

Список литературы

1. Корсун В.И. Обоснование параметров микропроцессорного генератора сигналов динамического хаоса / В.И. Корсун, Н.А. Иконникова, Алекс.А. Яланский // Матеріали міжнародної конференції “Форум гірників – 2009”. – Дніпропетровськ: НГУ, 2009. – Т. № 4. – С. 263 – 271.
2. Иконникова Н.А. Микропроцессорный генератор динамического хаоса, реализующий систему уравнений Лоренца // Материалы XIII Международного молодежного форума “Радиоэлектроника и молодежь в XXI веке”. – Харьков: ХНУРЭ, 2009. – С. 59.
3. Яланский А.А. Хаотические процессы в горных технических системах, особенности моделирования и контроля их устойчивости на основе генераторов динамического хаоса / А.А. Яланский, Алекс.А. Яланский, Н.А. Иконникова, В.В. Арестов, Т.И. Яровая // Геотехническая механика. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2009. – № 83. – С. 194 – 205.
4. Lorenz E.N. Deterministic non-periodic flow / Lorenz E.N. – Atmos Sciences, 1963, V. 20, P. 130. [Имеется перевод в сборнике статей: Странные аттракторы (ред. Я.Г. Синай и Л.П. Шильников). – М.: Мир, 1981].
5. Иконникова Н. А. Моделирование и контроль динамических процессов в задачах оценки состояния геотехнических систем: монография / Н. А. Иконникова, В. И. Корсун, А. И. Слащев, Алекс. А. Яланский, А. А. Яланский. –Днепропетровск: НГУ, 2015. – 279 с.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Слесаревим В.В.
Надійшла до редакції 17.01.2015*

УДК 628.337+621.355.8+661.873.23+66.087.7

© В.Л. Коваленко, В.А. Коток, А.В. Болотин

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ ВЫСОКОЙ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ С ИЗУЧЕНИЕМ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННОГО ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АККУМУЛЯТОРАХ И СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

Предложен получение высококристаллического бета гидроксида никеля методом «выкручивания»: медленного (в течении 6 месяцев) улетучивания аммиака и распада комплексного гидроксида тетраамминникеля. Предложенным методом получены образцы $Ni(OH)_2$ и изучены электрохимические свойства путем гальвостатического зарядно-разрядного циклирования в режиме аккумулятора и суперконденсатора. Показано, что высококристаллический гидроксид никеля не может использоваться в аккумуляторах в связи с низкой электрохимической активностью. В тоже время высококристаллический гидроксид никеля проявляет высокие удельные характеристики в режиме суперконденсатора. Максимально достигнутые ёмкости составляют 120,4 мА*час/г и 276 Ф/г.

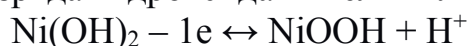
Запропоновано одержання висококристалічного бета гідроксиду нікелю методом «викручування»: повільного (протягом 6 місяців) випаровування аміаку й розпаду комплексного гідроксиду тетрааміннікелю. Запропонованим методом отримані зразки $Ni(OH)_2$ і вивчені електрохімічні властивості шляхом гальвостатичного зарядно-розрядного циклювання в режимі акумулятора й суперконденсатора. Показано, що висококристалічний гідроксид нікелю не може використовуватися в акумуляторах у зв'язку з низькою електрохімічною активністю. У теж час високок-

ристалічний гідроксид нікелю проявляє високі питомі характеристики в режимі суперконденсатора. Максимально досягнуті ємності становлять 120,4 мА*година/г і 276 Ф/г.

It was proposed synthesis of the nickel hydroxide with high crystallinity by decomposition method: slow (during 6 month) avaporation of ammonia with destruction of tetraamminnickel hydroxide complex. Nichel hydroxide samples has been obtained by proposed method and its electrochemical properties have been investigate by galvanostatic charge-discharge cycling in accumulator and supercapacitor mode. It was shown high-crystal nickel hydroxide cannot be used in secondary cell due to low electrochemical activity. But high-crystal nickel hydroxide have high specific parameter in the supercapacitor mode. Highest specific capacities are 120,4 mA*h/g and 276 F/g.

В последнее время в связи с бурным развитием техники возникла острая необходимость в усовершенствовании химических источников тока с целью улучшения их характеристик. Одними из широко используемых источников тока являются щелочные аккумуляторы с окисноникелевым электродом. При этом параметры аккумулятора определяются характеристиками окисноникелевого электрода, и соответственно характеристиками активного вещества – гидроксида никеля. Другим типом химических источников тока являются суперконденсаторы, способные заряжаться и разряжаться большими токами. Среди них наиболее перспективными являются гибридные и суперконденсаторы, один из электродов которого (нефарадеевский) работает на заряде-разряде ДЭС, а второй электрод (фарадеевский) работает на основе протекания быстрых электрохимических реакций. Как фарадеевский электрод суперконденсатора часто используется окисноникелевый электрод. Одним из важнейших параметров, влияющих на работу окисноникелевого электрода, является кристалличность Ni(OH)₂, используемого в качестве активного вещества. При этом требования к гидроксиду никеля как активному веществу ХИТ, очень различно для аккумуляторов и суперконденсаторов.

Для аккумуляторов существенной характеристикой является коэффициент использования, т.к. процесс заряда-разряда происходит достаточно медленно, и частица гидроксида никеля должна максимально проработаться по глубине. Так реакция заряда-разряда гидроксида никеля является твёрдофазной



ее скорость определяется скоростью переноса H⁺ и переноса электрона. А перенос H⁺ по твердой частице существенно зависит от кристаллической структуры вещества.

Суперконденсаторы работают при высоких плотностях тока, и соответственно электрохимический процесс локализуется на поверхности частицы или в тонком поверхностном слое. В этом случае требуется использовать гидроксид никеля с частицами небольшого размера с высокой удельной поверхностью. При этом, если при высоких скоростях заряда-разряда глубина проникновения процесса увеличится, резко возрастёт удельная ёмкость вещества. А глубина проникновения электрохимического процесса снова определяется скоростью переноса H⁺ в твёрдой фазе, которая зависит от кристаллической структуры.

Однако единой точки зрения на влияние кристалличности на электрохимические характеристики гидроксида никеля не существует. При этом основ-

ной причиной является сложность получения образцов определённой кристалличности, особенно высококристаллических образцов. Для выяснения влияния кристалличности $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на его электрохимические характеристики необходимо получить гидроксид никеля с максимально высокой кристалличностью.

Гидроксид никеля для ХИТ может быть получен различными методами: прямым и обратным синтезом, золь-гель методом, методом гомогенного осаждения (гидролизом мочевины), электрохимическим синтезом [2-7]. При этом кристалличность полученных образцов различна, но не является очень большой. По данным Вассермана [1] образование $\text{Ni}(\text{OH})_2$ протекает в две стадии: образование первичной аморфной частицы и её постепенная кристаллизация. Такой механизм формируется из-за того, что скорость образования зародышей $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на несколько порядков превышает скорость роста кристалла. При этом процесс кристаллизации сложно управляем и зависит от множества факторов (температуры, состава маточного раствора, времени кристаллизации). Кристалличность образцов гидроксида, полученных указанными методами, не очень высокая.

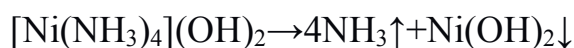
Цель исследований.

Разработать метод получения гидроксида никеля максимальной кристалличности, получить образец $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и изучить его характеристики.

Методика исследований.

Для получения гидроксида никеля высокой кристалличности было предложено использовать следующий ход: замедлить скорость образования зародышей до такой степени, чтобы она стала сопоставимой со скоростью кристаллизации. При условии успешной реализации этой идеи можно подобрать условия, при которых стадия образования первичной аморфной частицы не будет протекать и сразу будет образовываться кристаллическая форма гидроксида. При этом образование сразу кристаллической формы можно визуальным образом контролировать.

Для реализации вышеописанной стратегии нами предложено использовать метод очень медленного разложения комплекса никеля. В предложенном нами методе $\text{Ni}(\text{OH})_2$ образовывался при разложении гидроксида тетраамминникеля по реакции:



По аналогии с производством глинозема данный метод получил название метод «выкручивания». Раствор гидроксида тетраамминникеля был получен при добавлении 25% водного раствора аммиака к раствору сульфата никеля. Вначале выпадал осадок салатно-яблочного цвета, который потом растворялся с образованием сиреневого раствора. Для процесса получения водный раствор комплекса заливали в узкогорлую плоскодонную колбу, которая закрывалась пробкой с вставленной стеклянной трубкой, закрытой целлюлозной мембраной, через которую медленно испарялся аммиак. Для получения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с максимальной кристалличностью испарение аммиака проводилось в течении 6 месяцев.

Синтезированные образцы проходили последующую обработку по схеме: первая сушка (80 °C) → размол → рассев на сите 71 мкм → отмывка от

растворимых солей в дистиллированной воде в течении суток → фильтрование и вторая сушка.

Для оценки кристалличности получаемого гидроксида никеля были сняты рентгеновские дифрактограммы в монохроматическом $\text{Co K}\alpha$ -излучении с помощью автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.

Электрохимические свойства в виде удельных емкостей изучались путем гальваностатического зарядно-разрядного циклирования как в режиме аккумулятора, так и в режиме суперконденсатора. В качестве образца для сравнения использовали образец, производимый фирмой «Bohemia», который использовался на аккумуляторном заводе в г. Луганск.

Зарядно-разрядное циклирование в режиме аккумулятора проводили в специально разработанной модели аккумулятора. Рабочий электрод: основа – никелевая сетка на никелевой фольге; активная масса – 81 % гидроксида, 16 % графита, 3 % ПТФЭ. Электролит – 6 М КОН. Противозлектрод – кадмиевый, с существенно большей ёмкостью. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Заряд осуществлялся в 10-ти часовом режиме с 10% перезарядом, разряд осуществлялся до достижения потенциала рабочего электрода «0» мВ. Разрядная кривая записывалась на компьютер с помощью цифрового мультиметра UT-17. По результатам циклирования рассчитывали удельную емкость $Q_{\text{уд}}^{\text{ак}}$ (мА*час/г).

Зарядно-разрядное циклирование в режиме суперконденсатора проводили в ячейке ЯСЭ-2 на потенциостате ПИ-50-1 с программатором ПР-6, запись зарядных и разрядных кривых осуществлялась на компьютер с помощью АЦП Р-8. Рабочий электрод – пеноникель, противозлектрод – никелевая сетка; состав активная масса аналогичен предыдущему. Электролит – 6 М КОН. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Заряд-разряд проводили при плотностях тока 10, 20, 40, 80 и 120 мА/см², по 10 циклов на каждую плотность тока. По результатам циклирования рассчитывали удельную емкость $Q_{\text{уд}}^{\text{ск}}$ (мА*час/г) и $C_{\text{уд}}^{\text{ск}}$ (Ф/г).

Обсуждение результатов

Результаты синтеза.

Визуальное наблюдение на протяжении всего периода получения гидроксида никеля путём разложения комплекса – гидроксида тетрааминникеля – показала, что $\text{Ni}(\text{OH})_2$ образуется сразу в кристаллической форме на дне и частично стенках колбы. В то время как при обычном осаждении гидроксид никеля образуется в виде гидрофильного гелеобразного осадка. Таким образом методом выкручивания удалось экспериментально снизить скорость образования зародышей гидроксида никеля и предотвратить образование первичных аморфных частиц.

Дифрактограмма полученного $\text{Ni}(\text{OH})_2$, представлена на рис. 1.

Дифрактограмма показывает, что образовавшийся гидроксид является очень высоко кристаллическим $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, что объясняется прямой кристаллизацией. Исключение стадии образования аморфной частицы доказывается изменением характера вещества: образующийся гидроксид выпадает в виде кри-

сталлического чешуевидного, а не в виде гидрофильного гелеобразного осадка. Полученный таким методом $\text{Ni}(\text{OH})_2$ может быть использован как эталон высококристаллического бета-гидроксида.

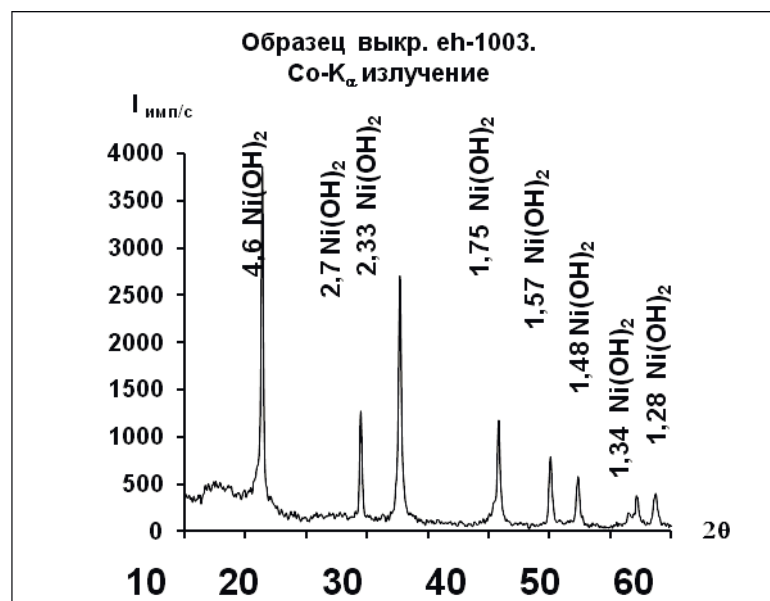


Рис.1 Дифрактограмма высококристаллического $\text{Ni}(\text{OH})_2$ полученного выкручиванием.

Изучение электрохимических свойств высокристаллического образца гидроксида никеля.

Данные по удельной ёмкости и коэффициенту использования высококристаллического образца гидроксида никеля и промышленного эталонного образца в режиме аккумулятора, приведены на рис. 2.

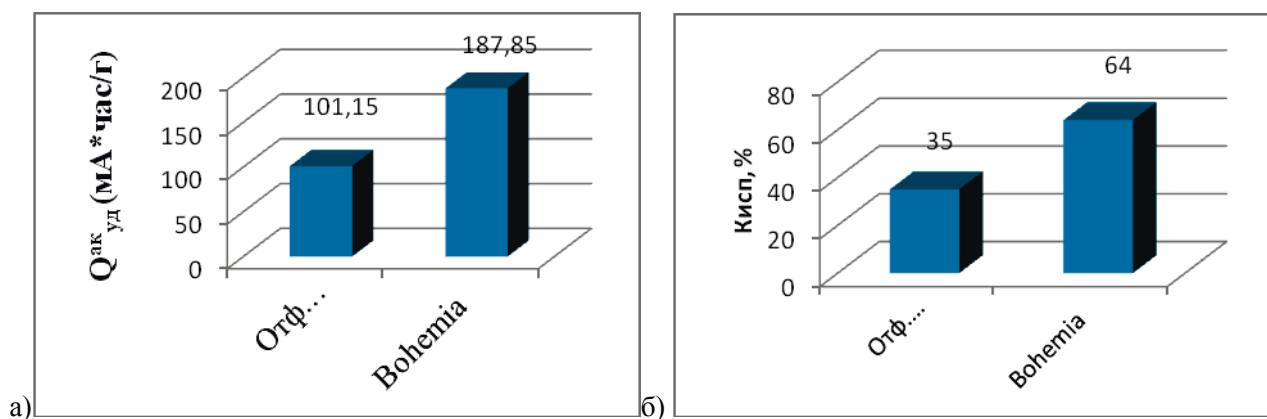


Рис.2. Электрохимические свойства высококристаллического $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и промышленного образца, в режиме аккумулятора: а) $Q_{уд}^{ак}$ (МА*час/Г), б) Кисп

Анализ графиков показывает, что электрохимические характеристики высококристаллического образца гидроксида в качестве активного вещества ак-

кумулятора являются очень низкими, даже по сравнению с промышленным образцом гидроксида. Это можно объяснить тем, что скорость диффузии H^+ в крупных, более идеальных, кристаллах будет ниже, чем в более мелких и дефектных кристаллах. Следовательно, в аккумуляторах нельзя использовать $Ni(OH)_2$ высокой кристалличности.

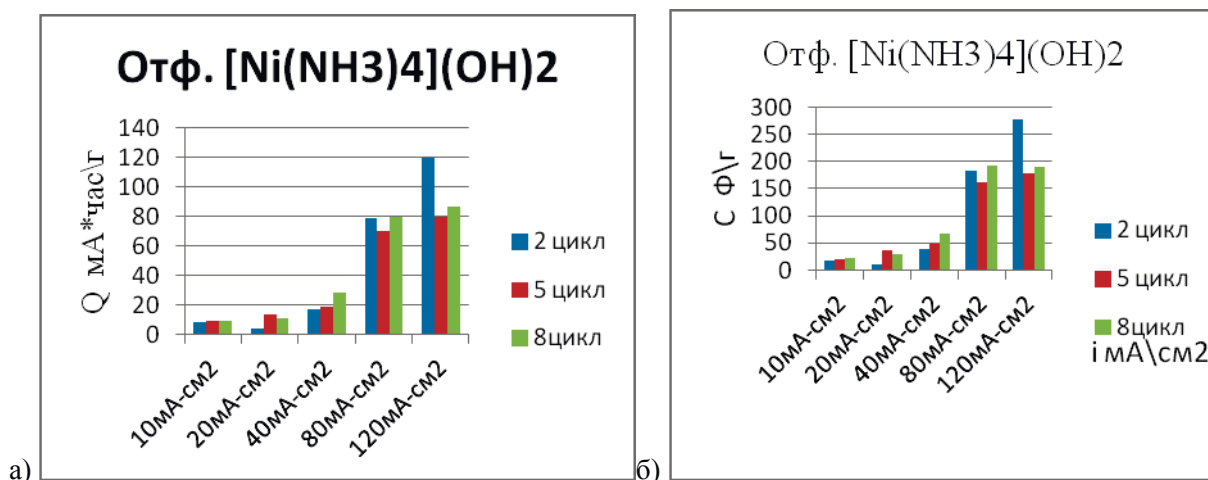


Рис.2 Электрохимические свойства высококристаллического $Ni(OH)_2$ в режиме суперконденсатора при различных плотностях тока для разных номеров цикла: а) $Q_{уд}^{ак}$ (мА*час/г), б) $C_{уд}^{ск}$ (Ф/г)

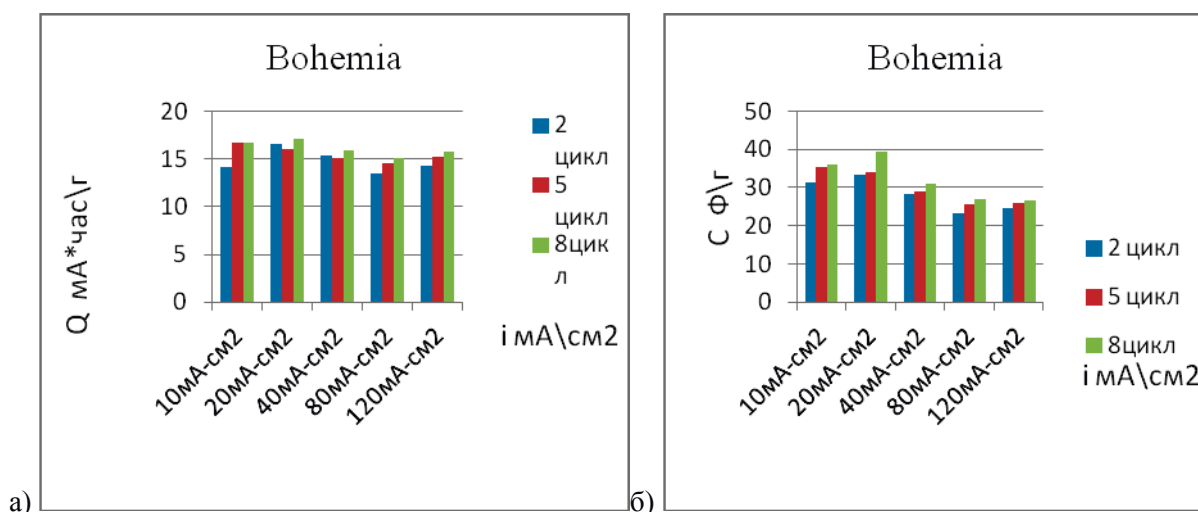


Рис.3 Электрохимические свойства промышленного образца $Ni(OH)_2$ в режиме суперконденсатора при различных плотностях тока для разных номеров цикла: а) $Q_{уд}^{ак}$ (мА*час/г), б) $C_{уд}^{ск}$ (Ф/г)

Результаты гальваностатического циклирования образцов в режиме суперконденсатора приведены на рис. 2 (для высококристаллического образца) и рис. 3 (для промышленного образца). Анализ показывает, что промышленный образец имеет малую удельную ёмкость при низких плотностях тока (10 мА/см²), при повышении плотности тока до 120 мА/см² ёмкость даже немного

снижается, что характерно для промышленного гидроксида никеля. В тоже время высокористаллический образец показывает другое поведение. При низких плотностях тока емкости высококристаллического образца составляют сопоставимы с емкостями промышленного образца. Однако при повышении плотности тока емкость резко возрастает с 9,5 мА*час/г до 120,4 мА*час/г и с 21,4 Ф/г до 276 Ф/г. Это можно объяснить эффектом распада агломератов частиц на более мелкие с обнажением и увеличением активной поверхности. Таким образом можно утверждать, что высококристаллический гидроксид никеля может использоваться в суперконденсаторах, если его частицы при циклировании смогут распадаться на более мелкие.

Выводы

1. Нами предложен метод получения высококристаллического бета гидроксида никеля методом «выкручивания»: медленного (в течении 6 месяцев) улетучивания аммиака и распада комплексного гидроксида тетраамминникеля.

2. Изучены электрохимические свойства высококристаллического гидроксида никеля в сравнении с промышленным образцом в режиме аккумулятора и суперконденсатора. Показано, что высококристаллический гидроксид никеля не может использоваться в аккумуляторах в связи с низкой электрохимической активностью. В тоже время высококристаллический гидроксид никеля проявляет высокие удельные характеристики в режиме суперконденсатора.

Список литературы

1. Вессерман И. М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980 – 208 с.
2. Chen. J. Nickel hydroxide as an active material for the positive electrode in rechargeable alkaline batteries / Brandhurst D. H., Dou S. X., Zin H. K. // Journal of The Electrochemical Society – 1999. – 146, № 10. – p. 3606 – 3612.
3. Hevanandapt. Synthesis of nonosited α – nickel hydroxide by a sonochemical method. / Kolytyn Yu., Gedanken A // Nano Lett. - № 5, 2001. - с. 263 – 266
4. Jayashree R.S. Factors governing the electrochemical synthesis of α -nickel (II) hydroxide / Jayashree R.S., Vishnu Kamath P. // Journal of Applied Electrochemistry – 1999, №29. – p. 449-454.
5. Kotok V.A. Electrochemical obtaining of Ni(OH)₂ from sulphate solution by flowing slit diafragn electrolyzer. / Kotok V.A., Kovalenko V.L., Malishev V.V. // RSE-SEE: 1st regional symposium on electrochemistry of South-East Europe. Book of abstracts. – Rovinj, Croatia. – 2008. – p. 201-203.
6. Van der Ven A. Phase Stability of Nickel Hydroxides and Oxyhydroxides / Van der Ven A., Morgan D., Meng Y. S., Ceder G. // Journal of The Electrochemical Society. – 2006. – № 153 (2). – p. A210-A215.
7. Wang Xianyou Electrochemical study of nanostructured multiphase nickel hydroxide / Wang Xianyou, Sebastian P.J., Millan Ari-Carman, Parkhutik P.V., Gamboa S.A. // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. – 2005. - № 8. – p. 101-108.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Ткачовим В.В.
Надійшла до редакції 21.01.2015*