

УДК 621.352; 544.6

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**А. З. Жук, А. В. Илюхина, А. С. Илюхин, Б. В. Клейменов, М. Нагаяма¹***Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия**¹ООО «Ниссан Мотор», Канагава 237–8623, Япония*

E-mail: 666Zhuk@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Алюминий является одним из наиболее энергоёмких материалов, на основе которого разработаны воздушно-алюминиевые электрохимические генераторы с удельной энергией более 300 Вт·ч/кг. Такие генераторы могут рассматриваться в качестве перспективного источника энергии для электромобиля, поскольку помимо высокой энергоёмкости они обладают рядом преимуществ, а именно возможностью организации замкнутого по алюминию производственного цикла и использования тепла, выделяющегося при работе генератора, для отопления салона электромобиля.

Работа воздушно-алюминиевых генераторов наиболее эффективна при использовании сплавов алюминия с индием в щелочном электролите с добавками солей олова в качестве ингибитора коррозии, однако остаётся мало изученным вопрос о влиянии температуры на процесс анодного и коррозионного растворения алюминия в этих условиях и о величине максимальной удельной мощности. В настоящей статье исследуется влияние температуры на процесс анодного растворения алюминия и его сплавов при максимально достижимой плотности тока.

Ключевые слова: алюминиевые аноды, воздушно-алюминиевый электрохимический генератор, поляризационные кривые, коррозионные кривые.

Aluminum is one of the most energy-intensive materials, which is the base for the air-aluminum electrochemical generators (AA ECG) with a specific energy of 300 W·h/kg. Such generators can be considered as a promising source of energy for electric vehicle due to their advantages such as high energy, the possibility of organizing a closed cycle of aluminum production and use of heat generated by the AA ECG for heating the interior of the electric vehicle.

The operation of AA ECG is most effective when aluminum alloys with indium in an alkaline electrolyte (with the addition of tin salts as a corrosion inhibitor) are used. The subjects of temperature influence on the anodic dissolution and aluminum corrosion and maximum power density are still not enough studied. This article is devoted to the study of the temperature effect on the anodic dissolution of aluminum and its alloys at the maximum achievable current density.

Key words: aluminum anodes, air-aluminum electrochemical generator, polarization curves, corrosion curves.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы создания экологически чистых транспортных средств определяется успехами в области разработки электрохимических источников энергии, обладающих высокой удельной энергоёмкостью. Воздушно-алюминиевый электрохимический генератор (ВА ЭХГ) со щелочным электролитом может рассматриваться как весьма перспективный источник энергии для электромобилей. Его удельная энергия сопоставима с удельной энергией воздушно-водородных топливных элементов с учётом массы системы хранения водорода и значительно выше, чем у литий-ионных аккумуляторов.

Используемый в качестве энергоносителя алюминий является самым распространённым в природе металлом, характеризующимся весьма высоким энергетическим потенциалом [1]. Продукты электрохимического окисления алюминия (гидроксоалюминаты и гидроксид) легко включаются в цикл Байера, широко используемый в промышленности при производстве этого металла [1, 2].

Дополнительным преимуществом электромобиля, оснащённого воздушно-алюминиевым ЭХГ, является возможность адаптации его работы к условиям холодного климата. Электрический КПД воздушно-алюминиевого электрохимического генератора составляет 45–50%, остальная часть энергии алюминия выделяется в виде тепла с достаточным для обогрева салона потенциалом (рабочая температура ЭХГ составляет 50–70°C). Кроме того, поскольку электролитом и основным теплоносителем воздушно-алюминиевого генератора является водный раствор щёлочи, электромобиль можно оснастить простой системой предпускового подогрева, например электрической, питаемой от внешней сети.

В свете проблемы создания воздушно-алюминиевого источника энергии для электромобилей представляется весьма существенным вопрос о максимально достижимой мощности подобного источника, в частности о максимальных значениях анодного тока при приемлемых значениях потенциала, и влиянии на эти предельные значения температуры, при которой происходит электрохимическая реакция.

В настоящее время известно достаточно большое количество работ, посвящённых исследованиям алюминия и его сплавов в качестве энергоносителя для воздушно-алюминиевых полупроводниковых элементов [3–5]. Установлено, что характеристики анодов определяются составом применяемого алюминия и электролита. Наибольшие значения анодных токов при умеренной степени поляризации были получены в щелочных электролитах с концентрацией 4–8 моль/л. В качестве щелочного электролита использовались водные растворы NaOH или KOH. Использование раствора NaOH представляется предпочтительным, так как в этом случае продукты реакции наиболее просто включаются в промышленный Hall-Heroult процесс [6].

К настоящему времени исследовано значительное количество анодных материалов, изготовленных из алюминия различной чистоты, а также его сплавов с такими металлами, как Ga, In, Sn, Zn, Mg, Ca, Pb, Hg, Mn и Tl. Высокие значения анодного потенциала и тока были получены в опытах с алюминием высокой чистоты [6]. Отмечалось, что увеличение количества примеси в чистом алюминии с 0.001% (содержание Al 99.999%) до 0.05% (содержание Al 99.95%) снижает фарадеевский КПД анода приблизительно на 4% (с 95.6 до 91.2%).

Легирование алюминия чистотой 99.99–99.8% добавками индия обеспечивает высокую электрохимическую активность анода при фарадеевском КПД не менее 90% [7], который возрастает до 94–95% при введении в щелочной электролит ингибирующих добавок на основе станнатов или цитратов.

Использование в качестве анодов технических сплавов алюминия с большим содержанием примесей нецелесообразно, так как электрохимическая реакция сопровождается значительной коррозией, что приводит к резкому снижению фарадеевского КПД [8].

В щелочных растворах в большинстве случаев ток коррозии падает с ростом анодного тока, т. е. имеет место положительный дифференц-эффект [9].

В ряде работ указывается, что при сохранении потенциала на приемлемом для практического использования уровне (не менее 1 В) и при умеренной коррозии (фарадеевский КПД в токовом режиме не менее 90%), ток поляризации алюминиевого анода в щелочном электролите может достигать величин 350–600 мА/см² [5, 9–11].

Информации о систематических экспериментальных исследованиях влияния температуры на анодные поляризационные кривые алюминиевых сплавов авторам обнаружить не удалось.

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры в интервале 20–60°C на

активность анодов, изготовленных из алюминий-индиевых сплавов и алюминия различной чистоты, а также определение максимальных значений тока при приемлемых значениях потенциала анода, достижимых для этих материалов при использовании в качестве электролита водного раствора 8М NaOH с добавками 0.015М Na₂SnO₃·2H₂O в качестве ингибитора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемыми образцами являются образцы чистого алюминия и алюминиевые сплавы следующих составов:

- Al (А99) + 0,41% In (образец № 1),
- Al (А99) + 0,21% In + 0,23% Sn (образец № 2),
- Al (А99) + 0,45% In (образец № 3),
- Al (А99) + 0,45% In с дополнительной прокаткой (образец № 4),
- Al (А995) + 0,41% In (образец № 5),
- Алюминий А99 (99,99%, ГОСТ 11069-2001) (образец № 6),
- Алюминий А995 (99,995%, ГОСТ 11069-2001) (образец № 7).

Образцы № 1, 2 изготавливались в ОИВТ РАН по следующей технологии:

- а) индукционная плавка алюминия с индием на воздухе;
- б) литьё сплава в металлическую изложницу с получением плоского слитка и его последующей гомогенизацией при высокой температуре;
- в) фрезеровка всех граней слитка и прокатка (сначала горячая (при температуре 420°C) до 10 мм толщиной, потом холодная (при комнатной температуре 18–20°C) до 4 мм).

Образцы № 3–5 изготавливались в ООО «НТЦ «Металлкомпозит» по технологии, аналогичной технологии ОИВТ РАН.

Подробный химический состав образцов представлен в таблице.

Измерения проводили на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Поляризационные и разрядные кривые измерялись в изготовленной авторами ячейке 1 с помощью потенциостата Parstat 2273 2 с усилителем КЕРСО Power amplifier, позволяющим задавать ток до 20 А. Программа измерений задавалась на компьютере, на котором сохранялись и результаты.

Исследуемый анод 3 представляет собой пластинку или диск, который зажимается в ячейке, разделяя собой электролит с одной стороны и воду из термостата с другой. В ячейке можно закреплять аноды толщиной от 1 до 10 мм. В качестве

Состав образцов

№ образца	Основа — Al. Содержание других элементов, мас. %												
	In	Sn	Ti	B	Fe	Si	Zn	Mn	Mg	Cu	Zr	Ga	Другие
1	0.41	0.00002	0.00006	0.0007	0.0034	0.0072	0.0045	0.0001	0.00004				
2	0.21	0.23	0.00005	0.0006	0.0034	0.0074	0.0046	0.0001	0.00004				
3	0.45	0.00004	0.00004	0.0005	0.0032	0.0072	0.0045	0.0001	0.00003				
4	0.45	0.00004	0.00004	0.0005	0.0032	0.0072	0.0045	0.0001	0.00003				
5	0.41	0.00002	0.00006	0.0007	0.0034	0.0073	0.0046	0.0001	0.00004				
6	0.01–0.06	0.01–0.1			0.1	0.1	0.01–0.1			0.01	0.01–0.1		
7			0.001		0.0015	0.0015	0.001	0.001	0.001	0.001		0.003	0.001

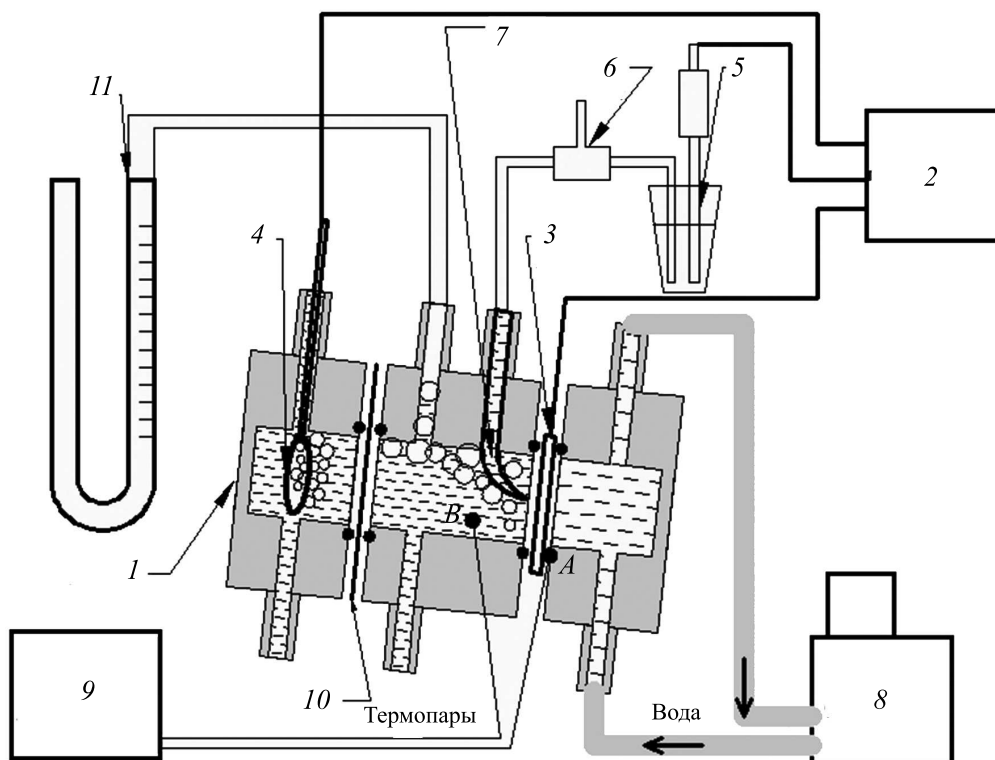


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — ячейка; 2 — потенциостат; 3 — анод; 4 — ПЭ; 5 — ЭС; 6 — солевой мостик; 7 — капилляр Луггина; 8 — термостат; 9 — блок измерения температуры; 10 — мембрана; 11 — измерение объема H_2

вспомогательного электрода использовалась никелевая сетка. Потенциал анода измеряли относительно $Ag|AgCl$ электрода сравнения 5, который соединяется с ячейкой через солевой мостик 6 и подводится к поверхности анода с помощью капилляра Луггина 7. Потенциал анода пересчитывался относительно стандартного водородного электрода (НВЭ).

С обратной стороны анод подогревается водой из термостата 8 до необходимой температуры. Во избежание коррозии анода с тыльной стороны

и предотвращения попадания электролита в воду термостата в случае сквозного растворения анода она защищалась с помощью тонкой полимерной плёнки. Температура во время эксперимента измерялась двумя термопарами. Одна прижималась к аноду в точке А, другая помещалась в электролит в точке В (см. рис. 1). Показания температуры определялись с помощью прибора ИРТ-4 9 и передавались на компьютер.

Анализ микроструктуры исследуемых сплавов проводили с помощью лабораторного металлографического инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT: окуляры W-PL 10x/23, PL 16x/16, объективы 1,25x/2,5x/5x/10x/20x/50x/100x.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование анодных сплавов при 60°C

На рис. 2 представлены экспериментальные поляризационные и коррозионные кривые, полученные при изучении алюминиевых сплавов, легированных практически одинаковым количеством индия (0.41–0.45%), но различного происхождения (образец № 1 изготовлялся в ОИВТ РАН, образцы № 3–5 — в ООО «НТЦ «Металлокомпозит» по аналогичной технологии).

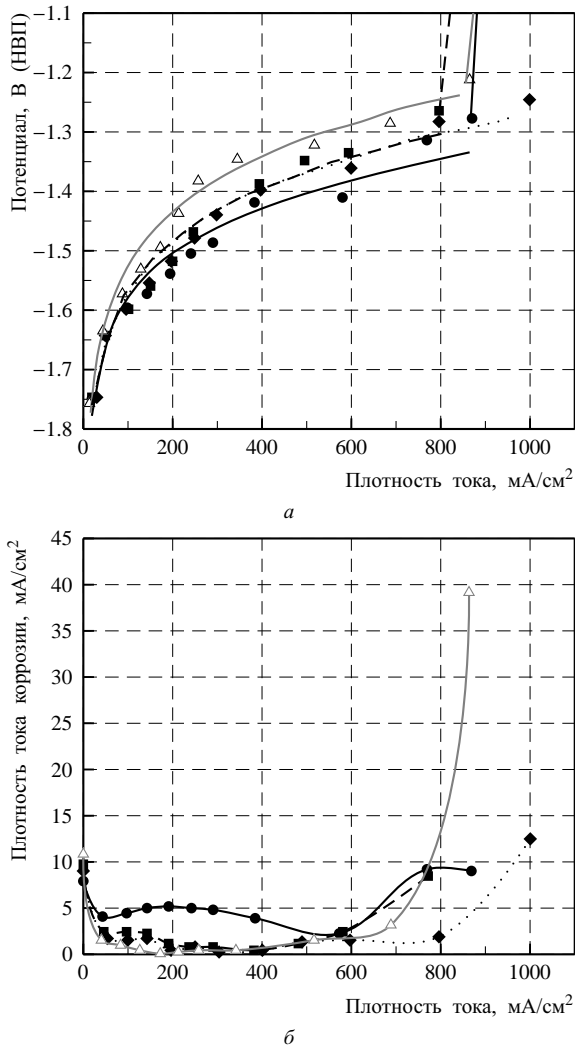


Рис. 2. Поляризационные (а) и коррозионные (б) кривые образцов близкого состава, но разного происхождения, при 60°C в 8М NaOH + 0.015М Na₂SnO₃. • — образец № 1 (А99+0,41In); ♦ — образец № 3 (А99+0,45In); ■ — образец № 4 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In)

Исследованные образцы № 1, 3, 4 и 5 близки по поляризационным и коррозионным характеристикам. Алюминиевые аноды, содержащие практически одинаковое количество индия (№ 3 и № 4), имеют близкие поляризационные кривые. Анод № 5 (0.41% In) поляризуется в большей степени, что может быть связано с содержанием индия. Поляризационные кривые образца № 1 с таким же содержанием индия (0.41% In) сравнимы с таковыми для образцов № 3 и № 4, что, по-видимому, можно объяснить более мелкозернистой структурой материала анода (образца № 1), подтверждаемой микрофотографиями.

Скорость коррозии сравниваемых образцов (см. рис. 2, б) невелика и не превышает 10 мА/см² (кроме образца № 5 при токе > 800 мА/см²). Характер коррозионной кривой также повторяется для всех образцов. В отсутствие тока коррозия достаточно велика и при нарастании анодного тока падает, т. е. имеет место положительный дифференциальный эффект. При достижении больших токов (больше 600 мА/см²) коррозия начинает расти, что характерно для отрицательного дифференциального эффекта. Изменение механизма коррозии может объясняться, во-первых, сильным локальным разогревом поверхности анодов. Во-вторых, тем, что при интенсивном растворении из-за неоднородности поверхности алюминий может выкрашиваться в электролит в виде небольших частиц, которые окисляются в щелочном электролите уже только химически, с выделением водорода.

На рис. 3 представлены поляризационные и коррозионные характеристики различных анодных сплавов и чистого алюминия при температуре 60°C в щелочно-станнатном электролите. Для всех образцов потенциал при плотностях тока в диапазоне 0–800 мА/см² оказывается отрицательнее –1.2 В (SHE). В области высоких плотностей тока (> 800 мА/см²) для всех сплавов имеет место предельный ток, обусловленный пассивацией.

Из рис. 3, а видно, что при 60°C аноды № 6 и № 7, изготовленные из чистого алюминия, поляризуются в меньшей степени, чем аноды № 1 и № 3 легированные индием. Видимо, при повышении температуры роль легирующей добавки снижается.

В отличие от анода № 7 анод № 6 характеризуется высокой скоростью бестоковой коррозии, которая (см. рис. 3, б), линейно падает при нарастании анодного тока (положительный дифференциальный эффект). Причиной высокой скорости бестоковой коррозии образца № 6 может быть более высокое, чем в образце № 7, содержание железа и кремния (см. таблицу), что согласуется с литературными

данными о том, что наибольшее влияние на коррозионное растворение алюминия имеют примеси железа, меди и кремния [6]. Недостаточно очищенный от железа и кремния алюминий можно использовать в качестве анодов ВА ЭХГ только при высоких плотностях рабочего тока и если ВА ЭХГ не будет находиться без нагрузки длительное время.

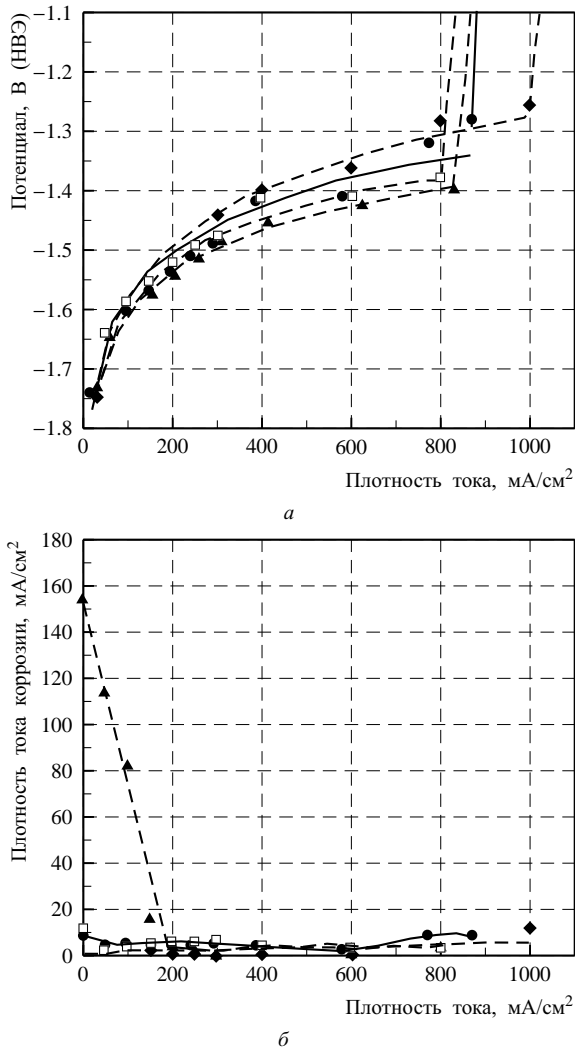


Рис. 3. Поляризационные (а) и коррозионные (б) кривые алюминиевых анодных сплавов при 60°C в 8М NaOH + 0.015М Na₂SnO₃. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ◆ — образец № 3 (А99+0,45In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995)

Скорость коррозии остальных образцов (№ 1, 3 и 7) не превышала 10 mA/cm², что при рабочем токе 300 mA/cm² соответствует фарадеевскому КПД 96%.

2. Исследование анодных сплавов при 40°C

На рис. 4, а приведена серия поляризационных кривых, измеренных при 40°C в щелочно-

станнатном электролите, из которых следует, что поляризационные характеристики анодных сплавов при данной температуре отличаются от характеристик, достигнутых при 60°C, а именно при 40°C сплавы, содержащие индий, характеризуются в 2–3 раза большим предельным током, чем чистый алюминий. Это может объясняться тем, что при 40°C активация индием существенно влияет на скорость реакции, а при 60°C оказывается более существенным влияние температуры.

Помимо высокой поляризуемости, образцы чистого алюминия при 40°C отличаются более высокой коррозией, чем алюминий-индиевые сплавы (см. рис. 4, б). Отсюда следует, что аноды из чистого алюминия нецелесообразно применять при пониженных температурах.

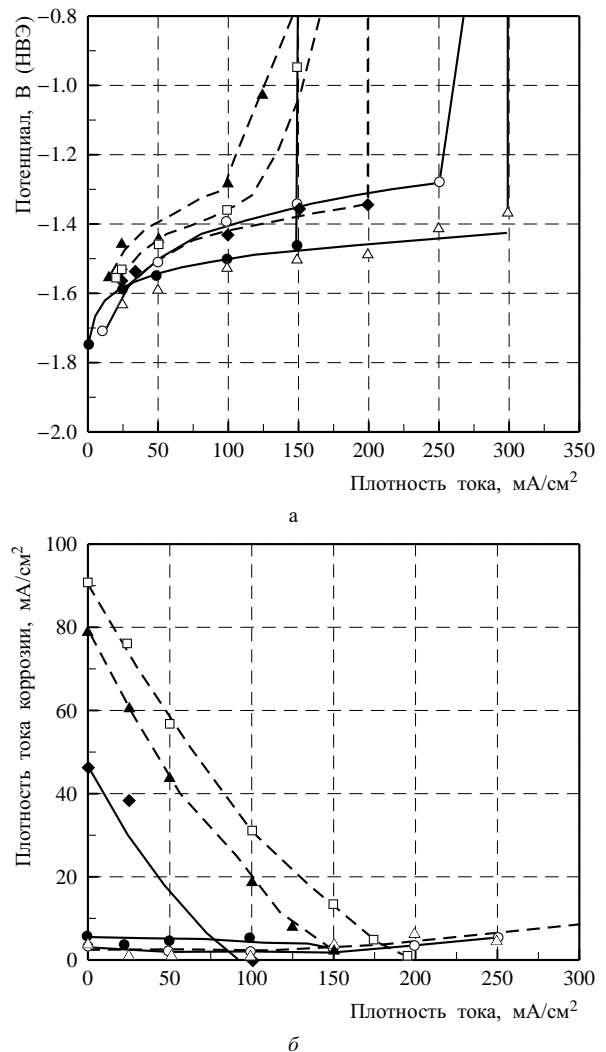


Рис. 4. Поляризационные (а) и коррозионные (б) кривые разных анодных материалов при 40°C в 8М NaOH + 0.015М Na₂SnO₃. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ○ — образец № 2 (А99+0,21In+0,23Sn); ◆ — образец № 3 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995).

Обращает на себя внимание то, что у образца № 3 при 40°C как бестоковая, так и коррозия под током (см. рис. 4, б) была выше, чем при 60°C (рис 3, б).

Таким образом, из представленных результатов следует, что при температуре 40°C в щёлочно-станнатном электролите максимальное значение плотности тока, которое можно достичь для чистого алюминия, составляет 120–150 мА/см², а для легированных индием образцов – 250–300 мА/см².

3. Исследование анодных сплавов при 25°C

На рис. 5 приведены поляризационные и коррозионные кривые исследованных образцов при 25°C.

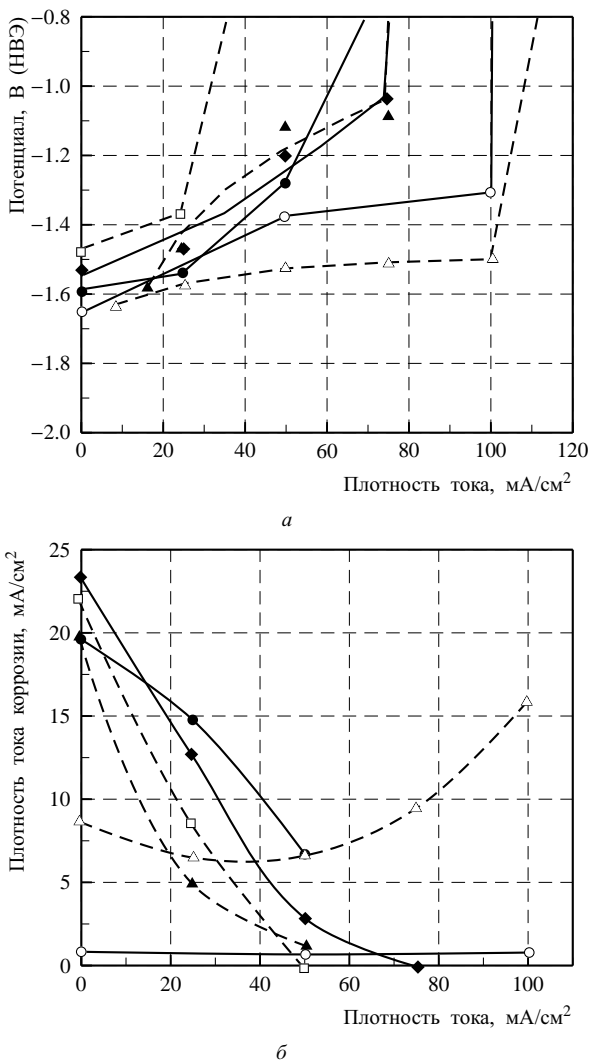


Рис. 5. Поляризационные (а) и коррозионные (б) кривые разных анодных материалов при 25°C в 8М NaOH + 0.015Na₂SnO₃. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ○ — образец № 2 (А99+0,21In+0,23Sn); ◆ — образец № 3 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995)

Видно, что при 25°C предельный ток для всех исследованных анодов не превышает 100 мА/см². Образцы № 2 и № 5 поляризуются в меньшей степени, чем остальные. Скорость коррозии всех образцов при 25°C ниже, чем при 40 и 60°C.

Анализ полученных экспериментальных данных алюминий-индиевых сплавов при разных температурах (см. рис. 3, а, 4, а, 5, а) показал, что приемлемая плотность тока (300 мА/см²) для использования анодов в ВА ЭХГ достигается для некоторых сплавов (например, для образца № 5) уже при температуре 40°C.

Исследование влияния температуры на поляризационные характеристики чистого алюминия (образец № 7) показало, что использование анода из чистого алюминия в ВА ЭХГ возможно только при температуре 60°C.

Рис. 6 иллюстрирует зависимость предельного тока образцов чистого алюминия (образец № 7) и алюминий-индиевого сплава (образец № 5) от температуры, которая хорошо описывается экспоненциальной кривой. Логично предположить, что предельный ток пропорционален скорости растворения Al(OH)₃ в NaOH, которая, в свою очередь, зависит от температуры экспоненциально, как любая химическая реакция.

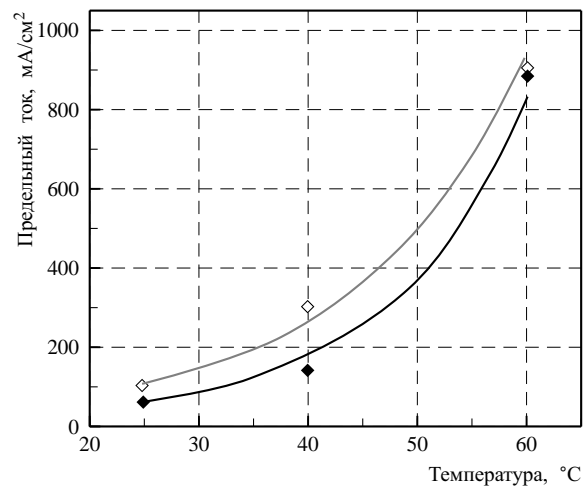


Рис. 6. Зависимость предельного тока анодов от температуры в 8М NaOH + 0.015М Na₂SnO₃. ◇ — образец № 5 (А995+0,41In); ◆ — образец № 7 (А995)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ по разработке анода высокой мощности для ВА батареи были получены следующие основные результаты.

При всех температурах наблюдается монотонный сдвиг потенциала в положительную сторону

с увеличением плотности тока до достижения предельного тока, при котором наблюдается резкий сдвиг потенциала в положительную сторону, что свидетельствует о резком изменении состояния поверхности анода (пассивации его продуктами окисления, которые не успевают растворяться в электролите). Наиболее чётко предельный ток наблюдается при 40 и 60°C. С ростом температуры предельный ток экспоненциально возрастает.

Установлено, что при 60°C все исследуемые образцы (и сплавы, и чистый алюминий) характеризуются высокой плотностью мощности (более 0.3 Вт/см²) и высоким фарадеевским КПД (более 95%). Однако чистый алюминий должен иметь низкое содержание железа и кремния, которые усиливают коррозию.

При 40°C существенное влияние, помимо температуры, оказывают также легирующие добавки. Так, аноды из сплава алюминия, содержащего индий не более 0.45 мас. %, в 8М NaOH с добавкой 0.015М Na₂SnO₃ в качестве ингибитора, поляризуются в меньшей степени, чем аноды из чистого алюминия. Максимально достижимая плотность мощности не превышает 0.3 Вт/см².

При низких температурах (25°C) все исследованные анодные сплавы обеспечивают низкую плотность мощности (менее 0.1 Вт/см²), что недостаточно для применения в ВА ЭХГ. Малый предельный ток может объясняться низкой скоростью растворения продуктов окисления алюминия в электролите.

Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для получения приемлемой для ВА ЭХГ разрядной плотности мощности (не менее 0.3 Вт/см²) необходим разогрев электролита до температуры не менее 40°C. Предпочтительным материалом анода является алюминий, легированный индием. Электролит

должен содержать ингибитор коррозии — станнат натрия (8М NaOH + 0.015М Na₂SnO₃).

Авторы выражают благодарность за помощь в обсуждении статьи кандидату технических наук Е. И. Школьникову, кандидату технических наук С. Д. Севруку, кандидату химических наук А. А. Фармаковской.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 16.526.12.6002 от 10.05.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang S., Knickle H. // J. Power Sources. 2002. Vol. 112. P. 162–173.
2. Жук А. З., Клейменов Б. В., Фортвов В. Е., Шейндлин А. Е. Электромобиль на алюминиевом топливе. М.: Наука, 2012.
3. Li Q., Bjerrum N. J. // J. Power Sources. 2002. Vol. 110. P. 1–10.
4. Shkolnikov E. I., Zhuk A. Z., Vlaskin M. S. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. P. 4611–4623.
5. Egan D. R., Ponce de Leon C., Wood R. J. K., Jones R. L., Stokes K. R., Walsh F. C. // J. Power Sources. 2013. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.141>.
6. Doche M. L., Novel-Cattin F., Durand R., Rameau J. J. // J. Power Sources. 1997. Vol. 65. P. 197–205.
7. Kapali V., Iyer S. V., Balaramachandran V., Sarangapani K. B., Ganesan M., Kulandainathan M. A., Mideen A. S. // J. Power Sources. 1992. Vol. 39. P. 263–269.
8. Zhuk A. Z., Sheindlin A. E., Kleymenov B. V., Shkolnikov E. I., Lopatin M. Y. // J. Power Sources. 2006. Vol. 157. P. 921–926.
9. Жук А. З., Клейменов Б. В., Школьников Е. И., Бери А. В., Григорьянц Р. Р., Деньчиков К. К., Ларичев М. Н., Мазалов Ю. А., Мирошниченко В. И., Шейндлин А. Е. Алюмоводородная энергетика. М.: ОИВТ РАН, 2007.
10. Pat. 4751086 USA, Int. Cl.4 H 01 M 4/58, H 01 M 4/88, C 22 C 21/00. Aluminium anode alloy / Jeffrey P.W. (CA), Halliop W. (CA), Smith F.N. (CA). – №.06/888779; filed 22.07.1986, date of patent 14.06.1988. – 4 p.: no drawings.
11. Pat. 5004654 USA, Int. Cl.5 H 01 M 4/24, H 01 M 4/46. Aluminium batteries / Hunter J.A. (UK), Scamans G.M. (UK), O'Callaghan W.B. (CA), Wycliffe P.A. (CA). – №.07/389619, filed 04.08.1989, date of patent 02.04.1991. – 8 p.: 1 drawing sheet.