

УДК 532.516

В.И.Елисеев*, Ю.П.Совит*

*Днепропетровский национальный университет им.О.Гончара

ИОНООБМЕН В ЯЧЕКЕ СОЛЕВОГО ОСАДКА НА ПОЛОЖИТЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ РАЗРЯДЕ СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Розглянута двовимірна задача про іонообмін в порі сольового осаду на катоді свинцевого акумулятора при його розряді. Проведено чисельні рішення і показані розподіли концентрацій іонів Pb^{2+} в дифузійній області подвійного електричного шару в залежності від сили струму і потенціалу на границі.

Ключові слова: іонообмін, сольовий осад, свинцевий акумулятор, катодний розряд.

Рассмотрена двумерная задача об ионообмене в поре солевого осадка на катоде свинцевого аккумулятора при его разряде. Проведены численные решения и показаны распределения концентраций ионов Pb^{2+} в диффузионной области двойного электрического слоя в зависимости от силы тока и потенциала на границе.

Ключевые слова: ионообмен, солевой осадок, свинцовый аккумулятор, катодный разряд.

We consider a two-dimensional problem of ion Pb^{2+} exchange in the pore salt deposits on the cathode lead battery when it discharges. Numerical solutions and shows the distributions of ion concentrations in the diffusion region of the electric double layer, depending on the current and potential at the boundary.

Keywords: ion-exchange, salt deposit, lead accumulator, cathode discharge

Введение. Электрохимические аккумуляторы широко используются в составе энергоустановок ракетно-космического назначения. Для определения работоспособности и длительности эксплуатации они проходят ресурсные испытания, в результате чего вырабатываются математические модели определяющие долгосрочность работы и качественные рабочие характеристики приборов [1]. Для построения таких моделей необходимо изучение теоретических механизмов приэлектродных явлений, в основе которых лежит ионообмен, проходящий во время разряда и заряда аккумуляторов.

Массообменные процессы в приэлектродном пространстве представляют и значительный научный интерес, т.к. они, во-первых, определяют работу электрохимических аппаратов; и, во-вторых, связаны с целым комплексом физико-химических явлений, требующих своего изучения. К ним относятся, например, переходы электронов через границу “твердое тело – электролит”, образование солевых пористых осадков, образование оксидных пленок, взаимодействие пленок с электродами и электролитом. Исследование кинетики электродных

процессов наталкивается на значительные трудности, как физико-химического, так и математического характера. Введение и развитие теории двойного электрического слоя (ДЭС), например [2,3], в значительной степени облегчает изучение приэлектродных процессов, позволяет определить зону наиболее активного взаимодействия компонентов.

В настоящее время исследования в области приэлектродных процессов в значительной степени концентрируются на изучении образующихся твердых осадков – пористых солевых пленок, оксидных пленок, металлических осадков в топливных элементах. Этим вопросам посвящено значительная доля текущих публикаций, например [3,4]. Структура этих образований в значительной степени связана с локальным массообменом, проходящим в той или иной приэлектродной области. В связи с этим представляет интерес рассмотрение задач о распределении компонентов электролита вблизи электродной поверхности в различных геометрических и кинетических ситуациях. В данной работе проведем изучение диффузионных процессов в приэлектродной области положительного электрода из PbO_2 при разряде свинцово-кислотного аккумулятора. В отличие от анода, на положительном электроде аккумулятора при разряде электрохимический процесс проходит значительно сложнее.

В работах [5,6], посвященных моделированию разряда катода, в качестве кинетической схемы представлена система электрохимических уравнений, которая, в конечном итоге, сводится к системе [7,8]



где первое уравнение определяет гетерогенный процесс перехода электронов с поверхности электрода в электролит, а второе описывает химический процесс в диффузионной части ДЭС.

Ионообмен при разряде. Постановка задачи. Появление, в соответствии с формулой (2), нейтрального компонента $PbSO_4$ в растворе должно приводить к его осаждению на поверхности электрода, что является причиной первичной пассивации электрода [4,9]. Процесс образования пористых солевых осадков на поверхностях электродов свинцовых аккумуляторов в современной литературе описан слабо. Для отрицательного электрода этот процесс более ярко выражен. Некоторые данные имеются, например, в [7,8]. Для положительного электрода практически никаких данных нет. Вследствие этого, примем, что солевой осадок, как и на аноде, имеет пористую структуру. В качестве поры рассмотрим плоский прямоугольник, одна сторона которого (узкая шириной $2H_Y$) является электродом, две других параллельных длиной H_X являются поверхностями солевого пористого осадка. Противоположная электроду сторона открыта – через нее поступает электролит [10]. Размеры пористого осадка (ширина слоя) соответствуют характерному размеру диффузионной части ДЭС и характерному масштабу поры солевого осадка.

Выпишем двухмерные уравнения ионообмена в этой области, принимая во внимание, что в процессе участвуют следующие компоненты:

1 - HSO_4^- , 2 - H_3O^+ , 3 - Pb^{2+} , 4 - $PbSO_4$, 5 - PbO и H_2O

$$\frac{\partial(c_1)}{\partial t} + \frac{\partial(c_1 u)}{\partial x} = D_1 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial c_1}{\partial x} - \gamma c_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial c_1}{\partial y} - \gamma c_1 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} - \frac{M_1}{\rho} j, \quad (3)$$

$$\frac{\partial(c_2)}{\partial t} + \frac{\partial(c_2 u)}{\partial x} = D_2 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial c_2}{\partial x} + \gamma c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial c_2}{\partial y} + \gamma c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} + \frac{M_2}{\rho} j, \quad (4)$$

$$\frac{\partial(c_3)}{\partial t} + \frac{\partial(c_3 u)}{\partial x} = D_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial c_3}{\partial x} + 2\gamma c_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial c_3}{\partial y} + 2\gamma c_3 \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right] \right\} - \frac{M_3}{\rho} j, \quad (5)$$

$$\frac{\partial(c_4)}{\partial t} + \frac{\partial(c_4 u)}{\partial x} = D_4 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_4}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c_4}{\partial y} \right) \right\} + \frac{M_4}{\rho} j, \quad (6)$$

$$\frac{\partial(c_5)}{\partial t} + \frac{\partial(c_5 u)}{\partial x} = D_5 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c_5}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c_5}{\partial y} \right) \right\}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) \right\} = \rho F \left(\frac{c_1}{M_1} - \frac{c_2}{M_2} - 2 \frac{c_3}{M_3} \right), \quad (8)$$

$$c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 + c_G = 1; \quad (9)$$

где t - время, с; x, y - координаты, соответственно, продольная и поперечная, м; c_j - массовые концентрации компонентов; u - гидродинамическая скорость среды, возникающая в результате растворения металла электрода, м/с; φ электрический потенциал, В; ρ - плотность среды (принимается постоянной); D_j - коэффициенты диффузии компонентов, кг/м^3 ; M_j - молярные массы, кг/моль ; $\gamma = RT/F$, В^{-1} ; R - универсальная газовая постоянная, $\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; T - температура, К; F - число Фарадея, Кул/моль ; ε_0 - диэлектрическая постоянная вакуума, Ф; ε - коэффициент диэлектрической постоянной среды; j - источник, образующиеся вследствие химической реакции. Для реакции (2) имеем

$$j = \frac{k \rho^3}{M_1 M_3 M_G} c_1 c_3 c_G, \quad (10)$$

где M_G и c_G - соответственно молекулярная масса жидкости и ее концентрация в растворе; k - коэффициент, характеризующий скорость реакции. Реакции (1), (2) идут в момент прохождения по ячейке электрического тока, поэтому гранич-

ные условия должны быть согласованы с величиной плотности тока, вследствие чего потоки на поверхности электрода ($x = 0$) будут иметь вид:

$$uc_1 - D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial x} - \gamma c_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = g_{X1} = 0, \quad (11)$$

$$uc_2 - D_2 \left(\frac{\partial c_2}{\partial x} + \gamma c_2 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = g_{X2} = -4 \frac{M_2}{\rho F} i, \quad (12)$$

$$uc_3 - D_3 \left(\frac{\partial c_3}{\partial x} + 2\gamma c_3 \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) = g_{X3} = \frac{M_3}{2\rho F} i, \quad (13)$$

$$uc_4 - D_4 \frac{\partial c_4}{\partial x} = g_{X4} = 0, \quad (14)$$

$$uc_5 - D_5 \frac{\partial c_5}{\partial x} = g_{X5} = 0, \quad (15)$$

$$uc_G - D_G \frac{\partial c_G}{\partial x} = g_{XG} = 6 \frac{M_G}{\rho F} i, \quad (16)$$

где i - плотность электрического тока, А/м². Величину потенциала на электроде будем задавать в виде некоторой положительной по отношению к электролиту величины

$$\varphi = a. \quad (17)$$

Принимая во внимание, что процесс осаждения нейтральной компоненты медленный по сравнению с установлением электрического поля примем, что все поперечные потоки при $y = 0$ (условие симметрии) и $y = H_Y$ (условие отсутствия адсорбции и поперечных токов) равны нулю, т.е.

$$g_{Yj} = 0. \quad (18)$$

При этом условие симметрии выполняется и для потенциала, а на стенке осадка будем считать его равным потенциалу электрода. На открытой границе ($x = H_X$) примем:

$$c_1 = c_1^*, c_2 = c_2^*, g_{X3} = g_{X4} = g_{X5} = 0; \quad (19)$$

$$\sigma \frac{\partial \varphi}{\partial x} = -i, \quad (20)$$

где σ электропроводимость электролита.

Обезразмерим выписанные уравнения, введя следующие величины: $\tau = t/T_W$, $\zeta = x/H_X$, $\eta = y/H_Y$, $\bar{\varphi} = \varphi/1B = R\zeta + \phi$, $c_j = C_j \exp(-z\gamma\phi)$, T_W - временной масштаб. Тогда выписанные уравнения примут вид:

$$\left(\frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \gamma C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right) + \frac{UH_Y}{D_5} \left(\frac{\partial C_1}{\partial \zeta} + \gamma C_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) = d_1 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C_1}{\partial \eta}\right) + \gamma \frac{\partial C_1}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} +$$

$$+ d_1 \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial C_1}{\partial \zeta}\right) + \gamma R \frac{\partial C_1}{\partial \zeta} + \gamma \left(\gamma R C_1 + \frac{\partial C_1}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} - B_1 \exp(-\gamma\varphi) j \quad (21)$$

$$\left(\frac{\partial C_2}{\partial \tau} - \gamma C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right) + \frac{UH_Y}{D_5} \left(\frac{\partial C_2}{\partial \zeta} - \gamma C_2 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) = d_2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C_2}{\partial \eta}\right) - \gamma \frac{\partial C_2}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} +$$

$$+ d_2 \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial C_2}{\partial \zeta}\right) - \gamma R \frac{\partial C_2}{\partial \zeta} + \gamma \left(\gamma R C_2 - \frac{\partial C_2}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} + B_2 \exp(\gamma\varphi) j \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial C_3}{\partial \tau} - 2\gamma C_3 \frac{\partial \varphi}{\partial \tau}\right) + \frac{UH_Y}{D_5} \left(\frac{\partial C_3}{\partial \zeta} - 2\gamma C_3 \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) = d_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C_3}{\partial \eta}\right) - 2\gamma \frac{\partial C_3}{\partial \eta} \frac{\partial \varphi}{\partial \eta} \right\} +$$

$$+ d_3 \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \left\{ \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial C_3}{\partial \zeta}\right) - 2\gamma R \frac{\partial C_3}{\partial \zeta} + 2\gamma \left(2\gamma R C_3 - \frac{\partial C_3}{\partial \zeta}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta} \right\} - B_3 \exp(2\gamma\varphi) j \quad (23)$$

$$\frac{\partial C_4}{\partial \tau} + \frac{UH_Y}{D_5} \frac{\partial C_4}{\partial \zeta} = d_4 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C_4}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial C_4}{\partial \zeta}\right) \right\} + B_4 j, \quad (24)$$

$$\frac{\partial C_5}{\partial \tau} + \frac{UH_Y}{D_5} \frac{\partial C_5}{\partial \zeta} = d_5 \left\{ \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial C_5}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial C_5}{\partial \zeta}\right) \right\}, \quad (25)$$

$$\beta \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \eta}\right) + \left(\frac{H_Y}{H_X}\right)^2 \frac{\partial}{\partial \zeta} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\right) = \left(\frac{H_Y}{H_D}\right)^2 (m_1 c_1 - m_2 c_2 - 2m_3 c_3), \quad (26)$$

где было положено $T_W = H_Y^2 / D_5$; $m_j = M_5 / M_j$; $H_D^2 = \rho F / \varepsilon_0 \varepsilon M_G$; $B_j = \frac{M_j H_Y^2}{\rho D_G}$.

Коэффициент β является искусственно введенным, он должен быть довольно малой величиной. Принимая во внимание, что процесс диффузии достаточно медленный, а время установления квазиравновесного состояния практически очень мало, примем $\beta = 0,1$. Это позволяет решать задачи с удовлетворительной точностью и значительно уменьшить машинное время для численного решения варианта.

Результаты расчетов. На рис. 1 – 4 показаны кривые характеризующие распределение потенциала и концентрации Pb^{2+} в ячейке в квазиравновесном состоянии, устанавливающегося примерно за 10^{-7} с.

Из рисунка 1 видно, что в средней полосе ячейки потенциал быстро достигает своего нулевого значения, соответствующего раствору.

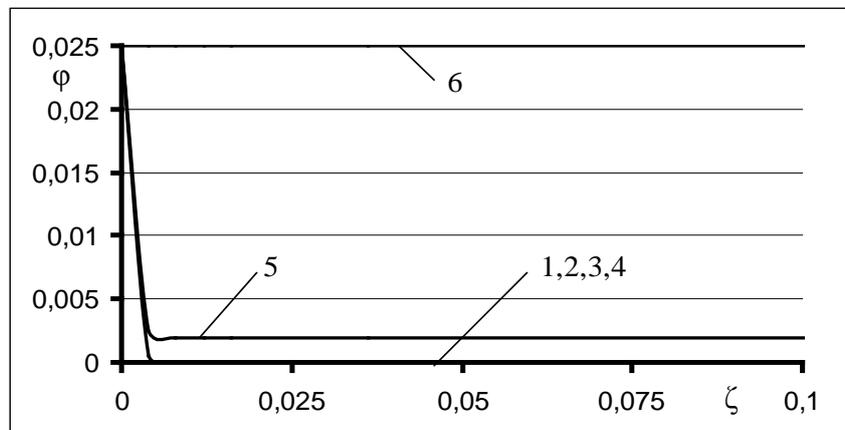


Рис. 1. Распределение потенциала вдоль ячейки для $a=0,025$ В и $c_{1\infty}=0,2$.
1 – $\eta=0$; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 0,98; 6 – 1 (граница)

Об изменении потенциала поперек ячейки можно судить по кривым 5 и 6, здесь наблюдается такое же резкое изменение, что и вдоль ячейки. Установление такого распределения практически не зависит от электрического тока. Это связано с тем, что как и для отрицательного электрода [10], концентрация компонента Pb^{2+} даже для сравнительно больших токов по сравнению с зарядонесущими компонентами раствора незначительна. При этом изменение HSO_4^- и H_3O^+ в ячейке практически незаметно. Вследствие этого распределение потенциала в ячейке устанавливается ионами раствора.

На следующих рисунках 2 – 4 показаны кривые изменения концентраций Pb^{2+} в ячейке для разных величин электрического тока.

Эти распределения в значительной степени отличаются от распределений в ячейках на отрицательном электроде [10]. Как видно из этих рисунков ионы Pb^{2+} отталкиваются от положительно заряженной стенки и концентрируются в срединных областях ячейки, вследствие чего концентрация у поверхности, в отличие от анода, резко падает, а в середине возникает даже некоторый максимум.

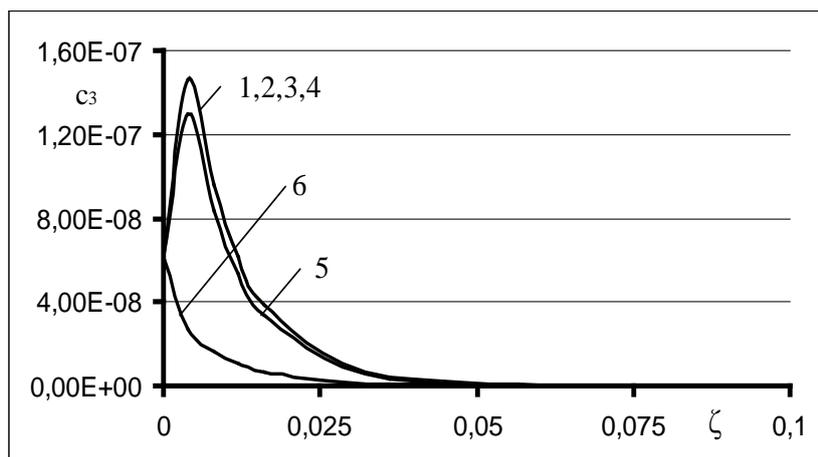


Рис. 2. Распределение концентрации Pb^{2+} в ячейке для $a=0,025V$, $c_{1\infty}=0,2$ и $i=20 A/m^2$. 1 – $\eta=0$; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 0,98; 6 – 1 (граница).

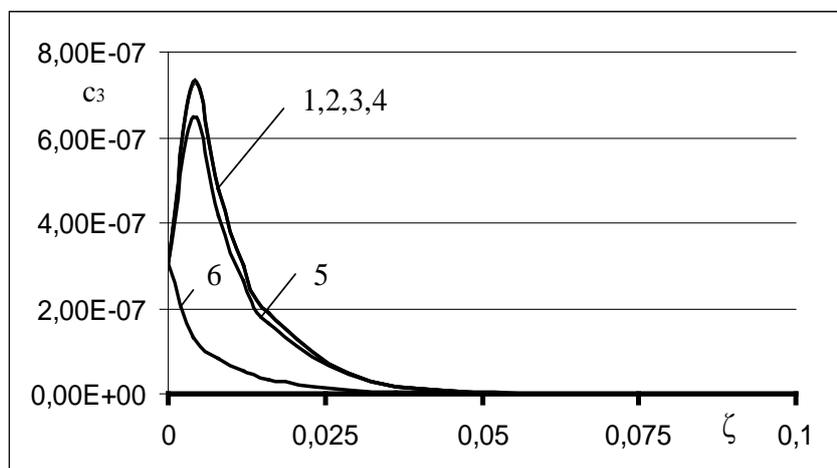


Рис. 3. Распределение концентрации Pb^{2+} в ячейке для $a=0,025V$, $c_{1\infty}=0,2$ и $i=100 A/m^2$. 1 – $\eta=0$; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 0,98; 6 – 1 (граница).

Сравнение рис. 2 и рис. 3 показывает, что отношение токов в пять раз сохраняется и на распределениях соответствующих кривых. Интересно отметить, что изменение коэффициента k (результаты расчетов здесь не приводятся) в большой степени влияет на распределение. Его уменьшение (здесь приведены расчеты только при $k=1$) приводит к расширению зоны распространения концентрации Pb^{2+} , а увеличение – к уменьшению зоны и уменьшению максимума в распределении. Изменение величины c_3 при $a = 0,05V$ показано на рис. 4.

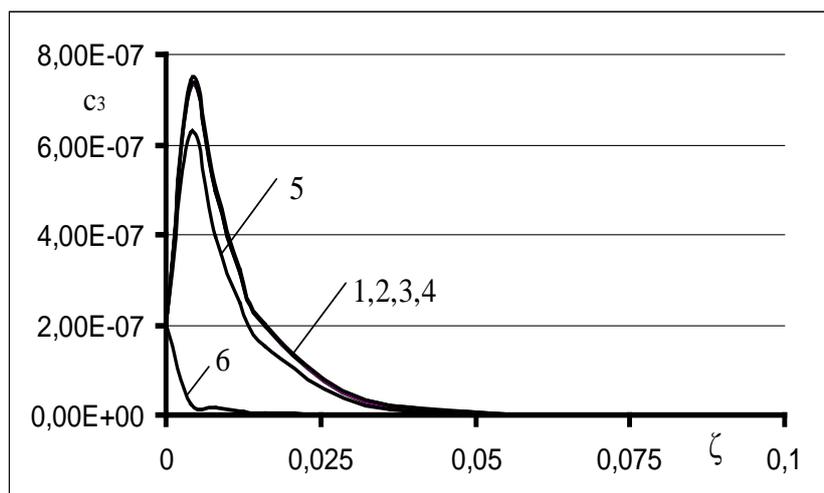


Рис. 4. Распределение концентрации Pb^{2+} в ячейке для $a=0,05В$, $c_{1\infty}=0,2$ и $i=100 А/м^2$.
1 – $\eta=0$; 2 – 0,4; 3 – 0,8; 4 – 0,9; 5 – 0,98; 6 – 1 (граница).

Сравнивая этот рисунок с рисунком 3 видим, что кривые концентраций мало изменяются, в основном это касается начального значения c_3 при $\zeta=0$. Таким образом, в диффузионной части ДЭС положительного электрода при разряде аккумулятора участвуют, практически, те же самые зарядонесущие компоненты, что и у поверхности отрицательного электрода. Из-за потенциалов поверхностей электродов относительно раствора (на отрицательном $a < 0$, на положительном $a > 0$) распределения концентраций Pb^{2+} значительно отличаются друг от друга. В результате этого реакция образования солевого компонента на отрицательном электроде идет у поверхности осадка, что способствует его осаждению, а на положительном смещается к центру ячейки. Это, видимо, приводит к более рыхлому и, возможно, слабовыраженному солевому осадку на положительном электроде.

Библиографические ссылки

1. Ширинский С.В. Метод ускоренных ресурсных испытаний электрохимических аккумуляторов энергоустановок ракетно-космических летательных аппаратов : дисс. ... канд. техн. наук: 05.05.03. Автореферат. – Нац. аэрокосм. ун-тет им. Н.Е. Жуковского, ХАИ, Харьков, 2010.
2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник для химико-технологических специальностей вузов. / Л.И.Антропов – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
3. Дамаскин Д.Д. Электрохимия / Д.Д. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М.: Химия., 2006. – 672с .
4. Попов Ю.А. Моделирование первичной пассивации металлов / Ю.А.Попов //Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 6. – С. 1099-1104.

5. Руденко М.Г. Моделирование квазиравновесного разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора в условиях постоянной концентрации кислоты на поверхности раздела электрод/раствор электролита /М.Г.Руденко // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67, №8. – С. 1687-1691.
6. Семененко М.Г. Применение метода приближения эффективной среды для исследования диффузионных процессов разряда положительного электрода свинцово-кислотного аккумулятора / М.Г.Семененко // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, №6. – С. 668-674.
7. Дасоян М.А. Современная теория свинцового аккумулятора / М.А. Дасоян, И.А. Агуф. – Л.: Энергоиздат, 1975. – 200с.
8. Русин А.И. Свинцовые аккумуляторы и батареи: справоч. пособ. / А.И. Русин, Л.Д. Хегай. – СПб, 2003. – 102с.
9. Феттер К. Электрохимическая кинетика /К.Феттер. – М.: Химия, 1967. – 856с.
10. Елисеев В.И. Массообмен в поре солевого осадка на поверхности анода свинцового аккумулятора в процессе разряда / В.И.Елисеев // Вісн. Дніпропетр. університету. Сер. Механіка. – 2013. – Вип. 17, Т. 1. – С. 81 – 86.

Надійшла до редколегії 15.06.2014