

О.І. ПИЛИПЕНКО, канд. техн. наук, асист., НТУ «ХПІ»,

Б.І. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

І.В. ЛАГДАН, студ., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІОНІВ ЛІТІЮ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНО-НІКЕЛЕВОГО ЕЛЕКТРОДА ЛУЖНОГО АКУМУЛЯТОРА

В статті описані результати дослідження з визначення впливу добавки гідроксиду літію на питому ємність, віддачу за ємністю та характерні особливості зарядно-розрядних кривих оксидно-нікелевої активної маси. Показано, що введення іонів Li^+ до складу електроліту не викликає зміни особливостей процесів заряду і розряду електрода, водночас сприяючи підвищенню значень його електричних параметрів. На основі отриманих експериментальних даних встановлений взаємозв'язок між концентрацією добавки у розчині та її впливом на досліджені експлуатаційні показники системи.

Ключові слова: акумулятор, оксидно-нікелевий електрод, ємність, зарядно-розрядні характеристики, активна маса.

1. Вступ. Для сучасної техніки характерне широке використання хімічних джерел струму (ХДС). Досягнення в області ХДС є настільки важливими, що нерідко взагалі визначають можливість інженерної реалізації технічного пристрою. Відомо декілька десятків потенційно перспективних електрохімічних систем, що можуть використовуватись для цієї мети, однак широке практичне застосування знайшли лише декілька з них [1 – 5]. Одне з провідних місць за масштабами промислового виробництва займають нікель-залізні і нікель-кадмієві лужні акумулятори, до переваг яких відносяться можливість експлуатації при низьких температурах, здатність витримувати глибокий перезаряд і пере розряд, значний ресурс роботи, простота експлуатаційного обслуговування [4]. Позитивним електродом ХДС цього типу є система $\text{Ni}|\text{NiOOH}|\text{OH}^-$ яка представляє суміш метагідроксиду нікелю з електропровідною добавкою. Коефіцієнт використання активної маси позитивного електроду в найбільш сприятливих умовах не перевищує 80 %. Для покращення електричних параметрів лужних акумуляторів до складу електроліту або активної маси на стадії виготовлення вводять активуючі добавки в якості яких знайшли застосування сполуки літію, барію, кобальту.

© О.І. Пилипенко, Б.І. Байрачний, І.В. Лагдан, 2013

Найбільш широко використовується гідроксид літію. Згідно відомих даних кількість LiOH , яку рекомендують вводити в електроліт, складає від 1 до 20 г/дм^3 , причому в літературі відсутнє пояснення вибору концентрації добавки [2, 3]. Метою даного дослідження стало встановлення впливу концентрації гідроксиду літію у електроліті на електричну ємність та віддачу за ємністю оксидно-нікелевого електроду.

2. Методика експеримента. Дослідження проводили при кімнатній температурі в скляній електрохімічній комірці за трьохелектродною схемою, що включала робочий і допоміжний електроди та електрод порівняння. Поляризацію електродів здійснювали в гальваностатичному режимі за допомогою джерела живлення PINTEK PW-3032R. Величину струму реєстрували вольтамперметрами M2038. Для фіксації значень потенціалів електродів використовували мультиметри Keithley-2000, дані з яких записували на персональний комп'ютер.

Як робочий електрод використовували зразки промислового металокерамічного електроду нікель-кадмієвого акумулятора, який складається з нікелевої сітки-струмовідводу з впресованою сумішшю метагідроксиду нікелю і графіту. Попередня підготовка зразка до роботи полягала у проведенні його дворазового заряду і розряду у водному розчині КОН з концентрацією 300 г/дм^3 . Заряд електроду проводили шляхом анодної поляризації зразка струмом густиною 2 А/дм^2 . Густина катодного розрядного струму складала $0,2 \text{ А/дм}^2$. Зразки активованих робочих електродів зберігали у відповідних розчинах. Кінець процесу заряду або розряду визначали за формою хронопотенціограми електроду. При цьому кінець заряду фіксували як момент різкого зміщення потенціалу в бік позитивних значень, який відповідав початку інтенсивного виділення кисню на поверхні електроду. Відповідно сигналом кінця розряду було зміщення потенціалу електроду в область негативних значень, обумовлене підвищенням електричного опору активної маси електроду.

Як допоміжний електрод використовували нікелеву стрічку товщиною $0,1 \text{ мм}$, звернуту у вигляді циліндра. Допоміжний електрод перед проведенням експерименту промивали водопровідною водою, знежирювали водною суспензією карбонату натрію, після чого зразок знову промивали водопровідною і дистильованою водою та просушували.

Потенціали електродів вимірювали відносно хлорид-срібного електроду порівняння. Розчин та електроліти для проведення експерименту готували на

дистильованій воді з використанням КОН і КСІ марки "ч.д.а." і LiOH марки "ч."

3. Отримані результати. Як вже зазначалося в п. 2, для визначення ємності використовувались хронопотенціограми (зарядні і розрядні криві) робочого електроду, одержані при його заряді (розряді) в гальваностатичному режимі. Для виявлення впливу LiOH паралельно був проведений "чистий" експеримент, метою якого стало дослідження особливостей заряду-розряду у розчині КОН без домішок.

Типова хронопотенціограма оксидно-нікелевого електроду, отримана в процесі його заряду у розчині КОН, наведена на рис. 1, а.

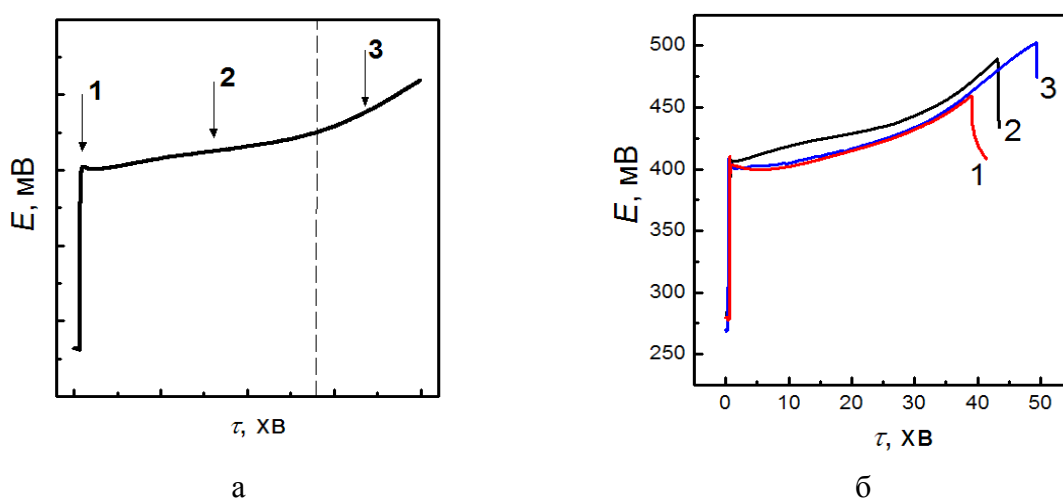


Рис. 1 – Зарядні криві оксидно-нікелевого електроду, одержані у розчині КОН (а) і КОН + LiOH (б) в умовах анодної поляризації струмом густиною 2 А/дм^2 : а) $C_{\text{KOH}} = 300 \text{ г/дм}^3$; б) $C_{\text{KOH}} = 300 \text{ г/дм}^3 + C_{\text{LiOH}}$: 1 – (50 г/дм^3) , 2 – (1 г/дм^3) , 3 – (10 г/дм^3) .

Одержану залежність можна умовно розділити на три ділянки.

На першій при замиканні ланцюга відбувається різкий стрибок потенціалу, який відповідає величині поляризації електроду при проходженні струму; залежність потенціалу від часу на ділянці 2 є лінійною, однак після пропускання через електрод деякої кількості електрики, яка відповідає закінченню процесу окислення основної маси метагідроксиду, спостерігається поступове збільшення швидкості здвигу потенціалу в напрямку позитивних значень (ділянка 3).

Основною електрохімічною реакцією на вищезазначених ділянках є окиснення гідроксиду нікелю до метагідроксиду [2]. Вихід за струмом цієї реакції не досягає 100 %, оскільки на поверхні електроду проходить суміщений

процес виділення кисню, який в лужному середовищі відбувається з гідроксил-іонів.

Процес окиснення OH^- -іонів пояснює форму зарядної кривої на якій підвищення величини анодної поляризації відповідає зростанню швидкості електрохімічної реакції виділення кисню.

Оскільки для протікання цієї реакції необхідна більша енергія активації, яка для електрохімічних процесів дорівнює поляризації, на кривій заряду спостерігається зміщення потенціалу в бік позитивних значень. Водночас введення в електроліт гідроксиду літію не змінює форму зарядної кривої (рис. 1, б), що свідчить про те, що введення нового компоненту в електроліт не викликає зникнення старих або появи нових додаткових реакцій.

Розрядна крива оксидно-нікелевого електроду, одержана в розчині KOH , також характеризується наявністю трьох ділянок (рис. 2, а).

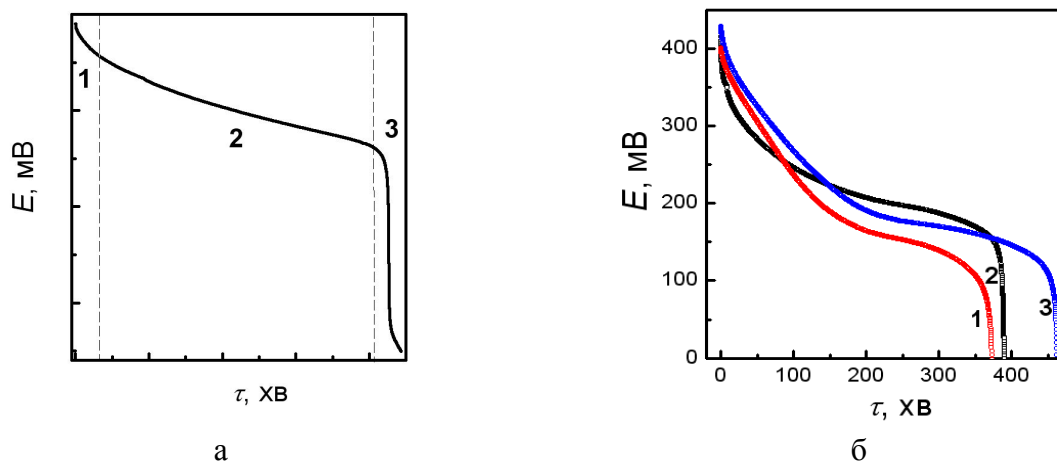


Рис. 2 – Розрядні криві оксидно-нікелевого електроду, отримані у розчині KOH (а) і $\text{KOH} + \text{LiOH}$ (б) в умовах катодної поляризації струмом густиною $0,2 \text{ А/дм}^2$: а) $C_{(\text{KOH})} = 300 \text{ г/дм}^3$; б) $C_{(\text{KOH})} = 300 \text{ г/дм}^3 + C_{(\text{LiOH})}$: 1 – (100 г/дм^3), 2 – (1 г/дм^3), 3 – (50 г/дм^3).

Відразу після замкнення ланцюга спостерігається незначне зміщення потенціалу в бік від'ємних значень (ділянка 1).

Приблизно через 45 – 60 хв. швидкість зниження потенціалу приймає постійне значення і на ділянці 2 залежність має лінійну форму.

Суміщеною реакцією при катодній поляризації є процес відновлення водню, швидкість якого на ділянках 1 і 2 є незначною і поступово зростає по мірі відновлення NiOOH . Різкий здвиг потенціалу на ділянці 3 є сигналом закінчення цільової електрохімічної реакції. Опір активної маси при цьому різко зростає, що викликає підвищення напруги на комірці і протікання процесу

відновлення протонів на електроді.

Добавка гідроксиду літію не змінює форму розрядних характеристик електроду і на них теж можна виділити три вищеописані ділянки (рис. 2, б).

Результати досліджень показують, що добавка LiOH обумовлює підвищення електричної ємності оксидно-нікелевого електроду (рис. 3, а). Катіон літію, маючи незначний радіус, швидко дифундує в матрицю позитивного електроду і легко адсорбується активною масою, перешкоджаючи дифузії іонів OH^- в кристалічну решітку NiOOH та зменшуючи агломерацію зерен метатгідроксиду нікелю з утворенням структури з меншою активністю.

Цей процес позитивно впливає на глибину проникнення фронту реакції в зерно активної маси і сприяє підвищенню зарядної ємності електроду внаслідок усунення дифузійного гальмування. Крім того, при адсорбції іонів Li^+ відбувається підвищення електричної провідності гідроксидів нікелю, а також в деякій мірі зростає поляризація реакції виділення кисню.

Це приводить до підвищення виходу за струмом основної реакції і також збільшує робочу ємність електроду [2, 4].

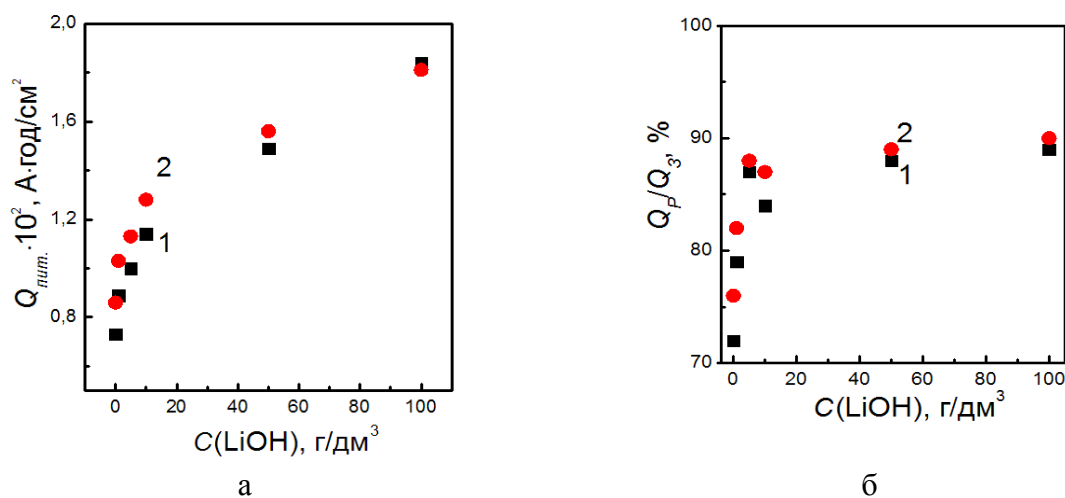


Рис. 3 – Залежність питомої ємності (а) і віддачі за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду від концентрації LiOH у $300 \text{ г} / \text{дм}^3$ розчині КОН. Густина струму розряду $0,2 \text{ А} / \text{дм}^2$: 1, 2 – дані відповідно для першого і другого циклів "заряд-розряд".

З рис. 3 помітно, що наявність в електроліті гідроксиду літію викликає збільшення питомої ємності (а) і підвищує віддачу за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду.

Найбільший явно ефект спостерігається при збільшенні концентрації LiOH в електроліті з 1 до $10 \text{ г} / \text{дм}^3$; її подальше зростання викликає уповільнення швидкості росту вказаних параметрів.

Слід зазначити, що при проведенні роботи ми визначали вплив добавки LiOH саме на питома, а не абсолютне значення ємності електроду.

Використання для досліджень зразків, які представляли собою фрагменти промислового оксидно-нікелевого електроду, не дозволяло розраховувати абсолютне значення їх ємності внаслідок ускладнень, що виникли на стадії експерименту і були пов'язані з неможливістю підтримання постійності площі поверхні зразків, яка заходила в контакт з електролітом.

Тому в роботі було досліджено вплив добавки на питому ємність, яку розраховували як відношення фактичної електричної ємності електроду до площі робочої поверхні зразка.

При проведенні повторного заряду і розряду електроду спостерігається деяке підвищення величин питомої ємності електрода (рис. 3, а; різниця між 1 і 2), причому "чистий" експеримент, проведений для електроду у розчині КОН без добавки LiOH, демонструє її доволі суттєве зростання в процесі циклування (рис. 4).

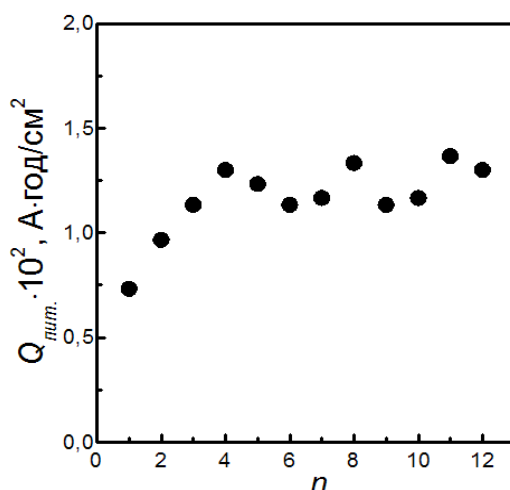


Рис. 4 – Залежність питомої ємності оксидно-нікелевого електроду від кількості циклів "заряд-розряд", одержана у розчині гідроксиду калію при розряді струмом густиною 0,2 А/дм². Концентрація КОН 300 г/дм³.

Дане спостереження може бути пояснено активацією електроду внаслідок збільшення коефіцієнту використання активної маси в початковий період експлуатації [4].

Однак в цілому проведені експерименти дозволяють зробити два важливі висновки:

- по-перше, збільшення кількості циклів "заряд-розряд" істотно не впливає на характер залежності і він залишається незмінним;

- по-друге, присутність іонів літію завжди сприяє підвищенню питомої ємності електроду, хоча встановлення кількісних співвідношень між цими величинами потребує подальших досліджень.

Введення до складу електроліту добавки гідроксиду літію збільшує і віддачу за ємністю електроду (рис. 3, б), яка визначається як відношення кількості електрики, отриманої в результаті розряду електроду (розрядної ємності Q_p) до кількості електрики, затраченої на заряд електроду (зарядної ємності Q_z).

Наведені залежності показують, що найбільший ефект проявляється в діапазоні концентрацій LiOH 1 – 10 г/дм³; її подальше зростання справляє менший вплив на дану характеристику електроду.

Для другого циклу "заряд-розряд" спостерігається підвищення віддачі за ємністю, однак дослідження причин та встановлення зв'язків виходили за рамки поставленої мети і потребують додаткових експериментальних даних.

Висновки.

За результатами проведеного дослідження можна зробити декілька основних висновків:

1) добавка LiOH до розчину гідроксиду калію не впливає на характерні особливості (форму) зарядних і розрядних кривих оксидно-нікелевого електроду;

2) присутність іонів літію у електроліті сприяє підвищенню питомої ємності та віддачі за ємністю позитивного електроду, причому найбільш істотний ефект спостерігається в області концентрації добавки 1 – 10 г/дм³;

3) питома ємність та віддача за ємністю підвищується при збільшенні кількості циклів "заряд-розряд", однак в присутності іонів Li⁺ їх значення завжди вищі, ніж у розчині КОН без добавок.

Список літератури: 1. Байрачний Б.І. Технічна електрохімія: підруч. у 4 ч. / Б.І. Байрачний. – Х.: НТУ "ХПІ", 2011. – Ч. 2: Хімічні джерела струму. – 2003 – 174 с. 2. Варыпаев В.Н. Химические источники тока / В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. – М.: Высшая школа, 1990. – 240 с. 3. Хрусталеv Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. – М.: Изумруд, 2003. – 224 с. 4. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока. Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – С-Пб.: Химиздат, 2005. – 264 с. 5. Эрдеи-Груз Т. Химические источники энергии / Т. Эрдеи-Груз. – М.: Мир, 1974. – 304 с.

Надійшла в редколегію 25.09.13

Дослідження впливу іонів літію на електричні характеристики оксидно-нікелевого електроду лужного акумулятора / О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 106 – 113. – Бібліогр.: 4 назв.

В статье описаны результаты исследования по определению влияния добавки гидроксида лития на удельную ёмкость, отдачу по ёмкости и характерные особенности зарядно-разрядных кривых оксидно-никелевой активной массы. Показано, что введение ионов Li^+ в состав электролита не вызывает изменения особенностей процессов заряда и разряда электрода, одновременно обуславливая повышение значений его электрических параметров. На основании полученных экспериментальных данных установлена взаимосвязь между концентрацией добавки в растворе и ее влиянием на исследованные эксплуатационные показатели системы.

Ключевые слова: аккумулятор, оксидно-никелевый электрод, ёмкость, зарядно-разрядные характеристики, активная масса.

This article describes the results of a study to determine the effect of lithium hydroxide additives on the specific capacity, impact on the capacity and features of charge-discharge curves of the nickel oxide active material. Shown that the introduction of Li^+ -ions in the electrolyte does not change the features of the process of charging and discharging of the electrode at the same time causing increasing the value of its electrical characteristics. On the basis of the experimental data revealed a relationship between the concentration of additives in the solution and its impact on the operational performance of the system studied.

Key words: battery, nickel oxide electrode, capacity, charge-discharge characteristics, active mass.

В.В. СЕБКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
В.Н. БАБЕНКО, асс., НТУ «ХПИ»,
В.А. ЛЕВЕНЕЦ, магистр, НТУ «ХПИ»,
Л.С. ИВАНОВ, канд. техн. наук, доц., ХТЕИ, Харьков

ВАРИАНТ АВТОМАТИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОНТРОЛЯ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Исследован вариант автоматизации метода акустического контроля предела прочности σ_B цилиндрического изделия. Предложена структурная схема автоматизированной установки для измерительного акустического контроля параметра σ_B .

© В.В. Себко, В.Н. Бабенко, В.А. Левенец, Л.С. Иванов, 2013