

УДК 621.355.8

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ МЕТОД ДИАГНОСТИКИ АКТИВНОГО МАТЕРИАЛА
ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НИКЕЛЬ-КАДМИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА

В. П. Бреславец, В. В. Дворядкин, М. С. Липкин, Н. А. Лыткин, Д. А. Суховерхов

*Южно-Российский государственный технический университет
(Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Россия*

E-mail: thevd@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.10 г.

В статье рассмотрена возможность потенциостатической диагностики ёмкости активного материала оксидноникелевого электрода никель-кадмиевого аккумулятора. Было обнаружено, что возникающий при потенциостатической поляризации оксидноникелевого электрода ток взаимосвязан с остаточной ёмкостью.

Ключевые слова: никель кадмиевый аккумулятор, диагностика аккумулятора, оксидно-никелевый электрод, потенциостатическая диагностика, зависимость тока, ёмкость аккумулятора.

It was described a features of potentiostatic diagnostic method of nickel-oxide electrode active material. A relation between current of nickel-oxide electrode under potentiostatic polarization was found.

Key words: nickel-cadmium accumulator, accumulator diagnostic, nickel-oxide electrode, potentiostatic diagnostic, current relation, accumulator capacity.

ВВЕДЕНИЕ

Мощные батареи никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) часто эксплуатируются в режиме буферного подзаряда постоянным напряжением (система бесперебойного питания электростанции, оборудование нефте- и газодобывающих скважин и т.д.). Длительное нахождение аккумуляторов в этом состоянии часто вызывает потерю работоспособности, которая проявляется в моменты включения их под нагрузку. В связи с этим актуальной является проблема экспресс-диагностики состояния всей батареи и её отдельных аккумуляторов, решение которой позволит своевременно заменить вышедшие из строя отдельные аккумуляторы.

Большинство существующих способов диагностики [1–4] ориентированы на отключение батарей от потребителя и использование методов, неоднозначно связанных с прогнозируемыми параметрами (температура, скачки напряжения при включении–выключении и т.д.). В то же время потенциостатические методы диагностики могут обеспечить диагностику без отключения батарей от источника буферного подзаряда. Основой потенциостатической диагностики является установленная многими исследователями [5, 6] зависимость равновесного потенциала и величины поляризации от степени заряженности активных материалов.

Отклик аккумулятора на любое диагностическое воздействие является сложной величиной, в которую входят эффекты собственно электро-

дных процессов, эффекты распределения тока и потенциала по толщине пористого электрода и по отдельным ламелям реального электрода аккумулятора. В связи с этим математическая модель диагностики НКА ламельной конструкции должна учитывать все отмеченные эффекты.

В настоящей работе рассматривается первый этап проблем потенциостатической диагностики – зависимость тока, возникающего в результате потенциостатической поляризации гладкого оксидноникелевого электрода (ОНЭ), от запаса его текущей ёмкости.

Будем считать, что процесс заряда (разряда) ОНЭ лимитируется диффузией протона в структуре активного материала. Распределение концентрации водорода по его глубине (x) описывается уравнением Фика, которое в одномерной форме имеет вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

Потенциостатической поляризации соответствуют граничные условия первого рода (2) и начальные условия (3):

$$C(0, t) = c_n, \quad (2)$$

$$C(x, 0) = c_0, \quad (3)$$

где $C(x, t)$ – концентрация ионов водорода в активной массе оксидноникелевого электрода; D – коэффициент диффузии ионов водорода; c_n – концентрация ионов H^+ на поверхности, соответствующая

потенциалу потенциостатической поляризации электрода; c_0 – концентрация ионов водорода в объеме активной массы, характеризующая теоретическую ёмкость электрода.

Для плотности тока будем иметь

$$j(t) = nFD \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_0. \quad (4)$$

Аналитическое решение задачи полубесконечной диффузии с граничным условием I рода имеет вид:

$$j(x, t) = nFD \cdot \left[\frac{c_0 - c_n}{(\pi/2)^{1/2}} \cdot \frac{e^{-\frac{1}{4} \frac{x^2}{Dt}}}{(Dt)^{1/2}} \right]. \quad (5)$$

Измеряемый ток будет определяться соотношением:

$$j(0, t) = nFD \cdot \left[\frac{c_0 - c_n}{(\pi/2)^{1/2}} \cdot \frac{1}{(Dt)^{1/2}} \right]$$

Следовательно, измеряемый ток, фиксируемый в заданный момент времени, будет пропорционален запасу текущей ёмкости электрода.

Для сопоставления полученного решения с экспериментальными данными необходимо сделать оценку параметров модели.

Если проводить эксперименты в условиях, когда катодная поляризация будет соответствовать полному разряду поверхности, т.е. образованию $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а анодная – полному заряду, т.е. NiOOH , то:

$$\begin{aligned} c_0 &= C_{\max} && \text{при катодной поляризации,} \\ c_0 &= 1/2 \cdot C_{\max} && \text{при анодной поляризации,} \end{aligned}$$

где C_{\max} – молярное количество ионов H^+ во всей активной массе полностью разряженного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -электрода. Для обеспечения этого условия потенциал потенциостатической поляризации подбирали в отдельных экспериментах. При слишком малом потенциале поляризации невозможно будет обеспечить одинаковую величину c_n для всех экспериментов. При излишне большом потенциале на процессы заряда и разряда самого ОНЭ могут накладываться процессы окисления или восстановления кислорода. Было установлено, что величина потенциала 0.3 В в наибольшей степени отражает зависимость тока от остаточной емкости. Такое

высокое значение потенциала можно объяснить вкладом как омической, так и активационной составляющей перенапряжения.

В уравнении диффузии можно использовать безразмерные концентрации \bar{C} , отнесенные к C_{\max} , $\bar{C} = c/C_{\max}$. Тогда уравнение принимает вид

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x^2}, \quad (6)$$

$$\bar{C}_n(0, t) = \begin{cases} 1, & \text{катодная поляризация;} \\ 1/2, & \text{анодная поляризация.} \end{cases} \quad (7)$$

$$\bar{C}(x, 0) = \bar{c}_0. \quad (8)$$

Величина \bar{c}_0 пропорциональна текущей ёмкости и равна 0.5 для полностью заряженного состояния и 1 для состояния полного разряда.

$$j = nFDC_{\max} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \Big|_0 = B \frac{\partial \bar{C}}{\partial x} \Big|_0, \quad (9)$$

где $B = nFDC_{\max}$.

Величина C_{\max} , соответствует теоретической ёмкости оксидно-никелевого электрода:

$$C_{\max} = \frac{n(\text{H}^+)}{V_{\text{эл-да}}} = \frac{2m(\text{NiOOH})}{M(\text{NiOOH})} = \frac{2Q_T}{FV_{\text{эл-да}}} = \frac{q_{T_{\text{уд}}}^V}{F}, \quad (10)$$

где F – постоянная Фарадея, А·ч; $q_{T_{\text{уд}}}^V$ – удельная теоретическая ёмкость оксидноникелевого электрода, отнесенная к единице объема.

Величину удельной теоретической ёмкости можно оценить по удельной массовой ёмкости, которая составляет:

$$q_{T_{\text{уд}}}^M = \frac{F}{M(\text{NiOOH})}, \quad (11)$$

$$q_{T_{\text{уд}}}^M = \frac{26.8}{59 + 2 \cdot 16 + 1} = \frac{26.8}{92} = 0.29 \text{ А} \cdot \text{ч/г}.$$

Тогда

$$q_{T_{\text{Ni}}}^V = q_{0\text{Ni}}^I \cdot \rho(\text{NiOOH}), \quad (12)$$

$$q_{T_{\text{уд}}}^V = 0.29 \cdot 4.09 = 1.19 \text{ А} \cdot \text{ч/г},$$

$$C_{\max} = \frac{2 \cdot 1.19}{26.8} = 0.088 \text{ моль/см}^3.$$

Подставив полученные значения $q_{гуд}^V$, C_{max} , в уравнение (9) получим соотношение:

$$B = nFDC_{max} = 1 \cdot 96500 \cdot 0.088 \cdot D = 8492 \cdot D.$$

Тогда окончательно получим:

$$j(t) = 8492 \cdot D \cdot \left[\frac{\bar{c}_n - \bar{c}_o}{(\pi/2)^{1/2}} \cdot \frac{1}{(Dt)^{1/2}} \right]. \quad (13)$$

Расчёты тока отклика проводили по уравнению (13) для значения $\bar{c}_n = 0.5$, что соответствует состоянию полного заряда поверхностного слоя электрода при потенциостатическом включении и различным значениям \bar{c}_o (при этом каждому значению \bar{c}_{oi} соответствует хроноамперограмма $j_i(t)$). Полученные результаты (рис. 1) позволяют получить зависимости тока от запаса текущей ёмкости. Для этого на каждой зависимости $j_i(t)$ отбирали точку при фиксированном моменте времени (одном и том же для всех $j_i(t)$). Зависимости отобранных значений тока от \bar{c}_o (запаса текущей ёмкости) линейны (рис. 2), как и следует из вида аналитического решения. Наибольший наклон наблюдается для момента времени отбора, равного 10 с.

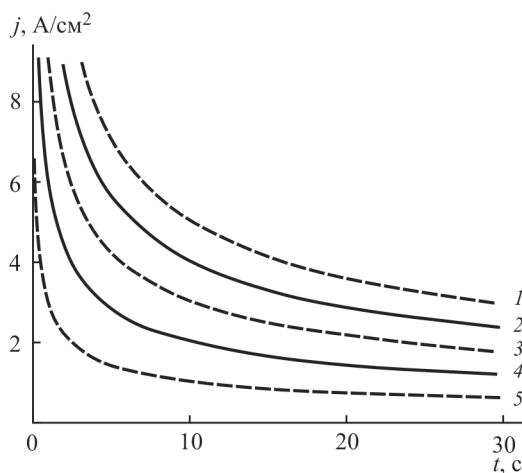


Рис. 1. Зависимости плотности тока от времени, рассчитанные по уравнению (13) при потенциостатическом включении, соответствующем $\bar{c}_n = 0.5$: 1 – зависимость при $\bar{c}_o = 0.53$; 2 – зависимость при $\bar{c}_o = 0.56$; 3 – зависимость при $\bar{c}_o = 0.59$; 4 – зависимость при $\bar{c}_o = 0.62$; 5 – зависимость при $\bar{c}_o = 0.65$

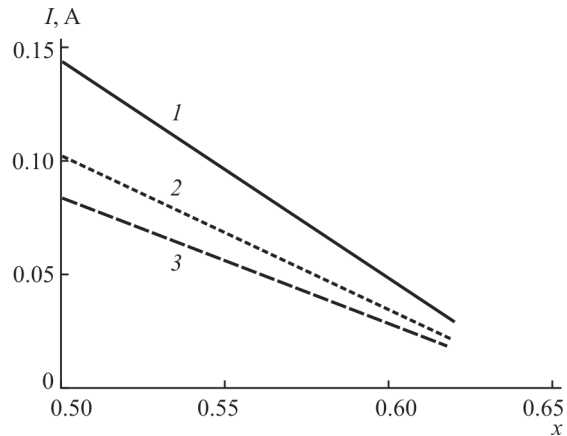


Рис. 2. Зависимости отобранных значения тока от \bar{c}_o (запаса текущей ёмкости): 1 – через 10 с после начала включения; 2 – через 20 с; 3 – через 30 с

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

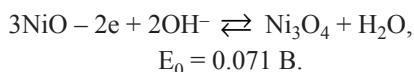
В работе использовали электроды никель-кадмиевого аккумулятора SLP-12, бывшего в эксплуатации более 20 лет. Высушенную активную массу, извлеченную из ламели положительного электрода аккумулятора, смешивали с компонентами «каталитических чернил»: N-метилпирролидоном – 77%, Ф-32Л (фторопластовый порошок) – 8%, активной массой оксид-никелевого электрода – 15%. Полученную смесь наносили на пластину из стеклогуглерода тонким слоем толщиной 0.05–0.07 мм на обе стороны. После чего электрод сушили 2 ч при температуре 110°C. Масса активного материала в электроде составляла 0.2 г, площадь электрода – 6 см². Теоретическая ёмкость, рассчитанная по массе активного катодного материала, составляла 6.9 мА·ч. В качестве электролита использовали смесь КОН 4 моль/л и LiOH 0.4 моль/л. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения, соединенным с исследуемым электродом через электролитический ключ, и графитовым вспомогательным электродом.

Потенциостатические включения проводили в процессе заряда электрода через каждые 14 мин при потенциале 0.3 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (при потенциалах 0.1, 0.2 и 0.4 В наблюдалась слабая корреляция с величиной ёмкости). Регистрацию зависимости тока от времени проводили с помощью потенциостата П-5848 в течение 1 мин после включения по-

тенциала 0.3 В. Так как целью работы было установление самого факта функциональной зависимости между током и ёмкостью, считали, что запас текущей ёмкости электрода увеличивается прямо пропорционально времени заряда.

Заряд проводили током 1 мА в течение 3 ч, разряд – током 1 мА.

Циклические вольт-амперные кривые исследуемого электрода (рис. 3) имеют предельные токи при потенциалах 0.352 В (в.э.с.) на анодной ветви и 0.332–0.342 В на катодной ветви. Такие потенциалы можно соотнести с процессами восстановления и окисления оксидных фаз, NiO и Ni₃O₄, образовавшихся в активном материале в процессе длительной эксплуатации и связанных с процессами дегидратации. В упрощенном виде это может быть выражено уравнением



И. А. Черепкова с соавторами [7] отмечают образование более сложных смесей фаз, например Ni₃O₂(OH)₄[Ni₃O₄·2H₂O]. Для проверки состояния исследуемого активного катодного материала провели один заряд-разрядный цикл (рис. 4). В процессе заряда потенциал электрода составил 0.347 В (в.э.с.), что также согласуется с предположением об основной роли оксидных фаз в процессе циклирования исследуемого материала. Вероятно, в связи с этим разрядная ёмкость составила 1.32 мА·ч, т.е. коэффициент использования исследуемого материала составил 44% (см. рис. 4).

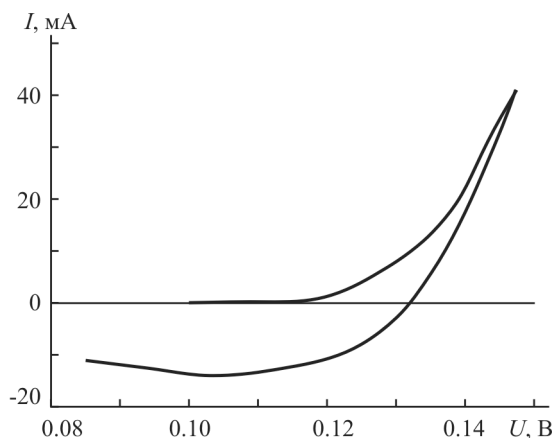


Рис. 3. Циклическая вольт-амперная кривая оксидноникелевого электрода

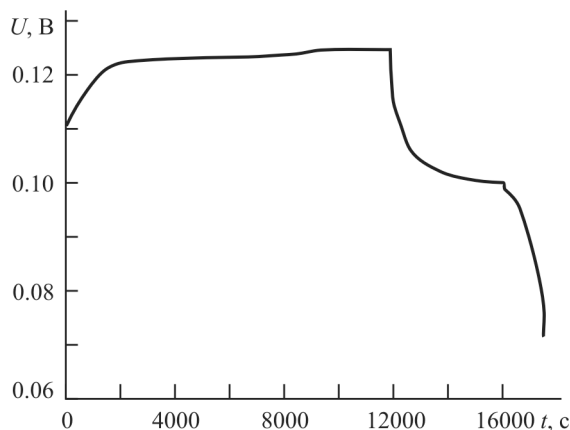


Рис. 4. Характерная заряд-разрядная кривая оксидноникелевого электрода

Экспериментальные зависимости тока от времени с разной степенью отклонения согласуются с расчётами по уравнению (12) (рис. 5) для значений коэффициента диффузии водорода $D_1 = 4 \cdot 10^{-7}$ и $D_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ см²/с. Согласно имеющимся в литературе данным в зависимости от способа получения, степени восстановления, количества циклов коэффициент диффузии меняется в пределах 10^{-23} – 10^{-7} см²/с [8, 9] и может относиться как к протонам, так и к электронным носителям. В связи с этим сопоставление результатов модели с экспериментальными данными для приведённых значений D является обоснованным.

Как видно из рис. 5, а, б, экспериментальные значения тока отклика сначала находятся ближе к расчётному значению тока при коэффициенте диффузии D_2 , а затем постепенно смещаются к расчётному значению тока при коэффициенте диффузии D_1 (рисунок 5, в, г, д, е). Это позволяет предположить, что коэффициент диффузии водорода в активном материале ОНЭ снижается с ростом степени заряженности.

Экспериментальные зависимости значений тока, отобранных через 30 с после начала включения (диагностический ток), от начальной концентрации водорода приведены на рис. 6. Полученные экспериментальные данные соответствуют расчётным по характеру зависимости – общее убывание диагностического тока с возрастанием остаточной ёмкости (коэффициент корреляции 0.926). Экспериментальные диагностические токи хорошо соответствуют расчётным при $D_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$ в начале

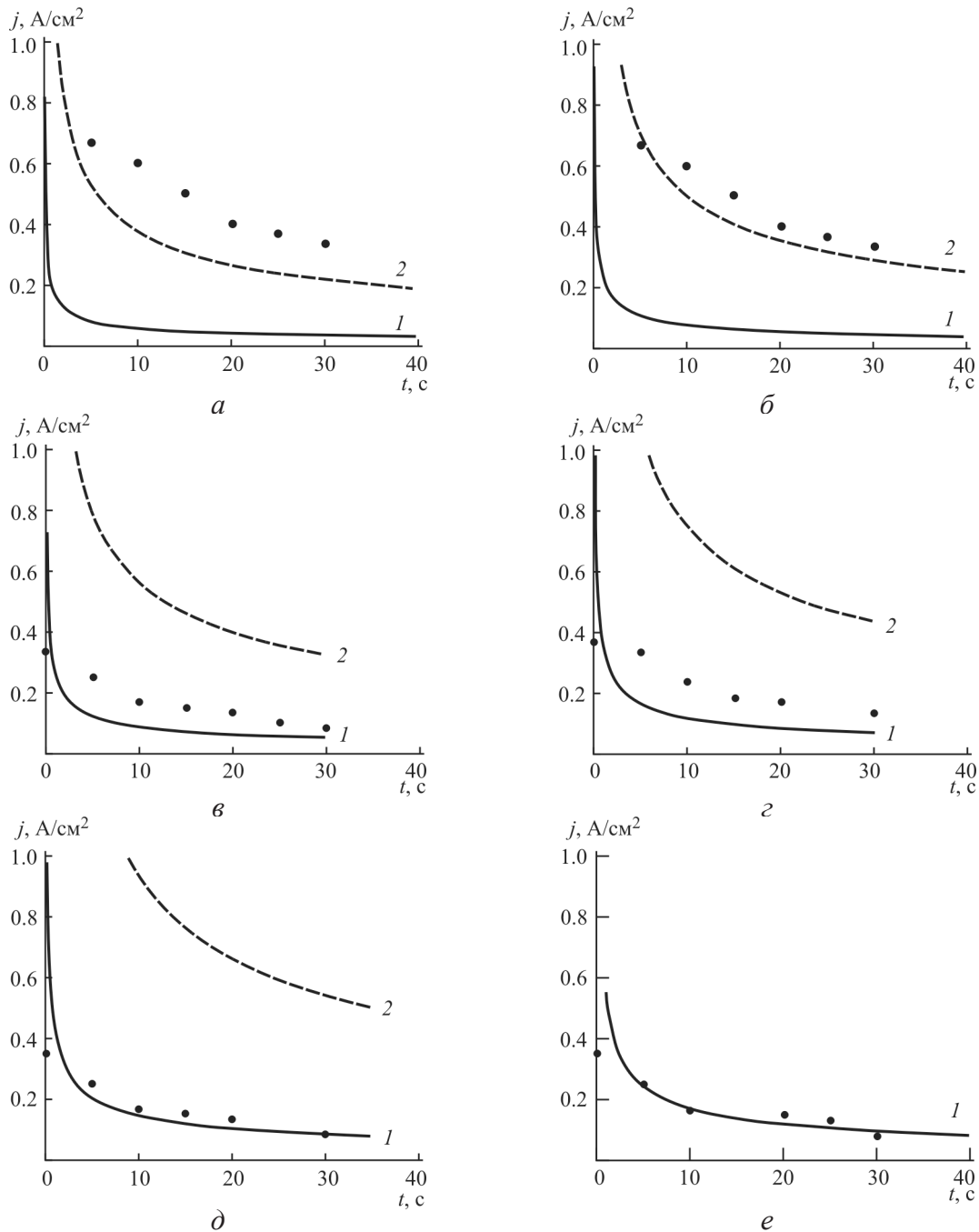


Рис. 5. Сопоставление расчётных и экспериментальных зависимостей плотности тока от времени: 1 – расчётная зависимость тока от времени при $D_1 = 0.04 \cdot 10^{-5}$; 2 – то же при $D_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$; точки – экспериментальные значения. Включения произведены в различные моменты времени после начала заряда: а – 14; б – 42; в – 70; г – 98; д – 126; е – 182 мин

и середине заряда. Окончание заряда лучше соответствует расчётным для $D_1 = 4 \cdot 10^{-7}$.

Отклонения экспериментальных данных от прогнозируемых моделью линейной диффузии связаны с уже отмеченным эффектом изменения кинетики процесса восстановления ОНЭ с изме-

нением начальной концентрации водорода. Для построения модели процесса с лучшим соответствием экспериментальным данным необходима ее модификация с учетом нелинейного характера диффузии. Устойчивый характер зависимостей диагностического тока от остаточной ёмкости, по-

звolyет применять для их моделирования регрессионные модели.

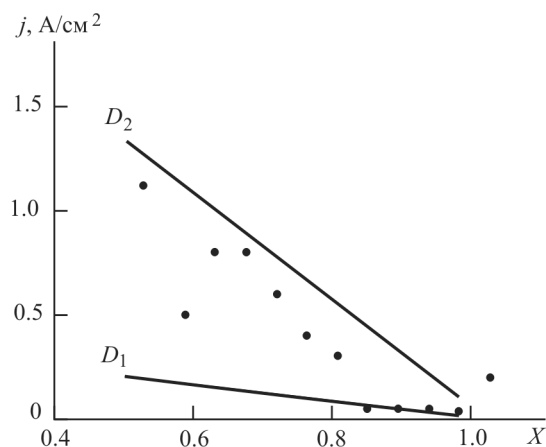


Рис. 6. Экспериментальная зависимость тока от начальной концентрации водорода, где D_1 – зависимость для значения коэффициента диффузии $D_1 = 0.04 \cdot 10^{-5}$, D_2 – зависимость для значения коэффициента диффузии $D_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$, точки – экспериментальные значения

ВЫВОДЫ

1. Ток, возникающий при потенциостатической поляризации ОНЭ, хорошо коррелирует с остаточной ёмкостью (коэффициент корреляции 0.926), что позволяет использовать его в качестве критерия диагностики остаточной ёмкости.

2. При постоянном коэффициенте диффузии водорода ток через ОНЭ при потенциостатическом включении линейно возрастает с возрастанием остаточной ёмкости.

3. Отклонение функции «остаточная ёмкость–диагностический ток» от линейной определяется концентрационной зависимостью коэффициента диффузии водорода в активном материале.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 6154033 США, МПК {7} G 01 N 27/42. Способ и аппарат для проведения анализа никель-кадмиевых батарей.
2. Пат. 6127807 США, МПК {7} H 01 M 10/44. Метод тестирования характеристик аккумуляторной батареи.
3. Пат. 93021762 Россия Н01 М10/42. Способ определения работоспособности никель-кадмиевой аккумуляторной батареи.
4. Пат. 2350686 Великобритания, МПК {7} G 01 R 31/36/. Метод измерения емкости аккумуляторной батареи.
5. Micka K., Rousar J. // Electrochim. Acta. 1974. Vol.4, № 3. P. 249–257.
6. Тысячный В. П., Ксенжек О. С., Потоцкая Л. М. // Электрохимия. 1975. Т. 11, № 6. С. 980–983.
7. Черепкова И. А., Сысоева В. В., Ротинян, А. Л., Милотин Н. Н. // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 1. С.116–119.
8. Weidner J. W. // Electrochem. Soc. 1994. Vol.141, № 2. P. 346–351.
9. Weidner J. W. // J. Solid State Electrochem. 2000. № 4. P. 367–382.