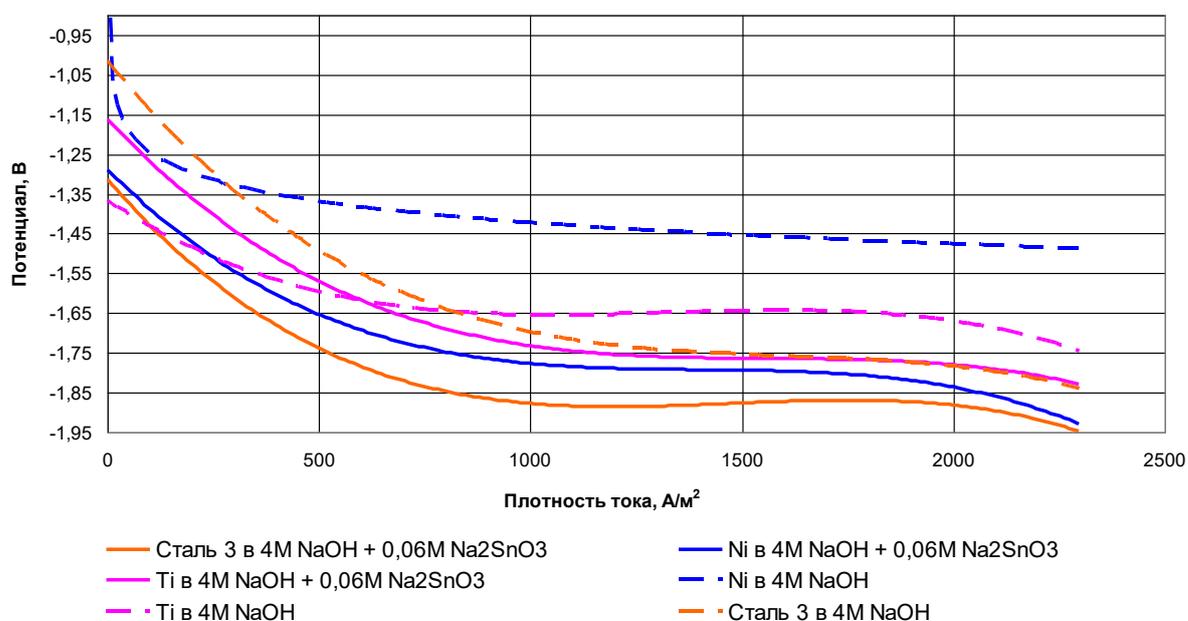
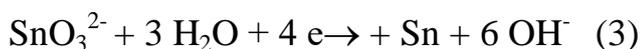


Рис.3. Вольтамперные характеристики различных металлических катодов в электролите 4М NaOH и 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, при T=333К

После экспериментов в щёлочно-станнатном электролите на поверхности испытываемых электродов визуально наблюдалось образование покрытия серо-матового оттенка. При стандартной процедуре промывки электродов удалить данное покрытие не было возможным. По-видимому, на поверхности металлов в процессе эксперимента выделялось металлическое олово. Восстановление олова происходит по реакции:



Потенциал данной реакции в исследуемом электролите сравним с потенциалом выделения водорода, поэтому выделение олова на катоде гидронного ХИТ из щёлочно-станнатного электролита (4М NaOH + 0,06М $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) происходит практически сразу же после замыкания цепи и начала работы источника. При этом для процесса выделения олова из данного электролита не имеет значения тип, характер и природа применяемых в качестве катодов материалов.

Как видно из рисунка 3, ВАХ ряда испытанных электродов в щёлочно-станнатном электролите всё-таки существенно различаются, несмотря на то, что поверхность катодов из различных материалов в процессе разряда ХИТ в этом электролите покрывается оловом, и природа основного металла уже не значима.. При этом, как уже было сказано, для всех катодов отмечается сильное снижение характеристик по сравнению с таковыми в чисто щелочном электролите.

Как отмечалось в работе [10], ингибирование коррозии алюминия станнат-ионами происходит за счёт образования пористых пленок олова на поверхности катодных участков корродирующего алюминия. Пористость при этом обусловлена постоянным выделением водорода с поверхности.

В ходе проведенных нами предварительных исследований было выдвинуто предположение, что покрытие олова на катодах гидронного ХИТ также является пористым. В этом случае пористость покрытия могла бы объяснить значимое различие ВАХ ряда испытанных материалов (рис.3).

Для подтверждения этого предположения один и тот же никелевый катод был многократно исследован в щёлочно-станнатном электролите и было найдено, что его ВАХ значительно ухудшались с каждым экспериментом (рисунок 4).

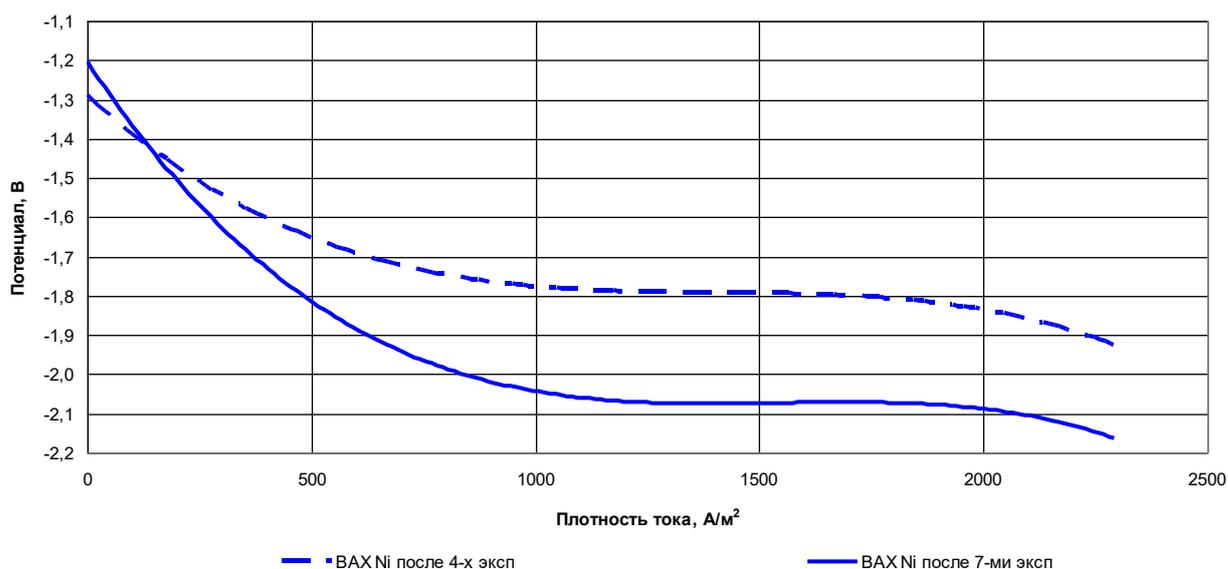


Рис. 4. Вольтамперные характеристики никелевого катода в электролите 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃, при T=333К

Для объяснения причины различной степени понижения потенциала у катодов из разных материалов, при работе в щёлочно-станнатном электролите, были проведены исследования структуры получающегося на электроде покрытия путем рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Для исследования была выбрана поверхность никелевого электрода, испытанного в качестве катода в течение 3-х экспериментов по снятию разрядных характеристик гидронного ХИТ в ячейке с анодом из сплава Al-In при стационарном токе разряда $1000\text{A}/\text{м}^2$, проведенных с целью определения времени пассивации анода в щёлочно-станнатном электролите. Для выбранного никелевого электрода, площадь рабочей поверхности которого составляла $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$, был определён суммарный прирост массы за счет образования покрытия против исходного состояния: 0,098 грамма.

Для данного электрода с оловянным покрытием получены ВАХ в чисто щелочном электролите (4М NaOH), которые приведены на рисунке 5, на котором также приведены ВАХ никелевого катода без покрытия.

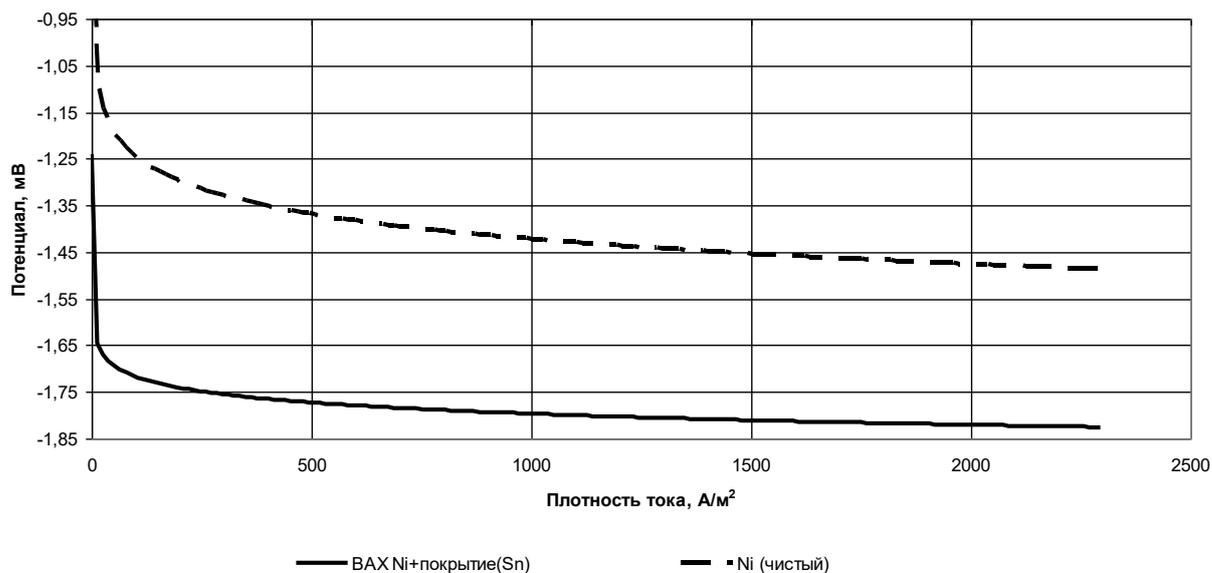


Рис.5. Вольтамперные характеристики никелевого катода с покрытием олова в электролите 4М NaOH при T=333К

Из рисунка 5, видно, что наличие оловянного покрытия на катоде значительно увеличило его поляризацию.

Результаты рентгеноструктурного анализа покрытия на никелевом электроде приведены на дифрактограмме (рисунок 6).

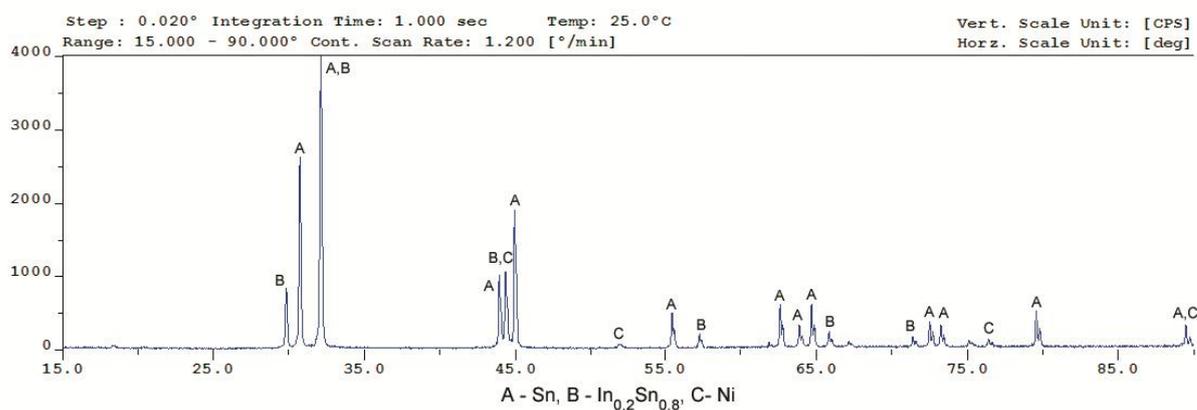


Рис.6. Дифрактограмма исследуемого покрытия

На дифрактограмме ярко проявляются пики олова и соединения олова с индием In_{0,2}Sn_{0,8}, а пики никелевой подложки достаточно слабые, что характеризует достаточно большую толщину покрытия (более 15-20 мкм).

В покрытии в достаточно большом процентном соотношении присутствует индий, являющийся активирующим элементом анодного Al-In сплава, который образовал кристаллическое соединение с оловом в указанном выше соотношении.

Однако следует отметить, что данный тип анализа не определяет некристаллические, аморфные, соединения, если таковые присутствуют.

Фотографии поверхности, полученные на электронном микроскопе при различной степени увеличения, представлены на рисунках 7-9.

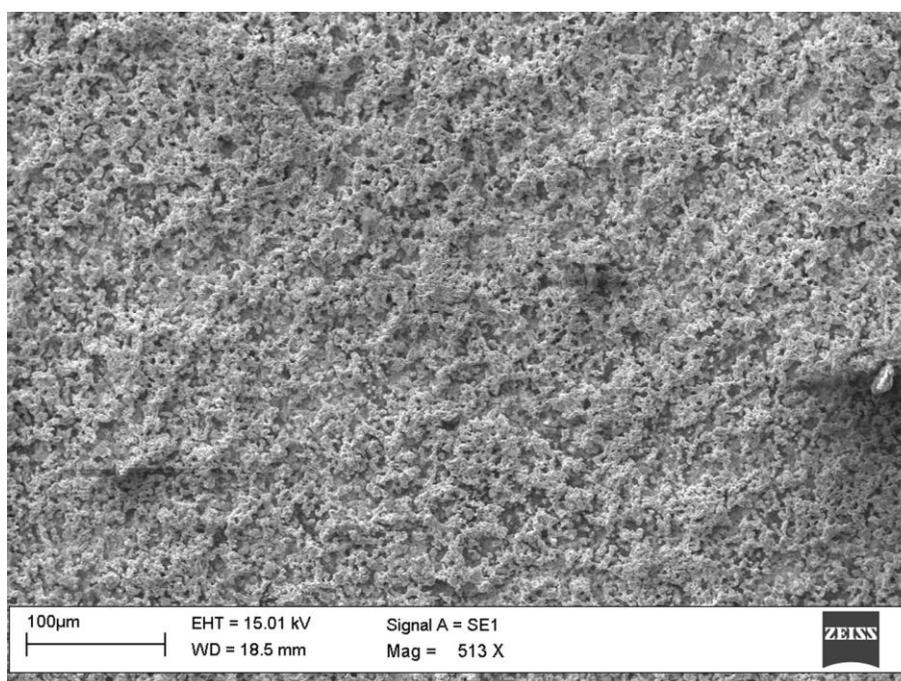


Рис.7. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение x513

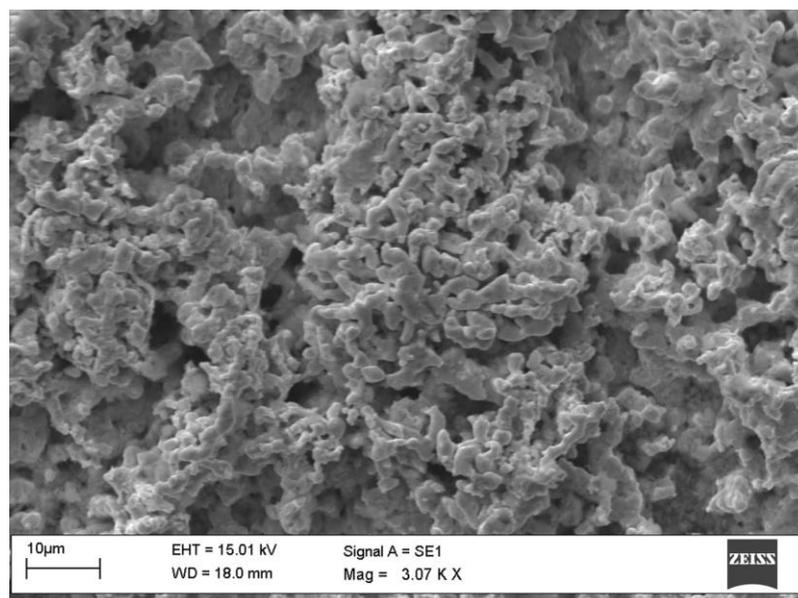


Рис.6. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение $\times 3070$

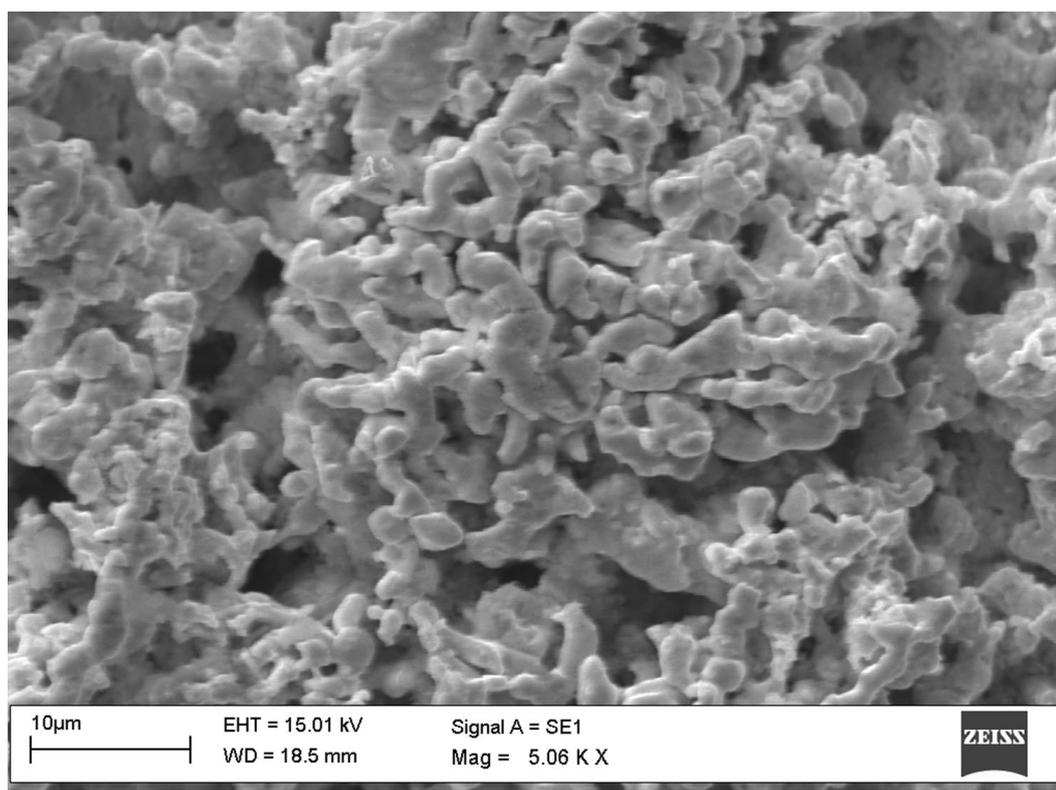


Рис.9. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, увеличение $\times 5060$

Как следует из полученных фотографий, структура поверхности является объемно-пористой с высокой визуальной пористостью, которая

оценочно составляет величину порядка 50%, что подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что покрытие является пористым.

Для анализа элементного состава поверхности была использована приставка к электронному микроскопу для осуществления микроанализа (Oxford x-stream-2). С её помощью снято несколько спектров элементного состава, приведённых на рисунках 10-12.

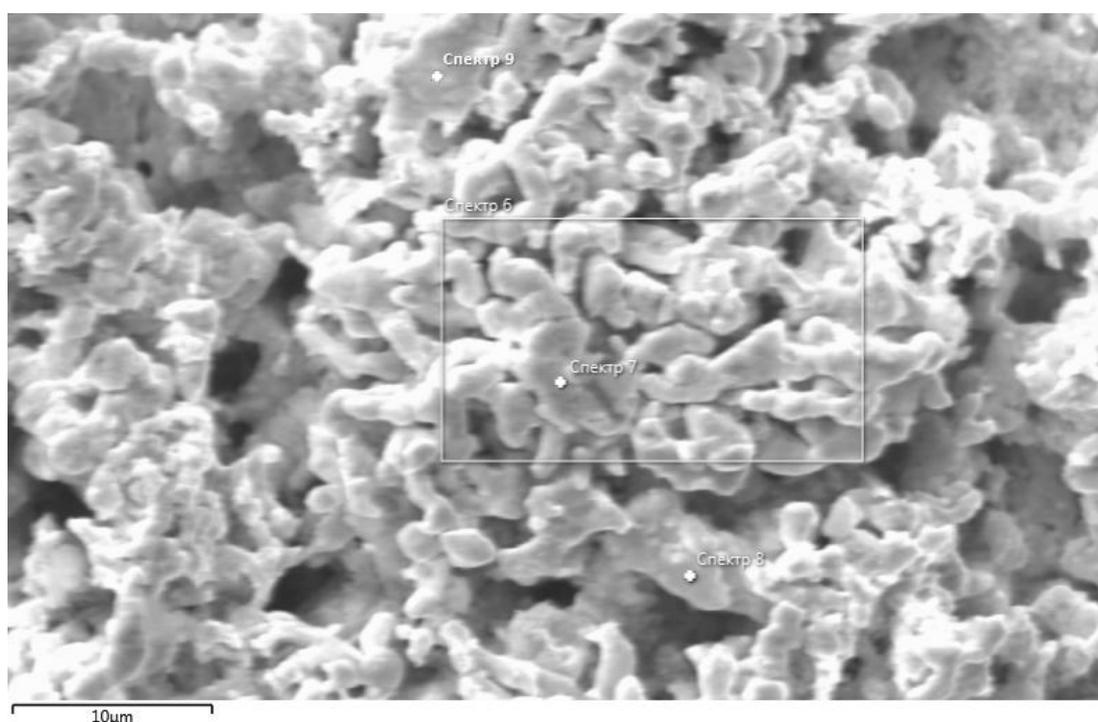


Рис. 10. Изображение поверхности никелевого катода с покрытием олова, с обозначением областей, откуда были собраны спектры элементного анализа, увеличение x5060

На рисунке 10 отмечены область и точки, по которым впоследствии регистрировались спектры, и делался вывод об элементном составе покрытия.

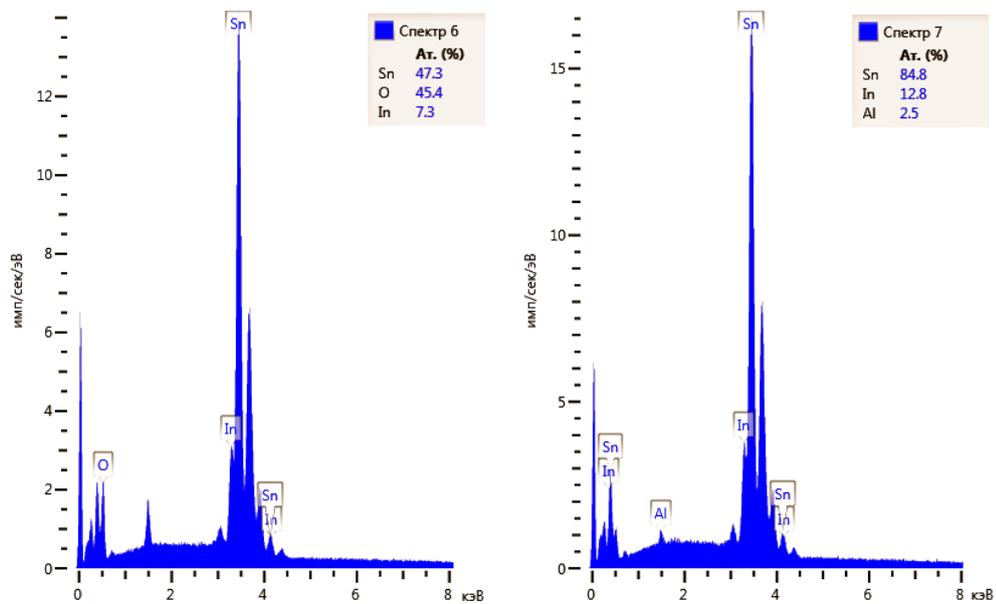


Рис. 11. Спектры, соответствующие обозначенной области и точке на рисунке 10.

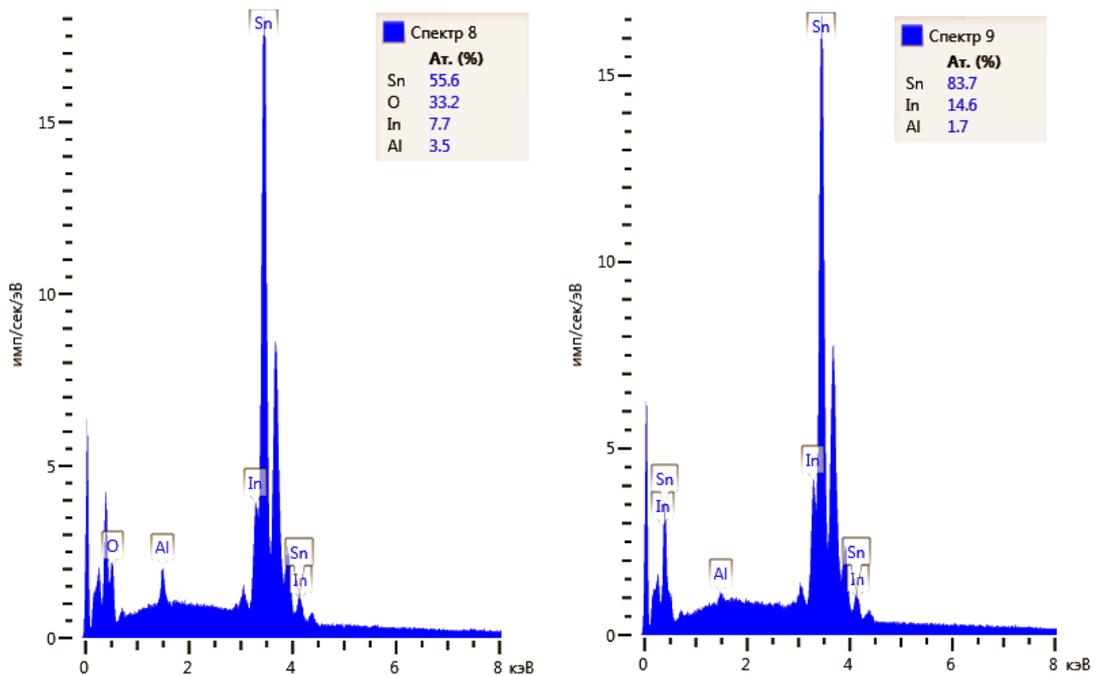


Рис. 12. Спектры 8 и 9, соответствующие обозначенным точкам на рисунке 10.

Спектр 6 (рис. 11) регистрировался со всей области, обозначенной на рисунке 10 границами светлого прямоугольника (при этом суммировались

данные по элементам на выделенной площади). Спектры 7-9 – регистрировались с отмеченных на рисунке 10 соответствующих точек.

Как показывает элементный анализ покрытия (рисунки 10, 12), его структура содержит не только олово, которое, по-видимому, является его основой, а также кислород, индий и незначительное количество алюминия, что, скорее всего, характеризует остатки алюминатов внутри пористого покрытия. Присутствие индия отмечается также и на дифрактограмме (рис.6), в составе соединения $In_{0,2}Sn_{0,8}$ и объясняется наличием индия в электролите, из-за растворения Al-In анодного сплава. А вот наличие в значительном процентном соотношении атомов кислорода в половине полученных спектров (в том числе и на спектре, полученном с достаточно большой площади покрытия), все-таки оставляет вопрос о конкретном составе покрытия.

Учитывая данные рентгеноструктурного анализа и СЭМ, ответ на вопрос о составе покрытия логично искать в предположении, что покрытие неоднородно и состоит как из металлического олова, так и из соединений олова с индием, как кристаллических, так и аморфных, в том числе и оксидов.

В итоге проведенного исследования было установлено, что ВАХ катодов из различных металлов в щёлочно-станнатном электролите гидронного ХИТ из-за процесса образования на их поверхности оловянного покрытия значительно снижаются, особенно при длительном и/или

многократном использовании. Структура образующегося на поверхности электрода покрытия является пористой, с высокой степенью пористости (~50%), что и обуславливает разницу в ВАХ катодов из различных металлов за счет выделения водорода, как на поверхности подложки (основного материала), так и на поверхности покрытия.

Таким образом, использование добавок станнат-ионов к щелочному электролиту гидронного ХИТ нежелательно, так как это приводит к ухудшению характеристик катодов. Поэтому для ингибирования процесса коррозии алюминиевого анода и повышения тем самым коэффициента его полезного использования необходимо вводить в щелочной электролит гидронного ХИТ добавки органических ингибиторов.

Предварительные эксперименты с рядом органических ингибиторов показали, что, при введении в 4М NaOH, например, тартрат-иона (аниона винной кислоты) рабочий диапазон плотностей тока гидронного ХИТ достигает 2000 A/m^2 , что ~ в 4 раза превосходит диапазон при применении ранее предлагавшегося электролита 4М NaOH + 0,06М Na₂SnO₃. Как показали расчёты, применение более эффективного электролита в гидронном ХИТ, как генераторе водорода, повысит на протяжении всего времени функционирования суммарные мощностные характеристики КЭУ "Гидронный ХИТ + O₂/H₂ ЭХГ" на 20-30% характеристики ЭУ на основе только O₂/H₂ ЭХГ.

Библиографический список

1. Подшивалов С.А., Иванов Э.И., Муратов Л.И. Энергетические установки летательных аппаратов. - М.: Энергоиздат, 1981, - 222 с.
2. Огорокова Н.С., Пушкин К.В. Управляемый генератор водорода на базе гидронного химического источника тока // Электронный журнал «Труды МАИ», выпуск № 51:
<http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=29175> (дата публикации 26.03.2012).
3. Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние состава алюминиевого анода гидронного источника тока на эффективность его работы в режиме генератора водорода // Вестник Московского авиационного института. 2011. Т. 18. № 3. С. 65-72.
4. Комбинированный источник тока. Патент РФ № 105528. / Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Бюл. № 16, 0.06.2011.
5. Кравченко Л.Л., Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Влияние состава алюминиевого анода гидронного источника тока на эффективность его работы в режиме генератора водорода // Вестник Московского авиационного института. 2011. Т. 18. № 3. С. 74-81.
6. Кравченко Л.Л., Огорокова Н.С., Пушкин К.В., Севрук С.Д., Фармаковская А.А. Оценка эффективности управляемого генератора

водорода для кислородно-водородных топливных элементов // Вестник Московского авиационного института. 2012. Т. 19. № 4. С. 73-80.

7. Pushkin K.V., «Controlled hydrogen generator for independent power plants based on oxygen-hydrogen fuel cells», 9th Pegasus-AIAA Student Conference, Milano, 3-5 April, 2013; available at: http://www.pegasus-europe.org/AIAA_Pegasus/Papers/MAI_Pushkin.pdf

8. Pushkin K.V., «Controlled hydrogen generator and additional source of electrical current for independent oxygen-hydrogen power plants», 29th Congress of the International Council of the Aeronautical Sciences (ICAS), September 7-12, 2014; available at: http://www.icas.org/ICAS_ARCHIVE/ICAS2014/data/papers/2014_0558_paper.pdf

9. Огорокова Н.С. Разработка оптимальных композиций рабочих тел для энергетических установок на базе химических источников тока с алюминиевым анодом: Дисс. канд. техн. наук; 05.14.08. – М.: МАИ, 2012.

10. Кароник В.В., Клочкова Л.Л., Кулаков Е.Б., Сервук С.Д., Фармаковская А.А. Процессы на алюминиевом аноде в щелочном электролите при активировании и ингибировании его поверхности. // Электродные процессы в новых источниках тока: Сб. научн. Трудов. Москва, 1988, №169, С. 28-32.

11. H. K. Birnbaum and H. Wadley. Hydrogen embrittlement of molybdenum, *Scripta metallurgica*, 1975 vol. 9, pp. 1113-1116.