

УДК 541.136

**ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОГО ГРАФИТИРОВАННОГО ВОЙЛОКА**

Е. В. Якубовская, В. В. Волынский, И. А. Казаринов¹, М. А. Новосёлов²

ОАО «Завод АИТ», Саратов, Россия

¹*Саратовский государственный университет, Россия*

²*ООО «Девон», Москва, Россия*

E-mail: katrinjakubovskaj@mail.ru

Поступила в редакцию 24.05.2012 г.

Проведено изучение пористой структуры и разрядных характеристик оксидноникелевых электродов (ОНЭ) на основе никелированного графитированного войлока «Войлокарб-22», в которых заполнение металловолокнистых основ проводилось методом электрохимической пропитки. Показано, что разработанная технология изготовления ОНЭ (никелирование основы, электрохимическая пропитка, формировка и подпрессовка электродов) позволяет формировать активную массу электродов с полидисперсной структурой: с размером пор от 0.01 до 100 мкм. Испытания исследуемых ОНЭ в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов ФКМ показало, что макеты аккумуляторов с разработанными оксидноникелевыми электродами на основе никелированного углеграфитового войлока по всем показателям превысили требования ГОСТ Р МЭК 62259-2007.

Ключевые слова: никель-кадмиевый аккумулятор, оксидноникелевый электрод, углеграфитовый войлок, металловолокнистые основы, пористая структура, разрядные характеристики.

A study of the porous structure and discharge characteristics of electrochemically impregnated nickel oxide electrodes based on nickelized graphitized felt «Voilocarb-22» is conducted. It is shown that the developed technology of nickel oxide electrodes fabrication that involves such operations as nickel plating of the substrate, electrochemical impregnation, electrode formation and pressing allows forming polydisperse structured electrode active material with pore sizes ranging from 0.01 μm to 100 μm . The electrochemical tests have shown that the mockup batteries with newly-developed nickel oxide electrodes based on nickelized carbon/graphite felt have surpassed all requirements of the international standard IEC 62259:2007.

Key words: nickel-cadmium battery; nickel oxide electrode; carbon/graphite felt; metallized felt substrate; porous structure; discharge characteristics.

Для повышения энергетических характеристик и увеличения срока службы никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) наиболее перспективным направлением является изготовление оксидноникелевых электродов (ОНЭ) на металлизированной войлочной основе. Кроме того, что войлочные электроды позволяют увеличить удельные энергетические характеристики и срок службы НКА, процесс производства таких электродов можно полностью автоматизировать, оптимизировать и сделать производство экологически безопасным.

Целью настоящей работы является изучение пористой структуры и разрядных характеристик ОНЭ, изготовленных на основе металлизированного графитированного войлока «Войлокарб-22» с использованием электрохимического метода заполнения основы активным материалом [1, 2].

Исследуемые образцы оксидноникелевых электродов изготавливались методом электрохимической пропитки предварительно отникелированного графитированного войлока, нарезанного в размер основы 120x173 мм с приваренной кон-

тактной планкой. Электрохимическую пропитку проводили в растворе электролита с соотношением солей Ni:Co = 9:1, pH 3. Изготовленные таким образом электроды формировали в блоках неплотной сборки в избытке электролита КОН ($\rho = 1.19\text{--}1.21 \text{ г/см}^3 + 10 \text{ г/л LiOH}$) следующим режимом: заряд током 11 А в течение 15 ч, разряд током 22 А до 1.0 В.

В качестве отрицательных электродов использовались кадмиевые электроды ламельной конструкции, сепаратор – нетканый иглопробивной полипропилен. После формирования блоки разбирали, оксидноникелевые электроды просушивали на воздухе одни сутки, прессовали на гидравлическом прессе в однослойной бязевой салфетке под давлением 100 кг/см².

Разрядные характеристики исследуемых ОНЭ изучались в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов типа ФКМ [2], в которых на один ОНЭ, расположенный по центру, приходилось два кадмиевых электрода ламельной конструкции ёмкостью по 17 А·ч каждый.

Циклирование макетов проводилось таким же режимом, что и аккумуляторов FKM110P: в пересчёте на один электрод заряд проводился током 3 А в течение 9 ч, разряд – током 2.5 А до потенциала ОНЭ 1.58 В по цинковому электроду сравнения. В макетах также исполь-

зовали в качестве сепаратора нетканый иглопробивной полипропилен, электролит – раствор КОН плотностью 1.23 г/см³, с добавлением 10 г/л LiOH. Приведём средние характеристики ОНЭ, испытываемых в макетах аккумуляторов FKM:

Масса, г			Содержание Ni ²⁺ , %	C _{теор} , А·ч	C _{факт} , А·ч
основы	электрода	активной массы			
69.9	140.8	65.6	53.0	19.7	17.6

Пористая структура металловолочной основы и оксидноникелевых электродов на различных этапах их изготовления изучалась методом контактной эталонной порометрии [3]. Общая пористость определялась методом гидростатического взвешивания.

Порометрические кривые исследуемых объектов приведены на рис. 1.

Из рис. 1 и данных, приведённых в табл. 1, видно, что из исходного углеграфитированного

войлока с монопористой структурой с размером пор в 10–50 мкм (рис. 1, а) в ходе последующих операций (никелирования, электрохимической пропитки, формировки и прессования) изготовлены оксидноникелевые электроды с полидисперсной пористой структурой с размером пор в диапазоне от 0.01 до 100 мкм (рис. 1, б). При этом общая пористость объектов снижается от 92 % для исходного углеграфитового материала до 45 % для сформированного и подпрессованного ОНЭ.

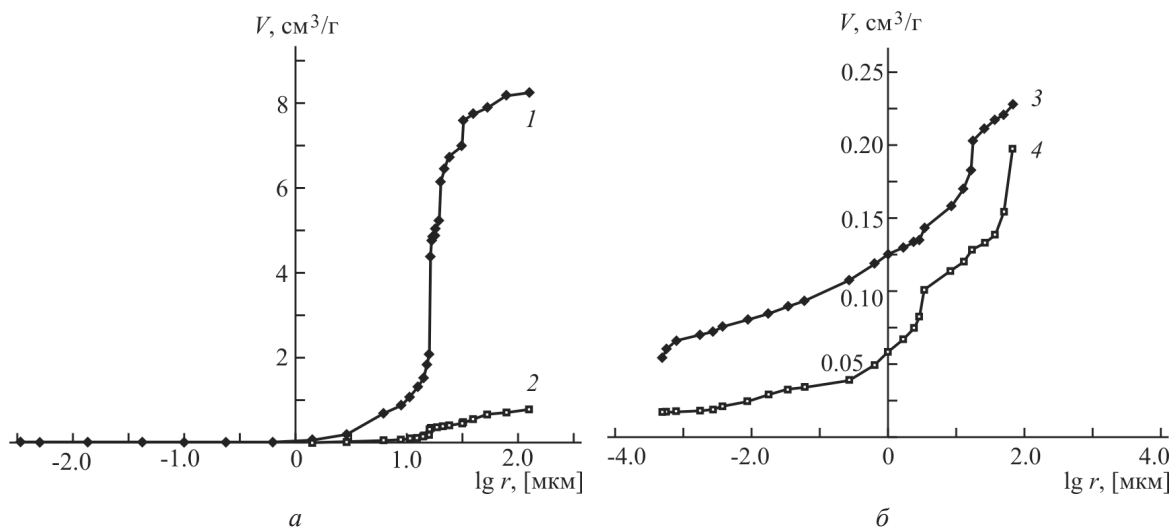


Рис. 1. Интегральные кривые зависимости объёма пор (влагосодержания) исходных материалов (а) и оксидноникелевых электродов (б) от размера пор: 1 – «Войлокарб-22» (исходный), 2 – «Войлокарб-22» (никелированный), 3 – оксидноникелевый электрод (заполнение АМ электрохимической пропиткой), 4 – оксидноникелевый электрод (сформированный, прессованный)

Распределение пор по радиусам в исследуемых образцах

Таблица 1

Материал	Общая пористость, %	Радиус пор, мкм					
		0.001–0.01	0.01–0.1	0.1–1	1–10	10–50	50–100
«Войлокарб-22» исходный	91.8	-	-	0.5	11.6	82.8	5.1
«Войлокарб-22» никелированный	82.8	-	-	-	11.4	70.6	18.0
ОНЭ после электрохимической пропитки	46.7	30.7	6.3	10.1	9.8	17.5	25.6
ОНЭ сформированный, прессованный	44.6	9.3	5.6	5.0	14.0	27.1	39.0

Испытания макетов никель-кадмиевых аккумуляторов проводились по методике ГОСТ Р МЭК 62259-2007, разработанной для аккумуляторов ФКМ. Результаты испытаний приведены на рис. 2 и в табл. 2.

Как видно из полученных данных, макеты никель-кадмиевых аккумуляторов с разработанным оксидноникелевым электродом на основе никелированного углеграфитового войлока по всем

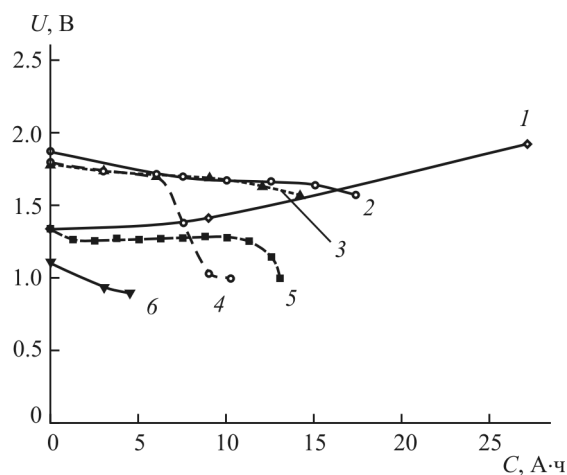


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые макетов никель-кадмиевых аккумуляторов ФКМ с ОНЭ на основе никелированного графитированного войлока: 1 – заряд током 3 А; 2 – разряд током 2.5 А до 1.58 В; 3 – разряд током 18 А до 1.58 В; 4 – разряд током 18 А до 1 В; 5 – разряд током 2.5 А при -18°C ; 6 – разряд током 18 А при -18°C

показателям превысили требования ГОСТ Р МЭК 62259-2007.

На рис. 3 приведено изменение ёмкости макетов никель-кадмиевых аккумуляторов с исследуемыми оксидноникелевыми электродами в процессе циклирования. Видно, что исследуемые ОНЭ показывают циклическую стабильность, разрядная ёмкость в течение 40 разряд-зарядных циклов снижается менее чем на 5.6%.

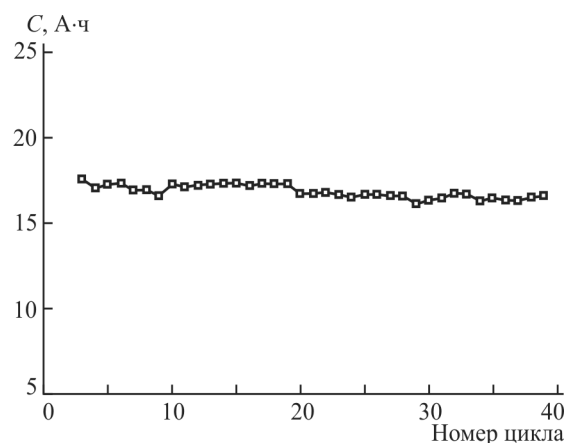


Рис. 3. Изменение разрядной ёмкости макетов никель-кадмиевых аккумуляторов с ОНЭ на основе никелированного графитированного войлока в процессе циклирования: ток заряда – 3 А; ток разряда – 2.5 А до потенциала 1.58 по цинковому электроду сравнения

Результаты испытаний исследуемых оксидноникелевых электродов в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов ФКМ по методике ГОСТ Р МЭК 62259-2007

Таблица 2

Вид испытаний	Время разряда	Пункты и требования ГОСТ Р МЭК 62259-2007
Разряд током $0.2C$ при 20°C до $U=1$ В, мин	5 ч 30 мин	п.7.2.15 ч
Разряд током $1C$ при 20°C до $U=1$ В, мин	46 мин	п.7.2.138 мин
Разряд током $0.2C$ при -18°C до $U=1$ В, мин	5 ч 12 мин	п.7.2.32 ч 24 мин
Разряд током $1C$ при -18°C до $U=0.9$ В, мин	15 мин	п.7.2.312 мин
Разряд постоянным током $10C$ при нормальных условиях в течение 5 с	$U=0.512-0.385$ В	п.7.2.4 на 5 с $U > 0$, В

Таким образом, разработанная технология изготовления ОНЭ на основе металлизированного графитированного войлока «Войлокарб-22» позволяет формировать в электродах полидисперсную пористую структуру с оптимальным распределением пор по размерам, что и приводит к увеличению разрядных характеристик оксидноникелевых электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришин С. В., Якубовская Е. В., Волынский В. В., Казаринов И. А. // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 97–102.
2. Гришин С. В., Якубовская Е. В., Волынский В. В., Казаринов И. А. // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. ст. молодых ученых : в 2 т. Саратов, 2011. Т. 2. С. 134–139.
3. Вольфович Ю. М., Багоцкий В. С., Сосенкин В. Е., Школьников Е. И. // Электрохимия. 1980. Т. 16, вып. 8. С. 1620–1653.