

УДК 541.138

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИКЕЛИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ ОСНОВЫ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

А. П. Морозова, В. Н. Селиванов

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

*346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132*

E-mail: Samarochka-N@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.04.10 г.

Предложена технология изготовления оксидноникелевого электрода с основой из никелированного углеродного волокна. Проведено сравнительное исследование электрохимических характеристик (удельная электрическая ёмкость, саморазряд) опытных образцов и контрольного промышленного образца оксидноникелевого электрода с металлокерамической основой. Установлено, что применение основы из никелированного углеродного волокна позволяет сократить расход никеля и его сплавов, упростить технологию изготовления электрода. Опытные образцы оксидноникелевых электродов имеют высокий эксплуатационный ресурс, так как менее подвержены вымыванию активной массы благодаря волоконной структуре основы.  
*Ключевые слова:* щелочной аккумулятор, оксидноникелевый электрод, химическое никелирование углеродного волокна, основа электрода, удельная электрическая ёмкость, саморазряд.

The manufacturing techniques nickel oxide electrode with a basis from a nickelized carbon fibre are offered. Comparative research of electrochemical characteristics (specific electric capacity, the self-category) pre-production models with a control industrial sample an nickel oxide electrode with a ceramic-metal basis carried out. It is established, that application of a basis from a nickelized carbon fibre allows to reduce the charge of nickel and his alloys, to simplify manufacturing techniques of an electrode. Pre-production models nickel oxide electrodes have a high operational resource as are less subject to washing away of active weight due to fiber structure of a basis.

*Key words:* alkaline accumulator, nickel oxide electrode, chemical nickel plating of a carbon fibre, basis of an electrode, specific electric capacity, self-category.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей прикладной электрохимии является выбор материала основы положительного электрода щелочного аккумулятора. Среди различных модификаций оксидноникелевого электрода (ОНЭ) широко распространён электрод с металлокерамической (МК) подложкой. Однако промышленный способ его производства достаточно трудоёмок, так как основу электрода — высокопористую никелевую пластину — изготавливают методом спекания в водородной атмосфере при температуре 900°C из смеси порошкообразного карбонильного никеля с порообразователем, например, с карбамидом [1, 2]. Далее следует не менее трудоёмкая технология сборки электрода [3, 4]: крепление токопроводящего каркаса (решётка из никеля или никелированной стали), запрессовывание активной массы.

Особый интерес представляет перспектива использования в качестве основы ОНЭ металлизированных волоконных материалов. Например, никелированного тканевого углеродного волокна (УВ), применение которого позволит сократить расход металлического никеля и его сплавов, исключить

из традиционной технологической схемы производства электрода ряд трудоёмких операций (просечку металлической ленты, вальцевание, термообработку и т. д.), что уменьшит стоимость изделия в несколько раз.

Кроме того, волоконная структура никелированного УВ способствует надёжной фиксации активной массы ОНЭ, препятствует её оплыванию в процессе эксплуатации электрода, исключает операцию запрессовывания.

Целью настоящей работы явилось изучение основных электрических (удельная электрическая ёмкость, саморазряд) и технико-экономических характеристик опытных ОНЭ с основой из никелированного тканевого УВ, а также сравнение полученных результатов с контрольным образцом промышленно изготовленного ОНЭ с МК основой.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

#### *Никелирование тканевого углеродного волокна*

В настоящей работе в качестве основы оксидноникелевого электрода использовался тканевый

углеродный материал [5] площадью 12.5 см<sup>2</sup>. Химическое никелирование УВ осуществлялось согласно методике [6] и включало последовательные стадии обезжиривания, промывки и активации совмещённой с металлизацией.

Обезжиривание проводилось в горячем водном растворе с добавкой химиката «Прогресс» (20 мл/л), после чего следовала тщательная промывка изделия горячей и холодной водой.

Затем образец УВ помещали в раствор химического никелирования. Совмещение стадий активации и металлизации достигалось благодаря кратковременной катодной поляризации УВ плотностью тока 1–1.5 А/дм<sup>2</sup>. Время пропускания тока через металлируемое изделие 30–60 с. Катодная поляризация способствовала восстановлению ионов никеля до металла, благодаря чему на поверхности изделия из УВ создавались активные центры никеля, на которых после отключения тока химически продолжало наращиваться никелевое покрытие в том же растворе металлизации.

В качестве раствора химической металлизации применялся раствор химического никелирования [7] следующего состава (г/л):

хлорид никеля (II) безводный NiCl <sub>2</sub>	10–30,
янтарная кислота	6–12,
фторид натрия NaF	1–2,
гидроксид натрия NaOH	4–6,
дигидрофосфит калия KН <sub>2</sub> РO <sub>2</sub>	2–4,
величина рН	5–6.

Наилучшее качество покрытия и скорость процесса химического никелирования УВ достигались при температуре 85–90°С.

Химическое никелирование УВ проводили в течение 30 мин. до толщины слоя никеля 0.5–1.0 мкм, затем доращивали его гальваническим путём в растворе электрохимической металлизации [8] следующего состава (г/л) и режима работы:

сульфаминовокислый никель (II) Ni(SO <sub>3</sub> ·NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	280–300,
борная кислота Н <sub>3</sub> ВO <sub>3</sub>	25–30,
хлорид натрия NaCl	12–15,
моющее средство «Прогресс», мл/л	2–3,
паратолуолсульфамид	1.5–2,
температура раствора, °С	40–45,
величина рН	4.0–4.5,
плотность тока, А/дм <sup>3</sup>	до 5.

Электрохимическое никелирование УВ проводили в первые 10–15 мин. при катодной плотности тока 0.5 А/дм<sup>3</sup>, затем при — 2 А/дм<sup>3</sup>.

Следует отметить, что время между процедурами химической и электрохимической металлизации должно быть минимальным. В результате на поверхности УВ получили равномерное никелевое покрытие толщиной 3.0–5.0 мкм.

Предложенный способ химического никелирования УВ характеризуется существенными преимуществами по сравнению с известными методиками металлизации [9]: 1) отсутствие стадии сенсibilизации; 2) совмещение стадий активации и металлизации благодаря кратковременной катодной поляризации без изменения эксплуатационных характеристик раствора металлизации; 3) упрощение технологии за счёт отсутствия дополнительных промывок между стадиями; 4) снижение себестоимости наносимого покрытия.

#### *Пропитка основы оксидноникелевого электрода*

Опытный образец никелированного УВ пропитывали согласно методике [10] в растворе нитрата никеля (II) с содержанием Ni<sup>2+</sup> 300 г/л при температуре раствора 60°С и катодной плотности тока 0.50 А/дм<sup>3</sup> в течение 5 ч. Никелированное УВ предварительно фиксировали в жёсткой токопроводящей рамке и располагали в электрохимической ячейке между двумя никелевыми анодами.

После операции пропитки следовала стадия обработки горячим раствором 5.0 МКОН в течение 2 ч. Затем изделие тщательно отмывали от щёлочи водой, высушивали при температуре 100–110°С и зачищали от налипшего на поверхность слоя Ni(OH)<sub>2</sub>.

Таким образом, провели три полных цикла пропитки.

Аналогично осуществили пропитку второго опытного образца никелированного УВ в растворе нитрата никеля с 5 мас.% добавкой нитрата кобальта (II).

Массу Ni(OH)<sub>2</sub> в опытных образцах определяли по результатам привеса после трёх полных циклов пропиток. Она составила 1.0230 ± 0.005 г для первого опытного образца и 1.0468 ± 0.005 г — для второго образца с 5 мас.% добавкой Со<sup>2+</sup>.

В качестве контрольного образца был взят промышленно изготовленный МК ОНЭ площадью 12.5 см<sup>2</sup>. Для определения массы Ni(OH)<sub>2</sub> его обрабатывали раствором ледяной уксусной кислоты, в результате гидроксид никеля (II) переходил в раствор в виде ацетата никеля (II). Разница в массе электрода до и после обработки соответствовала массе активного вещества ОНЭ: 0.7288 ± 0.005 г.

## Проведение формировочных циклов

Исследуемые опытные образцы подвергали формировочному циклированию в растворе 5.0M KOH. Рекомендуемый технологический режим:  $I_{зар} = I_{разр} = 0.1 \cdot Q_{теор}$ .

Подготовка электродов к электрохимическим испытаниям включала проведение пяти полных циклов заряда-разряда. Время каждой стадии заряда составляло 10 ч, разряд осуществляли до момента резкого снижения потенциала.

Контрольный образец МК ОНЭ подвергали формировочному циклированию в тех же условиях.

Потенциалы опытных электродов и контрольного образца фиксировались самописцем «Recorder» ОН-814/1 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные экспериментальные зависимости для первого и пятого разрядных циклов представлены на рис. 1, 2.

По разрядным плато (рис. 1) определены удельные разрядные ёмкости электродов для первого цикла, аналогично установили удельные разрядные ёмкости для пятого цикла (рис. 2). По истечении месяца вычислили показатель саморазряда ( $S_{\tau}$ , %). Полученные результаты сведены в таблицу.

Более высокое значение удельной разрядной ёмкости в случае введения 5 мас. % активирующей добавки  $Co^{2+}$  объясняется его известным стабилизирующим свойством.

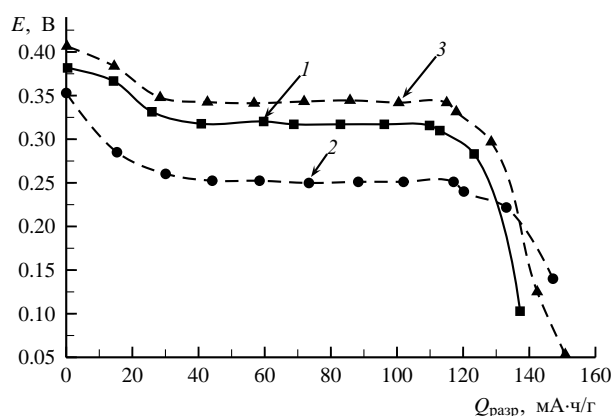


Рис. 1. Разрядные кривые на первом цикле для ОНЭ: 1 — контрольный промышленный образец с МК основой; 2 — опытный образец с основой из никелированного УВ; 3 — опытный образец с основой из никелированного УВ и 5%-ной добавкой  $Co^{2+}$  в активную массу

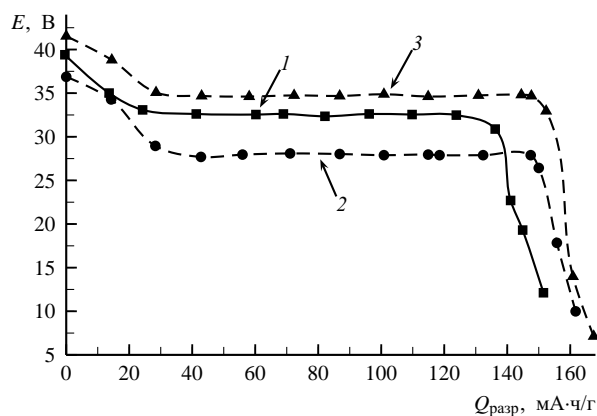


Рис. 2. Разрядные кривые на пятом цикле для ОНЭ: 1 — контрольный промышленный образец с МК основой; 2 — опытный образец с основой из никелированного УВ; 3 — опытный образец с основой из никелированного УВ и 5%-ной добавкой  $Co^{2+}$  в активную массу

Электрохимические характеристики оксидноникелевых электродов

Характеристики электродов	Контрольный образец промышленного ОНЭ с МК основой	Опытные образцы ОНЭ	
		основа из никелированного УВ	основа из никелированного УВ и 5 мас. % $Co^{2+}$
$S_{эл}$ , см <sup>2</sup>	12.50	12.50	12.50
$m(AB)$ , г	$0.7288 \pm 0.005$	$1.0230 \pm 0.005$	$1.0468 \pm 0.005$
$I_{зар} = I_{разр} = 0.1 \cdot Q_{теор}$ , МА	$20 \pm 1$	$30 \pm 1$	$30 \pm 1$
Время разряда для 1-го цикла, ч	3.5	3.5	3.6
$Q_{разр}$ , МА·ч/г на 1-м цикле	$100 \pm 1$	$102 \pm 1$	$104 \pm 1$
Время разряда для 5-го цикла, ч	4.0	4.1	4.3
$Q_{разр}$ , МА·ч/г на 5-м цикле	$116 \pm 1$	$125 \pm 1$	$126 \pm 1$
$S_{\tau}$ , %	10	10	8

Существенным аргументом в пользу УВ основы стал результат измерения потери активной массы ОНЭ в ходе эксплуатации, вызванной её оплыванием с поверхности электрода. Для контрольного МК ОНЭ она составила в среднем 0.02 г (3% от исходной массы активного вещества). Для опытных УВ ОНЭ — 0.005 г (0.5% от исходной массы активного вещества), что в 6 раз меньше по сравнению с контрольным образцом.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена технология изготовления ОНЭ с основой из никелированного УВ, не требующая запрессовывания активной массы, позволяющая сократить расход никеля и его сплавов на изготовление подложки электрода, что, в свою очередь, значительно упрощает процесс производства и снижает себестоимость изделия.

Установлено, что волоконная структура никелированного УВ способствует надёжной фиксации активной массы ОНЭ и препятствует её оплыванию, поэтому опытные образцы имеют более высокие технико-экономические и эксплуатационные показатели в сравнении с контрольным образцом. Потери активной массы в результате вымывания в 6 раз меньше для опытных образцов УВ ОНЭ.

Значение удельной разрядной ёмкости УВ ОНЭ на первом разрядном цикле больше на 2–4%, на пятом разрядном цикле больше на 6–10% по сравнению с контрольным образцом МК ОНЭ. Саморазряд УВ ОНЭ по истечении месяца составил

8–10%, контрольного образца — 10%. В случае добавки 5 мас.%  $\text{Co}^{2+}$  в активную массу УВ ОНЭ показатель саморазряда меньше на 20% в сравнении с МК ОНЭ.

В результате проведённых исследований показано, что ОНЭ с основой из никелированного УВ может быть рекомендован в качестве альтернативной замены МК ОНЭ в щелочном аккумуляторе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Вырыпаев В. Н.* Химические источники тока. М.: Высш. шк., 1990.
2. Заявка 19912954 Германия, МПК<sup>7</sup> H01 4/66. Способ изготовления электродов из металлического шлака Florina.
3. Пат. 2224336 Российская Федерация, МПК<sup>5</sup> H01 M4/10/34. Оксидно-никелевый электрод и способ его изготовления
4. Пат. 2140120 Российская Федерация, H01M4/26 H01M4/52. Способ изготовления оксидно-никелевого электрода щелочного аккумулятора
5. ГОСТ 28005–88. Материал углеродный волокнистый Урал. М.: Изд-во стандартов, 1989. 12 с.
6. Пат. 2334020 Российская Федерация, МПК<sup>5</sup> C23C 18/16, C23C 18/32, C23C 18/18, C22C 121/02. Способ получения никелевого покрытия на материалах из углеродных материалов
7. *Вишенков С. А.* Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. С. 270–271.
8. *Ямпольский А. М.* Меднение и никелирование. Л.: Машиностроение, 1971. С. 81.
9. *Шалкаускас М., Ваикялис А.* Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 169 с.
10. *Позин Ю. М., Штерцер Н. И.* // Сборник работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1970. Вып. 5. С. 80–86.