00346575 1

На правах рукописи

Гуров Сергей Вячеславович

МАКРОКИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРЯДА ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

02.00.04 – "Физическая химия" (технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

2 6 MAP 2009

Нижний Новгород - 2009

Работа выполнена в Нижегородском государственном техническом университ имени Р.Е. Алексеева на кафедре "Технология электрохимических производств"

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Гунько Юрий Леонидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Федорова Елена Александровна

кандидат технических наук
Москвичев Александр Николаевич

Ведущая организация: **ФГУП Нижегородский научно-исследовательски приборостроительный институт «Кварц», г. Нижний Новгород**

Защита состоится «24» апреля 2009 года в 13^{00} ч. на заседании диссертационного совета Д 212.165.06 при Нижегородском государственном техническом университет им. Р.Е. Алексеева по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д.24, корп 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Нижегородског государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева.

Автореферат разослан « » марта 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Соколова Т.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Широкое распространение в качестве источников тока получили никель-железные аккумуляторы. Основными областями их применения является железнодорожный транспорт и средства электрифицированной тяги. Использованию таких аккумуляторов в других областях препятствуют плохая работоспособность при низких температурах и больших разрядных плотностях токах, высокий саморазряд. Это связано с пассивацией железа при указанных режимах эксплуатации аккумулятора и низкой коррозионной стойкостью железного электрода в щелочных растворах. Улучшение электрохимических характеристик железного электрода может быть достигнуто применением активирующих добавок. Наиболее широкое распространение в качестве активатора железа получила сульфидная сера. В качестве улучшающих добавок могут выступать соединения никеля, свинца и меди. Сведения о применении органических веществ с целью снижения саморазряда или повышения емкости железного электрода практически отсутствуют.

Основной тип железных электродов, применяемых в тяговых никель-железных аккумуляторах, это электроды ламельной конструкции. Железные электроды ламельной конструкции имеют ряд недостатков: низкий коэффициент использования железа, высокий саморазряд, плохая работоспособность на отрицательных температурах, низкие удельные электрические характеристики. Создание железного электрода с более высокими удельными характеристиками за счет изменения его конструкции и технологии изготовления приведет к расширению областей применения никель-железного аккумулятора. Повышение емкостных характеристик пористого электрода и разработка новых типов источников тока требуют проведения большого объема исследовательских работ. Оптимизация состава активной массы и конструкции электродов может быть проведена при значительно меньших материальных затратах и за более короткий срок путем создания математических моделей процессов, протекающих при разряде никель-железного аккумулятора. Таким образом, создание железного электрода с повышенными электрическими характеристиками за счет использования безламельной конструкции и введения в активную массу эффективных улучшающих добавок остается актуальной задачей.

Цель работы. Создание математических моделей разряда оксидноникелевого и железных электродов различных конструкций.

На основе разработанных моделей провести анализ работы никель-железного аккумулятора при различных условиях эксплуатации.

Поиск новых эффективных улучшающих добавок в железный электрод, повышающих коэффициент использования активного вещества и снижающих его саморазряд.

Разработка тягового никель-железного аккумулятора с повышенными удельными электрическими характеристиками с безламельными железными электродами на основе магнетита.

Научная новизна. Разработаны математические модели разряда железного и оксидноникелевого электродов ламельной и безламельной конструкции, описывающие изменение их структуры, концентрации электролита и распределение электрохимического процесса по толщине электродов. Выявлены причины низкого коэффициента использования железа. Обоснован принцип выбора улучшающих добавок для железного электрода. Разработанная математическая модель разряда ламельного и безламельного оксидноникелевого электрода учитывает диффузию протона в высших оксидах никеля и позволяет рассчитать изменение степени окисленности по глубине зерна высших оксидов никеля. На основе математических моделей положительного и отрицательного электродов описан процесс разряда никель-железных аккумуляторов с различными конструкциями положительного и отрицательного электродов.

Практическая ценность работы. Показаны пути повышения электрохимических характеристик пористого железного электрода. Найдены улучшающие добавки, увеличивающие коэффициент использования активного вещества. Предложенные модели железного, оксидноникелевого электродов и никель-железного аккумулятора позволяют оптимизировать их конструкцию и выявить электрод-ограничитель емкости при различных режимах эксплуатации источника тока. Разработаны никель-железные аккумуляторы с безламельными вальцованными (прессованными) электродами из природного магнетита, работающими в условиях свободной сборки и имеющие высокие емкостные характеристики.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на XI и XIII конференциях молодых ученых (г. Нижний Новгород, 2006 – 2008 г.г.); международных научно-технических конференциях "Будущее технической науки" (г. Нижний Новгород, 2006 – 2008 г.г.)

Проведены испытания разработанных безламельных железных электродов в ООО «Омега», г. Нижний Новгород

Публикации По результатам работы опубликовано 6 печатных работ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, общих выводов, списка литературы (130 наименований), трех приложений; изложена на 188 страницах машинописного текста; содержит 25 таблиц, 75 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность избранной темы, формируется цель работы и ее практическая значимость.

В первой главе проведен критический обзор имеющихся работ по катодным и анодным превращениям на железе в щелочных растворах, свойствам образующихся продуктов разряда его активного вещества, влияния различных добавок на емкостные характеристики и сохранность отрицательного электрода. Проведен анализ возможности расширения сферы применения аккумуляторов никель-железной электрохимической системы.

Методика эксперимента. Содержится описание методики изготовления

электродов, техники проведения различных электрохимических исследований и изучения электрических характеристик монолитных и пористых железных электродов, никель-железных аккумуляторов. Для исследований анодного поведения железа в щелочных растворах применялись хроноамперометрические, хроновольамперометрические, переменнотоковые методы. Для измерений применялись потенциостат Пи-50-1.1, цифровые вольтметры В7-38, мост переменного тока, источники постоянного тока Б5-74.

В экспериментальной части математически описан процесс анодного окисления ламельного и безламельного железного электрода в щелочном электролите. Модели пор таких электродов представлены на рисунке 1.

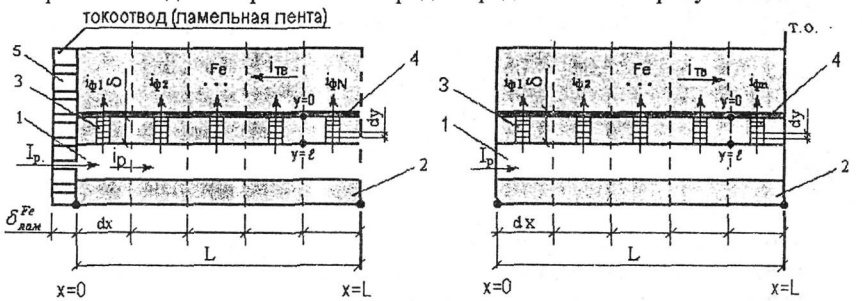

Рисунок 1 - Схематичное изображение поры ламельного (А) и безламельного (Б) железных электродов

1 - пора, заполненная электролитом; 2 - гидроксид железа; 3 - микропоры в слое $Fe(OH)_2$; 4 - барьерный слой из оксидов железа; 5 – ламель, служащая токоотводом; L - полутолщина электрода; $I_{p.}$ - ток разряда; $i_{ф.}$ - фарадеевский ток; $i_{p.}$ – ток, протекающий по жидкой фазе; $i_{тв.}$ – ток, протекающий по твердой фазе; $\delta_{лам}^{Fe}$ - толщина ламельной ленты; δ - толщина продуктов разряда.

Особенностью электрохимического поведения железа является то, что в ходе его анодного растворения по реакции $Fe+2OH^- -2\bar{e}=Fe(OH)_2$ продуктом разряда является твердая фаза с низкой удельной электропроводностью. Образование данной фазы приводит к уменьшению истинной удельной поверхности активного вещества и изменяет физико-химические свойства активной массы. Следовательно, модель железного электрода должна учитывать изменение пористости, активной поверхности и размеров частиц активного вещества.

Градиент потенциала в многокомпонентном электролите при прохождении электрического тока может быть описан модифицированным законом Ома: $\frac{dE_P}{dx} = -\frac{1}{\chi_P^{эфф}} \cdot i_P - \frac{R \cdot T}{F} \cdot \sum_{k=1}^{M} \frac{t_k}{z_k} \cdot \frac{d \ln C_k}{dx}$, где первое слагаемое уравнения характеризует омические потери напряжения в растворе электролита, а второе учитывает вклад диффузионного потенциала; t_k, z_k и C_k -

числа переноса, заряд и концентрация k-иона; $\chi_P^{эфф}$ - эффективное значение электрической проводимости электролита.

Градиент потенциала в твёрдой фазе электрода может быть описан законом Ома: $\frac{dE_{ТВ}}{dx} = -\frac{1}{\chi_{ТВ}^{эфф}} \cdot i_{ТВ}$, где $\chi_{тв}^{эфф}$ – эффективное значение электрической проводимости твердой фазы.

Для расчета эффективной проводимости твердой фазы, активное вещество электрода было представлено в виде цепочки кристаллов металлического железа с растущим на них слоем гидроксида железа (рис. 2).

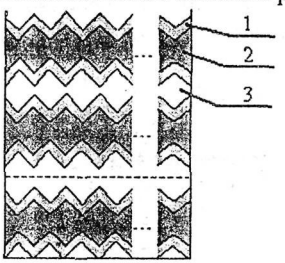

Рисунок 2 - Схематичное представление структуры активного вещества железного электрода.
1 - продукты электрохимической реакции;
2 - кристаллы активного вещества;
3 – пора электрода.

В ходе разряда, размер частиц металлического железа уменьшается и далее между ними образуется слой гидроксида железа с существенно низкой электропроводностью по сравнению с железом.

Такое модельное представление твердой фазы позволяет учесть уменьшение размера зерен активного вещества, потерю контакта между частицами электропроводного металлического железа в ходе разряда и уменьшение истинной удельной поверхности за счет ее экранирования продуктами окисления железа.

Кроме сопротивления электролита и твердой фазы на распределение тока значительное влияние может оказать величина фарадеевского сопротивления (сопротивление переносу заряда). Величина фарадеевского сопротивления может считаться независимой от плотности тока (при сохранении неизменной концентрации электролита и температуры): $R_П = \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \frac{1}{j_0}$, где j_0 – ток обмена реакции окисления железа.

В разработанной модели предполагалось, что пленка продуктов электрохимической реакции состоит из беспористого барьерного слоя с довольно высоким омическим сопротивлением и низким коэффициентом диффузии реагирующих ионов, а также рыхлого слоя гидроксида железа, в порах которого происходит диффузия компонентов электролита. Общее сопротивление оксидов железа складывается из суммы сопротивлений электролита в порах пленки $R_{ОХ}$ и сопротивления барьерного слоя $R_{Б.ПЛ.}$:

$R_{ox} = \frac{W_{Fe(OH)_2}}{S_{уд}} \cdot \frac{1}{\chi^{эфф.}_{эл.пл}}$; $R_{Б.Пл.} = \delta_{Б.Пл.} \cdot \frac{1}{\chi_{Б.Пл}}$, где $W_{Fe(OH)_2}$ - удельное содержание $Fe(OH)_2$; $S_{уд}$ - удельная поверхность активного вещества; $\chi^{эфф.}_{эл.пл}$ - эффективная проводимость электролита в порах гидроксида железа; $\delta_{Б.Пл.}$ - толщина барьерного слоя; $\chi_{Б.Пл}$ - проводимость барьерного слоя продуктов окисления железа.

В результате разряда отрицательного электрода происходит уменьшение пористости железного электрода. Расчет пористости активной массы железного электрода проводился исходя из текущих содержаний (W) железа, гидроксида железа, электропроводящих и активирующих добавок.

$$П^{Fe} = 1 - W^{Fe} - W^{Fe(OH)_2} - W_{добавок}.$$

Изменение пористости может быть рассчитано через изменение содержания твердых фаз электрода по уравнению: $\frac{\partial П^{Fe}}{\partial \tau} = \frac{\upsilon_{Fe}}{z \cdot F} \cdot \frac{di_{тв}}{dx} - \frac{\upsilon_{Fe(OH)_2}}{z \cdot F} \cdot \frac{di_{тв}}{dx}$, где $\upsilon_{Fe}, \upsilon_{Fe(OH)_2}$ -удельные мольные объемы железа и гидроксида железа.

При анодном окислении железного электрода происходит расходование щелочи, что будет приводить к снижению времени разряда, особенно при больших плотностях разрядного тока.

Изменение концентрации электролита оказывает влияние на величину тока обмена реакции окисления железа, проводимость электролита в порах, смещение равновесного потенциала железа в щелочи. Поэтому при моделировании железного электрода необходимо учитывать концентрационные профили как по макропоре, так и по микропоре в гидроксидной пленке.

В уравнении для расчета концентрации щелочи по макропоре включались составляющие, учитывающие диффузию, конвекцию и потоки щелочи в микропоры оксидной пленки:

$$\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C_{OH^-}}{\partial x^2} \cdot \frac{D_{щелочи} \cdot П^{Fe}}{\beta^2} + \frac{V}{П^{Fe}} \cdot \frac{\partial C_{щелочи}}{\partial x} + \left(\frac{\partial C_{OH^-}}{\partial \tau} \right)_{\frac{макро}{микро}},$$

где $D_{щелочи}$ – коэффициент диффузии щелочи; τ – время; V - конвективный поток щелочи; β – коэффициент извилистости пор.

Концентрация ионов калия (натрия) определялась из условия электронейтральности раствора.

Коэффициент извилистости пор принимался обратно пропорциональным пористости электрода.

Так как электрохимическая реакция протекает в глубине микропор на поверхности частиц активного вещества, то изменение концентрации по

микропоре рассчитывалось по следующему уравнению: $\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \cdot \frac{D_{щелочи} \cdot \Pi_{пл}}{\beta_{пл}^2}$

со следующими граничными условиями:

при y=0 граничные условия рассчитывались из следующего уравнения

$$D_{щелочи} \cdot \frac{\Pi_{Fe(OH)_2}}{\beta^2} \cdot \frac{dC}{dy}\Big|_{y=0} + \frac{t_{OH^-}}{F \cdot S_{уд} \cdot \Pi_{Fe(OH)_2}} \cdot \frac{di_{тв}}{dy} = \frac{1}{F \cdot S_{уд} \cdot \Pi_{Fe(OH)_2}} \cdot \frac{di_{тв}}{dy},$$

где $\Pi_{пл}$ – пористость пленки продуктов окисления железа; t_{OH^-} – число переноса OH^--иона.

при y=ℓ: $C_{микро} = C_{макро}$

В расчетах учитывалось влияние температуры на электропроводность электролита и коэффициент диффузии ионов.

Величина конвективного потока по толщине определялась изменением пористости электрода: $\frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{\partial \Pi^{Fe}}{\partial \tau}$.

При расчете распределения концентраций щелочи по толщине электрода концентрация *гидроксил-ионов* на границе ламельная лента/активная масса находится из условия неразрывности потока вещества (q) через границу объем раствора/ламельная лента/активная масса:

$$\begin{cases} \frac{D_{эф} \cdot \Pi_{лам}}{\beta_{лам}^2 \cdot \delta_{лам}^{Fe}} \cdot (C_{Об} - C_0) = q \\ \frac{D_{эф} \cdot \Pi^{Fe}}{\beta^2} \cdot \frac{dC_{OH^-}}{dx}\Big|_{x=0} = q \end{cases}$$

$\Pi_{лам}$ – степень перфорации ламели;

$C_{Об}$ – концентрация щелочи в межэлектродном пространстве;

C_O – концентрация щелочи на границе ламель/активная масса электрода.

Уравнения для расчета концентрации щелочи по толщине электрода рассчитывались при следующих начальных и граничных условиях:

начальные условия: $C_{макро.} = C_{Об}$; $C_{микро.} = C_{Об.}$; $v = 0$.

Величины $C_{макро}$ и $C_{микро}$ - концентрации гидроксил-ионов в макропорах и микропорах оксидной пленки электрода.

граничные условия: при x=0 концентрация щелочи рассчитывалась из условия неразрывности потока; при x=L $\frac{dC}{dx}\Big|_{x=L} = 0$; $\frac{dv}{dx}\Big|_{x=L} = 0$

Таким образом, процесс разряда железного электрода, в общем виде, описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} \dfrac{dE_{р}}{dx} = -\dfrac{1}{\chi_{р}^{эфф}} \cdot i_{р} + \dfrac{dEдифф}{dx} \\ \dfrac{dE_{тв}}{dx} = -\dfrac{1}{\chi_{тв}^{эфф}} \cdot i_{тв} \\ E_{р} - E_{тв} - E_{н} = (R_{п} + R_{ох} + R_{б.пл}) \cdot j_{р} \\ j_{р} = \dfrac{1}{S_{уд}} \cdot \dfrac{di_{тв}}{dx} \end{cases}$$

Для ламельного электрода связь между токами в растворе и твердой фазе может быть выражена как $i_{тв} + i_{р} = 0$, для безламельного $i_{тв} + i_{р} = I_{разр}$.

Рассчитанные распределение тока и концентрации щелочи по толщине железного электрода использовались при вычислении текущей поляризации η, В, по уравнениям:

ламельный электрод:

$$\eta = \left(\left.\frac{1}{\chi_{р}^{эфф}}\right|_{x=0} + \left.\frac{1}{\chi_{тв}^{эфф}}\right|_{x=0} + \frac{П_{дам}}{\chi} \right) \cdot I_{разр} + (Rп + Rox) \cdot j\big|_{x=0} - \frac{RT}{F} \sum_{k=1}^{K} \frac{t_k}{z_k} \cdot \ln \left. \frac{C_{объемн}}{C_0} \right|_{x=0} + E_{н}\big|_{x=0},$$

безламельный электрод:

$$\eta = \left.\frac{1}{\chi_{р}^{эфф}}\right|_{x=0} \cdot I_{разр} + (Rп + Rox) \cdot j\big|_{x=0} - \frac{RT}{F} \sum_{k=1}^{K} \frac{t_k}{z_k} \cdot \ln \left. \frac{C_{объемн}}{C_0} \right|_{x=0} + E_{н}\big|_{x=0} + \int_{0}^{L} \frac{1}{\chi_{тв}^{эфф}} \cdot i_{тв},$$

где $j = -\dfrac{1}{S_{уд}} \left. \dfrac{di_{тв}}{dx} \right|_{x=0}$

Расчетные и экспериментальные значения поляризации отличаются не более чем на 5%, что может свидетельствовать о корректности предложенной математической модели разряда железных электродов различных конструкций (рисунок 3).

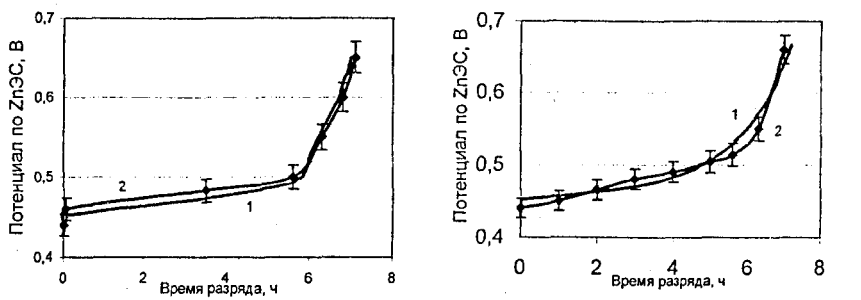

Рисунок 3 - Расчетное и экспериментальное изменение разрядного потенциала ламельного (А) и безламельного из губки (Б) железных электродов никель-железного аккумулятора.

1- расчетное по модели; 2- экспериментальное.

Разрядная плотность тока, мА/см^2: ламельный – 7,5; безламельный – 7,0.

Толщина электрода, мм: ламельный – 2,7; безламельный – 1,8.

Изменение разрядных потенциалов железных электродов связано как с убылью концентрации щелочи в порах электродов, так и с изменением сопротивления активной массы, ее пористости и экранированием поверхности активного вещества слоем продуктов реакции.

Как показали расчеты, в конце разряда ламельного железного электрода при плотности тока 7,5 мА/см^2 содержание щелочи во внутренних зонах ламельного электрода снижается с 6 до 5 моль/дм^3. По сравнению с ламельным электродом, безламельный электрод на основе губчатого железа прорабатывается на большую глубину. По мере протекания процесса электрохимического окисления железа в начальных зонах, профиль реакции смещается вглубь электрода. Наличие наружной стальной ламели с незначительной степенью перфорации, затрудненность доставки щелочи, а также низкая проводимость активной массы электрода приводит к малому коэффициенту использования железа, и, следовательно, не высоким удельным электрическим характеристикам активной массы ламельного электрода.

Как для ламельного, так и для безламельного железного электрода, основной вклад в поляризацию электрода вносит сопротивление барьерной пленки, проводимость активной массы и электролита. На кинетические возможности окисления пористого железного электрода значительное влияние может оказать введение в электролит или активную массу различных добавок. Установлено, что введение меди и свинца приводит к повышению электропроводности, затрудняет выделение водорода и уменьшает затруднения протеканию анодного окисления железа в щелочи (рисунок 4).

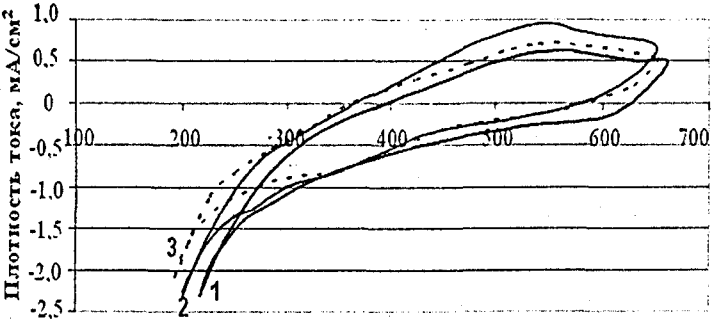

Рисунок 4 - Циклические поляризационные кривые монолитных железных электродов в 5М NaOH: 1 – электрод без добавок, 2 – омедненный электрод, 3 – освинцованный электрод.

Наибольшее увеличение токов анодного окисления железа наблюдается в присутствии меди на поверхности электрода. В присутствии свинца анодная активность железа практически не изменилась, однако следует отметить повышение перенапряжения выделения водорода. Это может быть связано с изменением проводимости барьерных пленок, образующихся на частицах

активной массы. Сопротивление таких поверхностных пленок зависит как от концентрации щелочи, так и вида вводимых улучшающих добавок.

Величина проводимости (рисунок 5) образующегося оксидного барьерного слоя для чистого железа в 5М NaOH, полученная хроноамперометрическим методом составляет $(2\div5)\cdot10^{-7}$ См/м. Уменьшение щелочности приводит к существенному росту проводимости барьерного слоя. Введение свинца практически не влияет на проводимость барьерного слоя. Медь увеличивает проводимость оксида на порядок.

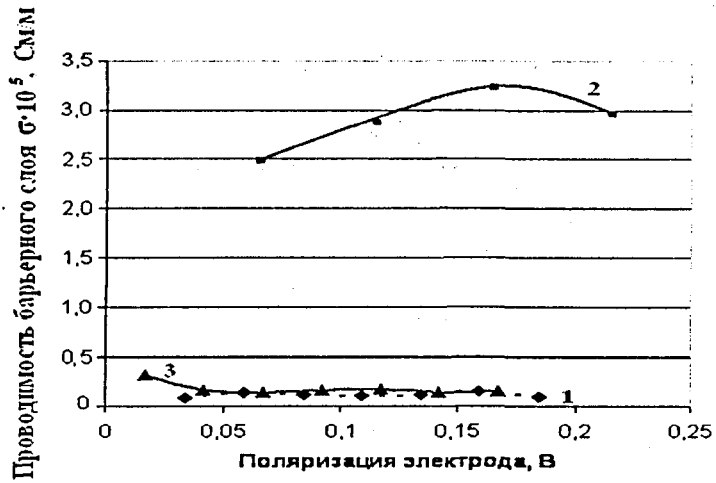

Рисунок 5 – Зависимость проводимости барьерного слоя от поляризации в 5М растворе NaOH: 1–чистое железо; в присутствии на поверхности электрода меди (2) и свинца (3).

Выявление замедленных стадий анодного окисления железа проведено с применением переменнотокового метода исследования. Полученным значениям емкостной и омической составляющих фарадеевского импеданса в наибольшей степени соответствует эквивалентная схема электрод – раствор, представленная на рисунке 6.

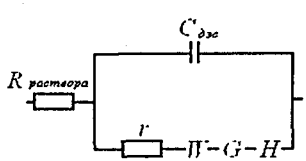

Рисунок 6 – Эквивалентная схема электрод – раствор для процесса окисления железного электрода: Rраствора – сопротивление раствора; Сдэс – емкость двойного электрического слоя; r–сопротивление оксидной пленки; W–импеданс диффузии; G–импеданс гомогенной химической реакции; H–импеданс гетерогенной химической реакции.

Затрудненность окисления железа, вероятнее всего, обусловлена твердофазным переносом ионов через твердую фазу продуктов реакции и обозначены в эквивалентной схеме 6 сопротивлением r.

Осаждение добавки свинца на поверхность железного электрода снижает сопротивление пленки в 1,5÷2 раза. Введение меди, согласно импедансным исследованиям примерно на порядок уменьшает сопротивление барьерной пленки, что подтверждается результатами хроноамперометрических измерений.

Таким образом, улучшение электрических характеристик железного электрода в процессе циклирования и длительного хранения в залитом электролитом заряженном состоянии достигается введением добавок меди и свинца в активную массу железного электрода.

Переход от ламельной к безламельной конструкции железных электродов требует применения в объеме активной массы электрода прочного каркаса, который может быть как металлическим, так и полимерным. Применение в качестве полимерного связующего фторопластовой суспензии или водно-глицеринового раствора поливинилового спирта позволяют создавать безламельные электроды. Однако срок службы таких электродов не велик из-за шламления активной массы, а коэффициент использования железа составляет 18÷20%. Устранение данных недостатков может быть достигнуто совместным введением в активную массу железного электрода соединений сульфата меди и сульфата свинца. В их присутствии значительно повышаются удельные электрические и механические характеристики. Коэффициент использования железа при совместном введении сульфата меди и сульфата свинца составляет 29÷30%. Это позволяет изготавливать железные электроды с удельной емкостью 0,39÷0,40 А·ч/см^3, что примерно в 1,5÷2 раза больше по сравнению с ламельными железными электродами никель-железных аккумуляторов.

Создание высокоемкого железного электрода позволяет расширить область применения никель-железных источников тока.

Емкостные характеристики аккумулятора связаны с конструктивными особенностями электродов. Оптимизация конструкции никель-железных аккумуляторов может быть существенно ускорена при наличии корректных математических моделей оксидноникелевых электродов и аккумулятора в целом. Математическое описание процесса разряда оксидноникелевых электродов проводились с использованием методов, применяемых при моделировании железных электродов. Разработанные модели разряда ламельного и безламельного оксидноникелевых электродов, учитывали распределение степени окисленности активного вещества по глубине зерна и концентрационные изменения в порах электрода с учетом особенностей конструкции.

При описании твердофазной диффузии протонов в высших оксидах никеля принимались следующие допущения:

1) не учитывалась миграция протонов водорода в твердой фазе вдоль поры электрода;

2) текущая степень окисленности активного вещества оксидноникелевого электрода моделировалась смесью NiO_2 и $Ni(OH)_2$.

Проверка корректности представленной модели осуществлялась сравнением теоретических зависимостей поляризации электрода с экспериментальными разрядными кривыми, полученными как для ламельных, так и для металлокерамических оксидноникелевых электродов.

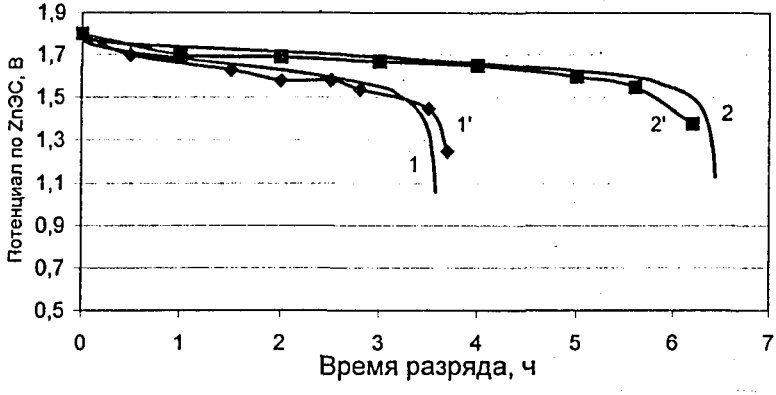

Рисунок 7 – Расчетные (1, 2) и экспериментальные (1', 2') разрядные кривые ламельного ОНЭ аккумулятора ТНЖК-300.
Толщина электрода составляет 4,2 мм; разрядные плотности тока, мА/см^2: 7 (кривые 1, 1'); 11 (кривые 2, 2').

Наибольший вклад в величину поляризации электродов на малых разрядных плотностях тока вносит поверхностная концентрация протонов в зернах активного вещества (рисунок 7).

При разрядах большими плотностями токами наблюдается значительная неравномерность степени окисленности активного вещества, как по толщине электрода, так и в глубину самого зерна высших оксидов никеля. На величину поляризации в этом случае начинает оказывать влияние падение напряжения в электролите и активной массе.

Данная модель, наряду с математической моделью процесса разряда пористого железного электрода может быть использована для описания разряда никель-железного аккумулятора в целом.

Разряд электродов в условиях аккумулятора характеризуется некоторыми особенностями. Концентрационные изменения в одном из электродов сказываются на концентрации электролита в объеме другого электрода, так как происходит процесс диффузии и миграции ионов через сепаратор. Концентрация щелочи может быть определена из условия неразрывности потока вещества через границы железный электрод/межэлектродное пространство/оксидноникелевый электрод.

Разработанная модель позволяет оценить работоспособность как отдельных электродов, так и аккумулятора в целом при различных конструкциях электродов (рисуноки 8, 9).

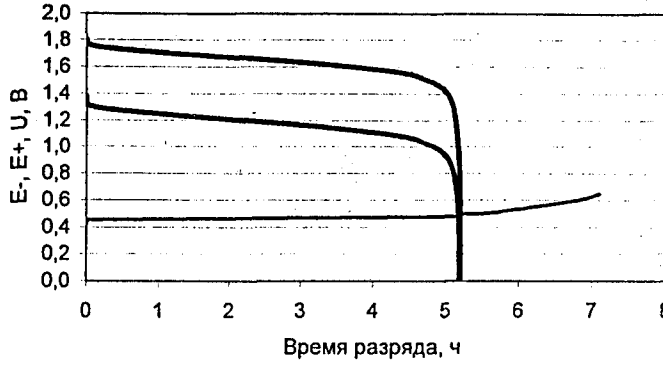

Рисунок 8 - Расчетные значения напряжения (1), разрядных потенциалов (2, 3) никель-железного аккумулятора с ламельным железным (2) и ламельным оксидноникелевым (3) электродами.
Разрядная плотность тока 8,1 мА/см^2. Толщина электрода, мм: ОНЭ - 4,0; железного- 2,7.

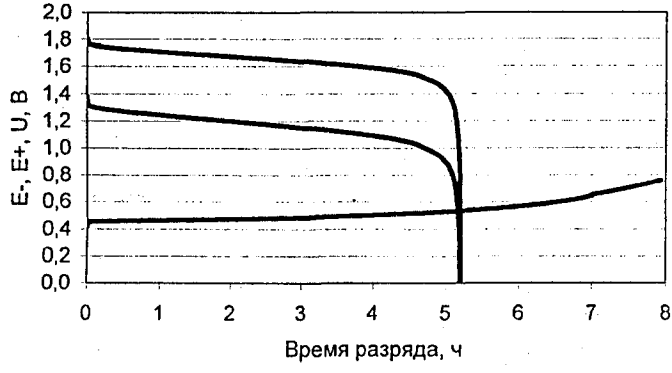

Рисунок 9 - Расчетные значения напряжения (1), разрядных потенциалов (2, 3) никель-железного аккумулятора с безламельным железным (2) и ламельным оксидноникелевым (3) электродами.
Разрядная плотность тока 8,1 мА/см^2. Толщина электрода, мм: ОНЭ - 4,0; железного- 2,0.

Для ламельного оксидноникелевого электрода через 4,5÷5 часов после начала разряда наблюдается довольно быстрое снижение его потенциала, что

приводит к уменьшению и разрядного напряжения аккумулятора. Разрядный потенциал ламельного железного электрода изменяется незначительно.

Замена ламельного железного электрода на более тонкий безламельный практически не сказывается на величине его разрядного потенциала.

Повышение разрядной плотности тока увеличивает поляризацию электродов и соответственно снижает разрядное напряжение. Это связано с большими концентрационными затруднениями и омическими потерями напряжения в положительном и отрицательном электродах.

Для оксидноникелевого электрода, кроме того, наблюдается большая неравномерность степени окисленности вещества по глубине зерна. Резкое изменение напряжения аккумулятора в конце разряда связано со значительным израсходованием активного кислорода высших оксидов никеля, приводящим к увеличению сопротивления активного вещества и уменьшению коэффициента диффузии протонов.

Значительные концентрационные изменения щелочи происходят в безламельном железном электроде (рисунок 10), что связано с его меньшей по сравнению с ламельным толщиной и пористостью.

Проведенные расчеты показали удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей. Это дает возможность использовать модель для оптимизации конструкции никель-железного аккумулятора с различными комбинациями электродов. Предложенный состав активной массы и разработанная модель позволяют рекомендовать ее и для тяговых никель-железных источников тока.

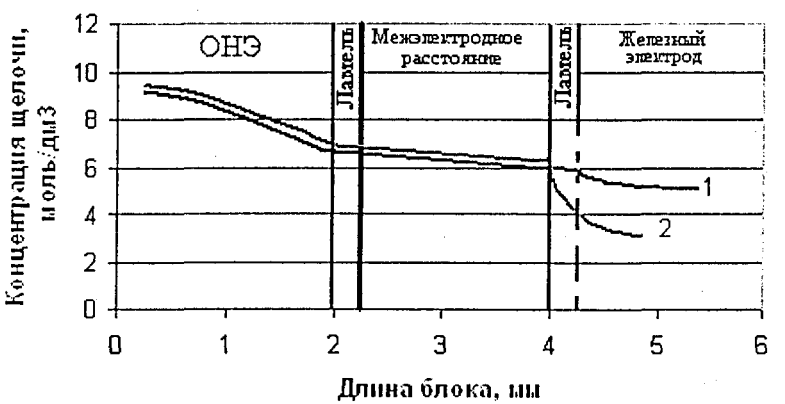

Рисунок 10 – Распределение концентрации щелочи по электродному блоку в конце разряда: 1 - ламельный ОНЭ / межэлектродное пространство / ламельный железный электрод;
2 - ламельный ОНЭ / межэлектродное пространство / безламельный железный электрод из магнетита.

Плотность разрядного тока 8,1 мА/см^2. Толщина ламельного ОНЭ - 4 мм, толщина ламельного железного электрода - 2,7 мм, безламельного железного электрода - 2,0 мм.

На основе проведенной работы были созданы никель-железные аккумуляторы различной емкости. В таких аккумуляторах применялся заводской ламельный оксидноникелевый электрод, а противоэлектродом служил разработанный безламельный железный на основе магнетита. Оптимизация конструкции аккумулятора была проведена при помощи разработанных математических моделей. Ограничителем емкости такого аккумулятора на различных режимах разряда оставался положительный электрод, что подтверждает правильность выводов, сделанных по разработанной модели (рисунок 11).

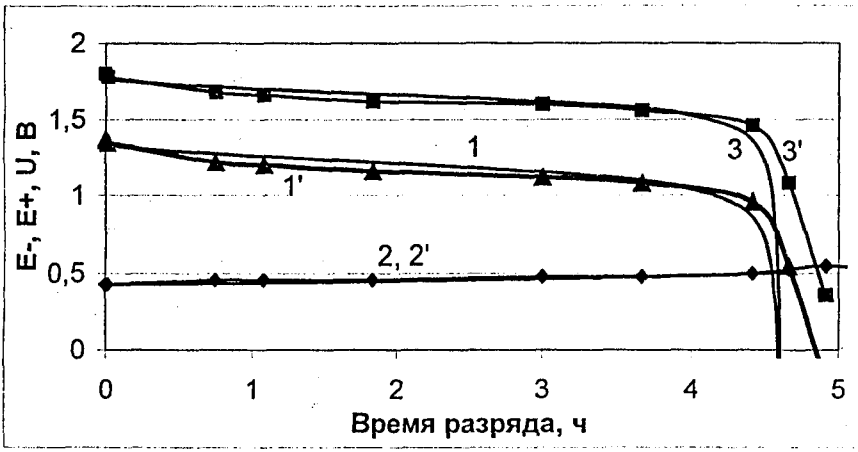

Рисунок 11 – Расчетные(1, 2, 3) и экспериментальные (1', 2', 3') значения напряжения(1, 1'), разрядных потенциалов (2, 2', 3, 3') никель-железного аккумулятора с безламельным железным из магнетита (2, 2') и ламельным оксидноникелевым (3, 3') электродами. Разрядная плотность тока 8,1 мА/см^2. Толщина электрода, мм: ОНЭ – 4,0; железного – 2,0.

Использование улучшающих добавок, а также достаточный запас активного вещества отрицательного электрода позволяет сохранить ограничителем емкости положительный электрод после периода месячного хранения.

Разработанный аккумулятор с ламельным оксидноникелевым и безламельным вальцованным (прессованным) железным на основе магнетита имеет стабильную емкость на протяжении всего проведенного циклирования (таблица 1).

Таблица 1 Разрядная емкость аккумулятора НЖК-2 на циклах
Разрядная плотность тока 8,1 мА/см^2. Толщина электродов, мм: ламельный ОНЭ – 4,0; безламельный железный из магнетита – 2,0.

Циклы	1	3	5	14	40	90
Емкость аккумулятора, А-ч	0,8	1,7	1,8	2,3	2,3	2,28

Формировка аккумулятора происходит в течение 7÷8 циклов и связана с повышением емкости, как ламельного оксиднониклевого, так и безламельного железного электродов. Саморазряд разработанного отрицательного электрода за месяц хранения при температуре 298÷300 К составлял 40÷45%.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны математические модели ламельного и безламельного железных и оксиднониклевых электродов, учитывающие распределение тока, концентрации электролита, удельной поверхности и пористости по толщине электродов в процессе разряда. Расчетные и экспериментальные значения поляризации отличаются не более чем на 5%.

2. Определены на основе разработанных моделей железного электрода причины низкой электрохимической активности железного электрода ламельной конструкции. Выявлены причины невысокого значения коэффициента использования железа, обусловленные образованием на частицах активного вещества пассивирующих оксидных пленок, снижающих проводимость активной массы. При больших плотностях разрядного тока значительное влияние на отдаваемую емкость оказывает величина электрохимически активной поверхности и концентрационные изменения щелочи в порах электрода.

3. Установлено, что введение сульфата меди в активную массу отрицательного электрода повышает его электрохимические характеристики вследствие увеличения проводимости барьерного слоя на железе, а также за счет создания разветвленного электропроводящего каркаса и оптимальной системы пор.

4. Показано, что введение сульфата свинца снижает саморазряд и позволяет более полно заряжать железный электрод за счет повышения перенапряжения выделения водорода. В присутствии свинца проводимость барьерного слоя на железе незначительно повышается.

5. На основе разработанных моделей разряда положительного и отрицательного электродов создана модель никель-железного аккумулятора, позволяющая оптимизировать конструкцию вновь создаваемых никель-железных источников тока.

6. Разработаны никель-железные аккумуляторы с безламельными железными электродами из магнетита, работающие в условиях свободной

сборки. Удельная емкость электродов при средних режимах разряда достигает 0,40÷0,45 А·ч/см^3, а коэффициент использования железа составляет 29÷30%.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в работах:

1. Гуров С.В. Моделирование разряда оксидноникелевого электрода щелочных источников тока / Гунько Ю.Л., Козина О.Л., Михаленко М.Г.// Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология. т.51, вып.1 – 2008. – с.93-96.

2. Гуров С.В. Влияние меди на анодное окисление монолитного железного электрода в щелочных растворах / Козина О.Л., Гунько Ю.Л., Михаленко М.Г.// Известия высших учебных заведений, Химия и химическая технология. т.51, вып.12 – 2008. – с.113-114.

3. Гуров С.В. Влияние связующего и улучшающих добавок на электрические характеристики безламельного железного электрода / Гунько Ю.Л.//IX Нижегородская сессия молодых ученых. Естественно-научные дисциплины: Материалы докладов. – Н.Новгород, 2006. – с.133.

4. Гуров С.В. Влияние связующего и улучшающих добавок на электрические характеристики безламельного железного электрода / Гунько Ю.Л.// Будущее технической науки: тез. докл V Международная молодежная научно-техническая конференция; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н.Новгород, 2008. – с.232.

5. Гуров С.В. Моделирование разряда ламельного железного электрода щелочного аккумулятора / Козина О.Л., Гунько Ю.Л.// Будущее технической науки: тез. докл VII Международная молодежная научно-техническая конференция:; НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н.Новгород, 2008. – с. 370.

6. Гуров С.В. Разработка железного электрода с повышенными удельными характеристиками для щелочного никель-железного аккумулятора / Гунько Ю.Л.//XIII Нижегородская сессия молодых ученых. Естественно-научные дисциплины: Материалы докладов. – Н.Новгород, 2008. – с.138.

Подписано в печать 16.03.09. Формат 60 x 84 1/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 163.

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева.
Типография НГТУ. 603950, Нижний Новгород, ул. Минина, 24.