

УДК 621.355.82

НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫЙ АККУМУЛЯТОР: ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

З.П.Архангельская, Т.Б.Касьян, М.М.Логинова

ОАО «Аккумуляторная компания "Ригель"», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 27.10.03 г.

Исследованы процессы в никель-цинковом аккумуляторе – массоперенос цинка из отрицательного электрода в положительный и его внедрение в структуру гидроксида никеля, приводящее к деградации оксидноникелевого электрода. Определены пути замедления этих процессов, позволяющие обеспечить стабильность характеристик и увеличить срок службы аккумулятора.

The processes in nickel-zinc rechargeable cell, namely zinc mass transfer from the negative plate to the positive one and its introduction into the structure of nickel hydroxide which leads to the nickel oxide plate degradation, have been investigated. The retarding ways of these processes permitting to the provide the stability of the characteristics and to increase the rechargeable cell service life have been determined.

Никель-цинковый (НЦ) аккумулятор за длительный период развития прошел несколько этапов, но до сих пор не завершил свое становление до конца. В настоящей работе рассматриваются проблемы, касающиеся увеличения его срока службы.

1. НЕКОМПЕНСИРОВАННОСТЬ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА

Эта проблема связана в первую очередь с нахождением потенциалов обоих электродов в области термодинамической неустойчивости воды и с протеканием на них не компенсирующих друг друга процессов выделения кислорода и водорода. В то время как на цинковом электроде, содержащем эффективные ингибиторы коррозии, в процессе заряда на выделение водорода затрачивается 0.2–0.4% тока, на оксидноникелевом электроде (ОНЭ) на выделение кислорода расходуется 1–3%. В связи с этим в процессе циклирования при постепенном исчерпании на цинковом электроде окисленной фазы нарушается баланс между степенью заряженности активных масс, что способствует «потере формы» цинкового электрода [1] и его локальной пассивации [2].

Сохранение баланса в степени заряженности положительного и отрицательного электродов НЦ аккумулятора при длительном циклировании обеспечивается при его эксплуатации в герметизированном состоянии. Герметизация благоприятно влияет на срок службы НЦ аккумулятора. В нем не только устраняется несоответствие в степени заряженности электродов, но одновременно тормозится прорастание дендритов цинка через сепараторы. Может также замедлиться потеря формы цинкового электрода в связи с использованием ограниченного количества электролита, находящегося только в порах электродов и сепараторов при практически полном его отсутствии в свободном объеме. Однако при эксплуатации герметизированных аккумуляторов возника-

ют проблемы, связанные с выделением и утилизацией кислорода [3] и водорода [4], что выдвигает дополнительные требования к параметрам цинкового и оксидноникелевого электродов, а также к сепараторам и точности дозировки электролита. Требуется жесткий контроль режима заряда.

2. ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕ И ГАЗОПОГЛОЩЕНИЕ

В герметизированных НЦ аккумуляторах рассматриваемого типа (таблица) выделяющиеся газы элиминируются при их рекомбинации на противoeлектродах [5]. Условия поглощения кислорода в них существенно отличаются от хорошо изученных условий его поглощения в никель-кадмиевых аккумуляторах.

Основные параметры исследуемых аккумуляторов НЦГ-25

Вариант	Тип ОНЭ	Ингибитор в цинковом электроде	Сепаратор	Электролит		Ток, А	
				Состав	Объем, см ³	Заряд	Разряд
1	Сферический гидроксид закиси никеля (ГЗН) на пеноникелевой основе	0.9% HgO + 0.25% PbO	Полипропилен Целгард 3401	7М КОН, 1М LiOH	90	Первая ступень – 5	5
2	Сферический ГЗН на пеноникелевой основе	2% CdO + 1% PbO				Вторая ступень – 1.5	
3	Металлокарамический	0.9% HgO + 0.2% PbO					

При использовании пористого цинкового электрода и сепараторов с достаточно высокой газопроницаемостью (типа Целгард) скорость поглощения кислорода составляет 0.2–0.6 мА/см², в то время как на кадмии она достигает 5–8 мА/см² [6]. Поэтому заряд НЦ аккумуляторов обычно проводится режимами, обеспечивающими достижение номинальной

емкости при незначительном выделении кислорода. Применяется ступенчатый режим, при котором после сообщения ~ 60% емкости ток снижается в 3–4 раза. При этом конечное напряжение на каждой ступени ограничивается величиной 1.98 В.

При заряде со ступенчатым снижением тока поглощается только 50–60% выделяющегося кислорода, а остальная часть ионизируется в периоды между зарядами (пауза, разряд). Максимальное давление кислорода в аккумуляторе с ОНЭ из сферического гидроксида закиси никеля (ГЗН) на пеноникелевой (ПН) основе составляет $(0.6-0.8) \cdot 10^2$ кПа (см. таблицу, варианты 1, 2), а в аккумуляторе с металлокерамическим ОНЭ – $(0.8-1.0) \cdot 10^2$ кПа (см. таблицу, вариант 3).

При рассмотрении изменения давления кислорода в герметизированном НЦ аккумуляторе с ОНЭ на ПН основе (рис.1) можно установить, что оно начинает возрастать в конечный период заряда на первой ступени после сообщения ~60% номинальной емкости. На второй ступени при заряде меньшим током оно повышается медленнее. После прекращения заряда давление снижается как во время пауз, так и при разряде и в конечный период приближается к нулю. Практически одинаково изменяется давление кислорода на протяжении цикла и в аккумуляторах 2-го варианта.

В случае более глубокого заряда с повышением максимального давления до $(1.2-1.5) \cdot 10^2$ кПа скорость поглощения кислорода увеличивается, и давление в этом случае понижается быстрее, но в конце цикла не снижается до минимума. Эксплуатация аккумулятора в этих условиях неблагоприятно отражается на сроке его службы. Следует отметить, что динамика изменения давления кислорода в герметизированном НЦ аккумуляторе при использовании цинкового электрода и сепараторов с опреде-

ленными физико-химическими параметрами хорошо воспроизводима.

В противоположность этому давление водорода в НЦ аккумуляторах может изменяться в широких пределах, причем зависит как от скорости выделения водорода на цинковом электроде, так и от скорости его окисления на ОНЭ. Это иллюстрируется изменением суммарного давления водорода и кислорода в аккумуляторах 1 и 2 вариантов с различными ингибиторами коррозии в цинковом электроде (см. рис.1). Изменение давления отражает различия, связанные с неодинаковой величиной парциального давления водорода. В аккумуляторах первого варианта (с эффективными ингибиторами коррозии) суммарное давление изменяется аналогично изменению давления кислорода. Величина максимального давления при этом повышается на $(0.20-0.25) \cdot 10^2$ кПа. В конечные периоды цикла водород практически полностью окисляется. В аккумуляторах 2-го варианта (с менее эффективными ингибиторами коррозии) при большей в 3–5 раз скорости выделения водород окисляется лишь частично и накапливается в газовом пространстве при повышающемся от цикла к циклу на $(0.8-1.0) \cdot 10^2$ кПа давлении (рис.2). Оно стабилизируется только на уровне максимального суммарного давления газов, равного $(2.7-2.8) \cdot 10^2$ кПа. Накопление водорода в аккумуляторе второго варианта происходит не только в период заряда, но и после его окончания, во время паузы, а заметное его поглощение происходит только во время разряда.

Давление водорода до примерно такого же максимального значения может возрастать при пониженной скорости его окисления на ОНЭ (рис.3). Это наблюдается на начальных циклах работы аккумулятора с ПН ОНЭ (оба варианта). Давление резко повышается во время заряда, а после его

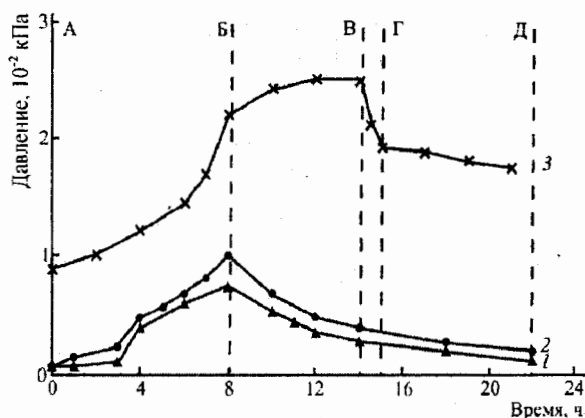


Рис.1. Изменение за период цикла давления кислорода (1), суммарного давления кислорода и водорода (2, 3) в герметизированных НЦ-25 аккумуляторах с ПН ОНЭ и различными ингибиторами коррозии в цинковом электроде: 1, 2 — HgO, PbO (1-й вариант), 3 — CdO, PbO (2-й вариант). Периоды цикла: АБ — заряд, БВ — пауза, ВГ — разряд, ГД — пауза

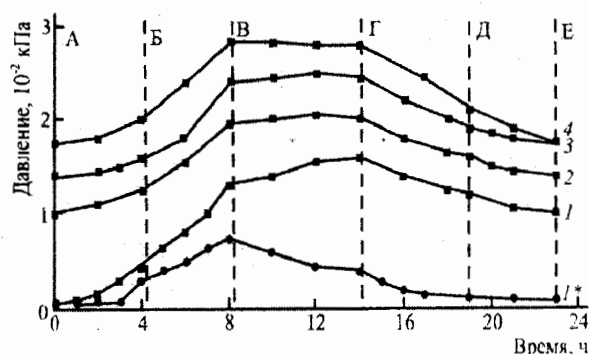


Рис.2. Изменение на последовательных начальных циклах суммарного давления кислорода и водорода в герметизированных НЦ-25 аккумуляторах с ПН ОНЭ и различными ингибиторами коррозии в цинковом электроде: 1* — HgO, PbO (1-й вариант), 1-4 — CdO, PbO (2-й вариант). Периоды цикла: АБВ — заряд (АБ — первая ступень, БВ — вторая ступень), ВГ — пауза, ГД — разряд, ДЕ — пауза. 1*, 1-4 — номера последовательных циклов

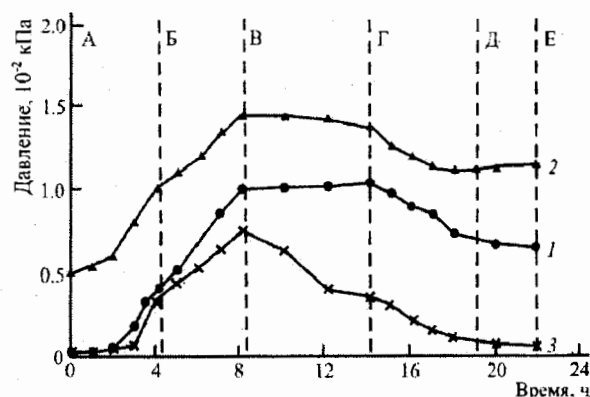


Рис. 3. Изменение суммарного давления кислорода и водорода в герметизированных НЦ-25 аккумуляторах с ПН ОНЭ и эффективными ингибиторами коррозии в цинковом электроде (HgO, PbO) на 1-м (1), 2-м (2) и 30-м (3) циклах при низкой начальной скорости окисления водорода. Периоды цикла: АБВ – заряд (АБ – первая ступень, БВ – вторая ступень), ВГ – пауза, ГД – разряд, ДЕ – пауза

окончания незначительно снижается у аккумуляторов 1-го варианта и возрастает у аккумуляторов 2-го варианта. Однако на уровне $(2.6-2.8) \cdot 10^2$ кПа у аккумуляторов обоих вариантов оно стабилизируется. К 20–30-му циклу по мере разрыхления поверхности ОНЭ с ПН основой давление в аккумуляторах 1-го варианта снижается, и максимальное давление устанавливается на уровне $1 \cdot 10^2$ кПа, а минимальное – на уровне $(0.1-0.4) \cdot 10^2$ кПа (см. рис. 3, кривая 3). У аккумуляторов 2-го варианта высокий уровень давления сохраняется на протяжении более длительного циклирования.

Переход от области изменения давления в аккумуляторе, равной $(1.1-0.4) \cdot 10^2$ кПа, к области $(1.8-2.8) \cdot 10^2$ кПа при высоких скоростях выделения водорода отражает особенность строения порового пространства ОНЭ. В электроде с ПН основой, имеющем однородные поры с диаметром величиной в единицу или долю микрона, при выделении водорода в количествах более $3 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$ увеличение скорости окисления становится возможным лишь при давлениях, обеспечивающих вытеснение электролита из пор, что отвечает переходу от дозирующего режима к самодозирующему состоянию. В противоположность этому у электрода с металлокерамической основой (вариант 3) при свойственном ему равномерном распределении пор по радиусу увеличение давления происходит плавно и устанавливается на уровне $2.5 \cdot 10^2$ кПа только к 60-му циклу. Таким образом, проблема газовыделения и газопоглощения в герметизированном НЦ аккумуляторе решается, с одной стороны, оптимизацией режимов заряда для уменьшения количества выделяющегося кислорода, а с другой – применением эффективных ингибиторов коррозии в цинковом электроде, снижающих скорость выделения водорода до $2-3 \text{ см}^3$

в расчете на 1 А·ч емкости. В присутствии таких ингибиторов одновременно обеспечивается невысокий уровень давления газов и при хранении аккумуляторов в заряженном и разряженном состоянии. В дальнейшем нами рассматриваются процессы, протекающие в герметизированном аккумуляторе первого варианта с ОНЭ на ПН основе в сравнении с аккумуляторами, аналогичными по составу активной массы цинкового электрода, но с металлокерамическим (МК) ОНЭ (таблица).

3. ДЕГРАДАЦИЯ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

В процессе циклирования с проведением зарядов и разрядов при выбранных режимах, по мере увеличения количества циклов на ОНЭ начинает увеличиваться выделение кислорода (рис. 4), что свидетельствует о возрастающих затруднениях анодного процесса. Потенциал ОНЭ повышается на более ранней стадии заряда, а разрядная емкость снижается (рис. 5). В аккумуляторах с МК ОНЭ эти затруднения обнаруживаются на 60–70-м цикле и усиливаются на 100–130-м циклах, а у аккумуляторов с ОНЭ на ПН основе – только после 200 циклов (см. рис. 4, 5).

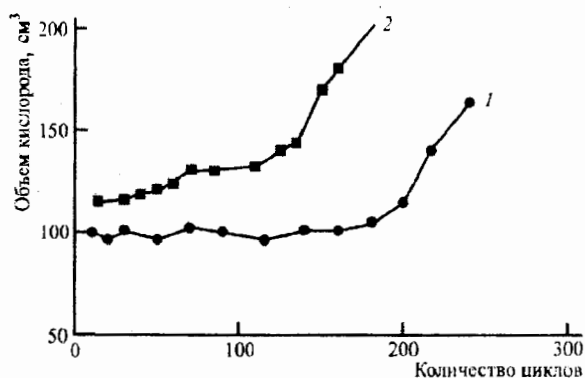


Рис. 4. Изменение количества кислорода, выделяющегося при заряде герметизированных НЦ-25 аккумуляторов с ПН (1) и МК (2) ОНЭ и эффективными ингибиторами коррозии в цинковом электроде в процессе циклирования

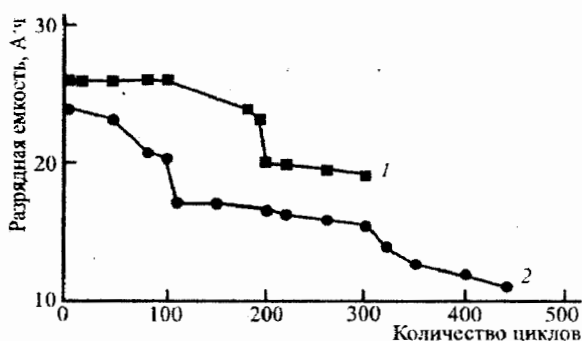


Рис. 5. Изменение в процессе циклирования разрядной емкости герметизированных НЦ-25 аккумуляторов с ПН (1) и МК (2) ОНЭ

Важно отметить, что возникающие в разные периоды затруднения в ПН и МК ОНЭ совпадают с прогрессирующей потерей формы цинковым электродом в каждом из рассматриваемых вариантов аккумуляторов. До этого момента потеря формы у цинковых электродов выражена лишь в слабой степени [7, 8]. Для того чтобы установить причину одновременной деградации положительного и отрицательного электродов, представляется необходимым установить связь между протекающими на них процессами и механизм их взаимного влияния друг на друга.

4. ПРОБЛЕМЫ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА: РАСТВОРИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА И ПЕРЕНОС

Основным фактором, обуславливающим деградацию цинкового электрода, является высокая растворимость гидроксоцинкат-ионов в щелочном электролите. Не вызывает сомнения существование связи между растворимостью оксидных соединений цинка в щелочном электролите и потерей формы цинкового электрода в НЦ аккумуляторе. Однако исследование этой связи показало, что она не прямая, а осложнена особенностями макрокинетики процессов, протекающих на ОНЭ.

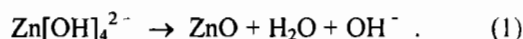
Это иллюстрируется, в первую очередь, сопоставлением уровней концентраций цинкатных ионов, устанавливающихся в серебряно-цинковом (СЦ) и никель-цинковом аккумуляторах. В СЦ аккумуляторах, при более высокой концентрации КОН в электролите (~10 М) и более высокой растворимости в нем цинкатных ионов, тенденция к изменению формы у цинкового электрода выражена значительно слабее. Кроме того, установлено, что в начальный период циклирования НЦ аккумуляторов, когда происходит наиболее интенсивное растворение оксида цинка на отрицательном электроде и его перенос в ОНЭ, форма цинкового электрода при уменьшающемся содержании в нем активной массы почти не изменяется [7]. Может наблюдаться лишь незначительная ее потеря на узких участках по краям и сверху электрода, которая может быть связана с влиянием краевого эффекта, конвекцией электролита, а также наличием температурного градиента между краями и средней частью поверхности электродов.

Последовательное изучение процессов, протекающих в цинковом электроде НЦ аккумулятора, подтвердило определенную значимость каждого из перечисленных выше факторов, но показало, что при оптимальных конструкции электродов и степени их уплотнения они играют в изменении формы цинкового электрода хотя и заметную, но не решающую роль. Значительное перераспределение активной массы, сопровождающееся полным ее растворением примерно на 1/3 поверхности электрода в верхней части и по краям, происходит только после

прекращения переноса цинка в ОНЭ и появлении признаков деградации этого электрода [7, 8].

Выполненные в последнее время работы [8, 9] показали, что растворение оксидных соединений цинка на отрицательном электроде НЦ аккумулятора является сложным процессом, так как его динамика включает в себя массоперенос цинкатных ионов в положительный электрод, связанный с макрокинетикой протекающих на нем процессов, и с внедрением цинка в структуру гидроксида никеля. Выявить сущность и взаимосвязь этих процессов, а также их влияние на изменение емкости НЦ аккумулятора и срок его службы оказалось возможным при сопоставлении динамики массопереноса цинка в аккумуляторах с МК и ПН ОНЭ.

Показано, что уровень концентрации ионов $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$, устанавливающийся в электролите, определяется возникающими в аккумуляторе неэквивалентными, противоположно направленными диффузионными потоками этих ионов. Механизм переноса цинка в МК ОНЭ был первоначально рассмотрен в [10] с учетом особенностей протекающих на них реакций. Перенос ионов при анодном процессе осуществляется миграцией и диффузией в количествах, пропорциональных коэффициентам диффузии ионов OH^- и $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$. Заряд аккумулятора с МК ОНЭ сопровождается значительным снижением концентрации ионов OH^- в его поровом пространстве, что ведет к разложению находящихся в нем ионов $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$ с образованием ионов OH^- и оксида цинка:



При разрядах аккумулятора и увеличивающейся в порах концентрации ионов OH^- оксид цинка вновь растворяется и мигрирует в обратном направлении, но, как было выявлено, в меньших количествах. Обнаруженное несоответствие было объяснено неодинаковой растворимостью цинкатных ионов при электрохимическом (в цинковом электроде) и химическом (в ОНЭ) процессах [10].

Последующие исследования показали, что неадекватность противоположно направленных потоков ионов $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$ в аккумуляторах с МК ОНЭ связана с внедрением в структуру гидроксида никеля части находящегося в его порах цинка (рис.6). Внедрившийся цинк не растворяется даже при высоких концентрациях ионов OH^- , возникающих при разрядах аккумулятора, а постепенно накапливается в количестве ~10%, отвечающем максимальному содержанию до начала разрушения структуры ОНЭ [11, 12]. После внедрения в ОНЭ предельного количества цинка, прямой и обратные потоки ионов $\text{Zn}[\text{OH}]_4^{2-}$ сравниваются и перенос цинка в ОНЭ прекращается (см. рис.6).

Тесная связь миграционных и диффузионных процессов, протекающих между цинковым электро-

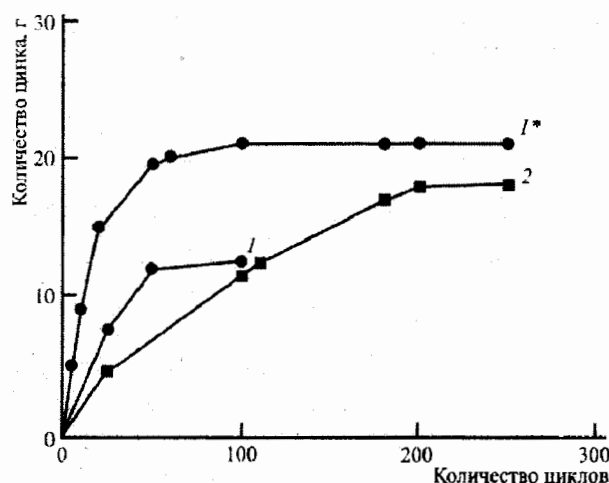


Рис.6. Изменение количества цинка, накапливающегося в МК и ПН ОНЭ герметизированных НЦ-25 аккумуляторов в процессе циклирования: 1* — осадившегося в виде ZnO , 1 — внедрившегося в МК ОНЭ, 2 — внедрившегося в ПН ОНЭ

дом и ОНЭ, обуславливает соответствие количества цинка, теряемого цинковым электродом, количеству накапливающегося в ОНЭ (с учетом незначительного изменения содержания цинка в электролите).

В ПН ОНЭ, поровое пространство которого имеет замкнутые поры с преобладающими размерами 1–10 мкм, прохождение тока в электроде по жидкой фазе затруднено. Поэтому при высокой проводимости активного материала этого электрода, модифицированного добавкой кобальта, электрохимические процессы сосредотачиваются на внешней поверхности электрода.

В связи с меньшими изменениями концентрации ионов OH^- , возникающими при протекании процесса на внешней поверхности электрода, цинкатный комплекс сохраняет устойчивость. Поэтому цинк внедряется в структуру ОНЭ в основном непосредственно из цинкатного комплекса. Таким образом, различия в динамике переноса цинка в рассматриваемых МК и ПН ОНЭ определяются макрокинетикой процессов, обусловленной проводимостью и особенностями структуры активных масс, а также строением порового пространства.

В МК ОНЭ в результате разложения цинкатного комплекса уже на начальных циклах цинк осаждается в количествах, превышающих его предельное содержание в образующемся в дальнейшем соединении внедрения. Поэтому скорость внедрения лимитируется только самой электрохимической реакцией. В противоположность этому в ПН электроде скорость внедрения цинка лимитируется доставкой цинкатного комплекса от цинкового электрода в ОНЭ. При одинаковых режимах заряда в аккумуляторах 1-го варианта она в среднем в два раза меньше, чем в аккумуляторах третьего варианта (рис. 6, 7). Соответственно и накопление цинка в количествах,

отвечающих предельному его содержанию в структуре $\beta-NiOOH$, происходит за более длительное время.

Теоретическое рассмотрение макрокинетики растворения и разложения цинкатных ионов в щелочных растворах в условиях работы химических источников тока, и в частности роль переноса реагентов и продуктов реакции при анодном растворении цинка, затруднено влиянием сопутствующих процессов. Так, скорость растворения оксидных соединений цинка и их разложения зависит от резко изменяющейся концентрации ионов OH^- в поровом пространстве цинкового и оксидноникелевого электродов.

Разложение цинкатного комплекса с образованием ионов OH^- , которые могут вновь вступать в реакцию, является благоприятным фактором с точки зрения работы обоих электродов НЦ аккумулятора. Однако, с другой стороны, образующийся при разложении иона $Zn[OH]_4^{2-}$ оксид цинка затрудняет доступ ионов OH^- в глубинные слои электродов, а при внедрении в структуру ОНЭ влияет на подвижность протонов, участвующих в электрохимическом процессе.

Точные данные, позволяющие оценить долю участия цинкатных ионов в переносе тока в электролите при процессах, протекающих в НЦ аккумуляторе, отсутствуют. В работах [13, 14] определены коэффициенты диффузии ионов $Zn[OH]_4^{2-}$, равные $(0.2-0.4) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [13] и $0.9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [14], и коэффициент диффузии ионов OH^- , равный $3.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [14]. Следует учитывать, что нами рассматривается миграция и диффузия ионов не в свободном электролите, а в сепараторах, в том числе и в микропористом, которые неодинаково влияют на подвижность ионов, имеющих различные размеры. Поэтому при оценке участия цинкатных ионов в проведении тока целесообразно ориентироваться на экспериментальные данные, обращая внимание на воспроизводимость получаемых результатов.

Образование гидроксоцинкат-ионов в рассматриваемых НЦ аккумуляторах на начальных циклах происходит в условиях снижающейся концентрации КОН, что связано в основном с переходом в электролит ионов CO_3^{2-} , содержащихся в активных массах и сепараторах, а также с возможным переходом ZnO в $Zn(OH)_2$. Изменение содержания КОН заканчивается к 60–70-му циклам при его снижении от 7 до 4–3 М. В этот же период стабилизируется концентрация ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в аккумуляторах с МК ОНЭ, так как их перенос в ОНЭ прекращается.

В аккумуляторах с ПН ОНЭ в связи с переносом цинка в ОНЭ и незначительным его возвращением при разряде концентрация цинкатных ионов за 60–65 начальных циклов снижается от 42 г/л практически до нуля (см. рис.7), при этом за один цикл

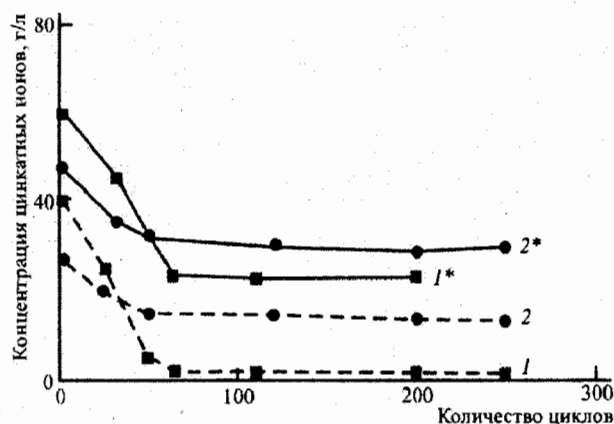


Рис. 7. Изменение концентрации цинковых ионов (в пересчете на цинк) в электролите герметизированных НЦ-25 аккумуляторов с ПН (1, 1*) и МК (2, 2*) ОНЭ в заряженном (1, 2) и разряженном (1*, 2*) состоянии в процессе циклирования

из электролита уходит 0.07 г цинка. Такой характер изменения их концентрации при сопоставлении с динамикой накопления цинка в ПН ОНЭ позволяет выявить роль миграции и диффузии ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ при протекании на нем анодного процесса.

По данным рис.6, в начальный период за один цикл при влиянии электрического поля в ПН ОНЭ за счет миграции и диффузии цинковых ионов внедряется 0.14 г цинка. Из них 0.07 г за цикл, по данным рис.7, доставляется в результате миграции ионов $Zn[OH]_4^{2-}$. Остальные 0.07 г до общего количества внедряющегося в электролит цинка доставляются за счет диффузии, обусловленной градиентом концентрации в зонах цинкового электрода и ОНЭ. После снижения концентрации ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ практически до нуля их поступление в зону ОНЭ обеспечивается только диффузией, так как роль миграции в этом случае ничтожно мала. Данный вывод подтверждается дальнейшим направлением кривой 2 (см. рис.6): скорость доставки цинка в ОНЭ снижается при этом примерно в два раза, что принципиально соответствует теории о влиянии электрического поля на диффузионные процессы [15].

Исходя из первого закона Фика, перенос ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ по уравнению

$$m = D \cdot \frac{dc}{dx} \cdot S \cdot dt \quad (2)$$

определяется в рассматриваемом случае концентрацией ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в зоне цинкового электрода. Таким образом, наиболее эффективным путем замедления доставки и внедрения цинка в ОНЭ является снижение равновесной концентрации ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ (растворимости оксида цинка) без снижения или при минимальном снижении содержания гидроксидных ионов в электроде.

Полученные данные позволяют определить долю участия ионов электролита межэлектродного пространства в переносе тока и значение коэффици-

ента диффузии ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в электролите межэлектродного пространства в НЦ аккумуляторе.

Расчеты проведены для герметизированного НЦ-25 аккумулятора 1-го варианта с ПН ОНЭ и цинковым электродом, содержащим добавки HgO и PbO:

объем электролита в межэлектродном пространстве, л

в начале заряда	0.03
в конце заряда	0.045

концентрация электролита (по результатам анализа), г/л

в конце заряда	3
в конце разряда	21

увеличение объема электролита

$$\text{в процессе заряда} \quad \frac{0.045}{0.03} = 1.5$$

концентрация электролита

в конце заряда, приведенная к начальному объему, г/л $3 \times 1.5 = 4.5$

разность концентраций цинка в электролите после разряда и заряда, г/л $21 - 4.5 = 16.5$

расчетное количество перенесенного цинка

$$\text{за цикл} \quad 16.5 \text{ г/л} \times 0.03 \approx 0.5 \text{ г}$$

фактическое количество перенесенного цинка

(по результатам анализа), г 0.07

доля участия ионов электролита

$$\text{в переносе тока} \quad \frac{0.07 \text{ г}}{0.5 \text{ г}} \approx 0.14$$

теоретическое количество цинка, перенесенного при сообщении 23 А·ч (реальной емкости аккумулятора)

$$1.22 \text{ г/А·ч} \times 23 \text{ А·ч} = 28 \text{ г}$$

доля цинка в переносе тока

$$\text{в свободном электролите} \quad \frac{0.5 \text{ г}}{28 \text{ г}} = 0.018$$

коэффициент диффузии (D) иона

$$Zn[OH]_4^{2-}, \text{ см}^2/\text{с} \quad 3.6 \cdot 10^{-5} \times 0.018 \approx 0.065 \cdot 10^{-5}$$

Коэффициент диффузии определен, исходя из $D_{OH^-} = 3.6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ для ионов OH^- , с учетом доли тока, переносимого ионами $Zn[OH]_4^{2-}$ при предположении об одинаковой доле их участия с ионами OH^- .

Полученное значение $D_{Zn[OH]_4^{2-}}$ находится в области ниже нижнего предела, указанного в [13]. Такой результат представляется вполне вероятным, если учесть, что ионы диффундируют не в свободном растворе, а в электролите, находящемся в сепарато-

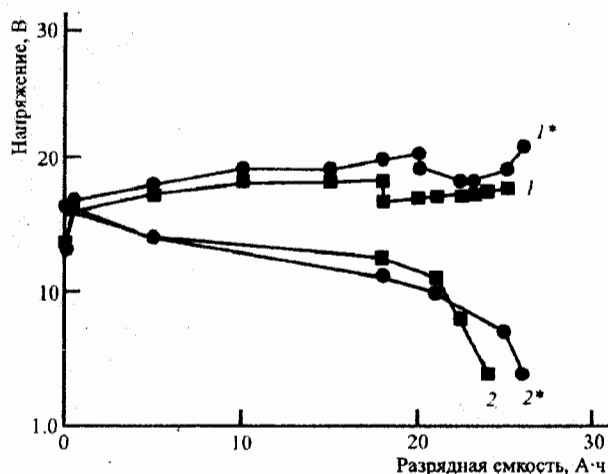


Рис.8. Изменение зарядной (1, 1*) и разрядной (2, 2*) емкости герметизированных НЦ-25 аккумуляторов с ПН ОНЭ с разными добавками в цинковый электрод: 1, 2 — HgO , PbO , 1*, 2* — Ca(OH)_2 . Электролит: 6 М КОН + 1,2 М LiОН

рах, в том числе в микропористом, с пористостью 38% и с порами размером примерно 0.05–0.1 мкм, при диффузии через которые размер ионов имеет большое значение.

Из расчета видно, что в межэлектродном пространстве герметизированного аккумулятора НЦ-25, заполненного сепараторами, перенос тока затруднен и в рассматриваемом случае эквивалентен участию только 14% ионов Zn[OH]_4^{2-} . При дальнейших расчетах условно принято, что это относится и к диффузии ионов OH^- . Совокупность рассмотренных данных позволяет показать, как обеспечивается сбалансированность переноса цинка из отрицательного электрода в ОНЭ через электролит.

В ПН ОНЭ цинк внедряется в процессе заряда при ограничении скорости доставки к нему ионов Zn[OH]_4^{2-} , что ведет к нарушению равновесия в системе. В процессе разряда электролит пополняется этими ионами при повышающейся их концентрации в зоне отрицательного электрода. Пополнение продолжается до восстановления уровня, отвечающего равновесию в системе. При этом количество цинка, перешедшего из электролита в ОНЭ, компенсируется переходом в электролит соответствующего количества цинкатоных ионов.

В аккумуляторах с МК ОНЭ внедрение цинка осуществляется в основном через промежуточную стадию осаждения оксида цинка в порах ОНЭ в условиях его анодной поляризации на начальных циклах. Последующее внедрение цинка в структуру Ni(OH)_2 происходит, по-видимому, с максимальной скоростью, так как цинк в этом случае находится непосредственно в зоне реакции, то есть внедрение не лимитируется доставкой, которая осуществляется по другому механизму.

5. ПРОБЛЕМА ЗАМЕДЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА ЦИНКА В ОНЭ

Анализ особенностей динамики переноса и внедрения цинка в ПН ОНЭ позволяет заключить, что для замедления этих процессов необходимо в первую очередь создание условий для сохранения устойчивости цинкатоного комплекса при протекании на ОНЭ анодного процесса и при одновременном максимальном снижении доли его участия в переносе тока. Это может быть достигнуто:

- при протекании электрохимического процесса на ОНЭ во внешнелитийном режиме;
- при снижении равновесной концентрации ионов Zn[OH]_4^{2-} в электролите путем введения добавок в состав активной массы отрицательного электрода.

Эти условия достигаются при применении в НЦ аккумуляторе электрода с ПН ОНЭ, модифицированного добавкой кобальта, при одновременном применении цинкового электрода, содержащего добавку гидроксида кальция.

Применение добавок Ca(OH)_2 в НЦ аккумуляторе было предложено Н.А.Жулидовым [16, 17] и реализовано при выпуске батарей "Украина" для шахтных светильников в конце 50–60-х годов. Эти батареи имели срок службы до 300 циклов при шахтной работе и 150 циклов в условиях испытаний на стенде. Однако аккумулятор оказался неработоспособным при пониженной температуре и коротких режимах разряда, что вызвано низкой проводимостью и особенностями структуры применяемого в то время в ОНЭ гидроксида никеля.

В качестве активной массы цинкового электрода целесообразно использовать вместо оксида или гидроксида кальция цинкат кальция при соотношении количеств ZnO и Ca(OH)_2 , отвечающем равновесному состоянию в 4.2 молярном растворе КОН [18]. Это позволяет понизить концентрацию цинкатоных ионов (в расчете на Zn) в зоне отрицательного электрода от 40–50 до 10–15 г/л без снижения суммарного количества гидроксидных ионов в активной массе отрицательного электрода.

При выборе исходной концентрации КОН в электролите необходимо учитывать максимально возможное снижение концентрации гидроксидных ионов. При проведении экспериментальных исследований в настоящей работе при использовании в качестве активной массы цинката кальция исходный электролит содержал 6 М КОН и 1.2 М LiОН, а в установившемся состоянии — 4–3 М КОН и 2–3 г/л LiОН. На протяжении 100 циклов аккумуляторы по своим электрохимическим параметрам не отличались от аккумуляторов со стандартным электролитом: 7 М КОН + 1 М LiОН (рис.8). К 60-му циклу концентрация цинкатоных ионов в электролите заряженного аккумулятора снизилась практически до

нуля. Дальнейшая работа аккумулятора происходила при доставке ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ под диффузионным контролем при их концентрации в электролите заряженного аккумулятора, равной примерно 15 г/л в расчете на цинк. Соответственно накопление цинка в ОНЭ к 100-му циклу по сравнению с процессом в аккумуляторе, не содержащем кальция, составило 3.5% против 10, то есть замедлилось в 3 раза. Так как изменение содержания цинка в структуре ОНЭ происходит линейно, можно полагать, что срок службы аккумулятора до начала деградации оксидно-никелевого электрода составит не менее 500–600 циклов.

ВЫВОДЫ

Среди факторов, ограничивающих срок службы никель-цинкового аккумулятора, решающую роль играет массоперенос цинка из отрицательного электрода в положительный и его внедрение в структуру гидроксида никеля, приводящее к затруднению электрохимических процессов в ОНЭ.

Одновременно с начинающейся деградацией ОНЭ усиливается потеря формы цинкового электрода, что подтверждает связь этого явления не только с процессами, протекающими на самом цинковом электроде, но в большей степени с ухудшающимся распределением тока на ОНЭ, которое, в свою очередь, отражается и на распределении тока на цинковом электроде.

Скорость массопереноса цинка в НЦ аккумуляторе зависит от устанавливающейся в электролите концентрации ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ и структурных параметров активной массы ОНЭ. Она замедляется, когда перенос осуществляется миграцией и диффузией цинкатоных ионов без их разложения в поровом прост-

ранстве ОНЭ. При этом срок службы аккумулятора увеличивается пропорционально снижению равновесной концентрации цинка в электролите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеева М.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.6. С.940.
2. Алексеева М.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 1998. Т.71, вып.10. С.1653.
3. Алексеева М.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68, вып.9. С.1492.
4. Алексеева М.Е. и др. // Журн. прикл. химии. 1995. Т.68, вып.9. С.1487.
5. Здыренкова Т.В., Архангельская З.П., Решетова Г.Н. // Исследования в области электрических аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1988. С.122.
6. Хомская Е.А., Колосов А.С., Терентьев Н.К., Бурданова Н.Ф. // Электрохимия. 1976. Т.12, вып.8. С.1242.
7. Алексеева М.Е., Архангельская З.П., Иванова Р.П. // Журн. прикл. химии. 1997. Т.70, вып.1. С.73.
8. Архангельская З.П., Касьян Т.Б., Логинова М.М., Райхельсон Л.Б. // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76, вып.6. С.853.
9. Архангельская З.П., Касьян Т.Б., Логинова М.М. // Журн. прикл. химии. 2003. Т.76, вып.10. С.1648.
10. Архангельская З.П., Иванова Р.П., Касьян Т.Б., Райхельсон Л.Б. // Журн. прикл. химии. 2001. Т.74, вып.4. С.589.
11. Ежов Б.Б., Егорова С.А., Горяинова Т.М. // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65, вып.1. С.11.
12. Ежов Б.Б., Камнев А.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т.65, вып.3. С.544.
13. Мендзерицкий Э.А., Резник А.Ф. // Новое в производстве ХИТ. М.: ОВНИИЭМ, 1967. Вып.3. С.16.
14. Решетов В.А., Решетова Г.Н., Архангельская З.П. // Электрохимия. 1972. Т.8, №9. С.1345.
15. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. // Кинетика электродных процессов. М.: Изд-во МГУ, 1952.
16. А.с. 116812 СССР, 21в, 17 / Н.А.Жулидов. Бюл. изобр. 1958. №12. С.55.
17. Жулидов Н.А., Ефремов Ф.И. // Вестн. электропромышленности. 1963. Вып.2. С.74.
18. Ram A. Sharpe // J. Electrochem. Soc. 1986. V.133, №11. P.2215.