**Ежов, Борис Борисович.**

## Физико-химические основы активации гидроксидноникелевого электрода : диссертация ... кандидата химических наук в форме науч. докл. : 02.00.04. - Саратов, 1994. - 48 с.

## Введение диссертации (часть автореферата)на тему «Физико-химические основы активации гидроксидноникелевого электрода»

Актуальность проблемы. Химические источники тока (ХИТ) являются основными источниками автономного энергопитания современных технических устройств самого различного назначения. Войск и анализ новых систем для аккумулирования и хранения электрической энергии не ослабевав! во веем мире, а в последние годы особенно интенсивно развиваются исследования традиционных химических источников тока, среди которых щелочные аккумуляторы занимают одно из ведущих мест. Это определяется тем, что благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, надежности, простоте обслуживания, длительной сохранности аккумулированной энергии, возможности разряда форсированными режимами, безотказной работе в широком диапазоне климатических условий и способности выдерживать большие механические нагрузки этот тип автономных источников тока незаменим во многих электротехнических устройствах, и особенно тех, которые эксплуатируются в авиации, космической технике, спецтехнике. Значение щелочных аккумуляторов и в перспективе оценивается высоко, несмотря на последние достижения в области свинцовых аккумуляторов и появление высокоэнергетических источников тока с литиевым анодом. Поэтому весьма актуальны исследования, направленные на повышение эффективности использования активных материалов, продление их срока службы, дальнейшее повышение надежности щелочных аккумуляторов.

Кроме того, гидроксидноникелевые электроды (1НЭ), служащие катодами, в большинстве разновидностей щелочных аккумуляторов по совокупности своих физико-химических свойств представляют собой уникальную систему, используемую в электролизёрах с ще^

- 4 — лочным электролитом, электросинтезе органических соединений, а также электрохромных устройствах. Поэтому исследования этой системы актуальны и в плане иовышёния эффективности использования гидроксидноникеяевых электродов, и в этих направлениях, имеющих самостоятельное значение.

Цель настоящей работы. В щелочных аккумуляторах почти всех разновидностей используютея гидроксидноникелевые электроды (ГНЗ), свойства которых , скорость и полнота протекания процессов на них определяют при прочих равных условиях такие важнейшие показатели щелочных аккумуляторов и батарей, как удельные емкостные характеристики, сохранность энергии и другие. Поэтому проблема управления характеристиками щелочных аккумуляторов непосредственно связана с проблемой регулирования процессов, происходящих на поверхности и в твердой фазе гидрокси-дов никеля при протекании электрохимических реакций окисления и восстановления ГНЭ.

Цель© данной диссертационной работы было изучение физико-химических основ процессов, протекающих в гидроксадах никеля, щелочных электролитах и разработка физико-химических принципов получения активационных эффектов на гидр©ксидноинкелевых электродах щелочных аккумуляторов.

Настоящая работа является частью плановых научных иеследо«» ваний кафедры физической химии Саратовского госуниверситета и отдела физической химии НИИ химии СГУ и выполнялась в соответствии с координационными планами Научного Совета АН СССР по теме:и#изико-химичеекие и электрохимические свойства электродных материалов для традиционных и новых источников тока/1

Научная новизна.

Научная новизна проведенного исследования заключается в том,

- 5 что впервые теоретически обоснована и экспериментально надежно и детально подтверждена физико-химическая природа активации гидроксидноникелевых электродов щелочных аккумуляторов.

Впервые выявлены закономерности» связывающие особенности кристаллической структуры высших гидроксидов никеля, с полнотой протекания процесса их электрохимического восстановления.

Установлены физико-химические особенности и расшифрован механизм активационного влияния соединений кобальта на гидроксид-ноникелевые электроды.

Впервые установлено явление "анионной" активации гидроксидноникелевых электродов и изучен механизм такой активации.

Установлены единые физико-химические принципы активации гидроксидноникелевых электродов щелочных аккумуляторов.

На их основе показано, что юегда считавшиеся отравляющими примесями соединения железа, могут проявлять активирующие свойства на гидроксидноникелевых электродах.

Разработан метод квазилинейной безразмерной функции растворимости для термодинамического анализа реальных систем с одноименным ионом - лигандом.

Методами спектроскопии в видимой и У§ областях спектра получены спектральные характеристики гидроксокомплексов кобальта(П) и доказано образование внешнесферных ассоциатов в литиевой и смешанной щелочах.

Показана гедущая роль растворимых продуктов гидроксида кобальта (П) в механизме активации ГОЭ, установлен состав и получены константы устойчивости гидроксокомплексов кобальта (П) в щелочных электролитах различного состава.

На основе полученных результатов предложены и экспериментально обоснованы пути направленного модифицирования структуры гидроксидов никеля.

- 6

Практическая значимость работы.

Развитые в работе представления о влиянии физико-химических свойств гидроксидов никеля и вводимых добавок на электрохимическую активность гидроксидноникелевых электродов позволили провести оптимизацию состава активной массы гидроксидноникелевых электродов металлокерамической конструкции и минимизировать содержание соединений кобальта вводимых в электроды,

На основе развитых представлений о ведущей роли растворимых продуктов гидроксида кобальта в механизме активации им гидроксид ноникелевых электродов установлено, что эффективный способ его введения, это нанесение его на поверхность ^-гидроксида никеля (П).

Разработан способ активации гидроксидноникелевых электродов соединениями железа, считавшимися отравляющими примесями для ГНЭ Выявленные закономерности о природе активационных эффектов на гидрокеидноникелевом электроде, о механизме "анионной" активации позволили предложить для практического использования для гидроксидноникелевых электродов прессованной или порометаллической конструкции совместное использование внутриструктурной и поверхностной активации для повышения активационных эффектов в щелочных аккумуляторах, т.е. совместное использование "анионной" активации и активацией соединениями кобальта (П).

На защиту выносятся,

1. Физико-химический механизм активации гидроксидноникелевых электродов соединениями кобальта.

2. Растворимость и природа растворимых продуктов гидроксида кобальта (П) в растворах щелочей.

3. Метод квазилинейной безразмерной функции растворимости для термодинамического анализа систем с одноименным ионом-лиган-дом.

- 7

4. Влияние изменения природы связей между трехслойными пакетами слоистой структуры ^~гидроксидов никеля на скорость ин-теркалационных процессов и образование характерных дефектов в кристаллической структуре гидроксидов никеля.

5. Способ активации гидроксидноникелевых электродов соединениями железа.

6. Физико-химический механизм "анионной11 активации гидроксидноникелевых электродов.

7. Общие принципы активации гидроксидноникелевых электродов,имеющих в своем составе после заряда аккумуляторов ¿Г-гидроксид никеля.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 5-м Всесоюзном Симпозиуме "Двойной слой и адсорбция на твердых электродах\* (Таллин, 1978), на Всесоюзной конференции "Электрохимическая энергетика" (Москва, 1979 г.), на ХП-ом Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Баку, 1981 г.), на П-ей Всесоюзной конференции "Электрохимическая энергетика" (Москва, 1964 г.), на ХУ-ом Всесоюзном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Киев, 1985 г.), на ХУ1-ом Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений (Красноярск, 1987 г.), на ХХУТ Междуна' родном коллоквиуме по спектроскопии (София, Болгария, 1989 г.) на ХХУШ-ой Международной конференции по координации химии (Гера, Германия, 1990 г.), на 41-ом Совещании Международного электрохимического общества (Прага, Чехия, 1990 г.), на 42-ом Совещании Международного электрохимического общества (Монтрё, Швейцария» 1991 г.), на 1У~ом Всесоюзном С о Ее щ а -нии " Термодинамика и структура гидроксокомплексов в раство

- 8 рах (Киев, 1986 г.), Конференции молодых ученых (Москва, МГУ, 1983 г.), а также на Сессии Научного Совета по электрохимии (секция химические источники тока) (Одесса, 1981 г.), на Сессии Научного Совета по физической химии ионных расплавов и твер дых электролитов (Секция твердых электролитов) (Рига, 1932 г.); на Юбилейной сесеии Научного Совета Института электрохимии АН СССР (Москва, 1987 г.), на Научно-технических Советах НШХИТ (Саратов) и ежегодных научных конференциях НИИХимии и химического факультета Саратовского госуниверситета с 1976 по 1993г.г. по материалам диссертационного исследования получены три авторских свидетельства.

Личный вклад автора.

В работах, выполненных в соавторстве и включенных в диссертацию, личный вклад автора выразился в постановке задач, разработке методических подходов к их решению, постановке и непосредственном участии в экспериментальных исследованиях, обработке, интерпретации, теоретическом анализе и обобщении полученных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Физико-химическая характеристика гидрокеидов никеля

Совокупное рассмотрение научных исследований по анализу кристаллической структуры гидрокеидов никеля показывает, что все гидроксиды никеля имеют кристаллическую структуру, содержащую бесконечные двумерные комплексы в виде трехслойных пакетов. Первый и третий слой в них состоят из ОН или 0 групп, уложенных по принципу плотнейшей гексагональной упаковки, а внутренний слой содержит ионы никеля, располагающиеся в октаэдрических пустотах между ними. В зависимости от условий получения и степени окисле росс и искал— ' гъс\* л л ?ст в езднёвд ния никеля, как показывает анализ литературы, связь между трехслойными пакетами в структуре осуществляется дисперсионными силами (силами Ван-дер-Ваальеа), водородными или ионными силами, или их совокупностью, которые однако намного слабее прочных связей внутри пакета. Этими же факторами определяется расстояние между трехслойными пакетами в структуре и их взаимное расположение в кристаллах гидроксидов никеля.

Исходя из природы связи между трехслойными пакетами в кристаллической решетке гидроксидов никеля нами была проведена их ся классификация, которая позволяет разделить все встречающие типы гидроксидов никеля на две группы: первая из которых состоит из "истинных" или ^-гидроксидов, связь между слоями шо2н2х ( где х может изменяться от 0 до примерно I), в которых осуществляется исключительно за счет дисперсионных сил» эта группа представлена в таблице I, и вторая группа гидроксидов никеля, которая состоит из интеркалационных гидроксидных соединений (соединений внедрения) никеля - ы.-тип гидроксидов, в структуре которых имеются водородные связи слоев с молекулами воды межслоевого пространства, а для высших гидроксидов появляется ионная связь меаду щелочными катионами межслоевого пространства и отрицательно заряженными трехслойными пакетами слоистой кристаллической решетки гидроксидов (табл.2).

С использованием методов колебательной спектроскопии: инфракрасной (ИК) спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) нами был проведен анализ колебательных спектров /24, 29, 39/ гидроксидов никеля (Л), который позволил установить критерий появления водородных связей меащу ОН-группами слоев кристаллической решетки гидроксидов никеля и, например, молекул воды или других молекулярных групп, расположенных мевду трехслойными пакетами слоистой структуры гидроксида.