

УДК 541.135

НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛГИДРИДНАЯ АККУМУЛЯТОРНАЯ БАТАРЕЯ ДЛЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ НОСИМЫХ РАДИОСТАНЦИЙ

В.И. Тесля, А.П. Цедилкин, А.С. Швецов, Д.С. Тренин

Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия

Поступила в редакцию 26.08.05 г.

Разработаны конструкция и основы технологии изготовления плоских никель-металлгидридных аккумуляторов и сборки батарей для носимых радиостанций. В работе проведена оптимизация состава активной массы электродов, режима активирования отрицательного электрода, соотношения емкостей отрицательного и положительного электродов и заправочного объема электролита.

Аттестационная емкость экспериментальных образцов батарей (габаритные размеры 100×50×16 мм) с напряжением 7.2 В составила 2.1–2.3 А·ч. При повышенном токе разряда и отрицательных температурах полученные характеристики превосходят параметры батарей, собранных из имеющихся в торговой сети импортных цилиндрических аккумуляторов типоразмера АА.

Design and basic method for flat nickel metal-hydride storage cell manufacturing and storage battery assembling for pack radio sets are developed. The article applies the results of optimization of electrode active material composition, negative electrode activation conditions, negative and positive electrode capacity ratio and volume of filled electrolyte.

The certified capacity of 7.2 V storage battery prototypes with overall dimensions of 100 mm x 50 mm x 16mm comprised 2.1 Ah to 2.3 Ah. At increased discharge current and negative temperatures, the characteristics obtained exceed the parameters of storage batteries fabricated of commercially available imported cylindrical storage cells of A-A size.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее перспективной электрохимической системой для перезаряжаемых источников тока (аккумуляторов) наряду с интенсивно развивающейся литий-ионной является никель-металлгидридная система, использование которой позволило в значительной мере увеличить энергетические характеристики аккумуляторов, пригодных для применения практически в любых областях техники, а также для удовлетворения вновь возникающих потребностей в высокоэффективных автономных источниках тока. Аккумуляторы этой электрохимической системы отличаются достаточно отработанной технологией производства, безопасны при изготовлении и эксплуатации, имеют приемлемую стоимость и являются экологически безопасными.

Как правило, высоковольтные и энергоёмкие батареи состоят из отдельных электрохимических элементов (аккумуляторов), каждый из которых помещён в свой корпус (цилиндрический, призматический или др.). Отдельные элементы в батарее соединены электрически последовательно для обеспече-

ния заданного уровня напряжения. Такой конструкционный подход обеспечивает хорошую герметизацию каждого элемента и его надёжную работу.

Практически на всех отечественных радиозаводах, производящих носимые радиостанции, в качестве источника питания используются батареи, собранные в специальном корпусе из нескольких импортных цилиндрических аккумуляторов HR15/51 различной ёмкостью – от 1.2 до 1.7 А·ч. Простые расчеты показывают, что объем, занимаемый аккумуляторами, составляет всего ~ 70% от объема корпуса батареи. В этом случае не удается получить источник тока с высокой удельной объемной энергией (до 240 Вт·ч/л [1]).

Эта задача может быть решена за счет сборки батареи из отдельных призматических аккумуляторов в габаритах, отведенных для корпуса батареи. Кроме того, учитывая климатические условия эксплуатации радиостанций в России, важным требованием к аккумуляторам является обеспечение работоспособности изделий при отрицательных температурах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разработанные на Уральском электрохимическом комбинате (УЭХК) пастированные ленточные положительные и отрицательные электроды для цилиндрических никель-металлгидридных аккумуляторов по предварительным оценкам позволяют изготовить источник питания (габаритные размеры $100 \times 50 \times 16$ мм) для носимых радиостанций с напряжением 7.2 В емкостью не менее 2.0 А·ч, работоспособный при отрицательных температурах до минус 30°C .

Эти электроды изготавливаются путем заполнения металлической основы пастой, содержащей активный материал и полимерное связующее. Способ изготовления пастированных электродов для Ni-MH аккумуляторов на УЭХК изложен в работе [2]. Положительные (ОНЭ) и отрицательные (МГЭ) электроды представляют собой пластины, получаемые прокаткой пеноникеля, предварительно заполненного активной массой. В качестве основы для отрицательных электродов, кроме пеноникеля, может быть использована никелевая просечная лента.

Основным активным материалом в положительных электродах является сферический гидроксид никеля, поставляемый ЗАО «Совлак-Батарея» (г. Глазов) и ОАО «Балтийская мануфактура» (г. Санкт-Петербург).

Состав активных материалов положительных и отрицательных электродов приведен в табл.1. Удельные электрохимические характеристики электродов представлены в табл.2.

На рис.1 приведены усредненные (по пяти образцам) разрядные характеристики изготовленных на УЭХК цилиндрических аккумуляторов HR 15/51(AA), укомплектованных положительными электродами ОНЭ-1 и ОНЭ-2. Удельные электрохимические характеристики аккумуляторов с электродами ОНЭ-1, полученные при токе разряда 0.2С А, несколько выше, чем характеристики у аккумуляторов с электродами ОНЭ-2. Однако при больших токах разряда, начиная с 1С А, проявляются преимущества аккумуляторов с ОНЭ-2. Испытания аккумуля-

Таблица 1
Основные активные материалы
положительных и отрицательных электродов

Наименование электрода	Основной активный материал	Атомный состав
ОНЭ-1	Гидроксид никеля, г.Глазов	$\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.07}(\text{OH})_2$
ОНЭ-2	Гидроксид никеля, г.Санкт-Петербург	$\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.07}\text{Zn}_{0.09}(\text{OH})_2$
МГЭ	Сплав-накопитель водорода	$(\text{La}_{0.47}\text{Ce}_{0.38}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.04})(\text{Ni}_{1.6}\text{Co}_{0.70}\text{Mn}_{0.30}\text{Al}_{0.30})$ или $(\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.15}\text{Zr}_{0.05})(\text{Ni}_{1.80}\text{Co}_{0.70}\text{Al}_{0.50})$

Таблица 2

Удельные электрохимические характеристики электродов

Наименование характеристики	Численное значение для электрода		
	положительного ОНЭ-1	положительного ОНЭ-2	отрицательного МГЭ
Емкость на единицу объема, А·ч/см ³	0.58	0.55	1.2
Емкость на единицу массы электрода, А·ч/г	0.175	0.166	0.2
Емкость на единицу массы основного активного материала, А·ч/г	0.26	0.25	0.275

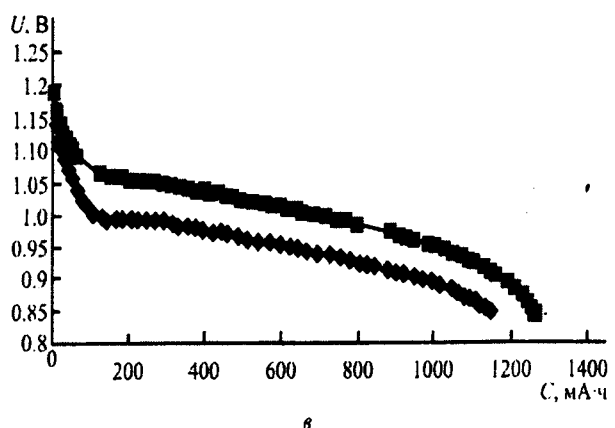
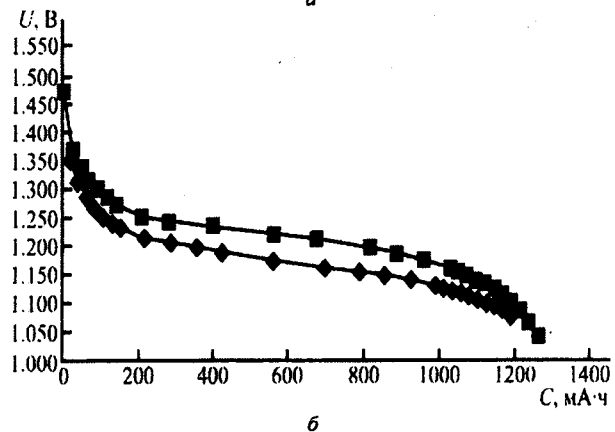
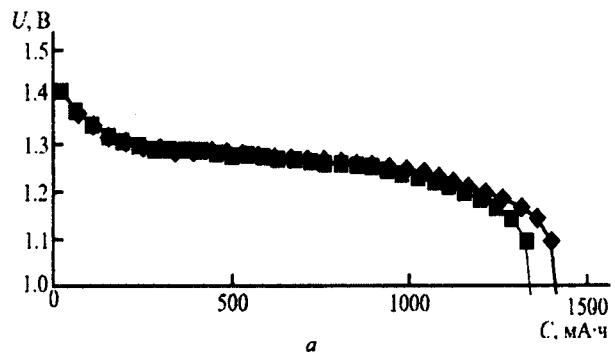


Рис. 1. Разрядные характеристики аккумуляторов при различных токах разряда I_p : а — 0.2С (0.26А); б — 1С (1.3 А); в — 3С (4.0 А);
♦ — ОНЭ-1; ■ — ОНЭ-2

ляторов при отрицательных температурах также выявили преимущество электродов ОНЭ-2 по сравнению с электродами ОНЭ-1 (табл.3). Для сравнения в табл.3 приведены результаты испытаний аккумуляторов с емкостью 1.5...2.3 А·ч ведущих зарубежных производителей, приобретенных через торговую сеть.

Из анализа экспериментальных данных следует, что при температуре минус 30°C работоспособными являются только аккумуляторы фирмы Varta 1.6 А·ч и УЭХК, укомплектованные электродами ОНЭ-2. У аккумуляторов фирмы SANYO с повышением емкости от 1.5 до 2.3 А·ч характеристики при отрицательных температурах ухудшаются.

Таблица 3

Результаты испытаний аккумуляторов типоразмера АА

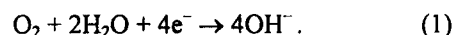
Марка аккумулятора	Разрядная емкость при условиях разряда, А·ч		
	$I_p = 0.2C \text{ A}; t = 20^\circ\text{C}$	$I_p = 1.0 \text{ A}; t = -20^\circ\text{C}$	$I_p = 0.6 \text{ A}; t = -30^\circ\text{C}$
УЭХК (ОНЭ-1)	1.40	0.95	0.30
УЭХК (ОНЭ-2)	1.35	0.95	0.70
Varta 1.6 А·ч	1.57	1.10	0.86
SANYO 1.5А·ч	1.52	0.90	< 0.1
SANYO 2.3 А·ч	2.2	0.30	Не проводили
Panasonic 1.5 А·ч	1.52	0.90	< 0.1

При проектировании источников тока на базе аккумуляторов с пастированными электродами следует иметь в виду, что электроды при формировании и дальнейшей эксплуатации деформируются (увеличивается толщина). В результате этого возникают механические напряжения в корпусных элементах конструкции. Для оценки напряжений определялась деформация корпуса аккумулятора из нержавеющей стали с размерами 106×34×15 мм и толщиной стенок 1.5 мм. Электродный блок состоял из 12 пар положительных и отрицательных электродов. При испытании аккумулятора в негерметичном состоянии наибольший рост деформации наблюдался на начальных циклах его работы. Величина деформации изменялась в зависимости от степени его заряженности. В конце заряда деформация возрастала, после разряда снижалась. В большей мере деформировалась центральная часть корпуса.

Расчеты, проведенные с использованием результатов измерений, показали, что механические напряжения, возникающие в элементах конструкции источника тока при деформации электродов, зависят от жесткости конструкции и для неформированных электродов составляют 4–8 кгс/см². Указанный уровень может быть снижен более чем в два раза, если в электродном блоке использовать предварительно сформированный отрицательный электрод.

Эксплуатация герметичных химических источников тока на основе водных растворов электро-

литов в значительной мере осложняется газовыделением при заряде [3]. Высокий уровень внутреннего давления в аккумуляторе обуславливает деформацию корпуса и (или) срабатывание предохранительного клапана, что влечет за собой потерю электролита и уменьшение ресурса изделия. В пригодном для эксплуатации герметичном аккумуляторе на завершающем этапе заряда, обеспечивающего максимально возможную разрядную емкость изделия, положительный электрод работает практически полностью в режиме газогенерации кислорода. Поэтому при заряде и перезаряде необходимо организовать эффективное поглощение выделяющегося кислорода, а выделение водорода должно быть по возможности исключено. Набор перечисленных требований в идеальном случае обеспечивается с помощью замкнутого кислородного цикла, который состоит в восстановлении отрицательным электродом кислорода:



При этом имеют место два полезных эффекта: собственно поглощение кислорода и предотвращение выделения водорода. Для улучшения транспорта кислорода к отрицательному электроду необходимо обеспечить достаточную газовую пористость в электродном блоке [3, 4]. Это требование накладывает ограничение на заправочный объем электролита. Максимальное допустимое значение объема электролита должно соответствовать габаритным размерам электродного блока, пористой структуре электродов и сепаратора, буферной емкости внутри корпуса аккумулятора. Избыток электролита сверх допустимого значения, как правило, является причиной высокого уровня внутреннего давления в герметичном аккумуляторе. В то же время недостаток электролита приводит к снижению электрических характеристик и ресурса изделия.

Основным принципом конструирования герметичных аккумуляторов является обеспечение превышения емкости отрицательного электрода (С₋) относительно емкости положительного электрода (С₊). Это связано с тем обстоятельством, что скорость реакции (1) с участием газообразного кислорода на отрицательном электроде существенно больше скорости реакции окисления водорода на положительном электроде:



Увеличение соотношения С₋/С₊ позволяет продлить срок службы аккумулятора, но при этом снижаются его удельные энергетические характеристики.

Для разработки герметичного плоского аккумулятора были использованы результаты оптимизации состава активной массы электродов, режима активирования отрицательного электрода, соотношения емкостей отрицательного и положительного электродов и заправочного объема электролита, в

том числе с целью ограничения внутреннего давления, полученные при создании герметичного цилиндрического никель-металлгидридного аккумулятора HR 15/51(AA) УФАИ.563 342.011, работоспособного при температурах до минус 30°C (см. табл.3).

Непосредственное измерение внутреннего давления в малогабаритном герметичном аккумуляторе оказалось достаточно сложной экспериментальной задачей. Это связано с тем, что соединение корпуса с рабочей полостью датчика давления изменяет истинный газовый объем в аккумуляторе и получаемые в таких условиях результаты измерений носят лишь относительный характер. Чтобы обойти указанное затруднение, было использовано то обстоятельство, что при высоких давлениях в цилиндрическом аккумуляторе с плоским дном образуется сферическая выпуклость. Установленная зависимость деформации донной части корпуса (величины прогиба) от давления внутри цилиндрического аккумулятора приведена на рис. 2.

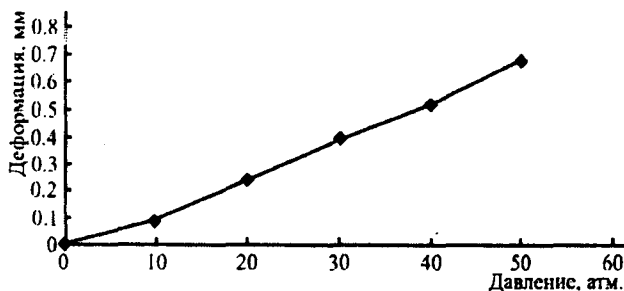


Рис. 2. Зависимость деформации донной части корпуса от давления в аккумуляторе

В результате проведенных исследований установлено, что оптимальное значение объема электролита составляет ~35% от объема электродного блока при буферной емкости газового объема в корпусе ~25%, соотношение емкостей электродов — $C_-/C_+ \geq 1.5$. Уровень внутреннего давления, оцениваемый описанным выше способом, в процессе ресурсных испытаний до момента снижения электрических характеристик аккумулятора не превышает 15 кгс/см².

Конструкция и характеристики экспериментального образца батареи

Исходя из полученных результатов была предложена следующая конструкция батареи. Батарея состоит из 6 плоских аккумуляторов (рис.3), соединенных между собой последовательно. Общее напряжение батареи составляет 7.2 В. В аккумуляторе использовано 5 отрицательных и 4 положительных электрода (рис.4).

В качестве сепаратора применяется полипропилен Scimat 700/39. Корпус аккумулятора с толщиной стенки 0.1 мм изготавливался литьевым спосо-



Рис. 3. Внешний вид плоского аккумулятора с размерами 48×32.5×6 мм



Рис. 4. Электродный блок аккумулятора

бом из полипропилена. Полимерные корпуса предназначены только для герметизации аккумуляторов. Прочность конструкции обеспечивает единый корпус батареи, изготовленный из металла и стеклопластика. Токосъем осуществляется через никелевые токовыводы, обеспечивающие герметичность аккумулятора. Электролит заправляется через отверстие в корпусе, которое затем герметизируется.

При испытаниях батарей заряд проводился в две ступени. На первой ступени ток заряда составлял 2.0 А, а сообщаемый заряд — 1.80 А·ч. На второй ступени ток заряда составлял 0.1 А, а сообщаемый заряд — 0.80 А·ч. Разрядные характеристики источников тока приведены на рис.5.

Электрические свойства батарей при отрицательных температурах определялись следующим образом. Заряженные при комнатной температуре батареи помещались в морозильную камеру и выдерживались при температуре минус 20°C в течение 14 ч. После выдержки находящиеся в камере батареи разряжались током 1.0 А до уровня напряжения 5.4 В. Разрядные характеристики батарей приведены на рис.6.

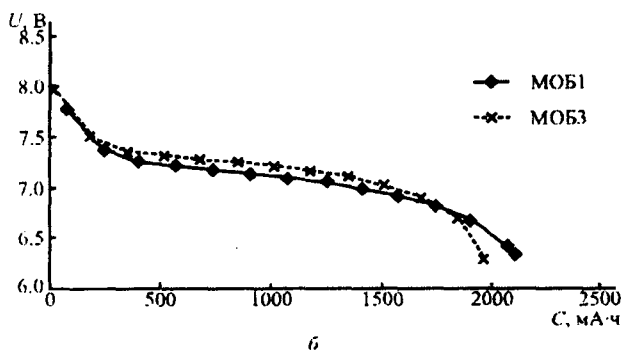
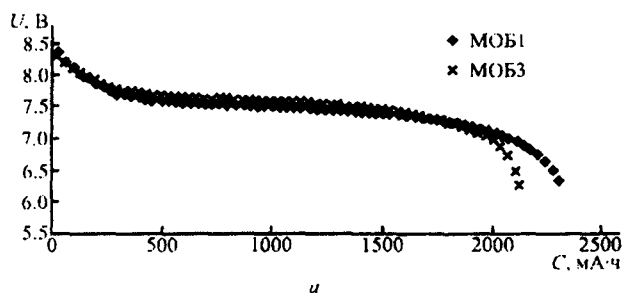


Рис. 5. Разрядные характеристики батарей при различных токах разряда I_p : а – 0.40 А; б – 2.00 А

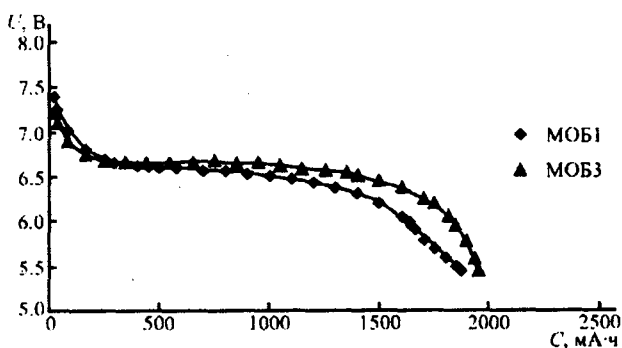


Рис. 6. Разрядные характеристики батарей при температуре -20° ; $I_p = 1.00$ А

Как видно из представленных данных, аттестационная емкость экспериментальных образцов батарей составила 2.1–2.3 А·ч. Учитывая характеристики батарей при повышенном токе разряда и отрицательных температурах следует особо отметить, что ни один из известных авторам источников питания, собранный из имеющихся на рынке импортных цилиндрических аккумуляторов типоразмера АА, не обладает подобным комплексом характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты разработки экспериментального образца батареи позволяют заключить, что в настоящее время имеется возможность создать для любой носимой радиостанции отечественного производства источник питания с высокими эксплуатационными характеристиками, работоспособный в климатических условиях России. Открывается путь оптимизации источника питания конкретно для каждой радиостанции, что широко практикуется с целью получения максимальной прибыли, например, фирмами-изготовителями мобильных телефонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таганова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока для портативной аппаратуры. СПб.: Химиздат; ЗАО «Источник», 2003. 205 с.
2. Пат. РФ № 2186441, МКИ H01M4/26, H01M4/28. Способ изготовления электродной ленты. Опубл. 27.07.2002.
3. Теньковцев В.В., Центер Б.И. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1985.
4. Хамская Е.А., Бурдакова Н.Ф., Горбачева Н.Ф. Управление газожидкостным потоком при заряде аккумуляторов. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1998.

УДК 541.136

ОЦЕНКА ПЛОТНОСТИ КИСЛОТЫ ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫХ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Ю.Б. Каменев, Н.И. Чунц

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21.03.06 г.

Предложена методика определения плотности кислоты в процессе заряда и разряда герметизированных стационарных свинцовых аккумуляторов, основанная на измерении электрических характеристик.

Method determination of acid density during the charge-discharge process stationary VRLA, that is based on the measurement's of electric characteristics is adduce.

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение надежности и безопасности эксплуатации герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов требует постоянного контроля их состояния. При этом важной является информация как об уровне заряженности аккумулятора, так и о степени его деградации. Первая позволяет предсказывать емкость при разряде, а вторая – остаточный ресурс аккумулятора. Основными параметрами, используемыми для контроля состояния свинцово-кислотных аккумуляторов, являются ток, напряжение, потенциалы электродов, температура, уровень и плотность электролита. Если учитывать широкое применение на практике многоячеевых батарей с большим числом аккумуляторов, то измерения указанных параметров становятся весьма трудоемкими. В последние годы широкое применение находят системы контроля и диагностики аккумуляторов (СКДА), позволяющие получать необходимую информацию в автоматизированном режиме. Такие системы используют датчики, способные преобразовывать измеряемые параметры (температуру, уровень и плотность электролита) в электрические сигналы, легко поддающиеся обработке и анализу. В качестве температурного датчика обычно используют термометры сопротивления [1]. Уровень электролита определяют, например, на основе оценки емкости конденсатора, одной обкладкой которого является электролит, а другой – металлический цилиндр, помещенный в диэлектрический стакан [2]. Плотность электролита может быть определена различными методами: по оценке показателя преломления света на границе оптическая призма/электролит [3]; по измерению напряжения разомкнутой цепи [4]; по оценке удельного сопротивления [5].

Современные конструкции герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов используют фиксированный электролит (иммобилизованный или гелеобразный), что связано с необходимостью

формирования в межэлектродных зазорах газовых каналов, необходимых для обеспечения высокой степени эффективности протекания замкнутого кислородного цикла. В связи с этим измерение концентрации (плотности) электролита традиционными методами не представляется возможным. Однако, учитывая то, что кислота является третьим активным элементом свинцового аккумулятора, объективная оценка её концентрации необходима для определения состояния герметизированного аккумулятора, уровня его заряженности и степени деградации.

Поэтому разработка метода определения плотности кислоты в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах остается важной и актуальной задачей.

Наиболее перспективными следует считать методы оценки плотности кислоты в герметизированных аккумуляторах, основанные на измерении электрических параметров аккумулятора (напряжение, ёмкость). Например, хорошо известен метод оценки плотности кислоты по значению напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) [4]. НРЦ связано с плотностью электролита (ρ) известным соотношением:

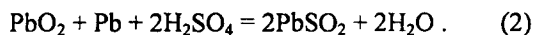
$$\rho = \text{НРЦ} - 0.84 \quad (1)$$

Уравнение (1) позволяет определять усредненную плотность кислоты. Однако недостатком метода НРЦ является необходимость отключения аккумуляторной батареи от нагрузки при разряде и от зарядного устройства при заряде. Очевидно, что отключение потребителя от аккумуляторной батареи нежелательно и не всегда допустимо. Продолжительность паузы для измерения НРЦ определяется временем, необходимым для выравнивания плотности кислоты в порах и свободном объеме электролита.

Целью настоящей работы является разработка методики оценки плотности кислоты в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах, основанной на измерении электрических параметров.

Оценка плотности кислоты при разряде

При разряде плотность электролита изменяется в результате расходования кислоты только на протекание основного токообразующего процесса:



Это позволяет точно оценивать расход кислоты на 1 А·ч и определять изменение плотности электролита в зависимости от величины полученной разрядной емкости.

Изменение плотности электролита в процессе разряда ($\rho(\tau)$) можно представить как

$$d\rho(\tau) = -\frac{k_1 \cdot dm}{V} = -\frac{k_1 \cdot k_{\text{эл}} \cdot dQ_p}{V}, \quad (3)$$

где k_1 – коэффициент перехода от концентрации к плотности электролита, $k_{\text{эл}}$ – электрохимический эквивалент кислоты, V – объем электролита.

Объем электролита (V) не является постоянной величиной в процессе разряда, а зависит от Q_p в соответствии с известным уравнением [6]:

$$V = V_0 - k_2 \cdot Q_p, \quad (4)$$

где k_2 – изменение объема электролита на 1 А·ч. По данным И.А. Агуфа [6], $k_2 \approx 1 \text{ см}^3/\text{А·ч}$.

В этом случае можно записать, что

$$d\rho = -\frac{k_1 \cdot k_{\text{эл}}}{V_0 - k_2 Q_p(\tau)} \cdot dQ_p(\tau), \quad (5)$$

$$\rho(\tau) = \frac{k_1 \cdot k_{\text{эл}}}{k_2} \cdot \ln |V_0 - k_2 \cdot Q_p(\tau)| + C. \quad (6)$$

Начальные условия: $Q_p = 0$, $\rho = \rho_0$. Тогда

$$C = \rho_0 - \frac{k_1 \cdot k_{\text{эл}}}{k_2} \cdot \ln V_0, \quad (7)$$

$$\rho(\tau) = \rho(0) + \frac{k_1 \cdot k_{\text{эл}}}{k_2} \cdot \ln \left(1 - \frac{k_2 \cdot Q_p(\tau)}{V_0} \right).$$

С учетом $k_2 \approx 1 \text{ см}^3/\text{А·ч}$ получаем:

$$\rho(\tau) = \rho(0) + A \cdot \ln \left(1 - \frac{Q_p(\tau)}{V_0} \right). \quad (8)$$

В уравнении (8) неизвестными являются плотность электролита и объем кислоты перед разрядом ($\rho(0)$, V_0). Эти параметры трудно определимы для циклируемых герметизированных аккумуляторов, так как зависят от режима предшествующего заряда. Однако для стационарных аккумуляторов, разряду которых предшествует длительный период подзаряда при постоянном напряжении и малом токе, $\rho(0)$ и V_0 могут быть определены с достаточной точностью.

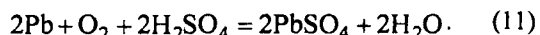
В процессе работы стационарного герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора изменение $\rho(0)$ и V_0 связано с протеканием процессов: 1) коррозии положительных токоотводов, 2) выделения кислорода и водорода на электродах и 3) саморазряда отрицательной активной массы.

В аварийно-резервном режиме работы герметизированного аккумулятора имеет место следующий токовый баланс:

$$I_{\text{зар}}^+ = I_{\text{зар}}^-, \quad (9)$$

$$I_{EV,O} = I_{RED,O} + I_{SD} + I_{EV,H}, \quad (10)$$

где $I_{\text{зар}}^+$, $I_{\text{зар}}^-$ – соответственно токи подзаряда, идущие через положительный и отрицательный электроды. Для положительного электрода: $I_{EV,O}$ – ток, идущий на выделение кислорода. Для отрицательного электрода: $I_{RED,O} = \beta \cdot I_{EV,O}$ – ток, идущий на восстановление кислорода, β – доля выделившегося кислорода, восстановленного на отрицательном электроде, I_{SD} – ток, идущий на заряд саморазрядившейся отрицательной активной массы, $I_{EV,H}$ – ток, идущий на выделение водорода. Часть кислорода участвует в реакции коррозии положительного токоотвода:



Тогда уравнение баланса можно записать в следующем виде:

$$I_{EV,O} = \beta \cdot (I_{EV,O} - I_{EV,O(\text{корр})}) + I_{SD} + I_{EV,H}, \quad (12)$$

где $I_{EV,O(\text{корр})}$ – ток, идущий на выделение кислорода, участвующего в коррозионном процессе. Очевидно, что β зависит от тока подзаряда. При малых токах практически весь кислород достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем, т.е. $\beta = 1$. При токах выше некоторого критического значения, когда скорость выделения кислорода на положительном электроде превысит скорость переноса его в зоны восстановления, параметр β станет меньше 1. Преобразуя (12) и учитывая малые токи подзаряда и низкую скорость саморазряда в герметизированных аккумуляторах, получим соотношение

$$I_{EV,O(\text{корр})} = I_{EV,H}, \quad (13)$$

из которого следует, что необратимое потребление кислорода приводит к соответствующему выделению водорода на отрицательном электроде, который в силу крайне низкой скорости его окисления также необратимо теряется электролитом. Таким образом, коррозионные процессы приводят к потерям воды аккумулятором.

Другим источником потерь воды является реализация условия $\beta < 1$, когда часть кислорода и эквивалентная ей часть водорода необратимо теряются через клапан, уплотнения токовыводов и стенки бака.

По данным работы [7], 95% потерь воды в герметизированном стационарном аккумуляторе связано с коррозией положительных токоотводов. По данным той же работы, за 20 лет эксплуатации аккумуляторов Absolyte IIP 90A15 потери составили около 10%. Низкие потери воды связаны с применением в аккумуляторах коррозионно-стойких сплавов и материалов, не содержащих элементов с низким перенапряжением выделения кислорода и водорода, с использованием допустимо малых токов подзаряда. Все это позволяет считать изменения параметров $\rho(0)$ и V_0 в процессе эксплуатации аккумуляторов незначительными.

В стационарных герметизированных аккумуляторах процессу разряда предшествует длительный период стоянки в режиме подзаряда малым током. Поэтому $\rho(0)$ можно определить из соотношения (1), отключив на короткий промежуток времени аккумулятор от зарядно-разрядной системы. Учитывая крайне низкую скорость коррозии современных свинцовых сплавов, применяющихся для изготовления положительных токоотводов, значение V_0 можно определить из соотношения

$$V_0 = V_{\text{нач}} - (1-k) \cdot k_2 \cdot \int_0^{\tau} I_{\text{пз}} \cdot d\tau, \quad (14)$$

где $V_{\text{нач}}$ – объем залитой в аккумулятор кислоты, $k = 0.98-0.99$ – эффективность замкнутого кислородного цикла, $I_{\text{пз}}$ – ток подзаряда при постоянном напряжении ($U = 2.25-2.30$ В при 20°C на аккумулятор), τ – суммарное время подзаряда.

Рассмотренный алгоритм оценки плотности электролита может быть реализован при использовании систем контроля аккумуляторных батарей (СКАБ), которые могут в автоматизированном режиме собирать и обрабатывать необходимую информацию. Такие испытания были проведены для наливных свинцовых аккумуляторов большой емкости с применением СКАБ. Применение наливных аккумуляторов позволило определять плотность кислоты как в автоматизированном режиме с помощью СКАБ, так и традиционным методом с помощью ареометра, что позволяло проводить сравнение результатов двух методов. Параметр V_0 определяли перед разрядом экспериментально. На рис.1 представлены результаты сравнительных испытаний. Видно, что метод автоматизированной оценки плотности кислоты позволяет получать результаты, аналогичные результатам, полученным с помощью ареометра.

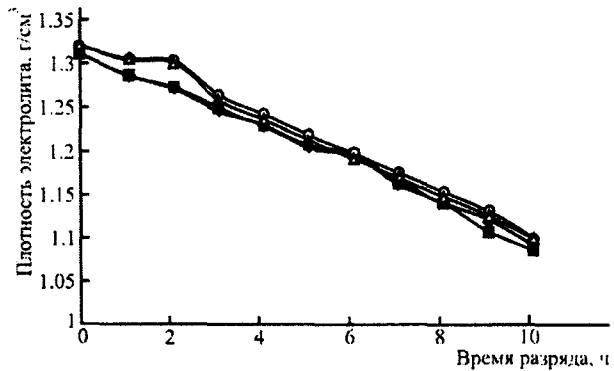


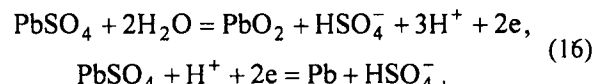
Рис.1. Изменение плотности электролита в процессе разряда: о, Δ – измерение плотности электролита с помощью СКАБ; ■, ◆ – измерение плотности электролита с помощью ареометра

Оценка плотности кислоты при заряде

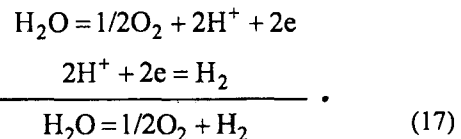
Оценивать плотность тока при заряде по уравнению

$$\rho(\tau) = \rho(0) + k \cdot f(Q_3(\tau)) \quad (15)$$

нельзя, так как плотность электролита изменяется не только за счет протекания зарядных реакций (16)



но и в результате разложения воды:



Тогда изменение плотности электролита при заряде можно представить как

$$d\rho = d\rho_{\text{AM}} + d\rho_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} d\rho &= \frac{M_k - M_{\text{H}_2\text{O}}}{F} \cdot \theta \cdot \frac{1}{V_0 + k \cdot Q_3} \cdot dQ_3 + \\ &+ \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{F} \cdot (1-\theta) \cdot \frac{1}{V_0 + k \cdot Q_3} \cdot dQ_3, \end{aligned} \quad (19)$$

$$d\rho = \frac{2.99 \cdot \theta \cdot dQ_3}{V_0 + k \cdot Q_3} + \frac{0.67 \cdot (1-\theta) \cdot dQ_3}{V_0 + k \cdot Q_3}. \quad (20)$$

С учетом $k = 1 \text{ см}^3/\text{А} \cdot \text{ч}$ [6] получим:

$$\rho = 0.67 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + 2.32 \cdot \int \frac{\theta \cdot dQ_3}{V_0 + Q_3} + C_1, \quad (21)$$

где M_k – молекулярный вес кислоты; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молекулярный вес воды; F – число Фарадея; V_0 – начальный объем кислоты; $k=1$ – изменение объема кислоты на 1 А·ч; Q_3 – зарядная емкость; θ – доля тока, идущего на заряд активных масс. Неизвестным в уравнении (21) является величина θ , снижающаяся по мере заряда аккумулятора.

Возникшая проблема может быть решена двумя способами. Во-первых, величина θ может быть представлена в виде степенного ряда с ограниченным числом членов:

$$\theta = 1 + k_1 \cdot Q_3 + k_2 \cdot Q_3^2. \quad (22)$$

Тогда

$$\rho = 0.67 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + 2.32 \cdot \int \frac{1}{V_0 + Q_3} \cdot dQ_3 + 2.32 \cdot k_1 \cdot \int \frac{Q_3}{V_0 + Q_3} \cdot dQ_3 + 2.32 \cdot k_2 \cdot \int \frac{Q_3^2}{V_0 + Q_3} \cdot dQ_3,$$

$$\begin{aligned} \rho = & 0.67 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + 2.32 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + \\ & + 2.32 \cdot k_1 \cdot (V_0 + Q_3 - V_0 \cdot \ln|V_0 + Q_3|) + \\ & + 2.32 \cdot k_2 \cdot \left[\frac{(V_0 + Q_3)^2}{2} - 2 \cdot V_0 \cdot (V_0 + Q_3) + \right. \\ & \left. + V_0^2 \cdot \ln|V_0 + Q_3| \right] + C_2, \end{aligned} \quad (23)$$

$$\rho = A_1 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + A_2 \cdot Q_3 + A_3 \cdot Q_3^2 + C_3,$$

где $A_1 \equiv (2.99 - 2.32 k_1 V_0 + 2.32 k_2 V_0^2)$, $A_2 \equiv (2.32 k_1 - 2.32 k_2 V_0)$, $A_3 \equiv 1.16 k_2$, $C_3 \equiv C_2 - (3.48 V_0^2 - 2.32 k_1 V_0)$.

При начальных условиях $Q_3 = 0$, $\rho = \rho_0$ имеем:

$$\rho_0 = A_1 \cdot \ln V_0 + C_3, \quad (24)$$

$$C_3 = \rho_0 - A_1 \cdot \ln V_0, \quad (25)$$

$$\rho = \rho_0 + A_1 \cdot \ln \left| 1 + \frac{Q_3}{V_0} \right| + A_2 \cdot Q_3 + A_3 \cdot Q_3^2.$$

На основе накопленной статистической базы данных для конкретного типа аккумуляторов могут быть определены константы в уравнении (25) и проводится определение плотности электролита в процессе заряда аккумуляторов данного типа.

Другой подход при оценке плотности кислоты при заряде основан на том, что зависимость эффективности использования тока заряда от степени заряженности аккумулятора имеет резко спадающий характер в области степени заряженности выше 80–90%. На рис. 2 показана такая зависимость, представленная фирмой YUASA в ее эксплуатационной документации [8]. Видно, что при степени заряженности выше 90% коэффициент использования тока при заряде меньше 10%. При степени заряженности ниже 80% коэффициент использования тока выше 80%. Таким образом, с определенной и допустимой долей погрешности можно считать, что при степени заряженности выше 90% $\theta = 0$, и тогда уравнение (21) примет вид

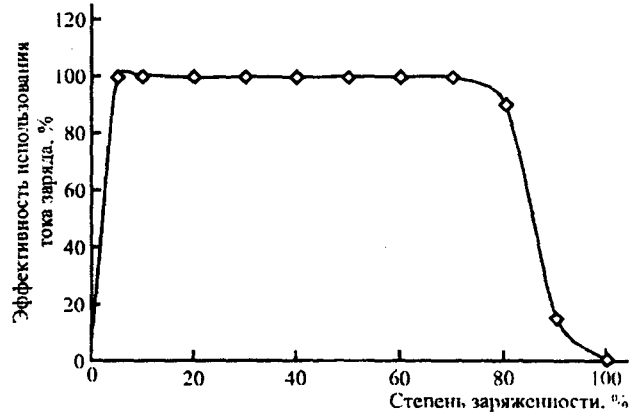


Рис. 2. Зависимость эффективности использования тока при заряде от степени заряженности аккумулятора [7]

$$\rho = 0.67 \cdot \ln|V_0 + Q_3| + C. \quad (26)$$

Важно определить, на каком этапе зарядным процессом (16) можно пренебречь без значительно-го влияния на оценку плотности кислоты. Анализ работы стационарных аккумуляторов большой емкости, для которых применяется 4-ступенчатый режим заряда, показал, что степень их заряженности по окончании третьей ступени находится в пределах 92–100% и зависит от срока эксплуатации аккумуляторов. Так, на начало срока службы диапазон степени заряженности составляет 96–101%, на середине срока службы соответственно 91–99%, а на конец срока службы – 88–96%.

Таким образом, на $(n - 1)$ ступенях заряда можно считать $\theta = 1$ и использовать для оценки плотности электролита следующее уравнение:

$$\rho = \rho_0 + 2.99 \cdot \ln|V_0 + Q_3|, \quad (27)$$

а для n -ступени, полагая $\theta = 0$, использовать уравнение

$$\rho = \rho_{n-1} + 0.67 \cdot \ln|V_0 + (Q_3 - Q_{n-1})|. \quad (28)$$

На рис.3 представлены результаты измерения плотности электролита в процессе заряда наливных аккумуляторов большой емкости предлагаемым ме-

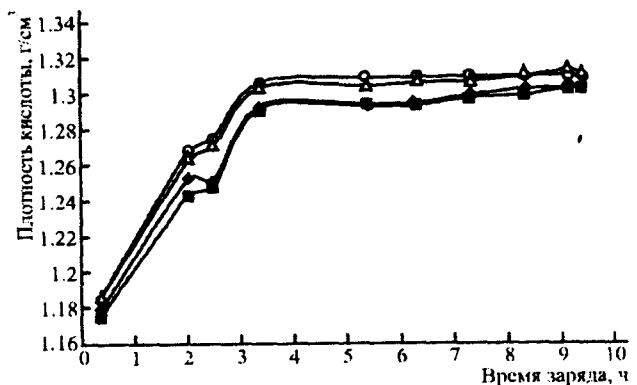


Рис. 3. Изменение плотности электролита в процессе заряда: о, Δ – измерение плотности электролита с помощью СКАБ, ■, ◆ – измерение плотности электролита с помощью ареометра

тодом с помощью СКАБ и гравитометрическим методом с помощью ареометра. Заряд проводили 4-ступенчатым режимом с постоянством тока на каждой ступени. Видно, что оба метода дают достаточно близкие результаты.

Итак, в работе предложена методика определения плотности кислоты в процессе заряда и разряда герметизированных стационарных свинцовых аккумуляторов, основанная на измерении электрических характеристик. Указанная методика может быть использована при разработке систем автоматизированного контроля и диагностики свинцовых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Савенко В.Г.* Измерительная техника. М.: Высш. шк., 1974.
2. *Туринин А.М.* Электрические измерения. М.: Государственное энергетическое изд-во, 1961.
3. Измеритель плотности: Отчет по НИР (заключ.) / Новочеркасск. политехн. ин-т; Руководитель работы Ф.И. Кукоз; №16345. Новочеркасск, 1986. 54 с.
4. *Berndt D.* Maintenance – Free Batteries. N.Y.: RSP Ltd. and Wiley, 1997.
5. *Скорчилетти В.В.* Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1970.
6. *Дасоян М.А., Азгуф И.А.* Основы расчета конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1978.
7. *Vechy S.L.* // Absolute technology, professional papers GNB. 1998. GB-3819. P.41–49.
8. Инструкция по эксплуатации для герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов фирмы YUASA / ООО «Компания "Энергон"». М., 2003.

УДК 621.355.8.002

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ ГЕРМЕТИЧНЫХ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ИХ ЭКСПЛУАТАЦИИ В СИСТЕМАХ АВТОНОМНОГО ПИТАНИЯ

В.В. Теньковцев, Б.А. Борисов, И.В. Морозова, Л.С. Надёжина, Ю.Н. Дудина

*ОАО «НИИИ "Источник"», Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургский государственный технический университет, Россия*

Поступила в редакцию 28.11.05 г.

Исследовано влияние основных эксплуатационных режимов, типичных для буферных аккумуляторных батарей, работающих в системах питания космических аппаратов, на стабильность и энергоотдачу герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов комплектованных указанными батареями. Показано, что стабильность характеристик буферных аккумуляторных батарей обеспечивается только при достаточно высоких коэффициентах использования их фактических характеристик по ёмкости при глубине циклирования, приближающейся к предельной.

The influence of the main typical exploitation regimes on capacity was investigated for buffer accumulator batteries working in the power system of space shuttles. The influence of the main typical exploitation regimes was investigated for buffer accumulator batteries working in the power systems of space shuttles. Stability of the battery characteristics was shown to exist only at enough high discharge coefficients while charge-discharge cycle should be at around the limit values.

Герметичные никель-кадмиевые аккумуляторы и батареи на их основе обладают высокими удельными характеристиками и неоспоримыми преимуществами, позволяющими использовать их в системах питания космических аппаратов с обеспечением полной герметичности в течение всего срока службы.

Однако специфика длительной эксплуатации в составе системы электропитания космического аппарата (СЭП КА) требует постоянного наличия в буферной химической аккумуляторной батарее (БХБ) своего рода «неприкосновенного запаса ёмкости» для использования его в случае возникновения непредвиденных аварийных ситуаций. Это требование, как правило, реализуется в составе СЭП КА за счёт комплектации её БХБ, обладающими избыточной по отношению к основному эксплуатационному режиму ёмкостью, практически не используемой в ходе штатной эксплуатации изделия. Фактическая величина этого «запаса» колеблется для разных типов КА от 10 до 80% номинальной ёмкости БХБ.

Таким образом, в реальных условиях эксплуатация БХБ в составе СЭП КА проводится при коэффициентах использования фактической ёмкости БХБ в основном на уровне 10–20% от фактической. Однако практика показывает, что такой режим оказался крайне неблагоприятным для обеспечения стабильности электрических характеристик БХБ при длительной эксплуатации.

Из литературных данных известно, что эксплуатация герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при низких коэффициентах использования фактической ёмкости «режим мелкого циклирования» ведёт в ряде случаев к значительным изменениям электрических характеристик. Так, в герме-

тичных никель-кадмиевых аккумуляторах с металлокерамическими электродами в этих случаях возникает так называемый «эффект памяти», выражающийся в значительном снижении разрядной ёмкости аккумулятора при переходе к режиму более глубокого циклирования. Последнее связано с образованием на кадмиевом электроде при длительной эксплуатации в режиме мелкого циклирования интерметаллида состава Ni_5Cd_{21} [1]. Потенциал этого соединения при анодном окислении смещен в сторону положительных значений от потенциала кадмиевого электрода на 200 мВ, что ведет к резкому снижению ёмкости, отдаваемой кадмиевым электродом при разряде его в рабочем диапазоне напряжений никель-кадмиевого аккумулятора. Это приводит к появлению на разрядной кривой второй площадки, в диапазоне напряжений 1.1–0.9 В, отвечающей разряду образовавшегося интерметаллида. Появление в активном материале кадмиевого электрода интерметаллида указанного состава и его идентификация методами рентгеновского анализа были впервые зафиксированы В.И. Левиной и С.А. Розенцвейг [2] и подтверждены позднее Т. Кромптоном [3]. Следует отметить, что согласно литературным данным [4] кроме указанного интерметаллида в процессе работы кадмиевого электрода возможно образование в активном материале интерметаллидов ($NiCd$, $NiCd_4$, $NiCd_5$, $NiCd_7$ и др.), образование которых происходит в зависимости от условий эксплуатации, типа и характера активного материала. Однако разряды аккумулятора до напряжений ниже 1.0 В ведут к разрушению образовавшихся интерметаллидов и восстановлению формы разрядной кривой [5]. Образование интерметаллида можно избежать при

систематических разрядах аккумулятора ниже 1.0 В или применения в аккумуляторе отрицательных электродов без металлокерамической основы. Последнее в настоящее время реализовано в аккумуляторах типа НКГК, широко используемых при комплектации БХБ КА различного назначения.

Вторым фактором, ограничивающим ёмкость герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов типа НКГК при эксплуатации их в режимах «мелкого циклирования», является пассивация активной массы кадмиевого электрода. Процесс пассивации сводится, как правило, к увеличению внутреннего сопротивления аккумуляторов в связи с образованием в ходе длительного циклирования на поверхности активного материала плотных пассивационных слоёв гидроксида кадмия, препятствующих свободному доступу электролита и кислорода к активной массе кадмиевого электрода с соответствующим сдвигом в сторону положительных значений потенциала и затруднением протекания электрохимических процессов поглощения кислорода из газовой фазы.

Процесс пассивации сопровождается трансформацией зарядной кривой с резким увеличением ее крутизны и ростом конечного зарядного напряжения вплоть до выхода потенциала кадмиевого электрода на величину, отвечающую выделению водорода. В этом случае восстановление нормального хода зарядной кривой требует проведения не менее 2–3 циклов с разрядом аккумулятора при конечном разрядном напряжении в пределах 0.8–0.9 В, что также выходит за пределы разрядных напряжений никель-кадмиевого аккумулятора при эксплуатации его в составе существующих изделий. Следует отметить, что нормальный ход разрядной кривой и нормальные значения разрядной ёмкости полностью восстанавливаются после проведения нескольких зарядно-разрядных циклов на полную глубину.

Представители Саратовской школы электрохимиков предлагают газокинетическую теорию пассивации кадмиевого электрода при использовании его в составе герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. По их мнению, в данном случае процесс связан с образованием на поверхности электрода локальных участков, заполненных и насыщенных кислородом в условиях недостаточного уплотнения межэлектродного пространства, что приводит к снижению интенсивности процесса окисления кадмия и влечет за собой выход потенциала электрода на уровень разряда водорода [6].

Изменение зарядно-разрядных характеристик герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов типа НКГК в условиях эксплуатации при низких коэффициентах использования фактической ёмкости достаточно детально исследовалось нами на этапах опытно-конструкторских разработок по созданию аккумуляторов типа НКГК и их использования в космической технике [7, 8]. При этом было установ-

лено, что основной вклад, отражающий процесс деградации характеристик при низких коэффициентах использования фактической ёмкости аккумуляторов, вносит отрицательный электрод за счет быстрого увеличения при циклировании в ходе заряда величины поляризационной составляющей внутреннего сопротивления с соответствующим увеличением крутизны зарядной кривой и ростом конечного зарядного напряжения.

На рис.1 представлены изменения потенциалов кадмиевого электрода герметичного никель-кадмиевого аккумулятора в ходе заряда его током $0.1 C_{\text{ном}}$ при коэффициенте использования фактической ёмкости в пределах 10% от номинальной величины в ходе испытаний на срок службы. Приведенные кривые свидетельствуют о резком увеличении поляризационной составляющей внутреннего сопротивления при эксплуатации, ведущей к значительному сокращению зарядной (а следовательно, и разрядной) ёмкости электрода при длительном циклировании при низких коэффициентах использования фактической ёмкости. Полученные кривые сняты по отношению к размещенному внутри аккумулятора полужаряженному окисно-никелевому электроду сравнения. Выбор такого электрода обусловлен его достаточно стабильным в условиях эксперимента потенциалом, не зависящим от состава газовой фазы при малых количествах электролита.

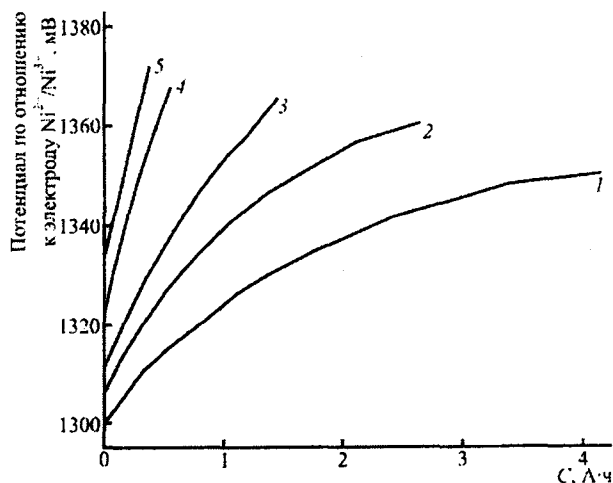


Рис. 1. Зарядные кривые кадмиевого электрода аккумуляторов типа НКГК при разряде на 10–15% его фактической ёмкости 1 – 3-й цикл, 2 – 60-й цикл, 3 – 140-й цикл, 4 – 200-й цикл, 5 – 650-й цикл

При низких коэффициентах использования фактической ёмкости в процесс циклирования включается только сравнительно небольшая часть активного материала электродов, а основная часть находится практически в режиме хранения при достаточно высоком уровне заряженности. Это не может не сказаться на характеристиках и контрольных параметрах процесса при таких режимах. На рис.2

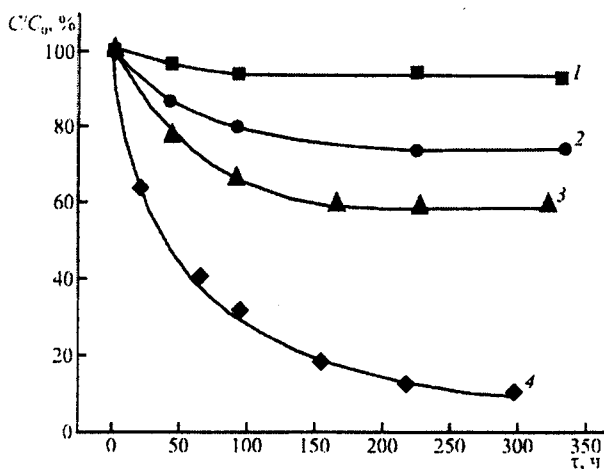


Рис. 2. Снижение ёмкости в процессе эксплуатации аккумуляторов при циклировании на различном уровне использования фактической ёмкости, %: 1 – 95–100, 2 – 75–80, 3 – 55–60, 4 – 10–15

приведены данные по результатам длительной эксплуатации аккумуляторов в режимах СЭП КА при разных коэффициентах использования их фактической ёмкости. Представленные данные свидетельствуют о достаточно стабильных характеристиках по ёмкости при глубине циклирования близкой к 100% фактической ёмкости и сравнительно быстрому снижению ёмкости при уменьшении глубины циклирования. Таким образом, на стабильность характеристик в процессе длительной эксплуатации можно рассчитывать только в случае достаточно глубокого режима циклирования, обеспечивающего задействование в процессе всей основной массы активного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В реальных системах питания космических аппаратов эксплуатация буферных аккумуляторных батарей ведется, как правило, на верхнем уровне заряженности аккумуляторов, что обеспечивается проведением заряда с ограничением длительности по датчикам давления или напряжения, при максимальном уровне заряженности аккумуляторов, а разряд проводится стабильным током, соответствующим потреблению аппаратуры изделия в основном режиме при длительности разряда в соответствии с графиком нагрузки. В ходе испытаний для оценки влияния на стабильность характеристик батареи глубины циклирования разряд в ходе испытаний производился при различных коэффициентах использования фактически заложенной в аккумулятор ёмкости от 10 до 100%. Как видно из данных, приведённых на рис. 2, стабильность характеристик аккумулятора в существенной степени зависит от коэффициента использования фактически заложенной в аккумулятор ёмкости. Снижение ёмкости за счёт уменьшения глубины циклирования определяется, очевидно, пассивацией части активного мате-

риала, не принимающего участия в циклировании из-за ограничения глубины разряда. Последнее подтверждается практически полным восстановлением характеристик аккумулятора на первом же цикле при увеличении глубины разряда с учетом обеспечения конечного разрядного напряжения батареи на уровне порядка 1.0–1.10 В на аккумулятор (рис. 3).

Примером СЭП, эксплуатируемой в составе космических аппаратов уже более 35 лет, может служить система электропитания на Международной космической станции (МКС), в состав которой входит БХБ – «блок 800А». Блок 800А состоит из 22 герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов ёмкостью 90 А·ч, работающих в режиме непрерывного циклирования совместно с солнечным генератором (заряд БХБ) при параллельном подключении потребляющей аппаратуры (разряд БХБ). СЭП МКС имеет в своем составе 8 блоков 800А, каждый из которых подключён к блоку автоматики, обеспечивающему контроль и управление блоком 800А в системе СЭП в зависимости от уровня напряжения, состояния датчиков давления, значения температуры окружающей среды и токов заряда и разряда. При этом каждый из блоков 800А может работать автономно или параллельно с другими одноименными блоками 800А, обеспечивая высокую надежность и управляемость системой.

Для обеспечения наличия в системе необходимого аварийного запаса ёмкости циклирование БХБ ведется с использованием в цикле (заряд-разряд) 15–20% фактической ёмкости. Суммарный энергоёмкость ежесуточно при 16 зарядно-разрядных циклах составляет, как правило, 250–300 А·ч с каждого блока.

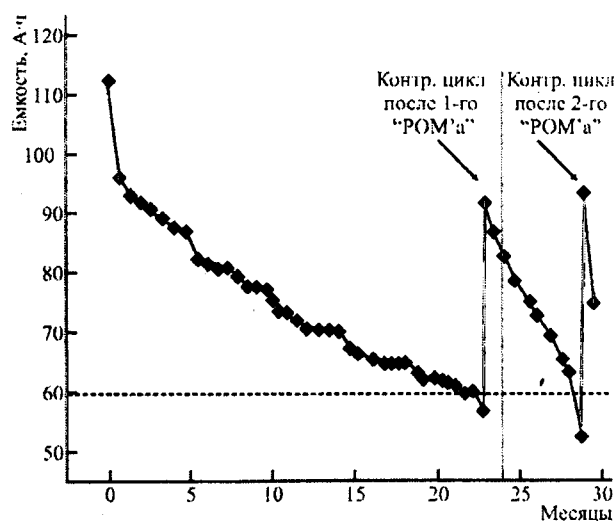


Рис. 3. Ресурсные испытания блока 800А в режиме СЭП МКС: 1-й контрольный цикл (РОМ) – через 22.5 месяца эксплуатации; 2-й контрольный цикл (РОМ) – через 29 месяцев эксплуатации. Суммарная наработка за время ресурсных испытаний составила 15000 циклов при суммарном энергоёмкости с блока 187500 А·ч в режиме циклирования по 16 циклов в сутки. Испытания в режиме циклирования СЭП МКС продолжаются

При заданном режиме за два года непрерывного циклирования ёмкость БХБ не должна снизиться более, чем до 60 А·ч на блок.

Специфические требования эксплуатационного режима, низкий коэффициент использования фактической ёмкости БХБ существенно ухудшают эксплуатационные характеристики и требуют проведения специальных реанимационно-восстановительных циклов. Как следует из вышеизложенного, в основу таких циклов в первую очередь рационально поставить увеличение глубины циклирования [7]. Опыт эксплуатации СЭП МКС подтвердил эффективность периодических проведений разрядов БХБ до срабатывания датчика минимального напряжения с целью повышения стабильности их характеристик при длительной эксплуатации. Эти операции в виде двух последовательных циклов с принудительным разрядом блоков до 24.0 В уже введены в действующую документацию с периодичностью два раза в месяц. Кроме того, при снижении ёмкости на блоках ниже 60 А·ч действующей документацией предусмотрено проведение поэлементного глубокого разряда блока 800А (так называемый РОМ – разряд отключенного модуля) на определённое сопротивление и время. Проведение РОМ обеспечивает, кроме восстановления электрических характеристик аккумуляторов, выравнивание за счет глубокого разряда уровня остаточной ёмкости на всех аккумуляторах с приведением ее к предельно низкому значению.

На рис.3 представлены результаты ресурсных испытаний блока 800А в режимах эксплуатации батареи в составе СЭП МКС в течение 30 месяцев непрерывного циклирования с проведением первого РОМ через 22.5 месяца испытаний и второго РОМ – через 29 месяцев циклирования. При этом первый реанимационный цикл (РОМ) обеспечил восстановление ёмкостных характеристик блока с 58 до 92 А·ч, а второй РОМ привёл к восстановлению характеристик с уровня 60 до 93 А·ч.

Представленные данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности периодического проведения в ходе циклирования глубоких разрядов батарей и стабильном характере восстановления их рабочих характеристик. Полученные результаты подтвердили возможность продления эксплуатации батарей за пределами гарантированных сроков службы с учетом включения в режим эксплуатации проведения глубоких разрядов блоков буферных батарей (режим РОМ). В настоящее время указанный режим штатно введен в действующую эксплуатационную документацию СЭП МКС. Повышение стабильности разрядных характеристик буферных аккумуляторных батарей при увеличении коэффициента использования заложенной в них емкости (см. рис. 2) позволяет рассчитывать на увеличение их удельных характеристик по ёмкости и стабиль-

ности разрядных характеристик за счет увеличения глубины циклирования в ходе эксплуатации. Основным фактором, препятствующим этому, является требование наличия в системе постоянного запаса ёмкости на случай возникновения аварийных ситуаций. Такой аварийный запас, как указывалось выше, создается, как правило, за счет использования в системе батарей с заведомо завышенной фактической ёмкостью. Однако наличие такого аварийного «запаса» автоматически приводит к циклированию батареи в режимах недоразряда, т.е. к варианту эксплуатации в режиме «мелкого циклирования».

Устранение этого противоречия позволяет решить проблему при использовании модульной схемы эксплуатации БХБ, входящей в состав СЭП основного изделия. Подобная схема опробована и оправдала себя в составе СЭП МКС. Как уже говорилось выше, в состав БХБ СЭП МКС входят 8 блоков 800А, каждый из которых эксплуатируется автономно, что позволяет, не прекращая штатной эксплуатации СЭП, проводить на отдельных модулях (блоках 800А) разряды до минимального напряжения, включая проведение РОМ.

Наиболее удачный вариант такой системы эксплуатации БХБ в составе СЭП КА отражён в [9]. Указанная система предусматривает наличие в ней не менее трёх групп батарейных модулей. При этом первая группа модулей предполагает использовать её при работе в буферном режиме с основным генератором тока с обеспечением работы всей СЭП. Вторая группа модулей в ходе эксплуатации изделия работает в режиме непрерывного подзаряда малым током с возможностью подключения параллельно с первой группой в любое время, обеспечивая соответствующее увеличение потребления электроэнергии в случаях возникновения аварийных ситуаций или запланированного повышения нагрузки. Третья группа модулей является резервной и хранится в изделии в полностью разряженном состоянии с возможностью подключения её к системе по первому сигналу о предполагаемом увеличении нагрузки с учётом проведения заряда модулей, задействованных в системе.

Независимое задействование автономно одного или нескольких модулей создаёт возможность гибкого регулирования работы системы при оптимизации эксплуатационных режимов и возможность проведения в случае необходимости частных программ по системе электропитания изделия.

Особо следует отметить идентичность конструкции и электрических характеристик всех модулей системы и возможность их взаимозаменяемости. Длительность проведения РОМ со снятием остаточной ёмкости при закорачивании борнов аккумуляторов не превышает, как правило, одного часа при конечном разрядном напряжении порядка 0.1–0.2 В на аккумулятор. Однако указанная длительность

соответствует закорачиванию аккумуляторов по борнам непосредственно на 0.75 Ом. В реальных условиях фактическая длительность должна корректироваться с учетом суммарного сопротивления коммуникационных цепей. Как показывает опыт, при РОМ в условиях проведения ресурса для достижения уровня разряженности аккумуляторов до напряжения 0.1–0.2 В в реальных условиях эксплуатации длительность доразрядов должна быть увеличена как минимум до 1 суток.

Следует отметить, что приведенные выше положительные результаты по восстановлению при РОМ ёмкости буферных батарей в системе энергоснабжения космических аппаратов могут быть реализованы только при условии отсутствия в батареях отдельных дефектных аккумуляторов, ёмкость которых заметно отличается от ёмкости основного комплекта аккумуляторов. Такие аккумуляторы могут оказаться в составе батареи из-за недостаточно тщательного подбора аккумуляторов при сборке батареи, а также в результате появления в ходе длительной эксплуатации межэлектродных утечек по проводникам первого рода [10], возникшим из-за диспергирования активного материала. В связи с этим контроль на отсутствие межэлектродных утечек при сборке батарей, рассчитанных на большой срок службы, должен быть резко ужесточён. Существующие методы контроля основаны, как правило, на контроле восстановления НРЦ, глубоко разряженных путём короткого замыкания токовыводов аккумуляторов определённым омическим сопротивлением на достаточно длительное время. Спонтанное восстановление НРЦ после удаления замыкающего сопротивления до уровня 1.15–1.20 В в течение 2–3 суток свидетельствует об отсутствии межэлектродных утечек, особенно, если величина НРЦ не имеет тенденции к снижению в течение 10 суток.

Таким образом, предложенные и проверенные на практике меры – периодическое проведение в ходе эксплуатации РОМ и ужесточение контроля межэлектродных микроутечек – позволяют рассчитывать на стабилизацию характеристик аккумуляторов при длительной эксплуатации их в составе СЭП космических аппаратов при значительном увеличении срока службы каждого комплекта аккумуляторных батарей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о высоком уровне стабильности характеристик герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при длительной эксплуатации их в буферном режиме в качестве накопителей энергии в системах автономного питания космических аппаратов. Временное снижение стабильности их характеристик за счёт вынужденного отступления от оптимальных условий эксплуатации легко устраняется проведением одного–двух восстановительных циклов в оптимальном зарядно-разрядном режиме. 30 месяцев эксплуатации в режиме непрерывного циклирования при 16 циклах в сутки и практической неизменности электрических характеристик на контрольных циклах позволяют рассчитывать на значительное увеличение срока службы каждого комплекта аккумуляторных батарей и высокий уровень надёжности при выполнении буферных батарей в модульном варианте, обеспечивающем периодическое увеличение глубины циклирования до максимума в течение одного–двух циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теньковцев В.В., Болдин Р.В., Акбулатова А.Д., Слободская Т.Д. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1969. Вып.4. С.56.
2. Левина В.И., Розенцвейг С.А. // Материалы межвуз. науч. совещ. по электрохимии. Новочеркасск, 1966. С.53.
3. Кромптон Т. Вторичные источники тока. М.: Мир, 1985.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроитель, 1996. Т.1.
5. Болдин Р.В., Акбулатова А.Д., Карпова Ф.Ф. // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1975. Вып.10. С.177.
6. Хамская Е.А. Макрокинетика кислородного и водородного циклов герметичных аккумуляторов: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2001. 33 с.
7. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Ткачёва А.Ш. // Исследования в области электрохимической энергетики. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С.59.
8. Теньковцев В.В., Центер Б.И. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
9. А.с. 1050503 СССР. Способ эксплуатации системы аккумуляторов батарей.
10. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Надёжина Л.С. // ЖПХ. 1995. Т.68, вып.7. С.1126.

УДК 541.136.5

АНАЛИЗ И ВИЗУАЛЬНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НКБН-25-УЗ

Д.Н. Галушкин, Н.Н. Галушкина

*Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса,
Шахты, Ростовская область, Россия*

Поступила в редакцию 01.12.05 г.

На основании анализа энергетического баланса теплового разгона показано, что тепловой разгон происходит не за счет внешнего источника тока, а за счет мощной внутренней самоускоряющейся экзотермической реакции. Причем данная реакция происходит в совершенно случайных местах электрода, начинаясь от точки и распространяясь по радиусу подобно процессу горения.

Having analyzed the energy balance of the thermal runaway it was shown that the thermal runaway is not due to an external source of current but due to powerful internal self-accelerating exothermal reaction. And this reaction takes place in quite accidental spots of the electrode starting from a point and spreading radially like in the process of burning.

ВВЕДЕНИЕ

Явление теплового разгона встречается в никель-кадмиевых батареях, стоящих в буферном режиме в современных самолетах, природа данного явления до сих пор недостаточно изучена. Особенно высока вероятность появления теплового разгона в батареях с длительным сроком эксплуатации. В случае теплового разгона батарея может разогреться, закоротить систему электропитания, что, в свою очередь, может привести к выходу из строя различных блоков самолета. В связи с этим тепловой разгон в авиации всегда приводит к аварийным ситуациям различной степени сложности.

Данное явление обсуждалось в работах [1–6]. Однако до сих пор далеко не ясны причины и источники такого мощного выделения энергии в результате теплового разгона, которое вызывает резкое повышение температуры внутри аккумулятора до высоких значений, что, в свою очередь, приводит к прогоранию сепаратора между пластинами, вскипанию и испарению электролита, оплавлению корпуса аккумулятора и т.д.

АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО БАЛАНСА ПРИ ТЕПЛОВОМ РАЗГОНЕ

Согласно классическому объяснению механизма теплового разгона он наступает в результате длительного перезаряда, который может привести к разогреву аккумулятора и, как следствие, к снижению его внутреннего сопротивления и увеличению тока перезаряда, что, в свою очередь, увеличивает разогрев и т.д. [1].

Таким образом, данный механизм предполагает, что вся энергия, выделяемая в результате теплового разгона, поставляется от зарядного устройства.

Однако можно показать, что энергии, получаемой аккумулятором от зарядного устройства во время теплового разгона, недостаточно даже для испарения всего электролита. Следовательно, тепловой разгон должен сопровождаться внутренним процессом, дополняющим данную недостачу.

Действительно, энергия, получаемая аккумулятором от зарядного устройства за время теплового разгона, может быть рассчитана по уравнению:

$$Q_z = \int_{t_1}^{t_2} U(t) \cdot I(t) dt, \quad (1)$$

где Q_z – энергия, получаемая аккумулятором от зарядного устройства за время теплового разгона; $U(t)$ – изменение напряжения на клеммах аккумулятора во время теплового разгона; $I(t)$ – изменение тока заряда за время теплового разгона; t_1 и t_2 – время начала и конца теплового разгона соответственно.

Для расчета значения Q_z воспользуемся экспериментальными данными из работы [6]. Рис. 1 иллюстрирует, что за время теплового разгона (2.1 мин) ток заряда, практически, линейно возрос от 0.1 до 330 А, а напряжение на клеммах аккумулятора упало от 1.68 до 0.5 В. Для удобства возьмем за ноль отсчета времени начало теплового разгона, тогда для изменения тока в процессе теплового разгона получим уравнение

$$I(t) = 2.62 \cdot t, \quad (2)$$

а для изменения напряжения на клеммах аккумулятора уравнение

$$U(t) = 1.68 - 0.0093 \cdot t. \quad (3)$$

Подставим соотношения (2)–(3) в формулу (1) и получим

$$Q_z = 18.7 \text{ кДж}. \quad (4)$$

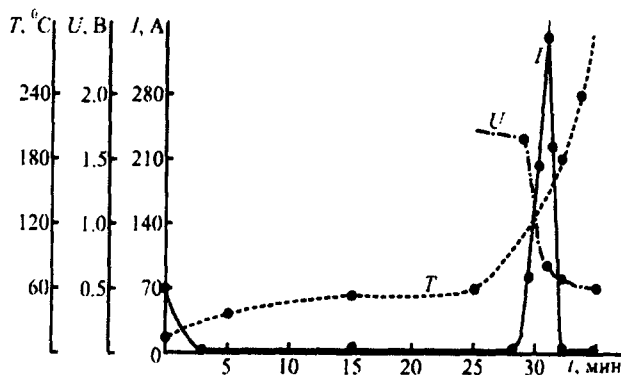


Рис. 1. Изменения параметров аккумулятора НКБН-25-УЗ (серийный номер 06301) во время теплового разгона: I — ток заряда аккумулятора; U — напряжение на клеммах аккумулятора; T — температура положительной клеммы аккумулятора

С другой стороны, оценим энергию, выделившуюся в результате теплового разгона, по внешним тепловым эффектам. В среднем в аккумуляторе НКБН-25-УЗ находится 60 мл электролита, который при тепловом разгоне полностью испаряется. Для этого необходима энергия:

$$Q_i = r \cdot m = 135.6 \text{ кДж}. \quad (5)$$

Кроме этого необходима еще энергия для нагревания электролита от 30°C (рабочая температура аккумулятора при заряде) до 100°C:

$$Q_n = c \cdot m \cdot (t_2 - t_1) = 17.6 \text{ кДж}. \quad (6)$$

Образовавшийся в результате теплового разгона пар выходил из аккумулятора при температуре, по крайней мере, не ниже 350°C. Для его разогрева необходима энергия:

$$Q_p = c \cdot m \cdot (t_2 - t_1) = 27.3 \text{ кДж}. \quad (7)$$

В рассматриваемом эксперименте нагрелся также и сам пластмассовый корпус аккумулятора вместе с электродами до температуры не менее 100°C, так как он очень быстро и довольно сильно оплавился по бокам. При массе аккумулятора около 1 кг для этого должно быть затрачено не менее 25 кДж тепла.

Таким образом, общая сумма тепла

$$Q = Q_i + Q_n + Q_p + Q_b, \quad (8)$$

выделившегося в результате теплового разгона (рис.1), должна быть не менее 200 кДж, что на порядок превосходит ту энергию, которую аккумулятор получает от зарядного устройства (4).

В частной беседе в лаборатории «Нестационарного электролиза» (ЮРГТУ (НПИ) г. Новочеркасск) высказывалось предположение, что в результате теплового разгона источником выделения тепла является электрохимическая энергия, накопленная при заряде аккумулятора. Используемый в эксперименте аккумулятор имел срок эксплуатации 7 лет и при стандартном заряде отдавал 14–15 А·ч, то есть в лучшем случае обладал энергией 65 кДж, что явно

недостаточно. В момент же выхода на тепловой разгон данный аккумулятор обладал емкостью не более 3 А·ч, что легко посчитать, проинтегрировав кривую изменения тока заряда до теплового разгона на рис.1, и, следовательно, он обладал электрохимической энергией не более 13 кДж, что опять-таки на порядок ниже требуемых значений.

Кроме того, данное предположение было проверено и экспериментально. Быстрое высвобождение накопленной электрохимической энергии возможно только через процесс типа короткого замыкания электродов аккумулятора.

Экспериментами по внутреннему замыканию пластин аккумуляторов марки НКБН-25-УЗ со сроком эксплуатации 6–7 лет установлено, что температура электролита и электродов при их внутреннем замыкании повышается до 70–80°C, с незначительным парообразованием. Это соответствует выделению не более 15–25 кДж тепла, что на порядок меньше энергии, выделяемой при тепловом разгоне.

Таким образом, результаты расчета энергетического баланса теплового разгона однозначно свидетельствуют о том, что тепловой разгон сопровождается мощной экзотермической реакцией с большим выделением тепла.

ВИЗУАЛЬНЫЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ТЕПЛОВОГО РАЗГОНА

На рис. 2 представлены электроды аккумуляторов марки НКБН-25-УЗ, подвергшихся процессу теплового разгона. Визуальный осмотр аккумуляторов показал:

1) в результате теплового разгона сепаратор прогорает только в определенных местах, а не на всем электроде, следовательно, тепловой разгон является локальным явлением;

2) места прогорания сепаратора имеют форму правильных кругов разного радиуса, то есть тепловой разгон начинается из точки, а потом, подобно процессу горения, равномерно распространяется по радиусу от точки;

3) круги прогорания сепаратора не распространялись на весь электрод, причем все они имеют разный случайный диаметр; таким образом, в ходе теплового разгона существуют некоторые процессы, препятствующие его распространению и способствующие затуханию;

4) круги прогорания сепаратора расположены на различных электродах совершенно в случайных местах, следовательно, процесс начала теплового разгона имеет случайный характер.

Таким образом, анализ энергетического баланса при тепловом разгоне однозначно показывает, что тепловой разгон происходит не за счет внешнего источника тока, а за счет внутренних процессов в самом аккумуляторе, то есть за счет мощной внут-

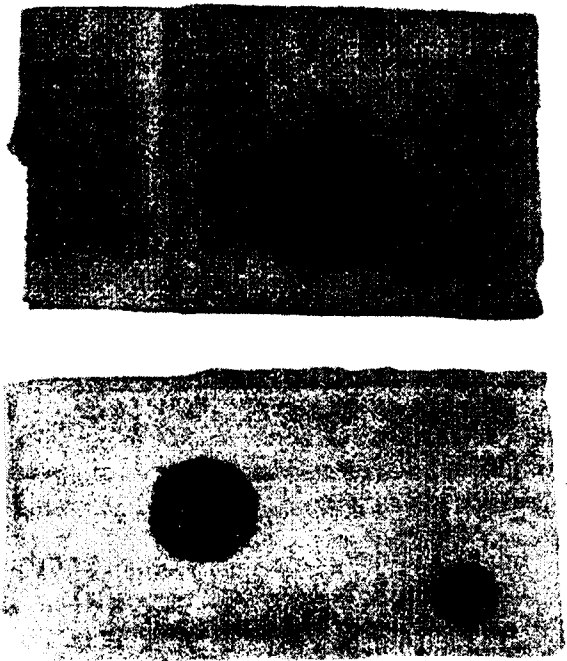


Рис.2. Электроды аккумулятора НКБН-25-У3 после теплового разгона

ренной самоускоряющейся экзотермической реакции. Причем данная реакция происходит в совершенно случайных местах электрода, начинаясь от точки и распространяясь по радиусу подобно процессу горения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Теньковцев В.В., Центнер Б.И. Основы теории эксплуатации герметичных НК аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
2. Теньковцев В.В., Леви М.Ж.-Н. Герметичные НК аккумуляторы общего назначения. М.: Информстандартэлектро, 1968.
3. Теньковцев В.В., Борисов Б.А., Ткачева Л.Ш. // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1989. С. 59–70.
4. Совершенствование теории и разработка путей дальнейшего улучшения существующих и создание новых электрохимических источников тока различного назначения: Отчет по НИР (заключ.) / Новочеркас. политехн. ин-т; Руководитель работы Ю.Д. Кудрявцев. 09-026.01.86, № ГР 01830080773; Инв. № 02860088631. Новочеркасск, 1986. 205 с.
5. Исследование возможности применения переменного тока для интенсификации процесса формирования и заряда НК аккумуляторов: Отчет по НИР промежуточ. / Новочеркас. политехн. ин-т; Руководитель работы Ю.Д. Кудрявцев. 02.01.85; № ГР 01830080773. Инв. № 02850059258. Новочеркасск, 1985. 77 с.
6. Галушкина Н.Н., Галушкин Н.Е., Галушкин Д.Н. // Электрохимическая энергетика. 2005. Т.5, №1. С.40.

УДК 541.136

О ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЭЛЕКТРОЛИТЕ В КИСЛОРОДНО-ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

А.С. Швецов

Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия

Поступила в редакцию 20.11.05 г.

В режиме генерации электрического тока напряжение химических источников тока снижается вследствие возникновения поляризации, в частности концентрационной, вызванной изменением концентрации электролита в электродах. В кислородно-водородных топливных элементах имеется возможность снижения концентрационной поляризации путем создания диффузионного потока воды через электролит, при этом достигается объединение работы двух типов электрохимических элементов, собственно топливного элемента и концентрационного. В топливных элементах с катионообменными мембранами увлажнение водорода позволяет одновременно предотвратить осушение элемента и повысить напряжение за счет снижения концентрационных потерь в электролите.

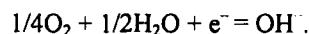
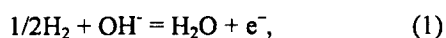
When a chemical power source is in current generation mode its voltage decreases because of polarization, in particular because of concentration polarization, caused by electrodes electrolyte concentration change. It is possible to decrease the concentration polarization in oxyhydrogen fuel cells by means of water diffusion flow running through the electrolyte; in this case two types of electrochemical cells – the fuel cell itself and the concentration cell – operate jointly. Hydrogen humidification in cation-exchange membrane fuel cells allows both to prevent the membrane from drying and to increase the voltage through concentration loss reduction in electrolyte.

ВВЕДЕНИЕ

При включении токовой нагрузки в электрохимических элементах возникают поляризационные явления, вызванные кинетическими процессами в электродах, изменением концентрации электролита, возникновением диффузионных потоков реагентов и продуктов реакции в электролите и активной массе электродов, а также вследствие омического сопротивления при прохождении электрического тока через элемент. Вследствие поляризации напряжение элемента снижается. Поляризационные потери в электролите вызваны разностью концентрации в электродах и его омическим сопротивлением. В кислородно-водородных топливных элементах концентрационная поляризация может быть уменьшена за счет выравнивания концентрации в электролите путем подачи водяного пара к одному из электродов и организации диффузионного потока воды через электролит к другому электроду. Повышение рабочего напряжения достигается благодаря объединению в одной конструкции двух видов электрохимических элементов – топливного элемента (ТЭ) и концентрационного.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СО ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

Рассмотрим вначале процессы токообразования в щелочном кислородно-водородном топливном элементе (рис.1). Токообразующие процессы в топливном элементе описываются следующими электродными реакциями:



Электродные потенциалы на основании (1) выражаются в виде соотношений

$$\varphi_{\text{В}} = \varphi_{\text{В}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(P_{\text{В}}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^I), \quad (2)$$

$$\varphi_{\text{К}} = \varphi_{\text{К}}^0 + \frac{RT}{F} \ln(P_{\text{К}}^4 / a_{\text{OH}^-}^{\text{II}}),$$

где $\varphi_{\text{В}}^0 = -0.828$ В, $\varphi_{\text{К}}^0 = 0.401$ В – стандартные потенциалы водородного и кислородного электродов;

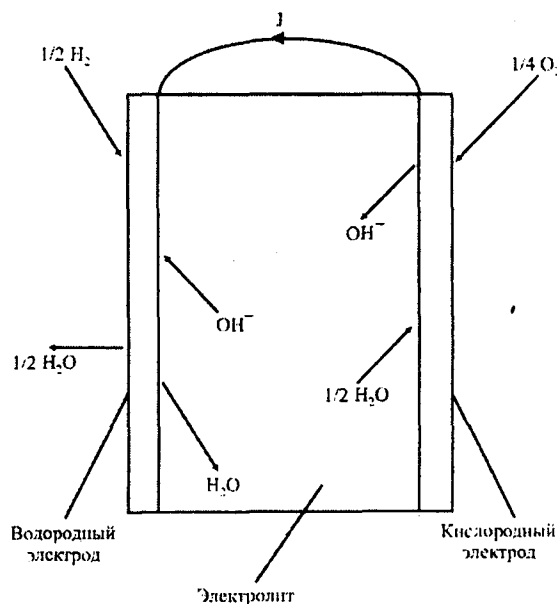


Рис.1. Схема кислородно-водородного ТЭ

P_B, P_K – давление водорода и кислорода в газовых полостях электродов, отнесенное к давлению, равному 1 атм; $a_{\text{ОН}^-}^I, a_{\text{ОН}^-}^{II}$ – активности электролита в водородном и кислородном электродах; R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ К/моль. Из выражений (2) получим величину напряжения для элемента:

$$E = \varphi_K - \varphi_B = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(P_B^2 \cdot P_K^4) + \frac{RT}{F} \ln\left(\frac{a_{\text{ОН}^-}^I}{a_{\text{ОН}^-}^{II}}\right), \quad (3)$$

где $E^0 = \varphi_K^0 - \varphi_B^0 = 1.229$ В.

Выражение (3) показывает, что напряжение элемента зависит от отношения активностей электролита в электродах. Если концентрация электролита в водородном электроде выше, чем в кислородном ($a_{\text{ОН}^-}^I > a_{\text{ОН}^-}^{II}$), то слагаемое, содержащее отношение активностей в (3), имеет положительное значение, и напряжение элемента увеличивается. При работе топливного элемента в соответствии с (1) на отрицательном (водородном) электроде происходит образование воды, и электролит разбавляется, на положительном электроде, наоборот, вода потребляется, и концентрация электролита возрастает. Возникает обратный перекоп концентрации, при этом напряжение элемента снижается вследствие концентрационной поляризации. Как следует из выражений (1), при прохождении через внешнюю цепь 1-го Фарадея электричества на отрицательном электроде образуется 1 моль воды, причем половина этого количества поступает к положительному электроду, другая половина должна быть выведена из элемента для обеспечения непрерывной работы.

Потери напряжения, связанные с концентрационной поляризацией, могут быть в принципе уменьшены за счет изменения направления градиента концентрации и потока воды через элемент. Для этого требуется дополнительно подводить в газовую полость кислородного электрода необходимое количество водяного пара для компенсации потока воды в электролите от отрицательного к положительному электроду. При этом общий поток отводимой от водородного электрода воды возрастает ровно на величину потока подводимого к кислородному электроду пара.

Во время работы в электролите под действием градиента потенциала происходит направленное перемещение ионов:

$$\begin{aligned} \vec{j}_a &= c\lambda_a \vec{\nabla}\varphi, \\ \vec{j}_k &= -c\lambda_k \vec{\nabla}\varphi \end{aligned} \quad (4)$$

где j_a, j_k – плотности тока, создаваемые потоками анионов и катионов; c – молярная концентрация

электролита, моль/см³, λ_a, λ_k – подвижности анионов ОН^- и катионов K^+ ; φ – потенциал.

Естественно, потоки разноименных ионов направлены в противоположные стороны. Градиент концентрации вызывает диффузионное движение молекул КОН:

$$\vec{g}_{\text{КОН}} = -D\vec{\nabla}c, \quad (5)$$

где $g_{\text{КОН}}$ – молярная плотность потока КОН; D – коэффициент диффузии, см²/с.

Приняв коэффициент диссоциации КОН равным единице, на основе уравнения диссоциации $\text{КОН} \rightarrow \text{K}^+ + \text{ОН}^-$ можем записать:

$$\vec{g}_{\text{КОН}} = \vec{g}_{\text{ад}} = \vec{g}_{\text{кд}}, \quad (6)$$

где $\vec{g}_{\text{ад}}, \vec{g}_{\text{кд}}$ – молярные диффузионные потоки ионов ОН^- и K^+ .

Обмен между электродами продуктами реакции приводит к возникновению в электролите гидродинамического потока, характеризуемого распределением скорости $\vec{v}$. В установившемся режиме суммарная плотность потоков K^+ , вызванных градиентами потенциала и концентрации, а также потоком среды, равна нулю, так как в объеме электролита и на границах потребление или образование ионов K^+ не происходит:

$$\frac{1}{F} \vec{j}_k + \vec{g}_{\text{кд}} + \vec{v}c = 0. \quad (7)$$

Суммарный поток анионов создает в электролите электрический ток, имеющий противоположное направление по отношению к потоку анионов:

$$\frac{1}{F} \vec{j}_a + \vec{g}_{\text{ад}} + \vec{v}c = -\frac{1}{F} \vec{j}, \quad (8)$$

где $\vec{j}$ – вектор плотности тока в электролите. Вычитая из уравнения (7) уравнение (8), получим:

$$\frac{1}{F} (\vec{j}_k - \vec{j}_a) + \vec{g}_{\text{кд}} - \vec{g}_{\text{ад}} = \frac{1}{F} \vec{j}. \quad (9)$$

Отсюда с использованием уравнений (4) и (6) находим

$$\vec{j} = \vec{j}_k - \vec{j}_a = -c(\lambda_k + \lambda_a) \vec{\nabla}\varphi = -c\lambda \vec{\nabla}\varphi, \quad (10)$$

где $\lambda = \lambda_k + \lambda_a$ – суммарная подвижность ионов электролита.

Приняв во внимание, что $\chi = c\lambda$, где χ есть удельная электропроводность электролита, получим выражение закона Ома в дифференциальной форме:

$$\vec{j} = -\chi \vec{\nabla}\varphi. \quad (11)$$

Выполним сложение уравнений (5) и (6), в результате получим:

$$\frac{1}{F} (\vec{j}_k + \vec{j}_a) + \vec{g}_{\text{кд}} + \vec{g}_{\text{ад}} + 2\vec{v}c = -\frac{1}{F} \vec{j}. \quad (12)$$

С учетом выражений (4)–(6) находим выражение для скорости потока электролита:

$$\bar{v} = -\frac{1}{F} \frac{\lambda_K}{c\lambda} \bar{j} + D \frac{\bar{V}c}{c} \quad (13)$$

Вместе с потоком электролита переносится поток воды, плотность которого может быть рассчитана по формуле

$$\bar{g} = c_B \bar{v}, \quad (14)$$

где c_B – концентрация воды в электролите.

Подставив уравнение (13) в уравнение (14), получим:

$$\bar{g} = \frac{c_B}{c} \left(-\frac{1}{F} \frac{\lambda_K}{\lambda} \bar{j} + D \bar{V}c \right) \quad (15)$$

Концентрация c_B связана с концентрацией электролита c соотношением

$$\mu_{H_2O} \cdot c_B = \rho - \mu_{KOH} \cdot c,$$

где ρ – плотность электролита, μ_{H_2O} и μ_{KOH} – молярные массы воды и KOH.

Отсюда находим отношение

$$\frac{c}{c_B} = \frac{\mu_{H_2O}}{\rho - \mu_{KOH} c} \quad (16)$$

Если со стороны кислородного электрода подводить к элементу водяной пар, то плотность потока воды в электролите можно записать в следующей форме:

$$\bar{g} = \frac{1}{2} (1-k) \frac{1}{F} \bar{j}, \quad (17)$$

где k – кратность, число, показывающее во сколько раз поток подводимого пара больше, чем потребляется в положительном электроде.

В случае, если $k = 0$, т.е. вода к кислородному электроду не подводится, то $\bar{g} = \frac{1}{2} \frac{1}{F} \bar{j}$, при этом поток воды в электролите направлен от отрицательного электрода к положительному и совпадает с направлением тока в электролите. Если поток воды, подводимый к кислородному электроду, превышает поток, равный $\frac{1}{2} \frac{1}{F} \bar{j}$, то $k > 1$ и направления тока и потока воды противоположны.

Приравняв выражения (13) и (15), получим следующее соотношение:

$$\bar{V}c = \frac{1}{DF} \left[\frac{1}{2} \frac{c}{c_B} (1-k) + \frac{\lambda_K}{\lambda} \right] \bar{j} \quad (18)$$

Считая, что в стационарном режиме концентрация в электролите между электродами распределена линейно, можем записать

$$c_1 = \bar{c} - \frac{\Delta c}{2}, \quad c_2 = \bar{c} + \frac{\Delta c}{2}, \quad (19)$$

где c_1 и c_2 – концентрация электролита на границах с отрицательным и положительным электродами; $\bar{c}$ – среднее значение концентрации, $\bar{c} \approx c_0$, c_0 – концентрация в равновесном состоянии. Разность концентраций Δc находится из уравнения (18):

$$\Delta c = \frac{\delta}{DF} \left[\frac{1}{2} \frac{\bar{c}}{\bar{c}_B} (1-k) + \frac{\lambda_K}{\lambda} \right] j, \quad (20)$$

где δ – толщина слоя электролита.

Для бинарных 1-1 валентных электролитов коэффициент диффузии выражается соотношением

$$D = 2 \frac{RT}{F^2} \cdot \frac{\lambda_a \lambda_K}{\lambda_a + \lambda_K} \quad (21)$$

Для водных растворов подвижности ионов K^+ и OH^- при температуре 25°C соответственно равны

$$\lambda_K = 73.5 \text{ и } \lambda_a = 199.2 \frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}} \quad [1].$$

Из уравнения (16) находим $c/c_B = 0.13$ при концентрации $c = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль/см}^3$.

Из уравнения (11) найдем величину омической поляризации в электролите:

$$\Delta \phi_{\text{ом}} = -\frac{\delta}{\bar{c}\lambda} j. \quad (22)$$

Выражение для концентрационной поляризации в элементе в зависимости от кратности подводимой воды k получим из уравнения (3), заменяя в последнем слагаемом активности на молярные концентрации электролита из уравнения (19)

$$\Delta u(k) = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (23)$$

Приведем исходные данные для расчета:

концентрация электролита, c_0 , моль/см ³	$7 \cdot 10^{-3}$
плотность тока, j , мА/см ²	250, 500
толщина матрицы, δ , см	0.03
пористость матрицы	0.3
коэффициент извилистости пор	1.5
температура, T , К	370
подвижность ионов K^+ [1], λ_K , $\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	73.5
подвижность ионов OH^- [1], λ_a , $\frac{\text{см}^2}{\text{Ом} \cdot \text{моль}}$	199.2
коэффициент диффузии электролита, D , см ² /с	$3.54 \cdot 10^{-5}$

На рис. 2 представлены результаты расчета концентрационной поляризации в электролите для двух значений плотности тока j , равных 0.25 и 0.5 А/см². Величина концентрационной поляризации Δu без подачи пара к положительному электроду ($k = 0$) составляет –17 мВ для плотности тока

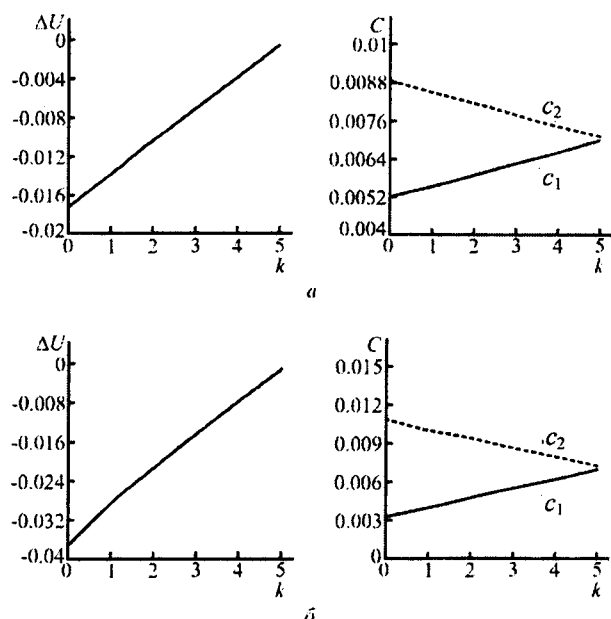


Рис. 2. Изменение концентрационной поляризации ΔU и концентрации электролита c (c_1 —, c_2 ---) на границах с электродами: $a - j = 0.25 \text{ A/cm}^2$, $б - j = 0.5 \text{ A/cm}^2$

0.25 A/cm² и -37 мВ для плотности тока 0.5 A/cm². Омические потери $\Delta\phi_{\text{ом}}$ составляют -3.95 мВ для плотности тока 0.25 A/cm², для нагрузки 0.5 A/cm² они в два раза выше.

Результаты расчета показали, что для компенсации концентрационных потерь (при этом $\Delta u = 0$) требуется примерно 5-кратный поток воды со стороны кислородного электрода. Такой результат, конечно, не может быть приемлемым для практического осуществления, так как затраты по реализации превысят ожидаемый эффект.

С другой стороны, проведенные расчеты позволяют обнаружить позитивный момент. Согласно уравнению (1) к положительному электроду достаточно подвести поток воды для обеспечения его работы, равный половине количества воды, образующейся на отрицательном электроде. Если этот поток подводится снаружи, при $k = 1$, то согласно уравнению (17) поток воды через электролит будет равен нулю. Однако, как следует из уравнения (18), градиент концентрации еще в ноль не обращается. Разность концентраций в электролите станет равной нулю, когда выражение в скобках в уравнении (18) обратится в ноль, кратность $k \approx 5$. Как следует из уравнения (18), если уменьшать подвижность катионов в электролите λ_k (использовать щелочь с меньшей молярной массой, $\lambda_k = 50.1$ для Na^+ , $\lambda_k = 38.7$ для Li^+), то разность концентраций в электролите будет снижаться, и для компенсации концентрационных потерь требуется подводить меньший поток воды. В идеальном случае, когда $\lambda_k = 0$, кратность потока воды k станет равной 1.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ

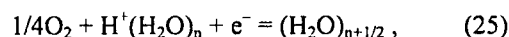
Такая возможность может представиться при использовании в топливных элементах ионообменных мембран, в которых подвижными являются ионы только одного сорта, ионы противоположного знака находятся в связанном состоянии в материале мембраны.

Рассмотрим принцип работы топливного элемента (ТЭ) с катионообменной мембраной, имеющей протонную проводимость.

Токообразование в ТЭ происходит как в элементе с кислым электролитом. На отрицательном электроде протекает реакция ионизации водорода



Образовавшиеся протоны гидратируются находящимися в мембране молекулами воды (рис.3) и под действием градиента потенциала движутся к положительному электроду. На положительном электроде идет реакция окисления водорода



где n — число молекул, переносимых протоном.

Таким образом, содержание воды в мембране на границе с отрицательным электродом уменьшается, а с противоположной стороны на границе с положительным электродом, наоборот, возрастает. Под действием градиента концентрации молекулы воды диффундируют к водородному электроду. В стационарном режиме обратный поток воды можно рассчитать по формуле

$$\bar{g} = -\frac{1}{F} n \vec{j} \quad (26)$$

где j — плотность тока в мембране.

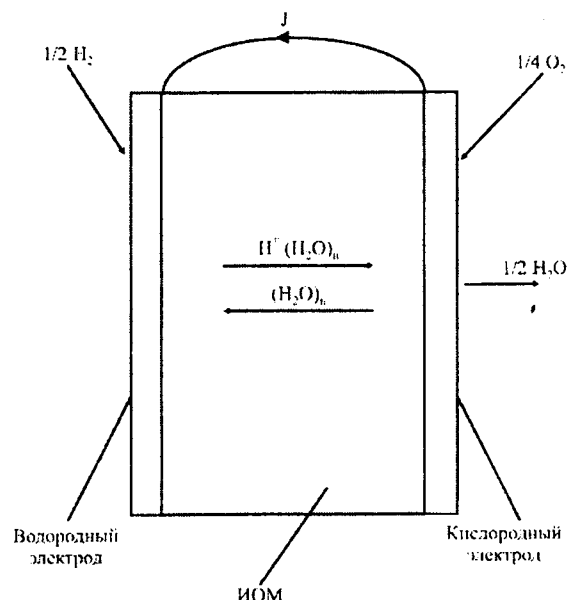


Рис. 3. Схема ТЭ с катионообменной мембраной

Нарабатываемый поток воды на положительном электроде равен $j/2F$, который должен быть отведен из элемента. Равновесные электродные потенциалы согласно уравнениям (24), (25) выражаются в виде соотношений

$$\varphi_I = \varphi_I^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_B^{1/2}}{a_{H^+}^I}, \quad (27)$$

$$\varphi_{II} = \varphi_{II}^0 + \frac{RT}{F} \ln (P_K^{1/4} a_{H^+}^{II}),$$

где φ_I^0 , φ_{II}^0 – стандартные потенциалы водородного и кислородного электродов, $\varphi_I^0 = 0$, $\varphi_{II}^0 = 1.229$ В;

P_B , P_K – давление в газовых полостях соответственно водородного и кислородного электродов; $a_{H^+}^I$, $a_{H^+}^{II}$ – активности протонов в водородном и кислородном электродах.

Напряжение, создаваемое в ТЭ, может быть рассчитано по формуле

$$E = \varphi_{II} - \varphi_I = E^0 + \frac{RT}{F} \ln (P_B^{1/2} P_K^{1/4}) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{H^+}^{II}}{a_{H^+}^I} \right), \quad (28)$$

где $E^0 = \varphi_{II}^0 - \varphi_I^0$.

Так как при обычной схеме работы ТЭ $a_{H^+}^I > a_{H^+}^{II}$, то напряжение элемента будет падать из-за возникновения концентрационной поляризации. Для компенсации поляризационных потерь создадим поток воды через мембрану от водородного к кислородному электроду путем подачи водяного пара в газовую полость отрицательного электрода. Диффузионный поток воды через мембрану запишем в следующей форме:

$$\bar{g}_d = -D \bar{\nabla} c_B = \frac{1}{F} \left(\frac{1}{2} k - n \right) \bar{j}, \quad (29)$$

где D – коэффициент диффузии воды в мембране; c_B – молярная концентрация воды в мембране; k – кратность подаваемого потока воды – число, показывающее, во сколько раз поток подводимого пара в водородную полость больше потока воды, нарабатываемого на положительном электроде. Если подача водяного пара отсутствует, следовательно, $k = 0$, то поток воды можно рассчитать по формуле (26).

Если $\frac{1}{2} k > n$, то диффузионный поток изменит направление на противоположное. Из уравнения (29) находим разность концентраций воды в мембране:

$$\Delta c_B = -\frac{\delta}{DF} \left(\frac{1}{2} k - n \right) j, \quad (30)$$

где δ – толщина мембраны.

Будем считать, что в стационарном режиме концентрация распределена по толщине мембраны линейно. Тогда можем записать:

$$c_I = \bar{c}_B - \frac{\Delta c_B}{2}, \quad (31)$$

$$c_{II} = \bar{c}_B + \frac{\Delta c_B}{2},$$

где c_I , c_{II} – значения концентрации воды на границах с отрицательным и положительным электродами; $\bar{c}_B$ – среднее значение концентрации воды в мембране.

Ионообменные мембраны имеют характеристики, которые требуется ввести для проведения расчетов. Основной характеристикой является статическая обменная емкость (COE) – относительное содержание свободных протонов, $COE = \frac{m_{H^+}}{m_0}$, где

m_{H^+} – масса протонов, m_0 – масса мембраны (обезвоженной). При контакте с водой мембрана сорбирует воду и разбухает. Содержание воды характеризуется водопоглощением – безразмерной величиной $W = \frac{m_B}{m_0}$. Относительное изменение объема мем-

браны при разбухании обозначим $\varpi = \frac{V}{V_0}$, где V_0 ,

V – объемы мембраны до и после разбухания. Омические потери в мембране характеризуются удельным электрическим сопротивлением ρ , и, следовательно,

$$\Delta \phi_{ом} = -\rho \delta j. \quad (32)$$

Выразим теперь концентрацию воды в мембране через введенные параметры:

$$c_B = \frac{m_B}{\mu_B V} = \frac{1}{\mu_B} \frac{m_B}{m_0} \frac{m_0}{V} = \frac{1}{\mu_B} \frac{m_B}{m_0} \frac{\rho_0 V_0}{V} = \frac{\rho_0}{\mu_B} \frac{W}{\varpi}, \quad (33)$$

где μ_B – молярная масса воды; ρ_0 – исходная плотность мембраны.

Считая, что разбухание по толщине мембраны примерно одинаково, с использованием уравнений (30), (31) и (33) можем записать:

$$\Delta W = \frac{\bar{\varpi}}{DF} \frac{\mu_B}{\rho_0} \left(n - \frac{k}{2} \right) j,$$

$$W_I = \bar{W} - \frac{\Delta W}{2}, \quad W_{II} = \bar{W} + \frac{\Delta W}{2}, \quad (34)$$

где W_I , W_{II} – водопоглощение в мембране на границах с отрицательным и положительным электродами; $\Delta W = W_{II} - W_I$.

Найдем соотношения, определяющие протонную концентрацию в мембране, которую будем выражать в молярных долях:

$$X_{H^+} = \frac{c_{H^+}}{c_{H^+} + c_B} = \frac{1}{1 + \frac{c_B}{c_{H^+}}}, \quad (35)$$

где c_{H^+} — молярная концентрация протонов.

Соотношение $\frac{c_B}{c_{H^+}}$ определяется следующим выражением:

$$\frac{c_B}{c_{H^+}} = \frac{\frac{\rho_0}{\mu_B} W}{\frac{\rho_0}{\mu_H} COE} = \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W}{COE}. \quad (36)$$

Концентрацию протонов на границах с водородным и кислородным электродами можно определить из соотношений

$$X_I = \frac{1}{1 + \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W_I}{COE}}; \quad X_{II} = \frac{1}{1 + \frac{\mu_H}{\mu_B} \frac{W_{II}}{COE}}. \quad (37)$$

Величину концентрационной поляризации найдем, заменяя в выражении (28) активности $a_{H^+}^I$ и $a_{H^+}^{II}$ на соответствующие значения концентрации из уравнения (37):

$$\Delta u(k) = -\frac{RT}{F} \ln \frac{X_{II}}{X_I}. \quad (38)$$

Запишем исходные данные для расчета:

плотность тока, j , мА/см^2	250; 500
толщина матрицы, δ , см	0.005
температура, T , К	353
плотность мембраны [2], ρ_0 , г/см^3	1,946
COE [2], $\text{г(H}^+ \text{)/кг}$	0.6
удельное сопротивление [2] ρ , Ом·см	30
среднее водопоглощение, $\bar{W}$	0.3
среднее число переносимых протоном молекул воды, n	0.5
коэффициент разбухания, $\bar{\omega}$	1.15
коэффициент диффузии воды, D , $\text{см}^2/\text{с}$	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$

На рис. 4 представлены результаты расчетов концентрационной поляризации и водопоглощения в мембране для двух значений плотности тока — 0.25 и 0.5 А/см^2 . Если нет подачи воды в водородную полость, т.е. $k = 0$, то концентрационные потери $\Delta u(0)$ составляют -29 мВ для плотности тока j 0.25 А/см^2 . Для плотности тока, равной 0.5 А/см^2 , концентрационные потери возрастают до 87 мВ. При подведении водяного пара в водородную полость

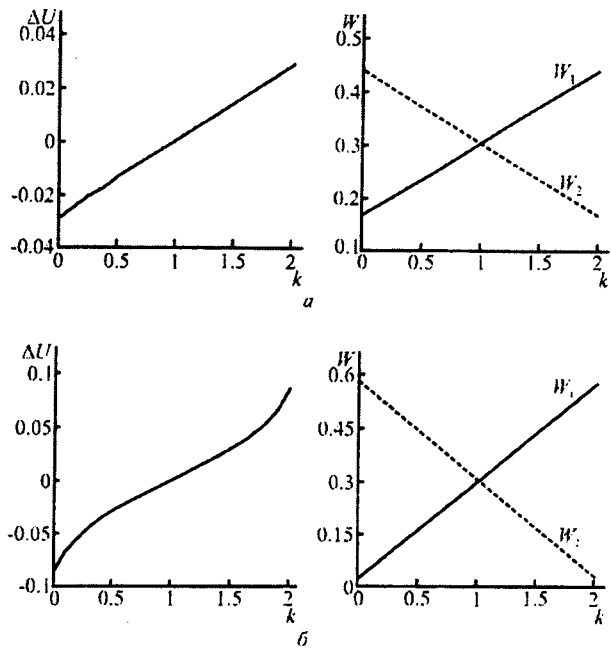


Рис. 4. Изменение концентрационной поляризации Δu и водопоглощения W на границах с электродами: а — $j = 0.25 \text{ А/см}^2$; б — $j = 0.5 \text{ А/см}^2$

концентрационные потери снижаются (по абсолютной величине). Если водяного пара подводится столько же, сколько нарабатывается на положительном электроде, при этом $k = 1$, то водопоглощение по толщине мембраны одинаково, и концентрационная поляризация исчезает (эти соотношения справедливы при выбранном значении $n = 0.5$). При увеличении подаваемого потока воды ($k > 1$) меняется знак поляризации, которая становится положительной, и напряжение элемента будет возрастать. Например, для удвоенной кратности ($k = 2$) прирост напряжения увеличится также вдвое.

Омические потери в мембране составляют 38 мВ для плотности тока, равной 0.25 А/см^2 , для нагрузки 0.5 А/см^2 они возрастают в два раза.

Представленные на рис. 4 результаты расчета, как уже отмечалось, получены для значения $n = 0.5$, т.е. в среднем два моля протонов переносят в мембране один моль воды. По имеющимся публикациям [3], один протон может гидратировать 1–5 молекул воды. Как показали расчеты (рис. 5), при заданном коэффициенте диффузии D , равном $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, при переносе протоном даже одной молекулы воды мембрана со стороны водородного электрода будет практически осушена, и топливный элемент работать не будет. Расчет приводился для плотности тока 0.25 А/см^2 .

Причина возникших затруднений, по-видимому, связана с тем, что количество гидратированных протонами молекул и число переносимых протонами молекул воды в действительности различаются. Можно предположить, что протоны перемещаются в

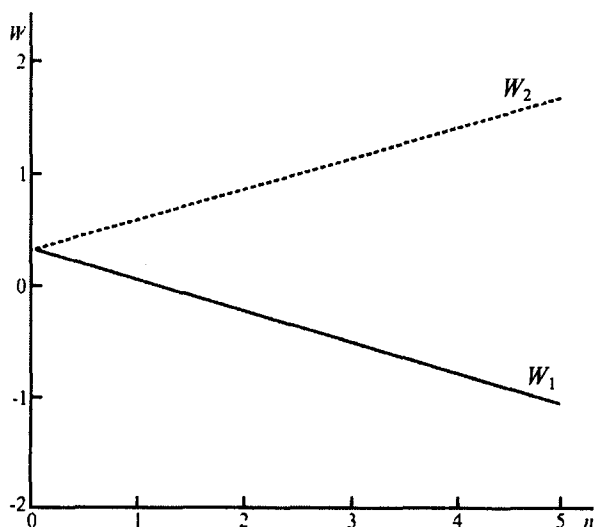


Рис. 5. Изменение водопоглощения W (W_1 —, W_2 ---) в ИОМ на границах с электродами в зависимости от количества молекул, гидратирующих протон (для плотности тока 0.25 A/cm^2)

мембране, как и в водных электролитах, по так называемому эстафетному механизму. Образовав в данный момент гидратный комплекс, через некоторый промежуток времени под действием градиента потенциала протон перескакивает к следующей группе молекул, увлекая за собой лишь только некоторую часть молекул воды, которая при расчетах принималась равной 0.5. Эти предположения подтверждаются результатами экспериментальных работ, приведенными в [4], согласно которым $n = 0.28\text{--}0.53$.

Как показали расчеты, проводить увлажнение водорода перед подачей в топливные элементы все равно необходимо для уменьшения омического сопротивления из-за возможного переосушения мембраны, особенно на больших нагрузках (рис. 4, б). При этом, как было показано, будут снижаться и кон-

центрационные потери. На практике в ЭХГ на основе водородно-воздушных ТЭ для повышения энергетических характеристик увеличивают давление воздуха до $2\text{--}4 \text{ кгс/см}^2$ с помощью компрессора. Температура воздуха при этом может возрастать выше 200°C . Перед подачей воздуха в ЭХГ его необходимо охладить до рабочей температуры 80°C . Имеющиеся тепловые ресурсы позволяют испарить достаточное количество воды для увлажнения водорода.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность компенсации концентрационной поляризации в электролите в кислородно-водородных топливных элементах с катионообменной мембраной, основанная на объединении работы двух видов электрохимических элементов — топливного и концентрационного, путем организации диффузионного потока воды через мембрану и снижения градиента влагосодержания по толщине мембраны (или изменения его знака).

2. Как показали расчеты, снижение концентрационных потерь в мембране позволяет повысить рабочее напряжение элементов в зависимости от нагрузки на $3\text{--}8\%$ при подведении к водородным электродам потока водяного пара, равного количеству воды, образующейся в элементах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1969.
2. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.
3. Larminie J., Dicks A. Fuel Cell Systems Explained. John Wiley & Sons Ltd., 2003. Chichester, England.
4. Григорьев С.А. Оптимизация процессов массопереноса в системах с твердым полимерным электролитом: Автореф. дис. ... канд. хим наук. М., 2003. 20 с.

УДК 541.136

ИНТЕРКАЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЛАЗЕРНО-ОБЛУЧЕННОМ РУТИЛЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ α -Fe и Fe_3O_4

И.М. Гасюк, И.М. Будзуляк, В.В. Угорчук, В.О. Коцюбинский, С.А. Галигузова

Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск, Украина

Поступила в редакцию 02.11.05 г.

Исследована возможность повышения катодных характеристик нанодисперсного диоксида титана рутильной формы путем лазерного облучения термически модифицированных систем $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$. Установлены оптимальные режимы модификации микродисперсными железосодержащими частицами. На основании рентгеноструктурных, мессбауэровских и микроскопических исследований сделан вывод о наличии глобульной структуры модифицированного катодного материала. Указано на возможность использования допированного рутила в качестве катодного материала наряду с анатазной формой диоксида титана.

The increasing of cathode characteristics of nanodispersed materials on the base of nanodispersed titania modified by $\alpha\text{-Fe}$ and Fe_3O_4 injection and also laser irradiation has been studied and models of Fe-containing particles injection was optimized. The globule structure of modified cathode materials was established as a result of complex experimental investigations (X-ray diffractometry, Mössbauer spectroscopy, optical microscopy). The possibilities of doped titania (rutile and anatase form's) using as highly effective cathode materials of lithium batteries was presented.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционные материалы и технологии, используемые в производстве электрохимических источников тока, уже не в состоянии удовлетворить современные запросы потребителей энергии, работающих в автономном режиме. Поэтому в настоящее время ведутся интенсивные поиски принципиально новых катодных материалов, которые обладают высокой удельной энергоотдачей и в то же время остаются дешевыми, широко распространенными и экологически безопасными [1–3].

Среди таких материалов особое внимание уделяется нанодисперсным формам оксидов металлов, которые относительно легко поддаются различным способам модификации и тем самым открывают широкие возможности для достижения высоких эксплуатационных параметров литиевых источников тока (ЛИТ). Одним из таких материалов является нанодисперсный диоксид титана анатазной формы. Используя его в качестве катодного материала, удалось достичь высоких удельных характеристик ЛИТ [4]. Среднее значения разрядного напряжения литиевых элементов на основе TiO_2 составляет 2.2–2.3 В, что не соответствует общепринятым стандартам 1.5 или 3.5 В. Тем не менее такие системы целесообразно использовать в построении батарей для потребителей энергии, работающих при номинальных напряжениях 4.5 или 6 В, а также нестандартных элементов питания особого назначения. С точки зрения доступности, стоимости и технологичности получения более предпочтительной является рутильная структурная модификация TiO_2 , однако если использовать ее в качестве катодного материала в чистом виде, то она существенно уступает по удельным характеристикам анатазной форме.

В настоящей работе исследованы возможности трансформации свойств рутильной формы TiO_2 путем допирования α -железом и оксидом железа Fe_3O_4 и лазерного облучения с целью использования её в качестве катодного материала ЛИТ наряду с ее анатазной формой

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве исходных материалов в исследовании использовались нанодисперсный диоксид титана рутильной формы фирмы «Дюпон» со средним размером частиц 270 нм, микродисперсный $\alpha\text{-Fe}$ и магнетит Fe_3O_4 . Подготовка шихты для катода элемента ЛИТ включала в себя тщательное перемешивание исходных составляющих с последующим добавлением 10%-ного водного раствора поливинилового спирта в качестве связующего. Полученную смесь гомогенизировали путем перетирания ее в агатовой ступке на протяжении 3–5 минут, затем полученную пульпу наносили тонким слоем (из расчета 3 мг/см²) на никелевую сетку и отжигали в вакууме с остаточным давлением не более 10^{-2} мм рт.ст. при температуре 400°C на протяжении одного часа. Выгорание связующего в вакууме приводило к образованию высокопористой каркасной микроструктуры материала с наноразмерным углеродным покрытием поверхности пор, которое беспрепятственно могут преодолевать ионы Li^+ . Такое применение поливинилового спирта позволяет отказаться при изготовлении катода от использования токопроводящих добавок и непроводящих связующих суспензий, существенно снижающих удельные характеристики ЛИТ. Известно, что процессы токообразования определяются, в первую очередь, наличием

в материале «гостевых» позиций (структурных полостей, пор и т.п.), которые могут занимать ионы лития [5]. Одним из возможных способов увеличения количества таких позиций является лазерное облучение исследуемого материала, вследствие чего генерируется большое количество неравновесных вакансий и, как следует из работы [6], их релаксация приводит к образованию микропор. Поэтому полученные нами образцы катодов облучались импульсами лазера, работающего в режиме модулируемой добротности (длительность импульса $\tau = 15$ нс, энергия в импульсе $E = 0.02$ Дж, частота следования импульсов $f = 56$ Гц, длительность облучения $t = 60-80$ с). В качестве электролита ЛИТ использовался 1–1.2 молярный раствор тетрафторбората лития в γ -бутиролактоне, который обеспечивает для исследуемого материала одновременно химическую и электрохимическую стойкость анод-катодной пары в течение всего периода работы элемента, а также повышает значения токов обмена на межфазной границе катод–электролит.

Измерения интеркаляционно-разрядных характеристик электрохимических систем осуществлялись по трехэлектродной схеме. Электрохимическая ячейка, собранная в герметическом стеклянном боксе, содержала катод, литиевый анод и аналогичный аноду противозлектрод, служащий электродом сравнения. Анод и противозлектрод изготовлялись на прессовкой металлического лития на очищенную никелевую сетку, заполнение ячеек которой составляло 50%. К никелевой сетке предварительно приваривали молибденовые стержни диаметром 0.5 мм, служившие для токоотвода и измерений. Ячейки герметизировались резиновыми притертыми пробками, через которые наружу выводились молибденовые электроды. Технологические операции по изготовлению ячеек проводились в осушенном перчаточном боксе с аргоновой атмосферой. После Герметизации источники тока выдерживались при комнатной температуре на протяжении 24 часов, а затем разряжались в гальваностатическом режиме с плотностью тока 20 мкА/см^2 до конечного напряжения 1.5 В.

Рентгенограммы катодного материала сняты на дифрактометре ДРОН-3.0 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения в прецизионном режиме. Анализ рентгенограмм исходных и модифицированных образцов показывает, что термическое допирование α -Fe и Fe_3O_4 почти не проявляется в регистрации структурных рефлексов от допирующих веществ (рис.1), при этом параметры решетки тетрагональной структуры TiO_2 в пределах ошибки эксперимента остаются неизменными (табл.1).

Тем не менее, интеркаляционные и электрохимические характеристики исходных и модифицированных веществ катодов различаются существенно. Разрядные кривые электрохимических ячеек (рис.2,3)

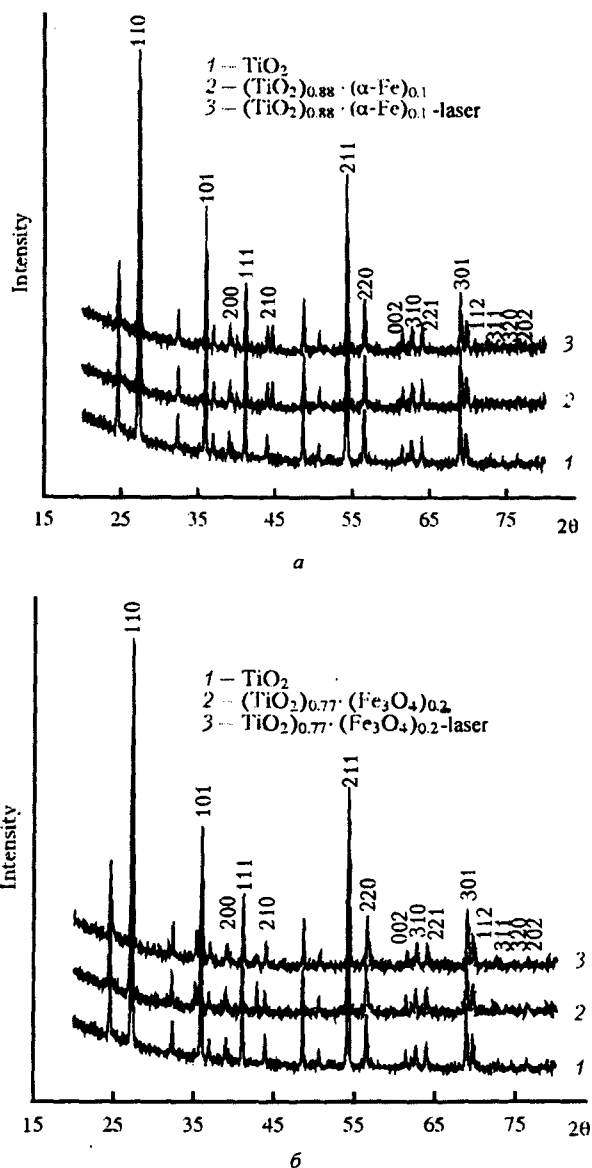


Рис. 1. Сравнительные рентгенограммы исходных термически модифицированных α -Fe (а) и Fe_3O_4 (б) и лазерно облученных катодных материалов

Таблица 1

Изменение параметров решетки рутильной формы TiO_2 в результате допирования и лазерного облучения

Образец	Параметры решетки TiO_2 , нм			
	Исходный		Облученный лазером	
	a	c	a	c
TiO_2	0.4589	0.2955	0.4587	0.2954
$(\text{TiO}_2)_{0.77}(\alpha\text{-Fe})_{0.2}$	0.4590	0.2956	0.4590	0.2956
$(\text{TiO}_2)_{0.77}(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{0.2}$	0.4582	0.2951	0.4584	0.2953
Ошибка $\pm$	0.0002			

характеризуют сравнительные зависимости максимальной степени электрохимического внедрения Li^+ в термически допированные катоды до и после лазерного облучения. Лазерный отжиг чистого нано-

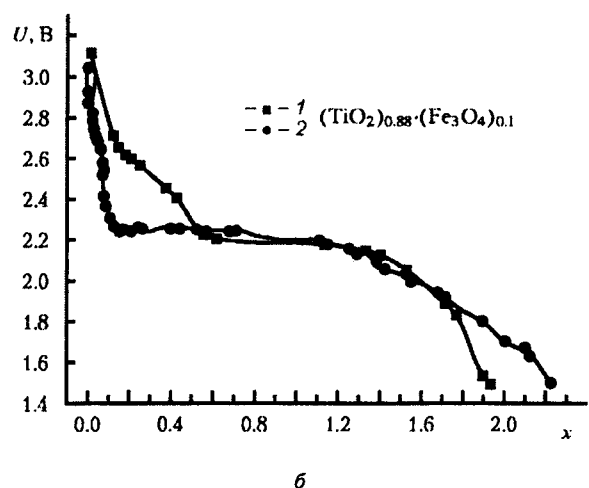
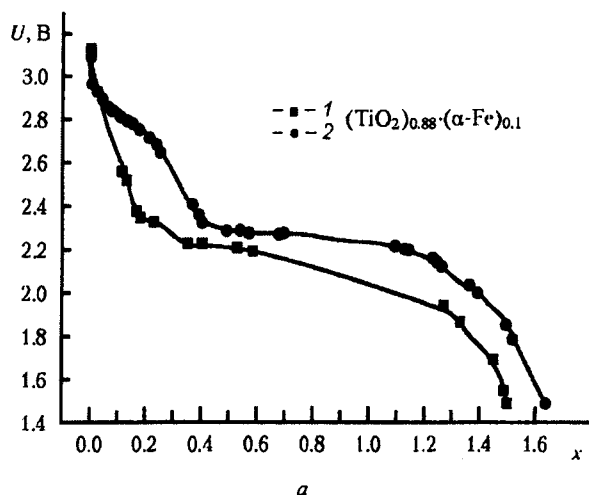


Рис. 2. Зависимость напряжения электрохимических ячеек, сформированных на основе термически модифицированного (1) и лазерно облученного (2) TiO_2 , допированного $\alpha\text{-Fe}$ (а) и Fe_3O_4 (б), и от концентрации внедренного лития (на формульную единицу)

дисперсного TiO_2 приводит к снижению величины максимальной «гостевой» нагрузки, что не противоречит результатам работы [5], в которой установлено, что в результате лазерного отжига, наряду с уменьшением степени внедрения лития, наблюдается небольшое повышение разрядного напряжения. Этот эффект, вероятнее всего, обусловлен разрушением канальных направлений в структуре диоксида титана и появлением электростатических экранирующих слоев в приповерхностных зонах кристаллитов, препятствующих диффузии лития внутрь кристаллитов.

Ситуация изменяется при лазерном облучении систем, предварительно модифицированных $\alpha\text{-Fe}$ и Fe_3O_4 . Монотонный характер изменения параметра x от концентрации легирующего вещества (при допировании α -железом параметр x уменьшается, а при допировании Fe_3O_4 растет) не наблюдается при использовании облучения образцов лазером, возникает максимум величины x при концентрации $\alpha\text{-Fe}$ или $\text{Fe}_3\text{O}_4 \sim 10\%$. С практической точки зрения именно

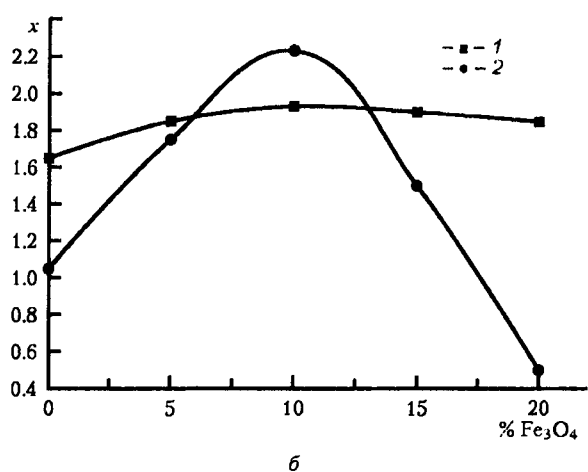
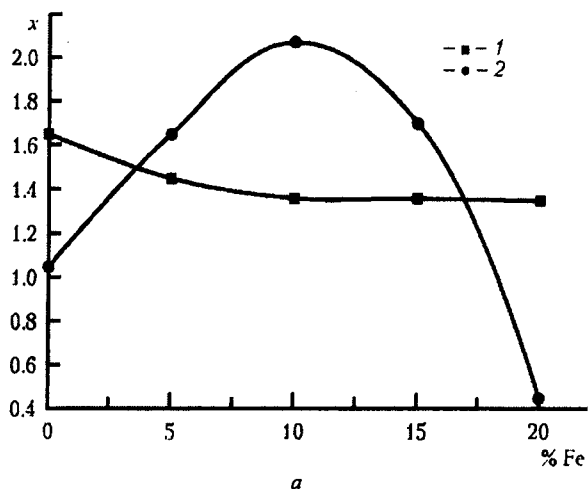


Рис. 3. Сравнительные кривые концентрационной зависимости максимальной степени интеркаляции Li^+ исходного (1) и лазерно облученного (2) от содержания $\alpha\text{-Fe}$ (а) и Fe_3O_4 (б) в катоде. Разряд ячеек до конечного напряжения 1.5 В

такие системы вызывают наибольший интерес. В табл. 2 приведены измерения разрядных характеристик ячеек с катодами $\text{TiO}_2 + 10\% \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + 10\% \text{Fe}_3\text{O}_4$ при лазерном облучении. Наблюдается увеличение интегральных значений удельного заряда и удельной энергии после лазерной обработки.

Таблица 2

Характеристики электрохимических ячеек, сформированных на основе $\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$ и $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ до и после лазерного облучения

Катодный материал	x	C_n , А·ч/кг	E_n , Вт·ч/кг
Исходный	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	1.36	459
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	1.93	594
Лазерно облученный	$\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Fe}$	2.07	700
	$\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$	2.23	686

Ход разрядных кривых показывает, что интеркаляционные процессы в модифицированных образцах осуществляются в двухфазную матричную сис-

тому, заполнение и потенциал этих фаз относительно лития существенно отличаются. Из полученных рентгенограмм, на которых проявляются только линии TiO_2 (рутил) и незначительные по интенсивности линии α -Fe и Fe_3O_4 , следует, что такими дополнительными фазами могут быть α -Fe и магнетит. Магнетит имеет шпинельную структуру с достаточным количеством вакансий большого размера, что способствует более существенному проявлению влияния этой матрицы при разряде катода (см. рис. 3). Результатом импульсного сканирующего лазерного облучения образцов $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ является значительное нарушение поверхности кристаллитов и, предположительно, снижение интеркаляционного потенциала катода в целом, что приводит к образованию широкой области концентрации $0.01 \leq x \leq 1.2$ со стабильным разрядным напряжением ~ 2.2 В. Аналогичное облучение образцов, допированных α -Fe, приводит к окислению фазы α -железа и образованию незначительного количества новой фазы, способной к интеркаляции Li^+ , предположительно это – магнетит. Область стабильности разрядного напряжения сдвигается в сторону больших значений x , при этом растет на ~ 0.1 В и номинальное значение разрядного напряжения. На рентгенограммах лазерно облученных образцов (см. рис. 1) обнаружены линии малоинтенсивной фазы, идентифицировать которую не удалось из-за недостаточной чувствительности метода.

На рис. 4 представлены мессбауэровские спектры Fe^{57} от катодных материалов типа $\text{TiO}_2 + \alpha$ -Fe, $\text{TiO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$, содержащих 10%-ные α -Fe или Fe_3O_4 до и после лазерного облучения. Спектры разделены при помощи универсальной мессбауэровской программы MossWin. В образцах типа $\text{TiO}_2 + \alpha$ -Fe проявляется значительная часть ионов Fe^{3+} в парамагнитном состоянии ($\sim 36\%$ от общего содержания железа) (рис. 4, а), т.е. в спектре присутствует интенсивный парамагнитный дублет. Поскольку дополнительных рефлексов, кроме незначительного проявления α -Fe, на рентгеновских дифрактограммах не наблюдается, то существование такого дублета следует связывать с высокодисперсной составляющей размерного деления частиц α -Fe, которые проявляют суперпарамагнитные свойства. Общая картина спектра сохраняется и после лазерной обработки образца, однако относительная интегральная интенсивность парамагнитной компоненты спектра снижается приблизительно в два раза, что, по-видимому, связано с возобновлением магнитных связей нанодисперсных частиц в результате их локального спекания. Существенного подспектра от компоненты, о которой шла речь при объяснении поведения разрядных характеристик, не обнаружено, а слабая статистика спектра не позволила выделить ее в виде отдельного секстиплета или дублета. Кроме этого лазерное облучение приводит к некото-

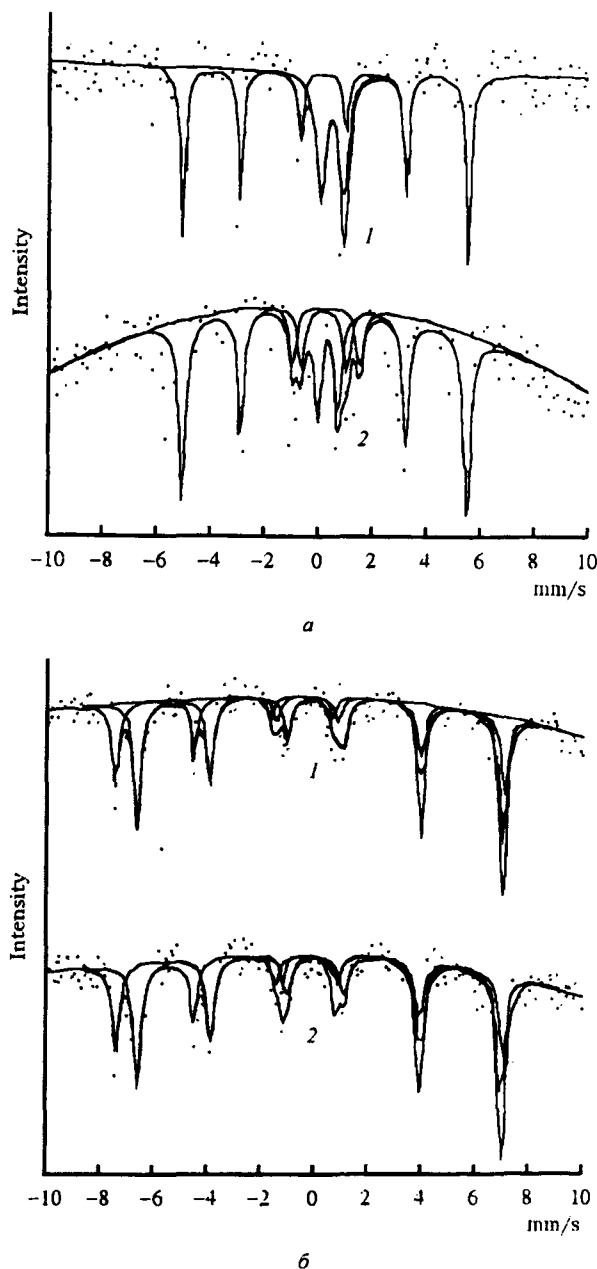


Рис. 4. Мессбауэровские спектры модифицированных железом (а) и магнетитом (б) образцов до (1) и после (2) лазерного облучения. Содержание α -Fe и Fe_3O_4 равно 10%

рому уменьшению химического сдвига дублетной линии от $\delta = 0.48$ к $\delta = 0.34$ мм/с. Интенсивность образованного при спекании Fe_3O_4 с TiO_2 парамагнитного дублета от Fe^{2+} (квадрупольное расщепление подспектра $\Delta = 1.58$ мм/с, интегральная интенсивность 7.2%) при лазерном отжиге уменьшается до $\sim 4\%$ за счет появления дополнительной компоненты – секстиплета с интегральной интенсивностью $\sim 13\%$, но высоким, соразмерным с остальными секстиплетами, значением квадрупольного расщепления, что отвечает Fe^{3+} в состоянии с магнито-расщепленными уровнями. Это неэквивалентное по-

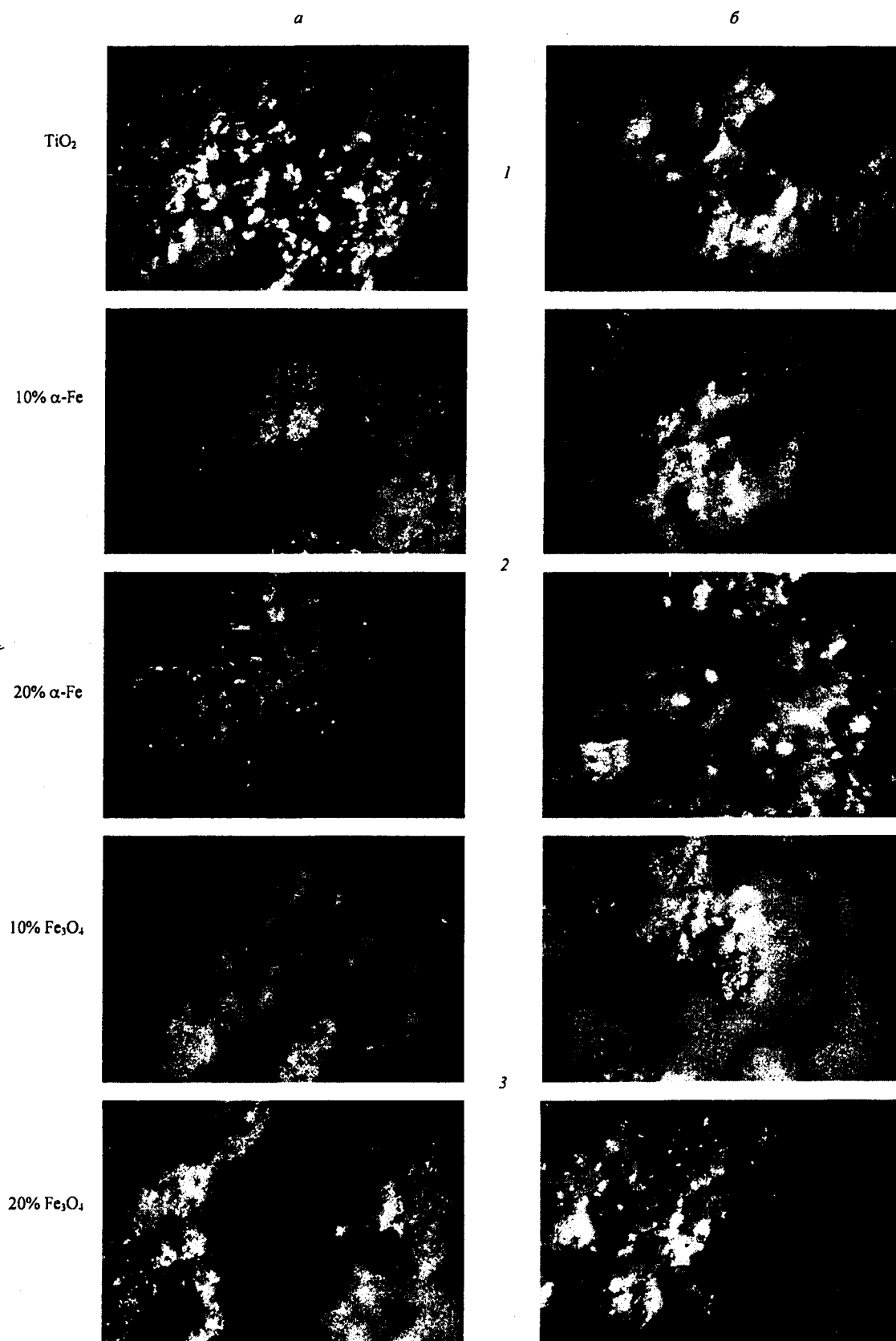


Рис.5. Микроскопическое изображение поверхности катода, изготовленного на основе исходного (а) и лазерно облученного (б) диоксида титана: 1 – TiO_2 , 2 – TiO_2 , допированный 10%, 20% $\alpha\text{-Fe}$, 3 – TiO_2 , допированный 10%, 20% Fe_3O_4 . Увеличение $\times 500$

ложение тоже не обнаруживается рентгенодифракционно как отдельная фаза, но существует за счет поверхностного насыщения структуры TiO_2 железом.

На рис. 5 представлены микрофотографии исследуемых катодов до и после лазерного облучения, на которых визуально обнаруживаются характерные локальные образования, обнаружение которых, наряду с комплексным анализом результатов рентгенофазовых, электрохимических и мессбауэровских исследований, позволяет утверждать, что поверхности катодов имеют глобульную структуру: примерно на два порядка более крупные частицы модифицирующего вещества сегрегируют на своей поверхности нанодисперсные частицы диоксида титана, образуя глобулу, поверхность которой почти непрозрачна для рентгеновских лучей, что и определяет отсутствие на рентгенограммах интенсивных линий α -Fe и Fe_3O_4 , хотя проявление этих фаз хорошо видно из мессбауэровских спектров. В конечном итоге, за счет глобульной микроструктуры, свободная поверхность катодной массы увеличивается, а разрядная кривая становится более стабильной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты указывают на возможность практического использования в качестве катодного материала ЛИТ TiO_2 рутильной формы,

модифицированного 10%-ным Fe_3O_4 и облученного лазером, поскольку они в электрохимической системе с литием и неводным электролитом дают стабильное разрядное напряжение в широком интервале «гостевой» нагрузки литием.

Установлено, что лазерное облучение допированного материала катода приводит к небольшому повышению разрядного напряжения данного электрохимического элемента, не уменьшая максимального количества внедренного лития. Определены оптимальные режимы лазерного облучения и найдено необходимое количество модифицирующего вещества для нанодисперсного TiO_2 . Указано на возможность использования исходного и лазерно облученного допированного диоксида титана (рутил) как катодного материала для литиевых источников тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aydinol M.K., Kohan A.F., Ceder G. // Phys. Rev. B. 1997. V.56, №3. P.1354.
2. Rouxel J., Brec R. // Ann. Rev. Matter. Sci. Palo Alto. 1986. V.16, Aug. P.137.
3. Коровин Н.В. // Электрохимия. 1998. Т.34, №7. С.741.
4. Зобенкова В.А., Чуриков А.В. // Электрохимическая энергетика. 2004. Т.4, №1. С.29.
5. Остафійчук Б.К., Ільницький Р.В., Будзуляк І.М. и др. // Фізика і хімія твердого тіла. 2004. Т.5, №3. С.776.
6. Мирзоев Ф.Х., Панченко В.Я., Шелепин Л.А. // Успехи физических наук. 1996. Т.166, №1. С.3.

УДК 541.136

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕРОДЕ, ОБУСЛОВЛЕННОЕ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

М.В. Беркешук, И.М. Будзуляк, Я.Т. Соловко, Д.И. Попович*

*Прикарпатский национальный университет им. В. Стефаника, Ивано-Франковск, Украина
* ИППММ НАН Украины, Львов*

Поступила в редакцию 03.11.05 г.

Исследовано перераспределение примесей в нанопористом углероде, обусловленное лазерным облучением, определено влияние данного облучения на параметры суперконденсаторов, сформированных на основе облученного нанопористого углерода. Показано, что лазерная обработка активированного углерода, легированного Er, Mn и Cr, существенно влияет на пространственное перераспределение внедренных атомов металлов, их энергетические и зарядовые состояния, на удельную проводимость активированного углерода, а соответственно и на параметры суперконденсаторов, сформированных на его основе.

The admixtures redistribution in a nanoporous carbon due to laser irradiation is explored and influence of the irradiation on the parameters of the supercapacitors formed on the basis of irradiated nanoporous carbon is determined. Laser treatment of the activated carbon doped by Er, Mn, and Cu is shown to substantially affect the spatial redistribution of the inserted atoms, their energy and charge state, and also on conductivity of the activated carbon and therefore on the parameters of the supercapacitors formed on its basis.

Исследованию возможностей использования технологических лазеров как инструмента для модификации свойств материалов было посвящено значительное количество работ, однако в большинстве случаев они касаются монолитных материалов с упорядоченной структурой [1–3]. В то же время влияние лазерного облучения на свойства нанопористого углерода с большой удельной поверхностью практически не исследовано. Между тем в отличие от обычных материалов наносистемы находятся в сильно неравновесном состоянии и внешнее влияние в виде кратковременного импульса энергии может перевести их в другое зарядное и энергетическое состояние, причем, регулируя параметры лазерного импульса, такой переход можно осуществлять целенаправленно. Кроме этого взаимодействие лазерного облучения с нанопористыми структурами может приводить к гораздо большему многообразию явлений, чем в случае монолитных материалов.

Нами исследовалось влияние мощного лазерного излучения на углеродные материалы с большой удельной поверхностью, которые были легированы металлами Mn, Cr, Er. Выбор этих металлов был обусловлен их высокой электронной плотностью [4]. Известно, что активированный углерод с размерами микропор в пределах 1.2–1.8 нм является перспективным электродным материалом для конденсаторов, работающих по принципу заряда–разряда двойного электрического слоя, а допирование металлами повышает емкость и удельную проводимость электродов такого конденсатора [5]. В частности, легирование Cr и Mn нанопористого углерода существенно (на 10–20%) повышает емкость суперконденсаторов, сформированных на его основе, уменьшая при этом его удельное сопротивление на 15–22%.

В случае легирования Er удельная емкость возрастает на 35–50% при указанном выше уменьшении внутреннего сопротивления. Облучение активированного углерода проводилось импульсами лазера, работающего в режиме модулируемой добротности ($\tau_n = 15$ нс, энергия в импульсе $E = 0.015$ Дж, частота следования импульсов $f = 28$ или 56 Гц) длительность облучения изменялась в пределах 100–300 с. Перемешивание порошка активированного углерода в процессе облучения осуществлялось в прозрачной для лазерного излучения капсуле с помощью звукового генератора с частотой 30 Гц. Кроме этого исследуемые образцы подвергались импульсному воздействию от лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\tau_n = 2$ мс, $E_p = 40$ – 60 Дж/см²).

Исследование влияния лазерного облучения на элементный состав и пространственное перераспределение инжестированных металлов осуществлялось методом масс-спектро스코пии вторичных ионов (ВИМС), а свойства нанопористого углерода как материала электродов конденсаторов до и после облучения изучались на импедансном спектрометре Autolab12+FRA2.

Исследование методом ВИМС производилось на масс-спектрометре MC-7201, который позволяет с помощью ионного источника типа Пеннинга обеспечить первичный ионный ток ионов Ag^+ с энергией 3–5 кеВ и плотностью тока до ~ 5 мкА/мм². Диаметр пятна травления составляет 1–3 мм. Угол бомбардировки первичными ионами относительно нормали к поверхности образцов составлял 45°. Давление остаточных газов в камере объекта – $(7$ – $8) \cdot 10^{-6}$ Па, парциальное давление аргона при работающем источнике ионов – $(4$ – $12) \cdot 10^{-5}$ Па.

В работе был проведен анализ элементного состава исследуемых образцов до и после лазерной обработки и определено распределение элементов по глубине образца. На рис. 1 представлен масс-спектр от нелегированных образцов до и после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности.

Анализ элементного состава масс-спектров, представленных на рис. 1, усложняется тем, что при распылении поверхности Ag^+ массоперенос даже основного элемента C осуществляется посредством совокупности одноатомных и кластерных ионов данного элемента, а также его соединений с адсорбиро-

ванными и примесными частицами, в частности молекулами H_2 , O_2 , H_2O , CO , CH_2 и их фрагментами HO , CH .

Распределение отдельных элементов по глубине образца определялось для трех типов образцов, в которые были внедрены хром, эрбий и марганец. На рис. 2 изображен типичный профиль распределения элементов в образцах нанопористого углерода, легированного марганцем до уровня 0.5 вес. %.

Как видно из рис. 2, а, распределение марганца по глубине образца является достаточно неравномерным. Увеличение количества внедренного марганца выше 0.5% приводит к тому, что интенсифи-

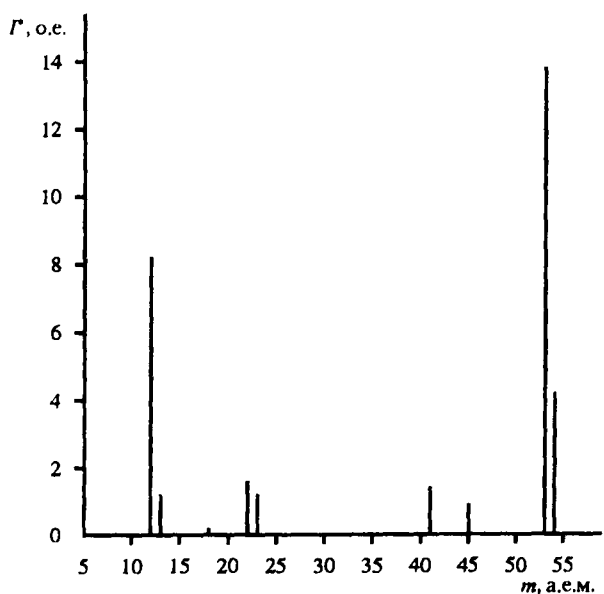
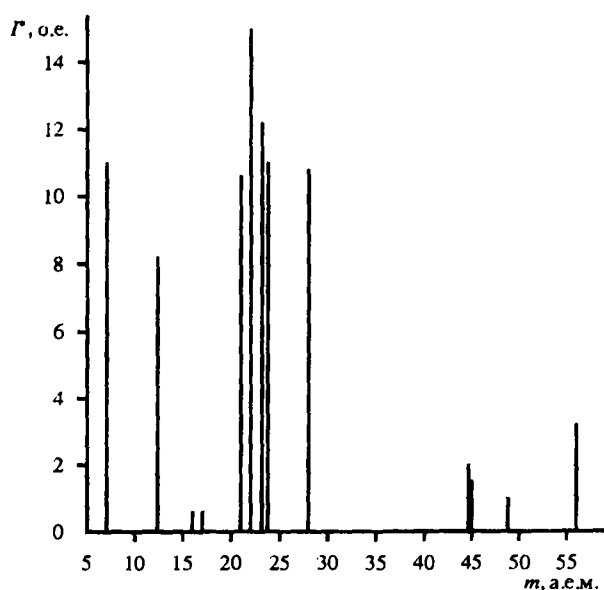


Рис. 1. Масс-спектры нелегированных образцов нанопористого углерода до (а) и после лазерной обработки (б)

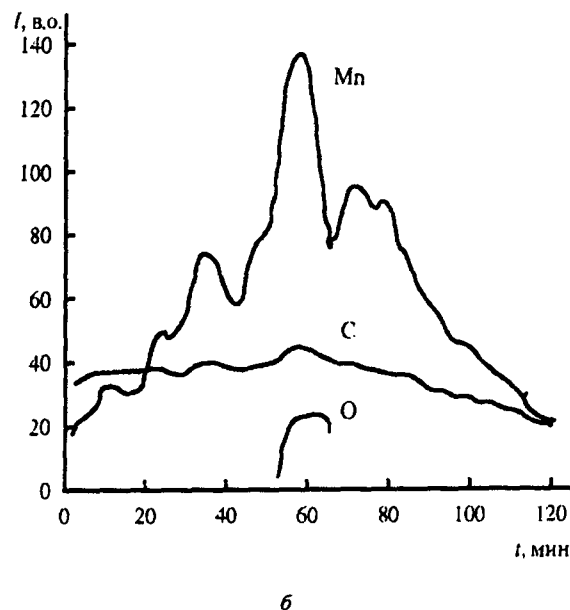
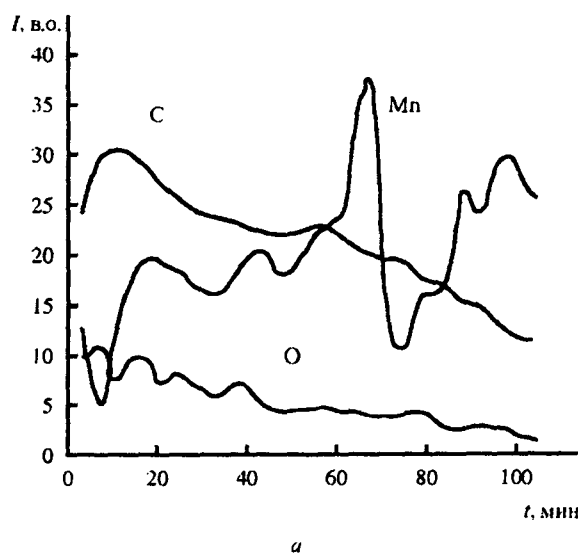


Рис. 2. Профиль распределения по глубине элементов C , O , Mn в образце легированного Mn в зависимости от времени травления ионами для необлученных образцов (а) и облученных (б) образцов ($t = cx$)

ность сигнала от марганца становится больше интенсивности сигналов от углерода и кислорода. Поэтому остальные профили нами не представлены, хотя на них, аналогично профилю на рис. 2, а, наблюдается неравномерность в распределении марганца.

Лазерное облучение ($E = 0.015$ Дж, $\tau_n = 15$ нс, частота следования импульсов $f = 56$ Гц, время облучения 200 с) приводит к существенному перераспределению анализируемых элементов по глубине образца (рис. 2, б). В частности, глубина h_m , соответствующая главному максимуму профиля распределения марганца, становится меньше чем в необлученном образце, в то же время атомы марганца как с приповерхностной области $x < h_m$, так и с глубины, большей чем h_m , концентрируются в окрестности h_m . Кроме этого лазерное облучение приводит к незначительному проявлению кислорода по сравнению с необлученным образцом, и то только в районе максимума интенсивности пика марганца, что может быть обусловлено образованием оксида Mn_xO_y .

На рис.2 время травления пропорционально глубине травления, и вид полученной зависимости качественно отображает концентрационное распределение элементов по толщине в приповерхностной области.

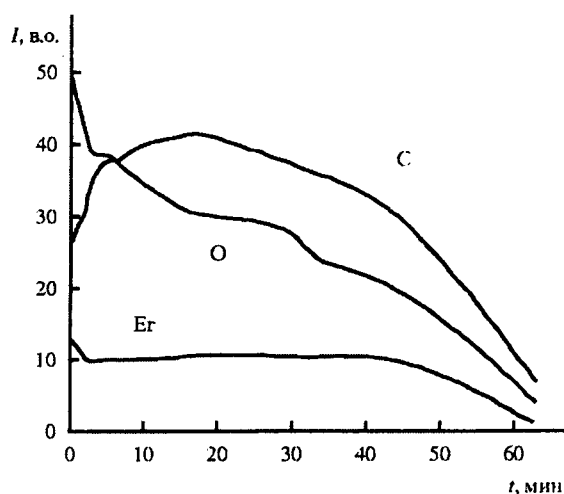
Толщина анализируемого слоя регламентировалась скоростью ионного травления, которая в большинстве случаев не превышает $0.05 - 0.1$ нм/с для ионов аргона с энергией 3–5 кеВ. Такая толщина является характерной для большинства методов, в которых используют распыление поверхности мишени с помощью ионной бомбардировки [6].

Если принимать во внимание скорость ионного травления, то доступными для анализа являются приповерхностные слои толщиной не более 50–100 нм при времени анализа порядка 100 минут.

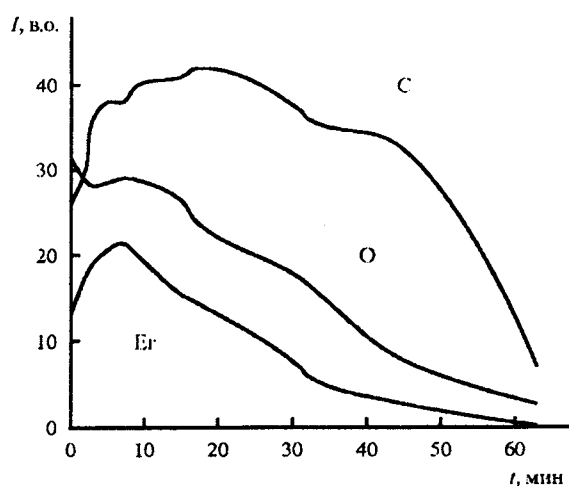
Распределение по глубине элементов С, О и Ер с концентрацией эрбия 0.6% представлено на рис. 3. Видно, что Ер распределяется по сравнению с марганцем достаточно равномерно. Однако в данном случае распределение кислорода по глубине не претерпевает каких-либо значительных изменений.

Что же касается образцов нанопористого углерода, легированного Сг, то, как показали независимые исследования, в таких образцах в несколько раз возрастает диэлектрическая проницаемость, которая приводит к поднятию фона полезного сигнала масс-спектра в результате электризации поверхности образца. Поэтому получение качественных масс-спектров лазерно облученных образцов, содержание Сг в которых превышало 0.1 вес.%, было сопряжено с определенными трудностями.

Исследовалась возможность использования указанных выше нанопористых материалов, модифицированных легированием металлами и лазерным облучением, в качестве электродного материала для



а



б

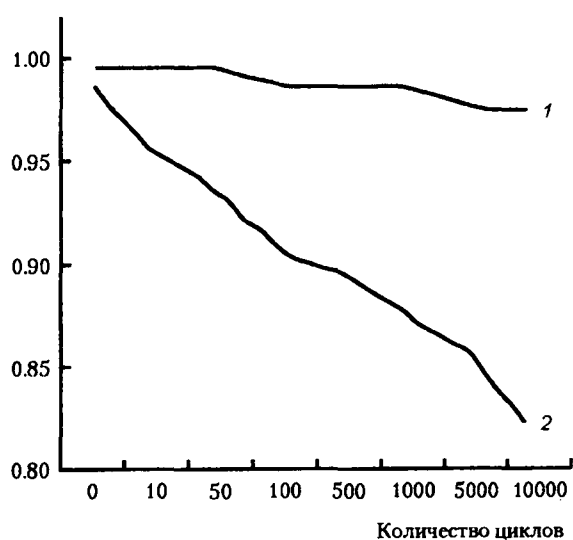
Рис. 3. Экспериментальный профиль распределения элементов С, О, Ер по глубине образца легированного Ер до (а) и после (б) облучения

конденсаторов, работающих по принципу заряда-разряда двойного электрического слоя (суперконденсаторов).

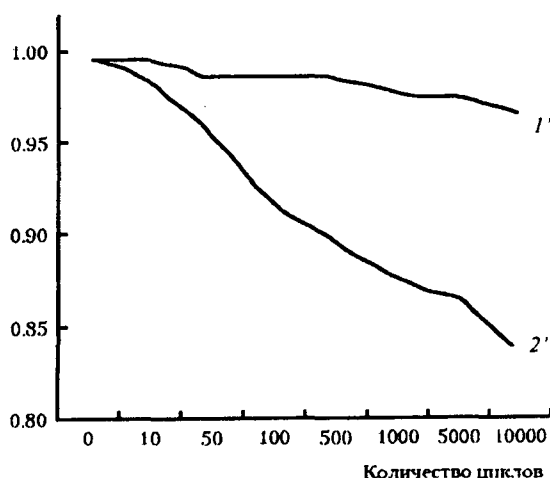
Измерения параметров суперконденсаторов проводились в макетах типоразмера «2325» с дополнительной их герметизацией путем пропитки электроизоляционной прокладки раствором гудрона в толуоле. Электроды суперконденсаторов формировались в форме ламелей из смеси исследуемого нанопористого материала, токопроводящей добавки (ацетиленовая сажа или графит KS-15 фирмы «Lonza») и связующего материала (фторопласт Ф-42Л) в соотношении 75 : 20 : 5 по весу. Электролитом служил 30%-ный водный раствор КОН + 0.3% LiOH.

Известно [7, 8], что термическая дополнительная активация и легирование металлами активированных углей улучшают некоторые параметры суперконденсаторов (удельная емкость, внутреннее

сопротивление), однако кулоновская эффективность таких суперконденсаторов уменьшается с ростом количества циклов (рис. 4, кривые 2, 2'). Поэтому для устранения причин, инициирующих фарадеевские процессы, данные материалы облучались импульсами лазеров, которые работали в режимах свободной генерации ($\tau_i = 2$ мс) и модулированной добротности ($\tau_i = 15$ нс). Облучение нанопористого углерода, допированного Ег и Сг, импульсами лазера, который работал в режиме свободной генерации ($\lambda = 1.06$ мкм, $\tau = 2$ мс, $E = 40\text{--}50$ Дж/см²), практически не изменяет удельной емкости и внутреннего сопротивления соответствующих суперконденсаторов, но существенно влияет на их кулоновскую эффективность (рис. 4, кривые 1, 1').



а



б

Рис. 4. Зависимость кулоновской эффективности от количества циклов: 1 – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.3 вес.% Ег и облученного лазером; 1' – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.5 вес.% Сг; 2 – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.3 вес.% Ег; 2' – суперконденсатор на основе АУ, легированного 0.5 вес.% Сг

Как видно из рис. 4, для облученных образцов кулоновская эффективность остается практически неизменной на протяжении 10^5 циклов, в то время как для необлученных она неуклонно уменьшается. Наиболее вероятно, что в результате лазерной обработки внедренные атомы Ег и Сг диффундируют в глубь материала и, таким образом, при многократной перезарядке указанные атомы не переходят в электролит. Аналогичные результаты были получены при использовании лазера, который работал в режиме модулированной добротности ($\tau = 15$ нс, $E = 0.02$ Дж, $\lambda = 1.06$ мкм, время облучения 3 мин). Но в этом случае из-за значительного времени облучения было возможно окисление структуры нанопористый углерод–инжектированный металл, что приводило к ухудшению других параметров суперконденсаторов. Полученные результаты свидетельствуют о стабилизирующей роли лазерного облучения, которое приводит к существенному уменьшению фарадеевских процессов в системе нанопористый углерод–электролит.

Аналогично исследовались зависимости свойств суперконденсаторов, сформированных на основе активированного углерода, от количества внедренного хрома до и после лазерной обработки. При малом количестве хрома облучение лазером приводит к незначительному увеличению удельной емкости. С повышением количества хрома, внедренного в матрицу (более 0.1 вес.%), как видно из рис. 5, имеет место немонокотная зависимость удельной емкости от содержания хрома, в то время как для необлученных образцов такая зависимость имеет только один максимум. Что же касается внутреннего сопротивления, то оно резко увеличивается с увеличением внедренного хрома, и в случае, когда образец легирован до 0.6% хрома, оно увеличивается в 17–18 раз по сравнению с необлученным образцом. Об этом, как отмечалось выше, свидетельствуют и масс-спектро-

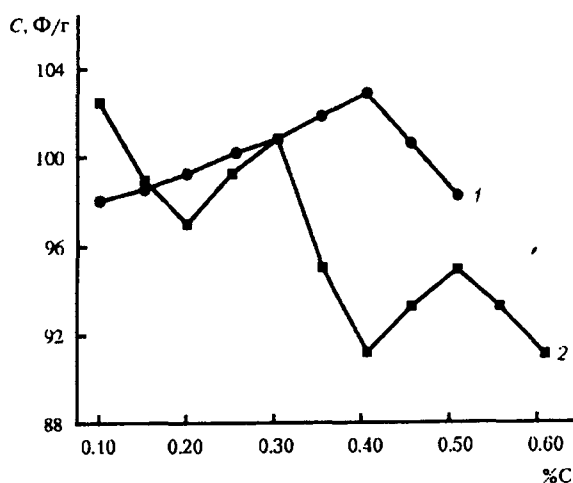
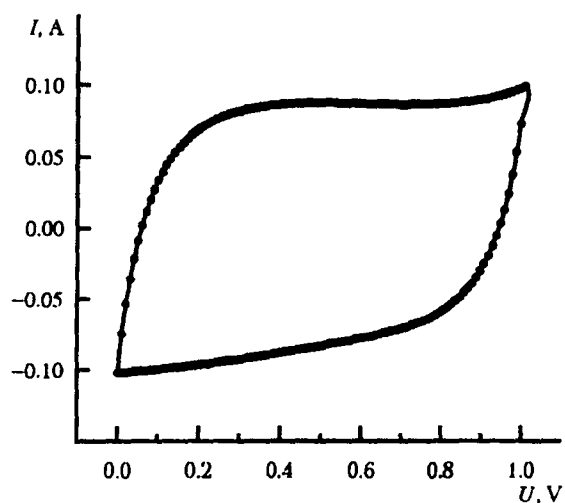
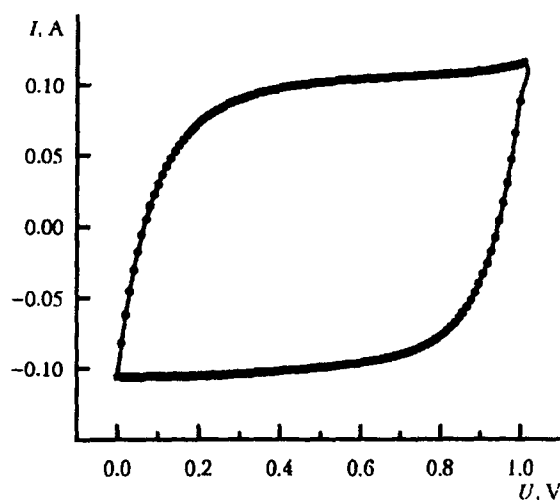


Рис. 5. Зависимость удельной емкости суперконденсаторов от количества внедренного Сг: 1 – активированный углерод; 2 – активированный углерод, облученный импульсами Nd-лазера ($\tau_n = 15$ нс, $E = 0.03$ Дж/см², $t = 3$ мин)



а



б

Рис. 6. Потенциодинамические кривые, полученные для суперконденсаторов, сформированных на необлученном активированном углероде (а) и лазерно облученном активированном углероде (б)

скопические исследования. Вероятно, атомы хрома в структуре могут находиться в нескольких энергетических и зарядовых состояниях. Это приводит к тому, что при постоянной дозе лазерного облучения происходят наблюдаемые изменения удельной емкости и внутреннего сопротивления.

Стабилизирующую роль лазера подтверждают потенциодинамические кривые, снятые на конденсаторах, сформированных на основе активированного углерода, облученного лазером. Как видно из рис. 6, потенциодинамическая кривая для лазерно облученного активированного углерода близка к кривой для идеального суперконденсатора, в то время как для необлученного образца наблюдается рост тока при стремлении U к 1 В, что свидетельствует о наличии фарадеевских процессов при его заряде-разряде.

Таким образом, лазерная обработка активированного углерода, легированного металлами, при указанных выше режимах работы лазеров существенно влияет на пространственное перераспределение внедренных атомов металлов, их химическую активность, удельную проводимость активированного углерода, а соответственно и на параметры суперконденсаторов, сформированных на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С. // ФТП. 1985. Т.19, вып.4. С.569.
2. Мирзоев Ф.К., Панченко В.Я., Шелетин Л.А. // УФН. 1986. Т.166, №1. С.3.
3. Будзуляк И.М., Григорчак И.И., Остафийчук Б.К., Яблонь Л.С. // ЖТФ. 2002. Вып.6. С.41.
4. Немошкленко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1972.
5. Лисовський Р.П., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. і др. // ФХТТ. 2004. Т.5, №4. С.833.
6. Методы анализа поверхностей / Под ред. А. Зандерны. М.: Мир, 1979.
7. Будзуляк И.М., Ковалюк З.Д., Орлецкий В.Б. // Вестн. Черновиц. ун-та. Сер. Физика. Электроника. 2001. Вып.102. С.76.
8. Мерена Р.І., Будзуляк І.М., Григорчак І.І. і др. // ФХТТ. 2004. Т.5, №4. С.836.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДА, ИСПОЛЪЗУЕМОГО В КОНДЕНСАТОРОСТРОЕНИИ

И.М. Будзуляк, Р.П. Лисовский, Р.И. Мерена, И.Ф. Миронюк,
Б.К. Остафийчук, Я.Т. Соловко

Прикарпатский национальный университет им. Василия Стефаника, Ивано-Франковск, Украина

Поступила в редакцию 03.11.05 г.

Исследованы характеристики электрохимических конденсаторов (ЭК), сформированных на основе нанопористого углерода (НУ), модифицированного специальной термической обработкой и допированием Cr и Mn. Установлено, что данная модификация НУ увеличивает удельную емкость соответствующих ЭК на 35–75% независимо от способа получения НУ.

The characteristics of the electrochemical capacitors (EC), formed on the basis of the nanoporous carbon (NC) modified by the special heat treatment and doped by Cr and Mn, are explored. It is set, that the given modification of NC increases the specific capacity of the proper EC on 35–75% regardless of NC receipt method.

В последние годы ведутся интенсивные исследования свойств нанопористых углеродных материалов, пригодных для формирования электродов конденсаторов, которые работают по принципу заряда/разряда двойного электрического слоя (ДЭС) или электрохимических конденсаторов (ЭК) [1–3]. При этом особенное внимание уделяется изучению структурных особенностей и электрохимического поведения таких материалов в разных электролитах, от которых непосредственно зависят свойства ДЭС, а соответственно и параметры таких конденсаторов. Однако целенаправленно изменять структуру и электрохимические свойства нанопористого углерода (НУ) в процессе его получения, как правило, не удается, поэтому для достижения необходимых параметров ЭК проводят их дополнительную термическую, химическую, лазерную или иную обработку. В частности, авторы работы [4] характеристики углеродного материала улучшали путем его допирования калием, авторы работы [5] исследовали возможность дополнительной активации углеродной ткани в присутствии CO_2 при 900°C , а авторы работы [6] характеристики НУ целенаправленно изменяли путем его обработки азотной кислотой.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Цель исследований – в установлении влияния дополнительной термической обработки в сочетании с допированием Mn и Cr на характеристики НУ с большой удельной поверхностью ($> 800 \text{ м}^2/\text{г}$), которые являются определяющими при его использовании в качестве электродного материала ЭК. Исходные углеродные материалы были получены из вишневых косточек (ВК) и из стирола (АУС). Их параметры представлены в таблице.

Параметры исходных углеродных материалов

Марка нанопористого углерода	Общая удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность мезопор, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная емкость ЭК, $\text{Ф}/\text{г}$
ВК-3	828	356	74
АУС-5.4	980	372	105

В ходе эксперимента исходный НУ в кювете из нержавеющей стали нагревался без присутствия порообразователя в диапазоне температур $100\text{--}800^\circ\text{C}$ с активным доступом воздуха. В зависимости от температуры нагрева и времени, в течение которого проводился нагрев, определялась удельная емкость ЭК, сформированных на базе модифицированного НУ и проводились оценки их внутреннего сопротивления.

Допирование Cr, термически модифицированного НУ, осуществлялось химическим способом, путем восстановления Cr из водного раствора соли $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Для этого навеску соли, растворенную в дистиллированной воде, перемешивали с НУ до получения однородной массы, добавляли соляную кислоту для создания кислой среды, в которой восстанавливали Cr цинковым порошком. Полученный осадок растворяли в воде, в соответствующих пропорциях перемешивая с НУ, и сушили при температуре 140°C до постоянной массы.

Для допирования НУ марганцем использовали перманганат калия KMnO_4 , в котором Mn имеет наивысшую степень окисления 7+. Выбор Mn определялся высокой электронной плотностью этих элементов [7], что, по идее, должно увеличить удельную проводимость НУ и удельную емкость ДЭС.

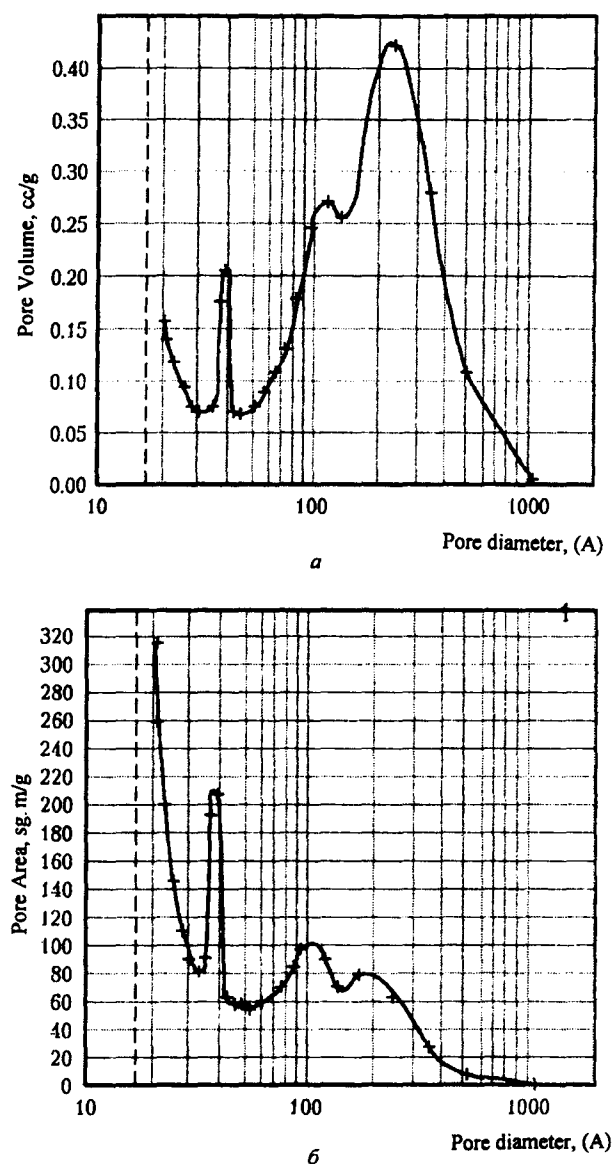


Рис.1. Распределение размеров пор: по диаметру (а) и по свободной поверхности (б)

Поэлементный анализ и распределение элементов по глубине образца осуществлялись методом вторично-ионной масс-спектрометрии (ВИМС) на масс-спектрометре МС 7201, который характеризуется следующими параметрами: ионный источник типа Пеннинга, обеспечивающий первичный ионный ток ионов Ag^+ с энергией 3–5 кэВ и плотностью тока до $\sim 5 \text{ мкА/мм}^2$; диаметр пятна травления – 1–3 мм; угол бомбардировки первичными ионами относительно нормали к поверхности образцов – 45° ; давление остаточных газов в камере объекта – $(7\text{--}8) \times 10^{-6} \text{ Па}$, парциальное давление аргона при рабочем источнике ионов – $(4\text{--}12) \cdot 10^{-5} \text{ Па}$.

Измерения емкости ЭК проводились в макетах типоразмера «2325» с дополнительной их герметизацией путем пропитки электроизоляционной про-

кладки раствором гудрона в толуоле. Электроды ЭК формировались в форме ламелек в никелевой сетке из смеси исследуемого НУ, токопроводящей добавки (ацетиленовая сажа или графит KS-5 фирмы «Lonza») и связующего материала (фторпласт) в соотношении 75 : 20 : 5 вес.%. Электролитом служил 30%-ный водный раствор КОН с добавлением 0.3% LiOH.

Заряд/разрядные и потенциодинамические кривые снимали на потенцио/гальваностате AUTOLAB PGSTAT 12. Токи заряда и разряда ЭК для всех измерений составляли 50 мА; напряжение на зажимах элемента равнялось 1 В; максимальное количество заряд/разрядных циклов – $3 \cdot 10^3$. Скорость развертки потенциала – 0.01 В/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Варьируя температуру и время дополнительной термической обработки, для каждой марки НУ авторы статьи установили оптимальные режимы обработки, при которых зависимости удельной емкости соответствующих ЭК от температуры и времени являются максимальными. Результаты проведенных исследований показали, что удельная емкость ЭК максимальна для НУ, термически обработанного при температуре 400–500°C на протяжении 40–45 хв. Естественно предположить, что при указанных параметрах процесса (время, температура) высокотемпературной обработки формируется система пор с оптимальным соотношением между объемными долями ультрамикропор ($> 0.7 \text{ нм}$), микропор (0.7–2 нм), мезопор (2–20 нм) и макропор ($> 20 \text{ нм}$), которое в нашем случае в среднем составляет 15 : 40 : 20 : 25. Распределение пор по диаметру и величине удельной поверхности для термически модифицированного НУ марки АУС представлено на рис 1. Кроме этого данная обработка оптимизирует распределение микропор за их диаметрами, так что резкий максимум такого распределения приходится на $d_{\text{ф}} = 4 \text{ нм}$, который является оптимальным для используемого электролита и существенно повышает емкость ЭК на основе НУ, где реализуется такое распределение. В частности, такая обработка приводит к росту удельной емкости ЭК, сформированных как на основе марки ВК, так и на основе НУ марки АУС (рис. 2) примерно на 60–70% при фактической неизменности его внутреннего сопротивления.

На рис.3 представлены потенциодинамические кривые, снятые при скорости развертки потенциала 0.01 В/с, для ЭК, сформированного на основе исходного НУ (кривая 1) и для ЭК, сформированного на основе термически обработанного НУ (кривая 2) с использованием водного электролита. Из анализа полученных результатов следует, что проведение высокотемпературной обработки НУ способствует увеличению удельной емкости соответ-

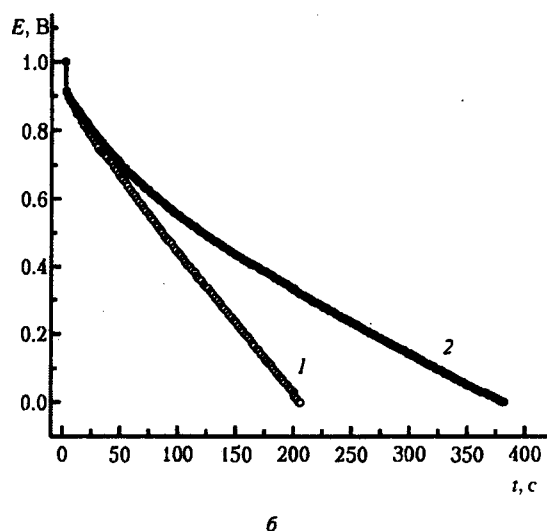
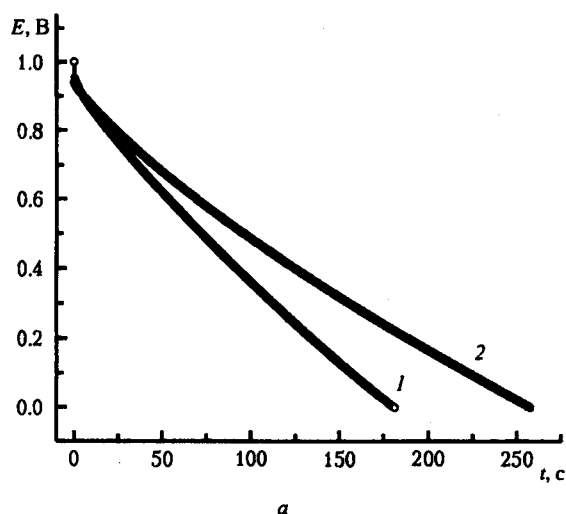


Рис.2. Вид разрядных кривых, характеризующих поведение ЭК с двумя электродами на основе НУ: а – ВК, б – АУС (1 – до высокотемпературной доактивации; 2 – после высокотемпературной доактивации при температуре 500°C и времени выдержки 40 мин)

вующих ЭК. При использовании углеродного материала марки АУС, как видно из рис.3, б (кривая 2), в ЭК происходят электрохимические процессы на границе раздела электрод/электролит, которые вносят соответствующий вклад в общую величину удельной емкости ЭК. Такой вид циклической вольтамперограммы свойствен для ЭК, в которых происходят окислительно-восстановительные реакции. Очевидно, высокотемпературная обработка АУС способствует не только формированию системы пор с оптимальным соотношением между объемными долями ультрамикропор, микропор, мезопор и макропор, но и прививанию функциональных групп ($\text{COOH} > \text{C} = \text{N}, \text{OH}$), которые инициируют фарадеевские процессы, при заряде/разряде ЭК.

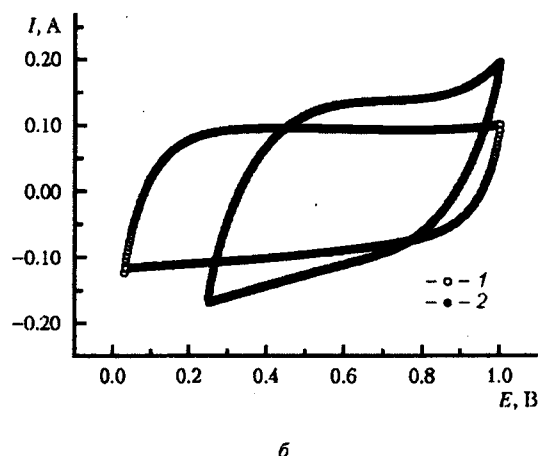
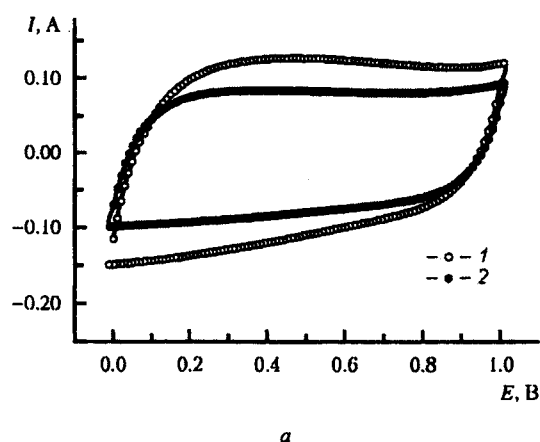


Рис.3. Потенциодинамические кривые, полученные для ЭК с двумя электродами на основе НУ: а – ВК, б – АУС (1 – до высокотемпературной доактивации; 2 – после высокотемпературной доактивации при температуре 500°C и времени выдержки 40 мин)

На рис.4, а показана зависимость величины удельной емкости ЭК от процентного содержания внедренного металла в модифицированный НУ. Максимум удельной емкости соответствующего конденсатора приходится на материал, в который внедрено 0.2–0.3% хрома и 0.3–0.4% марганца от общей массы в электродах. Последующее увеличение количества металла уменьшает величину емкости, очевидно, через блокировку металлом микропор и соответственно уменьшение площади активной поверхности. Внутреннее сопротивление данных конденсаторов монотонно уменьшается с ростом количества внедренного металла (рис.4, б) и при значениях в 0.2–0.4 вес.% от общей массы составляет 0.12–0.18 Ом для ВК и 0.32–0.37 Ом для АУС.

На рис.5 представлено распределение элементов по глубине образца. Согласно экспериментальным результатам ВИМС при внедрении ионов Mn (до 1%) наблюдается неравномерное распределение Mn^{7+} по глубине в приповерхностном слое, по сравнению с ионами Cr . Ионы кислорода при внедрении

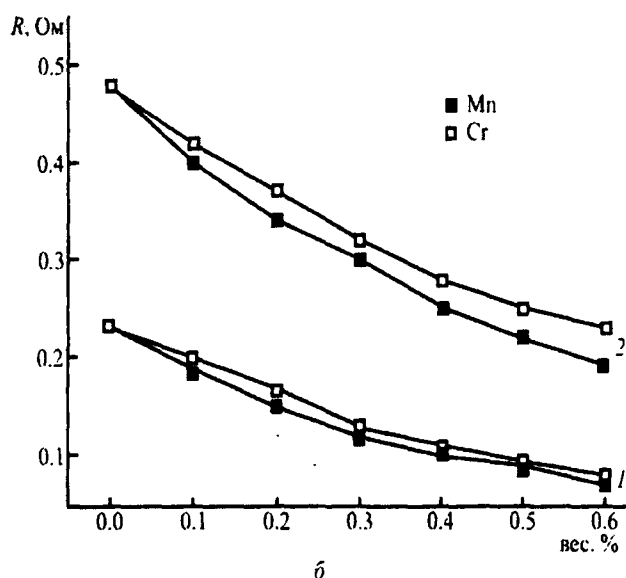
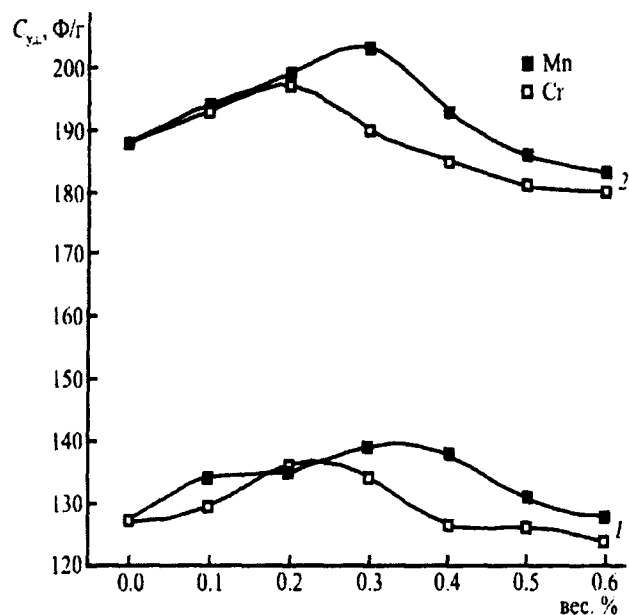


Рис. 4. Зависимость удельной емкости (а) и внутреннего сопротивления (б) электрохимических конденсаторов от содержания внедренного в модифицированный НУ металла: 1 – ВК, 2 – АУС

Мп распределяются равномерно по глубине, в то время как при внедрении Сг наблюдается некоторый спад. Мы предполагаем, что такое распределение элементов зависит не только от типа внедренных элементов, но и от видоизмененной пористой структуры самого приповерхностного слоя.

На рис.6 показаны типичные вольтафарадные характеристики суперконденсаторов, сформированных на основе НУ с внедренным хромом. Как видно из рисунка, внедрение хрома приводит к симметризации вольтафарадных характеристик, то есть такое внедрение приводит к увеличению удельной емкости в положительной области потенциала.

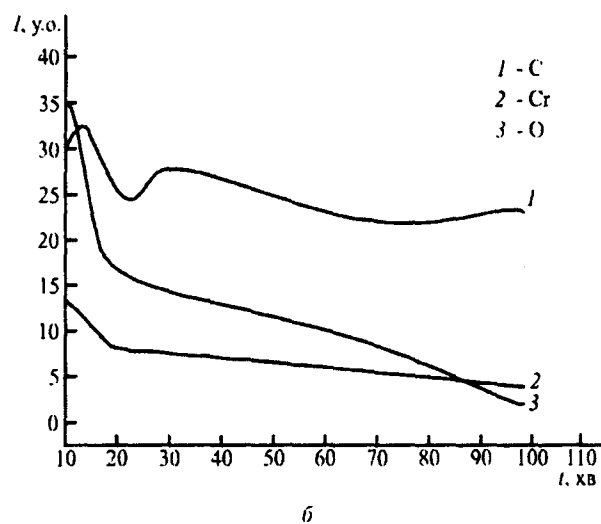
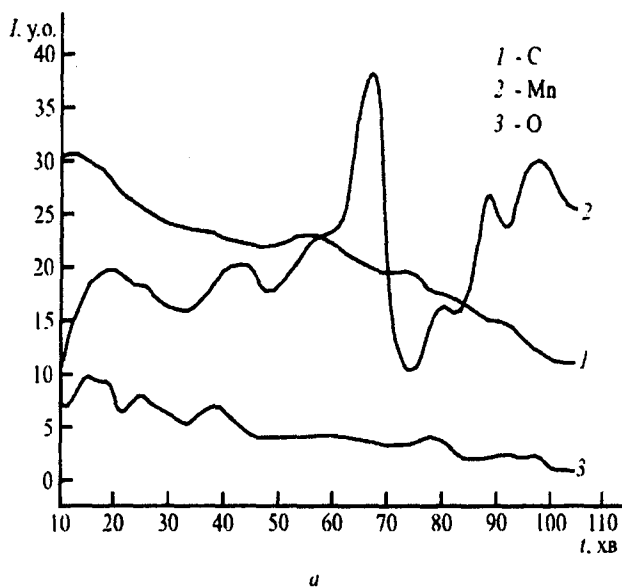


Рис.5. Распределение элементов по глубине от времени травливания ионами Ag^+ : а – НУ, допированный ионами Мп; б – НУ, допированный ионами Сг

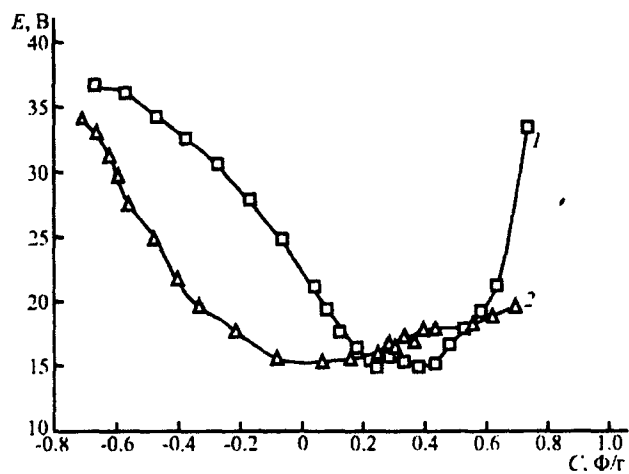


Рис.6. Вольтафарадные зависимости для 1 – НУ, допированного Сг; 2 – исходного НУ

ВЫВОДЫ

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности примененных приемов модификации НУ, который используется для изготовления электродов ЭК. В частности, кроме существенного увеличения удельной емкости и уменьшения внутреннего сопротивления, термическая обработка и допирование Mn и Cr расширяют область потенциалов, в которой фарадеевские процессы практически не влияют на емкость ЭК. Кроме того, результаты масс-спектрометрических исследований свидетельствуют о том, что внедренные в матрицу НУ металлы проникают на значительные глубины, а следовательно, в процессе многократного заряда/разряда

они не вымываются электролитом, что обеспечивает стабильность кулоновской эффективности ЭК в течение большого ($> 10^5$) количества циклов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kötz R., Carlen M. // *Electrochimica Acta*. 1999. V.45, №15–16. P.2483.
2. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. // *Электрохимия*. 2002. Т.31, №9. С.1043.
3. Endo M. et al. // *Carbon Science*. 2001. V.1, №3. P.117.
4. Ковалюк З.Д., Будзуляк І.М., Орлецький В.Б. // *Наук. вісн. Чернівеч. ун-ту. Фізика. Електроніка*. 2001. Вип.102. С.76.
5. Salitra G. et al. // *J. Electrochem. Society*. 2000. V.147(7). P.2486.
6. Braun A. et al. // *Carbon*. 2002. V.40. P.375.
7. Немошкालенко В.В. Рентгеновская эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Киев: Наук. думка, 1972.