

О.І. ПИЛИПЕНКО, канд. техн. наук, асист., НТУ «ХП»,
Б.І. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
І.В. ЛАГДАН, студ., НТУ «ХП»

ВПЛИВ ІОНІВ SeO_3^{2-} НА ЗАРЯДНО-РОЗРЯДНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРИЧНУ ЄМНІСТЬ ОКСИДНО-НІКЕЛЕВОЇ АКТИВНОЇ МАСИ

Досліджено вплив селеніт-іону на особливості зарядно-розрядних кривих і електричну ємність позитивного електроду лужного акумулятору. З використанням отриманих хронопотенціограм показано, що введення цього іону негативно впливає на характеристики електроду. На підставі експериментальних даних встановлений взаємозв'язок між концентрацією добавки і зниженням електричної ємності та віддачею за ємністю оксидно-нікелевої активної маси.

Ключові слова: хімічне джерело струму, активна маса, хронопотенціограма, оксидно-нікелевий електрод, електрична ємність, зарядно-розрядні характеристики.

1. Вступ. Розробки в області хімічних джерел струму (ХДС) є одним з динамічно прогресуючих напрямків технічної електрохімії. Суттєва частка промислового випуску ХДС припадає на нікель-залізні і нікель-кадмієві лужні акумулятори [1], що обумовлене вдалим поєднанням експлуатаційних параметрів ХДС даного типу. Серед сучасних тенденцій у цій сфері поруч з задачами, пов'язаними з розробкою нових інженерних рішень технічної реалізації лужних ХДС, слід відмітити роботи, направлені на можливість покращення питомих електричних характеристик акумуляторів. Вирішення останньої задачі пропонується проводити шляхом вдосконалення конструкції електродів або введенням до складу активної маси (насамперед, активної маси позитивного електроду) і електроліту речовин-активаторів.

Розрядна ємність лужного акумулятора в значній мірі обмежується ємністю позитивного електроду. При відновленні NiOOH утворюється Ni(OH)_2 , який має незначну електропровідність, що приводить до різкого підвищення внутрішнього опору акумулятору і обумовлює передчасне зниження напруги акумулятора до граничного значення. Для підвищення електропровідності до складу активної маси вводять графіт, а для зменшення розміру її зерна – сполуки літію, барію, кобальту. Перспективним напрямком вважається застосування добавок рідкісних і розсіяних елементів. Зокрема показано, що суттєве

© О.І. Пилипенко, Б.І. Байрачний, І.В. Лагдан, 2014

покращення експлуатаційних параметрів свинцево-кислотних акумуляторів можливе шляхом введення до складу позитивного електроду селену [2].

Виходячи з вищезазначеного, в даній роботі ми дослідили вплив добавки селеніт-іону на електричну ємність окисно-нікелевої активної маси лужного акумулятора.

2. Методика експеримента. Дослідження проводили при кімнатній температурі в скляній електрохімічній комірці; вимірювання проводили за трьохелектродною схемою. Експериментальний електричний ланцюг включав комірку, джерело живлення PİNTEK PW-3032R, вольтамперметр M2038, магазин опорів P-33 і мультиметр Keithley-2000, дані з останнього записували на персональний комп'ютер. Заряд і розряд робочого електроду проводили в гальваностатичному режимі.

Як робочий електрод використовували позитивний електрод безламельного нікель-кадмієвого акумулятора, який представляв собою нікелеву сітку-струмопідвід з впресованою сумішшю гідроксиду нікелю і графіту. Попередня підготовка зразка складалася з вимочування електроду у розчині КОН ($c = 300 \text{ г/дм}^3$) протягом доби з наступним дворазовим зарядом і розрядом у тому ж електроліті. Заряд робочого електроду проводили шляхом анодної поляризації зразка струмом густиною 2 А/дм^2 (в розрахунку на геометричну площу поверхні електроду); густина катодного розрядного струму складала $0,2 \text{ А/дм}^2$. Як допоміжний електрод використовували нікелеву фольгу ($\delta = 0,1 \text{ мм}$).

Потенціали електродів вимірювали відносно стандартного хлоридсрібного електроду порівняння.

Розчини і електроліти готували на дистильованій воді з використанням КОН і КСІ кваліфікації «ч.д.а.» та Na_2SeO_3 кваліфікації «ч.».

3. Отримані результати. Експериментальні дані показують, що форма зарядно-розрядних характеристик окисно-нікелевого електроду залежить від концентрації селеніту натрію (рис. 1). Для розчинів гідроксиду калію з вмістом Na_2SeO_3 в межах $1 - 10 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1, а; крива I) зарядні криві умовно можна розділити на три ділянки, з яких ділянки 1 і 2 відповідають переважному протіканню процесу окиснення гідроксиду нікелю до метагідроксиду, а на ділянка 3 – початку інтенсивного виділення кисню.

Підвищення концентрації селеніту натрію до значень, більших за 50 г/дм^3 , приводить до зникнення ділянки 3 на зарядних кривих (рис. 1, а; крива II).

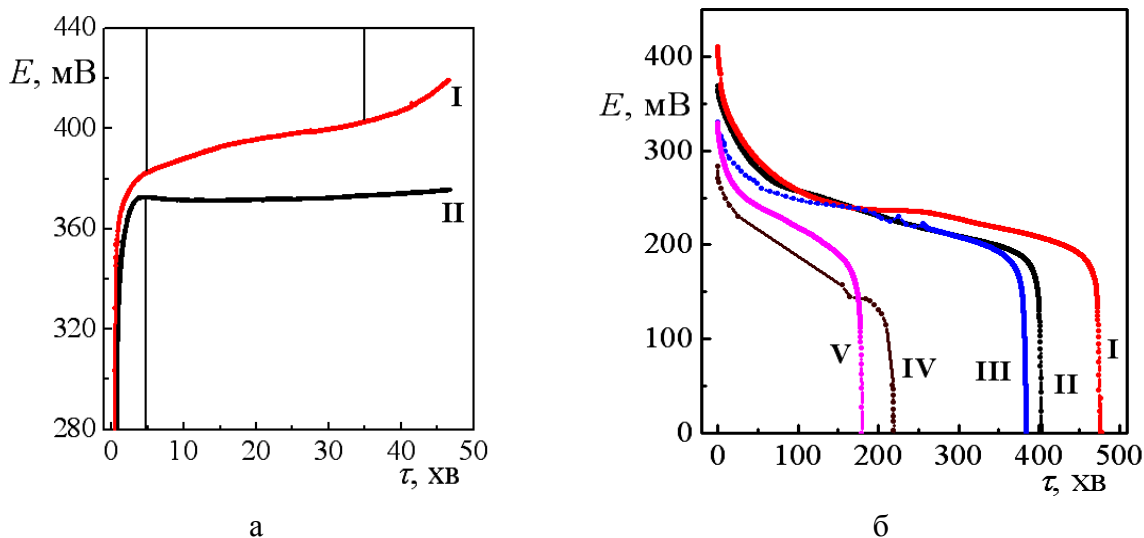


Рис. 1 – Зарядні (а) і розрядні (б) характеристики оксидно-нікелевого електрода, отримані у розчині гідроксиду калію з добавкою селеніту натрію. Густина струму заряду – 2 А/дм^2 , густина струму розряду – $0,2 \text{ А/дм}^2$. Склад електроліту: I – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 1 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; II – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; III – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 10 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; IV – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 50 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; V – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 100 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$.

У лужному середовищі на оксидно-нікелевому електроді можуть протікати наступні реакції:

- а) окислення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH ($E^\circ = + 0,50 \text{ В}$);
- б) окислення селеніт-іону: SeO_3^{2-} до селенат-іону SeO_4^{2-} ($E^\circ = + 0,88 \text{ В}$);
- в) окислення гідроксил-іонів до елементарного кисню ($E^\circ = + 1,23 \text{ В}$).

Зіставлення значень стандартних потенціалів показує, що в першу чергу на електроді будуть протікати реакції окиснення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і SeO_3^{2-} ; це пояснює, чому на зарядних кривих, отриманих в розчинах зі значною концентрацією селеніт-іону, відсутня ділянка 3.

Очевидно, окислення гідроксил-іону з виділенням кисню і відповідне зміщення потенціалу в бік позитивних значень буде спостерігатись лише при достатньо повному проходженні процесу окислення твердої фази електрода і зниженні концентрації іонів SeO_3^{2-} в електроліті до рівня 10 г/дм^3 .

Форма розрядних кривих робочого електрода, на противагу від зарядних, не залежить від концентрації Na_2SeO_3 в розчині (рис. 1, б). Важливим висновком, який можна зробити, проаналізувавши рис. 1, б, являється наявність залежності між вмістом добавки у електроліті і значенням часу до моменту початку різкого зміщення потенціалу в бік від'ємних значень, яке є сигналом закінчення цільової електрохімічної реакції.

Хоча дослідження виходів за струмом зуміщених реакцій (а) і (б) не проводились, підтвердженням нашого висновку є отримані залежності елект-

ричної ємності і віддачі за ємністю оксидно-нікелевої активної маси від концентрації селеніту натрію у розчині (рис. 2). Дане спостереження є несподіваним, оскільки згідно значень потенціалів реакцій окислення гідроксиду нікелю повинне передувати окисленню селеніт-іону; очевидно присутність SeO_3^{2-} суттєво збільшує поляризацію процесу окислення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH . Результати досліджень показують, що введення до складу електроліту селеніту натрію зменшує як питому електричну ємність, так і віддачу за ємністю оксидно-нікелевого електроду (рис. 2).

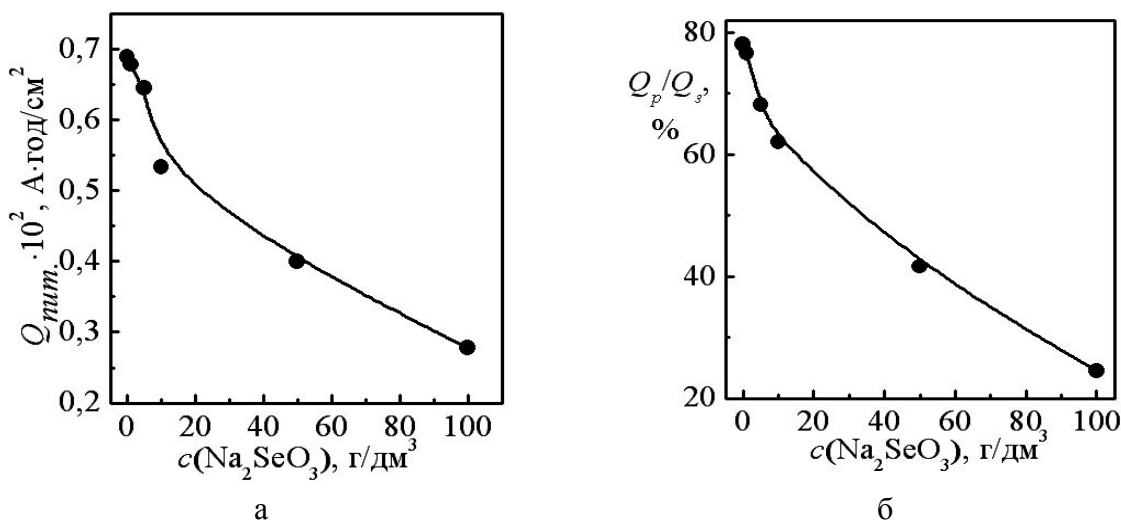


Рис. 2 – Залежність питомої ємності (а) і віддачі за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду від концентрації Na_2SeO_3 у розчині KOH ($c = 300$ г/дм³). Густина струму розряду – $0,2$ А/дм².

Вірогідно, зниження електричних характеристик електроду пов'язане зі зниженням виходу за струмом реакції окислення твердої фази електроду внаслідок появи нового компоненту в електроліті.

Підвищення концентрації селеніт-іону з 1 до 100 г/дм³ обумовлює зниження питомої ємності електроду з 0,67 – 0,70 до 0,30 – 0,35 А·год/см² і віддачі за ємністю з 76 – 78 % до 24 – 28 %.

Висновки.

За результатами дослідження можна зробити наступні висновки:

1) добавка Na_2SeO_3 негативно впливає на електричні характеристики оксидно-нікелевого електроду, знижуючи його питому ємність та віддачу за ємністю;

2) зростання концентрації добавки до 100 г/дм³ викликає зниження ємності приблизно в два рази і віддачі за ємністю приблизно в три рази.

Список літератури: 1. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока. Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – С.-Пб.: Химиздат, 2005. – 264 с. 2. Ghasemi Z. Effect of selenium doping on corrosion and electrochemical performance of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in hubrid lead-acid batteries / Z. Ghasemi, A. Tizpar // Int. J. Electrochem. Sci. – 2008 – Vol. 3. – №. 6. – P. 727 – 745.

References: 1. Taganova A.A. Sealed chemical current sources. Cells and Batteries. Testing equipment and operation / A.A. Taganova, Yu.I. Bubnov, S.B. Orlov. – Sankt-Peterburg.: Himizdat, 2005. – 264 p. 2. Ghasemi Z. Effect of selenium doping on corrosion and electrochemical performance of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in hubrid lead-acid batteries / Z. Ghasemi, A. Tizpar // Int. J. Electrochem. Sci. – 2008 – Vol. 3. – №. 6. – P. 727 – 745.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 17.02.14

УДК 621.35

Вплив іонів SeO_3^{2-} на зарядно-розрядні характеристики та електричну ємність оксидно-нікелевої активної маси / О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 63. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследовано влияние селенит-иона на особенности зарядно-разрядных кривых и электрическую емкость положительного электрода щелочного аккумулятора. С использованием полученных кривых показано, что добавка вышеуказанного иона оказывает отрицательное влияние на характеристики электрода. На основании экспериментальных данных установлена связь между концентрацией добавки и снижением емкости, а также отдачей по емкости оксидно-никелевой активной массы.

Ключевые слова: химический источник тока, активная масса, оксидно-никелевый электрод, электрическая емкость, зарядно-разрядные характеристики.

UDK 621.35

Influence of SeO_3^{2-} ions on the characteristics of charge-discharge curves and electric capacity nickel-oxide active mass / O.I. PILIPENKO, B.I. BAYRACHY, I.V. LAGDAN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 63. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

Investigated the influence of selenite-ion on the characteristics of charge-discharge curves and electric capacity of the positive electrode of the alkaline battery. Using the obtained curves shown that the addition of the above, the ion has a negative impacton the characteristics of the electrode. On the basis of experimental data, the correlation between the concentration of additivesand decrease in capacity and dedication capacity oxide-nickel active mass.

Key words: chemical current source, active mass, oxide-nickel electrode, capacitance, charge-discharge characteristics.