

На правах рукописи

СЕМЫКИН АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

**МАКРОКИНЕТИКА КИСЛОРОДНОГО И
ВОДОРОДНОГО ЦИКЛОВ В ГЕРМЕТИЧНОМ
НИКЕЛЬ - МЕТАЛЛОГИДРИДНОМ АККУМУЛЯТОРЕ**

Специальность 02.00.05 - электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Саратов - 2005

Работа выполнена на кафедре физической химии
Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Казаринов Иван Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шпак Игорь Евгеньевич
кандидат химических наук, доцент
Горбачёва Надежда Фёдоровна

Ведущая организация: Московский энергетический институт
(Технический университет), г. Москва

Защита состоится 26 мая 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 212.243.07 по химическим наукам при Саратовском государственном университете им. Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, 1 корпус, химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Саратовского государственного университета им. Н.Г. Чернышевского.

Автореферат разослан 25 апреля 2005 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,

доктор химических наук, профессор



С.Н. Штыков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Особое место среди химических источников тока традиционно отводится щелочным никель-металлогидридным аккумуляторам (НМг). Их отличают длительный срок службы, надёжность, простота и безопасность эксплуатации. Высокая энергоёмкость и мощность позволяют использовать НМг батареи в качестве тяговых источников тока на электромобилях и гибридных автомобилях. Практически все НМг аккумуляторы выпускаются западными фирмами в безухотном, герметизированном исполнении (с клапанами для сброса избыточного давления в аварийной ситуации).

Несомненное достоинство этой системы, являющейся модификацией никель-водородной, — принципиальная возможность создания полностью герметичного источника тока на её основе. Основной проблемой при его разработке является поиск способа максимального снижения количества газов в надэлектродном пространстве, появляющихся в результате электролитического разложения воды при перезаряде, особенно большими токами. Применяемые меры позволяют лишь в какой-то степени изменить соотношение скоростей токообразующих и побочных процессов, и накладывают существенные ограничения на режимы эксплуатации источников тока, что сдерживает их использование в объектах, управляемых дистанционно в связи с существенным усложнением систем контроля и регулирования зарядных процессов. В связи с этим возникает необходимость ускорения ионизации выделяющихся газов внутри корпуса.

Перспективным направлением представляется создание герметичных НМг аккумуляторов с бифункциональными электродами, в которых ионизация O_2 и H_2 протекает на рабочих электродах противоположного знака. Основным способом интенсификации процессов ионизации является увеличение реакционной поверхности за счёт эффективного использования поверхности пор в режиме принудительной подачи газов в активную массу электродов. Эта концепция, предложенная сотрудниками кафедры физической химии СпГТУ для герметичных никель-кадмиевых и свинцово-кислотных батарей, в принципе, может быть успешно реализована и в НМг аккумуляторе, тем более что в состав этой электрохимической системы входит сорбирующий H_2 электрод. Несмотря на то, что имеются сведения о возможности протекания реакций ионизации O_2 и H_2 на Мг и оксидно-никелевом (ОНЭ) электродах, газовые циклы в герметичной НМг системе остаются малоизученными. В литературе пока отсутствуют надёжные данные о роли ионизации O_2 и H_2 в зарядном процессе, впрочем, как и об их скоростях и механизме. Между тем, исследование этих вопросов представляется действительно актуальной задачей, поскольку оно может обеспечить методологическую основу для практического применения указанных процессов при создании герметичных НМг аккумуляторов.

Исследования по тематике работы выполнены в соответствии с тематическим планом фундаментальных исследований СпГТУ (№№ гос регистрации 01 200114306, 01 200306280), а также в рамках научной программы «Университеты России» (УР 05 01 017, 2002–2003 гг), гранта РФФИ № 04–03–32076

Цель работы. Установление основных макрокинетических закономерностей реакций ионизации O_2 на Mg и H_2 на ОНЭ пористых электродах, частично заполненных газом.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие основные задачи:

- ✓ установить особенности восстановления O_2 на частично заполненном газом пористом Mg электроде;
- ✓ определить интенсивность процесса на стенках полужатопленных «газовых» пор;
- ✓ выявить закономерности массопереноса газа в межэлектродном зазоре и определить способы управления газожидкостным потоком;
- ✓ изучить принцип работы пористого ОНЭ электрода в реакции окисления H_2 , установить особенности протекания этого процесса,

Научная новизна. Показана применимость способа герметизации, базирующегося на концепции ускорения процессов ионизации O_2 и H_2 на рабочих электродах за счёт расширения реакционной поверхности в условиях принудительной подачи этих газов в крупные поры активных масс электродов, для создания НМг электрохимической системы с замкнутыми газовыми циклами. Впервые обоснована и доказана возможность окисления H_2 с высокими скоростями (до 40 мА/см^2) на заряженном ОНЭ электроде. Независимыми прямыми методами определена взаимосвязь скоростей ионизации O_2 и H_2 и величин избыточных давлений газов в межэлектродном зазоре (степеней газозаполнения электродов). Это позволило корректно оценить величины интенсивностей процессов ионизации на единице реакционной поверхности, и получить количественное описание работы пористых Mg и ОНЭ электродов в условиях принудительной подачи газообразного реагента. Показана возможность организации встречных потоков газов в единой газожидкостной системе, при этом подчёркивается важная роль H_2 , заполняющего поры Mg электрода, в ускорении процесса ионизации O_2 . Исследовано влияние параметров пористой структуры сепарационного материала на степень заполнения газом пор Mg и ОНЭ электродов при односторонней подаче газа и электролита.

Практическая значимость. Исследование процессов ионизации O_2 на Mg и H_2 на ОНЭ электродах показало, что даже при жёстких режимах заряда (до часовых) их скорости достаточно высоки (до 45 мА/см^2) при условии частичного заполнения газом пористой структуры электродов. Определение условий устойчивого функционирования газожидкостной системы с двумя встречными потоками газов позволило определить оптимальную комбинацию электрод - сепаратор. Продемонстрирована принципиальная возможность практического использования изученных процессов для решения проблемы снижения избыточного давления в газовом пространстве, что также подтверждает целесообразность разработки герметичного НМг аккумулятора с бифункциональными электродами, свободного от недостатков современных аналогов.

На защиту выносятся:

- ✓ результаты исследования режима работы пористых Мг и ОНЭ электродов в реакциях ионизации O_2 и H_2 в условиях их принудительного заполнения;
- ✓ критерии достижения высоких скоростей исследуемых реакций на пористых электродах НМг герметичного аккумулятора;
- ✓ вывод о принципиальной возможности создания герметичного никель-металлогидридного аккумулятора, в котором выделяющиеся при заряде O_2 и H_2 эффективно ионизируются на рабочих электродах.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на V Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» (Саратов, 2002), на III Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001), на II Международном симпозиуме (Плёт, 2001), на VIII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Судак, 2003), на IV Всероссийской конференции молодых учёных «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003), на Международной научно-практической тематической конференции «Перспективные электрохимические системы для химических источников тока» (Киев, 2003), а также на II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2004» (Воронеж, 2004).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 13 работ в форме научных статей и тезисов докладов.

Объём, и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, включая литературный обзор, выводов и списка цитируемой литературы (209 наименований). Работа изложена на 136 страницах машинописного текста, иллюстрирована 60 рисунками и содержит 3 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулирована цель работы, отражены научная новизна и практическая значимость, перечислены положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена анализу основных принципов создания герметичных НМг аккумуляторов. Показано современное состояние проблемы, систематизированы способы снижения избыточного давления в над-электродном пространстве. Приведены основные сведения о НМг электрохимической системе и дано краткое описание электрохимического процесса сорбции H_2 гидридообразующими интерметаллическими соединениями (ИМС). Указаны предпосылки использования рабочих электродов для связывания выделяющихся при перезаряде герметичного НМг аккумулятора газов.

Вторая глава. Подробно описана методика эксперимента и объекты исследования. Гидридообразующие ИМС состава LaNi_5 и $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ были получены методом прямого сплавления стехиометрической смеси металлических компонентов чистотой 99.99 % на медном водоохлаждаемом поду электродуговой печи с вольфрамовым электродом в атмосфере очищенного аргона под давлением около 0.2 МПа. (Выражаем признательность д.х.н. В.Н. Вербецкому за помощь в изготовлении образцов). Для приготовления однородных по составу сплавов слитки переплавляли шесть раз и затем производили гомогенизирующий отжиг в вакуумированных кварцевых ампулах при 900°C в течение 48 часов с последующей закалкой в ледяной воде. Контроль состава сплава производился взвешиванием образцов до и после плавки, а также рентгенофазовым анализом. Использовали только те слитки, угар которых составлял не более 1-2 %.

Пористые Мг электроды были получены методом прессования смеси 0.608 г порошка сорбирующего водород сплава, 0.152 г мелкодисперсного порошка меди (размер частиц не более 4 мкм) и 0.040 г пятипроцентного водного раствора поливинилового спирта на токоотводы из вспененного никеля диаметром 11.1 мм, толщиной 1.68 ± 0.03 мм. Полученные Мг электроды имели диаметр около 11.2-11.3 мм и толщину 0.55 ± 0.02 мм. В работе использовались формированные металлокерамические ОНЭ электроды промышленной технологии изготовления толщиной 0.31 ± 0.01 мм в форме квадратов со стороной 15 мм. Для исследований отбирались только равномерные по толщине электроды - разброс в различных точках образца составлял не более 0.01 мм.

Для проведения исследований на пористых Мг электродах их предварительно подвергали формировке в пакете вместе с двумя вспомогательными ОНЭ электродами в течение 10 зарядно-разрядных циклов при плотности тока 60 мА/г. При заряде рабочему электроду сообщали ёмкость 350 мА-ч/г. Разряд прекращали по достижении напряжения на макете 0.9 В.

В целях обеспечения равномерности уплотнения межэлектродного зазора и увеличения выхода по току для получения O_2 и H_2 использовался гладкий никелевый электрод, который моделировал идеально ровный по толщине ОНЭ электрод, функционирующий в режиме перезаряда. Для измерения давления в межэлектродном зазоре в центре рабочей площадки было выполнено отверстие диаметром 0.5 мм - зонд, к которому через силиконовый шланг с капроновой оплёткой подводился входной порт датчика. Рабочая электрохимическая ячейка представляла собой макет герметичного НМг аккумулятора - двухэлектродный блок с плотной сборкой исследуемого и гладкого никелевого электродов, между которыми размещался слой сепарационного материала (рис. 1). Постоянный поджим осуществлялся в струбине из органического стекла при помощи пружины.

При изготовлении макетов НМг аккумуляторов использовались нетканые сепараторы ФПП-10 СГ, ФПП-20 СА, полипропилен 7Б и асбестовая бумага, традиционно применяемые в производстве герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Некоторые их характеристики приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики использованных сепараторов

Параметр	Сепарационный материал			
	ФПП-20 СА	ФПП-10 СГ	Полипро- пилен 7 Б	Асбестовая бумага
Толщина, мкм	57 ± 5	48 ± 2	87 ± 2	79 ± 7
Щелочевпитываемость, %	100	130	120	200-250*
Электрическое сопротивление, Ом/см ²	0.075	0.055	0.09	0.035*
Относительное удлинение при разрыве	0.25	0.25	0.2	0.05-0.1*
Разрывная нагрузка, кгс/см ²	45	45	20	30-50*

Данные взяты из статьи: Столяренко Л.И., Иванова Л.П. Перспективные сепараторы для щелочных аккумуляторов // Исследования в области технологии производства ХИТ. - Ленинград: Энергоатомиздат, Ленингр. отд., 1986.-С.86-89.

В качестве электролита применялся 8 М раствор КОН, приготовленный из реактива марки х.ч. на бидистиллированной воде и очищенный электролизом на платиновых сетках. Электродом сравнения служил оксидно-ртутный электрод в том же растворе электролита. Скорость выделения газа в межэлектродный зазор задавалась гальваностатически. Мг электрод включался в независимую потенциостатическую цепь. В качестве вспомогательных в обеих цепях использовалось по одному полужаряженному кадмиевому электроду большой ёмкости во избежание нежелательного дополнительного газовыделения (рис. 1). Скорость ионизации газа определялась как разница между стационарным током, регистрируемым после подачи газа в межэлектродный зазор, и фоновым током при данном потенциале. Для измерения давления в газовой фазе межэлектродного пространства использовался тензорезисторный датчик давления с нормализованным выходным сигналом MPX5100 (Motorola). При работе его изолировали от щелочного аэрозоля слоем вазелинового масла, выполняющим функцию гидравлической передачи.

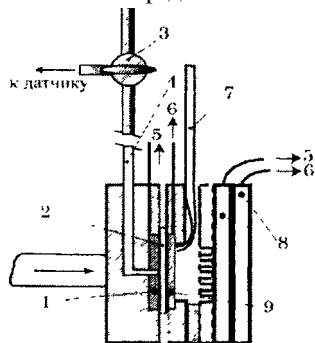


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки, используемой для одновременного определения скоростей ионизации и величины избыточного давления газа в межэлектродном зазоре.

- 1 - газогенерирующий гладкий никелевый электрод;
- 2 - сепарационный материал; 3 - трёхходовой кран,
- 4 - зонд датчика давления, 5 - гальваностат,
- 6 - потенциостат; 7 - оксидно-ртутный электрод;
- 8 - вспомогательные электроды;
- 9 - исследуемый электрод.

Погрешность, вызываемая установкой слоя масла, сохранялась постоянной и не сказывалась на точности измерений. Пористая структура электродов и сепарационных материалов исследовались методом контактной эталонной порометрии (в испарительном варианте с использованием декана в качестве рабочей жидкости). Из порометрической кривой, зная радиус критических пор, определяли удельную поверхность заполненных газом пор по формулам:

$$r_{\text{крит}} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{P} \rightarrow S, \text{ см}^2/\text{см}^2 = \frac{2 \cdot V(r_{\text{крит}}) \cdot m_{\text{сух}}}{r_{\text{крит}} \cdot S_{\text{геометр}}},$$

где P – давление в газовой фазе межэлектродного пространства, Па;

σ – поверхностное натяжение раствора электролита, Н/м;

θ – краевой угол смачивания поверхности, °;

$V(r_{\text{крит}})$ – объём пор, заполненных газом при данном давлении, см³/г;

$S_{\text{геометр}}$ – габаритная поверхность образца, см²;

$m_{\text{сух}}$ – масса сухого образца, г.

Газозаполнение электродов определялось как доля их порового объёма, заполненного газом при определённом избыточном давлении в газовой фазе межэлектродного пространства. Экспериментальные результаты подвергались статистической обработке с использованием стандартного программного обеспечения ЭВМ по методу малых выборок при доверительной вероятности 0.95.

Третья глава посвящена анализу результатов исследования процесса ионизации O_2 на Мг электродах в условиях их принудительного газозаполнения. Из рассмотрения соотношения потенциалов заряженного Мг и кислородного электродов следует возможность протекания реакции восстановления O_2 на анодах НМг системы. Для оценки активности аккумулирующих водород сплавов по отношению к процессу ионизации O_2 потенциостатическим методом по обычной методике были измерены токи восстановления O_2 на торцевых Мг электродах, изготовленных из монолитных сплавов, в аэрируемом щелочном электролите. В качестве примера на рис.2а приведена хроноамперограмма потенциостатического включения Мг электрода при потенциале - 1.2 В. Полученные токи ионизации O_2 на монолитных электродах не зависели от состава сплава и составляли около 10-30 мкА/см², вероятно, вследствие внешнел диффузионных ограничений. Для сравнения на рис. 2б приведена потенциостатическая кривая ионизации O_2 , полученная на пористых электродах в макете герметичного НМг аккумулятора. Наблюдаемое увеличение скоростей ионизации O_2 по сравнению расчётным предельным диффузионным током в условиях плотной сборки электродных пластин почти на два порядка действительно невозможно объяснить без привлечения представлений о фильтрации O_2 по свободным от электролита порам сепаратора и электрода. Характер изменения тока восстановления и величины давления в межэлектродном зазоре во времени (рис. 3) указывает на то, что стационарные состояния в системе устанавливаются довольно быстро. Вероятно, это связано с тем, что распространение газа в слоистой пористой среде зазора осуществляется в виде струи, движущейся по на-

правлению к поглощающему электроду; при этом существенного увеличения газонаполненности матрицы не отмечается. Очевидно, что в присутствии пористого сепарационного материала, плотно прилегающего к поверхности электродов, за счёт уплотнения межэлектродного зазора создаётся некоторое избыточное давление, и условия подвода газа принципиально изменяются по сравнению с естественной конвекцией.

Поскольку для реализации газовых циклов в герметичной НМг системе используются, в принципе, те же идеи, что были предложены в работах Е.А. Хомской с сотр. для никель-кадмиевых и свинцово-кислотных аккумуляторов, логично принять следующую физическую модель формирующейся газожидкостной системы. Газ, выделяющийся на поверхности электрода, накапливается в межэлектродном пространстве, и в зависимости от уплотнительных свойств и структурных характеристик пористой структуры сепарационного материала создаётся некоторое избыточное давление. Газ либо выталкивается наружу в направлении тангенциальном поверхности электрода, либо входит в поры матрицы. При проникновении газа в объём сепаратора в результате вытеснения части электролита формируется единая, достаточно устойчивая сеть осушенных пор. Если соблюдается ряд условий, обеспечивающих равномерный подвод реагента к поверхности, газ по системе пор единым фронтом проникает внутрь активной массы противоэлектрода, растворяется в плёнке электролита, покрывающей поверхность его пор, диффундирует сквозь плёнку к твёрдой поверхности и на ней принимает участие в собственно электрохимическом процессе ионизации. Продукты реакции по жидкой фазе затопленных пор переносятся из электрода в объём электролита. В связи с тем, что подвод газа осуществляется через слоистую среду межэлектродного зазора, важную роль в регулировании

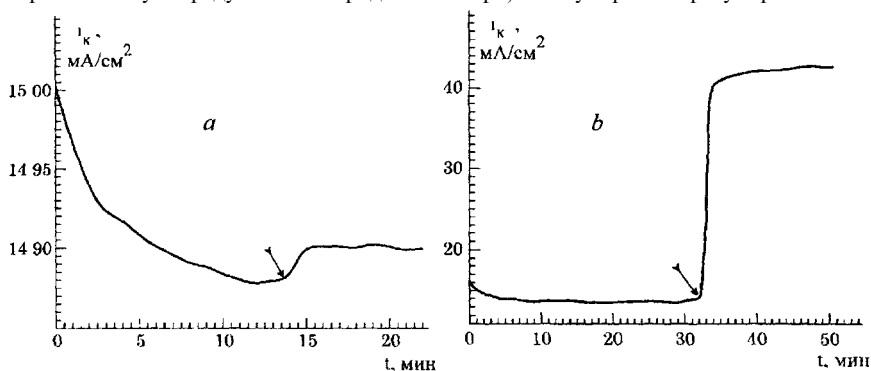


Рис 2 Потенциостатическая кривая ионизации O_2 при потенциале -1.2 В а) на монолитном Мг электроде на основе $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ в перемешиваемом азрируемом 8 М растворе КОН, б) на пористом Мг электроде из того же сплава, полученная на макете герметичного НМг аккумулятора с тремя слоями сепарационного материала ФПП-20 СА, при скорости генерации O_2 50 мА/см^2 . Стрелками обозначены моменты начала генерации газа

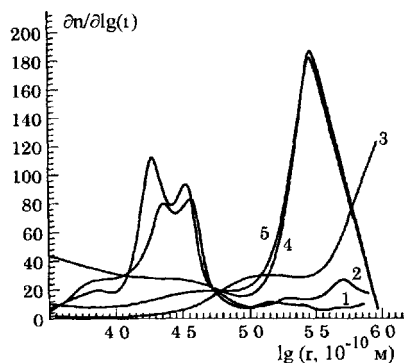
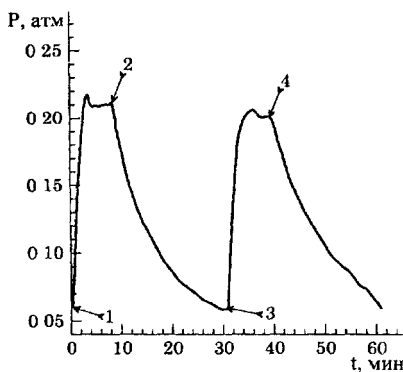


Рис 3. Фрагмент диаграммы изменения давления в межэлектродном зазоре макета герметичного НМг аккумулятора при плотности тока выделения кислорода 20 mA/cm^2 . Сепаратор-ФПП-20 СА, потенциал Мг электрода - 1.2 В . Стрелками обозначены моменты начала генерации (1, 3) и прекращения подачи (2, 4) газа.

Рис 4. Дифференциальные порометрические кривые исследованных сепараторов и металлгидридных электродов: 1 - ФПП-20 СА, 2 - ФПП-10 СГ, 3 - полипропилен 7 Б, 4 - асбестовая бумага, 5 - электрод.

процесса ионизации газов играет соотношение структур пористого электрода и сепарационного материала.

Если размеры крупных пор сепаратора и электрода близки, формируется единая газожидкостная сеть в межэлектродном зазоре, обеспечивающая фильтрацию газа к поверхности электрода. В этом случае при условии хорошего уплотнения периметра давление газа в межэлектродном зазоре практически с самого начала его ионизации остаётся постоянным (рис. 3). Примерами систем с подобным сочетанием структур матрицы и электрода являются макеты герметичных аккумуляторов с сепараторами ФПП-20 СА и асбестовой бумагой (рис. 4). Таким образом, скорость ионизации O_2 на Мг электроде действительно может быть увеличена на два порядка в условиях принудительной подачи газа в поры электрода.

С ростом интенсивности выделения O_2 плотность тока его ионизации линейно возрастает (рис. 5а). Измерение давления в межэлектродном зазоре показало, что низкие скорости восстановления кислорода при малых плотностях тока выделения связаны, в основном, с недостаточной скоростью подачи газа. В зазоре не развивается достаточно высокого избыточного давления, и степень заполнения электрода газом составляет не более 20 %. Оказалось, что Мг электрод является по сути «полугазовым», в том смысле, что для него характерна (особенно в заряженном состоянии) высокая «собственная газонаполненность» выделяющимся водородом, составляющая также порядка 20-30 %. В связи с этим, интересно отметить, что эффективность ионизации O_2 в макетах герметичного НМг аккумулятора, рассчитываемая как отношение плотностей тока

Таблица 2

Экспериментальные значения интенсивности ионизации O_2 на поверхности пор Мг электрода под тонкими плёнками раствора электролита (в mA/cm^2)

Сепаратор	Потенциал электрода, В	
	-1.0	-1.2
Полипропилен 7Б	1.5	3.1
ФПП-10 СГ	0.7	1.9
ФПП-20 СА	1.2	2.6
Асбестовая бумага	1.1	1.3
Среднее	1.1 ± 0.4	2.2 ± 0.9

восстановления O_2 к скорости его генерации, постоянна во всём исследованном интервале плотностей тока выделения O_2 и составляет от ~ 50 до 90 % в зависимости от качества уплотнения зазора. Этот факт, впрочем как и высокое газозаполнение активной массы Мг - до 40-60 % (рис. 5b), может быть объяснён дополнительным ускорением фильтрации O_2 по частично затопленным порам электрода, сформировавшимся при вытеснении электролита выделяющимся H_2 . Видимо, вследствие крупнопористости Мг электрода при условии рационального выбора условий подачи выделяющийся H_2 не препятствует ионизации кислорода, а, наоборот, ускоряет процесс подачи газа. Иными словами, в одной газожидкостной системе возможна организация встречных газовых потоков.

Прямое измерение избыточного давления в газовой фазе межэлектродного зазора показало, что зависимость плотности тока ионизации O_2 на Мг электроде от площади газовых участков практически линейна, что указывает на ло-

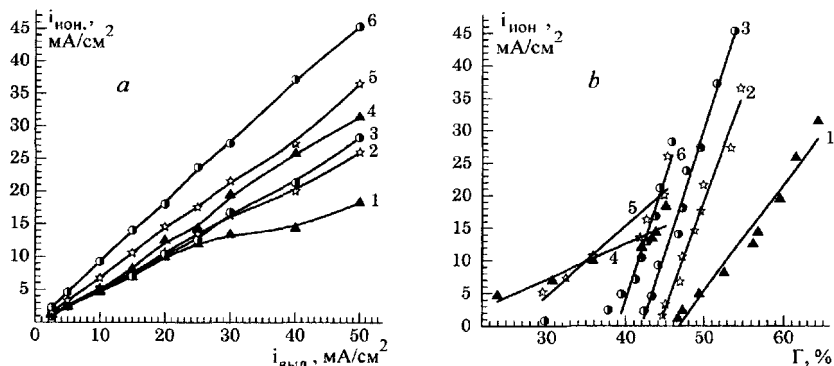


Рис. 5. а) Зависимость скорости ионизации O_2 от плотности тока его выделения в макете с двумя слоями полипропилена 7 Б (/, 2 и 3) и асбестовой бумаги (4, 5, 6) при варьировании потенциала Мг электрода, В. 1, 4 - -0.95, 2, 5 - -1.0, 3, 6 - -1.2; б) Зависимость плотности тока ионизации O_2 от степени заполнения пор электрода при различных потенциалах в макете с двумя слоями полипропилена 7 Б (/, 2 и 3) и асбестовой бумаги (4, 5, 6), В. /, 4 - -0.95, 2, 5 - -1.0, 3, 6 - -1.2.

кализацию процесса преимущественно на стенках пор, покрытых тонкими плёнками раствора электролита, т.е. осуществляется, в основном, плёночный режим восстановления O_2 . Это позволило оценить интенсивность процесса восстановления на единице реакционной поверхности, пренебрегая вкладом жидкостных пор в силу его малости (см. табл. 2). Различия в величинах интенсивности процесса связаны, вероятно, с непостоянством толщин плёнок раствора электролита на поверхности частично осушенных пор. Впрочем, рост степени «собственного газозаполнения» Мг электрода с увеличением потенциала также может способствовать повышению плотности тока ионизации O_2 на единице реакционной поверхности.

Если полагать, что величины коэффициента диффузии и растворимости молекулярного кислорода в плёнке не отличаются от тех, которые характерны для объёма щелочного электролита, можно грубо оценить среднюю толщину плёнки на поверхности газовых пор:

$$\bar{\delta} = \frac{4 \cdot 96486 \cdot 6 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 10^{-3}} \approx 10^{-4} (\text{см})$$

Рассчитанная величина эффективной толщины плёнки электролита вполне соответствует значениям, характерным для газодиффузионных электродов, и представляется разумной в сравнении с размерами надкритических пор.

Четвёртая глава посвящена изучению особенностей ионизации H_2 на пористом ОНЭ электроде в режиме его принудительного заполнения газом. Предпосылкой для этого рассмотрения является благоприятное соотношение равновесных потенциалов водородного и заряженного ОНЭ электродов: область рабочих потенциалов катода (0.2 - 0.6 В) положительнее равновесного потенциала водородного электрода (-0.93 В). Действительно, ОНЭ электроды успешно используются в органическом электролизе для окисления спиртов и аминов.

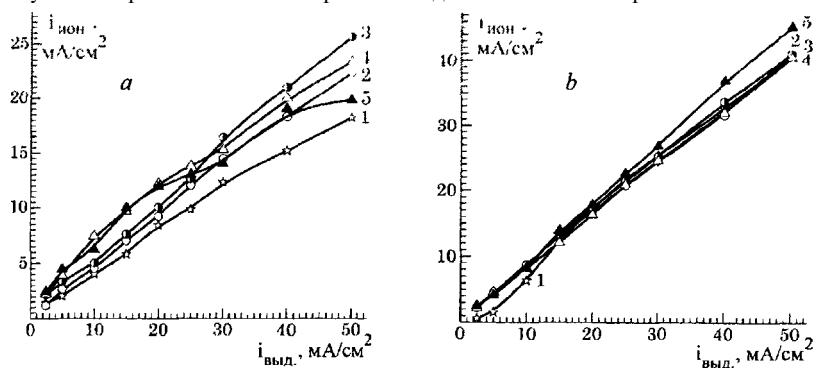


Рис. 6 Зависимость скорости ионизации H_2 от плотности тока его выделения в макете с двумя слоями сепарационных материалов а) ФПП-10 СГ и б) асбестовой бумаги при варьировании потенциала электрода, В. / - 0.4, 2 - 0.5, 3 - 0.6, 4 - 0.7, 5 - 0.8.

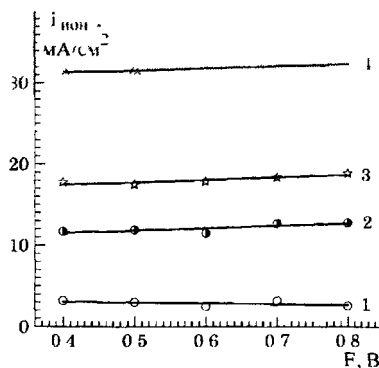


Рис. 7. Зависимость скорости ионизации водорода от потенциала электрода в макете с двумя слоями полипропилена 7 Б при варьировании плотности тока его выделения, mA/cm^2 : 1-5,2 -20, 3-30, 4-50.

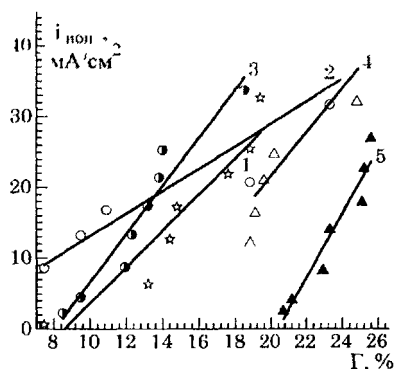


Рис. 8. Зависимость плотности тока ионизации водорода от степени заполнения пор электрода при различных потенциалах в макете с двумя слоями асбестовой бумаги, В: / - 0.4, 2 - 0.5, 3-0.6, 4-0.7, 5-0.8.

Основной причиной саморазряда никель-водородных аккумуляторов является процесс прямого окисления H_2 на ОНЭ электродах. Эти факты, свидетельствуют о принципиальной возможности ионизации выделяющегося при перезаряде Мг электрода H_2 в герметичном НМг аккумуляторе. Тем не менее, реакция окисления H_2 на ОНЭ электроде остаётся практически неизученной. Немногочисленные литературные данные указывают на то, что плотности тока окисления H_2 в условиях работы герметичного никель-водородного аккумулятора не более 0.1-0.15 mA/cm^2 .

Для организации водородного цикла в герметичном НМг аккумуляторе необходимо увеличить интенсивность процесса ионизации H_2 на два порядка. Экспериментальные данные свидетельствуют, что эффективное использование преимуществ пористых электродов в режиме принудительной подачи газа в поры активной массы способствует достижению приемлемых величин скоростей окисления H_2 на оксидах никеля. На рис. 6 представлены зависимости токов ионизации H_2 на ОНЭ электроде от интенсивности его генерации в макете аккумулятора с сепараторами ФПП-10 СА и асбестовой бумагой. Подчёркнём, что при заполнении газом ОНЭ электрода скорость окисления водорода возрастает на два порядка по сравнению с токами саморазряда никель-водородного аккумулятора, причём эффективность процесса достигает 70 % и напрямую зависит от качества уплотнения межэлектродного зазора. Интересно отметить, что при условии оптимального подбора сепаратора особенно чётко проявляется независимость интенсивности окисления H_2 на частично заполненном газом ОНЭ электроде от его потенциала (рис.7). Видимо, при больших поляризациях в условиях принудительной подачи H_2 в поры активной массы весомый вклад в

торможение ионизации вносит именно массоперенос газа к поверхности электрода, а не кинетические затруднения. В связи с этим низкие скорости окисления H_2 при малых плотностях его выделения могут быть связаны с ограничениями по интенсивности подачи.

Герметизация периметра межэлектродного пространства позволяет создавать в зазоре давления (0.7-0.8 атм), вполне достаточные для заполнения газом ОНЭ электрода. Как и в случае с ионизацией O_2 на Мг электроде, с ростом газозаполнения скорости окисления H_2 увеличиваются. Тем не менее, вследствие мелкопористости металлокерамического ОНЭ электрода отмечается эффект торможения фильтрации H_2 по частично освобождённым от электролита порам. Результаты измерения давления в газовой фазе межэлектродного зазора показывают, что «собственное газозаполнение» ОНЭ электрода выделяющимся при заряде кислородом обычно не превышает 10 %. Организация встречных потоков не происходит, в результате чего O_2 выталкивает подаваемый под небольшим избыточным давлением в поры H_2 . Отмеченный эффект хорошо прослеживается при неблагоприятном соотношении структур сепарационного материала и электрода (рис. 6а).

Величины степеней заполнения газом ОНЭ электрода в режиме принудительной подачи невелики, и достигают не более 26 % (рис. 8). Несмотря на высокое газозаполнение активной массы, в области потенциалов активного выделения кислорода плотность тока ионизации водорода сохраняется приблизительно на том же уровне, по-видимому, также вследствие отмеченного тормозящего эффекта. Зависимость плотностей токов ионизации водорода от удельной поверхности «газовых» участков линейна. Это указывает на локализацию процесса окисления водорода преимущественно на поверхности пор электрода, покрытой тонкими плёнками электролита. Как и в случае с Мг электродом, практически весь ток ионизации генерируется в плёночном режиме. Высокие значения интенсивности процесса окисления (см. табл. 3), видимо, являются причиной отмеченной независимости габаритных скоростей ионизации от потенциала ОНЭ электрода.

Таблица 3

Экспериментальные значения интенсивности ионизации H_2
на поверхности пор ОНЭ электрода под тонкими
плёнками электролита (в mA/cm^2)

Сепаратор	Потенциал оксидно-никелевого электрода, В			
	0.5	0.6	0.7	0.8
ФПП-10 СГ	5.3	8.9	-	8.1
ФПП-20 СА	3.9	2.8	2.8	2.2
Полипропилен 7Б	6.2	4.8	5.2	7.8
Асбестовая бумага	1.1	3.2	1.2	1.6
Среднее	4.1 ± 1.6	4.9 ± 1.3	4.5 ± 1.6	4.9 ± 2

Результаты исследования процессов ионизации O_2 и H_2 на Мг и ОНЭ электродах дают основания для рассмотрения вопроса о возможности практического использования указанных реакций с целью снижения избыточного давления газа в герметичном НМг аккумуляторе.

В связи с этим в *пятой главе* рассматриваются результаты испытаний открытых моделей «классического» (с организацией кислородного цикла) герметичного НМг аккумулятора с бифункциональными электродами, конструкция которых предусматривает обеспечение благоприятных условий для ускорения процессов ионизации выделяющихся при перезаряде газов. Макеты были изготовлены в форме пакетов из одинаковых по размерам двух прессованных Мг и одного металлокерамического ОНЭ электродов. Соотношение ёмкостей положительного и отрицательного электродов в этом случае составляло 1:3. Модели сначала испытывали в открытом состоянии: в качестве сепаратора применялись непроводящие сетчатые пластины, механически препятствующие замыканию электродов. Затем макеты собирали в виде блока плотной сборки с асбестовым сепаратором, продемонстрировавшим наилучшие характеристики в ходе раздельного исследования процессов ионизации газов на газозаполненных электродах.

Зарядные и разрядные кривые открытого и герметичного макетов приведены на рис. 9. При заряде блоку сообщали 150 % номинальной ёмкости, разряд производился до конечного напряжения 0,9 В. Такой режим циклирования макета достаточно быстро даёт ответ на поставленный вопрос о принципиальной возможности работы всей замкнутой НМг системы. Если кислород восстанавливается, при перезаряде происходит постоянная деполяризация Мг электрода, в результате чего зарядная характеристика аккумулятора, ёмкость которого ограничена активной массой ОНЭ электрода, приобретает более пологий вид. Действительно, как показывают результаты, использование Мг электрода для восстановления кислорода, выделяющегося при перезаряде ОНЭ электрода, возможно, причём доля ионизирующегося газа достигает 60-70 % даже в условиях часового режима заряда.

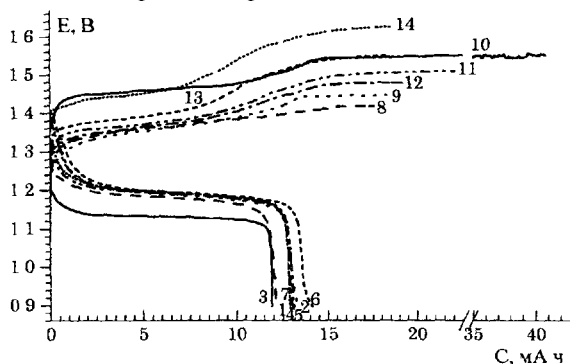


Рис 9 Разрядные (8-7) и зарядные (8-14) кривые открытого (3, 10) и герметичного макетов при различных скоростях заряда
1, 8-0 1С, 2, 9-0 2С,
3, 10-04С, 4, 11-05С,
5, 12-1С, 6 13-2С,
7, 14-6С Разряд макетов проводился током 0 4С

Полученные результаты подтверждают не только принципиальную возможность создания на основе направленного выбора оптимального сочетания структур сепарационного материала и электрода герметичного НМг аккумулятора, способного к форсированным зарядам, но также и достоверность данных, полученных в ходе изучения процессов ионизации O_2 и H_2 в условиях, моделирующих перезаряд НМг герметичного аккумулятора.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Исследовано восстановление кислорода на металлгидридном и окисление водорода на окисдно-никелевом электродах, частично заполненных газом. Показано, что в условиях фильтрации газов по освобождённым от раствора электролита порам скорость процесса ионизации на два порядка выше, чем в свободном объёме перемешиваемого раствора электролита. Установлено, что рост интенсивности процесса ионизации газов связан с возникновением газожидкостной системы и увеличением реакционной поверхности.
2. Показано, что в ускорении процессов ионизации газов на исследованных электродах одним из важнейших факторов является качество уплотнения межэлектродного зазора, определяющее условия подвода газа в зону электрохимического процесса. Установлено, что герметизация периметра межэлектродного пространства позволяет создавать избыточные давления (до 0.7-0.8 атм), вполне достаточные для заполнения газом 20-50 % порового объёма электродов.
3. Установлено, что выделяющийся при заряде металлгидридного электрода водород способствует увеличению степени заполнения пор газом до 20% и, таким образом, ускорению процесса доставки кислорода к реакционной поверхности. Тем не менее, генерируемый на окисдно-никелевом электроде кислород, особенно в условиях недостаточно качественного уплотнения межэлектродного пространства, препятствует вхождению в поры активной массы водорода, приводя к понижению интенсивности процесса окисления газа.
4. Эффективность ионизации при обеспечении условия струйной доставки газов к поверхности заряженных электродов высока и достигает 80-90 % при плотностях тока их выделения до 50 мА/см^2 , соответствующих часовому режиму заряда. Показано, что практически весь ток ионизации генерируется в плёночном режиме работы электродов. Ионизация кислорода и водорода протекает, главным образом, на поверхности пор электродов под микронными плёнками электролита с интенсивностями порядка 1-3 и 4-5 мА/см^2 , соответственно. Установлено, что плотность тока окисления водорода на частично заполненном газом окисдно-никелевом электроде не зависит от его потенциала вследствие высоких скоростей процесса на реакционной поверхности.

5. Показана принципиальная возможность создания герметичного НМг аккумулятора с улучшенными характеристиками, способного к форсированным зарядам (токами 0.5C - 1C). Высокая интенсивность процессов ионизации газов на рабочих электродах достигается благодаря использованию принципа работы газодиффузионных электродов.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Семькин А.В., Макарова Ю.А., Казаринов И.А. Применение импульсного потенциостатического метода для контроля за поверхностью металлгидридных электродов в процессе их циклирования // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы V Международной конференции/ под ред. проф. Казаринова И.А.-Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002.-С. 150-153;
2. Макарова Ю.А., Семькин А.В., Казаринов И.А., Воронина О.В. Влияние металлических связующих на электрохимическое поведение металлгидридных электродов на основе интерметаллида LaNi_5 // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы V Международной конференции/ под ред. проф. Казаринова И.А.-Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2002.- С. 97-99;
3. Макарова Ю.А., Семькин А.В., Казаринов И.А. Определение удельной поверхности металлгидридных электродов импульсным потенциостатическим методом // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов III Всероссийской конференции молодых учёных.- Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2001.-С. 247;
4. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Ионизация кислорода на металлгидридном электроде на основе LaNi_5 // Электрохимическая энергетика.- 2002.- Т. 2, № 4.- С. 170-175;
5. Казаринов И.А., Макарова Ю.А., Семькин А.В. Электрохимическое поведение металлгидридного электрода на основе LaNi_5 // Приоритетные направления в развитии химических источников тока: Тезисы докладов II Международного симпозиума.— Плётс: Изд-во Ивановского государственного химико-технологического университета, 2001.- С. 50;
6. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Реализация кислородного и водородного циклов в герметичном никель-металлгидридном аккумуляторе // Труды VIII Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов».- Киев, 2003.- С. 380-383;
7. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Ионизация водорода на оксидно-никелевом электроде // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тезисы докладов IV Всероссийской конференции молодых учёных-Саратов: Юл, 2003.-С. 246;
8. Казаринов И.А., Семькин А.В. Современное состояние электрохимии гидридообразующих интерметаллических соединений и сплавов // Материалы Международной научно-практической тематической конференции «Перспективные электрохимические системы для химических источников тока».— Киев: Изд-во Киевского национ. ун-та технологий и дизайна, 2003.- С. 17-18;

9. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Ионизация водорода на оксидно-никелевом электроде герметичного щелочного аккумулятора // Электрохимическая энергетика.- 2003.-Т. 3, № 3.- С. 131-134;
10. Семькин А.В., Казаринов И.А. Никель-водородные перезаряжаемые электрохимические системы // Электрохимическая энергетика.— 2004.- Т. 4, № 1.— С. 3-28;
11. Семькин А.В., Казаринов И.А. Никель-водородные перезаряжаемые электрохимические системы // Электрохимическая энергетика.- 2004.- Т. 4, № 2.- С. 63-83;
12. Семькин А.В., Казаринов И.А. Никель-водородные перезаряжаемые электрохимические системы // Электрохимическая энергетика.— 2004.— Т. 4, № 3.— С. 113-133;
13. Семькин А.В., Казаринов И.А. Электрохимическое поведение водороднакумулирующего сплава $ZrNi_{15}V_{05}$ // Материалы II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» «ФАГРАН-2004».— Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та, 2004.- С. 75-77

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность своему научному руководителю д.х.н. И.А. Казаринову, а также д.х.н. Е.А. Хомской и д.т.н. В.А. Решетову за неоценимую помощь при выполнении экспериментов и обсуждении ключевых моментов настоящей работы.

СЕМЫКИН АЛЕКСЕЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

МАКРОКИНЕТИКА КИСЛОРОДНОГО И
ВОДОРОДНОГО ЦИКЛОВ В ГЕРМЕТИЧНОМ
НИКЕЛЬ - МЕТАЛЛОГИДРИДНОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Специальность 02.00.05 - электрохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Подписано в печать 21.04.2005 г.
Формат 60x84 1/16. Объем 1,25 п. л. Тираж 100 экз. Заказ №71.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.
410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

02.00

19 МАЙ 2005

