

УДК 541.138.2

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВНЕСЕНИЯ КОБАЛЬТА В АКТИВНУЮ МАССУ
ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОЙЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ НА ИХ ЁМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Ю. Л. Гунько, А. А. Слёттов, О. Л. Козина, Е. Ю. Ананьева[✉], М. Г. Михаленко

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева»
603950, Россия, Нижний Новгород, Минина, 24*

[✉] E-mail: ananieva.elena@yandex.ru, cn-gunko2008@yandex.ru

Поступила в редакцию: 03.10.2019 / Принята: 17.10.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Экспериментально установлено, что применение в никель-цинковых аккумуляторах в качестве положительных оксидноникелевых металловолокнистых электродов на пористых полимерных основах приводит к значительному снижению их ёмкости. Уменьшить отравляемость цинкатором положительных электродов такого типа возможно при введении в состав активной массы гидроксида кобальта. Исследованы различные способы введения активирующей добавки в активную массу электрода. Показано, что химическое осаждение гидроксида кобальта в порах металловолокнистого оксидноникелевого электрода и гальваническое осаждение сплава никель-кобальт на поверхности никелированных волокон полипропиленовой основы приводят примерно к одинаковому увеличению ёмкости металловолокнистых оксидноникелевых электродов в условиях никель-цинковых аккумуляторов.

Ключевые слова: никель-цинковый аккумулятор, оксидноникелевый электрод, полимерная основа, активное вещество, ёмкость, гидроксид кобальта.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Influence of the Method of Introducing Cobalt Into the Active Mass of Positive Metal-lock Electrodes
of Nickel-Zinc-batteries on Their Capacitance Characteristics**

Yuri L. Gun'ko, <https://orcid.org/0000-0002-9094-2477>, cn-gunko2008@yandex.ru

Alex A. Sletov, <https://orcid.org/0000-0001-7229-9839>, alexey180nn@mail.ru

Olga L. Kozina, <https://orcid.org/0000-0002-9284-7465>, cn-gunko2008@yandex.ru

Elena Y. Ananieva[✉], <https://orcid.org/0000-0002-8881-7642>, ananieva.elena@yandex.ru

Mikhail G. Mikhalenko, <https://orcid.org/0000-0002-1668-5038>, tep@nntu.ru

*Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R. E. Alekseev
24 Minin St., Nizhny Novgorod 603950, Russia*

Received: 03 October 2019 / Accepted: 17 October 2019 / Published: 23 December 2019

It is experimentally established that the use of Ni-Zn batteries as positive oxide-Ni electrodes of metal-cell electrodes on porous polymer bases leads to a significant decrease in their capacity. Reduce zincate poisoning of positive electrodes of this type is possible with the introduction of cobalt hydroxide into the active substance. Various methods of introducing an activating additive into the active mass of the electrode have been studied. It is shown that the chemical deposition of cobalt hydroxide in the pores of the metal-oxide Ni electrode and galvanic deposition of Ni-Co alloy on the surface of Ni-plated fibers of polypropylene base leads to approximately the same increase in the capacity of metal-oxide Nickel electrodes in Ni-Zn batteries.

Keywords: Ni-Zn battery, Ni-oxide electrode, the polymer-based active material, the capacity, the hydroxide of cobalt.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в связи с развитием технологий изготовления оксидно-никелевых и цинковых электродов наблюдается рост интереса к электрохимической системе никель – цинк. Известные зарубежные и отечественные производители источников тока, такие как Varta, Power Genix, Acme Power, ВРI), начали производить никель-цинковые аккумуляторы разнообразных типов и характеристик как альтернативу литиевым аккумуляторам.

Никель-цинковые (НЦ) аккумуляторы обладают рядом преимуществ по сравнению с другими щелочными аккумуляторами. К ним относятся высокие мощностные характеристики и максимальное для щелочных аккумуляторов разрядное напряжение, стабильное в широком диапазоне нагрузок, а также более низкая стоимость по сравнению с никель-кадмиевыми (НК) аккумуляторами [1].

Однако НЦ-аккумуляторы обладают и рядом существенных недостатков, которые ограничивают их применение. Это, во-первых, перемещение активной массы цинкового электрода по его высоте и в пространство положительного электрода с осаждением оксида цинка в порах оксидно-никелевого электрода (ОНЭ), что приводит к «отравлению» последнего [2]. Во-вторых, различная отдача по току при заряде у оксидноникелевого и цинкового электрода (70–75% и 100% соответственно) приводит к накоплению заряженной фазы в активной массе цинкового электрода, в то время как ОНЭ остаётся незаряженным [1, 3]. В результате происходит снижение ёмкости НЦ-аккумулятора, так как положительный электрод является ограничителем ёмкости. Для устранения этого явления необходимо проводить периодические глубокие разряды аккумулятора, что существенно усложняет их эксплуатацию.

В настоящее время в НЦ-, как и в НК-аккумуляторах, используются металлокерамические положительные электроды. Они в меньшей степени подвержены отравлению цинкатом по сравнению с электрода-

ми ламельной конструкции [3]. Однако такие электроды дороги, сложны в изготовлении и характеризуются большим расходом никеля на единицу ёмкости электрода. Для НК-аккумуляторов за рубежом были разработаны металловолокнистые оксидноникелевые электроды с волокнистой структурой [4]. В России разработкой электродов подобного рода занимаются, в частности, в Саратовском государственном университете имени Н. Г. Чернышевского [5] и Казанском национальном исследовательском техническом университете имени А. Н. Туполева [6] и в других организациях. В таких электродах используется войлочно-матричная токопроводящая основа с нанесённым на неё слоем металлического никеля. Благодаря ветвистой волокнистой структуре материала обеспечивается хороший подвод электрического тока по всему объёму активной массы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В Нижегородском государственном техническом университете имени Р. Е. Алексеева на кафедре «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», нами были изготовлены электроды на пористых никелированных полипропиленовых основах и испытаны в качестве положительных электродов НЦ и никель-железных (НЖ) аккумуляторов при разрядной плотности тока 3 мА/см². Исследования показали, что такие электроды в условиях НЦ-аккумуляторов подвержены отравляющему воздействию цинката (рис. 1).

Улучшить ёмкостные характеристики металловолокнистых ОНЭ и снизить воздействие цинкатов можно за счёт введения в их активную массу специальных добавок. Наиболее эффективны в этом плане добавки, содержащие соединения кобальта.

Согласно данным исследований, представленных в [7], активационный эффект действия соединений кобальта на ОНЭ сводится к следующему. Последовательная цепочка процессов растворения, комплексообразования, окисления гидрокомплексов ко-

бальта(II) и образования структуры CoHO_2 , встроенной в поверхностные слои кристаллической решётки гидроксидов никеля, которая имеет прочные водородные связи, создаёт условия для возникновения $\gamma\text{-NiOOH}$ с характерной дефектностью структуры, заторможенностью её трансформации из гексагональной слоистой в ромбоэдрическую с расширением ван-дер-ваальсовых полостей.

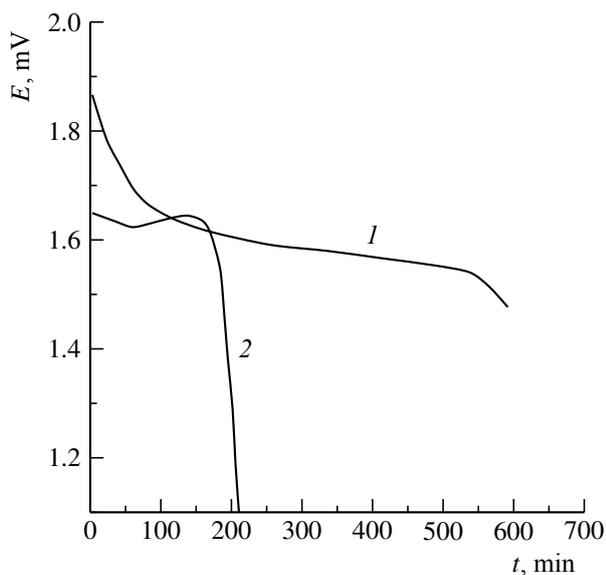


Рис. 1. Разрядные кривые металловолокного ОНЭ: 1 – в составе НЖ-аккумулятора; 2 – в составе НЦ-аккумулятора

Fig. 1. Discharge curves of the metal-foam battery: 1 – in the composition of the NG-battery; 2 – in the composition of the NC-battery

Эти факторы, а также то, что встроенные фрагменты CoHO_2 выступают как зародыши кристаллизации β -фазы Ni(OH)_2 , определяют увеличение полноты фазового перехода от структуры $\gamma\text{-NiOOH}$ к структуре $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ при разряде электродов, ведут к расширению интервала изменения средней степени окисления никеля в процессах окисления-восстановления на положительном электроде и увеличению разрядной ёмкости аккумулятора. Данный механизм действует и в случае, когда соединения кобальта вводятся на поверхность кристаллов гидроксида никеля, и при соосаждении, когда образуются смешанные гидроксиды никеля(II) – кобальта(II) [7].

Поэтому нами было решено изучить влияние добавки кобальта и способа его введения в положительную активную массу на работу металловолокного электрода НЦ-аккумулятора. Введение кобальта проводилось двумя способами:

- 1) путём осаждения на никелевую полимерную основу сплава Ni-Co с содержанием металлического кобальта $\approx 30\%$ и никеля $\approx 70\%$;
- 2) путём пропитки никелевой полимерной основы в соли $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ с последующей обработкой в калиевой щёлочи для перевода сульфата кобальта в гидроксид.

Для обоих экспериментов изготовили несколько предварительно никелированных пористых основ. Затем электроды покрыли сплавом Ni-Co в течение 12 часов при силе тока 4.5 mA/cm^2 из раствора следующего состава [8]: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 130–140 г/л; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 110–120 г/л; KCl – 10–15 г/л; H_3BO_3 – 20–30 г/л.

Далее полученные заготовки 2 раза последовательно были пропитаны в насыщенном растворе $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при температуре 90 – 100°C и растворе KOH концентрацией 300 г/л при температуре 80 – 90°C для перевода сульфата никеля в гидроксид (после каждой серии пропитки основы промывались до нейтральной реакции промывных вод и сушились).

Для второй серии опытов каждую основу 5 раз по полтора часа последовательно пропитали в насыщенном растворе $\text{NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 г/л KOH для перевода сульфата в гидроксид, а затем пропитали в растворах $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и 300 г/л KOH (после каждой серии пропитки основы промывали и просушивали).

Количество активного вещества в пересчете на металлический никель, внесённого в пористую металловолокную основу разными способами, было примерно одинаковым. Все оксидноникелевые электроды предварительно формировали в системе НК-аккумулятора, а затем подвергли последова-

тельными циклами заряда и разряда в составе НЦ-аккумуляторов.

На рис. 2 представлены разрядные кривые оксидноникелевых электродов без добавки кобальта, с пропиткой в соли кобальта и с осаждённым сплавом Ni-Co на 2-м цикле при разрядной плотности тока 3 mA/cm^2 . Аккумуляторы с положительными электродами обоих способов введения добавки кобальта продемонстрировали примерно одинаковую ёмкость и величину разрядного напряжения. Аккумуляторы с ОНЭ без добавки кобальта имели ёмкость примерно на 40% ниже.

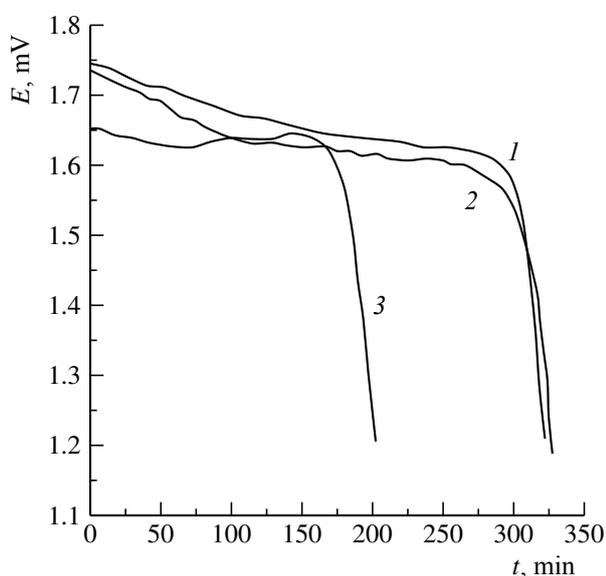


Рис. 2. Влияние добавки Co на разрядные кривые положительного металловолокочного электрода НЦ-аккумулятора: 1 – внесение добавки Co в состав активной массы путём пропитки в растворе сульфата кобальта; 2 – внесение Co в состав активной массы путём нанесения сплава Ni-Co; 3 – без добавки Co

Fig. 2. Effect of cobalt additive on discharge curves of positive metal-lock electrode of NC battery: 1 – adding Co to the active mass by impregnation in cobalt sulfate solution; 2 – adding Co to the active mass by applying Ni-Co alloy; 3 – without Co additive

Это связано с тем, что в процессе формирования аккумуляторов осаждённый сплав подвергается значительному окислению с образованием гидроксида никеля как активного вещества и гидроксида кобальта как активирующей добавки. На это указывают анодные вольтамперометрические зави-

симости (рис. 3), полученные для сплава Ni-Co и чистого Ni в щелочном растворе. Измеренные токи окисления сплава никель – кобальт более чем на порядок превышают токи окисления чистого никеля $j_a, \text{ mA/cm}^2$.

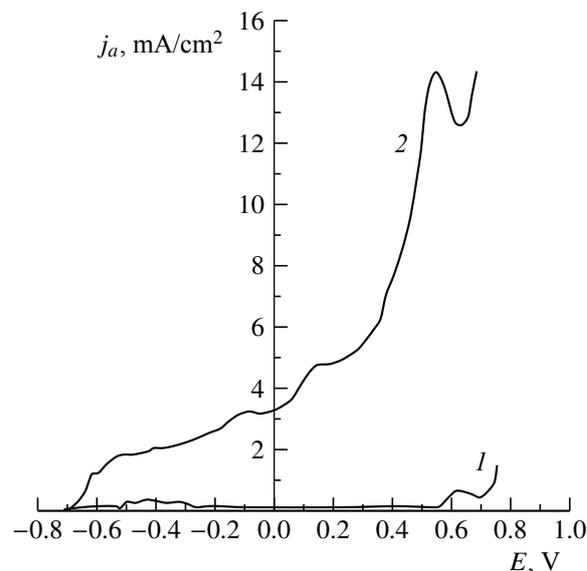


Рис. 3. Анодные хроновольтамперометрические зависимости гальванических осадков Ni и Ni-Co сплава. Скорость развёртки потенциала – 2 мВ/с; электролит – 5М KOH: 1 – покрытие Ni нанесено из раствора состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г/л}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ г/л}$; 2 – покрытие сплавом Ni-Co нанесено из раствора состава $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ г/л}$, $\text{CoSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} - 120 \text{ г/л}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ г/л}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ г/л}$

Fig. 3. Anode hronologicheskie based on galvanic precipitation of Ni and Ni-Co. Potential sweep rate 2 mV/s; electrolyte – 5M KOH: 1 – Ni coating deposited from a solution of composition $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ g/l}$, $\text{NaCl} - 15 \text{ g/l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ g/l}$; 2 – coating with alloy of Ni-Co deposited from a solution of composition $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 100 \text{ g/l}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 120 \text{ g/l}$; $\text{NaCl} - 15 \text{ g/l}$, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30-40 \text{ g/l}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для обеспечения более высоких ёмкостных характеристик оксидно-никелевых электродов в условиях работы никель-цинковых аккумуляторов положительная активная масса должна содержать соединения кобальта. Введение добавки кобальта в состав активной массы может быть осуществлено путем осаждения сплава Ni-Co на предварительно никелированную пори-

стую полимерную основу с последующим окислением этого сплава при формировании положительного электрода или путем пропитки электрода, поры которого предварительно заполнены гидроксидом никеля, последовательно в растворах соли кобальта и щелочи. Способ введения добавки кобальта в активную массу ОНЭ на никелированных полимерных основах практически

не повлиял на их ёмкостные характеристики при работе в никель-цинковых аккумуляторах. В то же время необходимо отметить, что осаждение сплава Ni-Co позволяет значительно уменьшить количество пропиток электродов в растворах соли никеля и щёлочи и соответственно сократить время изготовления положительных электродов такой конструкции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Прикладная электрохимия / под ред. А. П. Томилова. М. : Химия, 1984. 520 с.
3. Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А. Химические источники тока. М. : Высш. шк., 1990. 240 с.
4. FNC® Battery systems for stationary applications, Hoppecke Batterie Systeme GmbH : [сайт]. URL: <https://www.hoppecke.com/en/products/powerline-industrial-batteries> (дата обращения: 06.10.2019).
5. Гришин С. В., Якубовская Е. В., Вольнский В. В., Казаринов И. А. Разрядные характеристики

- оксидноникелевого электрода на металлизированной углеграфитовой войлочной основе // Электрохимическая энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 96–101.
6. Морозов В. М. Стартерные аккумуляторные батареи с повышенным пусковым током на основе наноструктурированных никелевых электродов для систем электроснабжения автотранспортных средств : дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2014. 175 с.
7. Ежов Б. Б. Физико-химические основы активации гидроксидноникелевого электрода : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 48 с.
8. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Машиностроение, 1991. 384 с.

REFERENCES

1. *Khimicheskie istochniki toka : spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [N. V. Korovin, A. M. Skundin (Eds.). Chemical current sources : handbook]. Moscow. Izd-vo MEI, 2003. 740 p. (in Russian).
2. Tomilov A. P. *Prikladnaya elektrohimiya* [Applied electrochemistry]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 520 p. (in Russian).
3. Vyrypaev V. N., Dalian M. A., Nikolsky V. A. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical current sources]. Moscow, Vushshaya Shkola, 1990. 240 p. (in Russian).
4. FNC® Battery systems for stationary applications, Hoppecke Batterie Systeme GmbH. Site. Available at: <https://www.hoppecke.com/en/products/powerline-industrial-batteries> (accessed 06 October 2019).
5. Grishin S. V., Yakubovskaya E. V., Volynskij V. V., Kazarinov I. A. Discharge characteristics of Nickel oxide electrode on metallized

- carbon-graphite felt base. *Elektrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 2. pp. 96–101 (in Russian).
6. Morozov V. M. *Starternye akkumulyatornye batarei s povyshennym puskovym tokom na osnove nanostrukturirovannykh nikel'evykh elektrodov dlya sistem elektrosnabzheniya avtotransportnykh sredstv. Dis. cand. tekhn. nauk* [Starter batteries with increased starting current on the basis of nanostructured Nickel electrodes for power supply systems of vehicles. Diss. Cand. Sci. (Tech.)]. Kazan, 2014. 175 p.
7. Ezhov B. B. *Physico-chemical principles of activation hydroxypropylcellulose electrode. Dis. cand. him. nauk* [Physico-chemical principles of activation hydroxypropylcellulose electrode. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.)]. Saratov, 1994. 48 p.
8. Melnikov P. S. *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroenii* [Handbook of electroplating in engineering]. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1991. 384 p. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гунько Юрий Леонидович – доктор технических наук, профессор кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: cn-gunko2008@yandex.ru

Слётков Алексей Александрович – аспирант кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: alexey180nn@mail.ru

Козина Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: sn-gunko2008@yandex.ru

Ананьева Елена Юрьевна – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: ananieva.elena@yandex.ru

Михаленко Михаил Григорьевич – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Технология электрохимических производств и химия органических веществ», Нижегородский государственный технический университет. Служебный тел.: 8(8312)436-83-73, e-mail: tep@nntu.ru

Библиографическое описание статьи

Гунько Ю. Л., Слётков А. А., Козина О. Л., Ананьева Е. Ю., Михаленко М. Г. Влияние способа внесения кобальта в активную массу положительных металлощелочных электродов никель-цинковых аккумуляторов на их ёмкостные характеристики // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 198–203. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>

For citation

Gun'ko Yu. L., Sletov A. A., Kozina O. L., Ananieva E. Y., Mikhalenko M. G. Influence of the Method of Introducing Cobalt Into the Active Mass of Positive Metal-alk Electrodes of Nickel-Zinc-batteries on Their Capacitance Characteristics. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp.198–203 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-198-203>