

УДК 651-357

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ОСАЖДЁННЫХ СВИНЦА И ЦИНКА В РАСТВОРЕ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ВОЗМОЖНОСТЬ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ АНОДОВ В РЕЗЕРВНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Н. В. Горбачёв, Е. Ю. Горбачёва, Н. Д. Соловьёва, В. В. Краснов

Энгельсский технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет им. Ю. А. Гагарина»,

Энгельс, Саратовская обл., Россия

E-mail: ter@techn.sstu.ru

Поступила в редакцию 01.09.11 г.

Исследовано поведение электролитически осаждённых свинца и цинка в 40%-ном растворе хлорной кислоты в диапазоне температур от -30°C до $+55^{\circ}\text{C}$. Установлено, что электрохимическая система $\text{Zn}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ имеет более высокое разрядное напряжение и удельную ёмкость по сравнению с системой $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$. Показано, что в интервале температур от 0°C до $+55^{\circ}\text{C}$ удельная ёмкость исследованных электрохимических систем изменяется незначительно.

Ключевые слова: электроосаждение, удельная ёмкость, температура, электролит, хлорная кислота, резервный химический источник тока, электрод, разрядное напряжение, коррозионное испытание.

The behavior of electrolytically deposited Pb and Zn in 40% perchloric acid at temperatures ranging from 30°C - $+55^{\circ}\text{C}$. It is established that the electrochemical system $\text{Zn}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ has a higher discharge voltage and specific capacity compared to the system $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$. It is shown that in the temperature range from 0°C to $+55^{\circ}\text{C}$ the specific capacitance of the investigated electrochemical systems vary slightly.

Key words: electrodeposition, operating ratio, specific capacitance, perchloric acid, a chemical backup power source, the discharge voltage, corrosion test.

ВВЕДЕНИЕ

Резервные химические источники тока, обладающие достаточно высокой удельной ёмкостью и энергией при минимальном объеме, длительной сохранностью энергии и работоспособностью в условиях значительных механических нагрузок, широко используются в космической и специальной технике, в аварийно-спасательных и сигнализирующих системах. Среди различных химических источников тока (ХИТ) можно выделить электрохимическую систему $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$, обладающую сравнительно высокими разрядными характеристиками в широком диапазоне температур [1]. Совершенствование данной системы может быть достигнуто изменением технологии изготовления свинцового и диоксидсвинцового электродов, а также путем изыскания возможности замены анодного материала на другой, обеспечивающий более высокие удельную ёмкость и разрядное напряжение ХИТ.

Целью настоящей работы явился сравнительный анализ электрохимической активности электролитически осаждённых на стальную основу Pb и Zn в 40%-ном растворе хлорной кислоты в диапазоне температур от -30°C до $+55^{\circ}\text{C}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На стальную основу (08 КП(Т) ГОСТ 503-81), предварительно подвергнутую электрохимическому оксидированию в щелочном электролите [2], гальванически осаждались свинец из борфтористоводородного электролита: $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$ 120 г/л + HBF_4 30 г/л + H_3BO_3 13.3 г/л + столярный клей 0.2 г/л [3] или цинк из сернокислого электролита: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 350 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 30 г/л [4]. Анодное растворение полученных электролитических осадков проводилось в 40%-ном растворе хлорной кислоты (HClO_4) в гальваностатическом режиме на потенциостате IPC – PRO MF в диапазоне плотностей тока 20–65 мА/см². Потенциал исследуемого электрода измерялся относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для определения разрядных характеристик систем $\text{Pb}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$, $\text{Zn}/\text{HClO}_4/\text{PbO}_2$ использовался диоксидсвинцовый электрод промышленного производства. Катод и анод располагались друг от друга на расстоянии 1 мм, объём электролита составлял 20 мл. Температура электролита в интервале от 25°C до 55°C поддерживалась с помощью термостата U-10, для нулевой и отрицательной температур использовался микрохолодильник термоэлектрический лабо-

раторный типа ТЛМ. Точность поддержания температур составляла $\pm 0.5 \div 1^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях влияния обработки поверхности перед нанесением электролитических покрытий было установлено, что с целью предотвращения контакта электролита с материалом основы электрода целесообразно использовать предварительное электрохимическое оксидирование. При этом плотные оксидные пленки, полученные на поверхности железа обладают высокой электронной проводимостью [5]. Для исследования электрохимических характеристик электролитически осаждённых на стальную основу свинца и цинка проводилось их анодное растворение в 40%-ном растворе хлорной кислоты при 25°C в гальваностатическом режиме. Полученные результаты представлены на рис. 1.

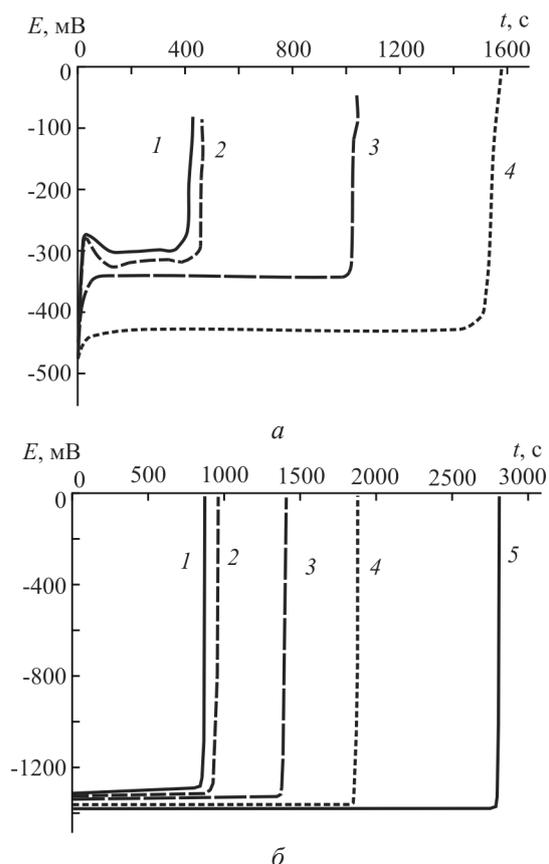


Рис. 1. E, t -кривые исследуемых электродов в HClO_4 при $t = 25^\circ\text{C}$ и различных плотностях тока i , mA/cm^2 : a – для свинцового электрода: 1 – 65; 2 – 60; 3 – 30; 4 – 20; b – для цинкового электрода: 1 – 65; 2 – 60; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 20

Из рис.1, a и 1, b видно, что цинковый электрод обладает более электроотрицательным потен-

циалом по сравнению с потенциалом свинцового электрода. Рассчитанные значения удельных ёмкостей показали, что практически полученная удельная ёмкость цинкового электрода, которая составляет $\sim 57 \text{ A}\cdot\text{c}/\text{cm}^2$, больше чем практически полученная удельная ёмкость свинцового электрода, равная $\sim 28.35 \text{ A}\cdot\text{c}/\text{cm}^2$ при 25°C . Коэффициент использования активного материала (Pb и Zn) рассчитывался по формуле: $K_{\text{исп}} = Q_{\text{пр}}/Q_{\text{теор}}$. Теоретическая удельная ёмкость ($Q_{\text{теор}}$) рассчитывалась по I закону Фарадея, при этом теоретическая масса заложенного активного материала вычислялась по площади электрода при заданной толщине покрытия 30 мкм. Полученный коэффициент использования для цинкового электрода (0.81) меньше, чем для свинцового электрода (0.9), так как на цинке в растворах хлорной кислоты, помимо анодного растворения, интенсивно протекает химическая реакция.

Ввиду высокой химической активности цинка в кислых электролитах была проведена оценка скорости химического растворения цинка в 40%-ном растворе HClO_4 в зависимости от температуры (рис. 2).

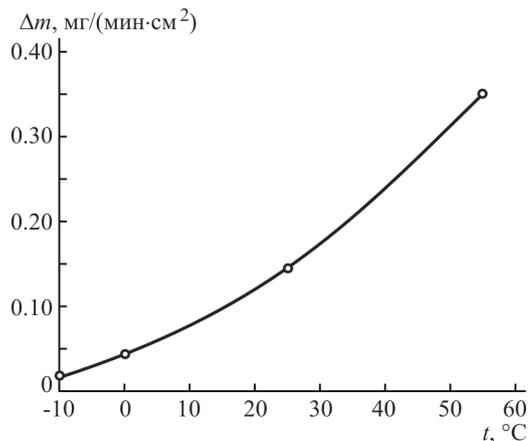


Рис.2. Зависимость потери массы цинкового электрода Δm в 40%-ном растворе HClO_4 от температуры

Проведенные расчёты показали, что максимальная скорость растворения цинка, наблюдаемая при 55°C , не должна вызывать осложнений отдачи по ёмкости при разряде электрода. Так убыль массы цинка за 5 мин нахождения в хлорной кислоте составила 1.3 мг при площади контакта 3.5 cm^2 , т.е. потеря заряда от коррозионного процесса составит $\sim 5.4 \text{ Кл}$. При толщине покрытия 30 мкм и площади 3.5 cm^2 закладываемая ёмкость составляет $\sim 326 \text{ Кл}$. Таким образом, потеря ёмкости в результате коррозионных процессов на цинке составляет примерно 1.6 %.

С использованием электролитически осаждённых электродных материалов свинца и цинка, собирались электрохимические системы $Zn/HClO_4/PbO_2$ и $Pb/HClO_4/PbO_2$, которые разряжались в диапазоне температур от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$ плотностью тока 60 mA/cm^2 . Полученные разрядные кривые представлены на рис. 3.

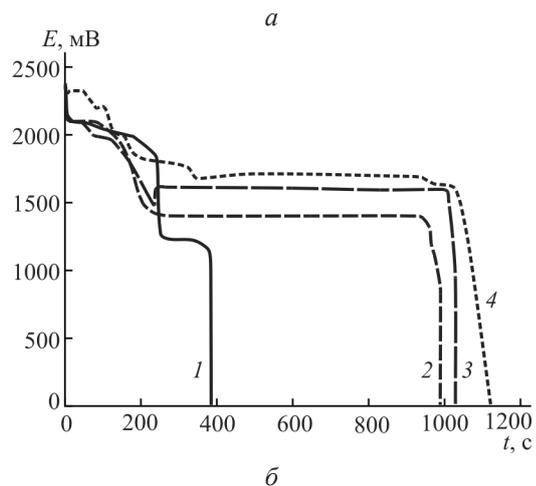
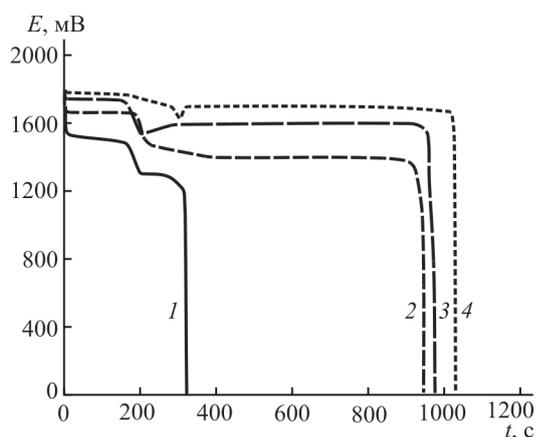


Рис. 3. Разрядные кривые систем при $i = 60 \text{ mA/cm}^2$ в диапазоне температур от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$: а – $Pb/HClO_4/PbO_2$, б – $Zn/HClO_4/PbO_2$. 1 – $-30^\circ C$; 2 – $0^\circ C$; 3 – $25^\circ C$; 4 – $55^\circ C$

Анализируя электрохимические характеристики цинкового и свинцового электродов (см. рис. 3, а, б) установили, что система с применением цинкового электрода имеет более высокое напряжение разряда, чем система с применением свинцового электрода. С понижением температуры разрядное напряжение системы $Zn/HClO_4/PbO_2$ снижается незначительно. Для системы $Pb/HClO_4/PbO_2$ зависимость напряжения разряда от температуры носит линейный характер: с повышением температуры в диапазоне от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$ разрядное напряжение повышается. Следует отметить, что элемент с использованием электролитического цинка может иметь менее продолжи-

тельное время работы, так как в процессе разряда элемента на поверхности цинкового электрода возможно образование губчатых токопроводящих осадков, приводящих к короткому замыканию системы. Согласно результатам спектрального анализа, полученного с помощью портативного рентгено-флуоресцентного анализатора «NITON XLt», состав губчатых осадков, образовавшихся на поверхности цинкового электрода после его разряда, содержит: $Pb - 96.4\%$, $Zn - 1.37\%$, $Fe - 0.74\%$, т.е. причиной снижения времени разряда системы $Zn/HClO_4/PbO_2$ является контактное осаждение свинца на поверхности цинкового электрода, которое может приводить к образованию короткозамкнутого элемента.

Для электрохимических систем $Pb/HClO_4/PbO_2$ и $Zn/HClO_4/PbO_2$, с применением электролитических осадков свинца и цинка были определены значения удельной ёмкости в зависимости от температуры (таблица).

Значения удельных ёмкостей систем $Zn/HClO_4/PbO_2$ и $Pb/HClO_4/PbO_2$ в 40 %-ном растворе хлорной кислоты в диапазоне температур от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$

Система	$Q_{уд}, \text{ A}\cdot\text{c/cm}^2$ при температуре $^\circ C$			
	-30	0	25	55
$Zn/HClO_4/PbO_2$	24.6	63.2	64.2	69.8
$Pb/HClO_4/PbO_2$	18.9	57.2	58.8	61.2

Как следует из полученных результатов (см. таблицу) отдача по ёмкости для системы $Zn/HClO_4/PbO_2$ выше, чем для $Pb/HClO_4/PbO_2$, и мало изменяется в интервале температур от $0^\circ C$ до $+55^\circ C$. При отрицательной температуре наблюдается существенное снижение удельной ёмкости обеих систем вследствие повышения вязкости электролита и снижения электропроводности, а также за счет уменьшения растворимости продуктов электрохимических реакции.

При рассмотрении возможности замены свинца, используемого в качестве электрода резервного химического источника тока, на цинк, изначально обладающего более электроотрицательным потенциалом, было установлено, что система $Zn/HClO_4/PbO_2$ с применением электролитически осаждённого цинка имеет не меньшую удельную ёмкость, чем система $Pb/HClO_4/PbO_2$, в диапазоне температур от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$. Данный факт свидетельствует о возможности использования

электролитически осаждённого цинка в качестве анодного материала резервного химического источника тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что электрохимические системы $Zn/HClO_4/PbO_2$, $Pb/HClO_4/PbO_2$, с электролитически осаждёнными цинком и свинцом, обладают достаточно высокими разрядными характеристиками в диапазоне температур от $-30^\circ C$ до $+55^\circ C$. Применение электролитического цинка в качестве анода системы $Zn/HClO_4/PbO_2$ позволяет повысить разрядное напряжение системы, при этом сохраняется стабильность электрических характеристик в широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В., Скундин А. М. Химические источники тока : справочник. М. : 2003. 740 с.
2. Горбачев Н. В., Боженова Е. Ю., Соловьева Н. Д., Краснов В. В., Шпак И. Е. Влияние материала подложки на электрохимические и механические свойства свинцового покрытия // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. статей молодых ученых. Саратов, 2008. С.61–63.
3. Горбачев Н. В., Боженова Е. Ю., Соловьева Н. Д., Шпак И. Е. Влияние состава электролита на качество свинцового покрытия // Актуальные проблемы электрохимической технологии : сб. статей молодых ученых. Саратов, 2008. С.64 – 67.
4. Горбачев Н. В., Горбачева Е. Ю., Соловьева Н. Д., Краснов В. В., Федоров Ф. С. Анодное растворение электролитически полученного цинка в растворе хлорной кислоты // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. Саратов, 2011. № 2, вып. 1. С. 76 – 80.
5. Невский О. И., Бурков В. М., Гришина Е. П., Гаврилова Е. Л., Балмасов А. В., Носков А. В., Донцов М. Г. Электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов. Проблемы теории и практики. Иваново, 2006. 282 с.