

УДК 541.136

**РАЗРЯДНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА НА МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ УГЛЕГРАФИТОВОЙ ВОЙЛОЧНОЙ ОСНОВЕ****С. В. Гришин, Е. В. Якубовская, В. В. Волынский, И. А. Казаринов\****ОАО «Завод АИТ», г. Саратов**E-mail: sergey.grishin80@mail.ru**\*Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского»**E-mail: kazarinovia@info.sgu.ru*

Поступила в редакцию 11 г.

Данное исследование посвящено разработке технологии изготовления оксидноникелевых электродов на металловолокной основе и изучению их разрядных характеристик. Для изготовления металловолокных основ были выбраны следующие углеродные материалы: углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» и углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22» производства ООО «НПЦ «УВИКОМ»»; сорбент углеродный тканевый АУТ-М-2-150 и углеволокнистый материал «Карбопон-В-22» производства Светлогорского производственного объединения «Химволокно», Беларусь. Отработана технология гальванического никелирования углеродных материалов. Для дальнейшей работы в качестве волоконной основы для ОНЭ был выбран материал «Войлокарб-22» в один слой.

Заполнение металловолокной основы активной массой оксидноникелевого электрода проводилось тремя способами: намазкой пасты; химической пропиткой; электрохимической пропиткой. Электрохимическая пропитка металловолокных основ гидроксидом никеля оказалась наиболее рациональной в технологическом плане. Данная технология позволила получить высокие и стабильные удельные характеристики металловолокных оксидноникелевых электродов.

*Ключевые слова:* оксидноникелевый электрод, углеродные материалы, металловолокные основы, активная масса, гальваническое никелирование.

sdfsdfs

*Key words:* .**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время выпускаемые отечественной и зарубежной промышленностью никель-кадмиевые аккумуляторы с электродами прессованной и металлокерамической конструкции имеют невысокие удельные параметры (30–40 Вт·ч/кг) и ресурс 350–550 циклов. Поэтому исследования ведущих фирм-производителей направлены на увеличение плотности энергии источников тока данного типа, снижение их стоимости и увеличение ресурса. В этом плане особенно широкое развитие получили работы по созданию никель-кадмиевых аккумуляторов с высокоэнергетическими электродами на основе высокопористого материала волоконного типа [1, 2]. Использование этих материалов позволяет сократить расход дорогостоящего металлического никеля в 3–6 раз по сравнению с расходом его в металлокерамических электродах. Высокая пористость (около 90%) волоконной основы позволяет отказаться от электропроводной добавки графита в активную массу оксидноникелевого электрода и тем самым увеличить удельные характеристики щелочных аккумуляторов. Целью настоящей работы является отработка технологии изготовления оксидноникелевого электрода на основе никелированных углеродных войлоков и изучение их разрядных характеристик.

**ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*****Отработка технологии никелирования углеродных войлоков***

Для создания металловолокных основ для оксидноникелевого электрода были выбраны следующие углеродные материалы:

— углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» производства ООО «НПЦ «УВИКОМ»»;

— углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22» производства ООО «НПЦ «УВИКОМ»»;

— сорбент углеродный тканевый АУТ-М-2-150 производства Светлогорского производственного объединения «Химволокно», Беларусь;

— углеволокнистый материал «Карбопон-В-22» производства Светлогорского производственного объединения «Химволокно», Беларусь.

Свойства исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Никелирование материалов АУТ-М-2-150 и «Карбопон-В-22» не дало приемлемых результатов. Сорбент углеродный тканевый АУТ-М-2-150 после предварительной обработки в растворе ОП отникелировался только по краям рамы для никелирования, материал «Карбопон-В-22» из-за большой толщины плохо никелировался, имелись места

Разрядные характеристики оксидноникелевого электрода на металлизированной углеграфитовой войлочной основе

Таблица 1

Физико-химические свойства исследуемых графитовых материалов

Технический показатель углеродного материала	Войлокарб-22 (п.№5)	Войлокарб-22 (п.№15)	УВИС-АК-В	Карбопон-В-22	АУТ-М-2-150
Электросопротивление, Ом/квадрат	(0.3–0.4)	(0.3–0.4)	(3–5)	-	-
Размер минимальных пор, А	-	-	500	-	-
Размер основных пор, А	-	-	5	-	-
Адсорбирующая способность по катионам металлов ( $Fe^{2+}$ , $Co^{2+}$ , $Ni^{2+}$ ), кг/кг электрода	(1–3)	(1–3)	(0.5–1.0)	-	-
Содержание углерода, %	Не менее 99	Не менее 99	Не менее 85	99,8	-
Устойчивость к воздействию концентрированных кислот, щелочей	Устойчив	Устойчив	Устойчив	Устойчив	устойчив
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	(100–300)	(100–300)	(1300–1500)	-	700–2000
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	309	438	190	290±60	241
Ширина, см	44	55	52	40±4	150
Предельный адсорбционный объём пор, см <sup>3</sup> /г	-	-	0.41	-	0.3–0.9
Массовая доля золы, %	-	-	1.9	0.1–1	-
Адсорбционная активность по индикатору метиленовому голубому, мг/г	-	-	198.7	-	-
Влагопроницаемость, %	5–7	5–7	600	-	-

внутри материала, не покрытые никелем, поэтому для дальнейшей работы были выбраны материалы «Войлокарб-22» и «УВИС-АК-В-170». При никелировании материалы, предварительно смоченные в свёрнутом виде в растворе сульфата никеля (II) после раскроя, сильно деформировались и «пузырились», были видны «заломы». Заготовки никелировали в специальных рамах из винипласта. Ориентация волокон: материал «Войлокарб-22» вдоль длинной стороны рамы, материал «УВИС-АК-В-170» вдоль короткой стороны рамы.

Углеволокнистые материалы никелировали в производственной гальванической ванне, рамы завешивали в ванну на одну катодную штангу.

Состав электролита:  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  — 220–320 г/л;  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  — 70–160 г/л;  $NaCl$  — 5–15 г/л;  $H_3BO_3$  — 18–35 г/л; pH 4–5;  $T = 40–50^\circ C$ .

Дополнительно никелировали кромку материала для приварки контактной планки шириной 20 мм, для этого основную поверхность материала закрывали специальным экраном [3].

Для предотвращения расслаивания никелированных материалов предварительно раскроенный

материал разделяли на слои (материалы двухслойные с каркасными нитями). Для дальнейшей работы в качестве волоконной основы для оксидно-никелевого электрода (ОНЭ) был выбран материал «Войлокарб-22» в один слой.

При увеличении времени никелирования увеличивалась масса осаждённого никеля. Толщину никелевого покрытия определяли экспериментальным путём, исходя из массы нанесённого никеля (минимальная масса осаждённого никеля на образец материала размером 338x440 мм составляла 500 г).

В ходе работы был установлен оптимальный режим никелирования углеродных волокнистых материалов в производственной гальванической ванне:

— замачивание материала натянутым на раму в растворе никелирования в производственной гальванической ванне — 1 ч;

— никелирование током 200 А в течение 5 ч или током 250 А в течение 4 ч;

— нанесение дополнительной кромки током 150 А в течение 25 мин или током 100 А в течение 40 мин.

После нанесения никелевого покрытия материалы промывали горячей проточной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 2 суток.

При данном режиме никелирования выход по току не превышал 45%.

#### **Выбор способа заполнения металловолокной основы активной массой оксидноникелевого электрода**

Заполнение металловолокной основы активной массой проводилось тремя способами:

- намазкой пасты;
- химической пропиткой;
- электрохимической пропиткой.

#### **Намазка на установке для заполнения пастой активного материала**

Для заполнения металловолокной основы намазкой были приготовлены 3 активные массы различного состава:

1) состав пасты для намазки (содержание в пасте Ni — 45.2%; Co — 5.3%):

сферический гидроксид никеля (II) (ГН) — 800 г; раствор NaKMЦ (3%) — 300 мл;

раствор CoSO<sub>4</sub>, концентрация Co<sup>2+</sup> — 157 г/л, — 300 мл;

2) состав пасты для намазки (содержание в пасте Ni — 36.1%, Co — 4.0%):

сферический ГН — 1600 г; раствор NaKMЦ (3.15%) — 495 мл; раствор CoSO<sub>4</sub>, концентрация Co<sup>2+</sup> — 142 г/л, — 225 мл.

3) состав пасты для намазки (содержание в пасте Ni — 40.4%, Co — 4.4%):

сферический ГН — 1800 г; раствор NaKMЦ (4%) — 550 мл; раствор CoSO<sub>4</sub>, концентрация Co<sup>2+</sup> — 152 г/л, — 250 мл;

Для приготовления пасты смешивали раствор NaKMЦ и раствор CoSO<sub>4</sub>, добавляли сферический гидроксид никеля (II), перемешивали 15–20 мин. Пасту перетирали в дисольвере в течение 30 ± ±15 мин. После чего её выливали в ванну установки для намазки.

Размер электродных основ: 120x70 мм.

На установке для намазки электродов был выставлен зазор между валками, равный 1.85 мм, что составляет 80% от средней толщины заготовки электродов.

Электроды после намазки (15–20-кратное прохождение через валки) сушили на воздухе 1.5 ± ±0.5 ч, затем подпрессовывали на прессе и сушили на воздухе в течение 2-х суток.

Для изучения разрядных характеристик металловолокных оксидноникелевых электродов были собраны ячейки с отрицательными ламельными электродами КН150Р, сепаратор — нетканый иглопробивной полипропиленовый материал «Геоком-Д-200» (производства ОАО «Комитекс», г. Сыктывкар).

Результаты формирования ячеек приведены в табл. 2.

#### **Химическая пропитка в растворах сульфата никеля (II)**

Для химической пропитки вырезали из металловолокной основы по три заготовки размером 100x100 мм, которые пропитывали в растворе сульфата никеля (II) концентрацией Ni<sup>2+</sup> 286–312 г/л. Для этого помещали образцы в раствор сульфата никеля (II) и выдержали при температуре 85°C при постоянном перемешивании 4 ч. Затем извлекли из раствора и оставляли на 30 мин для кристаллизации. Далее обрабатывали раствором KOH (ρ = 1.19–1.23 г/см<sup>3</sup>) при T = 60–70°C в течение 2 ч и оставляли без подогрева на 17 ч. Электроды промывали конденсатом до нейтральной реакции фенолфталеина. Этот цикл повторяли 7 раз. Далее образцы высушивали в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 100°C и взвешивали.

Неравномерность привеса объясняется изменением в ходе пропитки концентрации сульфата никеля(II) и гидроксида калия. Двухслойные углеграфитовые материалы расслаиваются, накопление ГН происходит между слоями никелированных углеграфитовых материалов неравномерно.

#### **Химическая пропитка в растворах нитрата никеля (II)**

Химическую пропитку металловолокных основ проводили в растворе нитрата никеля (II) с концентрацией Ni<sup>2+</sup> 286–312 г/л, используя различные способы активации кобальтом:

I вариант — Co(OH)<sub>2</sub> на поверхности электрода;

II вариант — CoSO<sub>4</sub> на поверхности электрода;

III вариант — Co(OH)<sub>2</sub> на металловолокной основе.

pH 4–5; T = 80–85°C, размер электродных основ — 90x75 мм.

Co(OH)<sub>2</sub> на поверхности электрода. Металловолокные основы пропитывали в растворе нитрата

Разрядные характеристики оксидноникелевого электрода на металлизированной углеродной войлочной основе

Таблица 2

Характеристики металловолокнистых оксидноникелевых электродов (заполнение основ активной массой (АМ) осуществлялось намазкой и электрохимической пропиткой)

	I вариант пасты		II вариант пасты		III вариант пасты		Электрохим. пропитка	
Масса основы, г	24.18		26.05		30.51		22.48	
$S_{осн}$ , $дм^2$	0.82		0.82		0.78		0.81	
Масса АМ, г	14.62		15.33		16.16		18.68	
Содержание $Ni^{2+}$ в АМ, %	45.23		55.68		57.22		58.50	
$C_{теор}$ , А·ч	3.02		3.90		4.22		4.99	
№ цикла	Ёмкость, А·ч	$K_{исп} Ni$ , %	Ёмкость, А·ч	$K_{исп} Ni$ , %	Ёмкость, А·ч	$K_{исп} Ni$ , %	Ёмкость, А·ч	$K_{исп} Ni$ , %
1	1.83	60.6	2.60	66.7	-	-	3.48	69.7
2	1.77	58.6	2.55	65.4	3.03	71.8	3.42	68.5
3	1.83	60.6	2.91	74.6	3.2	75.8	3.40	68.1
10	2.08	68.8	3.09	79.2	3.31	78.4	3.40	68.1
19	2.23	73.8	3.20	82.0	2.83	67.1	3.18	63.7
20	2.22	73.5	3.19	81.8			3.20	64.1
30	2.26	74.8	3.24	83.1			3.27	65.5
40	2.35	77.8	3.29	84.4			3.62	72.5
50	2.34	77.5	3.24	83.1			3.50	70.1
60	2.38	78.8	3.24	83.1			3.33	66.7
70			3.51	90.0			3.43	68.7
80			3.36	86.1			3.15	63.1
88			3.40	87.2			3.13	62.7
89							3.15	63.1
90							3.22	64.5
100							3.20	64.1

Примечание. Режим формирования: заряд током 1 А в течение 4.5 ч; разряд током 1 А до потенциала 1.58 В по цинковому электроду.

никеля (II) с концентрацией  $Ni^{2+}$  286–312 г/л в течение 4 ч, затем оставляли для кристаллизации на воздухе на 0.5 часа. Обрабатывали в растворе КОН ( $\rho=1.19-1.23$  г/см<sup>3</sup>) при температуре 70–90°C в течение 2 ч и оставляли без подогрева на 17 ч. Далее отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. Электроды сушили в сушильном шкафу при температуре 100°C в течение 2 ч и взвешивали. Пропитку повторяли до получения постоянной массы электродов. Предварительно пропитанные и высушенные электроды обрабатывали в растворе сульфата кобальта с концентрацией кобальта (II) 157 г/л и оставляли для кристаллизации на воздухе в течение 0.5 ч. Затем обрабатывали в растворе гидроксида калия ( $\rho = 1.19-1.23$  г/см<sup>3</sup>,  $T = 70-90^\circ C$ ) в течение 2 ч  $\pm$   $\pm 10$  мин и оставляли в растворе на ночь без

подогрева. Далее электроды отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. После этого электроды высушивали при  $T = 90^\circ C$  в течение 2 ч до постоянного веса.

*CoSO<sub>4</sub> на поверхности электрода.* Предварительно пропитанные и высушенные электроды обрабатывали в растворе сульфата кобальта (II) с концентрацией кобальта 157 г/л и после этого высушивали при  $T = 90^\circ C$  до постоянной массы (2 ч).

*Co(OH)<sub>2</sub> на металловолокнистой основе.* Металловолокнистые основы перед пропиткой в растворе нитрата никеля (II) пропитывали в растворе сульфата кобальта (II) с концентрацией кобальта 157 г/л. Затем подсушивали на воздухе в течение 30 мин. Далее обрабатывали раствором КОН ( $\rho = 1.19-1.23$  г/см<sup>3</sup>,  $T = 60-70^\circ C$ ) в течение 2 ч  $\pm$

$\pm 10$  мин и оставляли в растворе без подогрева на 17 ч. Электроды промывали конденсатом до нейтральной реакции по фенолфталеину.

Привес активной массы при пропитке и значение теоретической ёмкости электродов приведены в табл. 3.

### Электрохимическая пропитка

Электрохимическая пропитка металловолокной основы была проведена в лабораторных условиях в электролите следующего состава:

раствор нитрата никеля (II) с концентрацией 236.8 г/л — 1200 мл;

раствор сульфата кобальта (II) с концентрацией 142.1 г/л — 223 мл (соотношение  $Ni^{2+}: Co^{2+} = 9:1$ );

режим пропитки:  $i_k = 0.054 \text{ A/cm}^2$ ;  $T = 80\text{--}85^\circ\text{C}$ ; pH 3–4.

Аноды — никелевые (никель, осаждённый на раме при никелировании углеволокнистого войлока; отходы никелевых анодов). Размер металловолокных основ — 115x71 мм.

Так как истинная поверхность металловолокной основы на несколько порядков больше, чем видимая площадь, то значение оптимального тока для пропитки подбиралось опытным путём.

После пропитки проводилась кристаллизация соли на воздухе в течение 0.5 ч, обработка в растворе KOH ( $\rho = 1.20 \text{ г/см}^3$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ , 45 мин). Далее проводились отмывка дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушка при  $T = 90^\circ\text{C}$  до постоянной массы (2 ч). Наилучшие

результаты по заполнению основы активным материалом получены при плотности тока 0.54–0.9  $\text{A/cm}^2$ .

Были собраны ячейки с электродами, полученными электрохимической пропиткой. Результаты формирования приведены в табл. 2.

Удельные характеристики металловолокных ОНЭ в зависимости от способа заполнения активной массой приведены в табл. 4.

### ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При выборе углеграфитовой основы для металловолокного оксидноникелевого электрода были учтены результаты всех проведённых технологических операций: никелирования, заполнения активной массой металловолокной основы, прочность приваривания контактной планки к металловолокной основе методом точечной контактной сварки. На материале «Войлокарб-22» производства ООО «НПЦ «УВИКОМ»» в один слой были получены никелевые покрытия хорошего качества и необходимой толщины (достигнута определённая механическая прочность покрытия, позволяющая приварить контактную планку) в ванне со стандартным электролитом никелирования.

Намазная технология нанесения активной массы оксидноникелевого электрода на металловолокную основу позволила изготовить электроды с теоретической ёмкостью около 4.0 А·ч (см. табл. 2). Наибольшее значение коэффициента использования активной массы показали электроды, изготовленные из пасты варианта II ( $K_{исп} = 74.5\%$ ).

Таблица 3

Заполнение металловолокных основ гидроксидом никеля (II) химической пропиткой в растворе  $Ni(NO_3)_2$

	Вариант I с $Co(OH)_2$		Вариант II с $CoSO_4$		Вариант III с $Co(OH)_2$ наоснове	
	«Войлокарб» 1 слой	«УВИС» 1 слой	«Войлокарб» 2 слоя	«Войлокарб» 1 слой	«Войлокарб» 1 слой	«Войлокарб» 1 слой
Масса заготовки	23.94	18.91	27.8	21.70	21.87	20.63
Масса после 3-х пропиток	38.75	35.28	56.72	36.27	46.39	45.11
Масса после 5-ти пропиток	45.19	41.75	69.23	44.71	49.71	46.12
Масса после 7-ми пропиток	56.25	51.34	77.21	50.61	55.74	56.21
Масса с $CoSO_4$	-	-	80.57	52.94	-	-
Масса с $Co(OH)_2$	58.64	53.26	-	-	24.35 перед пропиткой в $Ni(NO_3)_2$	22.48 перед пропиткой в $Ni(NO_3)_2$
Масса АМ, г	34.7	34.35	52.77	31.24	33.87	35.58
Ёмкость теоретич., А·ч	9.27	9.18	14.10	8.34	9.00	9.50

Разрядные характеристики оксидноникелевого электрода на металлизированной углеграфитовой войлочной основе

Таблица 4

Сравнение удельных разрядных характеристик металловолокных оксидноникелевых электродов в зависимости от способа заполнения основ активной массой

Способ заполнения основ АМ	$h_{\text{эл-да}}$ , мм	$V_{\text{эл-да}}$ , см <sup>3</sup>	$m_{\text{эл-да}}^*$ , г	$m_{\text{Ni}}$ , г	$C_{\text{теор.}}$ , А·ч	$C_{\text{зц}}$ , А·ч	$K_{\text{исп}}$ , %	$C_v$ , А·ч/см <sup>3</sup>	$C_m$ , А·ч/г
Химическая пропитка	После формирования и прессования 1.80–2.01	16.61	56.21	20.8	9.5	5.46	57.5	0.33	0.10
Намазка	После намазки и прессования 2.2–2.3 после формирования и прессования 1.55–1.62	13.12	41.38	8.54	3.9	2.91	74.6	0.22	0.07
Электрохимическая пропитка	После формирования и прессования 1.57–1.61	15.74	41.16	10.9	4.99	3.4	68.54	0.22	0.08

Заполнение металловолокных основ химической пропиткой позволяет довести теоретическую ёмкость изготовленных оксидноникелевых электродов до 9.5 А·ч (см. табл. 3, вариант III). Однако эта технология заполнения металловолокной основы активной массой приводит к низким значениям коэффициента активной массы ( $K_{\text{исп}} = 57.5\%$ , см. табл. 4). По-видимому, здесь необходима оптимизация по количеству гидроксида никеля (II) в порах металловолокной основы.

Электрохимическая пропитка металловолокных основ гидроксидом никеля (II) оказалась наиболее рациональной в технологическом плане. Да и удельные характеристики показаны оксиднони-

келевыми электродами в этом случае на высоком уровне. Особенно следует отметить стабильность разрядных характеристик электродов при их циклировании (см. табл. 2, 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrahdo W., Lee W.W., Sutulla R.A., *Lighweighted A.* //J. Power Sources. 1984. Vol. 12 (3). P. 249–265.
2. Галкин В. В., Лихоносков С. Д., Кулыга В. П., Проскуракова И. М. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы VII Междунар. конф. / Под ред. проф. И. А. Казаринова. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2008. С.70–72.
3. Вольнский В. В. Электрохимические и физико-механические закономерности формирования оксидноникелевых электродов на волоконной полимерной основе: Дис. ...канд. техн. наук. Саратов, 1998. 156 с.