

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физической химии

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНЫХ
МАСС И ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАДМИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НИКЕЛЬ-
КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ТИПА НКБН**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКАЯ РАБОТА

студентки 2 курса 251 группы
направления 04.04.01 – «Химия»
Институт химии

Тыщицкой Кристины Андреевны

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

И. А. Казаринов

Зав.кафедрой:

д.х.н., профессор

И .А. Казаринов

Саратов 2017

Введение

Актуальность и цель работы. Некоторые типы кадмиевых электродов никель-кадмиевых аккумуляторов (ламельные, намазные, прессованные, пленочные) изготавливаются из оксида кадмия с введением активирующей добавки – гидроксида никеля (II). В дальнейшем, в процессе формировки, активная масса кадмиевых электродов претерпевает целый ряд химических и электрохимических превращений, приводящих к образованию продуктов, различающихся по физико-химическим свойствам. В то же время от физико-химических свойств и стабильности образующихся продуктов существенно зависит эффективность процесса формировки кадмиевых электродов и, следовательно, удельные характеристики аккумуляторов.

Нестабильность разрядных характеристик кадмиевых электродов существенно зависит и от физико-химических характеристик исходных компонентов активной массы: оксида кадмия, свойств активирующих и технологических добавок.

Поэтому **целью работы** явилось установление оптимальных физико-химических параметров порошков оксида кадмия, гидроксида никеля (II) и изучение влияния дисперсности гидроксида никеля (II) на электрохимические характеристики порометаллических кадмиевых электродов.

В работе решались следующие **задачи**:

1. Изучение физико-химических свойств различных образцов оксида кадмия и влияния их на электрохимические характеристики кадмиевых электродов:

- а) фазовый состав, структура и дисперсность образцов оксида кадмия;
- б) установление корреляции между физико-химическими характеристиками оксида кадмия и удельным содержанием основного вещества (кадмия).

2. Изучение влияния дисперсности гидроксида никеля (II) на структурные и электрохимические характеристики кадмиевых электродов:

а) влияние дисперсности гидроксида никеля (II), вводимого в форме суспензии;

б) определение электрохимически активной удельной поверхности кадмиевых электродов;

в) определение коэффициента использования кадмия в намазных кадмиевых электродах никель-кадмиевых аккумуляторов.

Объём и структура работы. Магистерская работа состоит из введения, трех глав, включая литературный обзор, заключение, техники безопасности и списка цитируемой литературы (44 источников). Работа изложена на 66 страницах машинописного текста, иллюстрирована 35 рисунками и содержит 14 таблиц.

Основное содержание работы

Никель-кадмиевые аккумуляторы типа НКБН в течение многих лет используются в качестве источника электропитания бортовой системы, некоторых типов самолетов.

Одной из самых эффективных активирующих добавок в активную массу кадмиевого электрода является гидроксид никеля (II). По структурным, химическим, электрохимическим свойствам, а так же по целому ряду специфических взаимодействий с кадмием и гидроксидом кадмия, он удовлетворяет большинству критериев, предъявляемых к активирующим добавкам.

В работах проведенных ранее показано, что как правило наиболее эффективными являются тонкодисперсные фракции $Ni(OH)_2$. В связи с этим было проведено диспергирование суспензии производственного гидроксида никеля на ультразвуковой установке и в шаровой планетарной мельнице.

Результаты дисперсного анализа образцов гидроксида никеля (II) после

различной продолжительности ультразвуковой обработки (УЗО) приведены на рисунках 1- 5 и в таблице 1. Как видно из приведенных рисунков и данных таблицы 1, ультразвуковая обработка суспензии приводит к незначительному увеличению высокодисперсных фракций (1–5 мкм). При этом относительное содержание крупнодисперсной фракции (более 50 мкм) остается практически неизменным.

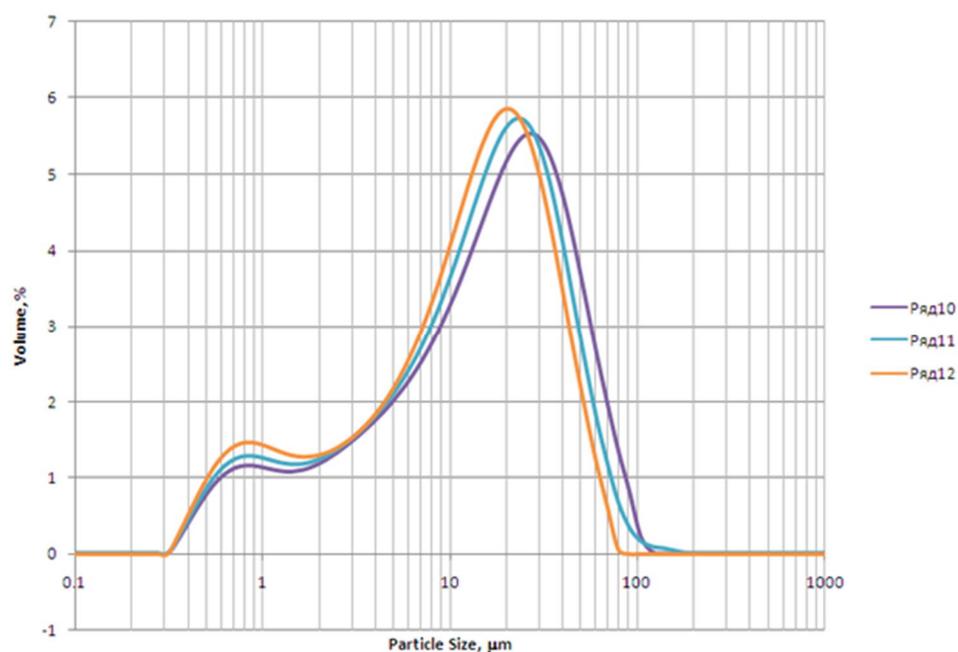


Рисунок 1 – Дифференциальные кривые распределение частиц исходного образца (производственного) гидроксида никеля (II) по размерам (дополнительная УЗО в измерительной кювете: 10 – 0%; 11 – 10%; 12 – 50%)

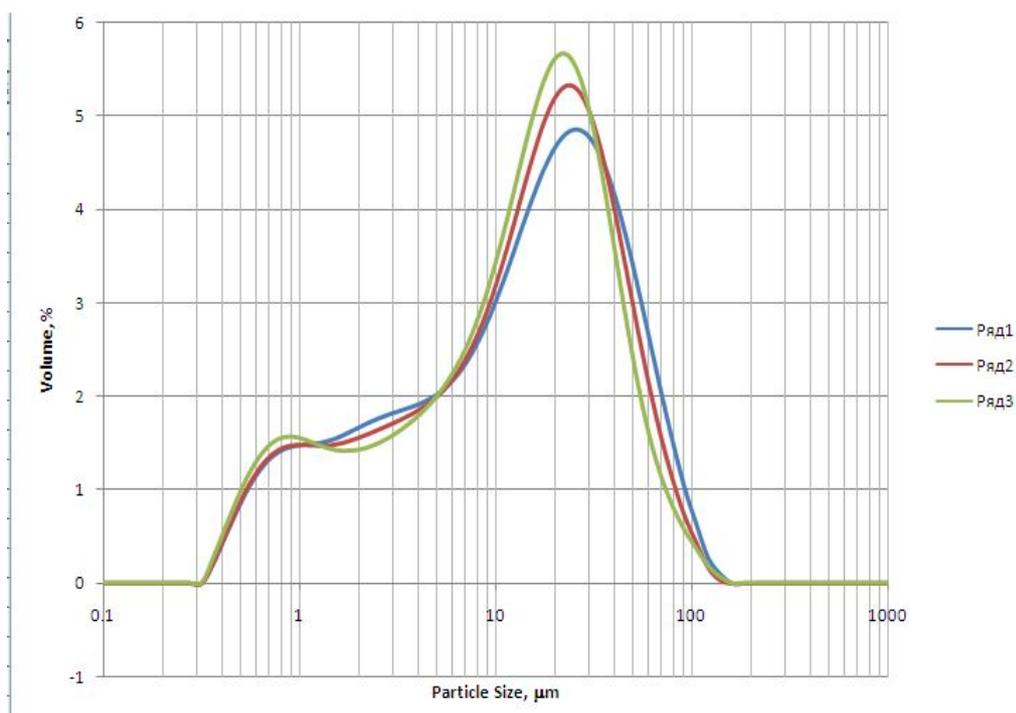


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые распределение частиц гидроксида никеля (II) по размерам после УЗО в течение 5 мин (дополнительная УЗО в измерительной кювете: 1 – 0%; 2 – 10%; 3 – 50%)

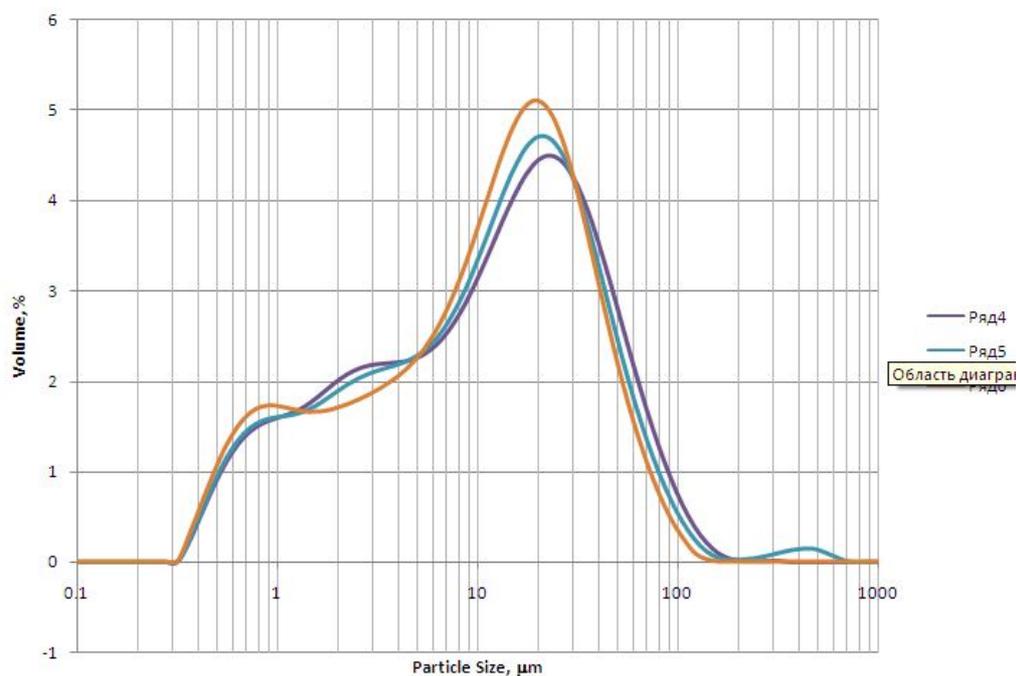


Рисунок 3 – Дифференциальные кривые распределение частиц гидроксида никеля (II) по размерам после УЗО в течение 10 мин (дополнительная УЗО в измерительной кювете: 4 – 0%; 5 – 10%; 6 – 50%)

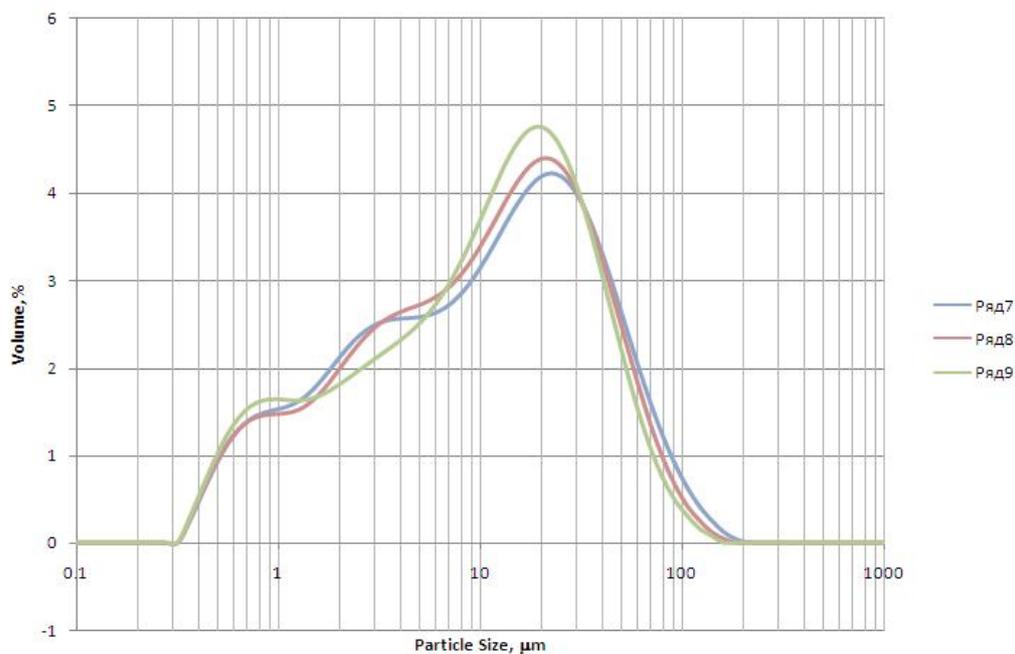


Рисунок 4 – Дифференциальные кривые распределение частиц гидроксида никеля (II) по размерам после УЗО в течение 20 мин (дополнительная УЗО в измерительной кювете: 7 – 0%; 8 – 10%; 9 – 50%)

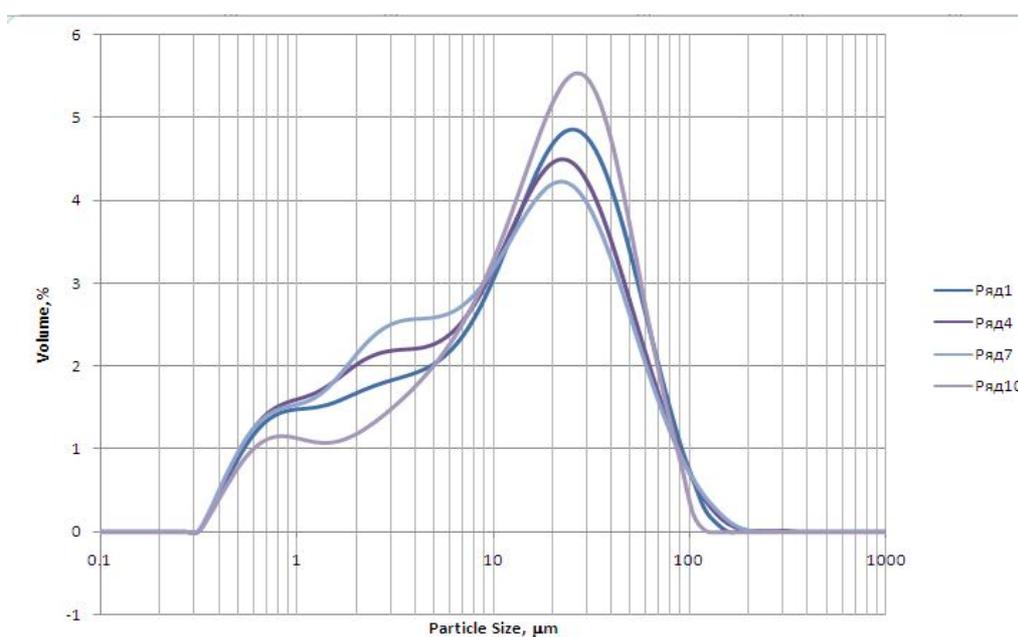


Рисунок 5 – Дифференциальные кривые распределение частиц гидроксида никеля (II) по размерам после УЗО при различных временах (мин): 1 – 5; 4 – 10; 7 – 20; 10 – 0.

Таблица 1 – Распределение частиц по размерам у исследуемых образцов гидроксида никеля (II) до и после ультразвуковой обработки суспензии и после обработки в шаровой планетарной мельнице

№ п/п	Условия диспергирования гидроксида никеля (II)	Размер частиц, мкм				
		до 1.0	1.0 – 5.0	5.0 – 20.0	20.0 – 50.0	более 50
		Относительное содержание частиц данного размера, %				
1	исходный	6.7	16.4	35.5	30.6	10.8
2	УЗО, 5 мин	8.0	20.8	33.9	26.9	10.4
3	УЗО, 10 мин	8.6	21.9	33.5	23.7	10.1
4	УЗО, 20 мин	10.0	24.9	32.2	23.2	9.7
5	шаровая мельница, 2 мин	13.4	34.8	44.2	7.6	-
6	шаровая мельница, 4 мин	14.3	38.5	43.3	3.9	-
7	шаровая мельница, 6 мин	14.7	46.1	36.4	2.8	-

Более существенное изменение фракционного состава суспензии гидроксида никеля (II) происходит после диспергирования ее в шаровой планетарной мельнице (см. табл. 1): содержание высокодисперсных фракций (1–5 мкм) достигает 50–60 %; практически исчезает крупнодисперсная фракция (более 20 мкм).

О происшедшем изменении дисперсного состава суспензии гидроксида никеля (II) свидетельствуют данные рисунка 6, на котором представлены кривые распределения частиц гидроксида никеля (II) по размерам в сравнении с исходным образцом.

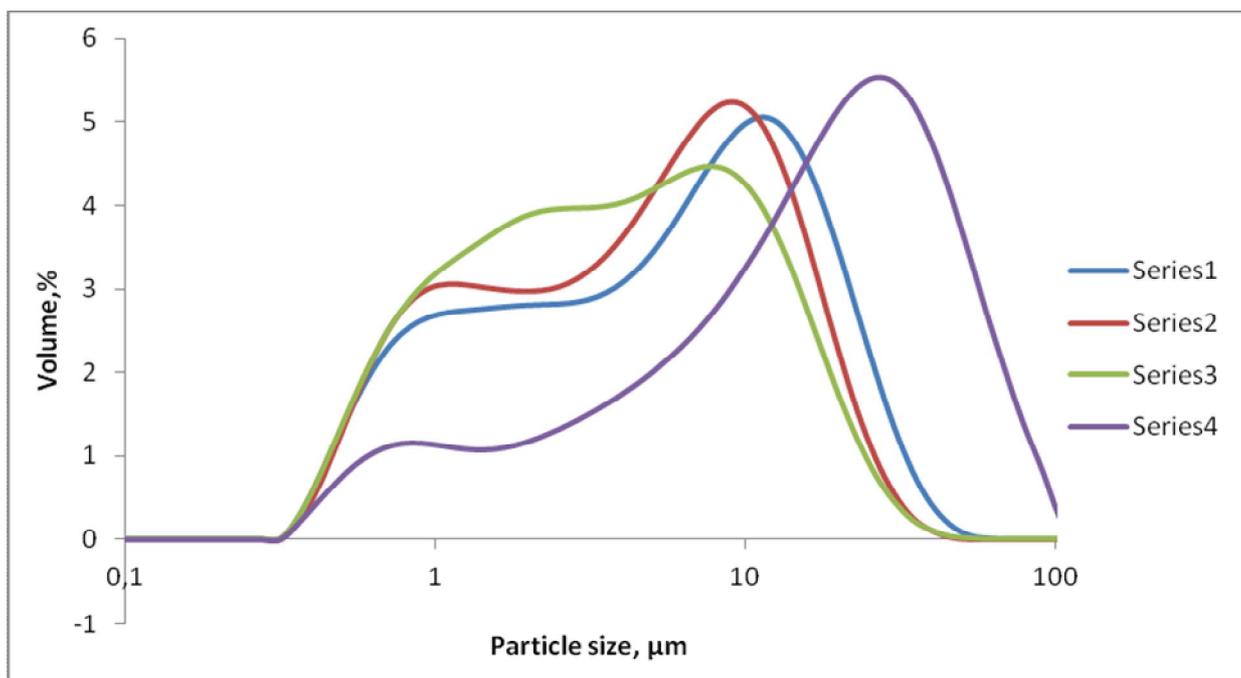


Рисунок 6— Дифференциальные кривые распределение частиц гидроксида никеля (II) по размерам после диспергирования шаровой планетарной мельнице при различных временах (мин): 1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 0.

Таким образом, проведенные исследования по влиянию диспергирования на физико-химические характеристики (прежде всего, дисперсность) исходного гидроксида никеля (II) показали, что существенное изменение фракционного состава суспензии гидроксида никеля (II) происходит после диспергирования ее в шаровой планетарной мельнице: содержание высокодисперсных фракций (1–5 мкм) достигает 50–60 %; практически исчезает крупнодисперсная фракция (более 50 мкм). Ультразвуковая обработка суспензии образца гидроксида никеля (II) приводит к незначительному увеличению высокодисперсных фракций (1–5 мкм). При этом относительное содержание крупнодисперсной фракции (более 50 мкм) остается практически неизменным.

Разрядные характеристики порометаллических кадмиевых электродов, изготовленных из производственного оксида кадмия с добавкой 5 мас. %

гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности, полученные в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов на 1-ом, 5-ом формировочном циклах и на 9-ом контрольном цикле представлены на рисунках 7- 9 и в таблицах 2 и 3.

Режим формировки: ток заряда и разряда – 20 мА; время заряда: 1 цикл – 150 % от теоретической емкости электрода; последующие заряды – 120 % от емкости электрода на предшествующем разряде; разряд до напряжения 1.0 В. Контрольные циклы 6 -10 проводились при токах заряда и разряда 40 мА.

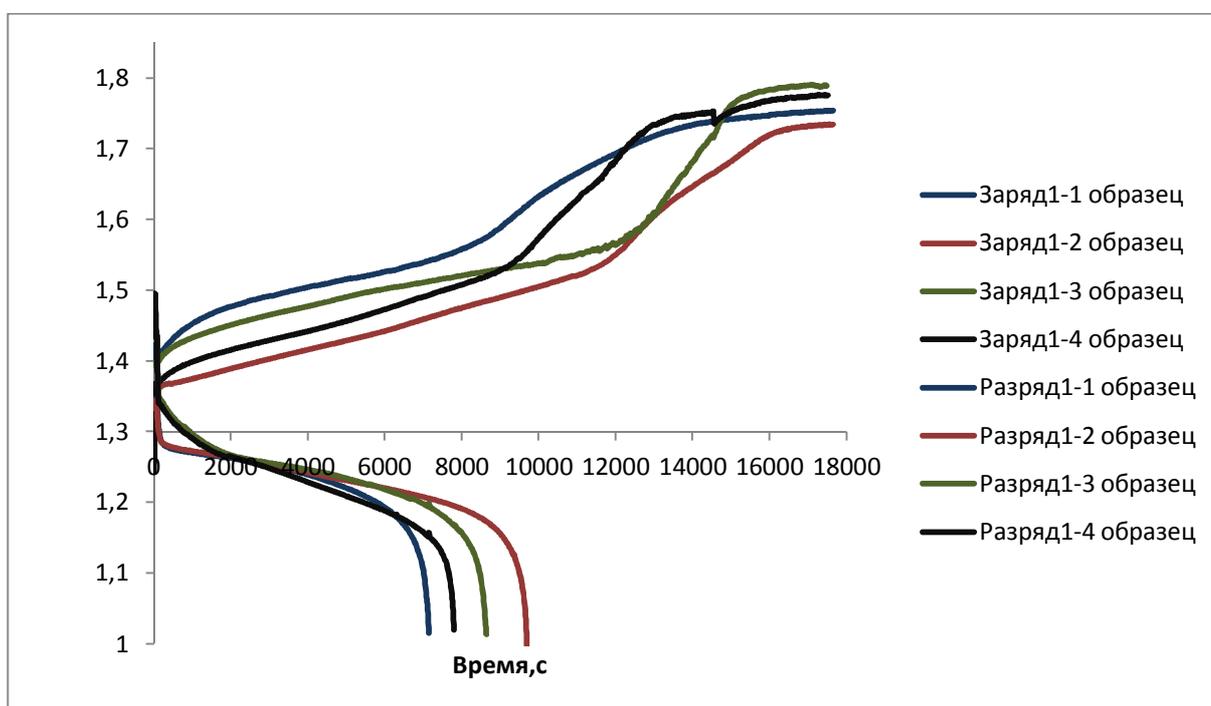


Рисунок 7 – Зарядные и разрядные кривые макетов никель-кадмиевых аккумуляторов на 1-ом формировочном цикле ($I_{зар}=I_{разр}=20$ мА, $U_{разр}=1.0$ В) с порометаллическими кадмиевыми электродами, содержащими 5 мас. % гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности (табл. 8): 1 – исходный; 2 – УЗО, 20 мин.; 3 – шаровая мельница, 6 мин.; 4 – шаровая мельница, 15 мин.

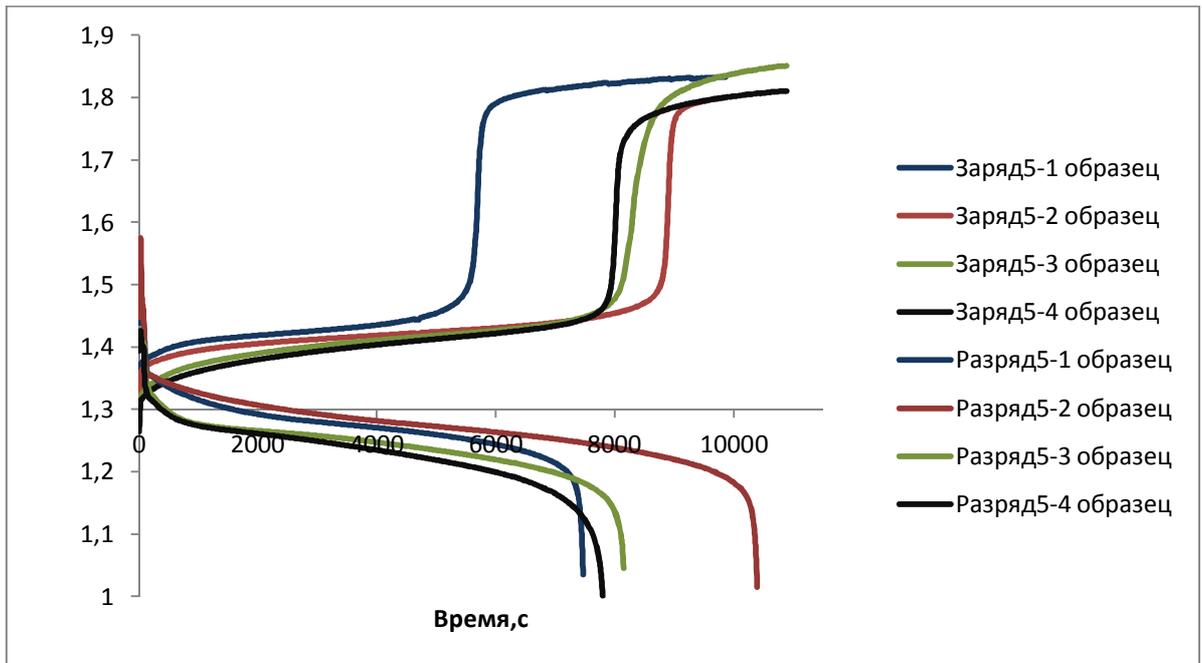


Рисунок 8 – Зарядные и разрядные кривые макетов никель-кадмиевых аккумуляторов на 5-ом формировочном цикле ($I_{зар}=I_{разр}=20$ мА, $U_{разр}=1.0$ В) с порометаллическими кадмиевыми электродами, содержащими 5 мас. % гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности (табл. 8): 1 – исходный; 2 – УЗО, 20 мин.; 3 – шаровая мельница, 6 мин.; 4 – шаровая мельница, 15 мин.

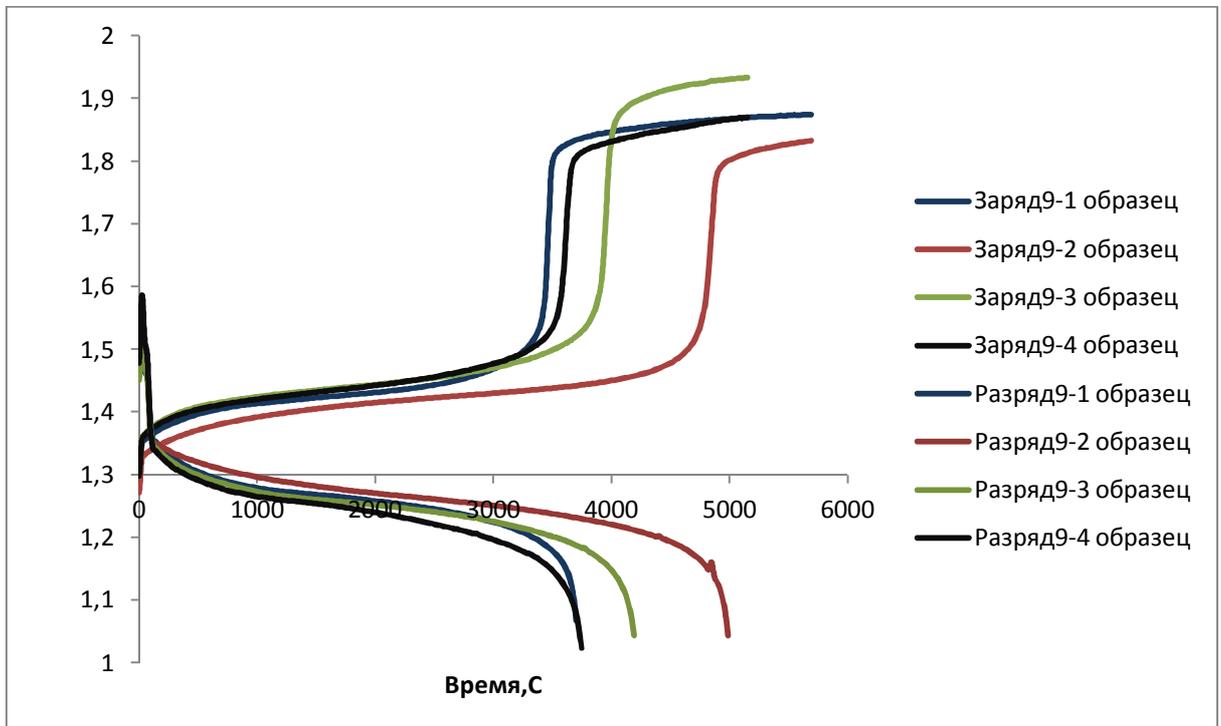


Рисунок 9– Зарядные и разрядные кривые макетов никель-кадмиевых аккумуляторов на 9-ом контрольном цикле ($I_{зар}=I_{разр}=40$ мА, $U_{разр}=1.0$ В) с порометаллическими кадмиевыми электродами, содержащими 5 мас. % гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности (табл. 8): 1 – исходный; 2 – УЗО, 20 мин.; 3 – шаровая мельница, 6 мин.; 4 – шаровая мельница, 15 мин.

дисперсности (табл. 8): 1 – исходный; 2 – УЗО, 20 мин.; 3 – шаровая мельница, 6 мин.; 4 – шаровая мельница, 15 мин.

Таблица 2 – Разрядные характеристики порометаллических кадмиевых электродов с добавкой 5 мас. % гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов на 5-ом формировочном цикле: $I_{зар} = I_{разр} = 20$ мА; $U_{разр} = 1.0$ В (1- CdO + 5 мас. % Ni(OH)₂ (исходн.); 2- CdO + 5 мас. % Ni(OH)₂ (20 мин. УЗО); 3 - CdO + 5 мас. % Ni(OH)₂ (6 мин. - мельница); 4 - CdO + 5 мас. % Ni(OH)₂ (15 мин. - мельница)

№ образца Ni(OH) ₂	№ электрода	Масса CdO, г	Емкость теор., мА·час	Время разр., час (5 цикл)	Емкость разр., мА·час (5 цикл)	К _{исп} , %	К _{исп} , % (средн.)
1	1	0,254	106,8	2,07	41,4	38,8	37,3±1,9
	2	0,303	127,3	2,19	43,8	34,4	
	3	0,254	106,8	2,06	41,2	38,6	
2	4	0,208	87,7	2,80	56,0	63,9	62,9±0,8
	6	0,228	95,9	2,96	59,2	61,7	
	7	0,217	91,4	2,89	57,8	63,2	
3	8	0,195	82,1	2,58	51,6	62,9	63,7±0,5
	9	0,166	70,1	2,26	45,2	64,5	
	10	0,183	76,9	2,45	49,0	63,7	
4	14	0,161	67,3	1,92	38,4	57,1	52,8±4,3
	16	0,214	89,5	2,17	43,4	48,5	

Таблица 3 – Разрядные характеристики порометаллических кадмиевых электродов с добавкой 5 мас. % гидроксида никеля (II) различной степени дисперсности в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов на 9-ом контрольном цикле: $I_{зар} = I_{разр} = 40$ мА; $U_{разр} = 1.0$ В

№ образца Ni(OH) ₂	№ электрода	Масса CdO, г	Емкость теор., мА·час	Время разр., час (9 цикл)	Емкость теор., мА·час (9 цикл)	К _{исп} , %	К _{исп} , % (средн.)
1	1	0,254	106,8	1,03	41,2	38,6	36,3±1,8
	2	0,303	127,3	1,07	42,8	33,6	
	3	0,254	106,8	0,98	39,2	36,7	
2	4	0,208	87,7	1,32	52,8	60,2	57,0±4,1
	6	0,228	95,9	1,22	48,8	50,9	
	7	0,217	91,4	1,37	54,8	60,0	
3	8	0,195	82,1	1,32	52,8	64,3	64,7±1,0
	9	0,166	70,1	1,16	46,4	66,2	
	10	0,183	76,9	1,22	48,8	63,5	
4	14	0,161	67,3	0,98	39,2	58,2	52,4±5,8
	16	0,214	89,5	1,04	41,6	46,5	

Приведенные в таблицах 2 и 3 результаты показывают, что диспергирование производственного образца гидроксида никеля (II) приводит к существенному повышению его активирующего эффекта и, как следствие, к повышению электрохимической активности кадмиевых электродов, изготовленных на его основе: $K_{исп}$ кадмия на формировочных циклах достигает 60 - 65 %.

Ультразвуковая обработка суспензии образца гидроксида никеля (II) приводит к незначительному увеличению высокодисперсных фракций (1–5 мкм). При этом относительное содержание крупнодисперсной фракции (более 50 мкм) остается практически неизменным.

Более существенное изменение фракционного состава суспензии гидроксида никеля (II) происходит после диспергирования ее в шаровой планетарной мельнице: содержание высокодисперсных фракций (1–5 мкм) достигает 50–60 %; практически исчезает крупнодисперсная фракция.

Таким образом, изучение влияния дисперсности гидроксида никеля (II) на электрохимические характеристики порометаллических кадмиевых электродов, проведенное в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов показало, что дисперсность гидроксида никеля (II), используемого в качестве активирующей добавки, является определяющим параметром, а оптимизируя ее можно получать высокие разрядные характеристики кадмиевых электродов ($K_{исп}$ кадмия более 60-65 %). Получение активных фракций (высокодисперсных) гидроксида никеля (II) можно осуществлять, как оптимизируя условия его синтеза, так и используя различные технологии диспергирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследования физико-химических свойств образцов оксида кадмия показали: по химическому и фазовому составу все исследуемые образцы оксида кадмия практически не различаются между собой и представляют чистую, хорошо окристаллизованную фазу оксида кадмия.

2. Проведенные исследования по влиянию физико-химических характеристик исходных образцов оксидов кадмия показали их не существенное влияние на расформируемость и электрохимические свойства изготовленных из них кадмиевых электродов.

3. Проведенные исследования по влиянию диспергирования на физико-химические характеристики (прежде всего, дисперсность) исходного гидроксида никеля (II) показали, что существенное изменение фракционного состава суспензии гидроксида никеля (II) происходит после диспергирования ее в шаровой планетарной мельнице: содержание высокодисперсных фракций (1–5 мкм) достигает 50–60 %; практически исчезает крупнодисперсная фракция (более 50 мкм). Ультразвуковая обработка суспензии образца гидроксида никеля (II) приводит к незначительному увеличению высокодисперсных фракций (1–5 мкм). При этом относительное содержание крупнодисперсной фракции (более 50 мкм) остается практически неизменным.

4. Изучение влияния дисперсности гидроксида никеля (II) на электрохимические характеристики порометаллических кадмиевых электродов, проведенное в макетах никель-кадмиевых аккумуляторов показало, что дисперсность гидроксида никеля (II), используемого в качестве активирующей добавки, является определяющим параметром, а оптимизируя его можно получать высокие разрядные характеристики кадмиевых электродов ($K_{исп}$ кадмия более 60-65 %). Получение активных фракций (высокодисперсных) гидроксида никеля (II) можно осуществлять как, оптимизируя условия его синтеза, так и используя различные технологии диспергирования.

5. Оценка величины удельной поверхности кадмиевых электродов импедансным методом показала, что исследуемые кадмиевые электроды имеют величину удельной поверхности в пределах 200-400 см²/г, лишь для электродов, изготовленных из образца 2 оксида кадмия, эта величина превышает 1000 см²/г; величина удельной поверхности практически не коррелирует с электрохимической активностью исследуемых кадмиевых электродов, изготовленных из разных образцов оксида кадмия;

6. Высокодисперсные фракции гидроксида никеля (II), введенные в активную массу кадмиевых электродов в качестве активирующей добавки, существенно повысили электрохимическую активность кадмиевых электродов, но практически не оказали влияние на развитие удельной поверхности электродов.