

# OXYGEN AND HYDROGEN GAS CYCLES REALIZATION INSIDE A SEALED NICKEL- METAL HYDRIDE CELL

Semykin A.V., Kazarinov I.A. \*, Khomskaya E.A.

N.G. Chernyshevskii Saratov State University,  
Astrakhanskaya str. 83, Saratov, 410026 Russian Federation

## Introduction

No further progress in engineering is possible without the usage of portable power sources. A specific place is occupied by the aqueous alkaline battery family. In the development of the modern electrochemical power sources, great attention is paid to the influence of electrode materials on environment. Therefore, intensive investigations in the field of safe rechargeable systems with non-toxic (or low toxic) electrodes and electrolytes have been carried out. Rechargeable cells possess some attractive advantages over the traditional nickel-cadmium ones if the cadmium negative electrode is replaced by a metal hydride alloy electrode (MH). These are a higher power and energy density, lower toxicity and susceptibility to overcharge and overdischarge. The nickel-metal hydride (Ni-MH) system allows a sealed battery to be designed. Sealed power sources have the best performance. However, they are unfavorable with open cells by energy capability, cycle life and charging-discharging characteristics. The evolution of oxygen and hydrogen during charging and self-discharging reduce the aqueous electrolyte sealed secondary cell performance and can lead to a damage. Therefore, timely removal or absorption of gases is the main problem in the development of this type of cells. The decrease in the internal gas pressure inside the sealed secondary cell is possible if the MH and nickel oxyhydroxide (NiOOH) electrodes are used as the oxygen and hydrogen absorbents, respectively. It is necessary to increase the gas ionization rates by forced delivery of the evolving gases through a separator into the working electrode pores in order to realize the gas cycles within the sealed rechargeable cell [1].

The main purpose of this work is the examination of oxygen reduction on the LaNi<sub>5</sub>- and LaNi<sub>4.75</sub>Al<sub>0.25</sub>-based pressed alloy metal hydride electrodes as well as hydrogen oxidation on the metalloceramic NiOOH electrodes within the sealed Ni-MH secondary cell model.

The MH electrode preparation technique and the experimental method were described previously in detail [1, 2]. The oxygen reduction (hydrogen oxidation) rate upon a constant electrode potential was determined as the difference between the background current density and the permanent one, which was measured after the gas evolution started on the generative smooth nickel electrode through the separator layer into the gap between the electrode plates.

## Results and discussion

The experiments carried out on the pressed MH electrodes indicated that the partial substitution of Al for Ni didn't substantially change the kinetics of oxygen reduction. The highest oxygen ionization current density values were in the range of 10–30  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  for a stirred 8 M KOH solution. It corresponds to the limit diffusion current density for oxygen solution concentrations in the range of  $8.6\cdot 10^{-8}$  to  $13\cdot 10^{-8}$  mol $\cdot\text{cm}^{-3}$ . Upon densely electrode assembling conditions, the oxygen reduction rate, even on discharged MH electrodes, increases by almost two orders of magnitude over the respective limit diffusion current. This phenomenon can be explained by gas delivery along the electrolyte-free electrode pores. The number of the latter increases when the electrode potential displaces into the cathode region (i.e. during the MH electrode charging) [2].

The absorbing efficiency was calculated as the fraction of the oxygen (hydrogen) ionization current referenced to the overall the gas evolution one under potentiostatic conditions. It was found that the oxygen and hydrogen absorbing efficiency reached as high as 70 % on the MH and NiOOH electrodes, respectively, during sealed secondary Ni-MH cell patterns charging.

Fig. 1 shows an typical effect of the oxygen evolution current into the gap between the electrode plates on absorbing efficiency in the range of cathode potentials of the MH electrode upon the utilization of two commonly used separate materials, namely as FPP-20SA and FPP-10SG. During charging of the MH electrode, intense hydrogen evolution occurs on the intermetallic com-

---

\*Fax: 8-8452-27-14-91

E-mail: KazarinovIA@info.sgu.ru

pound grain surfaces. The non-absorbed hydrogen allows to create gas-filled pores in the electrode

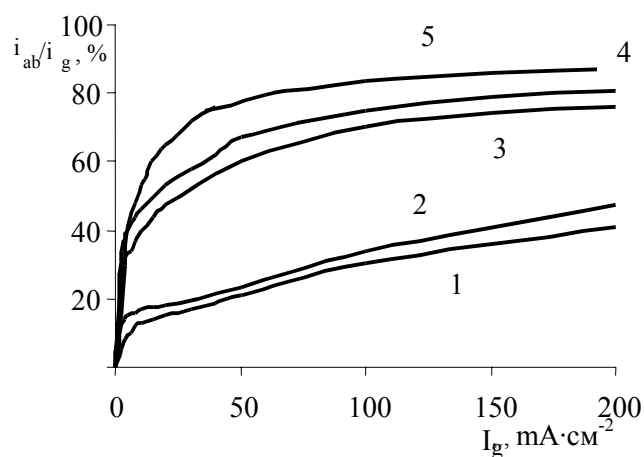


Fig. 1 Dependence of the oxygen absorbing efficiency on the pressed MH  $\text{LaNi}_5$ –(1, 2, 3, 5) and  $\text{LaNi}_{4.75}\text{Al}_{0.25}$ –(4)–based alloy electrodes upon the electrode potentials of  $-0,95$  V (1, 2) and  $-1,2$  V (3, 4, 5) vs. the generation rate into the gap between the electrode plates under the following conditions: 1 – two layers of FPP-20 SA; 2, 3, 4 – three layers of FPP-20 SA; 5 – three layers of FPP-10 SG

active mass. It seems to decrease the pressure, which is necessary for gas penetration into the MH electrode pores. It promotes an increase of the oxygen ionization rate in the pore surfaces covered with a thin electrolyte layer. The changes in the absorbing macrokinetics are reflected as a rise of the absorbing efficiency. Selection of soft nonwoven separators whose porous structure corresponds to the electrode one promotes the gas ionization process upon the gas forced delivery regime. Some separation materials, such as FPP-20 SA and FPP-10 SG, are found to be successfully applicable in the sealed Ni–MH cell production.

Our hydrogen oxidation process examinations carried out on metalloceramic NiOOH electrodes inside sealed Ni–MH cell models show that upon the utilization of two layers of FPP-20 SA to separate the electrode plates a high absorbing efficiency is attained as well.

Fig. 2 shows the dependence of the hydrogen absorbing efficiency on the NiOOH electrode in comparison with the gas evolution current upon electrode potential variation.

During NiOOH electrode potential change in the range of 0.2 to 0.6 V (the listed here electrode potentials were measured in reference to the mercury

oxide reference electrode in a 8 M KOH solution) upon a constant gas generation current condition, an almost linear increase in the hydrogen ionization occurs. A hydrogen absorbing efficiency rise was also observed upon increasing of the hydrogen evolving rate.

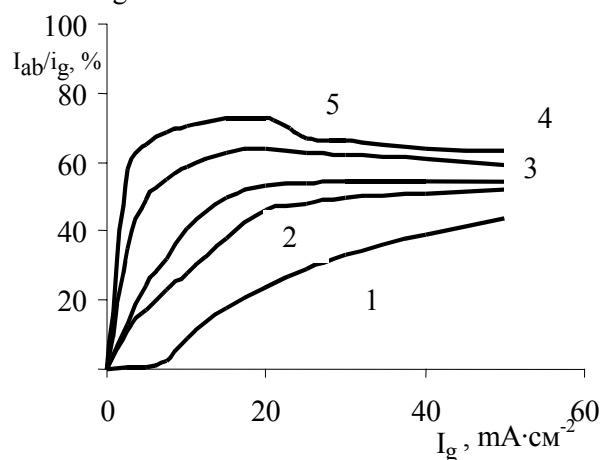


Fig. 2 Dependence of the hydrogen absorbing efficiency on the metalloceramic NiOOH electrodes vs. the hydrogen generation current under the following electrode potentials: 1 – 0,2 V; 2 – 0,3 V; 3 – 0,4 V; 4 – 0,5 V; 5 – 0,6 V

## Conclusion

The obtained results have led us to the conclusion that a fully sealed Ni–MH rechargeable cells inside which the MH and NiOOH electrodes are used to absorb the evolving oxygen and hydrogen, respectively, may be designed.

## Acknowledgement

*This work has been supported by the Program of Ministry of Education of Russian Federation “Russian Universities”, grant UR 05.01.017.*

## References

1. Хомская Е.А., Бурданова Н.Ф., Горбачёва Н.Ф. Управление газожидкостным потоком при заряде аккумуляторов. Саратов: изд-во Саратов. государств. ун-та, 1998.
2. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Ионизация кислорода на металлгидридном электроде на основе  $\text{LaNi}_5$ . Электрохим. энергетика 2002; 2 (4):170-175.

# РЕАЛИЗАЦИЯ КИСЛОРОДНОГО И ВОДОРОДНОГО ЦИКЛОВ В ГЕРМЕТИЧНОМ НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛГИДРИДНОМ АККУМУЛЯТОРЕ

**Семыкин А.В.\***, Казаринов И.А.\*<sup>\*</sup>, Хомская Е.А.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского,  
ул. Астраханская 83, Саратов, 410026 Россия

## Введение

Дальнейшее развитие техники невозможно без использования автономных источников тока. Особое место среди них занимает семейство щелочных аккумуляторов. При совершенствовании электрохимических источников тока нового поколения большое внимание уделяется влиянию материалов электродов на состояние окружающей среды. Поэтому ведутся интенсивные исследования перезаряжаемых систем с нетоксичными или малотоксичными электродами и электролитами. Элементы, в которых кадмиевый электрод заменён металлгидридным (МН), обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными никель-кадмиевыми аккумуляторами, а именно, обладают более высокой мощностью и плотностью энергии, меньшей токсичностью и чувствительностью к перезаряду. Несомненным достоинством никель-металлгидридной (Ni-MH) системы является возможность создания герметичного аккумулятора на её основе. Герметичные источники тока имеют наилучшие потребительские свойства. Однако они ещё уступают по энергоёмкости, техническому ресурсу и зарядно-разрядным характеристикам открытым аккумуляторам. Выделение кислорода и водорода в процессе заряда и саморазряда снижает рабочие показатели герметичного аккумулятора с водным электролитом и может привести к его разрушению. Поэтому основной проблемой при разработке этого типа элементов является удаление или поглощение газов. Снижение внутреннего давления в герметичном аккумуляторе возможно при использовании в качестве поглотителей кислорода и водорода непосредственно рабочих МН и оксидно-никелевых (ОНЭ) электродов, соответственно. Для реализации газовых циклов в герметичном аккумуляторе требуется повысить скорости ионизации за счёт принудительной подачи выделяющихся газов через сепаратор в поры электродов [1].

Целью настоящей работы является рассмотрение процессов восстановления кислорода на прессованных МН электродах на основе

LaNi<sub>5</sub> и LaNi<sub>4,75</sub>Al<sub>0,25</sub> и окисления водорода на металлокерамических ОНЭ электродах в макетах Ni-MH аккумуляторов.

Способ изготовления МН электродов и методика проведения эксперимента подробно описаны в ранее опубликованных работах [1, 2]. Скорость восстановления кислорода (окисления водорода) при постоянном потенциале определялась по разнице между фоновым и стационарным током, установившемся после подачи кислорода (водорода) с гладкого никелевого электрода генерации через слой сепарационного материала в межэлектродном зазоре.

## Результаты и обсуждение

Проведённые на прессованных МН электродах эксперименты показали, что частичное замещение никеля алюминием не оказывает существенного влияния на кинетику процесса восстановления кислорода. Наибольшие токи ионизации кислорода на МН электродах в свободно перемешиваемом 8 М растворе КОН составляют от 10 до 30 мкА/см<sup>2</sup>, что соответствует предельному диффузионному току при концентрации кислорода в растворе от  $8,6 \cdot 10^{-8}$  до  $13 \cdot 10^{-8}$  моль/см<sup>3</sup>. В условиях плотной сборки электродных пластин скорость восстановления кислорода даже на разряженных МН электродах возрастает почти на два порядка по сравнению с предельным диффузионным током. Это явление можно объяснить только фильтрацией газа по свободным от электролита порам электрода, число которых возрастает при смещении потенциала в катодную область (заряде МН электрода) [2].

Эффективность поглощения рассчитывалась как доля тока ионизации кислорода (водорода) в потенциостатических условиях от тока выделения этих газов на электроде генерации. Была установлена высокая эффективность поглощения (до 70%) кислорода и водорода на МН и ОНЭ, соответственно, в условиях заряда макетов герметичных Ni-MH аккумуляторов.

На рис. 1 для иллюстрации приведены зависимости эффективности поглощения кислорода на прессованных МН электродах в катод-

\* Факс: 8-8452-27-14-91

E-mail: KazarinovIA@info.sgu.ru

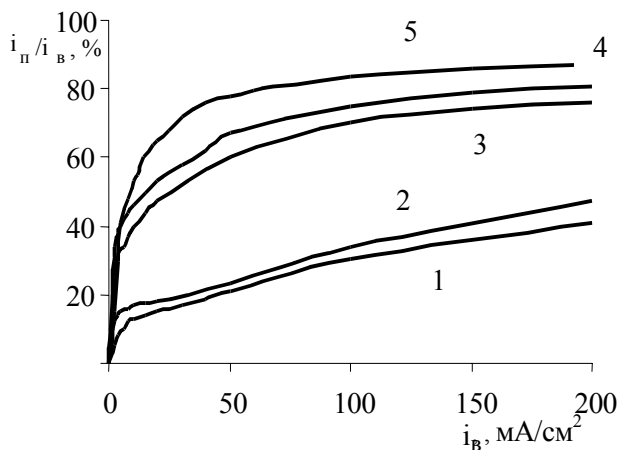


Рис.1 Зависимость эффективности поглощения кислорода на прессованных электродах из  $\text{LaNi}_5$  (1, 2, 3, 5) и  $\text{LaNi}_{4,75}\text{Al}_{0,25}$  (4) при потенциалах  $-0,95$  В (1, 2) и  $-1,2$  В (3, 4, 5) от скорости его выделения в межэлектродный зазор: 1 – 2 слоя сепаратора ФПП-20 СА; 2, 3, 4 – 3 слоя сепаратора ФПП-20 СА; 5 – 3 слоя сепаратора ФПП-10 СГ

ной области потенциалов от скорости его выделения в межэлектродный зазор при использовании двух видов часто используемых сепарационных материалов ФПП-20 СА и ФПП-10 СГ. При заряде МН электрода происходит интенсивное выделение водорода на поверхности частиц интерметаллического соединения. Непоглощенный водород создаёт в активной массе заполненные газом поры. Это, вероятно, снижает давление, необходимое для проникновения газа в поры МН электрода и способствует ускорению процесса ионизации кислорода на участках пор, покрытых тонкой плёнкой электролита. Изменение макрокинетики процесса находит отражение в увеличении эффективности поглощения. Ускорению процесса ионизации газов в режиме принудительной подачи на рабочих электродах способствует подбор мягких нетканых сепараторов, пористая структура которых соответствует пористой структуре электрода. Было показано, что сепарационные материалы ФПП-20 СА и ФПП-10 СГ могут успешно использоваться в герметичных Ni-MH аккумуляторах.

Исследование процесса окисления водорода на металлокерамическом ОНЭ в макетах герметичных Ni-MH аккумуляторов показало, что при использовании для разделения электродов двух слоёв сепарационного материала ФПП-20 СА также достигается высокая эффективность поглощения.

На рис.2 приведены зависимости эффективности окисления водорода на ОНЭ от интенсивности его выделения в межэлектродный зазор при варьировании потенциала электрода.

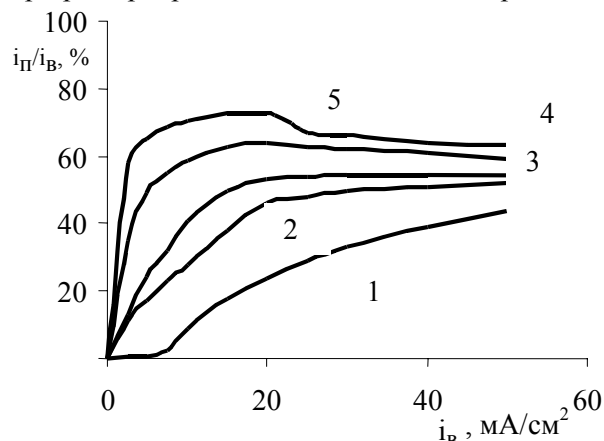


Рис.2 Зависимость эффективности восстановления водорода на металлокерамических оксидно-никелевых электродах от скорости его выделения при потенциалах: 1 –  $-0,2$  В; 2 –  $-0,3$  В; 3 –  $-0,4$  В; 4 –  $-0,5$  В; 5 –  $-0,6$  В

При изменении потенциала ОНЭ от  $0,2$  до  $0,6$  В (все потенциалы в работе приведены относительно оксидно-ртутного электрода сравнения в том же  $8$  М растворе KOH) происходит почти линейное ускорение ионизации водорода при неизменной скорости его генерации. Также наблюдается увеличение эффективности окисления водорода с возрастанием интенсивности выделения водорода в межэлектродный зазор.

### Выводы

На основе проведённых исследований был сделан вывод о возможности создания абсолютно герметичного никель-металлгидридного аккумулятора, в котором в качестве поглотителей выделяющихся при заряде кислорода и водорода используются непосредственно рабочие металлгидридные и оксидно-никелевые электроды, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы Министерства образования РФ "Университеты России" (УР 05.01.017).*

### Литература

1. Хомская Е.А., Бурданова Н.Ф., Горбачёва Н.Ф. Управление газожидкостным потоком при заряде аккумуляторов. Саратов:изд-во Саратов. госуд. ун-та, 1998.
2. Семькин А.В., Казаринов И.А., Хомская Е.А. Ионизация кислорода на металлгидридном электроде на основе  $\text{LaNi}_5$ . Электрохим. Энергетика 2002;2(4):170-175.