

С. Д. КОРОЛЕНКО, к. х. н. Ф. В. МАКОРДЕЙ,
Л. Д. КОНОВАЛЕНКО, И. Н. БАРБА,
к. х. н. Л. И. КОРОЛЕНКО

Украина, Одесский нац. университет им. И. И. Мечникова,
Одесская нац. академия пищевых технологий
E-mail: stankor@paso.net

Дата поступления в редакцию
06.06 2007 г.

Оппонент д. т. н. С. Ю. ЛУЗИН
(Представительство «Прософт», г. Санкт-Петербург)

МАГНИЙ-ВОЗДУШНЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА

Разработан, изготовлен и испытан новый магний-воздушный первичный источник тока 3,0-ВМБ-7,5, превосходящий известные по энергетическим показателям.

Для энергопитания различной промышленной и бытовой техники используются солевые и щелочные химические источники тока (ХИТ) различных модификаций. Их основной недостаток — вследствие так называемого «саморазряда» они очень быстро практически полностью теряют свою электрическую емкость.

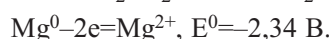
Разработан принципиально новый тип ХИТ — металл-воздушный [1]. Такие источники имеют неограниченный срок хранения и отдают практически 100% заложенной емкости после десятков лет хранения.

Предложенная новая модификация активируемого магний-воздушного источника тока 3,0-ВМБ-7,5 относится к первичным элементам, отличительным признаком которых является электрохимическая необратимость, связанная с необратимостью электрохимической реакции на одном или обоих электродах. Данные элементы и батареи предназначены для одноразового непрерывного или прерывистого разряда (однако возможно многократное использование катодов источника).

Активируемый источник может длительное время находиться в нерабочем состоянии, поскольку электролит в корпусе отсутствует, и не возникают условия для протекания нежелательных реакций. В таких ХИТ самопроизвольная потеря емкости (очень незначительная) связана главным образом с твердофазными процессами деградации электродных материалов, скорость которых значительно ниже, чем скорость реакции на границе раздела фаз «электрод—раствор».

Предложенный тип источника тока относится к водоактивируемым. Электролитом служит либо вода (в некоторых модификациях ХИТ сухая составляющая электролита NaCl предварительно осаждена и находится в целлюлозном электролитонесителе), либо водный раствор поваренной соли. Преимущество такого электролита — доступность и неагрессивность.

Токообразующая анодная реакция сводится к ионизации магния:



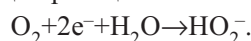
Магний в свободном состоянии — пассивный металл. Токообразующая анодная реакция становится возможной при частичном разрушении пассивирующей пленки под действием хлор-ионов [2]. Депассивация по мере роста тока усиливается. Поскольку при разряде поверхность магния переходит в активное состояние, реализуется элемент «магний—вода» при разности стандартных электродных потенциалов более 1,5 В. В результате на электродной поверхности одновременно с разрядом протекает саморазряд магния, который суммируется из двух сопряженных реакций — анодного растворения магния и катодного восстановления воды.

С ростом тока скорость саморазряда увеличивается. Это приводит к тому, что анодный стандартный потенциал магния оказывается ниже ожидаемого (в морской воде около 1,5 В). Для смещения потенциала в отрицательную сторону необходимо модифицировать магний для уменьшения перенапряжения токообразующей реакции или увеличения перенапряжения восстановления водорода. Такая модификация получена легированием магния церием, что привело к увеличению перенапряжения водорода (сплав МА-8М с 2—3%-ным содержанием церия).

По этой же причине при разряде ХИТ коэффициент использования магния колеблется от 50 до 85%. При разряде происходит энергичное выделение теплоты, в которую переходит изменение химической энергии при коррозии магния. Повышение температуры ускоряет саморазряд. Однако благодаря самоподогреву водоактивируемый источник можно эксплуатировать при температуре окружающей атмосферы до -50°C .

Магний-воздушные элементы отличаются от других элементов с магниевым анодом оригинальным положительным электродом [3]. Активным веществом катода служит кислород воздуха, который при разряде восстанавливается до ОН⁻-ионов.

Назначение положительного электрода — создать необходимые условия для протекания токогенерирующей реакции

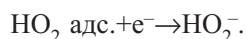
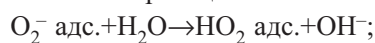


Для этого разработан электрод (катод), имеющий пористую структуру, обладающий высокой электрической проводимостью и электрокаталитическими свойствами, которые обеспечивают адсорбцию молекул кислорода на поверхности пор, смоченных электролитом, и последующие атомизацию и разряд кислорода [4—7].

Структура электрода характеризуется определенным соотношением газовых и жидкостных пор, причем электрод не пропитывается раствором электролита насквозь, иначе его электрохимическая эффективность упадет. С этой целью катод для источника делается двухслойным, гидрофильным со стороны носителя (в котором удерживается электролит — водный раствор поваренной соли) и гидрофобным, обращенным к воздушному сепаратору (посредством последнего осуществляется равномерный подвод кислорода воздуха к границе трех фаз: твердое тело—электролит—газ).

В качестве электрокатализатора (твердая фаза) кислородного электрода (анода) с учетом не слишком высоких плотностей тока (100—250 А/м²), реализуемых в источнике нового типа, использовали углеграфитовый материал — уголь типа КАД (йодный или молотый), дополнительно промотированный 5% кобальтата кобальта, который обладает достаточным каталитическим действием.

Стандартный потенциал кислородного электрода на 0,1—0,2 В ниже равновесного из-за протекающей побочной реакции.



Накопление пероксид-иона (HO₂⁻) в электролите значительно снижает катодный потенциал. Поэтому катод должен быть каталитически активным по отношению к реакции разложения пероксид-иона на кислород и OH⁻-ион.

Катод по конструкции представляет собой слой активного, промотированного угля, содержащего катализатор и гидрофобизирующие добавки (суспензия политетрафторэтилена в количестве 10—25% по сухому веществу), контактирующий со свободным электролитом. Гидрофобный слой катода (внешний слой) выполнен из гидрофобизированной ацетиленовой сажи, контактирует с воздухом, пропускает для кислорода и непроницаем для электролита.

Для придания механической прочности электрод армирован стальной никелированной сеткой, которая выполняет также функцию токоотвода.

В настоящее время при разработке химического источника тока в качестве критериев используется в общей сложности около двух десятков параметров и показателей, среди которых наиболее интегральными являются удельная энергия

$$W_{\text{уд}} = \frac{jS\bar{V}_{\text{ХИТ}}\tau}{g_{\text{ХИТ}}}, \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$$

и удельная мощность

$$N_{\text{уд}} = \frac{jS\bar{V}_{\text{ХИТ}}}{g_{\text{ХИТ}}}, \text{ Вт/кг},$$

где j — плотность тока, А/м²;

S — поверхность электрода, м²;

$\bar{V}_{\text{ХИТ}}$ — среднее напряжение разряда, В;

τ — время разряда, ч;

$g_{\text{ХИТ}}$ — масса ХИТ.

В электрохимической системе «магний—воздух» напряжение разомкнутой цепи составляет 1,5 В, удельная энергия — 120—130 Вт·ч/кг, удельная мощность — 30—50 Вт/кг.

Важнейшим параметром, характеризующим источник, является электрическая емкость. При разряде емкость равна $C=I\tau$, т. е. произведению силы тока на время его протекания. При разряде на постоянное внешнее сопротивление R постепенно падает ток и напряжение (поляризация) ХИТ. В этом случае емкость равна произведению средней (средневзвешенной) силы тока на время его протекания:

$$C = \int_0^{\tau} I d\tau.$$

Существует прямая зависимость емкости ХИТ от массы активных веществ [8, с. 319]. Для обеспечения емкости источника C масса активного вещества электрода должна составить

$$m=Cq,$$

где q — электрохимический эквивалент активного вещества.

На практике активное вещество электрода при разряде используется не полностью. Фактически емкость источника с учетом использования массы электрода равна

$$C = \frac{m}{q} K_{\text{исп}},$$

где $K_{\text{исп}}$ — коэффициент использования ($K_{\text{исп}} < 1$).

При расчете емкостных характеристик источников тока пользовались приближенными значениями $K_{\text{исп}}=50\%$ и электрохимического эквивалента вещества (Mg) — 0,45 г/А·ч [9, с. 392].

Для получения $C_{\text{факт}}=7,5$ А·ч необходимое количество магния (сплава) в источнике должно быть $m=6,75$ г, тогда при толщине электрода, равной 1,5 мм, его площадь составит 0,0025 м². При $C_{\text{факт}}=7,5$ А·ч время работы источника составит 50 ч при $I_{\text{разр}}=0,15$ А.

На рис. 1 представлена схема разработанного источника тока — магний-воздушной батареи нового типа.

В схемно-конструктивном отношении разработанный источник относится к системе «металл—воздух» и является батареей. Изделие можно разделить на следующие узлы:

— крышка съемная (многократного использования);

— электрохимический блок с токовыводами «+» и «-», выполненными из медного провода диаметром 1,0 мм;

— корпус (многократного использования).

Электрохимический блок представляет собой конструктивно законченный узел, состоящий из двух

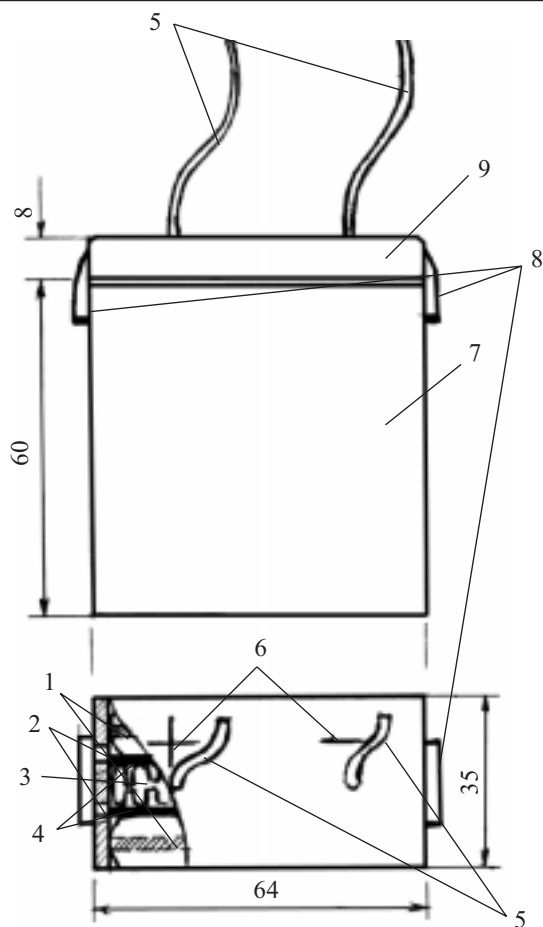


Рис. 1. Воздушно-магниевая батарея 3,0-ВМБ-7,5:

1 — аноды ХИТ; 2 — отверстие в корпусе для пропитки электролитом и его удаления, а также подвода O_2 воздуха; 3 — газовый сепаратор; 4 — катоды ХИТ; 5 — гибкие токоотводы; 6 — знаки полярности; 7 — корпус батареи; 8 — механические защелки крышки; 9 — крышка

электрически соединенных последовательно элементов с напряжением разомкнутой цепи 3,0 В. В качестве активного вещества отрицательного электрода используются пластины (модифицированные) сплава магния типа МА-8М.

В качестве токоотвода положительного электрода применяется стальная никелированная сетка (размер ячейки $\approx 0,4$ мм). На одну сторону ее нанесена (методом прессования или прокатки) активная углеграфитовая каталитическая (промотированная) масса, на другую — слой из ацетиленовой сажи, гидросорбированной 30%-ной суспензией политетрафторэтилена. Используются специальные технологические приемы для фиксации слоев на металлической подложке.

Конструктивная классификация электрода — тоководущий каркас открытого типа. Выбор этого типа электрода обусловлен тем, что активная масса обладает связующими свойствами и достаточным сцеплением с сажой.

В батарее используется газовый сепаратор — разделитель из полиэтилена, обладающий химической стойкостью по отношению к электролиту.

Применяемый в новой модификации ХИТ электролитоноситель представляет собой матрицу из целлюлозы с макропористой структурой и максимальными размерами пор порядка 80—300 мкм. В выбранной конструкции батареи отрицательные и положительные электроды расположены плоскопараллельно. Поскольку в батарее используются два элемента, то с целью оптимального использования объема корпуса они располагаются гидрозапорными слоями положительных электродов друг к другу и разделены между собой газовым сепаратором.

Конструкция электродов предполагает изготовление токосъема в виде выступающей за рабочую поверхность контактной части и приварку (пайку) к ним гибких проводов для передачи электроэнергии.

В качестве электролита использован 10%-ный раствор поваренной соли.

Корпус изделия коробчатого типа выполнен из полиэтилена высокого давления с отверстиями на боковых стенках, через которые при активации батареи поступает электролит, а по окончании активации сливаются его излишки. Эти же отверстия служат для доступа воздуха, используемого в качестве окислителя при разряде батареи. Крышка также выполнена из полиэтилена, в ней имеются два отверстия для токовыводов «+» и «-» к потребителю электроэнергии. Крышка съемная, защелкивается на корпусе.

В таблице приведены основные технические данные разработанного источника тока.

Основные технические характеристики воздушно-магниевой батареи 3,0-ВМБ-7,5

Наименование параметра	Данные
Род тока	Постоянный
Максимальное напряжение разомкнутой цепи, В	3,0
Минимальное напряжение в конце эксплуатации, В	1,8
Номинальный ток разряда, А	0,15
Продолжительность работы, не менее, ч	50,0
Электрическая емкость батареи, не менее, А·ч	7,5
Внутреннее сопротивление, не более, Ом	0,10
Габаритные размеры, не более, мм:	64×35×68
Масса батареи, не более, кг:	
в резервном состоянии	0,07
в активированном состоянии	0,15

На рис. 2 приведены разрядные характеристики (изменение напряжения источников тока во времени) предлагаемого ХИТ и некоторых типов первичных источников тока (как солевых, так и щелочных), по своим массовым и габаритным характеристикам близких к предлагаемому и выпускаемых в настоящее время промышленностью. Кривые сняты как на «свежих» элементах и батареях, так и после различных сроков их хранения (без разряда в данный период времени).

Как следует из результатов экспериментов, новая модификация магниевых воздушно-первичного источ-

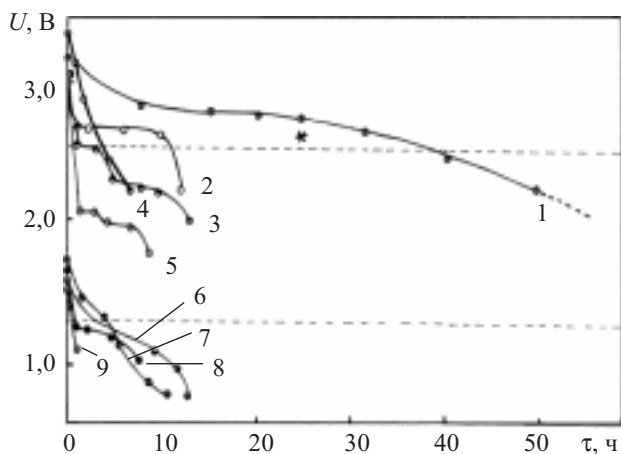


Рис. 2. Разрядные электрические характеристики магний-воздушного ХИТ и различных типов «сухих» элементов: 1 — батарея 3,0-ВМБ-7,5 (анод толщиной 1,5 мм); 2 — батарея «Маячок» (1 шт.); 3 — элемент 343 (1 год хранения, 2 шт.); 4 — элемент 373 (2 мес хранения, 2 шт.); 5 — элемент 373 (1 год хранения, 2 шт.); 6 — элемент 343 (щелочной, 11 мес хранения, 1 шт.); 7 — элемент 373 (1 шт.); 8 — элемент 373 (щелочной, 10 мес хранения, 1 шт.); 9 — элемент 332 (10 мес хранения, 1 шт.)

ника тока при одинаковых условиях испытаний (температура $20 \pm 5^\circ\text{C}$, нагрузка 0,15 А, режим разряда — непрерывный) обладает почти в 5 раз большей электрической емкостью в сравнении с рядом «сухих» ХИТ.

Емкость 7,5 А·ч получена на 50-м часе разряда, напряжение при этом упало до 2,2 В. Согласно [10], для таких источников допускается падение напряжения до 1,8 В. Таким образом, с одной дополнительной активацией (на 25-м—30-м часе разряда) возможно использование элемента еще в течение 5—10 часов с получением дополнительной электрической емкости 0,75—1,5 А·ч.

Наиболее близким по характеристикам к разработанному источнику оказался медь-магниевый элемент «Маячок» погруженного типа. Но за счет того, что в этот ХИТ закладывается ограниченное количество анодного материала, наблюдается резкое падение его характеристик на 12-м часе разряда (до 2,2 В, кривая 2 на рис. 2). Достаточной емкостью обладает элемент 343 со щелочным электролитом (кривая 3). Даже после 12 месяцев хранения его характеристики оказались несколько выше, нежели у элемента 373, но падение напряжения более значительное (до 2 В и ниже). Характеристики солевых элементов 373 значительно хуже — как «свежие» (кривая 4), так и после 1 года хранения (кривая 5). Элементы 373 и 343 (модель Energycell), испытанные в

одинаковых условиях, показали характеристики по времени разряда не более 10—13 часов (при непрерывном разряде), но при падении напряжения до 0,8 В, что не укладывается в требования государственных стандартов. То есть разработанная модификация магний-воздушного источника тока по своим габаритным и массовым характеристикам аналогична паре элементов 373 (типоразмера AA-R20 фирмы Energycell, широко используемого в качестве источника энергии), но значительно превосходит последние по энергетическим показателям.

При серийном выпуске не менее 10 000 шт./год расчетная отпускная цена разработанного ХИТ на 20—30% дешевле зарубежных аналогов. Источники прошли межведомственные испытания на предприятиях Украины, России, а также в странах дальнего зарубежья: Италии (г. Генуя, фирма Canera and Campi), Англии (г. Портсмут, фирма Macmurdo) и Китае (г. Дальян, Химико-технологический институт).

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д. Повітряно-металева хімічна джерело струму — ХДС (3,0-ПМБ-3,0). — Одеса: Астропринт, 2004.
2. Макордей Ф. В., Короленко С. Д., Коноваленко Л. Д., Щадних Н. М. Изучение продуктов коррозии магния в первичных источниках тока // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. — 2003. — Т. 8, вип. 4. — С. 212—225.
3. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д., Короленко Л. И. Изучение каталитических и электрохимических свойств промотированных активированных углей // IV УНТК «Укркатализ-IV». — Северодонецк—Яремча. — 2004. — С. 95—97.
4. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д., Короленко Л. И. Электрохимическое и каталитическое поведение углеродистых материалов // Вісник ХНУ. Сер. Хімія. — 2005. — № 648. — Вип. 12(35). — С. 92—95.
5. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д., Короленко Л. И. Электропроводность углеграфитовых катализаторов // V УНТК «Укркатализ-V». — Северодонецк—Киев. — 2006. — С. 165—167.
6. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д., Короленко Л. И. Автоматическое регулирование концентрации кислорода в воздушной смеси с помощью сенсора и полупроводникового элемента // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. — 2005. — № 3. — С. 49—56.
7. Короленко С. Д., Макордей Ф. В., Коноваленко Л. Д. и др. Формирование и исследование катализаторов на углеграфитовых носителях. Ч. 1. // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. — 2004. — Т. 9, вип. 3. — С. 140—150.
8. Зарецкий С. А., Сучков В. Н., Животинский П. Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. — М.: Высшая школа, 1980.
9. Перельман В. И. Краткий справочник химика. — М.: Науч.-техн. изд-во химической лит-ры, 1953.
10. ГОСТ 15596—82. Источники тока химические.