

УДК 621.311.61

И.И. АБРОСИМОВА, К.В. БЕЗРУЧКО, А.О. ДАВИДОВ, А.А. ХАРЧЕНКО

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина

## АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПОРИСТОСТИ КАДМИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НА ЕМКОСТЬ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Рассмотрены электрохимические процессы, протекающие в никель-кадмиевых аккумуляторах при их заряде и разряде. С помощью теории пористого электрода получены математические зависимости, описывающие зависимость потенциала кадмиевого электрода и напряжения никель-кадмиевого аккумулятора от пористости кадмиевого электрода никель-кадмиевого аккумулятора. С помощью полученных математических зависимостей получены разрядные характеристики кадмиевого электрода и никель-кадмиевого аккумулятора в целом, а также предложен способ определения ресурса никель-кадмиевых аккумуляторов.

**Ключевые слова:** никель-кадмиевый аккумулятор, система энергоснабжения, кадмиевый электрод, пористость, пористый электрод.

### Введение

Сегодня трудно себе представить жизнь современного человека без участия различных космических аппаратов: спутников связи (телевидение, радио, телефония, широкополосная связь, мобильная связь), навигационных спутников (глобальная система позиционирования GPS), метеорологических спутников, геологоразведочных спутников. Однако работа этих аппаратов не возможна без электрической энергии и участия систем электроснабжения. И очень часто срок службы космического аппарата напрямую зависит от срока службы системы электроснабжения. В тоже время срок службы энергосистем, напрямую зависит от эксплуатационных характеристик источников тока, входящих в их состав. При отказе источника тока, космические аппараты прекращают свое активное существование. Как правило, в качестве источников тока в энергосистемах космических объектов используются химические источники тока, электрохимические аккумуляторы.

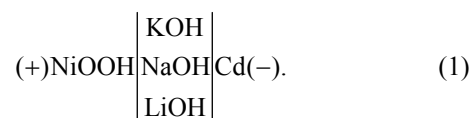
В настоящее время наиболее распространенными системами электроснабжения космических аппаратов являются системы на основе никель-кадмиевых аккумуляторов. Однако до сих пор многие явления, протекающие в никель-кадмиевых аккумуляторах, а также вопросы их оптимальной эксплуатации изучены недостаточно. К таким явлениям, в первую очередь, можно отнести деградиционные процессы, приводящие к снижению ресурса никель-кадмиевого аккумулятора.

Данная статья посвящена процессам, протекающим на кадмиевом электроде никель-кадмиевого аккумулятора. **Целью данной статьи** является

получение математических зависимостей разрядных характеристик кадмиевого электрода и никель-кадмиевого аккумулятора от пористости кадмиевого электрода, и поиск возможности определения ресурса никель-кадмиевого аккумулятора.

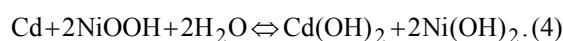
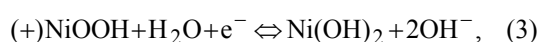
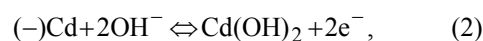
### 1. Электрохимические процессы, протекающие в никель-кадмиевых аккумуляторах

В основу действия никель-кадмиевого аккумулятора положена следующая электрохимическая система (1).



Активным веществом отрицательного электрода служит мелкодисперсный кадмий (иногда смесь железа с кадмием), положительного электрода - гидроксид никеля (III) (смешанный с графитом или лепестковым никелем).

При разряде никель-кадмиевого аккумулятора на электродах протекают процессы (2) и (3) и суммарное уравнение токообразующих процессов имеет следующий вид (4).



Однако данные реакции являются более схематичными, поскольку не показывают истинного механизма протекания токообразующих реакций, протекающих на электродах никель-кадмиевых аккумуляторов.

## 2. Кадмиевый электрод

Электрохимические реакции на кадмиевом электроде протекают с участием процесса растворения и образования гидросокомплексов кадмия. Поэтому в данном случае, для ресурса кадмиевого электрода на первый план выходит пористость электрода. Пористость активной массы кадмиевого электрода обусловлена ее структурой и выражается в наличии пустых промежутков между отдельными зернами, кристаллами и другими элементами грубой структуры. С пористостью активной массы в первую очередь связана скорость диффузии электролита при заряде и разряде.

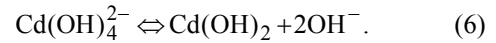
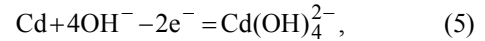
В иностранной и отечественной литературе теории пористого электрода посвящено большое число источников, однако данные теории не учитывают влияние пористости на емкость и ресурс аккумулятора в целом [1 – 3].

Для получения данных зависимостей воспользуемся математической моделью, описывающей анодное окисление пористого кадмиевого электрода в щелочном электролите, разработанной А.А. Москвичевым [4].

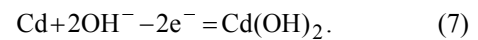
Модель основана на протекании процесса в единичной цилиндрической поре (рис. 1). Пора образована активным веществом, слоем продуктов реакции и заполнена электролитом.

Особенностью электрохимического поведения

кадмия является то, что в ходе его анодного растворения по реакции (5) образуется пересыщенный раствор гидросокомплекса кадмия, который при распаде, по реакции (6), образует самостоятельную новую твердую фазу с низкой удельной электропроводностью.



Гидроксид кадмия, осаждающийся на частицах активного вещества, уменьшает долю истинной удельной поверхности и изменяет физико-химические свойства границы раздела электрод/раствор. Процесс окисления кадмия в щелочи также может протекать и по твердофазному механизму (7):



Следовательно, модель кадмиевого электрода должна учитывать изменение пористости, активной поверхности и размеров частиц активного вещества, механизм протекания электрохимических и химических реакций.

Как известно, потенциал кадмиевого электрода равен разности стандартного электродного потенциала кадмиевого электрода и поляризации кадмиевого электрода:

$$E_{\text{Cdэл-да}} = E_{\text{Cd}}^0 - \eta, \quad (8)$$

где  $E_{\text{Cdэл-да}}$  – потенциал кадмиевого электрода;

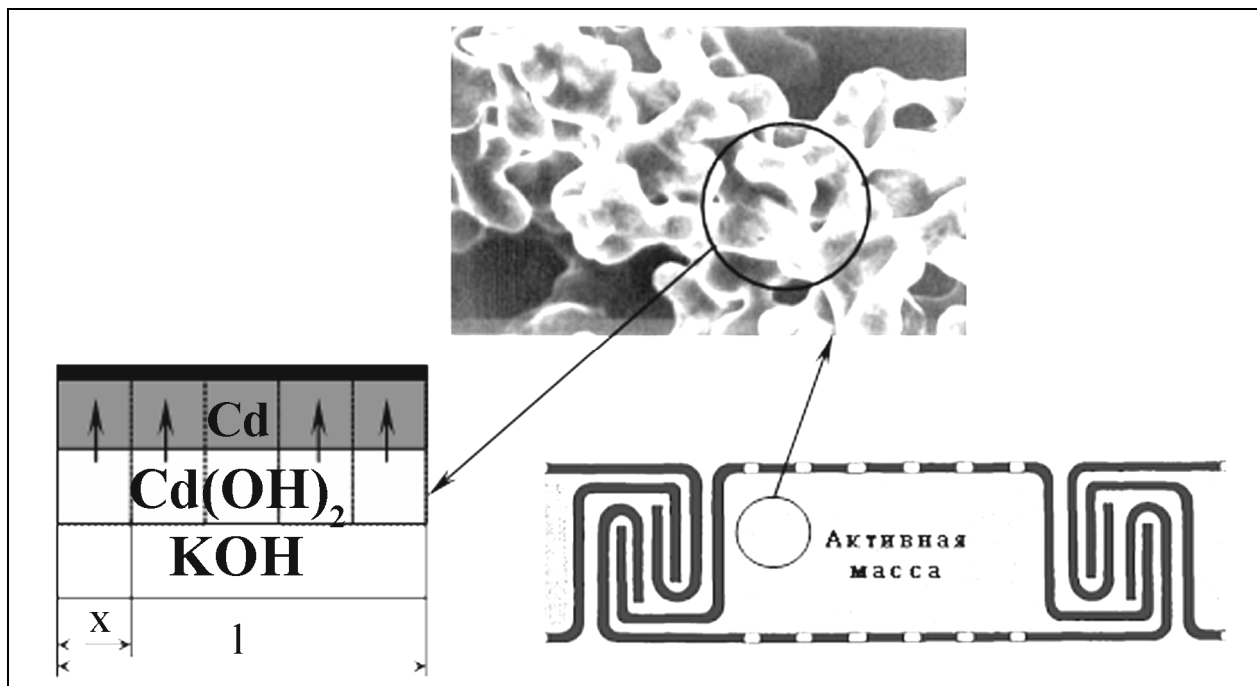


Рис. 1. Внешний вид пористой активной массы и схема поры кадмиевого электрода:  
x - толщина зоны по макропоре; l - полутолщина электрода

$E_{Cd}^0$  – стандартный электродный потенциал кадмиевого электрода;

$\eta$  – поляризация кадмиевого электрода.

В тоже время падение напряжения кадмиевого электрода относительно стандартного потенциала вызвано несколькими процессами и поляризация кадмиевого электрода равна:

$$\eta = u_{\text{конц}} + u_{\text{эл-т}} + u_{\text{твфаз}}, \quad (9)$$

где  $u_{\text{конц}}$  - концентрационная поляризация;

$u_{\text{эл-т}}$  - падение напряжения в электролите;

$u_{\text{твфаз}}$  - падение напряжения в твердой фазе.

Воспользовавшись моделью разработанной Москвичевым А.А. [4] и модернизировав их в наших целях нами были получены следующие уравнения для расчета поляризации кадмиевого электрода:

$$u_{\text{конц}} = 0,0295 \cdot \lg \left( \frac{c_{\text{гидркомпл}}^{\text{тек}} \cdot (c_{\text{ОН}}^0)^4}{(c_{\text{ОН}}^{\text{тек}})^4 \cdot c_{\text{гидркомпл}}^0} \right) = 0,0295 \cdot \lg \left( \frac{(c_{\text{ОН}}^0)^4 \cdot (k \cdot \tau + 1 / c_{\text{ОН}}^0)^4}{c_{\text{гидркомпл}}^0 \cdot (k \cdot \tau + 1 / c_{\text{гидркомпл}}^0)} \right), \quad (10)$$

где  $c_{\text{гидркомпл}}$  – начальные и текущие концентрации гидроксокомплекса кадмия;

$c_{\text{ОН}}$  – начальные и текущие концентрации гидроксид-ионов,

$k$  – константа скорости реакции;

$\tau$  – время реакции.

$$u_{\text{эл-т}} = S \cdot i_{\text{эл-т}} \cdot I \cdot \int_0^{l(\tau)} \frac{dx}{\chi_{\text{эл-т}}} + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left( \frac{t_{\text{гидкомпл}}}{2} \cdot \ln c_{\text{гидркомпл}} + t_{\text{ОН}} \cdot \ln c_{\text{ОН}} \right), \quad (11)$$

где  $S$  – площадь поверхности электрода;

$i_{\text{эл-т}}$  – ток по электролиту;

$$E_{\text{Cdэл-да}} = E_{\text{Cd}}^0 - 0,0295 \cdot \lg \left( \frac{(c_{\text{ОН}}^0)^4 \cdot (k \cdot \tau + 1 / c_{\text{ОН}}^0)^4}{c_{\text{гидркомпл}}^0 \cdot (k \cdot \tau + 1 / c_{\text{гидркомпл}}^0)} \right) - \frac{S \cdot I \cdot i_{\text{эл-т}} \cdot l(\tau)}{\chi_{\text{эл-т}}} - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left( \frac{t_{\text{гидкомпл}}}{2} \cdot \ln c_{\text{гидркомпл}} + t_{\text{ОН}} \cdot \ln c_{\text{ОН}} \right) - \frac{0,026 \cdot t_{\text{гидркомпл}} \cdot \ln c_{\text{гидркомпл}}}{S \cdot \chi_{\text{эл-т}} \cdot \Pi} \cdot (\ln[l(\tau)] - 1) - \frac{\delta_{\text{бар}}}{\chi_{\text{бар}}} \cdot (\ln[l(\tau)] - 1) - \frac{0,0295}{i_{\text{реакц}} \cdot \Pi} \cdot (\ln[l(\tau)] - 1) - S \cdot R_{\text{твфаз}} \cdot i_{\text{фар}} \cdot l(\tau). \quad (14)$$

### 3. Результаты и обсуждение

С помощью уравнения (14) нами были получены разрядные характеристики кадмиевого электрода для трех значений пористости активной массы: 30, 60 и 100% (рис. 2а).

Как видно из приведенных зависимостей, пористость активной массы существенно влияет на емкость кадмиевого электрода.

$I$  – ток разряда;

$l(\tau)$  – толщина зоны по макропоре;

$\chi_{\text{эл-т}}$  – проводимость электролита;

$R$  – универсальная газовая постоянная;

$T$  – температура;

$F$  – постоянная Фарадея;

$t$  – числа переноса гидроксокомплекса и гидроксид-ионов.

$$u_{\text{твфаз}}^{\text{ед}} = \frac{0,026 \cdot t_{\text{гидркомпл}} \cdot \ln c_{\text{гидркомпл}}}{S^2 \cdot \chi_{\text{эл-т}} \cdot \Pi \cdot x} + \frac{\delta_{\text{бар}}}{\chi_{\text{бар}} \cdot S \cdot x} + 0,0295 \cdot \frac{1}{i_{\text{реакц}} \cdot S \cdot \Pi \cdot x} + R_{\text{твфаз}} \cdot i_{\text{фар}}, \quad (12)$$

где  $u_{\text{твфаз}}^{\text{ед}}$  - падение напряжения в единичной макропоре твердой фазы;

$\Pi$  – пористость;

$\delta_{\text{бар}}$  – толщина барьерной пленки;

$\chi_{\text{бар}}$  – проводимость барьерной пленки;

$i_{\text{реакц}}$  – ток реакции;

$R_{\text{твфаз}}$  – сопротивление твердой фазы;

$i_{\text{фар}}$  – фарадеевский ток.

Однако уравнение (12) действительно только для зоны макропоры. Проинтегрируем его, для того чтобы получить уравнение для расчетов падения напряжения в твердой фазе для всего электрода в целом:

$$u_{\text{твфаз}} = S \cdot \int_0^{l(\tau)} u_{\text{твфаз}}^{\text{ед}} dx. \quad (13)$$

Таким образом, подставив уравнения (10), (11) и (13) в уравнение (8) мы получим математическую зависимость для расчета разрядной характеристики кадмиевого электрода в зависимости от пористости активной массы кадмиевого электрода:

Для получения разрядных кривых никель-кадмиевого аккумулятора в целом, воспользуемся уравнением для расчета потенциала гальванического элемента:

$$E_{\text{Ni-Cd}} = E_{\text{Ni}} + E_{\text{Cd}},$$

где  $E_{\text{Ni-Cd}}$  – напряжение никель-кадмиевого аккумулятора;

$E_{\text{Ni}}$  – напряжение никелевого электрода;

$E_{\text{Cd}}$  – потенциал кадмиевого электрода.

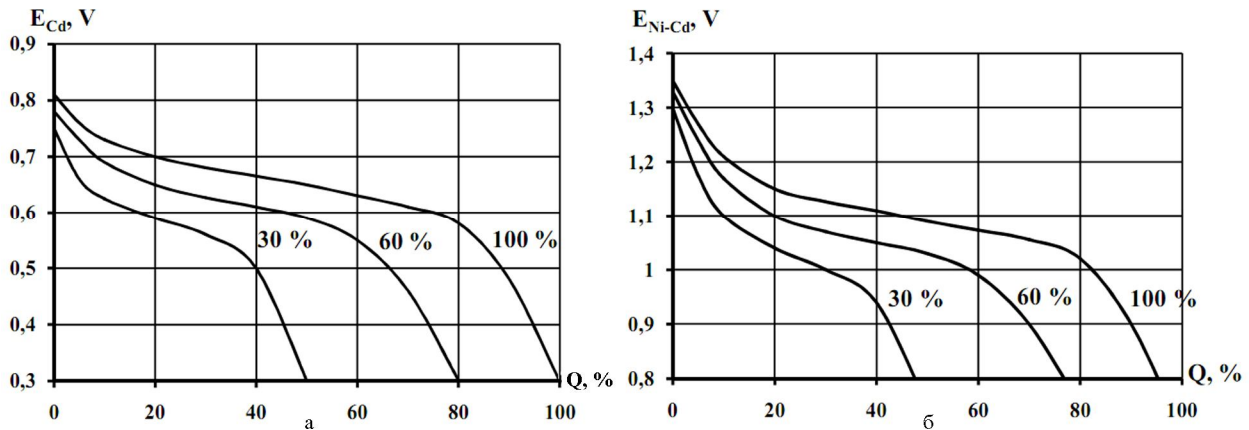


Рис. 2. Разрядные характеристики кадмиевого электрода (а) и никель-кадмиевого аккумулятора (б) при различных степенях пористости активной массы кадмиевого электрода

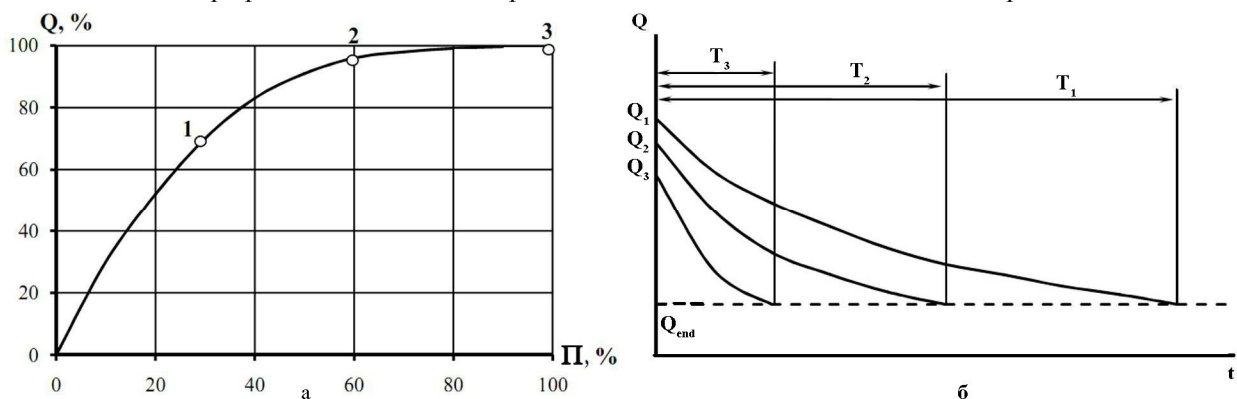


Рис. 3. Зависимость емкости (а) и ресурса никель-кадмиевых аккумуляторов (б) от степени пористости активной массы кадмиевого электрода

Предположив, что потенциал окисно-никелевого электрода не зависит от пористости никелевого электрода, и воспользовавшись разрядными характеристиками окисно-никелевого электрода, приведенными В.В. Теньковцевым и Б.И. Центером [5], мы получили разрядные кривые никель-кадмиевого электрода при различных значениях пористости кадмиевого электрода (рис. 2б). Как следует из данных зависимостей, пористость активной массы кадмиевого электрода также оказывает влияние и на емкость никель-кадмиевого аккумулятора в целом.

Воспользовавшись значениями емкости никель-кадмиевого аккумулятора при нескольких значениях пористости кадмиевого электрода, мы получили кривую зависимости емкости никель-кадмиевого аккумулятора от пористости кадмиевого электрода (рис. 3а).

Таким образом, с помощью этих данных была построена кривая зависимости падения емкости никель-кадмиевого аккумулятора во времени при различных значениях пористости кадмиевого электрода (рис. 3б).

Зависимости были построены для точек 1-3 рис. 3а. Следовательно, для точки 1 начальная емкость равна  $Q_1$ , а ресурс никель-кадмиевого аккумулятора будет равен  $T_1$ .

## Заключение

Полученные нами, на основании теории пористого электрода, математические зависимости описывают процесс разряда пористого кадмиевого электрода и никель-кадмиевого электрода, а также позволяют предсказать влияние этого фактора на отдаваемую им емкость.

В тоже время, полученные нами математические зависимости после дополнительной доработки позволяют спрогнозировать ресурс никель-кадмиевого аккумулятора.

Предложенные математические зависимости позволяют разрабатывать новые методы ускоренных испытаний (ускоряя негативные процессы) и новые методы восстановления характеристик аккумуляторов (компенсируя негативные процессы).

## Литература

1. Чирков Ю.Г. Теория пористых электродов: расчет габаритных характеристик катода для случая, когда поляризационная кривая имеет участки с различными наклонами / Ю.Г. Чирков, В.И. Ростокин // *Электрохимия*. – 2006. – №7 (42). – С. 806-812.

2. Салтыков Ю.В. Теория пористых гидрофобизированных электродов, применяемых в электрохимии / Ю.В. Салтыков, В.Л. Корниченко // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2005. – № 13. – С. 587-598.

3. Hampson N.A. *The electrochemistry of porous*

*electrodes flooded, static (natural) electrodes* / N.A. Hampson, A.J. McNeil // *Electrochemistry*. – 1983. – Vol. 8. – P. 1-53.

4. Москвичев А.А. Закономерности массопереноса в пористом кадмиевом электроде никель-кадмиевых аккумуляторов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 02.00.04 / Москвичев Александр Александрович; Нижегородский гос. тех. ун-т. – Н.Новгород, 2008. – 21 с.

5. Теньковцев В.В. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов / В.В. Теньковцев, Б.И. Центер. – Л: Энергоатомиздат, 1985. – 96 с.

Поступила в редакцию 1.04.2011

**Рецензент:** д-р физ.-мат. наук, проф. кафедры аэрокосмической теплотехники А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «Харьковский авиационный институт», Украина.

## АНАЛІЗ ВПЛИВУ ПОРИСТОСТІ КАДМІЄВОГО ЕЛЕКТРОДУ НА ЄМНІСТЬ НИКЕЛЬ-КАДМІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

*І.І. Абросімова, К.В. Безручко, А.О. Давідов, А.А. Харченко*

Розглянуто електрохімічні процеси, що протікають в нікель-кадмієвих акумуляторах. Приведено виведення математичних залежностей, які описують роботу пористого кадмієвого електроду нікель-кадмієвого акумулятора. Показано, що такі математичні залежності враховують пористість активної маси кадмієвого електроду. За допомогою математичних залежностей отримано розрядні характеристики кадмієвого електроду та нікель-кадмієвого акумулятору в цілому, а також запропоновано спосіб визначення ресурсу нікель-кадмієвих акумуляторів.

**Ключові слова:** нікель-кадмієвий акумулятор, система енергопостачання, кадмієвий електрод, пористість, пористий електрод.

## ANALYSIS OF CADMIUM ELECTRODE POROSITY INFLUENCE ON THE CAPACITY OF NICKEL-CADMIUM ACCUMULATORS

*I.I. Abrosimova, K.V. Bezruchko, A.O. Davidov, A.A. Kharchenko*

Electrochemical processes taking place in nickel-cadmium accumulators are considered. The conclusion with the respect to mathematical dependences, we have come to, describes the work of a porous cadmium electrode of nickel-cadmium accumulator. It is shown that the received mathematical dependences take into account the porosity of cadmium electrode active mass cores. With the help of the received mathematical dependences some calculations are made to determine the discharge characteristics of cadmium electrode and nickel-cadmium accumulator, on the whole. Also, on the base of calculations the method determination the resource of the nickel-cadmium accumulators has been proposed.

**Keywords:** nickel-cadmium accumulator, power supply system, cadmium electrode, porosity, porous electrode.

**Абросімова Ірина Ігорівна** – студентка кафедри енергоустановок і двигателів космічних летательних апаратів Національного аэрокосмічного університета ім. Н.Е. Жуковського «Харьківський авіаційний інститут», Харьков, Україна.

**Безручко Константин Васильевич** – д-р техн. наук, проф., проректор по науково-педагогічній роботі Національного аэрокосмічного університета ім. Н.Е. Жуковського «Харьківський авіаційний інститут», Харьков, Україна, e-mail: khai@ai.kharkov.ua.

**Давідов Альберт Оганезович** – канд. техн. наук, докторант кафедри енергоустановок і двигателів космічних летательних апаратів Національного аэрокосмічного університета ім. Н.Е. Жуковського «Харьківський авіаційний інститут», Харьков, Україна.

**Харченко Андрей Анатольевич** – научний співробітник кафедри енергоустановок і двигателів космічних летательних апаратів Національного аэрокосмічного університета ім. Н.Е. Жуковського «Харьківський авіаційний інститут», Харьков, Україна.