

УДК 541.136

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ВВЕДЕНИЯ ДОБАВКИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НИКЕЛЯ В АКТИВНУЮ МАССУ МЕТАЛЛОГИДРИДНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМЕТИЧНЫХ НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛОГИДРИДНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. Н. Степанов, Е. Е. Савина*, А. С. Кочармин, Е. И. Курбанова, И. А. Казаринов,
Т. И. Талдыкина*, Н. Я. Голикова*

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, Россия

**ЗАО «Опытный завод НИИХИТ», г. Саратов, Россия*

E-mail: kazarinovIA@info.sgu.ru

Поступила в редакцию 17.07.09 г.

Исследовано влияние способа введения металлического никеля в качестве связующей добавки в активную массу металлгидридного электрода (МГ) на разрядные характеристики герметичного никель-металлогидридного аккумулятора типа НМГ-6. Показано, что предварительное микрокапсулирование водородсорбирующего сплава методом восстановительного химического осаждения металлического никеля приводит к существенному повышению разрядных характеристик никель-металлогидридного аккумулятора в целом на 45%, позволяет полностью исключить введение в активную массу МГ электрода карбонильного никеля и повышает эффективность реализации газового цикла в герметичном никель-металлогидридном аккумуляторе.

Ключевые слова: никель-металлогидридный герметичный аккумулятор, химическое никелирование водородсорбирующего сплава, газовый цикл аккумулятора.

The influence of the way of introduction of metallic nickel as a binder into the active mass of the metal hydride electrode (MH) on the discharge characteristics of the NMH-6-type hermetically-sealed nickel-MH batteries was examined. Preliminary microcapsulating of the hydrogen-sorbing alloy by means of reduction chemical deposition of metallic nickel is shown to result in a significant increase of the discharge characteristics of the nickel-MH battery (by 45% in a whole), to enable introduction of carbonylic nickel into the active mass of the MH electrode to be completely excluded, and to raise the gas cycle efficiency in the hermetically-sealed nickel-MH battery.

Key words: nickel-metal hydride hermetically-sealed battery, chemical nickelling of hydrogen-sorbing alloy, gas cycle of battery.

ВВЕДЕНИЕ

Важное место в ряду вторичных химических источников тока занимают щелочные аккумуляторы, объединяемые в одну группу никелевых перезаряжаемых электрохимических систем с оксидноникелевым электродом (ОНЭ) в качестве катода: никель-кадмиевая, никель-водородная и никель-металлогидридная системы [1–7].

Никель-металлогидридные (НМГ) аккумуляторы успешно сочетают преимущества никель-водородных и никель-кадмиевых вторичных источников тока. Их отличают высокая мощность, энергоёмкость (до 80 Вт·ч/кг), устойчивость к перезаряду и перезаряду, способность к форсированному заряду (при часовых режимах), отсутствие «эффекта памяти», простота и безопасность эксплуатации, длительный срок службы.

Возможности совершенствования НМГ аккумуляторов пока ещё далеко не исчерпаны и в дальнейшем будут реализованы по мере изучения этой относительно новой электрохимической системы.

В настоящее время ведутся работы по дальнейшей оптимизации качественного и количественного состава активных масс металлгидридных

(МГ) анодов, так как улучшение их эксплуатационных параметров имеет первостепенное значение для будущего НМГ аккумуляторов. Одним из путей улучшения электрохимических свойств МГ электродов является обеспечение максимальной эффективности работы каждого зерна сплава, аккумулирующего водород. При данном подходе к проблеме полагают, что низкие разрядные ёмкости электродов обусловлены не только сорбционной способностью активного материала по отношению к водороду, но и низкой скоростью процессов, протекающих на фазовых границах «электрод—электролит» и «твёрдый раствор—гидрид». Поскольку основные процессы сосредоточены, как правило, вблизи поверхности зёрен сплава-сорбента водорода, большое значение приобретают природа и количество добавок посторонних компонентов в активную массу МГ электрода, а также способ их введения.

Ранее нами было установлено [8], что введение в МГ электрод связующей добавки металлического никеля методом предварительной химической металлизации порошка водородсорбирующего сплава оказывает существенное положительное влияние на его разрядные характеристики ($Q_{\text{разр}}$ возрастает на 90–130%) и вторичную структуру ($S_{\text{уд}}$ увеличивается в 2.5–3 раза).

Целью настоящей работы явилось изучение влияния химической активации металлгидридного электрода металлическим никелем на заряд-разрядные характеристики герметичного никель-металлогидридного аккумулятора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись НМГ аккумуляторы, изготовленные на базе промышленного производства ЗАО «Опытный завод НИИХИТ» в соответствии с технологическими регламентами сборки потребительского изделия НМГ-6.

Электрохимические испытания проводились на НМГ аккумуляторах трёх вариантов, различающихся по составу и способу приготовления активной массы отрицательного электрода на начальном этапе технологического цикла (табл. 1).

В качестве водородсорбирующего сплава использовался сплав, приготовленный на основе интерметаллида LaNi_5 с допирующими компонентами. Элементный состав водородсорбирующего сплава, определенный методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-720, приведен в табл. 2.

В качестве положительных электродов НМГ аккумуляторов использовались оксидноникелевые электроды производственной намазной технологии

изготовления с применением в качестве токопроводящей основы пеноникеля. Тонкоразмолотая смесь порошков гидроксидов никеля (II), кобальта (II) и цинка в виде тонкой суспензии с органическим связующим вручную наносилась на пеноникелевую основу и после сушки вальцевалась при давлении 150 кг/см^2 .

Линейные размеры частиц и их агломератов определялись на приборе SALD 2101 методом дифракции монохроматического лазерного излучения. Порошки водородсорбирующего сплава и карбонильного никеля анализировались согласно программе SALD DRY в динамическом воздушном потоке.

Никель, химически восстановленный из раствора сульфата никеля (II), анализировался в виде водной суспензии согласно программе SALD непосредственно после синтеза и после ультразвукового воздействия.

По гранулометрическому составу (SALD-2101) порошок водородсорбирующего сплава представляет собой монодисперсную систему с широким спектром распределения частиц по диаметру — от 3 до 250 мкм с максимумом при $d=50 \text{ мкм}$ (рис. 1).

Из начального участка изотермы физической адсорбции молекулярного азота марки ос.ч. (99.999%), снятой на приборе NOVA фирмы-изготовителя Quantachrome, рассчитывалась вели-

Таблица 1

Состав и способ приготовления активной массы отрицательного электрода на начальном этапе технологического цикла для трёх вариантов НМГ аккумуляторов

Вариант НМГ аккумулятора	Содержание неорганических добавок	Способ введения металлического никеля в активную массу МГ-электрода
Контрольный вариант, соответствующий производственной технологии (вариант 1)	Никель карбонильный — 20 мас.%	Механическое смешивание порошков водородсорбирующего сплава и карбонильного никеля
Модифицированный вариант (вариант 2)	Никель карбонильный — 10 мас.%; металлический никель, химически осаждённый из водного раствора сульфата никеля (II) — 3 мас.%	Механическое смешивание порошков водородсорбирующего сплава и карбонильного никеля с последующим химическим осаждением на смесь металлического никеля из водного раствора сульфата никеля (II)
Модифицированный вариант (вариант 3)	Металлический никель, химически осаждённый из водного раствора сульфата никеля (II) — 3 мас.%	Химическое осаждение металлического никеля на порошок водородсорбирующего сплава из водного раствора сульфата никеля (II)

Таблица 2

Элементный состав водородсорбирующего сплава на основе интерметаллида LaNi_5

Элемент	Никель	Лантан	Кобальт	Марганец	Кальций
Содержание, мас. %	66.35±0,05	18.55±0.05	9.46±0.02	5.30±0.02	0.35±0.01

чина удельной поверхности образцов по методу БЭТ с помощью специальной программы NovaWin.

Подготовка аккумуляторов к электрохимическим исследованиям включала их формовку в течение 10 циклов током 1 А. После формовки осуществлялись контрольные разряды при повышенных плотностях тока.

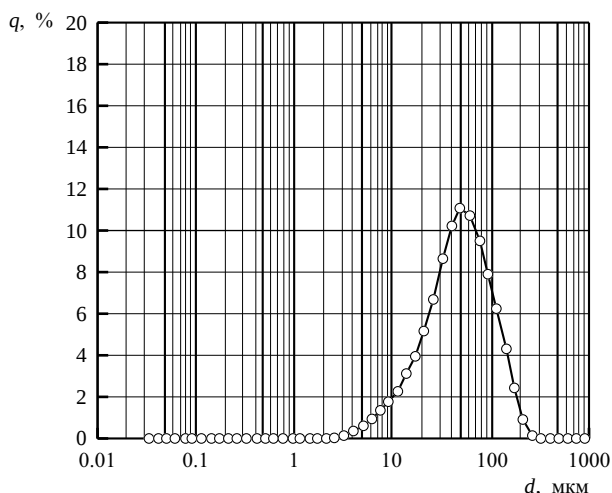


Рис. 1. Дифференциальная кривая гранулометрического спектра порошка водородсорбирующего сплава. q – процентное содержание частиц определенного диаметра в сплаве; d – диаметр частиц сплава

Для измерения давления газов внутри герметичного аккумулирующего сосуда использовался миниатюрный дифференциальный тензорезисторный датчик давления с нормализованным выходным сигналом MPX5100 (производство Motorola). Встроенная калибровка и термокомпенсация позволяли не вносить поправки в определяемые величины давления.

Базовый элемент — кремниевая мембрана — чрезвычайно чувствителен к щёлочи. При работе с тензорезисторными датчиками давления их изолировали от щелочного аэрозоля полиэтиленовым шариком в вертикально расположенном отводном газовом канале. Выходной сигнал датчика регистрировался в виде E, t -кривых прибором IPC-Contrast и пересчитывался по градуировочной кривой в значение избыточного давления газового пространства.

Микрофотографии карбонильного никеля, полученные с помощью металлографического цифрового комплекса Альтами MET 1М при увеличении в 200 раз, показали, что все частицы карбонильного никеля имеют одинаковую форму в виде сфероподобных вытянутых образований.

По гранулометрическому составу карбонильный никель представляет собой монодисперсную систему с интервалом размера частиц от 2 до 20 мкм с максимумом при $d=10$ мкм (рис. 2).

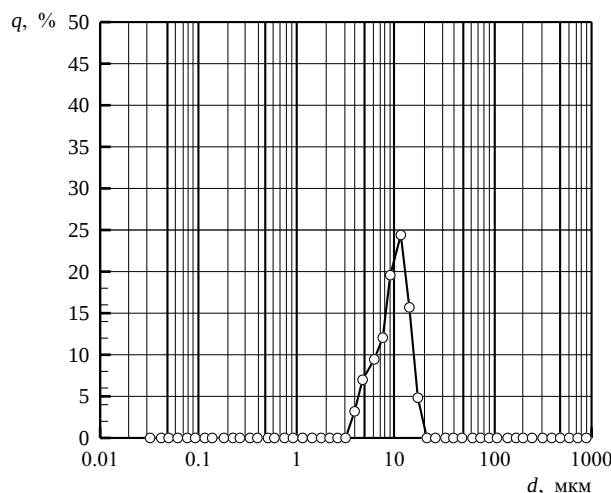


Рис. 2. Дифференциальная кривая гранулометрического спектра порошка карбонильного никеля. q – процентное содержание частиц определенного диаметра в сплаве; d – диаметр частиц сплава

Удельные поверхности порошка карбонильного никеля и никеля, химически осажденного из водного раствора сульфата никеля (II), составили 0,073 и 40 м²/г соответственно.

Исследуемые НМГ аккумуляторы трёх вариантов исполнения подвергались длительным электрохимическим испытаниям (до 25-ти циклов) в гальваностатических условиях формовки согласно технологическим рекомендациям: $I_{зар} = I_{раз} = 1$ А; $Q_{зар} = 1.5Q_{раз}$. На рис. 3 приведены зарядные и разрядные кривые исследуемых аккумуляторов на первом цикле. Видно, что их разрядная ёмкость приблизительно одинакова и составляет 4.6 ± 0.2 А·ч. Разрядное напряжение аккумулятора третьего варианта несколько выше (1.26 В) в сравнении с аккумуляторами первого и второго вариантов (1.22 В).

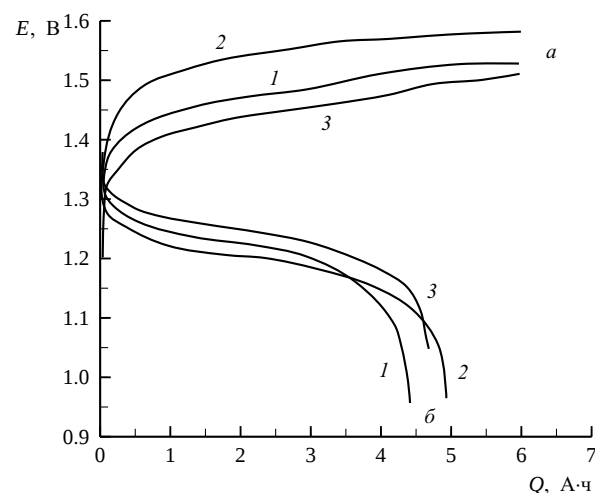


Рис. 3. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые исследуемых НМГ аккумуляторов на 1-м цикле. Номер кривой соответствует номеру варианта аккумулятора. $I_{зар} = I_{раз} = 1$ А

К 5-му формовочному циклу электрохимическая ёмкость исследуемых аккумуляторов стабилизируется и на протяжении всего этапа электрохимических испытаний, проведённых в настоящей работе — до 25-го разряд-зарядного цикла, оставалась приблизительно постоянной.

В качестве примера на рис. 4 представлены типичные зарядные и разрядные кривые отформированных исследуемых НМГ аккумуляторов на 16-м цикле. Следует отметить существенные различия в разрядных характеристиках аккумуляторов первого (контрольного) и 2-го, 3-го вариантов. Аккумуляторы 2-го и 3-го вариантов показывают более высокое разрядное напряжение (1.18 В) в сравнении с аккумуляторами первого варианта (1.13 В). И, что более существенно, разрядная ёмкость аккумуляторов 2-го и 3-го вариантов практически в полтора раза (на 45%) превышает разрядную ёмкость аккумуляторов 1-го варианта: 6.8 ± 0.4 А·ч и 4.7 ± 0.1 А·ч соответственно.

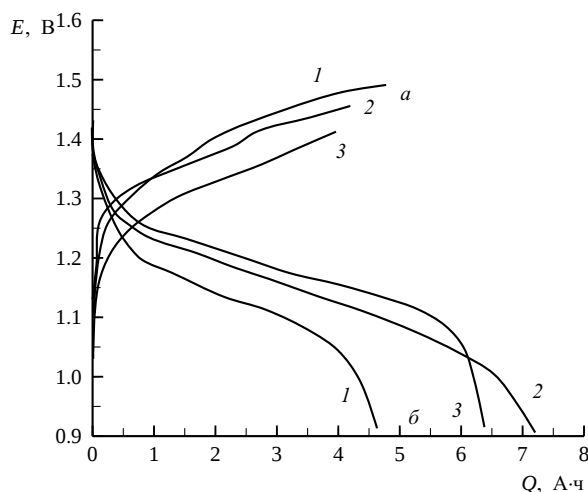


Рис. 4. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые исследуемых ХИТ трёх вариантов на 16-м цикле. Номер кривой соответствует номеру варианта аккумулятора. $I_{зар} = I_{раз} = 1$ А

При заряде аккумуляторов, начиная с некоторого момента времени, помимо основных токообразующих электрохимических реакций всё с большей скоростью наблюдается протекание процессов газовой выделения [9], что приводит к повышению внутреннего давления в надэлектродном пространстве исследуемых НМГ аккумуляторов [10, 11, 12]. Данное явление весьма нежелательно, так как оно существенно ограничивает применимость источника тока в объектах, управляемых дистанционно, усложняя системы контроля и регулирования зарядного процесса.

На рис. 5 приведены результаты по изменению давления внутри исследуемых НМГ аккумуляторов в процессе их заряда. Видно, что уже при сообщении аккумуляторам 1-го варианта 50%-го заряда

их напряжение достигает величины 1.5 В. При этом наблюдается стремительный рост давления в аккумуляторном сосуде. Зарядные кривые аккумуляторов 2-го и 3-го вариантов имеют более пологий ход. Напряжение аккумуляторов, близкое к 1.5 В, достигается при величине зарядной ёмкости, равной 80% от величины их разрядной ёмкости. При этом существенного роста давления внутри аккумуляторов в течение данного периода не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют о том, что предварительная химическая активация МГ электрода, приводящая к развитию его удельной поверхности, к повышению каталитической активности электродов в реакциях выделения и поглощения водорода способствует более эффективному протеканию газовых циклов (кислородного и водородного) при заряде исследуемых НМГ аккумуляторов.

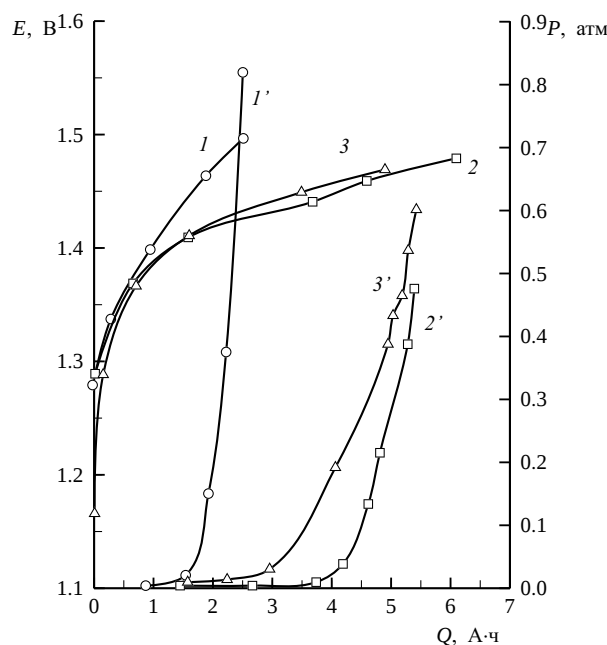


Рис. 5. Изменение напряжения и внутреннего давления в исследуемых герметичных НМГ аккумуляторах при заряде, $I_{зар} = 1$ А: 1, 2, 3 – изменение напряжения при заряде аккумуляторов 1-го, 2-го и 3-го вариантов соответственно; 1', 2', 3' – изменение внутреннего давления в газовом пространстве при заряде аккумуляторов 1-го, 2-го и 3-го вариантов соответственно

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что предварительная активация МГ электрода методом химического осаждения металлического никеля на водородсорбирующий сплав оказывает существенное положительное влияние на удельные разрядные характеристики НМГ аккумулятора: разрядная ёмкость опытных аккумуляторов

на 45% превышает разрядную емкость аккумуляторов контрольного варианта.

Показано, что никель-металлогидридные аккумуляторы с отрицательными электродами, активированными химически осажденным никелем, имеют большие перспективы для создания на их основе полностью герметичного никель-металлогидридного аккумулятора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Центер Б. И., Клосс А. И., Сергеев В. М.* // Сборник работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия. Ленингр. отделение, 1973. Вып.8. С.181–184
2. *Багоцкий В. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.
3. А.с. 194155 СССР, МПК H01 m, кл. 216, 25/01. Герметичный щелочной аккумулятор / Центр Б. И., Клосс А. И. (СССР). №901575/24–7. Заявл. 25.05.64. Оpubл. 22.07.68. Бюл. №23.
4. А.с. 457126 СССР, МПК H01 35/02. Герметичный щелочной аккумулятор / Центр Б. И., Клосс А. И. (СССР). №901575/24–7. Заявл. 25.05.64. Оpubл. 15.01.75. Бюл. №2.
5. *Justi E.W., Ewe H.H., Kalberlah A.W.* // Energy Conversion. 1970. Vol.10. P.183–186.
6. *Gutjahr M.A., Buchner H., Beccu K.D.* // Power Sources / Ed by D.H. Collins. Newcastle upon Tyne, England: Oriel Press, 1973. V.4. P.79–84
7. *Ewe H., Justi E.W., Stephan K.* // Energy Conversions. 1973. Vol.13. P.109–111.
8. *Савина Е. Е., Степанов А. Н., Абдуллаев К. Ф., Казаринов И. А., Голикова Н. Я., Протасов Е. Н.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т.8, № 3. С.135–139
9. *Mao Z., White R.E.* // J. Electrochem. Soc. 1992. V.139, № 5. P.1282–1284.
10. *Shu J., Grandjean B.P.A., Kaliaguine S.* // Transactions Faraday Soc. 1996. Vol.92. P.2745–2747.
11. *Barton J.C., Lewis F.A., Woolword J.* // Transactions Faraday Soc. 1963. Vol.59. P.1201–1204.
12. *Barton J.C., Green J.A.S., Lewis F.A.* // Transactions Faraday Soc. 1966. Vol.62. P.960–63.