

Химические источники тока (ХИТ) с электролитами, образующимися в процессе химической реакции между электродными компонентами:

1. Термодинамический анализ компонентов

Р. Г. Тазетдинов, Г. П. Фетисов, Г.К. Хотина, М.А. Крысь

В статье приведено краткое описание сущности ХИТ с электролитом, образующимся в процессе химической реакции между электродными компонентами и термодинамические свойства систем компонентов.

1 Введение

ХИТ с прямым контактом электродов основан на эффекте, который возникает при приведении в контакт двух веществ с сильно различающимися электроотрицательностями в конденсированном (твердом или жидком) состоянии. Вначале в результате прямой химической реакции между компонентами образуется тончайший слой химического соединения, обладающего ионной проводимостью. Это приводит к возникновению двойных электрических слоев на границах между компонентами и соединением, и соответственно, разности потенциалов на внешних границах компонентов. Образуется электрохимическая ячейка, анодом которой является менее электроотрицательное вещество, катодом – более электроотрицательное вещество.

Наибольшая электродвижущая сила (ЭДС, 1,5 ... 2,4 В) данной ячейке достигается при применении в качестве анода щелочных металлов Li, Na, K и др., а в качестве катода металлоидов 6-й группы Периодической системы, или халькогенов: S, Se, Te и др.

Для того чтобы дальнейшая химическая реакция прекратилась, необходимо исключить конвекцию веществ. При применении компонентов в твердом состоянии, они сразу отделяются друг от друга тончайшей пленкой образующегося химического соединения – интерметалида, который обычно

также является твердым веществом. Если один из реагентов является твердым, а другой – жидким, то, очевидно, что проблем с конвекцией также нет. Если же оба реагента находятся в жидком (расплавленном) состоянии, то такая пленка электролита уже не способна противостоять даже малейшей конвекции, так как легко рвется, и это приведет к саморазряду элемента, т.е. к паразитным, бестоковым, потерям реагентов. Поэтому в данном варианте, который и является основным для создания практически приемлемых ХИТ, необходимо для исключения конвекции помещать расплавленные компоненты в капиллярную структуру из электроизоляционного материала.

После образования пленки электролита элемент может работать как источник тока, если его компоненты обладают электронной проводимостью. Анодный компонент, как правило, является металлом и имеет высокую электронную проводимость, поэтому проблемы токосъема с анода нет. Катодный же компонент не во всех случаях может иметь достаточно высокую электропроводность, например, сера. В этом случае необходимо вводить электропроводящие добавки в катод, например, порошкообразный графит, пористое металлическое тело, сетку и т.п. или добавлять другой электропроводящий компонент. Если электропроводящая добавка катода не участвует в электрохимической реакции, т.е. является инертной, то это приводит к балластировке источника, т.е. к дополнительному, неактивному увеличению его массы.

Первоначальная толщина электролита, если он обладает практически чистой ионной проводимостью и полностью исключена конвекция, может составлять не более десятков ангстрем. Поэтому начальная плотность тока может достигать десятков ампер на квадратный сантиметр при напряжении ячейки 1 ... 1,5 В, что на порядки больше, чем в имеющихся ХИТ. Однако при прохождении тока через постоянное сопротивление в режиме внешней нагрузки, т.е. в результате электрохимической реакции, толщина электролита быстро увеличивается, если диффузионный отвод продуктов реакции вглубь электродов не полностью компенсирует их приток. Способность системы к диффузионной

компенсации зависит от вида применяемых компонентов, их агрегатного состояния, и в некоторой степени – от температуры. Достаточно эффективная диффузия может обеспечиваться только при применении расплавленных компонентов, или одного расплавленного компонента, но именно того, в котором в основном и растворяются продукты реакции. Как показали предварительные экспериментальные исследования на системах Li – Te, Na – S и др. в расплавленном состоянии время падения силы тока в десять раз может составлять от единиц секунд до одной минуты и даже более в зависимости от вида компонентов и режима разряда.

Параллельно с рабочим процессом - генерацией тока – в элементе может происходить и побочный процесс, а именно саморазряд вызванный наличием электронной составляющей проводимости в электролите (условно – электронный саморазряд). Это приводит к снижению КПД элемента, уменьшению его рабочего напряжения, ускорению роста толщины электролита, т.е. к более быстрому падению плотности тока.

После выключения элемента толщина электролита благодаря диффузии в электродах будет уменьшаться, если интенсивность саморазряда меньше интенсивности диффузии. Поэтому элемент может частично восстанавливать свои характеристики и возможна его работа в режиме повторных импульсов. Восстановление будет неполным потому, что из-за накопления продуктов реакции в объемах электродов будут уменьшаться ЭДС ячейки и градиенты концентраций реагентов. Последнее приведет к убыли диффузионных потоков и, следовательно, толщина электролита будет нарастать быстрее.

Исходя из вышеизложенного, очевидно, что перспективными для практического использования могут быть в основном только системы с жидкими компонентами или хотя бы с одним жидким компонентом. Однако при комнатной температуре все приемлемые для ХИТ данного типа системы компонентов находятся в твердом состоянии. Поэтому для нагрева ХИТ и расплавления компонентов, или приведения источника тока в активное состояние, требуется первоначальный кратковременный источник тепла и,

соответственно, теплоизоляция. После включения внешней нагрузки температурный режим ХИТ может поддерживаться за счет джоулева тепла, выделяющегося на его внутреннем сопротивлении. Проблему выбора источника тепла, а также его расположения в ХИТ необходимо, очевидно, решать совместно с конструктивным оформлением батареи ХИТ с прямым контактом электродов.

2. Компоненты ХИТ и их свойства

Как известно, наименьшей электроотрицательностью среди химических элементов, находящихся при комнатной температуре в конденсированном состоянии, обладают щелочные материалы. Они в химических и электрохимических реакциях наиболее легко отдают электрон внешнего энергетического уровня и становятся однозарядными катионами: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$, $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$ и т.д. (e^- – обозначение электрона). Наибольшая электроотрицательность среди конденсированных веществ при указанной температуре наблюдается у элементов побочной подгруппы шестой группы, или халькогенов, - серы, селена, теллура, полония. Эти элементы в реакциях со щелочными металлами, наоборот, легко присоединяют электроны к внешней оболочке, становясь их ионами. Пары щелочной металл - халькоген образуют устойчивые химические соединения, а также сплавы с сильными отрицательными отклонениями от идеальности почти во всем диапазоне изменения их концентраций. Потому именно они могут быть наиболее подходящими системами компонентов для ХИТ с прямым контактом электродов: щелочной металл – анодный компонент, халькоген – катодный. В конденсированном состоянии при комнатной температуре находится также йод – элемент 7-ой группы, являющийся также сильным электроотрицательным веществом. Однако йод чрезвычайно летуч и даже при комнатной температуре имеет давление около 100 Па, кипит уже при 184° С, поэтому вряд ли в чистом виде может быть применен в элементах рассматриваемого типа.

Термодинамическая, или энергетическая эффективность щелочных металлов убывает с ростом их атомного номера, или атомной массы – от лития к цезию. Франций – настолько редкий металл, что не может даже рассматриваться для применения в данных системах. Следует пока исключить из возможного применения в чистом виде также рубидий и цезий ввиду их более низкой термодинамической эффективности и большего удельного веса по сравнению с литием, натрием, и, главное, чрезвычайной химической активностью на воздухе. Рубидий и, особенно цезий, загораются на воздухе, так как очень рыхлая оксидная пленка не защищает их. Поэтому они пожароопасные, с ними можно работать только в глубоком вакууме, что сильно усложняет практическую эксплуатацию источника тока. Калий в этом отношении является более «спокойным» металлом. Однако он также очень чувствителен к малейшему контакту с воздухом при нагреве. Случаи загорания и взрывов при работе с калием весьма нередки на практике. Поэтому мы пока также исключим калий, по крайней мере, в чистом виде из рассмотрения для применения в данных ХИТ, и оставим только литий и натрий как термодинамически самые эффективные, легкие и более удобные для практической эксплуатации.

В подгруппе халькогенов энергетическая эффективность также убывает с увеличением атомного номера от серы к полонию. Последний также является чрезвычайно редким, поэтому его сразу можно не рассматривать. Остаются сера, селен, теллур, промышленное производство которых достаточно емкое, поэтому мы их и рассмотрим для практического применения в данных ХИТ.

Основные физические характеристики выбранных веществ при нормальных условиях (20° С, атмосферное давление) приведены в табл. 1. [1].

Таблица 1.

Свойство	Элемент				
	Li	Na	S	Se	Te
Атомный номер	3	11	16	34	52
Молярная масса, кг/моль	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$22,99 \cdot 10^{-3}$	$32,06 \cdot 10^{-3}$	$78,96 \cdot 10^{-3}$	$127,6 \cdot 10^{-3}$
Температура плавления, °С	180,54	97,9	α , ромбич. 112,8 β , монок. 119,3	серый: 217	449,8
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	1347	886	444,6	серый: 685	990
Плотность, кг/м ³	534 971	α , ромбич. 2,07 β , монок. 1,96 γ , аморф. 1,92	серый 4,82 α , синий 4,79 β , монок. 4,46 стекловид. 4,28	6,24 (кристаллич.)	
Удельное электросопрот. Ом·м, (t = 0°С)	8,55 ($14,36 \cdot 10^{-8}$ - ж)	4,28 ($6,21 \cdot 10^{-8}$ - ж)		∞	$(0,5..1,0) \cdot 10^{-2}$
Удельная теплоемкость, Дж/(кмоль)	24,85	28,20	α , ромб. 22,69 β , монок. 23,64	27,2 β , монок 25,36 α , гексаг	25,78
Теплопроводность, Вт/(м·К)	85	50	0,27 поликрист. 0,206- аморф.	4,5- оси С 1,3-⊥оси С 0,53-аморф.	3,4- оси С 2,0-⊥оси С
Удельная теплота плавления, кДж/моль	2,6 3,0	1,72- β , монок л.	серый: 6,7	17,5	
Удельная теплота испарения, кДж/моль	138	90,1	9,2	серый: 29	51,0

Примечание: «ж» - жидкость

Литий. Самый легкий и тугоплавкий среди щелочных металлов. В то же время обладает наименьшими металлическими свойствами среди всех металлов. Имеет серебристо белый цвет, мягок, легко режется ножом, модуль упругости – всего 5 ГПа [2]. Имея температуру рекристаллизации ниже комнатной, легко раскатывается до тончайших слоев без наклепа. Литий очень активен к окислителям. На воздухе он легко окисляется, покрываясь серой пленкой оксида

Li_2O . Он также хорошо взаимодействует с водой, образуя гидрид лития LiOH . Реакция твердого Li с водой идет достаточно спокойно, однако, если теплота реакции плохо отводится, Li может расплавиться и тогда реакция протекает очень бурно, даже с взрывом. Выделяющийся водород может образовать гремучую смесь. Поэтому его также надо удалять. Li может храниться под слоем технического масла, тогда он не окисляется.

Li образует сплавы со всеми металлами, а с неметаллами более правых групп (Pb , Bi , Sb и др.) и с металлоидами (S , Se , Te и др.) химические соединения – интерметаллиды.

Натрий. Много из того, что сказано о литии, применимо и для натрия. Он также имеет серебристо белый цвет, и очень чистый - даже розовый, также легко режется и обрабатывается давлением. С кислородом воздуха и водой взаимодействует более интенсивно, чем Li , т. к. оксидная пленка на Na менее плотная, чем на Li .

Натрий, так же как и литий, реагирует со всеми металлами и металлоидами, сплаваясь с ними и образуя интерметаллиды. По термодинамической активности среди щелочных металлов занимает второе место после Li .

Сера. Природная сера является мало прочным твердым веществом светло желтого цвета. Легко крошится в порошок. Сера имеет несколько аллотропических кристаллических модификаций. Самая распространенная из них – сера ромбическая, или α -сера, самая плотная из всех модификаций. Природная сера почти вся состоит из ромбической серы. При $t = 367,4^\circ \text{C}$ α -сера медленно, в течение нескольких часов, переходит в β -модификацию моноклинного строения меньшей плотности, чем α -сера. Существует также третья модификация – моноклинная γ -сера, еще менее плотная. Сера довольно летучая, обладает заметным давлением пара даже при комнатной температуре. Является типичным диэлектриком, ее электропроводность близка к нулю. Сера весьма активный химический элемент, особенно при нагреве. Реагирует с

кислородом, образуя серный ангидрид SO_2 , а также с галогенами. Однако более часто выступает как окислитель, например, с металлами, образуя сплавы переменного состава и интерметаллиды.

Селен. Подобно сере имеет несколько аллотропических модификаций. Наиболее термодинамически устойчивым является так называемый серый селен, имеющий гексагональную пространственную решетку. Эта также единственная модификация, которая проводит электрический ток. Селен – хрупкий материал. По величине удельного электрического сопротивления селен – типичный полупроводник с донорной проводимостью. При очень больших давлениях ($>10^{10}$ Па) становится металлическим проводником. Элементарный селен химически очень активен, с сильными окислителями (O_2 , F) является восстановителем, однако со многими металлами проявляет окислительные свойства, образуя, как и S, сплавы переменного состава и интерметаллиды. Реагирует также с серой, образуя красное кристаллическое соединение Se_4S_4 . При нагреве с теллуром образует смешанные кристаллы.

Теллур. Существуют две модификации теллура: кристаллическая гексагональная, изоморфная с серым Se; аморфная в виде коричневого порошка. Кристаллический Te получают путем охлаждения расплавленного Te. Он имеет серовато-белый цвет с металлическим блеском, тонкие слои – красно-коричневого цвета. Хрупок (твердость по шкале Мооса 2,3) и может быть легко превращен в порошок. По своим физическим свойствам элементарный Te не обладает ярко выраженными металлическими свойствами. Он в большей степени полупроводник, чем металл, хотя его удельное электросопротивление довольно низкое (см. табл. 1). Химические свойства Te сходны со свойствами Se. С металлами выступает как окислитель и также образует сплавы переменного состава и интерметаллиды.

3. Термодинамические характеристики систем щелочной металл – халькоген.

Термодинамические характеристики систем щелочной металл – халькоген в расплавленном состоянии (молярные энергии Гиббса, энтропии, энтальпии

сплавообразования) определены Морачевским А.Г. с сотрудниками [2,3] методом измерения ЭДС концентрационных электрохимических ячеек (-) щелочной металл | расплавленный солевой электролит, проводящий ионы щелочного металла | расплав щелочной металл – халькоген (+), Изучались они также другими исследователями [4]. Наиболее полные данные по термодинамическим свойствам данных систем представлены в справочнике Миллса [5]. Основные термодинамические функции сплавообразования для систем Li, Na – S, Se, Te, необходимые для исследования рассматриваемых ХИТ, а именно парциальные молярные энергии Гиббса $\overline{\Delta G}_A$, энтропии $\overline{\Delta S}_A$, энтальпии $\overline{\Delta H}_A$, анодных компонентов (А) в зависимости от температуры и молярной доли анодного компонента – щелочного металла – приведены в табл.2. Там же даны значения ЭДС соответствующих электрохимических систем, рассчитанных по уравнению для концентрационного элемента:

$$E = -\frac{\overline{\Delta G}_A}{zF} = -\frac{RT}{zF} \ln a ,$$

где z – число электронов, участвующих в элементарном акте электрохимической реакции (в данном случае реакция происходит со щелочным металлом, поэтому $z = 1$);

F – число Фарадея, 96484 Кг / г-экв;

T – абсолютная температура;

a – активность анодного компонента в катодном сплаве;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 Дж/кмоль.

Система Li - S. ($N_{Li} = 0 \dots 0,37$)

Таблица

2

Молярная энергия Гиббса и ЭДС	Т,°К					
	631	642	646	650	653	663

$-\Delta\overline{G}_{Li}$ кДж/моль	232,24	231,66	232,72	233,59	232,33	232,14
Е, В	2,407	2,401	2,12	2,421	2,408	2,406

* N_{Li} - молярная доля для Li в сплаве.

Система Li - Se

Продолжение таблицы 2

Молярная энергия Гиббса и ЭДС	T,°K ($N_{Li}\approx 0...0.37$)			T,°K($N_{Li}\approx 0.325$)		
	630	631	632	645	633	663
$-\Delta\overline{G}_{Li}$ кДж/моль	206,96	207,05	207,92	208,69	194,99	196,83
Е, В	2,145	2,146	2,155	2,163	2,021	2,40

Система Li - Te

Молярная энергия Гиббса и ЭДС	N_{Li} (T=800 K)				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$-\Delta\overline{G}_{Li}$ кДж/моль	170,20	165,95 163,00	163,00	160,93	
Е, В	1,763	1,720	1,689	1,668	1,652

Система Na - S.

Молярная энергия Гиббса и ЭДС	N_{Na} (T=300 K)				N_{Na} (T=400 K)			
	$\leq 0,28$	0,30	0,35	0,40	$\leq 0,28$	0,30	0,35	0,40
$-\Delta\overline{G}_{Na}$, кДж/моль	200,69	196,34	184,77	171,74	199,82	194,2 2 182,3 5	168,85	
Е, В	2,080	2,035	1,915	1,780	2,071	2,013	1,890	1,750

Система Na - Se.

N_{Na}	$-\Delta\overline{G}_{Na}$,	$-\Delta\overline{H}_{Na}$,	$-\Delta\overline{S}_{Na}$	Е,
----------	------------------------------	------------------------------	----------------------------	----

	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль.К	В
0,1	195,46	-	-	2,026
193, 2915 ,461, 8750 ,2	191,06	197,25	7,73	1,980
0,4180 ,92 0,3	172,04	189,05	21,24	1,783
0,5	161,10	185,07	29,96	1,708

Система Na - Те.

Продолжение таблицы 2

N_{Na}	$-\Delta\bar{G}_{Na}$, кДж/моль $-\Delta\bar{H}_{Na}$, кДж/моль	$-\Delta\bar{S}_{Na}$ Дж/моль.К	Е, В	
0,10	169,83	176,06	7,73	1,760
0,15	165,63	178,37	9,66	1,717
0,20	163,14	175,56	15,42	1,691
0,25	158,98	174,34	19,33	1,648
0,30	155,21	173,26	21,23	1,609
0,35	151,82	170,32	23,23	1,573
040 148,83	171,54	28,94	1,542	

Приведенные данные свидетельствуют о сильном отрицательном отклонении от идеального состояния сплавов рассматриваемых систем, что связано с сильным химическим взаимодействием компонентов, приводящим к образованию химических соединений – интерметаллидов.

Рассмотрим, например, систему Li – S, диаграмма состояния, или диаграмма плавкости, которой, по данным работы [6], приведена на рис.1.

Максимальная ЭДС при $N = 0$ ($a_{Li} = 0$) теоретически, согласно формуле, должна

стремиться к бесконечности, однако ввиду возможности протекания других электрохимических реакций она конечна. На участке непрерывного изменения концентрации C (справа налево) ЭДС должна падать. Однако ввиду чрезвычайной малости диапазона этого изменения уменьшение ЭДС лежит, очевидно, в пределах ошибки эксперимента ($\sim 1\%$). Поэтому для почти чистой серы при концентрации лития, равной C_1^* $E = 2,4$ В. Концентрация Li в этой точке равна максимальной для жидкой фазы, обозначенной как Ж1. С дальнейшим ростом общей концентрации Li между концентрациями C_1^* и C_2^* активность лития остается постоянной, так как здесь существуют две несмешивающиеся жидкости Ж1 и Ж2, состав последней соответствует концентрации C_2^* . Соответственно и ЭДС остается постоянной. Между концентрациями C_2^* и C_3^* опять существует жидкость переменного состава, где активность лития с ростом N возрастает, а ЭДС падает. Однако область $C_2^* - C_3^*$ также весьма узкая, $1 \dots 1,5\%$ (атомные проценты), и падение ЭДС небольшое, $\sim 0,1$ В. После достижения C_3^* активность лития вновь перестает изменяться, так как в этой области существует жидкость состава Ж3 и твердое химическое соединение, сульфид лития Li_2S . При большей концентрации Li ЭДС не измерялась. Однако если бы она была измерена при концентрации $C_{Li_2S}^*$ ЭДС уменьшилась бы скачком, а потом оставалась бы постоянной до C_{Li}^* . На участке непрерывного роста концентрации до чистого лития ЭДС будет непрерывно падать до нуля. Рис. 1

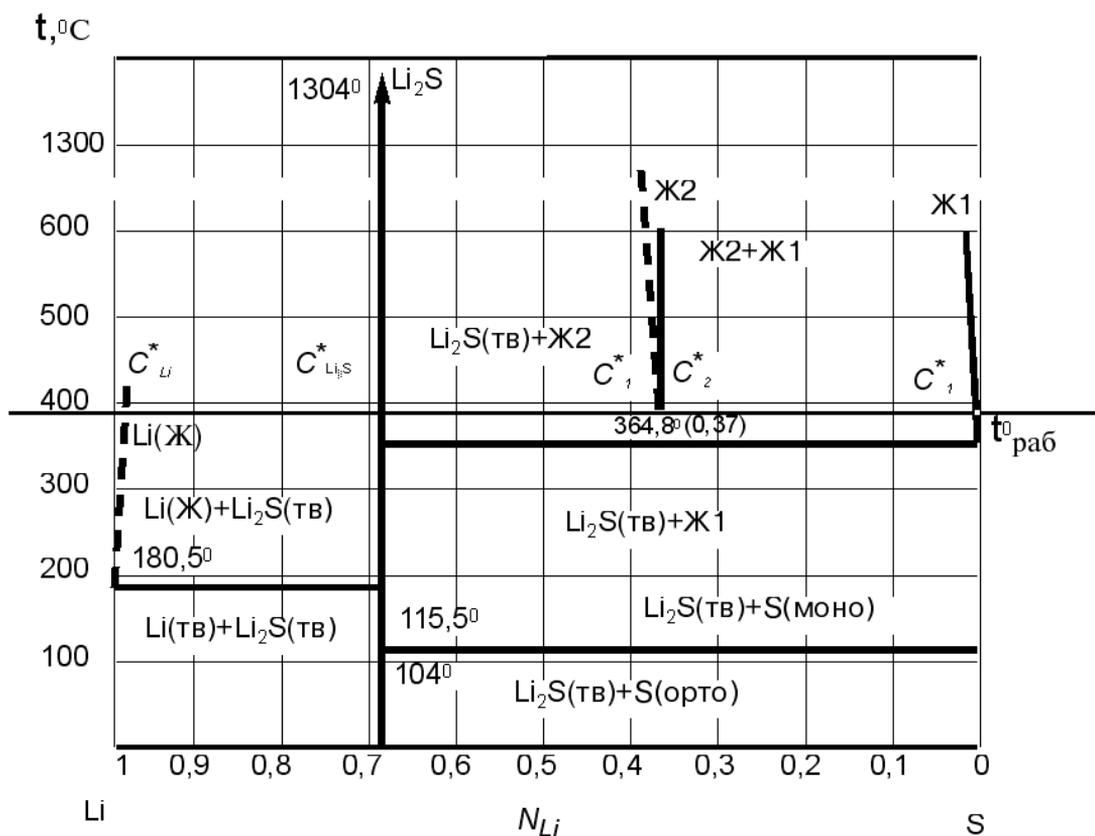


Рис.1 Диаграмма состояния системы литий-сера.

Подобное соответствие диаграмм состояния и термодинамических функций сплавообразования можно проследить для всех систем щелочной металл – халькоген.

Список литературы

1. Физические величины. Справочник (А.П. Бибтичев, Н.А.Бабушкина, А.М. Братковский и др.) под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. -М.: Энергоатомиздат, 1991.-1232 с. Ил.
2. Исследования термодинамических характеристик жидкометаллических элементов и солевых расплавов:Отчет о НИР, ч. 2, тема № 7227/120 (Ленинградский политехнический институт им. Калинина);. тема № 7227/120: Научный руководитель Морачевский А.Г.- 1973.-50с.

3. Морачевский А.Г «Исследование термодинамических свойств металлических систем; равновесий металл - соль и процессов сплавообразования при электролизе расплавленных солей с жидкометаллическим катодом» Дис.к.т.н. // ЛПИ им.Калинина. - Л.:1969.- 438с.

4. Cleaver B., Davies A. J. Properties of Fused polysulphides. 3 EMF Measurements on the Sodium – sulphur Cell, and Sulphur Activities and Constitution in Fused Sodium polysulphides. // Electrochimica Acta, 1978, V18, pp. 733-739.

5. Mills K. C. Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides // Butterworth, London, 1974.-78 с.

6. Cunningham P.T., Jonson S.A., Cairns E.J. Phase Equilibria in Lithium - Chalcogen Systems. Lithium – Sulphur // J. Electrochemical Soc. Electrochemical Science, 1971, V 118, №12, p.p.1941 – 1949.

Сведения об авторах

Тазетдинов Руستم Галятдинович, профессор кафедры технологии материалов Московского авиационного института (государственного технического университета), д.т.н.

Фетисов Геннадий Павлович, профессор, заведующий кафедрой технологии материалов Московского авиационного института (государственного технического университета), к.т.н.

Хотина Галина Константиновна доцент кафедры инженерной графики Московского авиационного института (государственного технического университета), к.т.н.

Крысь Мария Александровна, аспирантка кафедры технологии материалов Московского авиационного института (государственного технического университета).