УДК 621.355.8

ВЛИЯНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НА СНИЖЕНИЕ ЁМКОСТИ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА

© 2011 г. ***Н.А. Лыткин***

Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)

South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute)

Рассмотрена возможность неразрушающего восстановления емкости никель-кадмиевого аккумулятора (НКА). Было установлено, что на работу НКА существенно влияет химическое растворение активного материала кадмиевого электрода. Для снижения накопления комплексных соединений кадмия использовали электролит более низкой концентрации.

Ключевые слова: никель-кадмиевый аккумулятор; оксидно-никелевый электрод; кадмиевый электрод; химическое растворение; циклирование ламелей; гладкий оксидно-никелевый электрод.

The article considers the possibility of non-destructive recovery capacity nickel-cadmium battery (NCA). It was found that the work of NCA significantly affect the chemical dissolution of the cadmium electrode active material. To reduce the accumulation of complex compounds of cadmium used electrolyte of lower concentration.

Keywords: nickel-cadmium batteries; nickel-oxide electrode; a cadmium electrode; chemical dissolution; looping slats sleek nickel-oxide electrode.

Введение

Одной из проблем эксплуатации мощных никель-кадмиевых аккумуляторов с ламельными электродами является спонтанная потеря емкости, происходящая в процессе длительного циклирования и эксплуатации в буферном режиме.

Известными причинами снижения емкости заряженного Ni-Cd аккумулятора являются:

– реакции окисления Cd растворенным в электролите кислородом с образованием плотных плохорастворимых оксидных слоев [1];

– саморазряд положительного электрода с выделением кислорода [1];

– дендритообразования на кадмиевом электроде.

Работоспособность Ni-Cd аккумуляторов при эксплуатации определяется главным образом постепенными изменениями, которые происходят в аккумуляторах при циклировании и приводят к неминуемому уменьшению разрядной емкости и снижению напряжения [2].

Анализ данных об отказах никель-кадмиевых аккумуляторов показывает, что в процессе эксплуатации постепенно происходит изменение физико-химических свойств оксидно-никелевого активного вещества, приводящее к снижению его электрохимической активности, а также уменьшение площади рабочей поверхности электродов, связанное с протеканием различных побочных процессов и укрупнением кристаллов активных масс [3, 4].

Причины снижения ёмкости, в первую очередь оксидно-никелевого электрода, требуют дополнительного изучения и понимания протекающих процессов для разработки технологии регенерации активных масс и восстановления аккумулятора.

Задачей настоящей работы являлось установление роли положительного и отрицательного электродов в потере работоспособности ламельного аккумулятора *SLP* 12 фирмы *SAFT*.

Методика эксперимента

При проведении диагностических испытаний использованы никель-кадмиевые аккумуляторы марки *SLP* 12 производства фирмы *SAFT* (Франция) с номинальной емкостью 120 А·ч, которые находились в эксплуатации в более 20 лет. Емкость в конце эксплуатации составляла около 25 А·ч. В этих аккумуляторах ламели положительного и отрицательного электродов расположены горизонтально по 16 штук в пластине. Всего в аккумуляторе 112 ламелей. Теоретическая емкость активных масс и характеристики ламелей приведены в табл. 1.

Для исследований использовали 16 ламелей положительного оксидно-никелевого электрода. Каждую ламель помещали между двумя вспомогательными электродами из никелевой сетки. В качестве электролита использовали раствор гидроксида калия с концентрацией 250 г/л. При циклировании ламелей зарядный ток составлял 1,4 А, время заряда 4 ч. Разряд вели током 1,4 А до потенциала оксидно-никелевого электрода 0,1 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Примененный режим циклирования соответствует номинальному режиму циклирования аккумулятора. В процессе заряда и разряда измеряли потенциалы каждой ламели относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Совместное циклирование ламелей положительного и отрицательного электродов проводили в призматической ячейке (макете аккумулятора), состоящей из одной ламели положительного оксидно-никелевого электрода, помещенной между двумя отрицательными кадмиевыми ламелями, которые разделяли крупноперфорированным полипропиленовым сепаратором.

Емкость полученного макета определяли по времени достижения разрядного напряжения 0,9 В.

Таблица 1

Характеристики ламелей и активных масс никель-кадмиевого аккумулятора *SLP*12

Номер по порядку	Наименование	Величина
1	Емкость ламели *Q*, Ач: - кадмиевой - никелевой: а) теоретическая б) номинальная	 0,870 2,700 1,075
2	Масса активного материала ламели, г: - кадмиевой - никелевой;	 5,60 11,02
3	Размеры ламели, мм: - кадмиевой - никелевой	 185×17×2 185×17×4

Для вольтамперометрических и хронопотенциометрических исследований оксидно-никелевого активного материала был изготовлен гладкий оксидно-никелевый электрод. Для этого активную массу ламели положительного электрода аккумулятора размалывали, просеивали, сушили, а затем 15 % активной массы оксидно-никелевого электрода смешивали со следующими компонентами: *N*-метилпирролидон – 77 %, Ф –32Л (фторопластовый порошок) 8 %. Полученную смесь наносили тонким слоем на обе стороны пластины из стеклоуглерода и 2 ч сушили в печи при температуре 110˚С. Емкость такого электрода составляла около 7 мА·ч. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с графитовым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Электролитом служил раствор KOH 4 моль/л с добавлением LiOH 0,4 моль/л.

Циклические вольтамперометрические зависимости (ЦВА) получали в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и стеклоуглеродным вспомогательным электродом. Скорость развертки потенциала 4 мВ/с.

Локальные исследования свойств электродного материала проводили с использованием импульсного гальваностата [5] и микродатчика прижимной конструкции с оксидно-никелевым электродом сравнения. Исследуемый гладкий оксидно-никелевый электрод сначала поляризовали тремя последовательными импульсами анодного тока с амплитудой 0,24 мА и длительностью 5 с, а потом 30 импульсами катодного тока с равномерно возрастающей амплитудой на 0,004 мА, с длительностью 0,5 с, паузой между импульсами 0,15 с. Таким образом получали локальную зарядную и разрядную хронопотенциограммы. Опыт применения хронопотенциометрии с датчиком прижимной конструкции показывает, что этот метод позволяет выявить промежуточные и побочные продукты электродных процессов, не идентифицируемые на электроде в целом.

Результаты эксперимента

Циклирование ламелей положительного электрода отдельно от кадмиевого показало, что их разрядные кривые могут быть двух типов:

– первый тип – с горизонтальным участком в области потенциалов около нуля (кривые *1*, *2* рис. 1). Емкость этих ламелей составляла 1,0 – 1,2 А·ч, что соответствует номинальной;

– второй тип – с горизонтальным участком в области потенциалов +0,3 В (кривые *3*, *4* рис. 1), емкость ламелей 0,6 – 0,8 А·ч, что составляет 60 % от номинальной.

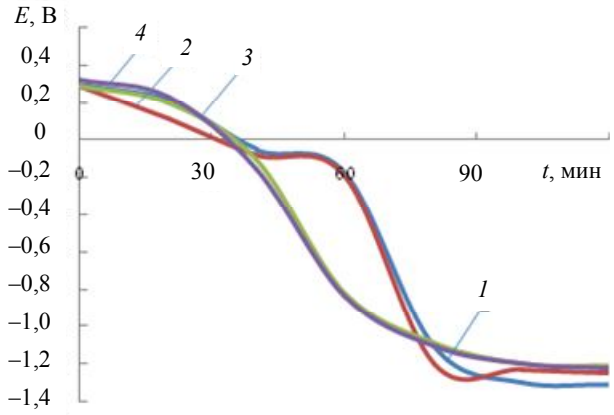


Рис. 1. Изменение потенциала ламелей положительного электрода при разряде в процессе циклирования, где кривые *1*, *2* соответствуют первому типу, а *3*, *4* – второму

Для исследования в макетах аккумуляторов были отобраны 4 ламели первого типа с номинальной ёмкостью 1,0 – 1,2 А·ч. При совместном циклировании оксидно-никелевых и кадмиевых ламелей емкость практически всех макетов аккумуляторов была ниже, чем при циклировании отдельных оксидно-никелевых ламелей (табл. 2).

Таблица 2

Ёмкости ламелей положительного электрода и макетов аккумулятора

Разрядная ёмкость ламели положительного электрода после заряда 4 часа, А·ч	Разрядная ёмкость макета аккумулятора с этой же ламелью после заряда 4 часа, А·ч
1,12	0,27
1,085	0,08
1,085	0,09
1,12	0,28

Одной из возможных причин снижения ёмкости ламельных аккумуляторов связана с переходом кадмия из отрицательного электрода в электролит в виде комплексов и мелкодисперсных частиц с последующим попаданием в ламель положительного электрода. В дальнейшем был исследован электролит, взятый из макета аккумулятора после нескольких заряд-разрядных циклов. На поляризационных кривых, снятых на медном катоде (рис. 2), наблюдается предельный ток в области потенциалов от –0,7 до –0,8 В. Этот

предельный ток отсутствует в чистом электролите, а по значениям потенциалов соответствует процессу восстановления гидроксокадмат-ионов.

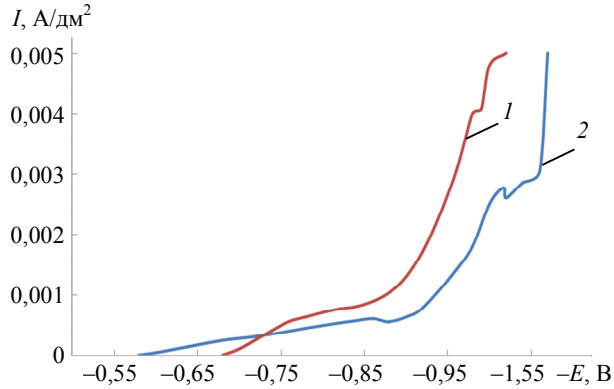


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые на медном электроде в чистом электролите (кривая *1*) и электролите из макета аккумулятора после циклирования (кривая *2*)

После каждого проведенного опыта исследовали поверхность медного электрода и обнаружили, что после снятия потенциостатической кривой в «чистом» электролите поверхность медного электрода оставалась светлой, а после снятия в электролите, отобранном из аккумулятора, наблюдали потемнение медного электрода. Это может свидетельствовать о том, что в растворе электролита, отобранного из аккумулятора, присутствуют ионы Cd2+. Также для подтверждения нашего предположения были проведены качественные реакции. Для этого отобрали 10 мл использовавшегося при циклировании электролита и добавили к нему несколько капель раствора Na2S, после чего оставляли на сутки. В результате наблюдали выпадение осадка чёрного цвета:

$$Na_2[Cd(OH)_4] + Na_2S = CdS + 4NaOH. \quad (1)$$

Анодная часть ЦВА материала ламели положительного электрода первого типа расположена в области потенциалов 0,6 – 0,8 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рис. 3 *а*). Это соответствует процессу (1), но на катодной ветви ЦВА максимум тока значительно меньше анодного. Это говорит о том, что материал электрода этого типа обратим не полностью.

$$NiOOH + H_2O + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^- E = 0{,}784 \text{ В} \quad (2)$$

$$2Ni_3O_4 + 2\,H_2O - 2e^- \rightarrow 3Ni_2O_3 + 4\,OH^- E = 0{,}479 \text{ В} \quad (3)$$

$$2Ni_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3NiO + 3\,OH^- E = 0{,}071 \text{ В}$$

Анодная часть ЦВА материала ламели положительного электрода второго типа расположена в области потенциалов 0,3 – 0,4 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения (рис. 3 *б*). Это соответствует реакциям (2) и (3). Следует отметить хорошее соответствие катодной и анодной частей ЦВА, что свидетельствует о высокой обратимости катодного материала.

Данные ЦВА подтверждаются также результатами гальваностатического циклирования. Зарядные и разрядные кривые представлены на рис. 4 *а* для ламели положительного электрода второго типа и на рис. 4 *б* – для ламели положительного электрода первого типа. Рассчитанная емкость составила 1,32 мА·ч. Материал ламели первого типа при заряде принял емкость 0,108 А·ч, после чего начиналось бурное газовыделение, а разрядная емкость составила 0,083 А·ч. Потенциалы горизонтальных участков зарядно-разрядной кривой хорошо согласуются с потенциалами катодной и анодной ветвей ЦВА. Материал ламели второго типа после достижения зарядной емкости 0,33 А·ч (газовыделение отсутствует) показал разрядную емкость – 0,14 А·ч. Следовательно, соединения кадмия, попавшие в оксидно-никелевый электрод, влияют на кинетику процесса.

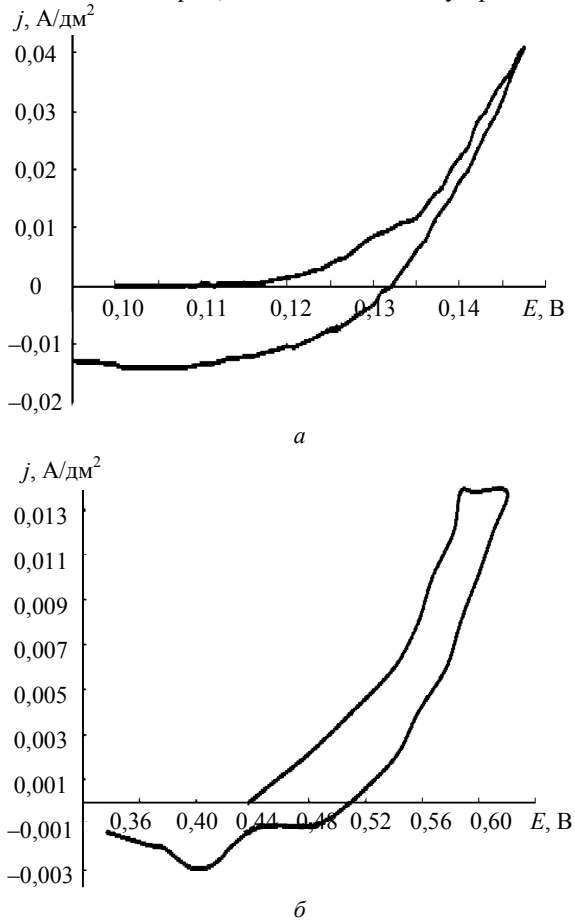
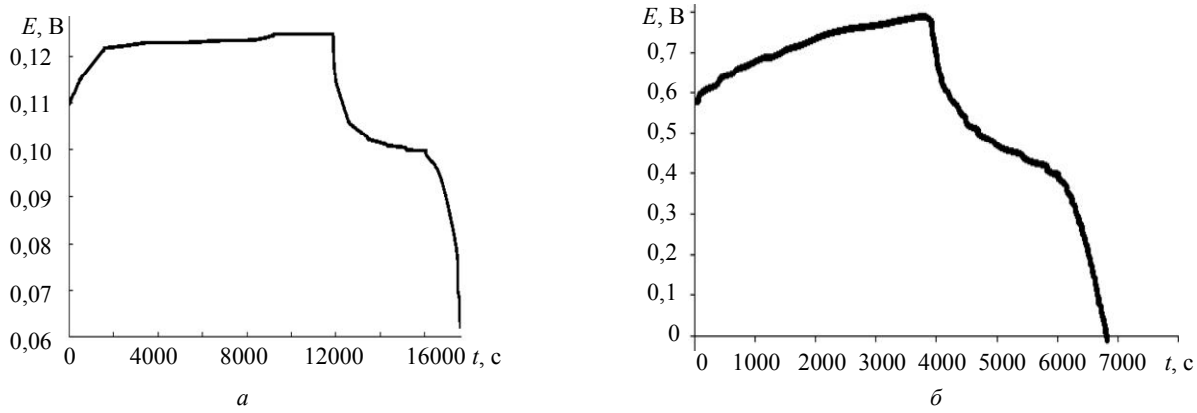


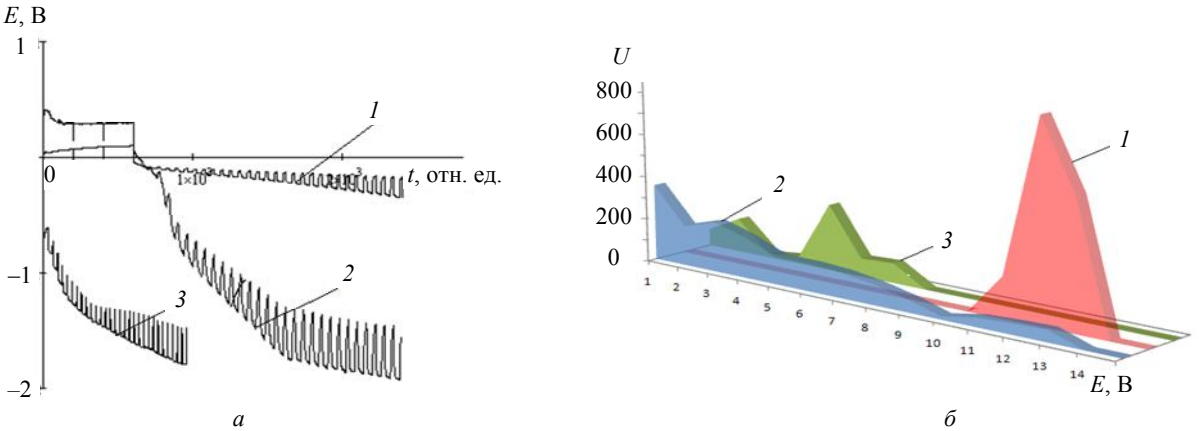
Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма материала ламели положительного электрода: *а* – первого типа; *б* – второго типа

Локальные хронопотенциометрические исследования показали, что при анодном окислении материала ламели первого типа образуется только один продукт восстановления при потенциалах В, что показывает также гистограмма распределения значений потенциалов по диапазонам (рис. 5 *б*), активный материал ламели второго типа характеризуется появлением участка восстановления соединений в диапазоне потенциалов около минус 1,0 В. Сравнение хронопотенциограмм этого материала с хронопотенциограммой гладкого кадмиевого электрода позволяет предположить, что в материале, обладающем пониженными характеристиками, присутствуют соединения кадмия. Можно полагать, например, образование смеси гидроксооксидов $4NiOOH+[Cd(OH)_4]^{2-} \rightarrow 2(NiOO)_2Cd+4H_2O$, или промежуточных соединений этого типа.



а *б*

Рис. 4. Заряд-разрядная характеристика материала ламели положительного электрода: *а* – первого типа; *б* – второго типа



а *б*

Рис. 5. Результаты локальных исследований положительного оксидно-никелевого и отрицательного электрода: *а* – импульсные хронопотенциограммы материалов: *1* – положительного электрода первого типа, *2* – положительного электрода второго типа и *3* – отрицательного электрода; *б* – гистограмма распределения значений потенциалов материалов по диапазонам: *1* – положительного электрода первого типа, *2* – положительного электрода второго типа и *3* – отрицательного электрода

Попадание соединений кадмия в ламель оксидно-никелевого электрода проявляется, вероятно, в негативном их влиянии на электрохимическую активность гидроксооксида никеля, что выражается в снижении разрядной емкости и повышении поляризации при заряде, приводящей к преждевременному газовыделению.

Вывод

1. Возможной причиной потери емкости в процессе длительной эксплуатации или хранения является переход в электролит соединений кадмия и образование соединений с NiOOH, что существенно снижает электрохимическую активность положительного электрода.

2. Способом снижения накопления комплексных соединений кадмия в электролите является использование электролита более низкой концентрации.

Литература

1. *Теньков В.В., Центер Б.И.* Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л., 1985, 182 с.
2. *Таганова А.А., Бубнов Ю.И., Орлов С.Б.* Герметичные химические источники тока: Оборудование для испытаний и эксплуатации. СПб., 2005. 264 с.
3. *Кошев А.Н.* К вопросу оптимального управления электролизом на объемно-пористых электродах // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 9. С. 1265 - 1271.
4. *Чирков Ю.Г.* Расчет распределения потенциалов по толщине пористого электрода с учетом как ионного, так и электронного сопротивлений // Электрохимия.1993. Т. 29. № 10. С. 1216 - 1220.
5. Патент RU №74713 G01N27/00 (2006.01) Электрохимический датчик для устройства локального электрохимического экспресс-анализа.

Поступила в редакцию ***5 апреля 2011 г.***

Лыткин Николай Александрович – магистрант, кафедра «Технология электрохимических производств, аналитическая химия, стандартизация и сертификация», Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт). Тел. 8-951-509-51-07. E-mail: LNikSan@mail.ru

Lytkin Nikolay Aleksandrovich – post-graduate, department «Electrochemical Production Technology, Analytical Chemistry, Standardization and Certification», South-Russia State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute). Ph. 8-951-509-51-07. E-mail: LNikSan@mail.ru