

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Cd|KOH|NiOOH

Zn|NH₄Cl|MnO₂

Li|LiClO₄|MnO₂

Pb|H₂SO₄|PbO₂

H₂|KOH|O₂

ЭХЭ

2017

ТОМ 17 № 4

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ
ЭНЕРГЕТИКА**

Том 17 № 4 2017

**ELEKTROKHMICHESKAYA
ENERGETIKA**

Electrochemical energetics
Volume 17 no. 4 2017

Основан в 2001 г. Founded in 2001
Выходит 4 раза в год 4 issues per year

ISSN 1608-4039 (Print)
ISSN 1680-9505 (Online)

Главный редактор

д-р хим. наук, проф. *И. А. Казаринов* (Россия)

Заместитель главного редактора

д-р хим. наук, проф. *А. М. Скундин* (Россия)

Ответственный секретарь

канд. хим. наук, доц. *М. М. Бурашникова* (Россия)

Редакционная коллегия:

д-р хим. наук, проф. *В. З. Барсуков* (Украина)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *Ю. М. Вольфович* (Россия)
д-р хим. наук *В. Е. Гутерман* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. А. Добровольский* (Россия)
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *В. В. Жданов* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Ю. П. Зайков* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *Ю. Б. Каменев* (Россия)
д-р хим. наук, ст. науч. сотр. *С. А. Кириллов* (Украина)
д-р хим. наук, проф. *В. С. Колосницын* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *Н. Д. Кошель* (Украина)
д-р техн. наук, проф. *Н. В. Кулешов* (Россия)
д-р хим. наук *Т. Л. Кулова* (Россия)
д-р хим. наук, доц. *А. П. Курбатов* (Казахстан)
д-р хим. наук, проф. *А. Л. Львов* (Россия)
академик Болгарской Академии наук,
проф. *Д. Павлов* (Болгария)
д-р хим. наук, проф. *С. С. Попова* (Россия)
д-р хим. наук, проф. *В. Н. Фатеев* (Россия)
д-р техн. наук, проф. *А. И. Финаенов* (Россия)
д-р хим. наук, чл.-кор. РАН *А. Б. Ярославцев* (Россия)

Editor-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Ivan A. Kazarinov* (Russia)

Deputy Editors-in-Chief

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Alexander M. Skundin* (Russia)

Executive Secretary

Cand. Sci. (Chem.) *Marina M. Burashnikova* (Russia)

Editorial Board:

Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vyacheslav Z. Barsukov* (Ukraine)
Dr. Sci. (Chem.) *Yury M. Vol'fkovich* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir E. Guterma* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yury A. Dobrovol'skii* (Russia)
Cand. Sci. (Chem.) *Vasilii V. Zhdanov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Yurii P. Zajkov* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Yury B. Kamenev* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Svyatoslav A. Kirillov* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir S. Kolosnitsyn* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Nikolay D. Koshel* (Ukraine)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Nikolay V. Kuleshov* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Tatiana L. Kulova* (Russia)
Dr. Sci. (Chem.) *Andrey P. Kurbatov* (Kazakhstan)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Arlen L. L'vov* (Russia)
Professor *Detchko Pavlov* (Bulgaria)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Svetlana S. Popova* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Chem.) *Vladimir N. Fateev* (Russia)
Professor, Dr. Sci. (Techn.) *Alexander I. Finaenov* (Russia)
Corresponding member of RAS, Dr. Sci. (Chem.)
Andrey B. Yaroslavtsev (Russia)

Адрес учредителя, издателя и редакции:

Россия, 410012, Саратов, Астраханская, 83
Саратовский университет, Институт химии
Редакция журнала «Электрохимическая энергетика»
Тел. +7-8452-516413
<http://energetica.sgu.ru>
e-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

Address for Correspondence:

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia
Saratov State University, Institute of Chemistry
Editorial Office «Electrochemical energetics»
Tel. +7-8452-516413
<http://energetica.sgu.ru>
e-mail: info@energetica.sgu.ru, burashnikova_mm@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

2017

Том 17 № 4

Научный журнал

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук (специальности: 05.14.00 – энергетика, 05.17.00 – химическая технология, 02.00.00 – химические науки)

СОДЕРЖАНИЕ

Казаринов И. А., Волынский В. В.,

Клюев В. В., Новосёлов М. А.

От щелочных аккумуляторов
к суперконденсаторам.

Оксидноникелевый электрод: теория
процессов и современные
технологии его изготовления

173

Гоффман В. Г., Гороховский А. В.,

Бурте Э. П., Слепцов В. В.,

Горшков Н. В., Ковынева Н. Н.,

Викулова М. А., Никитина Н. В.

Модифицированные титановые электроды
для накопителей энергии

225

Ушаков А. В., Махов С. В.,

Булюкина В. А., Романова В. О.

Разработка электродных материалов
литий-ионного аккумулятора
на основе ванадатов лития-никеля(II)
и лития-меди(II)

235

ISSN (Online) 1680-9505

Электронная версия журнала представлена на сайте:
<http://energetica.sgu.ru/>

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

CONTENTS

*Kazarivov I. A., Volynsky V. V., Klyuev V. V.,
Novoselov M. A.*

From Alkaline Accumulators to
Supercapacitors. Nickel Oxide Electrode:
Theory of Processes and Modern
Technologies of Manufacture

173

*Ushakov A. V., Makhov S. V.,
Bulyukina V. A., Romanova V. O.*

Development of the Electrode Material
of the Lithium-ion Battery
Based on Lithium-nickel(II)
and Cuprum(II)-Lithium Vanadates

235

*Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V.,
Burte E. P., Sleptsov V. V., Gorshkov N. V.,
Kovynева N. N., Vikulova M. A.,
Nikitina N. V.*

Modified Titanium Electrodes for Energy
Storag

225

ISSN (Online) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is:
<http://energetica.sgu.ru/>

It contains general information: detailed submission
instructions, subscription conditions, tables of contents
with abstracts in Russian and English

УДК 541.136

ОТ ЩЕЛОЧНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ К СУПЕРКОНДЕНСАТОРАМ. ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД: ТЕОРИЯ ПРОЦЕССОВ И СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ИЗГОТОВЛЕНИЯ

И. А. Казаринов^{1✉}, В. В. Волынский², В. В. Ключев², М. А. Новосёлов³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83

²ООО «Научный центр «Автономные источники тока»
410012, Россия, Саратов, Горького, 16/20

³ООО «Аккумуляторные технологии»
107392, Россия, Москва, Просторная, 6

✉ E-mail: kazarinovia@mail.ru

Поступила в редакцию 20.09.17 г.

Приводится анализ основных публикаций, посвящённых развитию теоретических представлений о работе оксидноникелевого электрода (ОНЭ) щелочных аккумуляторов и технологий его изготовления. Актуальность этой проблемы связана с тем, что, во-первых, постоянно проводится совершенствование щелочных аккумуляторов, а повышение эксплуатационных характеристик ОНЭ в данном случае является одной из главных задач. Во-вторых, имеет место расширение спектра практического применения оксидноникелевых электродов. Прежде всего, это разработка никель-водородной, никель-металлогидридной электрохимических систем. Следующим практическим применением ОНЭ, несомненно, является их использование в качестве химического катода в гибридных конденсаторах.

Анализ литературных источников показал, что практически для всех приложений ОНЭ с металлощелочными электродными основами вполне конкурентоспособны и более того, обладают целым рядом преимуществ перед традиционными типами ОНЭ (достаточно высокими значениями удельной энергии – до 33 Вт·ч/кг и удельной мощности – до 600 Вт/кг, ресурсом 5000–10000 циклов, отсутствием карбонизации электролита). Очень большие перспективы использования оксидноникелевых электродов на металлощелочной основе ожидаются при разработке суперконденсаторов с химическими катодами. Поэтому основная цель настоящего обзора – показать разработчикам современное состояние теории оксидноникелевого электрода и технологий его изготовления, наиболее приемлемых для создания суперконденсаторов.

Ключевые слова: оксидноникелевый электрод, углеграфитовые материалы, металлощелочные основы, активная масса, гальваническое никелирование, суперконденсаторы.

FROM ALKALINE ACCUMULATORS TO SUPERCAPACITORS. NICKEL OXIDE ELECTRODE: THEORY OF PROCESSES AND MODERN TECHNOLOGIES OF MANUFACTURE

Ivan A. Kazarinov^{1✉}, ORCID: 0000-0002-4858-9614, kazarinovia@mail.ru

Vjacheslav V. Volynsky², ORCID: 0000-0002-9000-5109, aitnc@mail.ru

Vladimir V. Klyuev², ORCID: 0000-0003-0415-4536, aitnc@mail.ru

Michail A. Novoselov³, akkuteh@gmail.com

¹Saratov State University

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia

²Research Center “Autonomous Power Sources”

16/20, Gorky Str., Saratov, 410012, Russia

³ООО “Аккумуляторные технологии”

6, Prostornaya Str. Moscow, 107392, Russia

Received 20.09.17

Basic publications devoted to the development of theoretical ideas on the operation of the nickel-oxide electrode (NOE) in alkaline accumulators and the technologies for its production are analyzed. The urgency of this problem is due to the fact that, first, alkaline batteries are constantly being improved, and improving the operational characteristics of NOE in this situation is one of the main tasks. Second, the spectrum of

practical application of nickel-oxide electrodes is constantly expanded. First of all, it is the development of nickel-hydrogen and nickel-metal hydride electrochemical systems. The next practical application of NOE is undoubtedly their use as a chemical cathode in hybrid capacitors.

Our analysis of literature sources has shown that NOE with metal-felt electrode bases are quite competitive almost for all applications, and, moreover, have a number of advantages over traditional NOE types (sufficiently high values of specific energy – up to 33 W·h/kg, and specific power up to 600 W/kg, a resource of 5000–10000 cycles, the absence of carbonization of the electrolyte). Very great prospects for the use of nickel oxide electrodes on a metal-felt base are expected in the design of supercapacitors with chemical cathodes. Therefore, the main purpose of this review is to show the developers the current state of the theory of NOE and the technologies for its manufacture which are most suitable for designing supercapacitors.

Key words: nickel-oxide electrode, carbon graphite materials, metal-felt base, active mass, galvanic nickel plating, supercapacitors.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-4-173-224

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время выпускаемые отечественной и зарубежной промышленностью никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА) с электродами прессованной и металлокерамической конструкций имеют невысокие удельные параметры (30–40 Вт·ч/кг) и ресурс 500–1500 циклов. Поэтому исследования ведущих фирм-производителей никель-кадмиевых батарей направлены на увеличение плотности энергии источников тока этого типа, снижение стоимости и увеличение их ресурса. В последнее десятилетие широкое развитие получили работы по созданию НКА с высокоэнергетическими намазными электродами на металловолоконной основе [1–12]. Использование таких материалов позволяет сократить расход дорогостоящего металлического никеля в 3–6 раз по сравнению с расходом его в металлокерамических электродах. По простоте и технологичности изготовления металловолоконных электродов приближается к технологиям производства ламельных и прессованных электродов.

Никель-кадмиевые аккумуляторы с металловолоконными электродами (МВЭ) имеют уникальное сочетание высокого ресурса (до 10000 циклов полного разряда) и большой скорости разряда (до $15C_{\text{ном}}$). Высокая пористость (около 90%) металловолоконной основы позволяет уменьшить при равной ёмкости объём аккумулятора примерно на 20%, а массу – на 25% по сравнению с ламельными и спечёнными пластинами. Отсутствие графита в составе активной

массы аккумулятора с МВЭ позволяет отказаться от периодической смены электролита, необходимость которой связана с накоплением карбонатов. Металловолоконная основа очень упруга и хорошо противостоит объёмным изменениям активного материала при циклировании аккумуляторов. Высокие мощностные характеристики НКА обеспечены развитой поверхностью применяемых материалов. Один кубический сантиметр объёма электрода содержит до трёхсот метров проводящего волокна.

Общепризнанным лидером в производстве металловолоконных электродов и щелочных батарей на их основе является фирма «Норреске» (Германия). Совместно с автомобильными компаниями Германии ими начато серийное производство НКА с МВЭ, как в герметичном, так и в вентилируемом исполнении [2]. Широкая номенклатура выпускаемых аккумуляторов позволяет охватить практически все возможные сферы применения щелочных источников тока.

В связи с ужесточением требований экологического характера и принятием в Калифорнии (США) закона об обязательном 2%-ном выпуске экологически чистых автомобилей, усилился интерес к разработке тяговых аккумуляторов. Фирмой «Норреске» совместно с компанией «Deutsche Automobilgesellschaft» проведены работы по созданию электроавтомобиля на базе НКА с металловолоконными электродами [13]. С 1991 г. используются никель-кадмиевые батареи (НКБ), изготовленные по новой технологии, – с положительными

ми электродами на основе тонких волокон никелевого композита в виде плотной матрицы с пористостью приблизительно 90%. Выпускаемые для электромобиля герметичные батареи не требуют ухода и обладают номинальной ёмкостью от 100 до 200 А·ч. С целью быстрой рекомбинации кислорода начали использовать дополнительные металловойлочные электроды. Такие аккумуляторы работают при пониженном (по сравнению с атмосферным) давлении, допускается их очень быстрый подзаряд и применение корпуса облегчённой конструкции [2]. Тридцать месяцев испытаний батарейных систем на семи электромобилях с дизельным двигателем на 1.6 л и электродвигателем показали, что пробег такого электромобиля составил приблизительно 320000 км. Это вдвое больше, чем при использовании свинцово-кислотных аккумуляторов.

В НКА космического назначения большая доля массы приходится на токоведущие основы электродов. Например, для аккумуляторов с электродами металлокерамической конструкции ёмкостью 20 А·ч («SAFT», Франция) имеет место следующее процентное распределение по массам: кадмиевые электроды 34.7%; никелевые электроды 29.7%; контейнер 23.5%; электролит 9.9%; сепаратор 1.6%; соединения электрической схемы 0.6%; на электродную подложку приходится примерно 40% массы. Замена металлокерамической основы на металловойлочную позволяет снизить этот показатель до 20%. Фирма «Acmе Electric» (США) приобрела лицензию для использования НКБ с металловойлочными электродами (FNC-X) в авиации, космосе и военной технике. Особый интерес для самолётостроения имеет способность FNC-X выдерживать до 1000 пиковых нагрузок во время старта самолёта [14]. Аккумулятор с электрической ёмкостью 45 А·ч при пиковых нагрузках способен разряжаться током 2700 А, что соответствует удельной мощности 1 кВт/кг.

В батареях FNC-X коэффициент использования активного материала составляет 90%, тогда как в обычных НКА в форсированных режимах разряда – от 50 до 75%. Допускается заряд при температуре окружающей среды до -40°C без применения нагревательных средств. Металловойлочная основа, обладая высокой прочностью и эластичностью, хорошо противостоит объёмным изменениям активного материала при циклировании, обеспечивая тем самым большой ресурс НКА.

С мая 1997 г. деятельность фирмы «Норреске» активизировалась и на российском рынке потребителей источников тока. Экспертная оценка целесообразности внедрения на пассажирских вагонах аккумуляторных никель-кадмиевых батарей KM250P (ОАО «Завод АИТ», Россия) и FNC 383 LR («Норреске», Германия), проведённая ГосНИИВагоностроения в 1998 г., показала, что последние наиболее полно удовлетворяют техническим требованиям к унифицированным НКБ для вагонов с кондиционированием воздуха. Краткие технические характеристики сравниваемых аккумуляторов приведены в табл. 1.

Положительный электрод KM250P ламельной конструкции, отрицательный – намазной пластифицированный. Положительные и отрицательные электроды FNC 383 LR имеют металловойлочную основу. Аккумуляторы фирмы «Норреске» поставляются как в полупрозрачных корпусах из ударопрочного полипропилена, так и в корпусах из лёгкой огнеупорной пластмассы «Briлон-V0», не поддерживающей горение и обладающей исключительно низкой токсичностью. Состав пластмассы свободен от соединений фтора и галогенов. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, технические характеристики батареи FNC 383 LR выше практически по всем параметрам. Исключение составляет только максимально допустимая величина зарядного тока.

Таблица 1 / Table 1

Сравнительные характеристики никель-кадмиевых аккумуляторов KM250P (ОАО «Завод АИТ», Россия) и FNC 383 LR («Норреке», Германия)

Comparative characteristics of nickel-cadmium batteries KM250R (JSC Plant AIT, Russia) and FNC 383 LR (Norreke, Germany)

Сравниваемые параметры	KM250P	FNC 383 LR
Номинальная ёмкость, А·ч	250	300
Габаритные размеры, мм	118×171× ×370	115×194× ×309
Масса с электролитом, кг	11.6	10.9
Удельная энергия, Вт·ч/кг	26	33
Срок службы, лет	10	15
Часовой ток разряда до напряжения 1.1 В, А	120*	195
Максимальный зарядный ток, А	90	60

*Часовой ток разряда до напряжения 1.0 В.

Анализ литературных источников показывает, что уже сейчас, несмотря на пока ещё достаточно высокую цену НКА с МВЭ, источники тока с металловолокнистыми электродными основами вполне конкурентоспособны и, более того, обладают целым рядом преимуществ перед традиционными НКА (достаточно высокими значениями удельной энергии – до 33 Вт·ч/кг и удельной мощности – до 600 Вт/кг, ресурсом 5000–10000 циклов, отсутствием карбонизации электролита). Благодаря этим качествам батареи с МВЭ нашли своего потребителя и прочно заняли ряд позиций, принадлежавших ранее аккумуляторам с электродами ламельной, металлокерамической и прессованной конструкций.

Большие перспективы использования оксидноникелевых электродов на металловолокнистой основе ожидаются при разработке суперконденсаторов с химическими катодами. Поэтому основная цель настоящего обзора – показать разработчикам современное состояние теории оксидноникелевого электрода и технологий его изготовления, наиболее приемлемых для создания суперконденсаторов.

1. СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ

1.1. Кристаллическая структура гидроксида никеля (II)

β-Модификация гидроксида никеля (II). Кристаллическая структура β -фазы гидроксида никеля (II) принадлежит к классу гексагональных слоистых решёток типа CdI_2 [15, 16]. Параметры слоистой гексагональной решётки гидроксида никеля (II): $a = 3.12 \text{ \AA}$, $c = 4.605 \text{ \AA}$. Кристаллическая решётка β -Ni(OH)₂ (рис. 1.1) построена из трёхслойных пакетов HO–Ni–OH, представляющих собой как бы гигантскую двумерную молекулу. В таком пакете первый и третий слои состоят из анионов OH[–], уложенных друг на друга по принципу плотнейшей гексагональной упаковки. Между этими слоями находится второй слой из катионов никеля (II), причём последние занимают октаэдрические пустоты, образованные шестью анионами (по три из каждого слоя). Слои анионов смещены по отношению к катионам на 60°. Так как число октаэдрических пустот в два раза меньше количества анионов, то каждый тройной слой (пакет) отвечает формуле Ni(OH)₂. В слое каждая OH[–]-группа образует по три связи с катионом Ni²⁺ и соприкасается с тремя OH[–]-группами соседнего слоя, входя в углубления между ними.

В слоистых решётках, являющихся переходным типом между координационными и молекулярными решётками, имеет место симметричное окружение для ионов одного сорта (Ni²⁺) и несимметричное – для других ионов (OH[–]). Естественно, что прочность связи внутри слоёв и между ними будет различной. Внутри слоя проявляется ионная связь, а между слоями действуют остаточные (ван-дер-ваальсовы) силы.

Как показывают термографические исследования [17–19], β -фаза гидроксида никеля (II) содержит молекулярную воду, количество которой определяется условиями синтеза и последующего высушивания. Эта

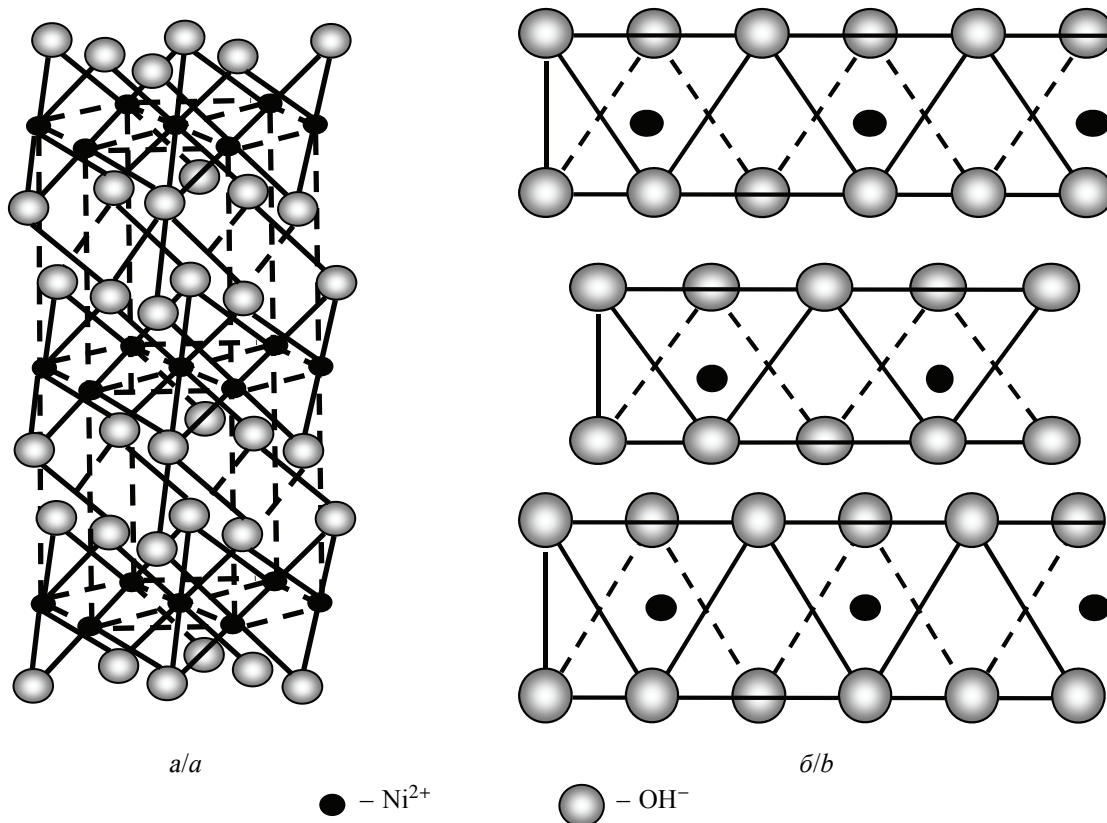
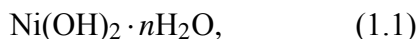


Рис. 1.1. Кристаллическая структура β -Ni(OH)₂ [15]: *a* – элементарная ячейка гексагональной слоистой решётки, *b* – упаковка тройных слоёв

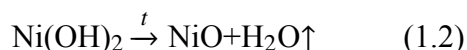
Fig. 1.1. The crystal structure of β -Ni(OH)₂ [15]: *a* – the unit cell of the hexagonal layered lattice, *b* – the packing of triple layers

вода не участвует в построении структуры, связана с ней слабыми адсорбционными силами и легко удаляется при нагревании до 120–150°C. Поэтому суммарная формула β -Ni(OH)₂ иногда записывается в виде



где *n* – число молей адсорбированной воды.

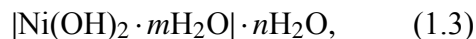
При дальнейшем повышении температуры, начиная со 180°C, кристаллическая решётка Ni(OH)₂ разрушается в результате дегидратирования и образования оксида никеля (II) (NiO) кубической структуры:



По мнению авторов публикаций [17, 20], незначительные количества молекул H₂O могут входить и в состав кристаллической структуры Ni(OH)₂, располагаясь в ос-

новных слоях вместо отсутствующих ионов никеля.

α -Модификация гидроксида никеля (II). В определённых условиях образуется гидроксид никеля (II) с иной кристаллической структурой – α -фаза гидроксида никеля (II), в которой между «основными» слоями расположены молекулы межслоевой воды:



где *m* – число молекул межслоевой воды; *n* – число молекул адсорбированной воды.

Впервые α -фаза гидроксида никеля (II) была получена Брайггсом и Винн-Джонсом [21, 22] при катодном осаждении из раствора нитрата никеля и для отличия от известного β -Ni(OH)₂ была названа ими «свежий» гидроксид никеля (II). Обозначение α -Ni(OH)₂ в соответствии с терминологией Файткнехта [23] было предложено Боду с

соавт. [24]. Ими же были разработаны химические методы получения этого соединения из разбавленных растворов солей никеля и аммиака, проведены обширные рентгенографические и термографические исследования [17, 20, 24].

Согласно полученным данным, α -Ni(OH)₂ характеризуется своеобразной рентгенограммой и значительным содержанием воды, расположенной в межслоевом пространстве кристаллической решётки гидроксида никеля (II). Это приводит к увеличению параметра с гексагональной элементарной ячейки до 7.5÷8 Å и уменьшению пикнометрической плотности с 3.56 (β -Ni(OH)₂) до 2.5 г/см³ (α -Ni(OH)₂). Количество межслоевой воды составляет от 0.44 до 0.64 моля на моль Ni(OH)₂, в связи с чем предельный состав может быть записан как 3Ni(OH)₂·2H₂O.

В инфракрасных спектрах α -фазы гидроксида никеля (II) наблюдается появление широкой полосы поглощения у 600 см⁻¹ [25], в которую трансформируется более узкая полоса деформационных (внешних вращательных E_u) колебаний у 525–530 см⁻¹, характерная для OH⁻-групп, не связанных водородной связью в β -фазе гидроксида никеля (II).

Возникновение водородных связей между OH⁻-группами слоёв гидроксида никеля (II) определяет изменение его кристаллической решётки. Автором [25] зафиксировано изменение межплоскостных расстояний, что свидетельствует о нарушении порядка взаимного расположения трёхслойных пакетов.

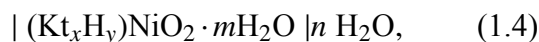
Сухой α -Ni(OH)₂ устойчив только на воздухе [26], а в щелочных растворах и при кипячении в воде он переходит в β -Ni(OH)₂ тем быстрее, чем выше температура и концентрация щёлочи. При этом период с кристаллической решётки уменьшается. Однако, по предположению Бодэ [24], межслоевая вода не покидает решётку, а заполняет гидроксильные вакансии основных слоёв. Устойчивость α -Ni(OH)₂ может быть повышена введением добавок,

содержащих OH⁻-группы: маннита, сахарозы, крахмала и т. д. Обратный переход β -Ni(OH)₂ в α -форму термодинамически невозможен.

1.2. Кристаллическая структура гидроксида никеля (III)

Большой вклад в развитие представлений о природе продуктов окисления гидроксида никеля (II) был сделан Глемзером и Айнерхандом [27, 28], которыми были предложены общепринятые в настоящее время обозначения β -NiOOH и γ -NiOOH. Однако за последние годы представления о строении этих модификаций гидроксида никеля (III) значительно расширились.

β -Модификация гидроксида никеля (III). При заряде ОНЭ происходит одновременное удаление двух протонов из гидроксильных и внедрение в структуру катионов щёлочи с образованием фазы β -NiOOH состава



где x – содержание катионов электролита, y – содержание протонов.

β -Фаза гидроксида никеля (III) имеет слоистую гексагональную структуру [27] с периодами $a = 2.81$ Å и $c = 4.6\div 4.8$ Å, которая состоит из «основных» слоёв в качестве компонентов межслоевого пространства и содержит не только молекулы воды, но и катионы электролита Kt^+ . Особенностью структуры является неупорядоченность вдоль оси c . В такой структуре, весьма характерной для слоистых решёток, отдельные слои и блоки смещены относительно друг друга. Согласно данным Кобера [18], образование β -NiOOH при окислении гидроксида никеля сопровождается переходом «свободных» OH⁻-групп в водородосвязанное состояние, что может являться одной из причин такого смещения.

Совместный анализ инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния для гидроксидов никеля (III) после их электрохимического окисления [25] позволил установить, что природа связи протонов с кислородными слоями в них изменяет-

ся по сравнению с гидроксидами никеля (II). Так, в инфракрасных спектрах и спектрах комбинационного рассеивания $\beta\text{-NiO}_2\text{H}_{2-x}$ со значением $x = 0.82 \pm 0.02$, т. е. когда сохраняется более 50% протонов в структуре гидроксида никеля, характерные полосы для гидроксильных групп отсутствуют и в области валентных, и в области деформационных колебаний. Вместо них в инфракрасных и комбинационных спектрах появляются соответственно полосы при $550\text{--}560\text{ см}^{-1}$ и 529 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям связей Ni–O, сместившихся в более высокочастотную область от значений, характерных для $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, в результате усиления поляризующего действия ионов никеля (III). Такая картина указывает на то, что природа связи протонов в кристаллической решётке гидроксида никеля (III) изменяется, появляется ионный характер связи протонов с кислородными слоями взамен прочного ковалентного, локального характера связи в OH^- -группах Ni(OH)_2 . Это позволяет также дать объяснение известным экспериментальным фактам об обмене протонов кристаллической решётки окисленных гидроксидов никеля на катионы металлов электролита (в результате чего, например, происходит образование фаз LiNiO_2 или $\gamma\text{-NiOOH}$ при электрохимическом окислении $\beta\text{-Ni(OH)}_2$).

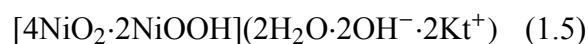
В литературе практически отсутствуют исследования процесса термической диссоциации этой фазы гидроксида никеля (III), что связано, очевидно, с экспериментальными трудностями её получения в чистом виде, т. е. без примесей других фаз. Однако термограммы, приведённые в [29], свидетельствуют о наличии в решётке $\beta\text{-NiOOH}$ не только гидроксильной, но и межслоевой воды.

Кроме того, в реальных условиях работы ОНЭ (высокая концентрация электролита, значительные плотности тока) образующаяся $\beta\text{-NiOOH}$ помимо катионов электролита и межслоевой воды часто содержит сверхстехиометрический кислород. Поэтому в настоящее время обозначение

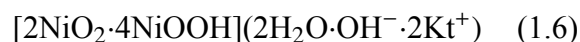
« $\beta\text{-NiOOH}$ » применяется для выражения фазового, но не химического состава.

γ -Модификация гидроксида никеля (III). При увеличении глубины заряда увеличивается степень окисленности никеля, возрастает содержание щелочных катионов в межслоевом пространстве и, как следствие, изменяется кристаллическая структура гидроксида никеля (III): образуется γ -фаза NiOOH . Образованию этой фазы при электрохимическом окислении $\beta\text{-NiOOH}$ способствует увеличение концентрации электролита, температуры, плотности зарядного тока и длительности поляризации [26].

Согласно [24], решётка фазы $\gamma\text{-NiOOH}$ устойчива между двумя предельными составами:



и



с соответствующими степенями окисления $\text{NiO}_{1.83}$ и $\text{NiO}_{1.67}$. Так же, как и в $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, решётка фазы $\gamma\text{-NiOOH}$ состоит из основных слоёв (их состав приведён в квадратных скобках), между которыми находятся промежуточные слои, содержащие, в отличие от $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, не только молекулярную, но и гидроксильную воду, а также катионы электролита (Kt^+). В работах [30, 31] было показано, что межслоевые катионы (Na^+ , K^+ , Ba^+ , Li^+) обладают высокой способностью к ионному обмену и проникновению в промежуточные слои структуры высокоокисленных соединений никеля. При этом структура $\gamma\text{-NiOOH}$ сохраняется, а незначительно изменяется параметр с элементарной ячейки, увеличиваясь на 2–3 Å в зависимости от размера межслоевого катиона. Вместе с тем параметр $a = 2.82\text{ Å}$, косвенно характеризующий строение основных слоёв, при этом не меняется. Последнее не совсем понятно, поскольку катионы, имеющие различный заряд и эффективный радиус, должны, казалось бы, оказывать неравнозначное поляризующее действие на кислородные атомы основного слоя. Возможно,

это действие ослабляется из-за присутствия в межслоевом пространстве воды. В пользу этого предположения говорит тот факт, что удаление межслоевой воды в вакууме приводит к усилению взаимодействия межслоевых катионов с основными слоями структуры, что вызывает деформацию элементарной ячейки и понижает симметрию. При этом величина деформации зависит от природы (заряда и радиуса) катионов и их количества в составе кристаллической решётки γ -NiOOH.

Поскольку ни межслоевая вода, ни межслоевые катионы не дают вклада в рассеяние рентгеновских лучей, для исследования строения промежуточных слоёв необходимо привлечение других физико-химических методов. Важным источником информации служит термографический метод анализа.

Первые указания на особенности процесса термического обезвоживания соединений высоковалентного никеля, содержащих катионы щёлочи, были сделаны Эйя [32], предположившим взаимодействие межслоевой воды с щелочными ионами структуры. В более поздней работе [29] отмечалось более прочное удержание межслоевой воды в кристаллической структуре γ -NiOOH по сравнению с β -NiOOH, что объяснялось образованием связи катион-вода. Термографический анализ соединений со структурой γ -NiOOH показал, что температура удаления межслоевой воды зависит от природы катионов и повышается с увеличением их радиуса и заряда. В работе [29] установлено, что процесс обезвоживания γ -NiOOH сопровождается выделением молекулярного кислорода и удалением гидроксильной воды за счёт термического разрушения структуры.

Другим вопросом, недостаточно решённым до настоящего времени, является вопрос о местонахождении протонов в кристаллической решётке γ -NiOOH. Так, согласно [33] и формулам (1.5) и (1.6), они располагаются в основных слоях, образуя с ионами кислорода OH⁻-группы. По предположению П. Н. Битюцкого с соавт. [34],

часть протонов может быть связана и с молекулами межслоевой воды, образуя ионы H₃O⁺. Однако, согласно [26], ионы водорода всё же принадлежат основному слою, но связь O–H, вследствие сильной поляризации кислорода высоковалентным никелем, существенно ослаблена. В связи с этим удаление гидроксильной воды из основных слоёв γ -NiOOH при нагревании в противоположность [29] происходит легче, чем из гидроксидов двух- и трёхвалентного никеля.

1.3. Фазовые превращения гидроксидов никеля при заряде и разряде оксидоникелевого электрода

Более подробно остановимся на электрохимических превращениях гидроксидов никеля при заряде и разряде ОНЭ. Ряд исследователей [18, 19, 35] считает, что окисление и восстановление происходит через образование смесей вышеназванных фаз гидроксида никеля, тогда как другие авторы [21–23, 36, 37] являются сторонниками теории образования непрерывного ряда твёрдых растворов. Наиболее правильным следует считать предположение Туоми [38, 39], объединившее эти две конкурирующие точки зрения. По мнению Туоми, окисление гидроксида никеля вначале происходит в пределах имеющейся структуры, которая представляет собой фазу переменного состава, подобную твёрдому раствору. Образующаяся при заряде фаза β -NiOOH также устойчива только в определённых пределах и при дальнейшем окислении трансформируется в соединение с иной структурой. В пользу этой теории свидетельствуют данные исследователей [25, 40, 41]. Согласно [40], если связать окислительно-восстановительные процессы, протекающие на ОНЭ, с процессами фазовых превращений, то трансформацию структуры Ni(OH)₂ можно представить в виде следующей схемы (рис. 1.2).

В разряженном ОНЭ наиболее устойчивое состояние имеет фаза β -Ni(OH)₂ (рис. 1.2, *a*). В процессе заряда фаза β -Ni(OH)₂ переходит в β -NiOOH

(рис. 1.2, б), характерную для гидроксида никеля (III). При глубоких зарядах β -NiOOH преобразуется в фазу γ -NiOOH (рис. 1.2, в), в которой никель (III) частично окисляется до никеля (IV). Разряд этой фазы до β -Ni(OH)₂ сопровождается образованием неустойчивого промежуточного соединения α -Ni(OH)₂ (рис. 1.2, г). Отсюда следует, что, как и Бодэ [24], авторы [40] предполагают наличие определённой последовательности

в цепочке фазовых преобразований от β -Ni(OH)₂ до γ -NiOOH.

Однако последовательное образование соединений вначале трёх-, а затем четырёхвалентного никеля происходит только при медленном окислении Ni(OH)₂, в то время как электрохимическое и быстрое химическое окисление приводит к образованию и тех и других веществ одновременно. Иными словами, в зависимости от условий окисления-восстановления в составе ак-

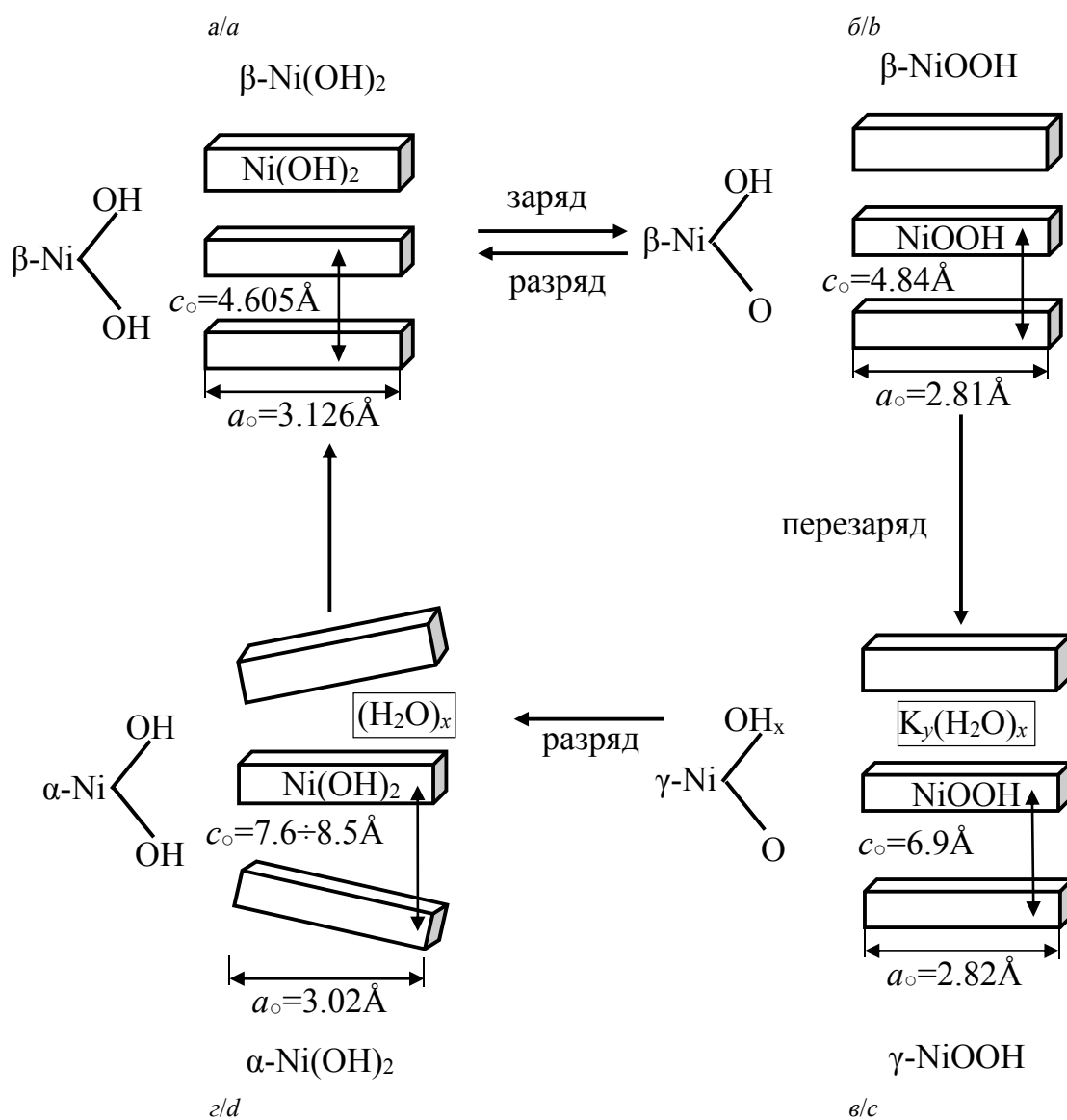


Рис. 1.2. Схема фазовых превращений Ni(OH)₂ в активной массе ОНЭ [39]: а – β -Ni(OH)₂; б – β -NiOOH; в – γ -NiOOH; г – α -Ni(OH)₂

Fig. 1.2. Scheme of phase transformations of Ni(OH)₂ in the active mass of ONE [39]: а – β -Ni(OH)₂; б – β -NiOOH; в – γ -NiOOH; г – α -Ni(OH)₂

тивной массы ОНЭ присутствуют все вышеперечисленные кристаллические модификации гидроксида никеля. В разряженном состоянии активная масса ОНЭ в основном содержит фазы β -NiOOH и β -Ni(OH)₂. При заряде с увеличением степени окисленности никеля содержание β -NiOOH возрастает, а наличие фазы β -Ni(OH)₂ сокращается. Разряд ОНЭ сопровождается изменением этого соотношения в пользу содержания фазы β -Ni(OH)₂.

Однако не все частицы активного материала находятся в одинаковых условиях. Участки активной массы, непосредственно контактирующие с электролитом, заряжаются глубже, и незначительное количество частиц β -фазы окисляется до γ -NiOOH, а возможный неполный разряд приводит к образованию фазы α -Ni(OH)₂.

Известно также, что образование хорошо сформированной фазы γ -NiOOH приводит к резкому смещению потенциалов в отрицательную сторону при разряде пусковыми токами [42]. Это явление может быть объяснено не только с позиций плохой проводимости активной массы, но и с позиций наличия фазовой поляризации. Причиной фазовой поляризации является различие кристаллической структуры продуктов анодного окисления (γ -NiOOH – ромбоэдрическая структура) и продуктов катодного восстановления (Ni(OH)₂ – гексагональная структура). У активных масс с меньшим количеством фазы γ -NiOOH дополнительной фазовой поляризации не возникает, так как структура β -NiOOH близка к структуре β -Ni(OH)₂ [43].

Высказанные авторами [42] соображения подтверждены в работе [44], в которой температурно-кинетическим методом определяли характер поляризации при катодном восстановлении электродов, состоящих преимущественно из β -NiOOH или из γ -NiOOH.

Таким образом, электрохимические характеристики ОНЭ во многом определяются структурой кристаллической решётки гидроксида никеля и его фазовым составом [17–

46]. В свою очередь, фазовый состав этого соединения зависит от условий протекания окислительно-восстановительных реакций и от условий синтеза гидроксида никеля (II).

Для оценки влияния строения кристаллической решётки исходного Ni(OH)₂ на протекание окислительно-восстановительных процессов рассмотрим основные этапы развития и построения физической модели протонного массопереноса при работе ОНЭ.

1.4. Физическая модель протонного массопереноса в активной массе оксидоникелевых электродов

В настоящее время большинство исследователей считают, что электродные реакции на ОНЭ протекают в твёрдой фазе без перехода ионов никеля в электролит. При этом подвижной частицей, ответственной за массоперенос, является протон, процесс твердофазной диффузии которого определяет кинетику электрохимических процессов.

Впервые электронно-протонный механизм был предложен в классических работах Б. В. Эршлера с соавт. [47–50], в которых активная масса ОНЭ рассматривалась как полупроводник и предполагалось, что при окислении Ni(OH)₂ протоны покидают решётку, возвращаясь в неё при восстановлении. Взгляды Б. В. Эршлера на механизм электродных реакций разделялись Тиченором [51] и Хауффе [52, 53], а впоследствии были обобщены и развиты в фундаментальных исследованиях П. Д. Луковцева с соавт. [37, 54–61].

Согласно теории П. Д. Луковцева, анодное окисление Ni(OH)₂ происходит в две стадии. На первой (электрохимической) стадии протоны с поверхности твёрдой фазы переходят через электрическое поле двойного слоя и вступают во взаимодействие с OH⁻-ионами электролита, а в поверхностном слое окисла возникают протонные дефекты (ионы O²⁻). Одновременно с этим электроны от поверхностных ионов Ni²⁺ пе-

редаются в глубь твёрдой фазы и на границе раздела окисел – электролит образуются ионы Ni^{3+} и Ni^{4+} (электронные дефекты).

Второй (диффузионной) стадией анодного процесса является диффузия протонов из глубины активного материала к поверхности путём их «перескока» от OH^- -групп в решётке к соседним кислородным ионам (так называемый «эстафетный механизм»). Электроны при этом движутся в противоположном направлении – к токоотводу. Вследствие постепенного уменьшения концентрации протонов в решётке происходит непрерывное возрастание потенциала ОНЭ.

При катодной поляризации протоны, генерируемые из раствора электролита, на первой стадии преодолевают электрическое поле двойного слоя и «захватываются» протонными дефектами поверхности. На второй стадии происходит диффузия ионов H^+ в глубину активного материала по эстафетному механизму, что приводит к уменьшению протонных дефектов в твёрдой фазе и вызывает непрерывное снижение потенциала электрода.

Дальнейшее развитие электронно-протонная теория получила в работах Л. Н. Сагояна с соавт. [62–69]. В этих работах получены экспериментальные доказательства того, что $\text{Ni}(\text{OH})_2$ является полупроводником р-типа с удельным сопротивлением порядка 10^8 – 10^{15} Ом·см, а продукты его окисления являются полупроводником n-типа и обладают довольно высокой электронной проводимостью ($\kappa = 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Авторы показали, что процесс заряда $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в растворах щёлочи сопровождается переходом протонов в электролит и не связан с диффузией кислорода в твёрдой фазе.

Однако, несмотря на то что большой экспериментальный материал подтверждает правомерность электронно-протонного механизма работы ОНЭ, попытки ряда исследователей рассчитать коэффициент диффузии протонов в ОНЭ приводили к существенно различающимся величинам.

Впервые такая попытка была предпринята в работах Файткнехта с соавт., опреде-

лившими коэффициент диффузии протонов в гидроксиде никеля (II) путём измерения скорости обмена трития, введённого в состав $\text{Ni}(\text{OH})_2$, с водой и водяным паром. Исследователи показали, что в интервале температур 100–160°C энергия активации процесса составляет 23 ккал/моль, и при 25°C коэффициент диффузии D имеет величину $10^{-23} \text{ см}^2/\text{с}$. В работе отмечалось, что при движении протонов параллельно основным слоям гидроксида никеля (II) коэффициент диффузии D в тридцать раз больше, чем при диффузии перпендикулярно базисной плоскости. При этом увеличение размеров кристаллов и степень совершенства решётки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ снижает подвижность протонов. По их мнению, движение ионов H^+ в решётке носит эстафетный характер и сопровождается непрерывным образованием и разрывом O–H связей. Однако, согласно критическому замечанию Мак-Артура [70, 71], Файткнехт измерял суммарную энергию образования протонных дефектов и диффузии протонов. В процессе же электрохимической поляризации $\text{Ni}(\text{OH})_2$ протонные дефекты генерируются электродной реакцией, в связи с чем скорость движения протонов в решётке должна измеряться только электрохимическими методами.

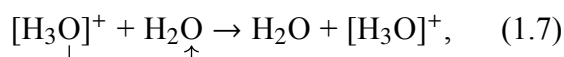
Г. Я. Слайдинь и П. Д. Луковцев [57, 59, 61] для этой цели предложили метод «диффузионного» биполярного электрода и, учитывая время стабилизации тока, показали, что коэффициент диффузии протонов через оксидноникелевую плёнку составляет $\sim 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$. Было качественно показано, что подвижность протонов увеличивается с ростом анодного потенциала, не зависит от толщины плёнки, а зависит от природы щёлочи, уменьшаясь в ряду $\text{KOH} > \text{NaOH} > \text{LiOH}$.

Мак-Артур в работах [70, 71], используя плёночный ОНЭ, полученный катодным осаждением $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ на гладкую металлическую подложку, установил, что коэффициент диффузии протонов составляет $3.1 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ при заряде и $4.6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ при разряде электрода. Отмечая незначи-

тельную зависимость коэффициента диффузии протонов от температуры, Мак-Артур определил энтальпию диффузии, равную 2.2 ккал/моль при окислении β -Ni(OH)₂ и 2.3 ккал/моль при восстановлении продуктов заряда. Аномально низкая энергия активации, по мнению автора, свидетельствует о «свободном» движении протонов, без химического взаимодействия с решёткой. Однако такое перемещение ионов водорода в структуре, содержащей молекулы воды и заряженные ионы, кажется весьма маловероятным. К тому же предложенный механизм диффузии должен приводить к чрезвычайно низким скоростям протонного массопереноса, что противоречит найденным в этой же работе величинам коэффициентов диффузии.

В соответствии с мнением авторов работ [26, 72–81] на коэффициент диффузии протонов и эффективность окислительно-восстановительных процессов влияет наличие дефектов в исходной кристаллической решётке или их отсутствие. Было показано, что энергия активации диффузии в протонизированных безводных никелатах натрия составляет 12.5 ккал/моль, тогда как для гидратированных никелатов данный показатель не превышает 5.7 ккал/моль. Величины коэффициента диффузии протонов, вычисленные (см. [26]) по данным потенциодинамического метода с использованием уравнения Рэндлса – Шевича [82], свидетельствуют о том, что увеличение содержания межслоевой воды приводит к существенному возрастанию скорости протонного массопереноса. Коэффициент диффузии протонов для «безводных» препаратов составляет $D = 1.51 \cdot 10^{-8}$ см²/с, для гидратированных – $7.25 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Это свидетельствует о различном механизме протонного переноса в решётке безводных и гидратированных соединений. Результаты, полученные автором [26], свидетельствуют о том, что при отсутствии межслоевой воды в структуре ОНЭ диффузия протонов происходит по механизму Файткнехта и П. Д. Луковцева в основных слоях структуры (см. рис. 1.3, а).

Значительная энергия активации, требующаяся на разрыв О–Н связей, уменьшает скорость диффузии протонов, что приводит к затруднению электрохимических процессов. В гидратированных же соединениях протоны перемещаются в межслоевом пространстве по гротгусовскому механизму, где вода играет роль обменной среды, увеличивающей скорость диффузии протонов



с последующим переходом на протонные дефекты основных слоёв (рис. 1.3, б). Такой механизм диффузии требует меньшей энергии активации, в связи с чем окислительно-восстановительные реакции протекают с меньшим перенапряжением. Значительную роль при этом играет форма существования воды в структуре. Согласно [26], длительное циклирование ОНЭ приводит к увеличению содержания межслоевых катионов и большая часть молекул H₂O оказывается в «связанном» с гидроксильной группой состоянии. Подобный состав промежуточных слоёв характерен для фазы γ -NiOOH. Соотношение «свободной» и «связанной» воды также существенным образом влияет на скорость диффузии протонов. Чем меньше «свободной» воды, тем ниже скорость протонного массопереноса и тем с большей поляризацией протекают электрохимические процессы.

В работе В. А. Волинского [26] исследовано влияние природы межслоевых катионов (Li⁺, Na⁺ и K⁺) на электрохимическое поведение монокристаллических гидроксоникелатов. Определено, что возрастание ионного радиуса в ряду Li⁺ – Na⁺ – K⁺ увеличивает только период с элементарной ячейки, практически не отражаясь на параметре *a*. Применение термографического анализа позволило отметить ряд особенностей и различий в строении межслоевого пространства гидроксоникелатов щелочных металлов. Сопоставление температур удаления «связанной» межслоевой воды показывает, что в ряду гидроксоникелатов лития –

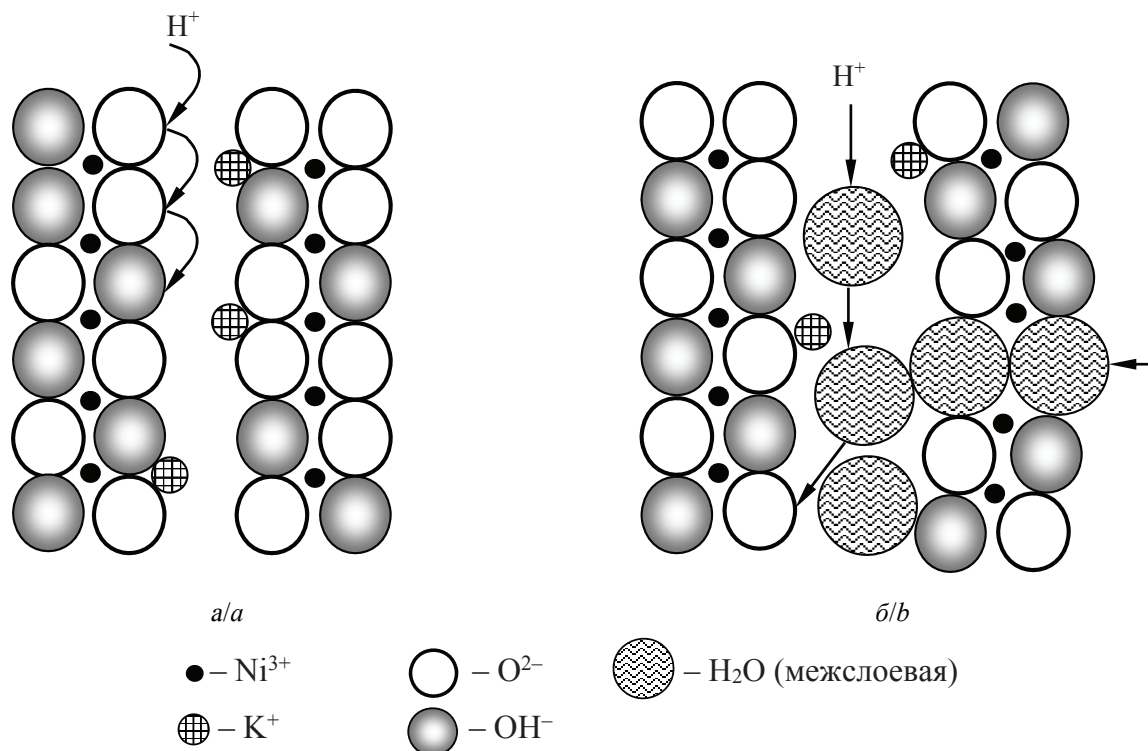


Рис. 1.3. Схема трансформации структуры и механизма диффузии протонов в ОНЭ [17]: *a* – при отсутствии межслоевой воды; *b* – при наличии межслоевой воды

Fig. 1.3. Scheme of transformation of the structure and mechanism of proton diffusion in ONE [17]: *a* – in the absence of interlayer water; *b* – in the presence of interlayer water

калия она возрастает от 200 до 230°C, хотя энергия гидратации катионов $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ убывает. Очевидно, на температуру обезвоживания большое влияние оказывает прочность связи межслоевых катионов не с молекулами воды ($\text{Kt}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$), а с ионами кислорода основных слоёв структуры ($\text{Kt}-\text{O}$). Величины коэффициентов диффузии протонов, вычисленные автором [26], свидетельствуют о том, что увеличение содержания «связанной» межслоевой воды в ряду гидроксидов лития – натрия – калия приводит к существенному уменьшению скорости протонного массопереноса. Таким образом, природа межслоевых катионов влияет на соотношение «свободной» и «связанной» межслоевой воды в активном материале ОНЭ, заряжаемого в электролитах LiOH , NaOH или KOH , и тем самым определяет скорость разряда электрода.

Существенный вклад в исследование кинетики разряда ОНЭ внёс Циммерман [83]. Определяя скорость твердофазной диффузии протонов, он установил, что разряд ОНЭ приводит к образованию полупроводящего (барьерного) слоя, который обладает высоким электронным сопротивлением.

Рассмотрение вопросов электропроводности и, в частности, наблюдаемого при восстановлении гидроксида никеля (II) скачкообразного её изменения на несколько порядков, потребовало от Р. Н. Куклина [84] привлечения сложных электронных моделей [85–89], детализирующих описание рассматриваемой системы. Согласно [84], резкое снижение электропроводности связано с приближением восстанавливаемой системы к точке перехода проводник – диэлектрик. Разработанные в работе представления позволили установить существенные чер-

ты зонной структуры электронных уровней гидроксида никеля (II) в непрерывном ряду различных степеней окисления. Максимальная степень окисления, при которой сохраняется электронейтральность и система сохраняет устойчивость, равна двум электронам на атом никеля. Увеличение положительного заряда, имеющее место при этом, компенсируется одновременным удалением двух протонов из гидроксидов. Максимальная ёмкость активной массы ОНЭ, которая в принципе может быть использована, согласно [84], определяется двумя электронами на атом никеля (II).

Результаты [72–81] получены на структурных монокристаллических аналогах ОНЭ («никелатах» и «гидроксоникелатах» [26]). Обладая более совершенной кристаллической решёткой, эти соединения значительно облегчили расшифровку данных рентгенографических и электронографических анализов. Однако, несмотря на то что большой экспериментальный материал качественно подтверждает правомерность электронно-протонного механизма работы ОНЭ, достичь подобной воспроизводимости результатов на реальном ОНЭ пока не представлялось возможным. Наиболее современные из имеющихся данных [84] также базируются на сложных теоретических моделях и не принимают во внимание многокомпонентный состав активной массы ОНЭ. Для перевода в практическую плоскость использования комплексной информации о различных сторонах поведения ОНЭ и построения общей теории его работы необходимо обеспечить физико-химическую однородность условий его кристаллизации, поскольку очевидно влияние строения исходного гидроксида никеля (II) на эффективность окислительно-восстановительных процессов в ОНЭ. К сожалению, воспроизводимый синтез той или иной структуры исходного гидроксида никеля (II) до последнего времени было технически и методологически не осуществимой задачей.

1.5. Проблема повышения эффективности процессов электрохимического окисления-восстановления оксидоникелевого электрода

Независимо от области применения оксидоникелевых электродов (щелочные аккумуляторы, суперконденсаторы, электролиз и т. д.) задача получения высокой электрохимической ёмкости при их разряде прямо связана с проблемой эффективности процессов электрохимического окисления и восстановления гидроксидов никеля. Её решают, в частности, путём введения активирующих добавок, понимая под активацией ОНЭ расширение интервала средней степени окисления никеля, в котором может находиться система в процессах электрохимического окисления-восстановления.

По характеру взаимодействия с активным веществом ОНЭ добавки подразделяются на: «поверхностные» (соединения кобальта [90–144]) и «внутриструктурные». Последние, в свою очередь, подразделяются на катионные (соединения, содержащие катионы Ba^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+}) [145–153] и анионные (соединения, содержащие анионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) [154–157]. На повышение удельных параметров ОНЭ влияет также способ введения добавки и её количество. Как первое (способ), так и второе (количество) индивидуально для каждого соединения и в основном определяется эмпирическим путём. Трактовка получаемых различными авторами результатов не всегда однозначна.

На примере добавок соединений кобальта и цинка рассмотрим наиболее вероятные, с нашей точки зрения, механизмы их воздействия на работу ОНЭ.

1.5.1. Влияние кобальта на структурно-химические свойства гидроксида никеля

Одним из наиболее эффективных способов направленного воздействия на удельные характеристики и ресурс ОНЭ является введение в его состав различного рода доба-

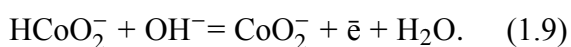
вок с ионными радиусами, близкими по размеру к ионному радиусу Ni^{2+} . К числу таких добавок можно отнести и соединения кобальта ($\text{Co}_{\text{мет}}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoSO_4).

Существуют два принципиальных подхода к рассмотрению механизма действия соединений кобальта, влияющих на работу ОНЭ. В основе первого лежат представления о характере фазовых превращений гидроксида никеля, вызванных присутствием фрагментов соединений, которые обладают иной кристаллической структурой [97–110]. Второй подход объясняет механизм активации ОНЭ с позиции увеличения электропроводности активной массы с кобальтом [95, 111]. На практике эти две теории не противоречат одна другой и не являются взаимоисключающими. Вполне возможно, что в реальных условиях работы ОНЭ действуют и первый, и второй механизм одновременно.

В работах [96–114] описаны процессы, протекающие в НКА, ОНЭ которых активированы гидроксидом кобальта (II). Утверждается, что при циклировании $\text{Co}(\text{OH})_2$ последовательно проходит стадию растворения в электролите, затем комплексообразования, окисления гидросокомплексов двухвалентного кобальта (ГК) в трёхвалентный с образованием фазы CoNO_2 , встроенной в поверхностные слои кристаллической решётки $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [102–105]. Растворение, вероятно, может быть описано процессами, в результате которых возникают соответственно кобальтит-ионы:



Далее происходит окисление кобальтит-ионов до кобальтатов с осаждением их избытка в виде CoNO_2 и постепенный переход $\text{Co}(\text{OH})_2$ в CoNO_2 , после чего в растворе устанавливается равновесная концентрация кобальтат-ионов:



Имея своеобразную структуру с водородными связями, фрагменты CoNO_2 облегчают катодный процесс восстановления

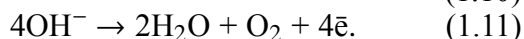
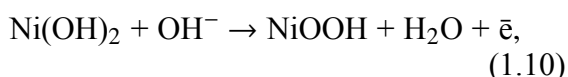
высших окислов никеля, образующихся при заряде, увеличивают глубину разряда ОНЭ, что обуславливает увеличение разрядной ёмкости ОНЭ [101, 106]. Этот же механизм действует и в случае, если соединения кобальта вводятся в объём гидроксида никеля (II) [115] при их соосаждении [93, 121]. Но только в данной ситуации активационный эффект проявляется лишь после десятков или более сотни зарядно-разрядных циклов, что связано с необходимостью частичного разрушения твёрдого раствора посредством растворения второго компонента и образования ГК в щелочном электролите [102]. В дальнейшем происходит осаждение ГК и их накопление на гранях гидроксида никеля, препятствующее возникновению фазы $\gamma\text{-NiOOH}$ [104]. Рекомендованное количество добавки кобальта (II) при его введении в структуру $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – до 20%. Состав образующегося соединения имеет вид $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{1.2}(\text{CO}_3^{2-})_{0.1}$ [120].

Тот факт, что кобальт препятствует возникновению хорошо сформированной фазы $\gamma\text{-NiOOH}$, межслоевое пространство которой содержит щелочные катионы и воду, является общеизвестным. По мнению авторов [100], торможение возникновения фазы $\gamma\text{-NiOOH}$ и формирование её структуры, возможно, связано с возникновением CoNO_2 и осаждением на гранях кристаллов $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ из первичного $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$. По причине того, что гидроксид кобальта в условиях работы ОНЭ не вступает в химическое взаимодействие с ионами калия, ионы кобальта, располагаясь на определённых гранях кристаллов гидроксида никеля, препятствуют вхождению в него катионов щёлочи [104]. Фрагменты слоистой кристаллической структуры CoNO_2 имеют прочную связь с кристаллическим остовом [NiO_2] и прочные водородные связи между трёхслойными пакетами [CoO_2], а поскольку любой интеркационный процесс весьма чувствителен к характеру связи между слоями в слоистых кристаллических решётках, появление на периферии кристаллитов никеля водородных связей, в отличие от ван-дер-ва-

альсовых (присущих β -гидроксидам), изменяет потенциальный барьер процесса и даёт объяснение известному факту торможения образования структуры γ -NiOOH и обмена щелочных катионов электролита на протоны при добавке гидроксида кобальта (II) в ОНЭ [105].

Малое количество и плохая сформированность γ -NiOOH в присутствии кобальта приводят к понижению степени окисленности никеля [104]. Следствием этого является углубление процесса разряда электродов с кобальтом, который сопровождается параллельным ростом величины удельной поверхности соответствующей активной массы [105, 121] и её коэффициента использования.

Согласно [122], добавка кобальта в активную массу электрода уменьшает зарядный и разрядный потенциалы окисноникелевого электрода, способствуя тому, что окислительные и восстановительные реакции в активном материале электрода происходят при относительно низких потенциалах. Повышение напряжения в конце заряда указывает на то, что у электрода с добавкой кобальта более высокое перенапряжение выделения кислорода, это продлевает основную реакцию (1.10) и замедляет реакцию (1.11):



Сравнивая электропроводности гидроксида трёхвалентного кобальта и гидроксида трёхвалентного никеля, можно отметить, что первый проводит ток значительно лучше, чем второй. Кроме того, в диапазоне рабочих потенциалов ОНЭ гидроксид трёхвалентного кобальта практически не может восстанавливаться и, когда электрод значительно разряжен и электропроводность гидроксида никеля заметно понижена, кобальт должен играть ту же роль, что и графит в ламельных электродах НКА, только он распределён намного более равномерно.

Б. Б. Ежов и Л. А. Шаманская [111] предлагают рассматривать гидроксид нике-

ля (II) с добавкой гидроксида кобальта (II) как сильно легированный полупроводник с хорошей компенсацией, где дополнительными донорными уровнями являются ионы Co^{2+} , а акцепторными – ионы Co^{3+} . Последнее указывает на возможность увеличения проводимости кислородных соединений никеля в присутствии кобальта за счёт проводимости по примесной зоне [88].

В работе [123] было показано, что ширина запрещённой зоны для NiO составляет 4 эВ, CoO – 1.8 эВ. Представляет интерес тот факт, что активные массы электродов, содержащих добавку $\text{Co}(\text{OH})_2$, в разряженном состоянии характеризуются на порядок большей величиной объёмного удельного электросопротивления по сравнению с контрольными (без Co) [111]. Последнее объясняется большей обратимостью и глубиной разряженности электродов, содержащих $\text{Co}(\text{OH})_2$, о чём свидетельствует гораздо меньшая величина степени окисленности активной массы электродов с этой добавкой [111]. Это, естественно, снижает собственную проводимость окислов никеля в большей степени, чем может компенсироваться примесной проводимостью [111].

Как следует из данных [124], при использовании добавки $\text{Co}(\text{OH})_2$, введённой осаждением на поверхность сформированных частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$, их электропроводность в исходном состоянии изменяется незначительно. Более заметны изменения диэлектрической проницаемости (ϵ), что можно объяснить большей чувствительностью ϵ к изменению поверхностных состояний кристаллитов.

Согласно [124], введение добавки $\text{Co}(\text{OH})_2$ приводит к значительному увеличению электропроводности заряженных активных масс с $264 \cdot 10^5$ до $1500 \times 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ (при сообщении 150% ёмкости). Для таких образцов характерны также более низкие в сравнении с исходными значения электропроводности у разряженных активных масс. Данное явление объясняется тем, что наличие гидроксида кобальта (II) оказывает диспергирующее

влияние на структуру активных масс, что способствует углублению их разряда [125]. Наблюдающееся при этом уменьшение размеров кристаллитов и увеличение удельной поверхности может послужить причиной возрастания вклада контактных сопротивлений, о чём свидетельствует уменьшение электропроводности [124].

Таким образом, основные аспекты механизма воздействия кобальта на ОНЭ разработаны достаточно полно. Заметим, что знание механизма действия той или иной добавки позволяет предвидеть, какой способ её введения обеспечит максимальный активирующий эффект применительно к определённой конструкции электрода.

1.5.2. Способы введения кобальтсодержащих соединений

Кобальт в электроды прессованной и ламельной конструкций, согласно действующей технологии, добавляют в виде порошка гидроксида кобальта (II) в смеси с гидроксидом никеля (II) на стадии приготовления активной массы [158–161]; электроды металлокерамической конструкции пропитывают в растворе солей кобальта (II) [94]. Нерациональность первого способа заключается в том, что гидроксид кобальта (II) имеет ограниченный срок годности. Окисляясь кислородом воздуха до CoHO_2 , он со временем теряет свои активирующие свойства [128, 129]. Второй способ является наиболее оптимальным для электродов различной конструкции при условии предварительной формировки аккумуляторов со сменной электролита.

В работе [132] показано, что кобальт (II), введённый через раствор его легко растворимой соли, обеспечивает получение максимального активирующего эффекта. Согласно [132], увлажнение готового Ni(OH)_2 водным раствором CoSO_4 при условии последующей обработки его щёлочью является наилучшим методом активации. Легко растворимая соль кобальта (II) образует большее количество точек соприкосновения катионов кобальта (II) с гидроксидом

никеля (II) и соответственно способствует увеличению доли активированной поверхности.

Активация ОНЭ мелкодисперсным порошком металлического кобальта достаточно легко осуществима на практике и довольно часто используется [133, 134]. Однако, несмотря на то что авторам [133, 134] удалось достичь некоторого увеличения ёмкостных характеристик, величина коэффициента использования Ni(OH)_2 всё же была недостаточно высокой, потому что при таком варианте активации очень сложно обеспечить микрооднородное распределение кобальтсодержащего соединения по поверхности кристаллов Ni(OH)_2 .

Одним из самых перспективных технологических приёмов, способствующих достижению большого коэффициента использования активного материала, высокой отдачи по ёмкости ОНЭ на пусковых токах разряда и повышенному ресурсу долговечности, признаётся приём кобальтирования как самого гидроксида никеля (II), так и токопроводящих основ [135].

Способ заключается в образовании на поверхности активного материала Ni(OH)_2 слоя оксида кобальта, имеющего высокую проводимость. А. М. Новаковский [135] предложил использовать обработку Ni(OH)_2 раствором CoSO_4 и содой для достижения большей эффективности активации. Обработка проводится сразу после первой сушки, во время которой формируется кристаллическая структура Ni(OH)_2 . Взаимодействие сульфата кобальта и соды приводит к образованию на поверхности кристаллов Ni(OH)_2 карбоната кобальта, распределённого чрезвычайно однородно. В последующем активированная масса отмывается от сульфатов и сушится при температуре 100–120°C.

Введение Co(OH)_2 существенно увеличивает пластичность активного материала [136]. Предполагается, что в присутствии Co^{2+} уменьшается хрупкость активного материала, повышается его эластичность и увеличивается срок службы источников

тока. При содержании Co^{2+} 15 мас.% имеет место рост ёмкости после прессования электродов.

На основании анализа литературных данных можно полагать, что поверхностный механизм активации кобальтом обуславливает и выбор способа активации ОНЭ. По-видимому, эффективность от введения добавки данного типа будет наивысшей только в том случае, если обеспечить равномерное первичное распределение кобальтсодержащего соединения по поверхности кристаллов активного материала.

1.5.3. Влияние цинка (II) на структурно-химические свойства гидроксида никеля

Исследованию влияния цинка на характеристики ОНЭ различных конструкций посвящено достаточно большое количество работ. В последнее время интерес к этой проблеме возрастает в связи с возобновлением попыток создания никель-цинковых аккумуляторов с увеличенным сроком службы. Однако сведения об эффективности и механизме влияния Zn(II) на характеристики ОНЭ крайне противоречивы.

Активирующее действие соединений цинка на характеристики ОНЭ. Согласно [137], Zn(II) оказывает активирующее действие на ОНЭ за счёт образования слоёв в кристаллической решётке гидроксида никеля, препятствующих объёмным изменениям активного материала при циклировании. Возможность использования Zn(II) как активирующей добавки в ОНЭ вместо кобальта (II) показана в [138]. Соосаждение цинка (II) с никелем (II) в этом случае проводилось пропиткой металлокерамических электродов в растворе, содержащем смесь нитратов никеля и цинка в соотношении $\text{Zn/Ni} = 0.07$, с последующим соосаждением гидроксидов в растворе КОН. Эффективность использования тока при циклировании таких электродов была соизмеримой с достигнутой на ОНЭ с 10%-ным содержанием кобальта при значительном уменьшении их деформации.

Микрофотографирование исходных электродов с добавкой цинка (II) также выявило образование в структуре электрода пассивных слоёв, препятствующих увеличению объёма активной массы электродов [138]. В процессе циклирования содержание цинка (II) в ОНЭ уменьшилось до 1% с одновременным исчезновением и пассивных слоёв, однако деформации электрода по-прежнему не происходило. По предположению авторов статьи [138], после уменьшения содержания цинка (II) в объёме электрода остаются полости, которые выполняют роль жёсткого каркаса и препятствуют его набуханию. Аналогичным образом объясняется влияние Zn(II) , соосаждённого с Ni(II) , на характеристики ОНЭ авторами работы [139].

Благодаря близости ионных радиусов цинк (II) действительно способен образовывать с никелем твёрдый раствор состава $(\text{Ni, Zn})(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, что подтверждено результатами химического и рентгенофазового анализов [141]. В данной работе образованием именно такой структуры объясняется повышение ёмкости ОНЭ на 10–20%. Активирующий эффект в этом случае объясняется способностью цинка (II) координировать молекулярную воду и войти с нею в кристаллическую решётку смешанного гидроксида, образуя водородные мостики между трёхслойными пакетами структуры, что приводит к известному факту торможения образования структуры $\gamma\text{-NiOOH}$ и обмена щелочных катионов электролита на протоны при добавке цинка (II) в оксидноникелевый электрод [142, 143]. То есть, согласно [142], механизм внутрискруктурной активации цинком (II) во многом повторяет механизм поверхностной активации кобальтом (II). Разница заключается лишь в том, что водородная связь возникает не между трёхслойными пакетами $[\text{CoO}_2]$ соединения CoHO_2 , осаждённого на гранях кристаллов $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, а между молекулами воды, вошедшими в кристаллическую решётку гидроксида никеля, плюс влияние цинка (II), в местах локализации ко-

того снижаются электростатические силы отталкивания между слоями высших гидроксидов никеля [143].

Проведёнными исследованиями [142, 143] были установлены области существования различных фаз и показано, что замена части катионов никеля (II) на катионы цинка (II) в слоистой кристаллической решётке при определённых условиях синтеза позволяет получать бинарные гидроксиды никеля-цинка со структурой β -типа в интервале от 0 до 10% второго компонента. Растворимость цинковой компоненты в щёлочи для этой гидроксидной системы невелика – на несколько порядков ниже значений растворимости оксида цинка.

Результаты изучения фазового и химического составов активной массы прессованных оксидноникелевых электродов [144] свидетельствуют о торможении формирования фазы γ -NiOOH при заряде ОНЭ, имеющих в своём составе бинарный гидроксид никеля-цинка, полном переходе γ -NiOOH в β -Ni(OH)₂ при разряде этих электродов и некотором расширении интервала степеней окисления никеля.

В последнее время в аккумуляторной промышленности широко применяется высококомпактный гидроксид никеля (II) со сферическими частицами [162]. В работе [163] показано, что при заряде ОНЭ, активная масса которого содержит подобный материал, происходит образование достаточно большого количества γ -NiOOH. При наличии же в Ni(OH)₂ цинка (II) в кристаллической структуре гидроксида никеля (II) возникают деформации, которые способствуют переносу протонов. Этот процесс обеспечивает более полное использование активной массы и способствует уменьшению формирования γ -NiOOH.

Отравляющее воздействие соединений цинка на характеристики ОНЭ. В противоположность мнению, изложенному в работах [137–144], ряд авторов считают, что соединения цинка оказывают отравляющее влияние на характеристики ОНЭ. П. Д. Луковцевым и Г. Я. Слайдиным [145] установ-

лено, что в присутствии цинка (II) повышается перенапряжение выделения кислорода и снижается скорость диффузии протонов через оксидную плёнку. Наблюдаемые закономерности объяснены исходя из предположения, что цинк (II) может внедряться из раствора в решётку оксида никеля и тем самым изменять полупроводниковые и электрохимические свойства оксидной плёнки [140].

Так, присутствие цинка (II) в электролите оказывает отравляющее действие. В качестве причин этого явления приводится возможная блокировка пор металлокерамического ОНЭ оксидом цинка [146] и адсорбция цинка (II) на поверхности активных центров гидроксидов никеля, приводящая к образованию в структуре активного материала ОНЭ неактивного химического соединения.

Авторы [146] на основе анализа возможных путей воздействия цинката на металлокерамический ОНЭ показали малую вероятность внедрения цинка (II) в кристаллическую решётку Ni(OH)₂ и образования в результате этого электрохимически неактивного химического соединения по причине несоответствия структурных форм гидроксидов цинка (II) и никеля (II). Необходимость больших затрат энергии на предварительную десольватацию и на образование ионов двухвалентного цинка из комплексного аниона $[Zn(OH)_4]^{2-}$, по их мнению, будет препятствовать протеканию этого процесса.

Внедрение Zn^{2+} в межслоевое пространство решётки гидроксида никеля авторы [146] также считают маловероятным по той же причине, т. е. из-за необходимости разложения весьма прочного комплекса $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

Наиболее вероятной причиной отравления ОНЭ в электролите, содержащем цинк (II), является возможность образования оксида цинка в порах металлокерамического электрода в процессе зарядно-разрядных циклов [146, 147]. Скорее всего, это связано с изменением концентрации щёлочи в ходе наработки и уменьшением при этом растворимости цинката с последующим образова-

нием гидроксида цинка, который не растворяется при дальнейшем увеличении рН из-за дегидратации и образования более плотных труднорастворимых осадков безводного оксида цинка.

В подтверждение вышеизложенного с помощью рентгеноструктурного анализа активной массы ОНЭ после циклирования в цинкатном электролите показано [146] наличие в электроде фаз $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni и ZnO , причём оксид цинка распределяется по всей толщине электрода. Ещё раз отметим, что данный механизм осуществим только в электролите, насыщенном цинкатом.

Обзор литературы по активации ОНЭ добавкой $\text{Zn}(\text{II})$ показывает, что при её введении можно получить как положительный, так и отрицательный эффект. Для данного случая принципиальное значение имеет именно способ введения добавки и её количество. Предложенные в работах [137–147] механизмы как отравляющего, так и активирующего воздействия различны и зачастую не согласуются с экспериментальными данными других авторов. Однако целый ряд особенностей поведения ОНЭ с $\text{Zn}(\text{II})$, таких как уменьшение набухания активной массы, увеличение потенциала выделения кислорода при заряде, уменьшение содержания в активной массе фазы $\gamma\text{-NiOOH}$ (что очень важно для изделий циклируемого типа), позволяют говорить о перспективности использования соединений цинка (II) для активации ОНЭ.

2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ

Гидроксид никеля (II) является основным материалом активной массы оксидно-никелевого электрода щелочных аккумуляторов. Минералы состава $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в природе не встречаются. Гидроксид никеля (II) для изготовления оксидноникелевого электрода получают только осаждением из растворов различных солей. Его осаждение происходит через промежуточную стадию образования основных солей переменного состава.

Этот состав зависит от природы солей никеля и осадителей, соотношения соли и осадителя, концентрации, температуры и порядка смешения исходных растворов, продолжительности старения осадков [15]. Сочетание вышеуказанных факторов и определяет способ получения гидроксида никеля (II). Коротко рассмотрим основные способы получения гидроксида никеля (II), используемые при изготовлении оксидноникелевых электродов.

2.1. Осаждение гидроксида никеля в реакторах периодического действия

Для гидроксида никеля (II) величина рН начала осаждения (~ 7.5) возрастает с уменьшением концентрации соли металла в растворе, а величина рН окончания осаждения не зависит от концентрации [15]. В основном гидроксид никеля (II) получают осаждением натриевой щёлочью из растворов нитрата, сульфата или хлорида никеля. Согласно [158], присутствие анионов NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- в составе активной массы оксидноникелевых электродов (ОНЭ) отрицательно сказывается на характеристиках ОНЭ, вызывает чрезмерное разбухание пластин и увеличивает вероятность возникновения короткого замыкания источников тока. Удаление вышеназванных примесей является наиболее важной задачей, решаемой при получении гидроксида никеля (II). В настоящее время производители гидроксида никеля (II) применяют способы, позволяющие отделить побочные продукты от $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в три, две и одну стадию. Такое разделение увязано с количеством операций по высушиванию гидроксида никеля (II).

Сушка гидроксида никеля (II) в три стадии [164, 165]. Известен способ [164], согласно которому гидроксид никеля (II) для активной массы положительных электродов НКА осаждают в реакторе периодического действия из раствора натриевой щёлочи раствором сульфата никеля при температуре 80–90°C. Перед осаждением реактор заполняют натриевой щёлочью определённой концентрации. Введение серноокислого

никеля приводит к образованию гидроксида никеля (II) при большом избытке щёлочи. По ходу протекания процесса концентрация щёлочи в реакторе уменьшается, а концентрация солей никеля возрастает.

В соответствии со схемой, приведённой на рис. 2.1, после осаждения полученную суспензию гидроксида никеля (II) отфильтровывают и сушат. После размола гидроксид никеля (II) отмывают от сульфата натрия (II) и сушат повторно. Готовый продукт дополнительно кипятят в 16%-ном растворе натриевой щёлочи в течение одного часа, после чего отмывают водой и окончательно высушивают. Изготовленный гидроксид никеля (II) содержит 56.2 мас.% никеля (II), 0.2 мас.% сульфат-ионов и обеспечивает в составе положительной активной массы максимальную ёмкость 0.38 А·ч на 1 г никеля.

Необходимость применения трёхкратной сушки гидроксида никеля (II) и двукратной отмывки приводит к повышению трудоёмкости и энергоёмкости процесса. Дополнительная обработка гидроксида никеля (II) раствором натриевой щёлочи увеличивает её расход и продолжительность технологического цикла.

Согласно [165], гидроксид никеля (II) осаждают добавлением к раствору щёлочи (температура раствора 50°C) ранее приготовленного раствора сульфата никеля (температура раствора 75°C). По окончании оса-

ждения суспензию $\text{Ni}(\text{OH})_2$ перемешивают в течение 30 мин и сепарируют на центрифуге. Полученную пасту репульпируют водным раствором гидроксида натрия с концентрацией 0.2 г-экв/л до установления соотношения Т : Ж = 1 : (5–6), перемешивают 10 мин, подают в автоклав и обрабатывают натриевой щёлочью при температуре 130–200°C в течение одного часа. Затем суспензию гидроксида никеля (II) охлаждают до 80–90°C, сепарируют на центрифуге и отмывают от примесей в три стадии. Изначально отмывку ведут конденсатом при соотношении Т : Ж = 1 : 2, затем 4%-ным раствором гидроксида бария при соотношении Т : Ж = 1 : 1.5 и по окончании для отмывки вновь используют конденсат при соотношении Т : Ж = 1 : 1.5. Отмытый осадок сушат при температуре 120°C в вибрационной сушилке до влажности менее 2%. Массовая доля суммы никеля и кобальта в полученном продукте составляет 57.8 мас.%, массовая доля бария, отнесённая к массовой доле суммы никеля и кобальта, – 2.1 мас.%, сумма анионов Cl^- и SO_4^{2-} – 0.34 мас.%. Аморфная фаза отсутствует, удельный объём гидроксида никеля (II) составляет 0.65 см³/г, электрохимическая ёмкость – 0.166 А·ч на 1 г никеля.

Очевидно, что использование гидротермальной обработки осадка гидроксида никеля (II) натриевой щёлочью для его перевода в кристаллическую форму увеличивает за-

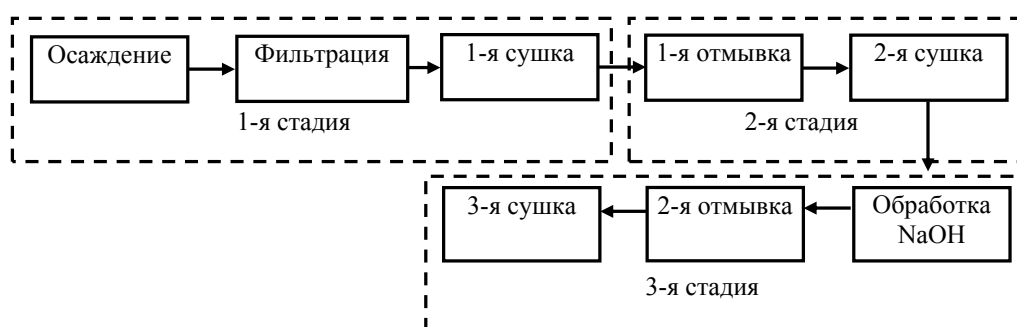


Рис. 2.1. Схема основных технологических операций получения гидроксида никеля (II) (сушка гидроксида никеля (II) в три стадии)

Fig. 2.1. Scheme of the main technological operations for the production of nickel hydroxide (II) (drying of nickel hydroxide (II) in three stages)

траты энергоресурсов и приводит к образованию мелкодисперсной фракции $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с размером частиц менее 63 мкм, которые в процессе эксплуатации НКА вымываются через перфорацию ламельных ОНЭ электродов.

Сушка гидроксида никеля (II) в две стадии [158–161, 166–178]. Широко известен способ получения гидроксида никеля (II) путём добавления раствора сульфата никеля в раствор натриевой щёлочи, при этом для улучшения отмывки гидроксида никеля (II) от сульфата натрия осаждение заканчивают с сохранением избытка щёлочи [158–161]. После осаждения полученный гидроксид никеля (II) отфильтровывают от раствора сульфата натрия на фильтр-прессе под давлением 9.5–10.5 кг/см² в течение не менее 4 ч. Влажность отфильтрованного гидроксида никеля (II) должна быть не более 59%. Коржи гидроксида никеля (II) шинкуют и сушат при температуре 90–120°C. Продолжительность первой сушки составляет 12–16 ч. Влажность $\text{Ni}(\text{OH})_2$ после сушки не должна превышать 30%. Высушенный гидроксид никеля (II) шнеком загружают во вращающуюся центрифугу. Одновременно в барабан центрифуги подают воду со скоростью 15–20 л/мин. По истечении 1.5–2 ч с момента окончания загрузки центрифуги гидроксидом никеля (II) поток подаваемой воды увеличивают до 25–35 л/мин и продолжают отмывку. По ходу отмывки берут пробы продукта и определяют содержание сульфат-ионов. Отмывку прекращают, когда содержание сульфат-ионов составит не более 1.7 мас.% по отношению к содержанию никеля в продукте. По окончании отмывки подачу воды в центрифугу

прекращают, а центрифугирование гидроксида никеля (II) продолжают ещё 30–45 мин с целью удаления воды. Отмытый гидроксид никеля (II) сушат повторно до влажности не более 7% при температуре 90–140°C. Продолжительность второй сушки – не более 24 ч. Физико-химические показатели гидроксида никеля (II) должны соответствовать требованиям ТУ 48-3-63-90 [179]. После размолта гидроксид никеля (II) смешивают с графитом (С), гидроксидом бария (II) ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) и гидроксидом кобальта (II) ($\text{Co}(\text{OH})_2$) в механических мешалках периодического действия. В дальнейшем для повышения электрических характеристик и сыпучести активной массы полученную смесь вальцуют и протирают через сито.

Таким образом, приведённый способ относится к способам, в которых удаление сульфат-ионов от $\text{Ni}(\text{OH})_2$ происходит в две основные стадии (рис. 2.2).

В работе [161] показан способ получения гидроксида никеля (II) в реакторе путём порционного вливания раствора NiSO_4 в раствор NaOH плотностью 1.29–1.30 г/см³ с добавлением $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при температуре 45–50°C. Избыточная щёлочность пульпы контролируется титрованием фильтрата раствором соляной кислоты в присутствии индикатора и должна быть 4–6 г/л. Суспензию соединения бария дозируют из расчёта 1.7–2.3 мас.% бария к осаждённому никелю.

Для уменьшения вязкости пульпу подогревают до температуры 75–85°C. Отделение гидроксида никеля (II) производят на фильтр-прессе при давлении 9.5–10.5 кг/см². Влажность гидроксида никеля

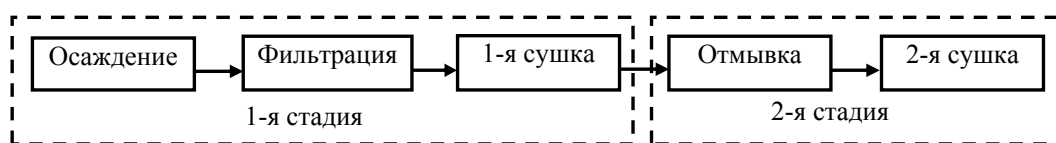


Рис. 2.2. Схема основных технологических операций получения гидроксида никеля (II) (сушка гидроксида никеля (II) в две стадии)

Fig. 2.2. Scheme of the main technological operations for the production of nickel (II) hydroxide (drying of nickel hydroxide (II) in two stages)

(II) после фильтр-пресса не превышает 59%. После окончания фильтрации осадок подают на шинкование. Первую сушку измельченного гидроксида никеля (II) производят в сушильных барабанах или шкафах перегретым паром при температуре 90–120°C. Влажность продукта после сушки не должна превышать 20%. Для удаления сульфат-ионов подсушенный гидроксид никеля (II) подают ковшевым элеватором в бункер, откуда системой гидротранспорта смывают на центрифугу и промывают умягченной водой при температуре 80–85°C. Отмытый гидроксид никеля (II) выгружают в бункер и подают на транспортёр для проведения второй сушки. Влажность конечного продукта не должна превышать 7%. Размол и классификацию проводят на грохоте, валковой дробилке или шаровой мельнице.

Известен способ, по которому для осаждения гидроксида никеля (II) щёлочь берут в стехиометрическом соотношении к соли никеля, а для предотвращения образования основных соединений, затрудняющих отмывку, вводят 6–20 мас.% углекислого натрия (Na_2CO_3) [166]. Осаждение гидроксида никеля (II) проводят аналогично [158–161] путём добавления серноокислого никеля к щёлочно-содовому раствору при постоянном перемешивании в реакторе парциального типа. Повышение коэффициента использования никеля на 12–20% в этом случае достигается проведением сушки в слабощелочной среде карбоната натрия, так как, согласно [166], увеличение содержания щёлочи на поверхности кристаллов гидроксида никеля (II) во время сушки снижает его электрохимическую активность.

Проведение предварительной агломерации кристаллов $\text{Ni}(\text{OH})_2$ посредством его высушивания режимом первой сушки [160] способствует укрупнению частиц гидроксида никеля (II), сокращению его удельной поверхности и, как следствие, облегчению процесса отмывки от сульфат-ионов. Однако выбранные в работах [158–161, 166–178] способы отделения сульфат-иона от $\text{Ni}(\text{OH})_2$ в две стадии обладают высо-

кой трудоёмкостью, энергоёмкостью и обуславливают длительность технологического цикла.

Сушка гидроксида никеля (II) в одну стадию. Существенного сокращения трудоёмкости и энергоёмкости процесса получения гидроксида никеля (II) удалось достичь в работе [180] (рис. 2.3). Согласно [180], гидроксид никеля (II) получают в реакторе периодического действия путём добавления кристаллогидрата сульфата никеля (II) шести- или семиводного в 15–30% раствор гидроксида щелочного металла при температуре 65–80°C до соотношения твёрдой фазы к жидкой – Т : Ж = 1 : (4–7). Суспензию гидроксида никеля (II) перемешивают в течение 30 мин и подают насосом-дозатором на отмывку в верхнюю часть пульсационной колонны, снабжённую насадкой из тарелок типа «КРИМЗ». Отмывку проводят обработкой пульпы гидроксида никеля (II) в режиме противотока при линейной скорости восходящего потока 5–8 м/ч с наложением пульсационных возмущений последовательно 3–5%-ным раствором щёлочи и водой при температуре 45–70°C. Отмытый осадок собирают в нижней части колонны, выгружают в виде водной суспензии с соотношением Т : Ж = 1 : 3 и отжимают на фильтрующей центрифуге до остаточной влажности не более 20%. Затем гидроксид никеля (II) сушат в электромагнитном поле сверхвысокой частоты до содержания никеля не менее 57% и просеивают на вибросите. Электрохимическая ёмкость положительной активной массы на основе гидроксида никеля

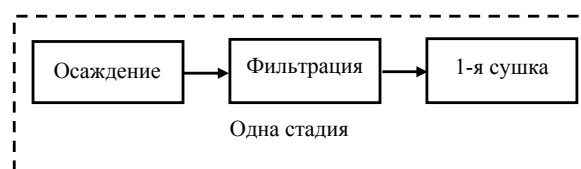


Рис. 2.3. Схема основных технологических операций получения гидроксида никеля (II) (сушка гидроксида никеля (II) в одну стадию)

Fig. 2.3. Scheme of the main technological operations for the production of nickel (II) hydroxide (drying of nickel hydroxide (II) in one stage)

(II), полученного по методу [72], составляет 0.43 А·ч на 1 г никеля.

Основной проблемой указанного способа является недостаточно эффективное отделение частиц $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от промывного раствора. Результатом отмывки гидроксида никеля (II) в режиме противотока со скоростью 5–8 м/ч является его расслоение на фракции и унос мелкодисперсных частиц в количестве 5–10% промывной водой. Это подтверждают и сами авторы изобретения [180], которые предлагают собирать промывные воды в отстойнике, снабжённом переливом для осаждения мелкодисперсной фракции. Согласно требованиям ТУ 48-3-63-90 на «Никель гидрат закиси» [179], наличие мелких частиц, прошедших через сито с сеткой № 0063, допустимо в количестве не более 25%. Таким образом, унос мелкодисперсной фракции и, как следствие, необходимость её улавливания и дополнительной переработки снижает экономическую эффективность предлагаемого способа, увеличивая потери основного продукта.

Общим недостатком для вышеназванных способов получения гидроксида никеля (II) является отсутствие возможности стабилизации условий образования $\text{Ni}(\text{OH})_2$. При осаждении гидроксида никеля (II) в реакторах периодического действия [158–161, 166–178, 180] максимальным пределом по щёлочности является концентрация самой щёлочи, а минимальным – определённый её избыток. В этом случае довольно сложно влиять на процесс синтеза гидроксида никеля (II) с целью получения стабильных физико-химических и электрохимических свойств продукта.

2.2. Осаждение гидроксида никеля в реакторах непрерывного действия

Сушка гидроксида никеля (II) в две стадии. В ОАО «Завод АИТ» осаждение гидроксида никеля (II) проводят в реакторе непрерывного действия из раствора соли никеля раствором натриевой щёлочи с добавкой углекислого натрия. Образующаяся суспензия $\text{Ni}(\text{OH})_2$ отводится из реактора че-

рез переливную трубу и накапливается в баке-сборнике. В этом случае авторами работы определены концентрации компонентов (сернокислый никель – $66 \div 78$ г/л, щёлочно-содовый раствор – $262 \div 280$ г/л) и условия, при которых образуется гидроксид никеля (II) максимальной электрохимической активности. Полученную после осаждения суспензию $\text{Ni}(\text{OH})_2$ отфильтровывают, сушат, промывают, сушат повторно, размалывают и смешивают с 17 мас.% графита, 1.7 мас.% бария и 1.5 мас.% кобальта (все величины указаны по отношению к $\text{Ni}_{\text{мет}}$). Анодные массы такого состава имеют коэффициент использования никеля не менее 90%. Согласно техническим условиям, соотношение участвующих в реакции компонентов должно быть постоянным и обеспечиваться насосами объёмного дозирования плунжерного типа. Поддержание необходимого соотношения в столь узком диапазоне концентраций требует высокой точности подачи исходных растворов. Практика использования этого способа на ОАО «Завод АИТ» подтвердила сложность его реализации в промышленном масштабе. С увеличением количества растворов и времени проведения осаждения помимо колебания концентраций растворов происходит изменение уровня растворов в резервуарах и это может влиять на неравномерность подачи, особенно при изношенности дозирующего элемента. По ходу процесса регулирование соотношения происходит только подачей раствора сульфата никеля, поскольку вся поверхность плунжерного насоса для щёлочно-содового раствора покрыта карбонатами. Ещё более осложняет ситуацию необходимость проведения регулировок расхода растворов в начале процесса, вызванных простоями оборудования, приготовлением новых растворов или поставкой очередной партии сырья. В этом случае вся суспензия гидроксида никеля (II), полученная в момент старта, остаётся в резервуаре-сборнике и в зависимости от её количества общий избыток щёлочи может не соответствовать требуемому. То есть обеспечение необходимого соотно-

нения компонентов после проведения процедуры старта может не скомпенсировать избыток щёлочи или сульфата никеля, который имел место в начале процесса. При низком избытке щёлочи отмывка гидроксида никеля (II) от сульфат-ионов осложнена по причине образования в нейтральных и слабокислых средах труднорастворимых основных солей. Превышение избытка щёлочи приводит к снижению электрохимической активности получаемых в дальнейшем анодных масс. Таким образом, предлагаемый способ определяет оптимальные условия осаждения гидроксида никеля, но не обеспечивает их стабильное поддержание. Отсутствие стабильности условий получения гидроксида никеля (II) не позволяет в полной мере реализовать преимущества данного способа.

Сушка гидроксида никеля (II) в одну стадию. Согласно технологическому процессу, реализованному фирмой «Юнгер» (Швеция) [181], растворы сульфата никеля и щёлочи заданной концентрации подаются в реактор непрерывного действия, снабжённый лопастной мешалкой. Отмывка $\text{Ni}(\text{OH})_2$ от сульфата натрия проводится путём разбавления получаемой суспензии гидроксида никеля (II) водой до соотношения 2% твёрдой фазы к жидкой (Т : Ж) и последующего сепарирования на центрифуге непрерывного действия при 1400–1600 об/мин до 20%-го соотношения Т : Ж. Указанную последовательность операций повторяют в течение шести раз. После пятого цикла сепарирования суспензию гидроксида никеля (II) разбавляют водой, содержащей графит (в количестве 2/3 от необходимых 20 мас.%), и снова сепарируют на центрифуге. Для увеличения эффективности отмывки в промывную воду добавляют углекислый натрий. Содержание сульфат-ионов в отмытом гидроксида никеля (II) колеблется в пределах от 0.5 до 2 мас.%.

Схема сушки гидроксида никеля (II) представлена на рис. 2.4. Загущённая пульпа гидроксида никеля (II) в смеси с графитом непрерывно подаётся в распылитель-

ную сушилку 1 высотой порядка 15 м и диаметром около 5 м.

В сушилке суспензия гидроксида никеля (II) распыляется центробежным устройством в пространство сушильной камеры, в которую одновременно подаётся нагретый сушильный агент (пропан [181]). Большой объём сушильной камеры обеспечивает низкую концентрацию частиц гидроксида никеля (II) в рабочей зоне сушки, что препятствует налипанию распылённого материала на её стенки и увеличивает эффективность процесса удаления избытка влаги [181].

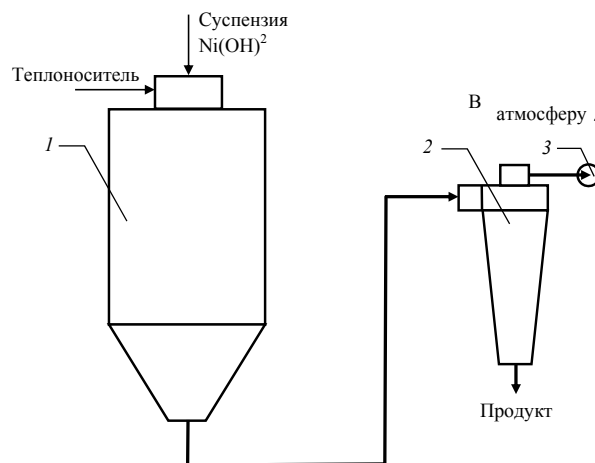


Рис. 2.4. Схема сушки гидроксида никеля (II) в распылительной сушилке [181]: 1 – сушилка, 2 – циклон, 3 – насос

Fig. 2.4. The drying scheme for nickel hydroxide (II) in a spray dryer [181]: 1 – dryer, 2 – cyclone, 3 – pump

Температура теплоносителя на входе 550°C , на выходе $100\text{--}120^\circ\text{C}$. Сушильный агент подаётся в верхнюю боковую часть сушилки таким образом, чтобы затруднить быстрое оседание частиц гидроксида никеля (II). Высушенный продукт собирается в нижней конусообразной части циклона 2 и непрерывно пневмотранспортом подаётся на дополнительное смешение с графитом (в количестве 1/3 от необходимых 20 мас.%) и вальцевание.

К проблемам, возникающим при реализации приведённого способа получения гидроксида никеля (II), можно отнести неэффективный расход промывной воды в сочетании с неизбежными потерями продукта,

как на стадии отмывки, так и на стадии сушки гидроксида никеля (II).

2.3. Получение гидроксида никеля (II) со сферическими частицами

В последнее время для повышения удельных объёмных характеристик никель-кадмиевых и никель-металлогидридных аккумуляторов используется гидроксид никеля (II) со сферическими частицами. Повышение характеристик ОНЭ на единицу его объёма обусловлено высокой плотностью упаковки сферических частиц гидроксида никеля (II).

Существуют различные способы изготовления такого $\text{Ni}(\text{OH})_2$ [163, 182–185]. Например, в работе [182] предлагается синтезировать гидроксид никеля (II) со сферическими частицами из никельсодержащих растворов с использованием в качестве комплексообразователя аммиака при их совместной подаче с добавлением щелочного реагента. Согласно [183], гидроксид никеля (II) со сферическими частицами получают аналогичным образом, только в качестве комплексообразователя используют водорастворимые аминокислоты или их соли, имеющие константы нестойкости комплексных соединений с никелем в интервале $10^{-6} \div 10^{-20}$.

Недостаток приведённых способов связан с применением дорогостоящих органических соединений и необходимостью утилизации растворов, образующихся в процессе синтеза $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Специфика гранулометрического состава гидроксида никеля (II) со сферическими частицами усложняет его отмывку от анионов солей никеля и требует оптимизации химического состава активных масс для предотвращения набухания оксидноникелевого электрода.

Таким образом, анализ существующих способов получения гидроксида никеля (II) позволил определить наиболее энерго- и трудоёмкие технологические операции этого процесса. Основными из них являются операции отмывки гидроксида никеля (II) от анионов и его сушка. По экономиче-

ским показателям в настоящее время наиболее перспективной является технология получения гидроксида никеля (II) без первой сушки и одностадийной отмывки от анионов [180, 181].

Однако эффективность процесса отмывки во многом зависит от условий кристаллизации гидроксида никеля (II). Именно на стадии осаждения закладываются определённые физико-химические свойства гидроксида никеля (II), которые влияют не только на технологические показатели (дисперсность, прессуемость, сыпучесть), но и на электрохимические характеристики получаемого продукта.

Анализ литературных данных показал, что проблема повышения эффективности использования гидроксидов никеля (II) в ОНЭ, контактирующих с щелочным электролитом, остаётся актуальной, и это стимулирует фундаментальные исследования их электрохимических и физических свойств.

Однако применяемые в настоящее время способы получения и активации гидроксида никеля (II) по-прежнему не обеспечивают синтез продукта стабильно высокого качества, и это является одной из причин разброса ёмкостных характеристик щелочных аккумуляторов.

Применение комплексного подхода к решению данной проблемы с учётом достижений в области автоматизации технологических процессов и современных представлений о структурных и электрохимических свойствах $\text{Ni}(\text{OH})_2$, с одной стороны, обеспечит оптимизацию процесса его получения, с другой стороны, синтез активных соединений никеля (II) направленным химическим способом с использованием современных методов контроля позволит провести более детальные исследования свойств гидроксида никеля (II) и расширить представления об его строении, установит взаимосвязь между физико-химическими характеристиками исходного $\text{Ni}(\text{OH})_2$ с электрохимическим поведением реальных ОНЭ.

3. ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДНОНИКЕЛЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА МЕТАЛЛОЙЛОЧНОЙ ОСНОВЕ

3.1. Способы изготовления металловолокнистых основ

За рубежом освоено и выпускается в промышленном масштабе несколько типов войлочных материалов, пригодных для использования в качестве электродной основы для НКА. Материалы Metapore («Sopares», Франция) и Fibrex («National Standard», США) изготовлены из никелевых волокон. Фирма «American Cyanamid Co» (США) выпускает полотно Cusom из никелированных графитовых волокон. Фирма «Hörpelsche» (Германия) производит и использует нетканый полипропиленовый материал. Ни одна из фирм не публикует технологических сведений, относящихся к производству основ волокнутой структуры.

Характерным для всех типов НКА с МВЭ, выпускаемых фирмой «Hörpelsche» (Германия), является то, что их стоимость значительно превышает стоимость аналогов. Несмотря на то что содержание металлического никеля в источниках тока с металловолокнистыми электродами намного меньше, поскольку роль тококоллектора и носителя активного материала выполняют никелированные полипропиленовые волокна (слой никеля 5 мкм), цена НКА с МВЭ находится приблизительно на одном уровне с традиционными аккумуляторными батареями, в которых используются металлокерамические электроды. Обусловлено это тем, что технологический процесс изготовления металловолокна, используемый фирмой «Hörpelsche», сам по себе довольно сложен, требует большой точности в исполнении и основан на применении дорогостоящих реактивов, например, таких как соединения палладия, которые используют в качестве катализатора процесса химического никелирования [186].

Процесс металлизации, заимствованный из технологий, применяемых в машиностроении и в производстве печатных плат,

включает следующие основные стадии: химическое травление основы с целью достижения необходимой степени смачиваемости и шероховатости; активация – придание поверхности каталитических по отношению к процессу химической металлизации свойств; собственно химическая металлизация [186].

Травление полиолефинов проводят, как правило, хромовой смесью. Приведённые в [187] рецептуры травильных растворов позволяют утверждать, что при травлении в стоки будет попадать большое количество серной кислоты (около 2.0 кг на 1 кг войлока) и соединений хрома (около 0.8 кг на 1 кг войлока).

Придание каталитической активности осуществляется путём осаждения палладия на поверхность полимера, причём сенсибилизацию и активацию иногда проводят в одном растворе. Концентрация соли палладия чаще всего составляет 0.1 г/л [186]. Большая удельная поверхность войлоков, высокая пористость и связанный с ней унос растворов при промывках приводят к довольно значительному расходу палладия. Высокая стоимость и дефицитность палладия делают актуальной задачу поиска беспалладиевых методов активации. Необходимость решения этой задачи состоит ещё и в том, что частицы палладия соединены с поверхностью полимера слабыми силами механического сцепления. При интенсивной промывке поверхность теряет каталитическую активность, а оторвавшиеся от поверхности полимера частицы палладия приводят к объёмному разложению раствора химической металлизации. Вероятность разложения раствора растёт с увеличением поверхности металлируемого материала и при никелировании войлоков приводит к огромной доле брака [186].

Поиском эффективной и доступной технологии изготовления материалов для металловолокнистых электродов занимаются многие фирмы-производители источников тока. Один из наиболее часто встречаемых в литературе способов состоит в том, что

карбонильный никель осаждают на волокнистый графит. Затем осадок спекают, в результате чего образуется электродная основа, в дальнейшем заполняемая соответствующим активным материалом [188, 189]. Подобная технология нашла промышленное применение на предприятии канадской фирмы «INCO», которой удалось осуществить эффективный одностадийный процесс покрытия никелем войлочных матриц из органических или углеродных нитей путём разложения карбонила никеля. Однако наличие графита приводит к заметной карбонизации электролита в процессе длительного циклирования НКА, что снижает их электрические характеристики при отрицательных температурах и приводит к необходимости замены электролита в эксплуатации.

Электроды из очень тонких никелевых волокон Fibrex («National Standard Co», США) имеют удельную поверхность порядка $200 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (против $4000 \text{ см}^2/\text{см}^3$ для спечённых никелевых основ) и обладают удельной энергией на 20–30% меньшей, чем электроды металлокерамической конструкции. Их единственное достоинство – стабильность ёмкостных характеристик при циклировании. Высокая стоимость материала Fibrex ($16 \text{ \$/m}^2$) и небольшие объёмы его производства делает также весьма дорогостоящими и все типы НКА, в которых используется волокнистый никель [190].

В работе [191] пастообразную смесь органического связующего, воды и порошка Ni продавливают через тонкие фильеры. Далее с целью удаления воды и связующего волокна нагревают, а затем спекают в восстановительной атмосфере при температуре примерно 1000°C . Аналогичный способ реализован в работах [192–196]. Существенный недостаток этого метода заключается в сложности его технологического оформления и обеспечении необходимого качественного уровня получаемых волокон из-за возможности их деформации при спекании. Дополнительной проблемой при этом является значительный разброс волокон по толщине,

что, несомненно, отразится на стабильности характеристик НКА.

Намного более предпочтительными с точки зрения производительности являются способы непрерывного нанесения электрохимических покрытий [197–203] на поверхность материала из волокнистых электропроводных или активированных неэлектропроводных нитей. Этот процесс осуществляется в ячейке с принудительной подачей через форсунки рабочего электролита (параллельно направлению движения нити).

Рассмотренные литературные источники показывают, что многими исследователями и производителями химических источников тока ведутся интенсивные работы по созданию высокопроизводительной, воспроизводимой и дешёвой технологии изготовления металловолокнистых электродных материалов. Но используемые методы пока ещё несовершенны и обладают рядом недостатков: трудоёмки, требуют большой точности в исполнении, экономически неэффективны и экологически не безопасны. Всё это делает данную проблему актуальной и требующей проведения дальнейших исследовательских работ в направлении создания непрерывного процесса осаждения металлических покрытий на поверхность органических волокон или войлочных основ.

3.2. Технологии никелирования углеграфитовых войлоков

В работе [203] представлены результаты по разработке технологии никелирования углеграфитовых войлоков отечественного производства. Для создания металловолокнистых основ для оксидноникелевого электрода были выбраны следующие углеграфитовые материалы:

– углеродный активированный войлок «УВИС-АК-В-170» (ООО «НПЦ «УВИКОМ», Россия);

– углеродный графитированный войлок «Войлокарб-22» (ООО «НПЦ «УВИКОМ», Россия);

Свойства исследуемых материалов приведены в табл. 2.

Таблица 2 / Table 2

Физико-химические свойства исследуемых углеродных материалов
Physicochemical properties of carbon materials

Технический показатель углеродного материала	Войлокарб-22	Войлокарб-22	УВИС-АК-В
Электросопротивление, Ом/квadrat	(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
Устойчивость к воздействию концентрированных кислот, щелочей	Устойчив	Устойчив	Устойчив
Удельная поверхность, m^2/g	(100–300)	(100–300)	(1300–1500)
Поверхностная плотность, g/m^2	309	438	190
Ширина, см	44	55	52
Предельный адсорбционный объём пор, cm^3/g	–	–	0.41
Массовая доля золы, %	–	–	1.9
Адсорбционная активность по индикатору метиленовому голубому, мг/г	–	–	198.7
Влагопроницаемость, %	5–7	5–7	600

Углеродные материалы «Войлокарб-22» и «УВИС-АК-В-170», предварительно смоченные в свернутом виде в растворе сульфата никеля (II) после раскрытия, никелировали в специальных рамах из винипласта. Ориентация волокон: материал «Войлокарб-22» вдоль длинной стороны рамы, материал «УВИС-АК-В-170» вдоль короткой стороны рамы.

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

Состав электролита никелирования: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 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 [204].

Для предотвращения расслаивания никелированных материалов предварительно

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

При увеличении времени никелирования увеличивалась масса осажённого никеля. Толщину никелевого покрытия определяли экспериментальным путём, исходя из массы нанесённого никеля (минимальная масса осажённого никеля на образец материала размером 33×440 мм составляла 500 г).

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

- замачивание материала, натянутого 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%.

3.3. Выбор способа заполнения металловолокной основы положительной активной массой

Заполнение никелированной металловолокной основы активной массой проводилось тремя способами:

- намазкой пасты,
- химической пропиткой,
- электрохимической пропиткой.

3.3.1. 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 ГЗН – 800 г; раствор NaKMЦ (3%) – 300 мл; раствор CoSO₄, концентрация Co²⁺ – 157 г/л – 300 мл.

2) Состав пасты для намазки (содержание в пасте Ni – 36.1%, Co – 4.0%): сфе-

рический ГЗН – 1600 г; раствор NaKMЦ (3.15%) – 495 мл; раствор CoSO₄, концентрация Co²⁺ – 142 г/л – 225 мл.

3) Состав пасты для намазки (содержание в пасте Ni – 40.4%, Co – 4.4%): сферический ГЗН – 1800 г; раствор NaKMЦ (4%) – 550 мл; раствор CoSO₄, концентрация Co²⁺ – 152 г/л – 250 мл.

Для приготовления пасты смешивали раствор NaKMЦ и раствор CoSO₄, добавляли сферический гидроксид никеля, перемешивали 15–20 мин. Пасту перетирали в дисольвере 30±15 мин. После чего её выливали в ванну установки для намазки. Размер электродных основ: 120×70 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 часа, затем подпрессовывали на прессе и сушили на воздухе в течение двух суток.

Для изучения разрядных характеристик металловолокных оксидноникелевых электродов были собраны ячейки с отрицательными ламельными электродами КН150Р, сепаратор – нетканый иглопробивной полипропиленовый материал «Геоком-Д-200» (ОАО «Комитекс», г. Сыктывкар, Россия). Результаты формирования ячеек приведены в табл. 3, 4.

Таблица 3 / Table 3

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

Characteristics of metal- felt oxide-nickel electrodes (the filling of the bases with active mass was carried out by putty and electrochemical impregnation)

Характеристики	1-й вариант пасты	2-й вариант пасты	3-й 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

Таблица 4 / Table 4

Разрядные характеристики металловолокнистых оксидноникелевых электродов
Discharge characteristics of metal-felt oxide-nickel electrodes

№ цикла	1-й вариант пасты		2-й вариант пасты		3-й вариант пасты		Электрохим. пропитка	
	Ёмкость, А·ч	К _{испNi} , %	Ёмкость, А·ч	К _{испNi} , %	Ёмкость, А·ч	К _{испNi} , %	Ёмкость, А·ч	К _{испNi} , %
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 $I = 1$ А в течение 4.5 ч; разряд током $I = 1$ А до потенциала 1.58 В по цинковому электроду.

3.3.2. Химическая пропитка в растворах сульфата никеля

Для химической пропитки вырезали из металловолокнистой основы по три заготовки размером 100×100 мм, которые пропитывали в растворе сульфата никеля (II) концентрацией Ni^{2+} 286–312 г/л. Для этого помещали образцы в раствор сульфата никеля (II) и выдерживали при температуре 85°C при постоянном перемешивании 4 ч. Затем извлекали из раствора и оставляли на 30 мин для кристаллизации. Далее обрабатывали раствором КОН ($\rho = 1.19\text{--}1.23$ г/см³) при $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$ в течение 2 ч и оставляли без подогрева на 17 ч. Электроды промывали конденсатом до нейтральной реакции по фенолфталеину. 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 углеродистые материалы расслаиваются, накопление ГЗН происходит между слоями никелированных углеродистых материалов неравномерно.

3.3.3. Химическая пропитка в растворах нитрата никеля

Химическую пропитку металловолокнистых основ проводили в растворе нитрата никеля с концентрацией Ni^{2+} 286–312 г/л, используя различные способы активации кобальтом:

I вариант – $\text{Co}(\text{OH})_2$ на поверхности электрода;

II вариант – CoSO_4 на поверхности электрода;

III вариант – $\text{Co}(\text{OH})_2$ на металлической основе.

Во всех вариантах значение pH 4–5; $t = 80\text{--}85^\circ\text{C}$, размер электродных основ 90×75 мм.

Co(OH)₂ на поверхности электрода. Металловолоконные основы пропитывали в растворе нитрата никеля с концентрацией Ni^{2+} 286–312 г/л в течение 4 ч, затем оставляли для кристаллизации на воздухе на 0.5 часа. Обработывали в растворе КОН ($\rho = 1,19\text{--}1,23$ г/см³) 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 постоянного веса электродов. Предварительно пропитанные и высушенные электроды обрабатывали в растворе сульфата кобальта с концентрацией кобальта 157 г/л и оставляли для кристаллизации на воздухе в течение 0.5 часа. Затем обрабатывали в растворе гидроксида калия ($\rho = 1,19\text{--}1,23$ г/см³, $t = 70\text{--}90^\circ\text{C}$) в те-

чение 2 ч ± 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 $t = 90^\circ\text{C}$ в течение 2 ч до постоянного веса.

CoSO₄ на поверхности электрода. Предварительно пропитанные и высушенные электроды обрабатывали в растворе сульфата кобальта с концентрацией кобальта 157 г/л и после этого высушивали при $t = 90^\circ\text{C}$ до постоянного веса (2 ч).

Co(OH)₂ на металлической основе. Металловолоконные основы перед пропиткой в растворе нитрата никеля пропитывали в растворе сульфата кобальта с концентрацией кобальта 157 г/л. Затем подсушивали на воздухе в течение 30 мин. Далее обрабатывали раствором КОН ($\rho = 1,19\text{--}1,23$ г/см³, $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$) в течение 2 ч ± 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. 5.

Таблица 5 / Table 5

Заполнение металловолоконных основ гидроксидом никеля химической пропиткой в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Filling of metal-felt bases with nickel hydroxide by chemical impregnation in a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Характеристики электродов	Вариант I с $\text{Co}(\text{OH})_2$		Вариант II с CoSO_4		Вариант III с $\text{Co}(\text{OH})_2$ на основе	
	«Войлокарб-22» 1 слой	«УВИС-АК-В» 1 слой	«Войлокарб-22» 2 слоя	«Войлокарб-22» 1 слой	«Войлокарб-22» 1 слой	«Войлокарб-22» 1 слой
Вес заготовки	23.94	18.91	27.8	21.70	21.87	20.63
Вес после 3-х пропиток	38.75	35.28	56.72	36.27	46.39	45.11
Вес после 5-ти пропиток	45.19	41.75	69.23	44.71	49.71	46.12
Вес после 7-ми пропиток	56.25	51.34	77.21	50.61	55.74	56.21
Вес с CoSO_4	–	–	80.57	52.94	–	–
Вес с $\text{Co}(\text{OH})_2$	58.64	53.26	–	–	24.35 перед пропиткой в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	22.48 перед пропиткой в $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Масса АМ, г	34.7	34.35	52.77	31.24	33.87	35.58
Ёмкость теоретическая, А·ч	9.27	9.18	14.10	8.34	9.00	9.50

3.3.4. Электрохимическая пропитка

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

– раствор нитрата никеля с концентрацией 236.8 г/л – 1200 мл;

– раствор сульфата кобальта 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 металловолокнистых основ – $115 \times 71 \text{ мм}$.

Так как истинная поверхность металловолокнистой 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 КОН ($\rho = 1.20 \text{ г/см}^3$, $t = 80^\circ\text{C}$, 45 мин). Далее проводилась отмывка дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину, сушка при $t = 90^\circ\text{C}$ до постоянного веса (2 ч). Наилучшие результаты по заполнению основы активным материалом получены при плотности тока $0.54\text{--}0.9 \text{ A/cm}^2$.

Была собрана ячейка с электродом, полученным при проведении электрохимической пропитки. Результаты формирования приведены в табл. 4.

Удельные характеристики металловолокнистых ОНЭ в зависимости от способа заполнения активной массой приведены в табл. 6.

При выборе углеграфитовой основы для металловолокнистого оксидноникелевого электрода были учтены результаты всех проведённых технологических операций: никелирования, заполнения активной мас-

Таблица 6 / Table 6

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

Comparison of the specific discharge characteristics of metal-felt oxide-nickel electrodes depending on the method of filling the bases with active mass

Способ заполнения основ АМ	$h_{эл}$, мм	$V_{эл}$, см ³	$m_{эл}^*$, г	m_{Ni} , г	$C_{теор.}$, А·ч	$C_{зп}$, А·ч	$K_{исп}$, %	C_v , А·ч/см ³	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

сой металловолокной основы, прочность приваривания контактной планки к металловолокной основе методом точечной контактной сварки. На материале «Войлок-карб-22» в один слой были получены никелевые покрытия хорошего качества и необходимой толщины.

Намазная технология нанесения активной массы оксидноникелевого электрода на металловолокную основу позволила изготовить электроды с теоретической ёмкостью около 4.0 А·ч (см. табл. 3). Наибольшее значение коэффициента использования активной массы показали электроды, изготовленные из пасты 2-го варианта ($K_{исп} = (80-90)\%$) (см. табл. 4).

Заполнение металловолокных основ химической пропиткой позволяет довести теоретическую ёмкость изготовленных оксидноникелевых электродов до 9.5 А·ч (см. табл. 5, вариант III). Однако эта технология заполнения металловолокной основы активной массой приводит к низким значениям коэффициента активной массы ($K_{исп} = 57.5\%$, см. табл. 6). По-видимому, здесь необходима оптимизация по количеству гидроксида никеля в порах металловолокной основы.

Электрохимическая пропитка металловолокных основ гидроксидом никеля оказалась наиболее рациональной в технологическом плане. Да и удельные характеристики показаны оксидноникелевыми электродами в этом случае на высоком уровне. Особенно следует отметить стабильность разрядных характеристик электродов при их циклировании (см. табл. 4 и 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведён глубокий анализ публикаций, посвящённых развитию теоретических представлений о работе оксидноникелевого электрода (ОНЭ) щелочных аккумуляторов и технологий его изготовления, существенный вклад в разработку которых внесли отечественные специалисты. Актуальность

этой проблемы связана с тем, что, во-первых, постоянно проводится совершенствование щелочных аккумуляторов, а повышение эксплуатационных характеристик ОНЭ в данном случае является одной из главных задач. Во-вторых, имеет место расширение спектра практического применения оксидноникелевых электродов. Прежде всего, это разработка никель-водородной, никель-металлогидридной электрохимических систем. Следующим практическим применением ОНЭ, несомненно, является их использование в качестве химического катода в гибридных конденсаторах.

Применение комплексного подхода к решению данной проблемы с учётом достижений в области автоматизации технологических процессов и современных представлений о структурных и электрохимических свойствах $Ni(OH)_2$, с одной стороны, обеспечит оптимизацию процесса его получения, с другой стороны, синтез активных соединений никеля (II) направленным химическим способом с использованием современных методов контроля позволит провести более детальные исследования свойств гидроксида никеля (II) и расширить представления об его строении, установить взаимосвязь между физико-химическими характеристиками исходного $Ni(OH)_2$ с электрохимическим поведением реальных ОНЭ.

Анализ литературных источников показал, что практически для всех приложений ОНЭ с металловолокными электродами основами вполне конкурентоспособны и, более того, обладают целым рядом преимуществ перед традиционными типами ОНЭ (достаточно высокими значениями удельной энергии – до 33 Вт·ч/кг и удельной мощности – до 600 Вт/кг, ресурсом 5000–10000 циклов, отсутствием карбонизации электролита). Большие перспективы использования оксидноникелевых электродов на металловолокной основе ожидаются при разработке суперконденсаторов с химическими катодами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gillan P. J. Too slow for comfort? // Batteries International. July 2005. P. 60–62.
2. Meisner L. Ultra low maintenance nickel cadmium batteries: what is this all about? // Batteries International. July 2005. P. 54–58.
3. A method of manufacturing a battery plate: Pat. 5584109 US: МПК H 01 M 4/72 / Anthony P. [et al.]; Filing date: 22.06.94; Issue date: 17.12.96.
4. Electrode on the basis of woven material, metallized Nickel, and the method of its manufacture: Pat. 5059550 EP: МПК H 01 M 4/80 / Anishi Yoshihiro, Ikeda Wahiro; Filing date: 15.06.89; Issue date: 31.08.93.
5. Nickel electrode and alkaline battery: Pat. 5069264 EP: МПК H 01 M 4/52 / Anishi Masuhiro [et al.]; Filing date: 06.05.88; Issue date: 20.09.93.
6. Pasted cathode for alkaline accumulator: Pat. 59-71606 EP: МПК H 01 M 2/26 / Asahi Danti K. K.; Filing date: 09.04.84; Issue date: 29.10.85.
7. A method of manufacturing a fibrous plates for the positive and negative electrodes: Pat. 5163974 US: МПК H 01 M 4/32 / Otwin Imhof [et al.]; Filing date: 22.12.90; Issue date: 17.11.92.
8. Alkaline battery with bipolar electrodes and method of manufacture: Pat. 2677812 FR: МПК H 01 M 4/32 / Barnwell Guy; Filing date: 09.10.91; Issue date: 18.12.92.
9. Sealed maintenance-free item (or battery): Pat. 4316990 GE: МПК H 01 M 10/34 / Holger Chinstrap [et al.]; Filing date: 21.05.93; Issue date: 17.11.94.
10. A method for manufacturing frames with a fibrous structure for positive and negative electrodes: Pat. 4018486 GE: МПК H 01 M 6/00 / Otwin Imhof [et al.]; Filing date: 05.10.90; Issue date: 12.12.91.
11. Manufacture of porous electrodes. Method for producing reticulate electrodes for electrolytic cells: Pat. 4432838 US: МКИ C. 25 D 1/08 / Fullou Nigel; Filing date: 02.07.82; Issue date: 21.02.84.
12. Nickel-cadmium battery: Application 61-124068 EP: МКИ H 01 M 10/28 / Asitane Masahiko; Filing date: 20.11.84; Issue date: 11.06.86.
13. Nickel-cadmium battery: Pat. 6065034 EP: МПК H 01 M 4/62 / Geeruharuto Berugeru [et al.]; Filing date: 10.05.91; Issue date: 22.08.94.
14. Electrical device with alternating layers of electrodes of fibrous material: Pat. 716465 EP: МПК H 01 M 10/04 / Lin R. Higley; Filing date: 01.12.95; Issue date: 12.06.96.
15. Чалый В. П. Гидроокиси металлов. Киев: Наук. думка, 1972. 158 с.
16. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. Ч. 1. М.: Мир, 1988. 555 с.
17. Dennstedt W., Löser W. Zur Kenntnis der nickelhydroxid electrode (III) Thermogravimetrische untersuchung an nickel (II) – hydroxiden // Electrochim. Acta. 1971. Vol. 16. P. 429–435.
18. Kober F. P. Analysis of the Charge – Discharge Characteristics of Nickel – Oxide Electrodes by Infrared Spectroscopy // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, № 11. P. 1064–1067.
19. Kober F. P. Infrared Spectroscopic Investigation of Charged Nickel Hydroxide Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 3. P. 215–218.
20. Bode H. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode. II. Über die Oxidationsprodukte Nickel (II)-hydroxiden // Z. Anorg. Allg. Chem. 1969. Bd. 366, H. 1–2. S. 1–21.
21. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K. The nickel oxide electrode // Trans. Faraday Soc. 1955. Vol. 51. P. 1433.
22. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K. The nickel oxide electrode. Fortschritte der chemie, physik und physikalischen chemie // Trans. Faraday Soc. 1956. Vol. 51, part 9. P. 1272–1281.
23. Feithnecht W. Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle // Kolloid Z. & Z. Polym. 1940. Bd. 92. S. 257–276.
24. Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode – 1. Über das Nickel (II) hydroxidhydrat // Electrochim. Acta. 1969. Vol. 11. P. 1079–1087.
25. Ежов Б. Б. Физико-химические основы активации гидроксидноникелевого электрода: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1994. 48 с.
26. Волынский В. А. Физико-химические свойства и электрохимическое поведение монокристаллических гидроксоникелатов: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1977. 127 с.
27. Glemser O., Einerhand J. Die Struktur hexamer Nickelhydroxide // Z. Anorg. Chem. 1950. Bd. 261. S. 43–51.
28. Glemser O., Einerhand J. The chemical processes at the nickel hydroxide anode of the Edison storage battery // Z. Elektrochem. Angew. Physik Chem. 1950. Vol. 54. P. 302–304.
29. Волынский В. А., Черных Ю. Н. О влиянии природы межслоевых катионов на стационарный потенциал и скорость протонного переноса в гидроксидных высоковалентного никеля // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 1. С. 11–16.
30. Битюцкий П. Н., Хитрова В. И. Исследование структуры безводного никелата калия I состава $K_{0.23}Ni_{1.8}$ // Кристаллография. 1968. Т. 13, вып. 1. С. 53–59.

31. Битюцкий П. Н., Хитрова В. И. Исследование структуры никелатов калия II, рубидия и цезия состава Me_xNiO_2 // Кристаллография. 1969. Т. 14, вып. 1. С. 122–126.
32. Aio M. A. Structure and Steichiometry of Nickel Hydroxides in Sintered Nickel Positive Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 5. P. 418–423.
33. Cairns R. W., Ott E. J. X-ray studies of the system nickel-oxygen-water. II. Compounds containing trivalent nickel // J. Amer. Chem. Soc. 1933. Vol. 55, № 1. P. 534–544.
34. Битюцкий П. Н., Хитрова В. И., Пинскер З. Г. О структуре гидроокиси никеля, содержащей ионы калия // Кристаллография. 1973. Т. 18, вып. 5. С. 978–984.
35. Kober F. P., Lublin P. Potassium Distribution in Nickel-Oxide Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, № 4. P. 396–398.
36. Feithnecht W., Christen H. R., Studer H. Zur Kenntnis der höhern Nickelhydroxyde die Oxydation von Nickelhydroxyd // Z. Anorg. Allg. Chem. 1956. Bd. 283, H. 1–6. S. 88–95.
37. Луковцев П. Д. Электрохимическое поведение окисных электродов в некоторых источниках тока: дис. ... д-ра хим. наук. М., 1952. 227 с.
38. Tuomi D. The Forming Process in Nickel Positive Electrodes // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112, № 1. P. 1–12.
39. Tuomi D., Cramford G. J. D. The Nickel Positive Electrode, II: Semiconduction and Electrode Performance // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115, № 5. P. 450–452.
40. Gamma NiOOH nickel electrodes: Pat. 6020088 US: МКИ Н 01 М 4/32 / Deepika B. Singh; Filing date: 18.11.1997; Issue date: 01.02.00.
41. Corrigan D. A. Electrochemical and Spectroscopic Evidence on the Participation of Quadrivalent Nickel in the Nickel Hydroxide Redox Reaction // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 3. P. 613–619.
42. Чебакова Н. А., Розовский В. М. Влияние режимов заряда на характеристики окисноникелевых электродов щелочных аккумуляторов // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1970. С. 156–158.
43. De Frees D., McLean A. D. Electronic structure of metals hydroxides // J. Comput. Chem. 1986. Vol. 7. P. 231–239.
44. Чебакова Н. А., Розовский В. М. Исследование поведения высших гидроокисей никеля в ламельном электроде щелочных аккумуляторов // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48, № 1. С. 105–107.
45. Ежов Б. Б. Электрохимическое поведение окисноникелевого электрода (ОНЭ) // Тез. докл. II Всесоюз. конф. по электрохимии. М.: ВИНТИ, 1982. Т. 1. С. 36.
46. Ежов Б. Б., Камнев А. А. Исследование образования гидроксокомплексов в щелочных растворах // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, № 11. С. 2846–2848.
47. Эршлер Б. В., Тюриков Т. С., Смирнова А. Д. О механизме действия окисноникелевого электрода. I // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14, № 7/12. С. 985–988.
48. Деборин Г. А., Эршлер Б. В. Поляризационная емкость гладкого золотого электрода // Журн. физ. химии. 1940. Т. 14, № 11. С. 708–716.
49. Кучинский В. М., Эршлер Б. В. О механизме действия окисноникелевого электрода. II // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20, № 6. С. 539–546.
50. Раков А. А., Борисова Т. И., Эршлер Б. В. О двойном слое на окисленном металле // Журн. физ. химии. 1948. Т. 22, № 11. С. 1390–1396.
51. Tichenor R. L. Nickel Oxides. Relation between Electrochemical Reactivity and Foreign Ion Content // Ind. Eng. Chem. 1952. Vol. 44, № 5. P. 973–977.
52. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 ч. Ч. 1. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 415 с.
53. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности: в 2 ч. Ч. 2. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 275 с.
54. Луковцев П. Д., Темерин С. А. О природе потенциала и электрохимическом поведении реальных окисных электродов // Труды 4-го совещания по электрохимии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 494–503.
55. Гантман С. А., Луковцев П. Д. Перенапряжение кислорода на окисно-никелевом электроде // Труды 4-го совещания по электрохимии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 504–512.
56. Луковцев П. Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока // Труды 4-го совещания по электрохимии. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 773–780.
57. Слайдинь Г. Я., Луковцев П. Д. Влияние природы катиона щелочи на диффузию протонов в окиси никеля // Докл. АН СССР. 1962. Т. 142, № 5. С. 1130–1133.
58. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Перенапряжение кислорода и кривые спада потенциала окисноникелевого электрода // Журн. физ. химии. 1962. Т. 36, № 10. С. 2268–2271.
59. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Скорость диффузии протонов в окислах никеля и перенапряжение кислорода на окисноникелевом электроде // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 3. С. 556–562.
60. Луковцев П. Д. О роли протонов в электрохимических превращениях окислов // Электрохимия. 1968. Т. 4, вып. 4. С. 379–384.

61. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Об интерпретации данных, полученных с использованием мембранных (диффузионных) электродов // Электрохимия. 1970. Т. 6, вып. 7. С. 996–999.
62. Сагоян Л. Н. О механизме работы окисноникелевого электрода // Изв. АН АрмССР. Хим. науки. 1964. Т. 17, вып. 1. С. 3–6.
63. Сагоян Л. Н. Влияние условий приготовления активной массы положительного электрода безламельного аккумулятора на его начальные характеристики // Изв. АН АрмССР. Хим. науки. 1964. Т. 17, вып. 5. С. 473–475.
64. Алешкевич С. А., Сагоян Л. Н. Исследование окисноникелевого электрода // Укр. хим. журн. 1965. Т. 31, вып. 11. С. 1147–1148.
65. Алешкевич С. А., Сагоян Л. Н. О механизме работы оксигидроокисно-никелевого электрода // Укр. хим. журн. 1967. Т. 33, вып. 1. С. 143–147.
66. Алешкевич С. А., Гольдеузен Э. Л., Морозов В. П., Сагоян Л. Н. О поведении протона в окисно-никелевом электроде // Электрохимия. 1968. Т. 6, вып. 10. С. 1237–1239.
67. Алешкевич С. А., Головченко Е. И., Морозов В. П., Сагоян Л. Н. О применении теории колебательных спектров к выяснению механизма работы окисноникелевого электрода // Электрохимия. 1968. Т. 6, вып. 4–6. С. 590–593.
68. Гулямов Ю. М., Долгушин М. Д., Морозов В. П., Сагоян Л. Н. Исследование механизма внедрения Li^+ в кристаллическую решетку окисноникелевого электрода // Электрохимия. 1971. Т. 7, вып. 6. С. 896–899.
69. Гулямов Ю. М., Долгушин М. Д., Сагоян Л. Н. О возможности замещения протона на катионы щелочных металлов в активной массе окисноникелевого электрода // Электрохимия. 1972. Т. 8, вып. 11. С. 1631–1632.
70. Mac Arthur D. M. The Proton Diffusion Coefficient for the Nickel Hydroxide Electrode // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117, № 6. P. 729–733.
71. Mac Arthur D. M. The Hydrated Nickel Hydroxide Electrode // J. Electrochem. Soc. 1970. Vol. 117, № 4. P. 422–426.
72. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Строение двойного электрического слоя и особенности электродных процессов на монокристаллах никелата натрия // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по электрохимии. М.: Изд-во АН СССР, 1974. Т. 2. С. 445.
73. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Электрохимическое поведение монокристаллического никелата натрия // Исследования в области электрохимии и физико-химии полимеров. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1975. С. 18–19.
74. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Электрохимические свойства монокристаллического никелата натрия // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1976. С. 31–33.
75. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Исследование электродных процессов на монокристаллах никелата натрия // Электрохимия. 1976. Т. 12, вып. 6. С. 979–982.
76. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Влияние кристаллического строения никелата натрия на стационарный потенциал монокристаллических электродов // Электрохимия. 1976. Т. 12, вып. 7. С. 1117–1121.
77. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Влияние природы катионов электролита на процесс катодного восстановления высших гидроокисей никеля // Химические источники тока. Новочеркасск: Изд-во Новочеркасского политехнического института, 1976. С. 55–57.
78. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Исследование кристаллической структуры и физико-химических свойств активного материала окисноникелевого электрода щелочного аккумулятора // Электротехн. пром-сть. Сер. хим. и физ. источники тока. 1977. Вып. 2. С. 6–11.
79. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Сравнительное изучение монокристаллических никелатов щелочных металлов // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратовского университета, 1977. С. 13–17.
80. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Исследование механизма протонного переноса в высших гидроокисях никеля // Электрохимия. 1977. Т. 13, вып. 7. С. 1070–1074.
81. Волинский В. А., Черных Ю. Н. Структура и физико-химические свойства гидрата закиси никеля // Электротехн. пром-сть. Сер. хим. и физ. источники тока. 1977. Вып. 6. С. 4–13.
82. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. Теория, аппаратура, применение в аналитической и физической химии. М.: Изд-во иностранной литературы, 1957. 509 с.
83. Zimmerman A. H. Technological Implications in Studies of Nickel Electrode Performance and Degradation // J. Power Sources. 1984. Vol. 12, № 3–4. P. 233–245.
84. Куклин Р. Н. Исследования электронной структуры гидроксидов никеля // Электрохимия. 1991. Т. 27, вып. 11. С. 1510–1517.
85. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел: в 2 ч. Т. 2. М.: Мир, 1983. 332 с.
86. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М.: Мир, 1964. 360 с.
87. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974. 472 с.

88. *Маделунг О.* Теория твердого тела. М.: Мир, 1980. 416 с.
89. *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
90. Nickel electrode for alkaline battery: Pat. 5082027 EP: МПК Н 01 М 4/32 / Asitane Masahiko [et al.]; Filing date: 16.05.85; Issue date: 17.11.93.
91. Nickel electrode for alkaline battery: Pat. 5084027 EP: МПК Н 01 М 4/42 / Asitane Masahiko [et al.]; Filing date: 21.04.88; Issue date: 30.11.93.
92. Способ плакирования гидроокисью кобальта частиц гидрата закиси никеля: пат. 2003116547 РФ: МПК С 01 G 53/04 / Затицкий Б. Э. [и др.]; заявл. 03.06.03; опубл. 27.12.04.
93. Способ получения мелкодисперсного порошка твердых растворов гидроксидов никеля и кобальта и продукт для электрохимических производств, получаемый по этому способу: пат. 2226179 РФ: МПК С 01 G 53/04 / Вишняков А. В. [и др.]; заявл. 07.12.01; опубл. 27.03.04.
94. Nickel electrode with addition of cobalt. Improved method of making hydroxide-containing cathode for alkaline batteries: Application 448854 ЕПВ: МКИ Н 01 М 4/32 / Kuklinski Jerry, Russel Phillip G.; Filing date: 27.03.90; Issue date: 02.10.91.
95. Material based on Nickel hydroxide for positive electrodes of alkaline batteries: Pat. 9614666 WO: МПК Н 01 М 4/32 / Stanford R. Ovchinsky [et al.]; Filing date: 25.10.95; Issue date: 17.05.96.
96. *Новаковский А. М., Уфлянд Н. Ю., Салькова Л. Н., Раховская С. М., Пайкина Л. А., Шамина И. С.* Влияние способа введения кобальта на структуру и свойства окисно-никелевого электрода // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1976. С. 101–112.
97. *Маландин О. Г., Васев А. В., Раховская С. М., Ежов Б. Б.* Влияние гидроксидов кобальта и лития на саморазряд и старение окисноникелевых электродов // Электрохимическая энергетика: тез. докл. Всесоюз. науч. конф. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1978. С. 100–101.
98. *Маландин О. Г., Васев А. В., Ежов Б. Б., Раховская С. М.* Влияние добавок гидроксидов кобальта и лития на саморазряд никель-кадмиевых аккумуляторов // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1980. С. 111–117.
99. *Маландин О. Г., Ежов Б. Б., Раховская С. М., Васев А. В.* Влияние гидроксида лития на изменения физико-химических свойств окисноникелевого электрода при хранении // Электрохимия. 1981. Т. 17, № 11. С. 1718–1721.
100. *Маландин О. Г., Ежов Б. Б., Раховская С. М., Васев А. В.* Комплексное исследование влияния гидроксидов кобальта (II) и лития на структуру и электрохимическое поведение окисноникелевого электрода (ОНЭ) щелочного аккумулятора // Тез. докл. XII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1981. С. 289–290.
101. *Ежов Б. Б., Камнев А. А.* Исследование растворимости гидроксидов кобальта в щелочных растворах // Химические источники тока. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1982. С. 80–84.
102. *Ежов Б. Б., Камнев А. А.* Изучение процесса растворения гидроксидов кобальта в щелочных растворах // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56, № 10. С. 2346–2348.
103. *Ежов Б. Б., Камнев А. А.* Определение состава гидроксокомплексов кадмия и кобальта в щелочных растворах // Координационная химия. 1983. Т. 9, № 9. С. 1207–1211.
104. *Ежов Б. Б., Маландин О. Г., Раховская С. М.* Изучение механизма влияния гидроксида кобальта (II) на окисноникелевый электрод // Электрохимия. 1984. Т. 20, № 1. С. 140–143.
105. *Ежов Б. Б., Маландин О. Г., Раховская С. М., Васев А. В.* Механизм влияния гидроксидов кобальта (II) на окисноникелевый электрод (ОНЭ) щелочных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика: тез. докл. II Всесоюз. науч. конф. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 1984. С. 112–113.
106. *Маландин О. Г., Камнев А. А., Ежов Б. Б.* Роль гидроксокомплексов железа и кобальта в изменении физико-химических характеристик ОНЭ щелочных аккумуляторов при циклировании // Тез. докл. XV Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Киев: Изд-во Киев. гос. ун-та, 1985. С. 311.
107. *Ежов Б. Б., Камнев А. А.* Исследование комплексообразования методом термодинамического анализа растворимости // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ. по химии комплексных соединений. Красноярск: Изд-во Сиб. технол. ин-та, 1987. С. 30.
108. *Ежов Б. Б., Камнев А. А.* Электронная спектроскопия гидроксокомплексов кобальта (II) в щелочных растворах // Координационная химия. 1988. Т. 14, № 1. С. 30–35.
109. *Ежов Б. Б.* Термодинамический метод анализа растворимости реальных систем с одноименным ионом-лигандом // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1989. С. 44–52.
110. Способ активирования окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 1499666 СССР: МКИ Н 01 М 4/26, 10/28 / Б. Б. Ежов, О. Г. Маландин, А. В. Васев, А. А. Камнев; заявл. 12.01.87; опубл. 8.04.89.
111. *Ежов Б. Б., Шаманская Л. А.* О проводимости окислов никеля в присутствии добавки

Co(OH)₂ // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977. С. 111–115.

112. *Волынский В. В., Степанов А. Б., Радкевич Ю. Б., Попова С. С., Шараевский А. П.* Влияние способа введения гидроксида кобальта на электрохимическую активность оксидно-никелевого электрода волокновой структуры // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: сб. науч. тр. Всерос. конф. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1996. С. 144.

113. *Волынский В. В., Степанов А. Б., Радкевич Ю. Б., Попова С. С.* Разработка высокоомощного никель-кадмиевого аккумулятора с оксидноникелевым электродом волокновой структуры // 100 лет Российскому автомобилю: сб. науч. тр. Междунар. конф. М., 1996. С. 114.

114. *Волынский В. В., Попова С. С.* Металловолокнистый гидроксидноникелевый электрод с повышенными удельными характеристиками // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: сб. науч. тр. Междунар. конф. «Композит-98». Саратов: Изд-во Сарат. гос. техн. ун-та, 1998. С. 127.

115. Positive electrode for alkaline storage battery and alkaline storage battery using the same: Pat. 6608465 US: МКИ Н 01 М 4/52 / Ito Kojiro, Hayashi Kiyochi, Yamada Toshihiro, Morishita Nobuyasu; Filing date: 30.10.02; Issue date: 19.08.03.

116. Positive Nickel electrode: Application 2670609 FR: МКИ Н 01 М 4/32 / N. Tassin, N. Potier; Filing date: 13.12.90; Issue date: 19.06.92.

117. Method of making a nickel fiber electrode for a nickel based battery system: Pat. 6265112 US: МКИ Н 01 М 2/16/ / Doris L. Britton; Filing date: 27.10.94; Issue date: 24.07.01.

118. *Willmann P., Delmas C., Faure C.* New high capacity cobalt substituted nickel hydroxide electrode // Proc. Eur. Space Power Cont. Florence. 1991. Vol. 1. P. 451–455.

119. *Faure C., Delmas C., Willmann P.* Preparation and characterization of cobalt – substituted α-nickel hydroxide stable in KOH medium. Part I. α-hydroxide with an ordered packing // J. Power Sources. 1991. Vol. 35, № 3. P. 249–261.

120. *Faure C., Delmas C., Willmann P.* Preparation and characterization of cobalt – substituted α-nickel hydroxide stable in KOH medium. Part II. α-hydroxide with a turbostratic structure ordered packing // J. Power Sources. 1991. Vol. 35, № 3. P. 263–277.

121. *Волынский В. В., Попова С. С.* Улучшение электрохимических характеристик никель-кадмиевого аккумулятора с намазными электродами волокновой структуры // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 5. С. 785–789.

122. *Ksang-fang Vang, Zan-ge Zang* Application of cobalt in based electrodes of hermetic nickel-cadmium accumulators // Proc. Symp. Nickel Electrode. Tokyo (Japan). 1982. P. 163–474.

123. *Крофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность простых оксидов металлов. М.: Мир, 1975. 198 с.

124. *Луньков А. Е., Милованов С. Е., Олейникова Д. А.* Исследования электропроводности и диэлектрической проницаемости активных масс оксидно-никелевого электрода методом высокочастотной импедансометрии // Электрохимия. 1988. Т. 24, № 11. С. 1483.

125. *Раховская С. М., Маландин О. Г., Шамина И. С., Васев А. В., Салькова Л. Н., Боримская В. С., Кляева Т. М.* О влиянии кобальта на структуру и свойства оксидноникелевого металлокерамического электрода // Исследования в области электрохимии и физикохимии полимеров. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1985. С. 19–21.

126. Alkaline battery: Application 62-122065 EP: МКИ Н 01 М 4/32, Н 01 М 4/52 / Osawa Kazufumi, Yoshisato Masuri, Yosida Yukio, Nippon Denti K. K.; Filing date: 21.11.85; Issue date: 03.06.87.

127. Nickel electrode with cobalt addition: Application 448854 EPB: МКИ Н 01 М 4/32 / Kukinski Jerry, Russell Phillip G.; Filing date: 27.03.90; Issue date: 02.10.91.

128. *Болдин П. В., Федорова Н. Н.* Сравнительное изучение окиснокобальтового и оксидноникелевого электродов // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1968. С. 169–179.

129. *Болотина Н. Э.* Исследование свойств поверхности гидрата закиси кобальта и возможности его использования в газовой хроматографии: дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 1974. 161 с.

130. *Волынский В. В., Волынский В. А., Мерзлова Е. В., Попова С. С.* К вопросу о механизме совместного влияния соединений цинка и кобальта на характеристики никель-кадмиевых аккумуляторов // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72, № 6. С. 960–964.

131. *Volynsky V. V., Popova S. S., Gorbunova O. V.* Technological specific of active material paste filling of fiber structure base for nickel cadmium batteries // 16th Intern. Congr. of Chemical and Process Engineering, «CHISA». Praha, Czech Republic, August 2000. P. 201.

132. Alkaline storage battery having superactivated electrodes and method of superactivating the electrode materials: Pat. 3066178 US: МПК / Hans H. Winkler; Filing date: 02.02.54; Issue date: 27.11.62.

133. A method of manufacturing a cylindrical Nickel-cadmium battery: Application 63-4568 EP: МКИ Н 01 М 10/28, Н 01 М 4/52 / Isiva Koji, Kurihara Kenji, Kotiva Kanati; Filing date: 25.06.86; Issue date: 09.01.88.
134. A method of manufacturing a sealed Nickel-cadmium battery: Application 6460974 EP: МКИ Н 01 М 10/28, Н 01 М 4/26 / Iwaki Tsutomu, Moriwa-ki Yoshio, Gamo Takahara, Aral Akimi; Filing date: 31.08.87; Issue date: 08.03.89.
135. Способ изготовления активной массы для окисноникелевого электрода щелочного аккумулятора: пат. 1499667 СССР: МКИ Н 01 М 4/26, Н 01 М 10/30 / Новаковский А. М. [и др.]; заявл. 15.06.87; опубл. 30.12.93.
136. Douson P. New high capacity cobalt substituted nickel hydroxide electrode // J. Electrochem. Soc. 1989. Vol. 136, № 6. P. 1603–1606.
137. Oshitani M., Watada M., Yufu H., Matsumaru Y. Paste nickel electrode on pulver nickel hydroxide high frequency // Int. Mater. Energy Theory Life. 1989. Vol. 57, № 6. P. 480–483.
138. Flitts D. Zinc-hydroxide as a substitute for cobalt hydroxide in nickel electrode // Symp. Nickel Electrode. Pennington (USA). 1981. P. 175–191.
139. Alkaline battery with a nickel electrode: Pat. 4985318 US: МКИ Н 01 М 4/32 / Ashitani Masahiko, Hasegawa Keiichi, Yufu Hiroshi; Filing date: 30.05.89; Issue date: 15.01.91.
140. Кузьмин Л. Л., Козловский А. М., Юдина Т. Ф. Обзор работ по окисно-никелевому электроду щелочных аккумуляторов. Иваново: Ивановский хим.-технол. ин-т, 1966. 166 с.
141. Croft G. A model for electrochemical reaction kinetic of colloid state phase transformations in reversible electrodes // J. Electrochem. Soc. 1959. Vol. 106, № 4. P. 56–59.
142. Bode H. Effect of zinc – hydroxide on nickel hydroxide electrodes // Electrochim. Acta. 1966. № 11. P. 1079–1082.
143. Ежов Б. Б., Егорова С. А., Горяинова Т. И. Фазовый состав и структура бинарных гидроксидов никеля (II) – цинка // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 1. С. 11–15.
144. Ежов Б. Б., Камнев А. А. Исследование растворимости бинарных гидроксидов никеля (II) – цинка и оксида цинка в щелочных электролитах // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65, № 3. С. 544–551.
145. Луковцев П. Д., Слайдинь Г. Я. Теория электрохимических взаимодействий в окисноникелевом электроде // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38, № 3. С. 556.
146. Дмитренко В. Е., Зубов М. С., Баулов В. И. О механизме отравляющего влияния цинкатного электролита на окисноникелевый электрод никель-цинкового // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 6. С. 852–855.
147. Кузьмин Ю. А., Уфлянд Н. Ю., Зубова Н. В. Электрохимическое поведение окисноникелевого электрода в цинкатном электролите // Электрохимия. 1972. Т. 8, № 12. С. 1858–1861.
148. Розовский В. М., Талдыкина Т. А., Ежов Б. Б. Основные преимущества и особенности окисноникелевого электродного материала, получаемого по новой технологии // Исследования в области прикладной электрохимии. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1989. С. 52–58.
149. Ezhov B. B., Malandin O. G. Structure modification and change of electrochemical activity of nickel hydroxides // J. Electrochem. Soc. 1991. Vol. 138, № 4. P. 885–889.
150. Ezhov B. B., Rozovskiy V. M. Anions as activators for nickel hydroxides electrode // 42th Meet. of the Int. Soc. Electrochem. Montreux, 1991. Abstract № 7-026.
151. Ezhov B. B., Rozovskiy V. M. Anionic activation of the nickel hydroxide electrode used in alkaline storage batteries // 33rd IUPAC Congress. Budapest, 1991. Abstract № 3030.
152. Способ получения гидрата закиси никеля для анодной массы никель-кадмиевого аккумулятора: пат. 2264001 РФ: МПК Н 01 М 4/32 / Лопашев А. В. [и др.]; заявл. 22.01.04; опубл. 10.07.05.
153. Способ получения гидрата закиси никеля для анодной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: пат. 2286621 РФ: МПК Н 01 М 4/32 / А. В. Лопашев [и др.]; заявл. 09.06.05; опубл. 27.10.06.
154. Волынский В. В., Чупига И. В., Виноградов М. В. Автоматизация управления технологией осаждения гидроксида никеля для анодных масс щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2001. С. 51–53.
155. Волынский В. В., Зайцев С. И., Горбунов В. В. Обоснование применения автоматизированных систем управления для получения гидроксида никеля с позиции фундаментальной электрохимии // Автоматизация и управление в машино- и приборостроении: межвуз. науч. сб. Саратов: Изд-во Саратов. гос. техн. ун-та, 2002. С. 60–62.
156. Волынский В. В., Казаринов И. А., Цимбаленко Е. В., Колесников И. В. Получение активных соединений никеля направленным химическим синтезом // Системы и источники вторичного электропитания и элементная база для них: сб. докл. науч.-техн. конф. М., 2004. С. 138.
157. Волынский В. В., Лопашев А. В., Казаринов И. А., Колесников И. В. Оценка технологических возможностей и функциональной надежности

установки для осаждения гидроксида никеля (II) // Актуальные проблемы электрохимической технологии: сб. ст. молодых ученых. Саратов: Изд-во Саратов. техн. ун-та, 2005. С. 242–248.

158. Дасоян М. А., Новодережкин В. В., Томашевский Ф. Ф. Производство электрических аккумуляторов. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Высш. шк., 1970. 427 с.

159. Дасоян М. А. Химические источники тока. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Энергия, 1969. 588 с.

160. Дасоян М. А., Новодережкин В. В., Томашевский Ф. Ф. Производство электрических аккумуляторов. М.: Высш. шк., 1965. 412 с.

161. Дасоян М. А., Новодережкин В. В., Томашевский Ф. Ф. Производство электрических аккумуляторов. М.: Высш. шк., 1977. 381 с.

162. Волынский В. В. Новые технологии получения и переработки электродных материалов для никель-кадмиевых аккумуляторов: дис. ... д-ра техн. наук. Саратов, 2007. 334 с.

163. Nickel hydroxide powder for positive electrode and alkaline storage battery with such electrodes: Pat. 0523284 EP: МПК Н 01 М 4/52 / Oaza Kadoma; Filing date: 26.11.91; Issue date: 20.01.93.

164. Способ обработки гидрата закиси никеля: а. с. 51380 СССР: МПК С. 01 G 53/04 / В. И. Косульников, В. А. Тихов; заявл. 05.07.36; опубл. 31.07.37.

165. Способ получения гидроксида никеля (II): пат. 2177447 РФ: МПК С 01 G 53/04 / Ильенко А. А., Ключников М. И.; заявл. 03.27.01; опубл. 12.27.01.

166. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 588580 СССР: МКИ Н 01 М 4/32 / В. М. Розовский, В. Н. Леонов, В. В. Солнцева, Н. А. Чебакова; заявл. 11.03.74; опубл. 15.01.78.

167. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 376835 СССР: МКИ Н 01 М 43/04 / М. Б. Шапот, Э. Г. Марголин, М. Б. Гершман; заявл. 29.03.71; опубл. 05.04.73.

168. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 322815 СССР: МКИ Н 01 М 43/04 / М. Б. Шапот, М. Б. Гершман, Э. Г. Марголин; заявл. 21.11.70; опубл. 30.11.71.

169. Способ изготовления активного материала для оксидно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: пат. 1556485 СССР: МКИ Н 01 М 4/26 / Ковалев Д. Я. [и др.]; заявл. 01.03.88; опубл. 15.01.94.

170. Способ изготовления положительной активной массы для щелочных железно-никелевых и кадмий-никелевых аккумуляторов: а. с. 149480

СССР: МКИ Н 01 М 43/04 / А. А. Немодрук; заявл. 9.10.61; опубл. 12.11.62.

171. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 376837 СССР: МКИ Н 01 М 43/04 / А. М. Новаковский [и др.]; заявл. 17.01.72; опубл. 05.04.73.

172. Способ изготовления активной массы окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: а. с. 337859 СССР: МКИ Н 01 М 43/04 / Е. С. Бер [и др.]; заявл. 24.07.70; опубл. 05.05.72.

173. Способ получения гидроксида никеля (II): пат. 2191160 РФ: МПК С. 01 G 53/04 / Басков Д. Б. [и др.]; заявл. 12.10.01; опубл. 20.10.02.

174. Гидрат закиси никеля: пат. 2198845 РФ: МПК Н 01 М 4/32 / Лосицкий А. Ф. [и др.]; заявл. 23.02.01; опубл. 20.02.03.

175. Способ получения никеля (II) гидроксида: пат. 2138447 РФ: МПК С 01 G 53/04 / Рутштейн В. Е. [и др.]; заявл. 26.05.98; опубл. 27.09.99.

176. A method for producing Nickel hydroxide for an alkaline battery electrode: Pat. 6082553 EP: МПК Н 01 М 4/52 / Nakatani Kensuke [et al.]; Filing date: 20.07.87; Issue date: 19.10.94.

177. A method of producing the active mass for an electrode of alkaline battery: Pat. 6026121 EP: МПК Н 01 М 4/52 / Ozaki Weaki [et al.]; Filing date: 16.10.85; Issue date: 06.04.94.

178. Nickel anode for battery and method of its manufacture: Pat. 58-240140 EP: МПК Н 01 М 4/52 / Matsushita Denki Sangyo K. K.; Filing date: 20.12.83; Issue date: 13.07.85.

179. ТУ 48-3-63-90. Никеля гидрат закиси. Технические условия. Л.: Гос. комитет СССР по стандартизации, 1990. 37 с.

180. Способ получения гидроксида никеля (II): пат. 2208585 РФ: МПК С. 01 G 53/04 / Свиридов В. М., Свиридов А. В.; заявл. 11.03.02; опубл. 20.07.03.

181. Изучение конструкции и технологии производства щелочных аккумуляторов фирмы «Юнгер»: отчет / Минэлектротехпром; рук. Немодрук А. А.; исполн.: Розовский В. М., Болдин Р. В., Космачева Н. В. Саратов, 1972. 33 с. Инв. № 748а.

182. Method for the preparation of nickel hydroxide particles: Pat. 0649818 EP: МПК С. 01 G 53/04 / Makimoto Kyinobu [et al.]; Filing date: 20.10.94; Issue date: 26.04.95.

183. Process for producing nickel hydroxide: Pat. 5861131 US: МПК С. 01 В 13/14 / Wakao Shinjiro; Filing date: 03.06.97; Issue date: 07.01.98.

184. Process for producing nickel hydroxide from elemental nickel: Pat. 5824283 US: МПК С. 01 В 13/14 / Babjak Juraj, Ettl Victor Alexander, Baksa

Stephen Joseph, Bradford Raymond Augustus; Filing date: 28.04.97; Issue date: 20.10.98.

185. Способ получения сферического гидрата закиси никеля: пат. 2193014 РФ: МПК С. 01 G 53/04 / Затицкий П. Е., Лутова Л. С., Шалыгина Е. М., Демидов К. А., Голов А. Н.; заявл. 03.08.01; опубл. 20.11.02.

186. Исследование возможности создания никель-кадмиевых источников тока с многолетней сохранностью энергии и повышенным сроком службы: отчет о НИР / НИИХИТ; отв. исполн. Радкевич Ю. Б. Саратов, 1994. 120 с.

187. Шалкаускас М., Ваишялис А. Химическая металлизация пластмасс. Изд. 3-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1985. 144 с.

188. Method for fabricating battery plaque and low shear nickel electrode: Pat. 4628593 US: МПК Н 01 М 4/26 / Fritts David H., Leonard John F.; Filing date: 23.08.85; Issue date: 16.12.86.

189. Nickel electrode for alkaline battery: Application 1320762 EP: МКИ Н 01 М 4/80 / Sasaki Kunihiko, Hasebe Hiroyuki, Kanda Moton, Isiva Koji, Hat Katsuyuki, Yoshida Kazuhiro; Filing date: 22.06.88; Issue date: 26.12.89.

190. Nickel electrode for sealed Nickel-zinc battery: Application 62-128448 EP: МКИ Н 01 М 4/80 / Fujii Kinjite, Aburase Hiroshi, Ashitani Masahide; Filing date: 28.11.85; Issue date: 10.06.87.

191. The basis of the cathode for alkaline battery: Application 59-163764 EP: МКИ Н 01 М 4/32 / Ashitani Masahiko, Yoshida Seiji, Takashima Koichiro; Filing date: 08.03.83; Issue date: 14.09.84.

192. Костронов А. Г. Исследование процессов изготовления и свойств волокон из металлических и не металлических порошков и металлов на их основе: дис. ... канд. техн. наук. Киев, 1966. 175 с.

193. Федорченко И. М., Костронов А. Г., Кириченко О. В. Структура и свойства проницаемых тонковолокнистых материалов, полученных из порошков // Порошковая металлургия. 1982. № 9. С. 42–45.

194. Федорченко И. М., Костронов А. Г. Исследование особенностей процесса получения экструдированных никелевых волокон // Порошковая металлургия. 1980. № 2. С. 1–4.

195. Федорченко И. М. Термообработка экструдированных волокон коррозионно- и окислостойких сплавов и их прочностные свойства // Порошковая металлургия. 1981. № 2. С. 1–5.

196. Костронов А. Г. Термообработка металлонаполненных целлюлозных войлоков и их прочностные свойства // Порошковая металлургия. 1981. № 12. С. 26–30.

197. Application of electrolytic coatings on fibrous materials: Application 59-129763 EP: МКИ С. 23 С. 3/00 / Tatsuo Ishikawa, Takashi Suzumura, Koichi Firma Tine; Filing date: 14.01.83; Issue date: 26.07.84.

198. Continuous electrodeposition of metallic coatings on fibrous filaments: Application 58-193391 EP: МКИ С. 25 D 7/06 / Tatsuo Ishikawa, Takashi Suzumura; Filing date: 30.04.82; Issue date: 11.11.83.

199. Electrode with high density and capacity for batteries: Pat. 5374491 US: МПК Н 01 М 4/02 / Brennan James R. [et al.]; Filing date: 06.08.93; Issue date: 20.12.94.

200. Method of manufacturing electrodes for alkaline batteries: Pat. 0547794 EP: МПК Н 01 М 4/28 / Condesa de Venadito; Filing date: 14.12.92; Issue date: 23.06.93.

201. Способ изготовления основы электрода химического источника тока: пат. 2054758 РФ: МПК Н01М 4/80 / Степанов А. Б., Варакин И. Н.; заявл. 02.11.92; опубл. 20.02.96.

202. Способ изготовления электродов для химических источников тока: пат. 9707554 WO: МПК Н 01 М 4/52 / Варакин И. Н. [и др.]; заявл. 14.08.95; опубл. 27.02.97.

203. Гришин С. В., Якубовская Е. В., Волынский В. В., Казаринов И. А. Разрядные характеристики оксидноникелевого электрода на металлизированной углеродистой войлочной основе // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 97–102.

204. Волынский В. В. Электрохимические и физико-механические закономерности формирования оксидноникелевых электродов на волоконной полимерной основе: дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 1998. 156 с.

REFERENCES

1. Gillan P. J. Too slow for comfort? *Batteries International*, July 2005, pp. 60–62.

2. Meisner L. Ultra low maintenance nickel cadmium batteries: what is this all about? *Batteries International*, July 2005, pp. 54–58.

3. Anthony P. [et al.]. *A method of manufacturing a battery plate.*: Pat. US, no. 5584109, 1996.

4. Anishi Yoshihiro, Ikeda Wahiro. *Electrode on the basis of woven material, metallized Nickel, and the method of its manufacture.* Pat. EP, no. 5059550, 1993.

5. Anishi Masuhiro, Watada Masa [et al.]. *Nickel electrode and alkaline battery.* Pat. EP, no. 5069264, 1993.

6. Asahi Danti K. K. *Pasted cathode for alkaline accumulator*. Pat. EP, no. 59-71606, 1985.
7. Otwin Imhof [et al.]. *A method of manufacturing a fibrous plates for the positive and negative electrodes*. Pat. US, no. 5163974, 1992.
8. Barnwell Guy. *Alkaline battery with bipolar electrodes and method of manufacture*. Pat. FR, no. 2677812, 1992.
9. Holger Chinstrap [et al.]. *Sealed maintenance-free item (or battery)*. Pat. GE, no. 4316990, 1994.
10. Otwin Imhof [et al.]. *A method for manufacturing frames with a fibrous structure for positive and negative electrodes*. Pat. GE, no. 4018486, 1991.
11. Fullou Nigel. *Manufacture of porous electrodes. Method for producing reticulate electrodes for electrolytic cells*. Pat. US, no. 4432838, 1984.
12. Asitane Masahiko. *Nickel-cadmium battery*. Application EP, no. 61-124068, 1986.
13. Geeruharuto Berugeru [et al.]. *Nickel-cadmium battery*. Pat. EP, no. 6065034, 1994.
14. Lin R. Higley. *Electrical device with alternating layers of electrodes of fibrous material*. Pat. EP, no. 716465, 1996.
15. Chalvi V. P. *Gidrookisi metallov* [Metal hydroxides]. Kiev, Naukova dumka, 1972. 158 p. (in Russian).
16. Vest A. *Himija tverdogo tela. Teorija i prilozhenija* [Chemistry of solids. Theory and applications]. Ch. 1. Moscow, Mir Publ., 1988. 555 p. (in Russian).
17. Dennstedt W. Löser W. Zur Kenntnis der Nickelhydroxid Electrode (III) Thermogravimetrische untersuchung an Nickel (II) – hydroxide. *Electrochim. Acta*, 1971, vol. 16, pp. 429–435.
18. Kober F. P. Analysis of the Charge – Discharge Characteristics of Nickel – Oxide Electrodes by Infrared Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, no. 11, pp. 1064–1067.
19. Kober F. P. Infrared Spectroscopic Investigation of Charged Nickel Hydroxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 3, pp. 215–218.
20. Bode H. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode. II. Über die Oxidationsprodukte Nickel (II)-hydroxiden. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1969, Bd. 366, H. 1–2, S. 1–21.
21. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K. The nickel oxide electrode. *Trans. Faraday Soc.*, 1955, vol. 51, pp. 1433.
22. Briggs G. W. D., Wynne-Jones W. F. K. The nickel oxide electrode. Fortschritte der chemie, physik und physikalischen chemie. *Trans. Faraday Soc.*, 1956, vol. 52, part 9, pp. 1272–1281.
23. Feithnecht W. Laminardisperse Hydroxyde und basische Salze zweiwertiger Metalle. *Kolloid. Z. and Z. Polym.*, 1940, Bd. 92, S. 257–276.
24. Bode H., Dehmelt K., Witte J. Zur Kenntnis der Nickelhydroxidelektrode – 1. Über das Nickel (II) hydroxidhydrat. *Electrochim. Acta*, 1969, vol. 11, pp. 1079–1087.
25. Ezhov B. B. *Fiziko-himicheskie osnovy aktivacii gidroksidnonikelevogo elektroda*. Avtoreferat dis. kand. him. nauk [Physico-chemical basis of activation oxide-nickel electrode. Abstract dis. kand. chem. sci.]. Saratov, 1994. 48 p. (in Russian).
26. Volynskij V. A. *Fiziko-himicheskie svojstva i elektrohimicheskoe povedenie monokristallicheskih gidroksonikelatov*. Kand. him. nauk dis. [Physico-chemical properties and electrochemical behavior of single-crystal gidroksonikelatov. Kand. chem. sci. diss.]. Saratov, 1977. 127 p. (in Russian).
27. Glemser O., Einerhand J. Die Struktur hxeherer Nickelhydroxide. *Z. Anorg. Chem.*, 1950, Bd. 261, S. 43–51.
28. Glemser O., Einerhand J. The chemical processes at the nickel hydroxide auode of the Edison storage battery. *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.*, 1950, Bd. 54, S. 302–304.
29. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. O vlijanii prirody mezhsloevyh kationov na stacionarnyj potencial i skorost' protonnogo perenosa v gidrookisjah vysokovalentnogo nikelja [On the influence of the nature of interlayer cations on the stationary potential and proton transfer rate in hydroxides of high-valent Nickel]. *Elektrochimija* [Russian J. Electrochemistry], 1977, vol. 13, no. 1, pp. 11–16 (in Russian).
30. Bitjuckij P. N., Hitrova V. I. Issledovanie struktury bezvodnogo nikelata kalija I sostava $K_{0.23}Ni_{1.8}$ [The study of the structure of anhydrous potassium nikelata I composition $K_{0.23}Ni_{1.8}$]. *Kristallografija* [Crystallography], 1968, vol. 13, no. 1, pp. 53–59 (in Russian).
31. Bitjuckij P. N., Hitrova V. I. Issledovanie struktury nikelatov kalija II, rubidijai cezija sostava Me_xNiO_2 [The study of the structure nicelatov potassium II, rubidium and cesium composition Me_xNiO_2]. *Kristallografija* [Crystallography], 1969, vol. 14, no. 1, pp. 122–126 (in Russian).
32. Aio M. A. Structure and Steichiometry of Nickel Hydroxides in Sintered Nickel Positive Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 5, pp. 418–423.
33. Cairns R. W., Ott E. J. X-ray studies of the system nieckel-oxygen-water. II. Compounds containing trivalent nickel. *J. Amer. Chemi. Soc.*, 1933, vol. 55, no. 1, pp. 534–544.
34. Bitjuckij P. N., Hitrova V. I., Pinsker Z. G. O strukture gidrookisi nikelja, soderzhashhej iony kalija [On the structure of Nickel hydroxide containing potassium ions]. *Kristallografija* [Cristallografiya], 1973, vol. 18, no. 5, pp. 978–984 (in Russian).
35. Kober F. P., Lublin P. Potassium Distribution in Nickel-Oxide Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1966, vol. 113, no. 4, pp. 396–398.
36. Feithnecht W., Christen H. R., Studer H. Zur Kentnis der höhern Nickelhydroxyde die Oxydation von Nickelhydroxyd. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1956, Bd. 283, H. 1–6, S. 88–95.

37. Lukovcev P. D. *Elektrohimicheskoe povedenie oksisnyh elektrodov v nekotoryh istochnikah toka*. Dis. dokt. him. nauk [Electrochemical behavior of oxide electrodes in some current sources. Dr. chem. sci. diss.]. Moscow, 1952. 227 p. (in Russian).
38. Tuomi D. The Forming Process in Nickel Positive Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1965, vol. 112, no. 1, pp. 1–12.
39. Tuomi D., Cramford G. J. D. The Nickel Positive Electrode, II: Semiconduction and Electrode Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, no. 5, pp. 450–452.
40. Deepika B. Singh. *Gamma NiOOH nickel electrodes*. Pat. US, no. 6020088, 2000.
41. Corrigan D. A. Electrochemical and Spectroscopic Evidence on the Participation of Quadrivalent Nickel in the Nickel Hydroxide Redox Reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, no. 3, pp. 613–619.
42. Chebakova N. A., Rozovskij V. M. Vlijanie rezhimov zarjada na harakteristiki okisnonikelevykh elektrodov shhelochnykh akkumuljatorov [Influence of charge modes on the characteristics of alkaline oxide-Nickel electrodes]. *Issledovanija v oblasti himicheskikh istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources.]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1970, pp. 156–158 (in Russian).
43. Frees D. De, McLean A. D. Electronic structure of metals hydroxides. *J. Comput. Chem.*, 1986, vol. 7, pp. 231–239.
44. Chebakova N. A., Rozovskij V. M. Issledovanie povedenija vysshih gidrookisej nikelja v lamel'nom jelektrode shhelochnykh akkumuljatorov [The study of the behavior of the higher hydroxide of Nickel into a lamellar electrode for alkaline batteries]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1974, vol. 48, no. 1, pp. 105–107 (in Russian).
45. Ezhov B. B. Elektrohimicheskoe povedenie okisnonikelevogo elektroda (ONE) [Electrochemical behavior of the oxide-Nickel electrode (ONE)]. *Tez. dokl. II Vsesojuz. konf. po elektrohimii* [Abstr. Dokl. II All-Union. Conf. in electrochemistry]. Moscow, VINITI, 1982, vol. 1, pp. 36 (in Russian).
46. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Issledovanie obrazovanija gidroksokompleksov v shhelochnykh rastvorah [Study of the formation of hydroxocomplexes in alkaline solutions]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1983, vol. 57, no. 11, pp. 2846–2848 (in Russian).
47. Ershler B. V., Tjurikov T. S., Smirnova A. D. O mehanizme dejstvija okisnonikelevogo elektroda. I. [On the mechanism of action of the oxide-Nickel electrode. I.]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1940, vol. 14, no. 7/12, pp. 985–988 (in Russian).
48. Deborin G. A., Ershler B. V. Poljarizacionnaja emkost' gladkogo zolotogo elektroda [Polarization capacitance of a smooth gold electrode]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1940, vol. 14, no. 11, pp. 708–716 (in Russian).
49. Kuchinskij V. M., Ershler B. V. O mehanizme dejstvija okisnonikelevogo jelektroda. II [On the mechanism of action of the oxide-Nickel electrode. II]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1946, vol. 20, no. 6, pp. 539–546 (in Russian).
50. Rakov A. A., Borisova T. I., Ershler B. V. O dvojnomo sloe na okislennom metalle [About the double layer on the oxidized metal]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1948, vol. 22, no. 11, pp. 1390–1396 (in Russian).
51. Tichenor R. L. Nickel Oxides. Relation between Electrochemical Reactivity and Foreign Ion Content. *Ind. Eng. Chem.*, 1952, vol. 44, no. 5, pp. 973–977.
52. Hauffe K. *Reakcii v tverdyh telah i na ih poverhnosti. Ch. 1* [Reactions in solids and on their surfaces. Part 1.]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1962. 415 p. (in Russian).
53. Hauffe K. *Reakcii v tverdyh telah i na ih poverhnosti. Ch. 2* [Reactions in solids and on their surfaces. Part 2.]. Moscow, Izd-vo inostr. lit., 1963. 275 p. (in Russian).
54. Lukovcev P. D., Temerin S. A. O prirode potenciala i elektrohimicheskom povedenii real'nykh oksisnyh elektrodov [On the nature of potential and electrochemical behavior of real oxide electrodes]. *Trudy 4-go soveshhanija po elektrohimii* [Proceedings of the 4th meeting on electrochemistry]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1959, pp. 494–503 (in Russian).
55. Gantman S. A., Lukovcev P. D. Perenaprjazhenie kisloroda na okisno-nikelevom elektrode [Oxygen overvoltage on the oxide-Nickel electrode]. *Trudy 4-go soveshhanija po elektrohimii* [Proceedings of the 4th meeting on electrochemistry]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1959, pp. 504–512 (in Russian).
56. Lukovcev P. D. K teorii processov, proishodjashchih na oksisnykh elektrodah himicheskikh istochnikov toka [To the theory of processes occurring on oxide electrodes of chemical current sources]. *Trudy 4-go soveshhanija po elektrohimii* [Proceedings of the 4th meeting on electrochemistry]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1959, pp. 773–780 (in Russian).
57. Slajdin' G. Ja., Lukovcev P. D. Vlijanie prirody kationa shhelochi na diffuziju protonov v okisi nikelja [The influence of the nature of the alkali cation on the diffusion of protons in oxides of Nickel]. *Dokl. Akad. nauk USSR* [*Dokl. Acad. of Sciences of the USSR*], 1962, vol. 142, no. 5, pp. 1130–1133 (in Russian).
58. Lukovcev P. D., Slajdin' G. Ja. Perenaprjazhenie kisloroda i krivye spada potenciala okisnonikelevogo elektroda [Oxygen overvoltage and reduction curves of potential on the oxide-Nickel electrode]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1962, vol. 36, no. 10, pp. 2268–2271 (in Russian).
59. Lukovcev P. D., Slajdin' G. Ja. Skorost' diffuzii protonov v okislakh nikelja i perenaprjazhenie kisloroda na okisnonikelevom elektrode [The rate of proton diffusion in Nickel oxides and oxygen overvoltage on

the oxide electrode]. *Zhurn. fiz. himii* [*J. physical chemistry*], 1964, vol. 38, no. 3, pp. 556–562 (in Russian).

60. Lukovcev P. D. O roli protonov v elektrohimijskih prevrashhenijah okislov [On the role of protons in electrochemical transformations of oxides]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1968, vol. 4, no. 4, pp. 379–384 (in Russian).

61. Lukovcev P. D., Slajdin' G. Ja. Ob interpretacii dannyh, poluchennyh s ispol'zovaniem membrannyh (diffuzionnyh) elektrodov [About the interpretation of data obtained using a membrane (diffusion) electrodes]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1970, vol. 6, no. 7, pp. 996–999 (in Russian).

62. Sagojan L. N. O mehanizme raboty okisnonikelevogo elektroda [On the mechanism of the oxide-Nickel electrode]. *Izv. Akad. nauk Arm SSR. Himicheskie nauki* [*News Acad. of Sciences of Arm SSR. Chemical sciences*], 1964, vol. 17, no. 1, pp. 3–6 (in Russian).

63. Sagojan L. N. Vlijanie uslovij prigotovlenija aktivnoj massy polozhitel'nogo elektroda bezlamel'nogo akkumuljatora na ego nachal'nye harakteristiki [Influence of conditions of preparation of the active mass of a positive electrode of a flameless accumulator on its initial characteristics]. *Izv. Akad. nauk Arm SSR. Himicheskie nauki* [*News Acad. of Sciences of Arm SSR. Chemical sciences*], 1964, vol. 17, no. 5, pp. 473–475 (in Russian).

64. Aleshkevich S. A., Sagojan L. N. Issledovanie okisnonikelevogo elektroda [Investigation of the oxide-Nickel electrode]. *Ukr. him. Zhurn* [*Ukrainian Chem. J.*], 1965, vol. 31, no. 11, pp. 1147–1148 (in Russian).

65. Aleshkevich S. A., Sagojan L. N. O mehanizme raboty oksidirookisno-nikelevogo elektroda [On the mechanism of the oxide-oxide-Nickel electrode]. *Ukr. him. Zhurn* [*Ukrainian Chem. J.*], 1967, vol. 33, no. 1, pp. 143–147 (in Russian).

66. Aleshkevich S. A., Gol'deuzen Je. L., Morozov V. P., Sagojan L. N. O povedenii protona v okisnonikelevom elektrode [About the behavior of protons in the oxide-Nickel electrode]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1968, vol. 6, no. 10, pp. 1237–1239 (in Russian).

67. Aleshkevich S. A., Golovchenko E. I., Morozov V. P., Sagojan L. N. O primenenii teorii kolebatel'nyh spektrov k vyjasneniju mehanizma raboty okisnonikelevogo elektroda [About application of the theory of oscillatory spectra to clarification of the mechanism of work of the oxide-Nickel electrode]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1968, vol. 6, no. 4–6, pp. 590–593 (in Russian).

68. Guljamov Ju. M., Dolgushin M. D., Morozov V. P., Sagojan L. N. Issledovanie mehanizma vnedrenija Li^+ v kristallicheskuju reshetku okisnonikelevogo elektroda [Investigation of the mechanism of introducing Li^+ into the crystal lattice of an oxide-Nickel electrode]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1971, vol. 7, no. 6, pp. 896–899 (in Russian).

69. Guljamov Ju. M., Dolgushin M. D., Sagojan L. N. O vozmozhnosti zameshhenija protona na kationy shhelochnyh metallov v aktivnoj masse okisnonikelevogo elektroda [On the possibility of replacing the proton with alkaline metal cations in the active mass of the oxide-Nickel electrode]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1972, vol. 8, no. 11, pp. 1631–1632 (in Russian).

70. Mac Arthur D. M. The Proton Diffusion Coefficient for the Nickel Hydroxide Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 6, pp. 729–733.

71. Mac Arthur D. M. The Hydrated Nickel Hydroxide Electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, vol. 117, no. 4, pp. 422–426.

72. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Stroenie dvojnogo elektricheskogo sloja i osobennosti elektrodnyh processov na monokristallah nikelata natrija [Structure of double electric layer and peculiarities of electrode processes on single crystals of sodium Nickel]. *Tez. dokl. V Vsesojuz. soveshh. po elektrohimii* [Abstr. Dokl. V All-Union. the meeting on electrochemistry]. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1974, vol. 2, pp. 445 (in Russian).

73. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Elektrohimijskoe povedenie monokristallicheskogo nikelata natrija [The electrochemical behavior of single-crystal nickelata sodium]. *Issledovanija v oblasti elektrohimii i fiziko-himii polimerov* [Researches in the field of electrochemistry and physical chemistry of polymers]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1975, pp. 18–19 (in Russian).

74. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Elektrohimijskie svojstva monokristallicheskogo nikelata natrija [Electrochemical properties of single-crystal nickelata sodium]. *Issledovanija v oblasti himijskih istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1976, pp. 31–33 (in Russian).

75. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Issledovanie elektrodnyh processov na monokristallah nikelata natrija [The study of electrode processes on single crystals of sodium nickelata]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1976, vol. 12, no. 6, pp. 979–982 (in Russian).

76. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Vlijanie kristallicheskogo stroenija nikelata natrija na stacionarnyj potencial monokristallicheskih elektrodov [Effect of the crystalline structure of sodium Nickel on the stationary potential of single crystal electrodes]. *Elektrohimija* [*Russian J. Electrochemistry*], 1976, vol. 12, no. 7, pp. 1117–1121 (in Russian).

77. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Vlijanie prirody kationov elektrolita na process katodnogo vosstanovlenija vysshih gidrookisej nikelja [The influence of the nature of cations of the electrolyte to the cathode recovery process of the higher hydroxides of Nickel]. *Himijskie istochniki toka* [Chemical current source]. Novocherkassk, Izd-vo Novocherkassk. politekhn. in-ta, 1976, pp. 55–57 (in Russian).

78. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Issledovanie kristallicheskoj struktury i fiziko-himicheskikh svojstv aktivnogo materiala okisnonikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora [Investigation of crystal structure and physico-chemical properties of active material of alkaline oxide-Nickel electrode]. *Elektrotehn. prom-st'. Ser. him. i fiz. istochniki toka* [Electrical engineering industry. Ser. chem. and physical power sources], 1977, no. 2, pp. 6–11 (in Russian).

79. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Sravnitel'noe izuchenie monokristallicheskih nikelatov shhelochnyh metallov [Comparative study of single crystal Nickel base metals]. *Issledovanija v oblasti himicheskikh istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1977, pp. 13–17 (in Russian).

80. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Issledovanie mehanizma protonnogo perenosa v vysshih gidrookisjah nikelja [Study of the mechanism of proton transport in higher Nickel hydroxides]. *Elektrohimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1977, vol. 13, no. 7, pp. 1070–1074 (in Russian).

81. Volynskij V. A., Chernyh Ju. N. Struktura i fiziko-himicheskie svojstva gidrata zakisi nikelja [Structure and physico-chemical properties of Nickel oxide hydrate]. *Elektrotehn. prom-st'. Ser. him. i fiz. istochniki toka* [Electrical engineering industry. Ser. chem. and physical power sources], 1977, no. 6, pp. 4–13 (in Russian).

82. Delahej P. *Novye pribory i metody v elektrohimii. Teorija, apparatura, primenenie v analiticheskoj i fizicheskoj himii* [New devices and methods in electrochemistry. Theory, equipment, application in analytical and physical chemistry]. Moscow, Izd-vo Inostr. lit, 1957. 509 p. (in Russian).

83. Zimmerman A. H. Technological Implications in Studies of Nickel Electrode Performance and Degradation. *J. Power Sources*, 1984, vol. 12, no. 3–4, pp. 233–245.

84. Kuklin R. N. Issledovanija elektronnoj struktury gidroksidov nikelja [Studies of the electronic structure of Nickel hydroxides]. *Elektrohimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1991, vol. 27, no. 11, pp. 1510–1517 (in Russian).

85. Harrison U. *Elektronnaja struktura i svojstva tverdyh tel* [Electronic structure and properties of solids], vol. 2. Moscow, Mir Publ., 1983. 332 p. (in Russian).

86. Bal'hauzen K. *Vvedenie v teoriju polja ligan-dov* [Introduction to ligand field theory]. Moscow, Mir Publ., 1964. 360 p. (in Russian).

87. Mott N. Devis Je. *Elektronnyje processy v nekristallicheskih veshhestvah* [Electronic processes in non-crystalline substances]. Moscow, Mir Publ., 1974. 472 p. (in Russian).

88. Madelung O. *Teorija tverdogo tela* [Solid body theory]. Moscow, Mir Publ., 1980. 416 p. (in Russian).

89. Messi G. *Otricatel'nye iony* [Negative ions]. Moscow, Mir Publ., 1979. 754 p. (in Russian).

90. Asitane Masahiko [et al.]. *Nickel electrode for alkaline battery*. Pat. EP, no. 5082027, 1993.

91. Asitane Masahiko [et al.]. *Nickel electrode for alkaline battery*. Pat. EP, no. 5084027, 1993.

92. Saticky B. E. [et al.]. *Sposob plakirovanija gidrookis'ju kopal'ta chastic gidrata zakisi nikelja* [Method of claddings of cobalt hydroxide particles of hydrate of protoxide of Nickel]: Pat. RF, no. 2003116547, 2004 (in Russian).

93. Vishnyakov A. V. [et al.]. *Sposob poluchenija melkodispersnogo poroshka tverdyh rastvorov gidroksidov nikelja i kopal'ta i produkt dlja jelektrohimicheskikh proizvodstv, poluchaemyj po jetomu sposobu* [A method for producing fine powder of solid solutions of Nickel and cobalt hydroxides and a product for electrochemical production obtained by this method]. Pat. RF, no. 2226179, 2004 (in Russian).

94. Kuklinski Jerry, Russel Phillip G. *Nickel electrode with addition of cobalt. Improved method of making hydroxide-containing cathode for alkaline batteries*. Application ЕПВ, no. 448854, 1991.

95. Stanford R. Ovchinsky [et al.]. *Material based on Nickel hydroxide for positive electrodes of alkaline batteries*. Pat. WO, no. 9614666, 1996.

96. Novakovskij A. M., Ufljand N. Ju., Sal'kova L. N., Rahovskaja S. M., Pajkina L. A., Shamina I. S. Vlijanie sposoba vvedenija kopal'ta na strukturu i svojstva okisno-nikelevogo elektroda [The influence of the method of introduction of cobalt on the structure and properties of oxide-Nickel electrode]. *Issledovanija v oblasti himicheskikh istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1976, pp. 101–112 (in Russian).

97. Malandin O. G., Vasev A. V., Rahovskaja S. M., Ezhov B. B. Vlijanie gidroksidov kopal'ta i litija na samorazrjad i starenie okisnonikelevykh elektrodov [The influence of hydroxides of cobalt and lithium self-discharge and aging on oxide-Nickel electrodes]. *Tez. dokl. Vsesojuz. nauch. konf. «Elektrohimicheskaja energetika»* [Abstr. Dokl. Proceedings of All-Union sciences. Conf. «Electrochemical power engineering»]. Moscow, Izd-vo Mosk. energ. in-ta, 1978, pp. 100–101 (in Russian).

98. Malandin O. G., Vasev A. V., Ezhov B. B., Rahovskaja S. M. Vlijanie dobavok gidroksidov kopal'ta i litija na samorazrjad nikel'-kadmievych akkumuljatorov [The effect of the addition of hydroxides of cobalt and lithium for the self-discharge of Nickel-cadmium batteries]. *Issledovanija v oblasti himicheskikh istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1980, pp. 111–117 (in Russian).

99. Malandin O. G., Ezhov B. B., Rahovskaja S. M., Vasev A. V. Vlijanie gidroksida litija na izmenenija fiziko-himicheskikh svojstv okisnonikelevogo elektroda pri hranenii [Influence of lithium hydroxide on changes in physical and chemical properties of

oxide electrode during storage]. *Elektrohimija* [Russian J. Electrochemistry], 1981, vol. 17, no. 11, pp. 1718–1721 (in Russian).

100. Malandin O. G., Ezhov B. B., Rahovskaja S. M., Vasev A. V. Kompleksnoe issledovanie vlijaniya gidroksidov kopal'ta (II) i litija na strukturu i elektrohimijskoe povedenie okisonikelevogo elektroda (ONE) shhelochnogo akkumuljatora [A comprehensive study of the effect of cobalt (II) and lithium hydroxides on the structure and electrochemical behavior of an oxide-Nickel (ONE) alkaline battery]. *Tez. dokl. XII Mendeleevskogo s'ezda po obshhej i prikladnoj himii* [Abstr. Dokl. XII Mendeleev Congress on general and applied chemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1981, pp. 289–290 (in Russian).

101. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Issledovanie rastvorimosti gidroksidov kopal'ta v shhelochnyh rastvorah [Investigation of the solubility of cobalt hydroxides in alkaline solutions]. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical current source]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1982, pp. 80–84 (in Russian).

102. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Izuchenie processa rastvorenija gidroksidov kopal'ta v shhelochnyh rastvorah [Study of the process of dissolution of cobalt hydroxides in alkaline solutions]. *Zhurn. prikl. himii* [Journal of Applied Chemistry], 1983, vol. 56, no. 10, pp. 2346–2348 (in Russian).

103. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Opreделение sostava gidroksokompleksov kadmija i kopal'ta v shhelochnyh rastvorah [Determination of the composition of cadmium and cobalt hydroxocomplexes in alkaline solutions]. *Koord. himija* [Coordination chemistry], 1983, vol. 9, no. 9, pp. 1207–1211 (in Russian).

104. Ezhov B. B., Malandin O. G., Rahovskaja S. M. Izuchenie mehanizma vlijaniya gidroksida kopal'ta (II) na okisonikelevyj elektrod [Study of the mechanism of influence of cobalt hydroxide (II) on the oxide-Nickel electrode]. *Elektrohimija* [Russian J. Electrochemistry], 1984, vol. 20, no. 1, pp. 140–143 (in Russian).

105. Ezhov B. B., Malandin O. G., Rahovskaja S. M., Vasev A. V. Mehanizm vlijaniya gidroksidov kopal'ta (II) na okisonikelevyj elektrod (ONE) shhelochnyh akkumuljatorov [Mechanism of influence of cobalt (II) hydroxides on oxide-Nickel electrode (ONE) of alkaline accumulators]. *Tez. dokl. II Vsesojuz. nauch. konf. «Elektrohimijskaja energetika»* [Abstr. Dokl. Proceedings of All-Union science. Conf. «Electrochemical power engineering»]. Moscow, Izd-vo Mosk. energ. in-ta, 1984, pp. 112–113 (in Russian).

106. Malandin O. G., Kamnev A. A., Ezhov B. B. Rol' gidroksokompleksov zheleza i kopal'ta v izmenenii fiziko-himicheskih harakteristik ONE shhelochnyh akkumuljatorov pri ciklirovanii [The role of hydroxocomplexes of iron and cobalt in the change of physico-chemical characteristics of alkaline batteries ONE during Cycling]. *Tez. dokl. XV Vsesojuz. Chugaevskogo soveshh. po himii kompleksnyh soedinenij* [Abstr.

Dokl. XV All-Union Chuguevskogo the meeting chemistry of complex compounds]. Kiev, Izd-vo Kiev. gos. un-ta, 1985, pp. 311 (in Russian).

107. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Issledovanie kompleksoobrazovanija metodom termodinamicheskogo analiza rastvorimosti [Study of complex formation by thermodynamic analysis of solubility]. *Tez. dokl. XVI Vsesojuz. Chugaevskogo soveshh. po himii kompleksnyh soedinenij* [Abstr. Dokl. XVI All-Union Chuguevskogo the meeting chemistry of complex compounds]. Krasnoyarsk, Izd-vo Sibirskogo technol. in-ta, 1987, pp. 30 (in Russian).

108. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Elektronna-ja spektroskopija gidroksokompleksov kopal'ta (II) v shhelochnyh rastvorah [Electronic spectroscopy of cobalt (II) hydroxocomplexes in alkaline solutions]. *Koord. himija* [Coordination chemistry], 1988, vol. 14, no. 1, pp. 30–35 (in Russian).

109. Ezhov B. B. Termodinamicheskij metod analiza rastvorimosti real'nyh sistem s odnoimennym ionom-ligandom [Thermodynamic method of analysis of solubility of real systems with the eponymous ion-ligand]. *Issledovanija v oblasti prikladnoj elektrohimii* [Research in the field of applied electrochemistry]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1989, pp. 44–52 (in Russian).

110. Ezhov B. B., Malandin O. G., Vasev A. V., Kamnev A. A. Sposob aktivirovanija okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora [Method of activation of Nickel-oxide electrode of alkaline batteries]. A. c. USSR, no. 1499666, 1989.

111. Ezhov B. B., Shamanskaja L. A. O provodimosti okislov nikelja v prisutstvii dobavki Co(OH)₂ [On the conductivity of Nickel oxides in the presence of Co(OH)₂]. *Issledovanija v oblasti himicheskih istochnikov toka* [Research in the field of chemical current sources]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1977, pp. 111–115 (in Russian).

112. Volynskij V. V., Stepanov A. B., Radkevich Ju. B., Popova S. S., Sharaevskij A. P. Vlijanie sposoba vvedenija gidroksida kopal'ta na elektrohimijskuju aktivnost' oksidno-nikelevogo elektroda voloknovej struktury [The influence of the method of introducing cobalt hydroxide on the electrochemical activity of the oxide-Nickel electrode of the fiber structure]. *Sovremennye problemy teoreticheskoi i eksperimental'noj himii: sb. nauch. trudov Vseros. konf.* [Modern problems of theoretical and experimental chemistry: collection of scientific works All-Union conf.]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1996, pp. 144 (in Russian).

113. Volynskij V. V., Stepanov A. B., Radkevich Ju. B., Popova S. S. Razrabotka vysokomoshhnogo nikel'-kadmievogo akkumuljatora s oksidno-nikelevym elektrodom voloknovej struktury [Development of a high-power Nickel-cadmium battery with an oxide-Nickel electrode of a fiber structure]. *100 let Rossijskomu avtomobilju: sbornik nauch. trudov Mezhdunar. konf.* [100 years of the Russian car: collection of scientific papers international. conf.]. Moscow, 1996, pp. 114 (in Russian).

114. Volynskij V. V., Popova S. S. Metallovoj-lochnyj gidroksidnonikelevyj elektrod s povyshennymi udel'nymi karakteristikami [Metallofelt oxide-Nickel electrode with high specific characteristics]. *Perspektivnye polimernye kompozicionnye materialy. Alternativnye tehnologii. Pererabotka. Primenenie. Ekologija: sbornik nauch. trudov Mezhdunar. konf. «Kompozit-98»* [Advanced polymer composite materials. Alternative technology. Processing. Application. Ecology: collection of scientific works proceedings of the International. conf. «Composite-98»]. Saratov, Izd-vo Sarat. gos. tekhn., 1998, pp. 127 (in Russian).
115. Ito Kojiro, Hayashi Kiyochi, Yamada Toshihiro, Morishita Nobuyasu. *Positive electrode for alkaline storage battery and alkaline storage battery using the same*. Pat. US, no. 6608465, 2003.
116. Tassin N., Potier N. *Positive Nickel electrode*. Application FR, no. 2670609, 1992.
117. Doris L. Britton. *Method of making a nickel fiber electrode for a nickel based battery system*. Pat. US, no. 6265112, 2001.
118. Willmann P., Delmas C., Faure C. New high capacity cobalt substituted nickel hydroxide electrode. *Proc. Eur. Space Power Cont.*, Florence, 1991, vol. 1, pp. 451–455.
119. Faure C., Delmas C., Willmann P. Preparation and characterization of cobalt – substituted α -nickel hydroxide stable in KOH medium. Pt I. α -hydroxide with an ordered packing. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, no. 3, pp. 249–261.
120. Faure C., Delmas C., Willmann P. Preparation and characterization of cobalt – substituted α -nickel hydroxide stable in KOH medium. Pt. II. α -hydroxide with a turbostratic structure ordered packing. *J. Power Sources*, 1991, vol. 35, no. 3, pp. 263–277.
121. Volynskij V. V., Popova S. S. Uluchshenie elektrohimijskih karakteristik nikel'-kadmievogo akkumuljatora s namaznymi elektrodami voloknovoj struktury [The improved electrochemical characteristics of the Nickel-cadmium battery with pasted electrodes on felt structure]. *Zhurn. prikl. himii [Journal of Applied Chemistry]*, 1999, vol. 72, no. 5, pp. 785–789 (in Russian).
122. Ksang-fang Vang, Zan-ge Zang Application of cobalt in based electrodes of hermetic nickel-cadmium accumulators. *Proc. Symp. Nickel Electrode*. Tokyo (Japan), 1982, pp. 163–474.
123. Krofstad P. *Otklonenie ot stehiometrii, diffuzija i elektroprovodnost' prostyh okislov metallov* [The deviation from stoichiometry, diffusion and electrical conductivity in simple oxides of metals]. Moscow, Mir Publ., 1975. 198 p. (in Russian).
124. Lun'kov A. E., Milovanov S. E., Olejnikova D. A. Issledovanija elektroprovodnosti i dielektričeskoj pronicaemosti aktivnyh mass oksidno-nikelevogo elektroda metodom vysokochastotnoj impedansometrii [Investigations of conductivity and dielectric permittivity of the active masses of the oxide-Nickel electrode by the method of high-frequency impedance measurement]. *Elektrohimijskaja [Russian J. Electrochemistry]*, 1988, vol. 24, no. 11, pp. 1483 (in Russian).
125. Rahovskaja S. M., Malandin O. G., Shamina I. S., Vasev A. V., Sal'kova L. N., Borimskaja V. S., Kljaeva T. M. O vlijanii kobal'ta na strukturu i svojstva okisnonikelevogo metallokeramicheskogo elektroda [On the effect of cobalt on the structure and properties of the oxide-Nickel metal-ceramic electrode]. *Issledovanija v oblasti elektrohimii i fizikohimii polimerov* [Researches in the field of electrochemistry and physicochemistry of polymers]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1985, pp. 19–21 (in Russian).
126. Osawa Kazufumi, Yoshisato Masuri, Yosida Yukio. *Alkaline battery*. Application EP, no. 62–122065, 1987.
127. Kukinski Jerry, Russell Phillip G. *Nickel electrode with cobalt addition*. Application ЕПВ, no. 448854, 1991.
128. Boldin R. V., Fedorova N. N. Sravnitel'noe izučenie okisnokobal'tovogo i okisnonikelevogo elektrodov [Comparative study oxide-Cobalt and oxide-Nickel electrodes]. *Sbornik rabot po himičeskim istočnikam toka* [Collection of works on chemical current sources]. Leningrad, Energija Publ., 1968, pp. 169–179 (in Russian).
129. Bolotina N. Je. *Issledovanie svojstv poverhnosti gidrata zakisi kobal'ta i vozmožnosti ego ispol'zovanija v gazovoj hromotografii*. Kand. him. nauk dis. [Investigation of properties of cobalt oxide hydrate surface and possibility of its use in gas chromatography. Kand. chem. sci. diss.]. Saratov, 1974. 161 p. (in Russian).
130. Volynskij V. V., Volynskij V. A., Merzlova E. V., Popova S. S. K voprosu o mehanizme sovmestnogo vlijanija soedinenij cinka i kobal'ta na karakteristiki nikel'-kadmievych akkumuljatorov [On the issue of the mechanism of joint influence of zinc and cobalt compounds on the characteristics of Nickel-cadmium batteries]. *Zhurn. prikl. himii [Journal of Applied Chemistry]*, 1999, vol. 72, no. 6, pp. 960–964 (in Russian).
131. Volynskij V. V., Popova S. S., Gorbunova O. V. Technological specific of active material paste filling of fiber structure base for nickel cadmium batteries. *16th International Congress of Chemical and Process Engineering, «CHISA»*. Praha, Czech Republic, August 2000, pp. 201.
132. Hans H. Winkler. *Alkaline storage battery having superactivated electrodes and metod of superactivating the electrode materials*. Pat. US, no. 3066178, 1962.
133. Isiva Koji, Kurihara Kenji, Kotiva Kanati. *A method of manufacturing a cylindrical Nickel-cadmium battery*. Application EP, no. 63–4568, 1988.
134. Iwaki Tsutomu, Moriwaki Yoshio, Gamo Takahara, Aral Akimi. *A method of manufacturing a sealed Nickel-cadmium battery*. Application EP, no. 6460974, 1989.

135. Nowakowski A. M. [et al.]. *Sposob izgotovlenija aktivnoj massy dlja okisnonikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing active mass for oxide-Nickel electrode of alkaline battery]. Pat. USSR, no. 1499667, 1993 (in Russian).
136. Douson P. New high capacity cobalt substituted nickel hydroxide electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, no. 6, pp. 1603–1606.
137. Ashitani M., Watada M., Yufu H., Matsumaru Y. Paste nickel electrode on pulver nickel hydroxide high frequency. *Int. Mater. Energy Theory Life*, 1989, vol. 57, no. 6, pp. 480–483.
138. Flitts D. Zinc-hydroxide as a substitute for cobalt hydroxide in nickel electrode. *Symp. Nickel Electrode*. Pennington (USA), 1981, pp. 175–191.
139. Ashitani Masahiko, Hasegawa Keiichi, Yufu Hiroshi. *Alkaline battery with a nickel electrode*, Pat. US, no. 4985318, 1991.
140. Kuz'min L. L., Kozlovskij A. M., Judina T. F. *Obzor rabot po okisno-nikelevomu jelektrodu shhelochnyh akkumuljatorov* [Review of works on Nickel-oxide electrode of alkaline batteries]. Ivanovo, Ivanovskii khim.-tekhmol. in-t, 1966. 166 p. (in Russian).
141. Croft G. A model for electrochemical reaction kinetic of colloid state phase transformations in reversible electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1959, vol. 106, no. 4, pp. 56–59.
142. Bode H. Effect of zinc – hydroxide on nickel hydroxide electrodes. *Electrochim. Acta*, 1966, no. 11, pp. 1079–1082.
143. Ezhov B. B., Egorova S. A., Gorjainova T. I. Fazovyy sostav i struktura binarnyh gidroksidov nikelja (II) – zinka [The phase composition and structure of binary hydroxides of nickel (II) – zinc]. *Zhurn. prikl. himii* [Journal of Applied Chemistry], 1992, vol. 65, no. 1, pp. 11–15 (in Russian).
144. Ezhov B. B., Kamnev A. A. Issledovanie rastvorimosti binarnyh gidroksidov nikelja (II) – cinka i oksida zinka v shhelochnyh elektrolitah [The study of solubility of the binary hydroxides of nickel (II) – zinc and zinc oxide in alkaline electrolytes]. *Zhurn. prikl. himii* [Journal of Applied Chemistry], 1992, vol. 65, no. 3, pp. 544–551 (in Russian).
145. Lukovcev P. D., Slajdin' G. Ja. Teorija elektrohimicheskikh vzaimodejstvij v oksidnonikelevom elektrode [Theory of electrochemical interactions in an oxide-Nickel electrode]. *Zhurn. fiz. himii* [Journal of physical chemistry], 1964, vol. 38, no. 3, pp. 556 (in Russian).
146. Dmitrenko V. E., Zubov M. S., Baulov V. I. O mehanizme otravljajushhego vlijanija cinkatnogo elektrolita na okisnonikelevyj elektrod nikel'-cinkovogo akkumuljatora [About the mechanism of the toxic effect of zinc electrolyte on the oxide-Nickel electrode of the nickel-zinc battery]. *Elektrohimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1983, vol. 19, no. 6, pp. 852–855 (in Russian).
147. Kuz'min Ju. A., Ufljand N. Ju., Zubova N. V. Elektrohimicheskoe povedenie okisnonikelevogo elektroda v cinkatnom elektrolite [Electrochemical behavior of the oxide-Nickel electrode in the electrolyte zinca]. *Elektrohimiya* [Russian J. Electrochemistry], 1972, vol. 8, no. 12, pp. 1858–1861 (in Russian).
148. Rozovskij V. M., Taldykina T. A., Ezhov B. B. Osnovnye preimushhestva i osobennosti oksidnonikelevogo elektrodno materiala, poluchaemogo po novoj tehnologii [The main advantages and features of oxide-Nickel electrode material obtained by the new technology]. *Issledovaniya v oblasti prikladnoj elektrohimii* [Research in the field of applied electrochemistry]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1989, pp. 52–58 (in Russian).
149. Ezhov B. B., Malandin O. G. Structure modification and change of electrochemical activity of nickel hydroxides. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, no. 4, pp. 885–889.
150. Ezhov B. B., Rozovskiy V. M. Anions as activatore for nickel hydroxides electrode. *42th Meet. of the Int. Soc. Electrochem.* Montreux, 1991, abstract no. 7–026.
151. Ezhov B. B., Rozovskiy V. M. Anionic activation of the nickel hydroxide electrode used in alkaline storage batteries. *33rd IUPAC Congress*. Budapest, 1991, abstract no. 3030.
152. Lopashev A. V. [et al.]. *Sposob poluchenija gidrata zakisi nikelja dlja anodnoj massy nikel'-kadmievogo akkumuljatora* [A method of obtaining a hydrate of Nickel oxide for anode paste Nickel-cadmium battery]. Pat. RF, no. 2264001, 2005.
153. Lopashev A. V. [et al.]. *Sposob poluchenija gidrata zakisi nikelja dlja anodnoj massy oksidnonikelevogo jelektroda shhelochnogo akkumuljatora* [A method of obtaining a hydrate of Nickel oxide for anode paste of oxide-Nickel electrode of alkaline battery]. Pat. RF, no. 2286621, 2006.
154. Volynskij V. V., Chipiga I. V., Vinogradov M. V. Avtomatizacija upravlenija tehnologiej osazhdenija gidroksida nikelja dlja anodnyh mass shhelochnyh nikel'-kadmievych akkumuljatorov [Control automation technology for the deposition of Nickel hydroxide for the anode mass alkaline Nickel-cadmium batteries]. *Mezhvuz. nauch. sb. «Avtomatizacija i upravlenie v mashino- i priborostroenii»* [Interuniversity scientific journal «Automation and control in machine – and instrument-making»]. Saratov, Izd-vo Sarat. gos. tekhn. un-ta, 2001, pp. 51–53 (in Russian).
155. Volynskij V. V., Zajcev S. I., Gorbunov V. V. Obosnovanie primenenija avtomatizirovannyh sistem upravlenija dlja poluchenija gidroksida nikelja s pozicii fundamental'noj elektrohimii [Substantiation of the use of automated control systems for obtaining Nickel hydroxide from the position of fundamental electrochemistry]. *Mezhvuz. nauch. sb. «Avtomatizacija i upravlenie v mashino- i priborostroenii»* [Interuniversity scientific journal «Automation and control in machine – and

instrument-making»]. Saratov, Izd-vo Sarat. gos. tekhn. un-ta, 2002, pp. 60–62 (in Russian).

156. Volynskij V. V., Kazarinov I. A., Cimbalenko E. V., Kolesnikov I. V. Poluchenie aktivnyh soedinenij nikelja napravlenym himicheskim sintezom [Production of active Nickel compounds by directed chemical synthesis]. *Sb. dokl. nauchno-tehn. konf. «Sistemy i istochniki vtorichnogo elektropitanija i elementnaja baza dlja nih»* [Collection reports. scientific and technical Conf. «Secondary power supply systems and components»]. Moscow, 2004, pp. 138 (in Russian).

157. Volynskij V. V., Lopashev A. V., Kazarinov I. A., Kolesnikov I. V. Ocenka tehnologicheskikh vozmozhnostej i funkcional'noj nadezhnosti ustanovki dlja osazhdenija gidroksida nikelja (II) [Assessment of the technological capabilities and functional reliability of the Nickel hydroxide (II) deposition unit]. *Sb. stat. molod. uchen. «Aktual'nye problemy elektrohimicheskoj tehnologii»* [Collection of articles is young scientist. «Actual problems of electrochemical technology»]. Saratov: Izd-vo Sarat. gos. tekhn. un-ta, 2005, pp. 242–248 (in Russian).

158. Dasojan M. A., Novoderezhkin V. V., Tomashevskij F. F. *Proizvodstvo elektricheskikh akkumuljatorov* [Production of electric accumulators.]. 2nd ed., Moscow, Vyssh. shkola Publ., 1970. 427 p. (in Russian).

159. Dasojan M. A. *Himicheskie istochniki toka* [Chemical current source]. 2nd ed. Leningrad, Energiya Publ., 1969. 588 p. (in Russian).

160. Dasojan M. A., Novoderezhkin V. V., Tomashevskij F. F. *Proizvodstvo elektricheskikh akkumuljatorov* [Production of electric accumulators]. Moscow, Vyssh. shkola Publ., 1965. 412 p. (in Russian).

161. Dasojan M. A., Novoderezhkin V. V., Tomashevskij F. F. *Proizvodstvo elektricheskikh akkumuljatorov* [Production of electric accumulators]. Moscow, Vyssh. shkola Publ., 1977. 381 p. (in Russian).

162. Volynskij V. V. *Novye tehnologii poluchenija i pererabotki elektrodnyh materialov dlja nikel'-kadmievych akkumuljatorov*. Dis. dok. tehn. nauk [New technologies for production and processing of electrode materials for Nickel-cadmium batteries. Dr. techn. sci. diss.]. Saratov, 2007. 334 p.

163. Oaza Kadoma. *Nickel hydroxide powder for positive electrode and alkaline storage battery with such electrodes*. Pat. EP, no. 0523284, 1993.

164. Kosul'nikov V. I., Tihov V. A. *Sposob obrabotki gidrata zakisi nikelja* [Method of treatment of hydrate of oxide of Nickel(II)]. A. c. USSR, no. 51380, 1937 (in Russian).

165. Ilyanok A. A., Klyushnikov M. I. *Sposob poluchenija gidroksida nikelja (II)* [A method of producing a hydroxide of Nickel (II)]. Pat. RF, no. 2177447, 2001.

166. Rozovsky V. M., Leonov V. N., Solntseva V. I., Chebakova N. A. *Sposob izgotovlenija aktivnoj massy okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing the active mass of the oxide-Nickel electrode of alkaline storage battery]. A. c. USSR, no. 588580, 1978.

167. Shapot M. B., Margolin E. G., Gershman M. B. *Sposob aktivnoj massy okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing the active mass of the oxide-Nickel electrode of alkaline storage battery]. A. c. USSR, no. 376835, 1973.

168. Shapot M. B., Gershman M. B., Margolin E. G. *Sposob izgotovlenija aktivnoj massy okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing the active mass of the oxide-Nickel electrode of alkaline storage battery]. A. c. USSR, no. 322815, 1971.

169. Kovalev D. Ya. [et al.]. *Sposob izgotovlenija aktivnogo materiala dlja oksidno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing active material for Nickel-oxide electrode of alkaline storage battery]. Pat. USSR, no. 1556485, 1994.

170. Nemodruk A. A. *Sposob izgotovlenija polozhitel'noj aktivnoj massy dlja shhelochnyh zhelezno-nikelevych i kadmij-nikelevych akkumuljatorov* [Method of manufacturing of positive active mass for alkaline iron-Nickel and cadmium-Nickel accumulators]. A. c. USSR, no. 149480, 1962.

171. Nowakowski A. M. [et al.]. *Sposob izgotovlenija aktivnoj massy okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing the active mass of the oxide-Nickel electrode of alkaline storage battery]. A. c. USSR, no. 376837, 1973.

172. Ber E. S. [et al.]. *Sposob izgotovlenija aktivnoj massy okisno-nikelevogo elektroda shhelochnogo akkumuljatora* [Method of manufacturing the active mass of the oxide-Nickel electrode of alkaline storage battery]. A. c. USSR, no. 337859, 1972.

173. Baskov D. B. [et al.]. *Sposob poluchenija gidroksida nikelja (II)* [A method of obtaining a hydroxide of Nickel (II)]. Pat. RF, no. 2191160, 2002.

174. Lositsky A. F. [et al.]. *Gidrat zakisi nikelja* [The hydrate of oxide of Nickel(II)]. Pat. RF, no. 2198845, 2003.

175. Rutstein V. E. [et al.]. *Sposob poluchenija nikelja (II) gidroksida* [Method for producing Nickel (II) hydroxide]. Pat. RF, no. 2138447, 1999 (in Russian).

176. Nakatani Kensuke [et al.]. *A method for producing Nickel hydroxide for an alkaline battery electrode*. Pat. EP, no. 6082553, 1994.

177. Ozaki Weaki [et al.]. *A method of producing the active mass for an electrode of alkaline battery*. Pat. EP, no. 6026121, 1994.

178. Matsushita Denki Sangyo K. K. *Nickel anode for battery and method of its manufacture*. Pat. EP, no. 58-240140, 1985.

179. TU 48-3-63-90. *Nikelja gidrat zakisi. Tehnicheskie uslovija* [Nickel hydrate oxide(II). Technical conditions]. Leningrad, State Committee of the USSR for standardization, 1990. 37 p. (in Russian).

180. Sviridov V. M., Sviridov A. V. *Sposob poluchenija gidroksida nikelja (II)* [A method of producing a hydroxide of Nickel (II)]. Pat. RF, no. 2208585, 2003 (in Russian).

181. *Izuchenie konstrukcii i tehnologii proizvodstva shhelochnyh akkumuljatorov firmy «Junger»: otchet* [The study of the design and production technology of alkaline batteries firm «Junger»: report]. Minelektrotehprom; ruk. Nemodruk A. A. [report / Minelektrotehprom; head Nemodruk A. A., Performers: Rozovskij V. M., Boldin R. V., Kosmacheva N. V.]. Saratov, 1972. 33 p., Inv. no. 748 a (in Russian).
182. Makimoto Kyinobu [et al.]. *Method for the preparation of nickel hydroxide particles*: Pat. EP, no. 0649818, 1995.
183. Wakao Shinjiro. *Process for producing nickel hydroxide*. Pat. US, no. 5861131, 1998.
184. Babjak Juraj, Ettl Victor Alexander, Baksa Stephen Joseph, Bradford Raymond Augustus. *Process for producing nickel hydroxide from elemental nickel*. Pat. US, no. 5824283, 1998.
185. Saticky P. E., Lutova L. S., Shalygina E. M., Demidov K. A., Golo A. N. *Sposob poluchenija sfericheskogo gidrata zakisi nikelja* [A method of producing spherical hydrate of oxide of Nickel(II)]. Pat. RF, no. 2193014, 2002.
186. *Issledovanie vozmozhnosti sozdaniya nikel'-kadmievyyh istochnikov toka s mnogoletnej sohrannost'ju energii i povysheym srokom sluzhby*: Otchet o NIR [Study of the possibility of creating Nickel-cadmium current sources with long-term energy conservation and in creased service life: Research report]. NIIHIT: Otvetstvennyj ispolnitel' Ju. B. Radkevich [NIIHIT: Responsible officer Yury Radkevich]. Saratov, 1994. 120 p. (in Russian).
187. Shalkauskas M., Vashkjalis A. *Himicheskaja metallizacija plastmass* [Chemical metallization of plastics]. 3-rd ed. Leningrad, Khimiya Publ., 1985. 144 p. (in Russian).
188. Fritts David H., Leonard John F. *Method for fabricating battery plaque and low shear nickel electrode*. Pat. US, no. 4628593, 1986.
189. Sasaki Kunihiro, Hasebe Hiroyuki, Kanda Moton, Isiva Koji, Hat Katsuyuki, Yoshida Kazuhiro. *Nickel electrode for alkaline battery*. Application EP, no. 1320762, 1989.
190. Fujii Kinjite, Aburase Hiroshi, Ashitani Masahide. *Nickel electrode for sealed Nickel-zinc battery*. Application EP, no. 62-128448, 1987.
191. Ashitani Masahiko, Yoshida Seiji, Takashima Koichiro. *The basis of the cathode for alkaline battery*. Application EP, no. 59-163764, 1984.
192. Kostronov A. G. *Issledovanie processov izgotovlenija i svojstv volokon iz metallicheskikh i ne metallicheskikh poroshkov i metallov na ih osnove*. Dis. kand. tehn. nauk [Research of manufacturing processes and properties of fibers from metal and non-metal powders and metals on their basis. Kand. techn. sci. diss.]. Kiev, 1966. 175 p. (in Russian).
193. Fedorchenko I. M., Kostronov A. G., Kirichenko O. V. *Struktura i svojstva pronicaemykh tonkovoloknykh materialov, poluchennykh iz poroshkov* [Structure and properties of permeable fine-fibre materials obtained from powders]. *Poroshkovaja metallurgija* [Powder metallurgy], 1982, no. 9, pp. 42–45 (in Russian).
194. Fedorchenko I. M., Kostronov A. G. *Issledovanie osobennostej processa poluchenija ekstrudirovannykh nikel'nykh volokon* [Research of features of the process of obtaining extruded Nickel fibers]. *Poroshkovaja metallurgija* [Powder metallurgy], 1980, no. 2, pp. 1–4 (in Russian).
195. Fedorchenko I. M. *Termoobrabotka ekstrudirovannykh volokon korrozionno- i okalinostojkikh splavov i ih prochnostnye svojstva* [Heat treatment of extruded fibers of corrosion-resistant alloys and their strength properties]. *Poroshkovaja metallurgija* [Powder metallurgy], 1981, no. 2, pp. 1–5 (in Russian).
196. Kostronov A. G. *Termoobrabotka metallo-napolnennykh celljuloznykh vojlokov i ih prochnostnye svojstva* [Heat treatment metallopolimernykh felts the pulp and their strength properties]. *Poroshkovaja metallurgija* [Powder metallurgy], 1981, no. 12, pp. 26–30 (in Russian).
197. Tatsuo Ishikawa, Takashi Suzumura. *Application of electrolytic coatings on fibrous materials*. Application EP, no. 59-129763, 1984.
198. Tatsuo Ishikawa, Takashi Suzumura. *Continuous electrodeposition of metallic coatings on fibrous filaments*. Application EP, no. 58-193391, 1983.
199. Brennan James R. [et al.]. *Electrode with high density and capacity for batteries*. Pat. US, no. 5374491, 1994.
200. Condesa de Venadito. *Method of manufacturing electrodes for alkaline batteries*. Pat. EP, no. 0547794, 1993.
201. Stepanov A. B., Varakin I. N. *Sposob izgotovlenija osnovy elektroda himicheskogo istochnika toka* [Method of manufacturing the electrode base of a chemical current source]. Pat. RF, no. 2054758, 1996.
202. Varakin I. N. *Sposob izgotovlenija jelektrodov dlja himicheskikh istochnikov toka* [Method of manufacturing electrodes for chemical current sources]. Pat. WO, no. 9707554, 1997.
203. Grishin S. V., Jakubovskaja E. V., Volynskij V. V., Kazarinov I. A. *Razrjadnye harakteristiki oksidnonikelevogo elektroda na metallizirovannoj uglegrafitovoj vojlochnoj osnove* [Discharge characteristics of the nickel oxide electrode on metallized graphitized carbon felt base]. *Elektrohimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2010, vol. 10, no. 2, pp. 97–102 (in Russian).
204. Volynskij V. V. *Elektrohimicheskie i fiziko-mehanicheskie zakonomernosti formirovaniya oksidnonikelevykh elektrodov na voloknovoj polimernoj osnove*. Dis. kand. tehn. nauk [Electrochemical and physico-mechanical regularities of formation of oxide-Nickel electrodes on fiber polymer basis. Kand. techn. sci. diss.]. Saratov, 1998. 156 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Казаринов Иван Алексеевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7(8452) 51-64-13, e-mail: kazarinovia@mail.ru

Волынский Вячеслав Витальевич – доктор технических наук, директор ООО «Научный центр «Автономные источники тока», Саратов; технический директор ПАО «Завод автономных источников тока», Саратов. Служебный тел.: +7(8452) 67-03-15, e-mail: aitnc@mail.ru

Клюев Владимир Владимирович – кандидат химических наук, заместитель директора по науке, ООО «Научный центр «Автономные источники тока», Саратов; технический директор ПАО «Завод автономных источников тока», Саратов. Служебный тел.: +7(8452) 67-03-15, e-mail: aitnc@mail.ru

Новосёлов Михаил Альбертович – заместитель директора по науке, ООО «Аккумуляторные технологии», Москва. Служебный тел.: +7(926) 012-63-15, e-mail: akkuteh@gmail.com

УДК 546.56

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИТАНОВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

**В. Г. Гоффман^{1,3✉}, А. В. Гороховский^{1,3}, Э. П. Бурте², В. В. Слепцов³, Н. В. Горшков¹,
Н. Н. Ковынева¹, М. А. Викулова¹, Н. В. Никитина¹**

¹*Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77*

²*Otto von Guericke University Magdeburg
39106, Germany, Magdeburg, Universitätsplatz, 2*

³*«МАИ» – Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)
125993, Россия, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, 4*

✉ E-mail: vgoff@rambler.ru

Поступила в редакцию 18.12.17 г.

Работа посвящена исследованию влияния модифицирования титановых электродов в растворах кислоты и щелочи на электрохимические, диэлектрические и ёмкостные характеристики. Показано, что плёнка, образовавшаяся на поверхности титановых пластин, по-видимому, относится к одной из модификаций титаната калия. На основании разработанных электродов были собраны макетные накопители энергии, которые показали существенное увеличение значений ёмкости и рабочего напряжения.

Ключевые слова: модифицирование, полититанат калия, титан, импеданс, композит, диэлектрическая проницаемость, накопитель энергии.

MODIFIED TITANIUM ELECTRODES FOR ENERGY STORAGE

Vladimir G. Goffman^{1,3✉}, Scopus Author ID: 6505761805, vgoff@mail.ru
Alexander V. Gorokhovskiy^{1,3}, ORCID: 0000-0002-3859-9720, algo54@mail.ru
Edmund P. Burte², Scopus Author ID: 7003290353, edmund.burte@ovgu
Vladimir V. Sleptsov³, ORCID: 0000-0002-1171-336X, 08fraktal@inbox.ru
Nikolai V. Gorshkov¹, ORCID: 0000-0003-3248-3257, navigator03@rambler.ru
Natalya N. Kovyneva¹, ORCID: 0000-0002-8866-6127, k.natasha_86@bk.ru
Mariya A. Vikulova¹, ORCID: 0000-0003-0092-6922, vikulovama@yandex.ru
Natalya V. Nikitina¹, ORCID: 0000-0002-4089-2387, natashenka_vitalevna@mail.ru

¹*Yuri Gagarin State Technical University of Saratov
77, Politechnicheskaya Str., Saratov, 410054, Russia*

²*Otto von Guericke University Magdeburg
2, Universitätsplatz, Magdeburg, 39106, Germany*

³*“MAI” – Moscow Aviation Institute (National Research University)
4, Volokolamskoe Shosse, A-80, GSP-3, Moscow, 125993, Russia*

Received 18.12.17

The work is devoted to the study of the influence of the titanium electrodes modification in acid and alkali solutions, on electrochemical, dielectric and capacitive characteristics. The paper shows that the film formed on the surface of titanium plates is likely to refer to one of the modifications of potassium titanate. Based on the obtained electrodes, prototype energy storage devices were assembled, which showed a significant increase in capacitance and operating voltage.

Key words: modification, potassium polytitanate, titanium, impedance, composite, dielectric permeability, energy storage.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-4-225-234

ВВЕДЕНИЕ

Применением композиционных материалов в накопителях энергии, в том числе в литиевых, в настоящее время широко занимаются как отдельные учёные, так и ведущие университеты и промышленные предприятия [1, 2]. В последнее время появилось множество работ, посвящённых различной комбинации соединений оксида титана с солями калия и лития [3]. Такие композиционные материалы представляют интерес с точки зрения их применения в накопителях энергии в качестве анодных и катодных материалов [4–6].

Одним из таких материалов может быть полтитанат калия (ПТК) [7, 8]. ПТК с мольным соотношением TiO_2/K_2O от 3.7 до 6.6, который представляет собой квазидвумерный материал, состоящий из слоистых частиц чешуйчатой формы с поперечным размером 200–800 нм и толщиной 10–40 нм. Кристаллическая структура самих частиц полтитаната калия подобна искажённой структуре лепидокросита [9] и построена из двойных слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами. В межслойном пространстве ПТК расположены ионы калия, гидроксония и некоторое количество молекулярной воды. Величина межслоевого расстояния варьируется в широких пределах и составляет 0.9–1.8 нм в зависимости от соотношения TiO_2/K_2O . Слоистая структура и присутствие в составе ПТК довольно большого количества абсорбционной (до 15 мас.%) и структурной (до 3 мас.%) воды позволяют рассматривать его как перспективный среднетемпературный твёрдый электролит [10] с протонной проводимостью. После отжига при температурах до 700°C ПТК теряет воду, и становится диэлектриком. Однако в ПТК возможна замена калия на литий, и новый материал может стать обратимым по ионам лития и найти применение в литиевых накопителях энергии.

Также следует подчеркнуть, что ПТК в зависимости от легирования или модифицирования может изменять свои электро-

химические и электрофизические свойства в широком диапазоне значений проводимости, диэлектрической проницаемости, тангенса угла потерь [11] и некоторых адсорбционных и механических свойств [12]. Так, в работе [13] авторы применили способ последовательной обработки титановых имплантатов в кислоте (HCl) и щёлочи (KOH) с целью получения пористого, частично гидратированного аморфного покрытия в виде титаната калия, который, как было показано, обладает высокой адгезией и биосовместимостью.

Настоящая статья посвящена исследованию электрохимических и электрофизических свойств образующегося покрытия при модифицировании титановых электродов последовательно в кислой и щелочной средах, применению и испытанию полученных электродов в макетных накопителях энергии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка поверхности рабочих титановых электродов и нанесение покрытия проводилась в соответствии с методами, представленными в работах [14–16]. Предварительно проводилась очистка поверхности титановых пластин мелкозернистым шлифовальным абразивом. Процедуру обезжиривания поверхностей проводили техническим этиловым спиртом (чистота 95 %), после чего электроды из титановой фольги (или титановых пластин) помещали в мерный стакан с водным раствором соляной кислоты (концентрация 35.5%) для травления и формирования на поверхности титана слоя, обладающего повышенной реакционной способностью. Обработку в растворе кислоты производили при температуре 50°C. В зависимости от времени обработки получали разный рельеф поверхности. После этого образцы титановых электродов промывали и сушили при температуре 45°C. Далее проводили химическую обработку полученных образцов в 5 М водном растворе KOH в течение 0.25–4.00 ч при температуре 60°C (рис. 1).

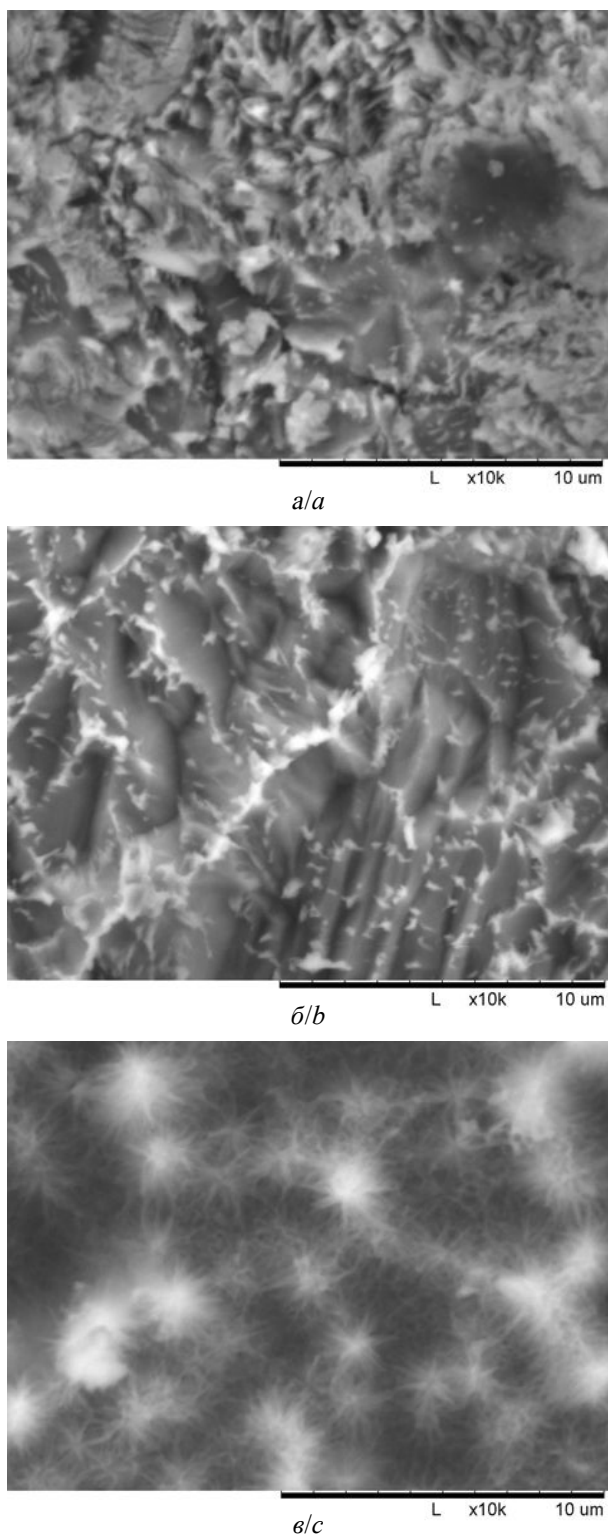


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности титановых пластин в зависимости от времени обработки их в растворе кислоты, ч: *a* – 0.25, *b* – 2, *c* – 4

Fig. 1. SEM images surface of titanium plates depending on the time of their treatment in acid solution, hours: *a* – 0.25, *b* – 2, *c* – 4

Морфологию поверхности и фазовый состав полученных электродов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа Aspek Explorer («ASPPEX», США), оснащённого устройством для локального рентгеновского микроанализа и рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA («Thermo Fisher Scientific», Швейцария).

Циклические потенциодинамические исследования проводили на импедансметре-потенциостате Novocontrol Alpha AN («Novocontrol Technologies», Германия) при скоростях развёртки потенциала от 10 до 1000 мВ/с.

Частотные зависимости комплексного импеданса изготовленных макетных накопителей $Z = (Z' + i \cdot Z'')$ измеряли с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN при шаговом изменении частоты в диапазоне от 0.01 Гц до 1 МГц с амплитудой измеряемого сигнала от 10 до 50 мВ. По измеренным значениям импеданса Z' и Z'' вычисляли частотные зависимости ёмкости [17].

В качестве электролита в макетных накопителях энергии использовали полимерный композит на основе фосфорновольфрамной кислоты (ФВК) и поливинилового спирта (ПВС) с добавками ПТК [18, 19].

Сборка макетных накопителей производилась следующим образом: на осушенные поверхности титановых пластин, поверхность которых представляла плёнка титаната калия, наносили тонкий слой полимерного электролита. По краям пластины прокладывали конденсаторную бумагу толщиной 70 микрон. На вторую пластину также наносили слой полимерного электролита. Слои выдерживали определённое время для полимеризации, и затем пластины прижимали друг к другу, прикладывая давление около 100 МПа. Таким образом, толщина электролитного слоя не превышала 70 микрон (толщина конденсаторной бумаги), а рабочая площадь макетных конденсаторов составляла примерно 4 см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначальные циклические вольт-амперные зависимости (рис. 2, *a*) на чистых необработанных титановых электродах фиксируют начало увеличения тока электрохимической реакции разложения, примерно при 1.1 В, что близко к потенциалу разложения воды.

Циклирование макетных суперконденсаторов, собранных на основе электродов, полученных после последовательной обработки в кислоте и в щелочи, в течение 0.25 ч меняет вид зависимости тока от напряжения

(рис. 2, *б*). Электрохимическое разложение электролита смещается в область более высоких напряжений и достигает 1.7 В. Причем многократное циклирование макетного накопителя дополнительно увеличивает рабочее напряжение вплоть до 2.2 В. Средняя удельная ёмкость на один электрод рассчитывалась по соотношению $C = Q/(U \times S)$ Ф/см², где Q – абсолютный заряд, Кл, как модуль суммы заряда и разряда (рис. 2, *в*, *г*), U – разность потенциалов В, S – геометрическая площадь макетного накопителя, см² [20]. Для первого случая она состав-

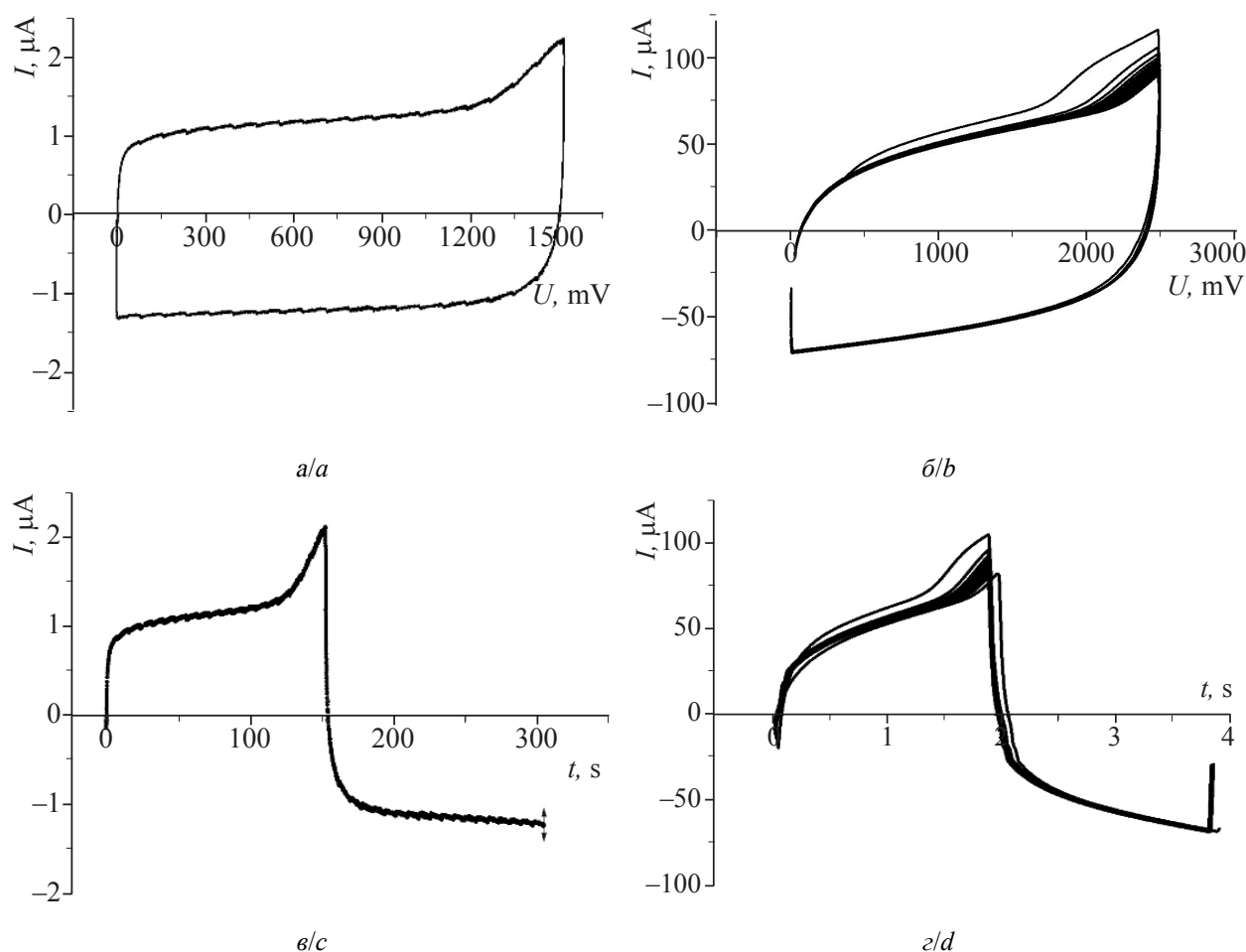


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма симметричного конденсатора на основе титановых электродов (двух-электродная система): *a* – немодифицированные (скорость изменения потенциала 10 мВ/с); *б* – модифицированные в течение 0.25 ч (скорость изменения потенциала 1000 мВ/с), *в*, *г* – циклическое изменение тока заряда и разряда

Fig. 2. Cyclic voltammogram of a symmetrical capacitor based on titanium electrodes (two-electrode system): *a* – unmodified (rate of change of potential 10 mV/s); *b* – modified within 0.25 hours (rate of change of potential 1000 mV/s), *c*, *d* – cyclic variation of the charge and discharge current

ляет $3.4 \cdot 10^{-4}$ Ф/см², для макета с модифицированными электродами $2.6 \cdot 10^{-2}$ Ф/см². Как показывают расчёты, ёмкость увеличивается на полтора порядка.

Более длительная последовательная обработка титановых пластин в кислоте и щёлочи позволяет получить поверхность электродов более рельефной (см. рис. 1, б) и, по-видимому, с увеличенной толщиной плёнки активного диэлектрика. Циклирование ячейки, собранной с электродами, обработанными в течение 2 ч (рис. 3, а), увеличивает эффективное рабочее напряжение электролита до 2.7 В. При этом ёмкость увеличивается незначительно. Удельная энергия при такой обработке электродов увеличивается только за счет увеличения рабочего напряжения.

Дальнейшая обработка титановых пластин в кислоте и щёлочи в течение 4 ч (рис. 1, б) создаёт на поверхности электродов структуру в виде игольчатой системы (ёжиков) и увеличивает рабочее напряжение (потенциал разложения электролита) до 3.1 В. Ёмкостные характеристики при этом изменяются также незначительно (см. рис. 3).

Увеличение рабочего напряжения может быть связано с распределением потенциала в диэлектрической плёнке, образовавшейся вследствие обработки электродов в кислотном и щелочном растворах. Рентгенофазовый анализ поверхности электродов (рис. 4) позволяет обнаружить рефлекссы тетратитаната калия состава $K_2Ti_4O_9$. На немодифицированном образце рефлекссов тетратитаната калия не наблюдается. Элементный анализ также подтверждает наличие калия в образовавшейся пленке. Учитывая невысокую интенсивность рефлекссов и относительно большие значения полуширины образовавшейся фазы, можно предположить, что образовавшаяся поверхностная плёнка тетратитаната калия является частично квазиморфной и, возможно, включает в себя фазу титаната калия [13].

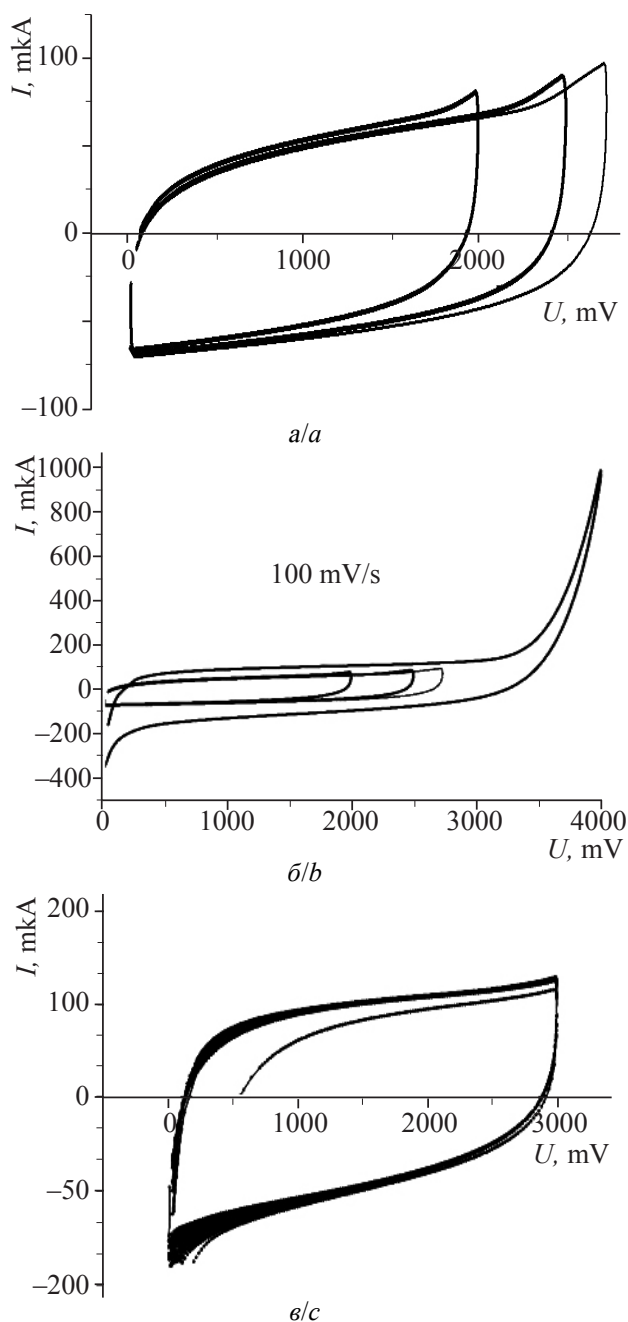


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма (1000 мВ/с) симметричного конденсатора на основе титановых электродов, обработанных в течение 2.0 ч (а) и 4 ч (б, в). Ячейка двухэлектродная

Fig. 3. Cyclic voltammogram (1000 mV/s) of a symmetrical capacitor based on titanium electrodes treated for 2.0 hours (a) and 4 hours (b, c). The cell is two-electrode

Из импедансных измерений была получена частотная зависимость эффективной ёмкости (рис. 5) и при экстраполяции низкочастотного участка такой зависимости

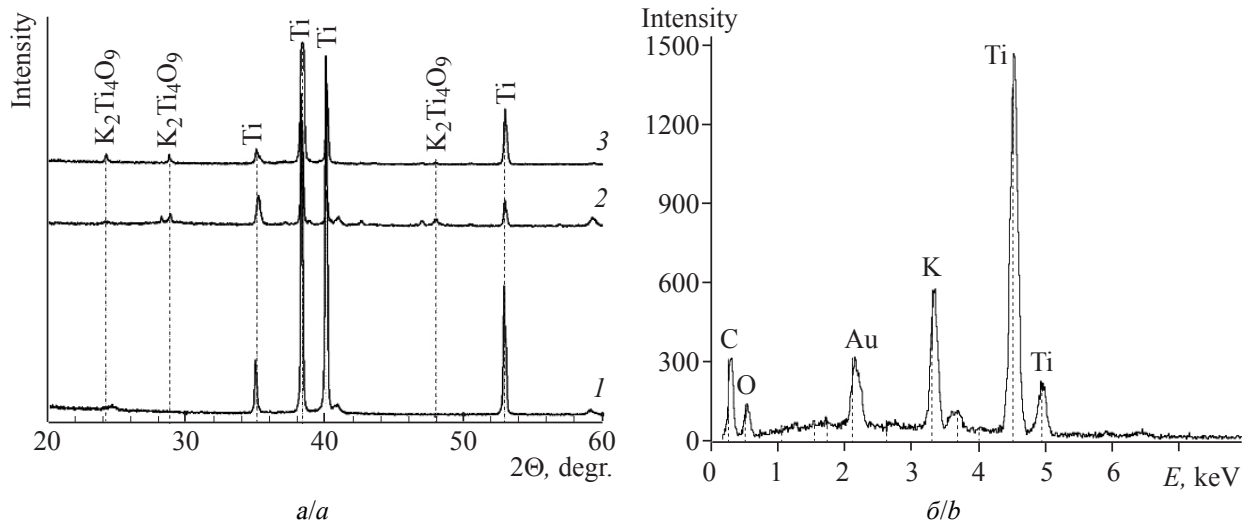


Рис. 4. Дифрактограммы образцов титановых электродов (а): 1 – титановый электрод; 2 – титановый электрод, обработанный в течение 2 ч; 3 – титановый электрод, обработанный в течение 4 ч; и элементный состав покрытия электрода (б)

Fig. 4. XRD patterns of samples titanium electrodes (а): 1 – titanium electrode; 2 – titanium electrode, processed for 2 hours; 3 – titanium electrode processed for 4 hours; and elemental properties of electrode coating (b)

на сверхнизкие частоты можно было оценить возможную ёмкость на постоянном токе, которая составляла порядка 10^{-4} Ф/см³ при условной толщине накопителя энер-

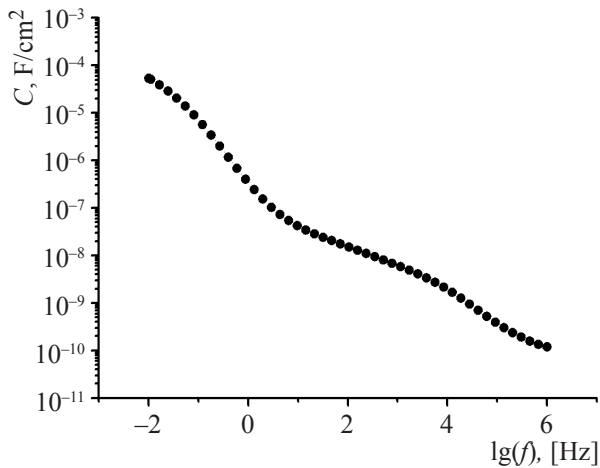


Рис. 5. Частотная зависимость удельной ёмкости однослойного макетного конденсатора

Fig. 5. Frequency dependence of the specific capacitance of a single-layer mock-up capacitor

гии 100 мкм. Набор из собранных планарных элементов накопителей позволит получить удельную объёмную ёмкость, равную 10^{-2} Ф/см³. Удельная энергия накопителя с учётом рабочего напряжения 3 В соста-

вит 6 Вт·ч/кг, что вполне удовлетворительно для плёночных планарных накопителей энергии.

Циклирование макетных накопителей (см. рис. 3, в) до 50 циклов показало устойчивую работу в интервале напряжений от нуля до 3 В. Признаков разложения электролита в указанном интервале напряжений не наблюдалось.

Применение полученных результатов с использованием тканого графитового материала «Бусофит» в качестве электродов, предварительно покрытых плёнкой титана и обработанных по описанной выше технологии, позволило увеличить ёмкостные характеристики со значения $3.3 \cdot 10^{-4}$ Ф/см² («Бусофит» без покрытия титаном), примерно на три порядка (рис. 6). Удельная ёмкость макетного накопителя энергии составила 0.3 Ф/см² при толщине накопителя примерно 0.2 мм. Следовательно, удельная объёмная ёмкость может достигнуть 15 Ф/см³. При расчёте на один электрод ёмкость составит 30 Ф/см³. Удельная энергия такого макетного образца при рабочем напряжении 3 В приблизительно оценивается как 20 Вт·ч/кг.

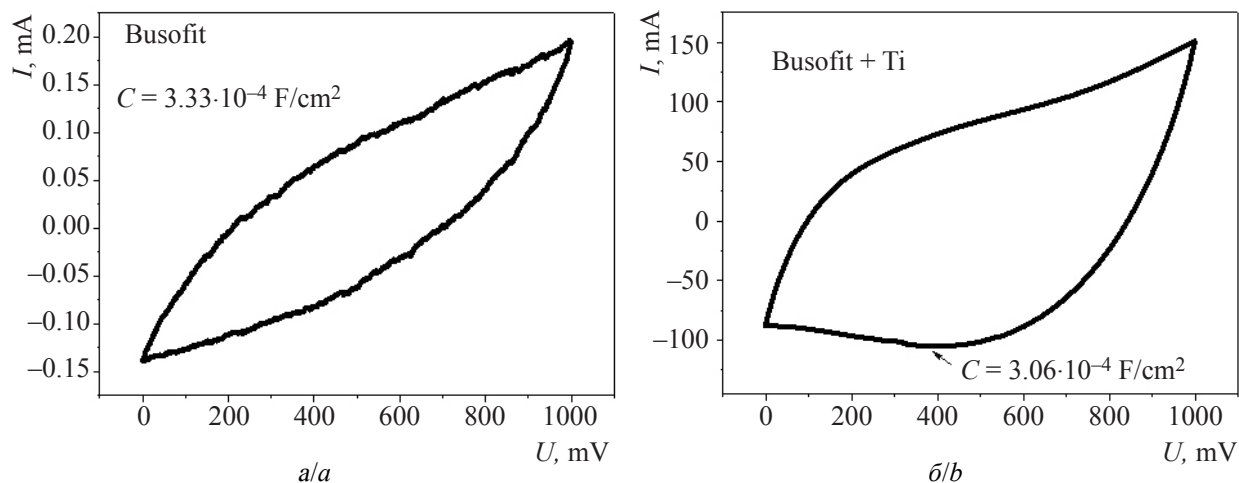


Рис. 6. Циклическая вольтамперограмма (10 мВ/с) симметричного конденсатора на основе ткани «Бусофит»: а – «Бусофит» без покрытия титаном, б – «Бусофит», покрытый плёнкой титана и модифицированный
 Fig. 6. Cyclic voltammogram (10 mV/s) of a symmetrical capacitor based on the “Busofit” fabric: a – unmodified, b – coated with a titanium film and modified

При замене полимерного водосодержащего электролита на неводный, например, на перхлорат лития в пропиленкарбонате, удельная энергия макетных накопителей энергии возрастает до 75 Вт·ч/кг, что значительно превосходит удельную энергию свинцовых аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружен эффект влияния последовательной модификации поверхности титановых электродов в водных растворах соляной кислоты и щёлочи (КОН) на величину ёмкости и рабочего напряжения макетных накопителей энергии. Изготовленные макетные

накопители с применением таких электродов и водосодержащего полимерного электролита, в состав которого входят ПВС, фосфорновольфрамовая кислота и нанокластеры ПТК, показали значения удельной ёмкости в расчёте на один электрод 0.6 Ф/см², рабочее напряжение 3 В и удельную накопленную энергию 20 Вт·ч/кг. В накопителях энергии, выполненных на основе литийсодержащего электролита, удельная запасённая энергия при этом увеличивается до 75 Вт·ч/кг. Однако установление теоретических основ такого влияния и проверка выдвинутых предположений требует дополнительных исследований, которые авторы статьи планируют провести в будущем.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0275 от 26.09.2017 г., уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0275).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, grant agreement no. 14.577.21.0275 dated September 26, 2017, the unique identifier of the project RFMEFI57717X0275.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чудинов Е. А., Ткачук С. А., Шишко В. С. Технологические основы производства литий-ионного аккумулятора // Электрохим. энергетика. 2015. Т. 15, № 2. С. 84–92.

2. Шунтер Ф., Аурбах Д. Прошлое, настоящее и будущее литий-ионных аккумуляторов: краткий обзор // Электрохимия. 2016. Т. 52, № 12. С. 1229–1258.

3. Бушкова О. В., Ярославцева Т. В., Добровольский Ю. А. Новые соли лития в электролитах для литий-ионных аккумуляторов (обзор) // *Электрохимия*. 2017. Т. 53, № 7. С. 763–787.
4. Liang Q., Cao N., Song Z., Gao X., Hou L., Guo T., Qin X. Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced rate performance for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 251. P. 407–414.
5. Bai L., Xue W., Li Y., Liu X., Li Y., Sun J. The Surface Behaviour of an $\text{Al-Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43, № 17. P. 15805–15810.
6. Zhou K., Fan X., Chen W., Chen F., Wei X., Li A., Liu J. Nitrogen-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon hybrids derived from inorganic polymer for fast lithium storage // *Electrochim. Acta*. 2017. Vol. 247. P. 132–138.
7. Гороховский А. В., Палагин А. И., Панова Л. Г., Устинова Т. П., Бурмистров И. Н., Аристов Д. В. Производство субмикро-наноразмерных полититанатов калия и композиционных материалов на их основе // *Нанотехника*. 2009. № 3. С. 38–44.
8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio // *J. Amer. Cer. Soc.* 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065.
9. Maluangnont T., Chanlek N., Suksawad T., Tonket N., Saikhamdee P., Sukkha U., Vittayakorn N. Beyond soft chemistry—bulk and surface modifications of polycrystalline lepidocrocite titanate induced by post-synthesis thermal treatment // *Dalton Transactions*. 2017. Vol. 46, № 41. P. 14277–14285.
10. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure // *Inorganic Materials*. 2016. Vol. 52, № 6. P. 587–592.
11. Gorokhovskii A. V., Gorshkov N. V., Burmistrov I. N., Goffman V. G., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V., Fedorov F. S., Kovyneva N. N. Studying dispersions of ferroelectric nanopowders in dioctyl phthalate as dielectric media for capacitive electronic components // *Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42, № 6. P. 659–662.
12. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates // *Particuology*. 2014. Vol. 17. P. 22–28.
13. Манцууров А. А., Гороховский А. В., Бурмистров И. Н., Третьяченко Е. В. Структура и свойства биосовместимых поверхностных слоев, полученных при химической обработке титановых имплантов // *Фундаментальные исследования*. 2014. Т. 2, № 11. С. 311–315.
14. Wen H. B., Liu Q., Wijn J. De, Groot K. De, Cui F. Z. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment // *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998. Vol. 9. P. 121–128.
15. Wen H. B., Wolke J. G. C., de Wijn J. R., Liu Q., Cui F. Z., de Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments // *Biomaterials*. 1997. Vol. 18, № 22. P. 1471–1478.
16. Jonasova L., Muller F. A., Helebrant A., Strnad J., Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium // *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, № 7–8. P. 1187–1194.
17. Macdonald J. R., Barsoukov E. Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Canada: John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
18. Полимерный протонпроводящий композиционный материал: пат. 2529187 РФ: МПК C08L 29/04, B01D71/38, H01G9/025/ Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Слепцов В. В.: заявл. 14.05.2013; опубл. 27.09.2014.
19. Goffman V. G., Sleptsov V. V., Kovyneva N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of Nanosized Potassium Polytitanate on the Properties of Proton-Conducting Composite Based on Phosphotungstic Acid and Polyvinyl Alcohol // *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2016. Vol. 52, № 5. P. 318–322.
20. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors // *Energy & Environmental Science*. 2010. Vol. 3, № 9. P. 1294–1301.

REFERENCES

1. Chudinov E. A., Tkachuk S. A., Shishko V. S. Tekhnologicheskie osnovy proizvodstva litiy-ionnogo akkumulyatora [Technological bases of lithium-ion batteries production]. *Elektrokhimicheskaya Energetika [Electrochemical energetics]*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 84–92 (in Russian).
2. Shipper F., Aurbach D. Proshloe, Nastoiashchee I Budushchee Litii-Ionnykh Akkumulyatorov: Kratkii Obzor [Past, Present and Future of Li-ion batteries: a short review]. *Elektrokhimiia [Electrochemistry]*, 2016, vol. 52, no. 12, pp. 1229–1258 (in Russian).
3. Bushkova O. V., Yaroslavtseva T. V., Dobrovolskiy Yu. A. Novye soli litiya v elektrolitakh dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov (obzor) [New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)]. *Elektrokhimiia [Electrochemistry]*, 2017, vol. 53, no. 7, pp. 763–787 (in Russian).

4. Liang Q., Cao N., Song Z., Gao X., Hou L., Guo T., Qin X. Co-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanosheets with enhanced rate performance for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 251, pp. 407–414.
5. Bai L., Xue W., Li Y., Liu X., Li Y., Sun J. The Surface Behaviour of an Al-Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, no. 17, pp. 15805–15810.
6. Zhou K., Fan X., Chen W., Chen F., Wei X., Li A., Liu J. Nitrogen-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon hybrids derived from inorganic polymer for fast lithium storage. *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 247, pp. 132–138.
7. Gorokhovskiy A. V., Palagin A. I., Panova L. G., Ustinova T. P., Burmistrov I. N., Aristov D. V. Manufacturing submicro-nanoscale potassium polytitanates and composite materials based on them. *Nanotekhnika [Nanotechnics]*, 2009, no. 3, pp. 38–44 (in Russian).
8. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A. V., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratio. *J. Am. Cer. Soc.*, 2008, vol. 91, no. 9, pp. 3058–3065.
9. Maluangnont T., Chanlek N., Suksawad T., Tonket N., Saikhamdee P., Sukkha U., Vittayakorn N. Beyond soft chemistry—bulk and surface modifications of polycrystalline lepidocrocite titanate induced by post-synthesis thermal treatment. *Dalton Transactions*, 2017, vol. 46, no. 41, pp. 14277–14285.
10. Gorokhovskiy A. V., Tretyachenko E. V., Goffman V. G., Gorshkov N. V., Fedorov F. S., Sevryugin A. V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure. *Inorganic Materials*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 587–592.
11. Gorokhovskii A. V., Gorshkov N. V., Burmistrov I. N., Goffman V. G., Tretyachenko E. V., Sevryugin A. V., Fedorov F. S., Kovynova N. N. Studying dispersions of ferroelectric nanopowders in dioctyl phthalate as dielectric media for capacitive electronic components. *Technical Physics Letters*, 2016, vol. 42, no. 6, pp. 659–662.
12. Tretyachenko E. V., Gorokhovskiy A. V., Yurkov G. Y., Fedorov F. S., Vikulova M. A., Kovaleva D. S., Orozaliev E. E. Adsorption and photo-catalytic properties of layered lepidocrocite-like quasi-amorphous compounds based on modified potassium polytitanates. *Particuology*, 2014, vol. 17, pp. 22–28.
13. Mantsurov A. A., Gorokhovskiy A. V., Burmistrov I. N., Tretyachenko E. V. Stroenie i svoystva biosovmestimykh poverkhnostnykh sloev, poluchennykh pri khimicheskoy obrabotke titanovykh implantov [Structure and properties of biocompatible surface layers obtained under the chemical treatment of the titanium implants]. *Fundamental'nye issledovaniya [Fundamental research]*, 2014, vol. 2, no. 11, pp. 311–315 (in Russian).
14. Wen H. B., Liu Q., Wijn J. De, Groot K. De, Cui F. Z. Preparation of bioactive microporous titanium surface by a new two-step chemical treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, vol. 9, pp. 121–128.
15. Wen H. B., Wolke J. G. C., de Wijn J. R., Liu Q., Cui F. Z., de Groot K. Fast precipitation of calcium phosphate layers on titanium induced by simple chemical treatments. *Biomaterials*, 1997, vol. 18, no. 22, pp. 1471–1478.
16. Jonasova L., Muller F. A., Helebrant A., Strnad J., Greil P. Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium. *Biomaterials*, 2004, vol. 25, no. 7–8, pp. 1187–1194.
17. Macdonald J. R., Barsoukov E. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Canada, John Wiley & Sons, 2005. 595 p.
18. Goffman V. G., Gorokhovskiy A. V., Slepsov V. V., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Kovnev A. V., Fedorov F. S. *Polimernyy protonprovodnyy kompozitsionnyy material [Proton-conducting composite polymer material]*. Patent RU no. 2529187, 2014 (in Russian).
19. Goffman V. G., Slepsov V. V., Kovynova N. N., Gorshkov N. V., Telegina O. S., Gorokhovskiy A. V. Effect of Nanosized Potassium Polytitanate on the Properties of Proton-Conducting Composite Based on Phosphotungstic Acid and Polyvinyl Alcohol. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2016, vol. 52, no. 5, pp. 318–322.
20. Stoller M. D., Ruoff R. S. Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energy & Environmental Science*, 2010, vol. 3, no. 9, pp. 1294–1301.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Гоффман Владимир Георгиевич – доктор химических наук, профессор, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Тел.: +7(905)279-4637, e-mail: vggoff@mail.ru

Гороховский Александр Владиленович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой, Физико-технический институт, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: algo54@mail.ru

Бурте Эдмонд – профессор, Магдебургский университет имени Отто фон Гёрике, Германия. Тел.: +49-391-67-58398, e-mail: edmund.burte@ovgu.de

Слепцов Владимир Владимирович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, «МАИ» – Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет). Служебный тел.: +7(495)915-57-19, e-mail: 08fraktal@inbox.ru

Горшков Николай Вячеславович – кандидат технических наук, доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: navigator03@ Rambler.ru

Ковынева Наталия Николаевна – кандидат химических наук, доцент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: k.natasha_86@bk.ru

Викулова Мария Александровна – кандидат химических наук, ассистент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: vikulovama@yandex.ru

Никитина Наталия Витальевна – магистрант, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А. Служебный тел.: +7(8452)99-86-27, e-mail: natashenka_vitalevna@mail.ru

УДК 544.6.018.2+544.65

**РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА
НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ ЛИТИЯ-НИКЕЛЯ(II) И ЛИТИЯ-МЕДИ(II)**

А. В. Ушаков[✉], С. В. Махов, В. А. Булюкина, В. О. Романова

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Россия, Саратов, Астраханская, 83*

[✉] E-mail: arsenivushakov@ya.ru

Поступила в редакцию 17.11.2017 г.

Интерес представляют смешанные ванадаты лития – *d*-металлов LiMVO_4 со смешанным механизмом функционирования и теоретическим пределом удельного заряда $\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В работе рассматриваются свойства материалов на основе LiNiVO_4 со структурой кубической, на основе LiCuVO_4 – ромбической шпинели, полученных высокотемпературной обработкой предварительно механически активированных систем, приёмы модификации и обсуждаются особенности их электрохимического поведения.

Электрохимическое поведение получаемых электродных материалов в значительной степени определяется их плотностью нанесения на токоотвод и ограничивается их значимой деградацией от цикла к циклу из-за нарушения контакта активного материала с токоотводом. Существенное улучшение электрохимического поведения наблюдается для материалов, полученных в атмосфере аргона высокой чистоты, но вместе с этим характеризующихся присутствием примесей, в том числе восстановленных оксидов ванадия смешанной валентности. Соответствие увеличения фазовой чистоты и уровня электрохимических свойств LiNiVO_4 наблюдается в случае использования $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве затравки для кристаллизации целевой фазы. Для материалов на основе LiNiVO_4 достигнута начальная удельная ёмкость $540 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при умеренной плотности нанесения, для LiCuVO_4 – $155 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, анодный материал, ванадат лития-никеля(II), ванадат лития-меди(II), синтез в механически активированной системе.

**DEVELOPMENT OF THE ELECTRODE MATERIAL OF THE LITHIUM-ION BATTERY
BASED ON LITHIUM-NICKEL(II) AND CUPRUM(II)-LITHIUM VANADATES**

Arseni V. Ushakov[✉], ORCID: 0000-0003-0495-7750, arsenivushakov@ya.ru

Semen V. Makhov, ORCID: 0000-0002-0938-9660, semen_mahov@mail.ru

Viktoriya A. Bulyukina, ORCID: 0000-0002-0987-4762, buluykinavika@mail.ru

Veronica O. Romanova, ORCID: 0000-0003-0126-2670, nikanor_verona@mail.ru

Saratov State University

83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia

Received 17.11.2017

Of interest are lithium-d-metal LiMVO_4 vanadates with a hybrid functioning mechanism and a theoretical specific capacity limit of $\sim 1000 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$. The work deals the properties of materials based on LiNiVO_4 with the cubic spinel structure and LiCuVO_4 with the rhombic spinel structure obtained by high-temperature treatment of preliminary mechanically activated systems, methods of modification and discusses the features of their electrochemical behavior.

The electrochemical behavior of the obtained electrode materials is determined in the main by their coating level on the current collector and is limited to their significant cycle-to-cycle degradation due to a failure of the contact of the active material with the current collector. A significant improvement in electrochemical behavior is observed for materials obtained in the high purity argon atmosphere, but at the same time characterized by the presence of impurities, including reduced vanadium oxides of mixed valence. The correspondence between the increase in phase purity and the level of electrochemical properties of LiNiVO_4 is observed when $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is used as a seed for the crystallization of the target phase. For materials based on LiNiVO_4 , the initial specific capacitance of $540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ is reached at the moderate coating level, and for LiCuVO_4 – $155 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$.

Key words: lithium-ion battery, anode material, lithium-nickel(II) vanadate, cuprum(II)-lithium vanadate, synthesis in mechanically activated system.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-4-235-248

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивно расширяющийся спектр автономных устройств повышает требования к характеристикам используемых для их питания химических источников тока, в том числе перезаряжаемых электрохимических систем, среди которых наиболее энергоёмкими и энергоэффективными являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА). Удельные энергия и мощность, срок службы и безопасность при эксплуатации аккумулятора определяются соответствующими характеристиками, прежде всего, электродных материалов, являющихся объектами как фундаментальных, так и прикладных исследований. Традиционным материалом положительного электрода ЛИА является оксид кобальта(III)-лития LiCoO_2 с рабочим потенциалом обратимого извлечения лития около 3.9 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно электрода $\text{Li}^+|\text{Li}$, vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$), теоретической удельной ёмкостью $274 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и практически реализуемой на уровне около $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, материалом отрицательного электрода – графит с рабочим потенциалом обратимого внедрения лития около 0.2 В, теоретической удельной ёмкостью $372 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом практически достижимой на уровне $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Указанные материалы прочно вошли в технологию литий-ионных аккумуляторов, и работы в направлении оптимизации их удельных характеристик по-прежнему актуальны, однако использование этих материалов ограничено, как правило, малогабаритными источниками тока.

За последние два десятилетия были предложены различные активные материалы для отрицательных электродов (анодов) ЛИА. Много усилий было направлено на исследование как углеродных, так и не углеродных материалов, обладающих высокой электроёмкостью и характе-

ризующихся рабочими потенциалами меньше 1 В, что обеспечивает возможность достижения высоких мощности и запаса энергии в аккумуляторах на их основе, а именно углеродных нанотрубок (предельно достижимое значение удельной ёмкости $1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), графена ($960 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), пористого углерода ($800\text{--}1100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) углеродных нановолокон ($450 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), кремния ($4200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), германия ($1600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), олова ($994 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), оксида кремния(II) SiO ($1600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), оксидов переходных металлов ($500\text{--}1000 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [1]. Реализованные характеристики, признанные успешными, получены для материалов, наноструктурированных разными способами. Большинство материалов, которые так или иначе рассматривались в качестве материалов отрицательного электрода (анода) ЛИА, могут быть классифицированы следующим образом:

1) соединения, образующие фазы внедрения или извлечения лития, такие как углеродные материалы (в том числе нанотрубки, графен и пр.), некоторые оксиды (TiO_2), титанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой шпинели, фосфат лития-титана $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, Li_3VO_4 [2] и т. д.;

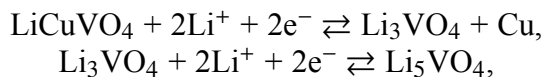
2) материалы, образующие сплавы с литием, такие как Si, Ge, Sn, Al, Bi, SnO_2 (после необратимой конверсии с образованием Sn) и т. д.;

3) конверсионные материалы M_xN_y ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Mn}, \text{Ni}$ и $\text{N} = \text{O}, \text{P}, \text{S}$ и N), которые, как правило, обратимо восстанавливаются до композиции из соответствующего металла и оксида, фторида, сульфида или нитрида лития.

Примечательным можно считать поведение в «анодной» области потенциалов смешанных ванадатов LiMVO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$) со структурой кубической (Co, Ni) или ромбической (Cu) шпинели, поскольку для них возможно вовлечение в электрохимиче-

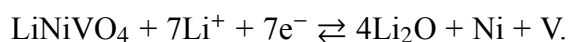
ский процесс по различным механизмам как ионов M^{2+} , так и ионов V^{5+} .

Например, обратимое функционирование ванадата лития-меди предполагает осуществление процессов:



которым соответствует суммарная удельная ёмкость LiCuVO_4 578 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [3].

Авторы [4] для материала LiCoVO_4 предлагают механизм, согласно которому возможно ступенчатое обратимое восстановление ионов ванадия V^{5+}/V^{4+} , затем V^{4+}/V^{2+} и совместное с последним восстановление Co^{2+} до металлического кобальта, что в сумме должно обеспечить удельную ёмкость материала 741 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Для материала LiNiVO_4 предполагаются процессы, в сумме обеспечивающие обмен семью электронами [5, 6] и удельную ёмкость материала до 1040 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$:



Примечателен ещё и тот факт, что материалы LiCoVO_4 и LiNiVO_4 рассматриваются, прежде всего, как высоковольтовые материалы положительного электрода (анода) литий-ионного аккумулятора [7–11]. Рабочие потенциалы LiCoVO_4 и LiNiVO_4 составляют 4.2 В и 4.8 В соответственно, а теоретическое значение удельной ёмкости для каждого из них составляет вполне приемлемые 148 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Таким образом, имеется перспектива создания «симметричного» аккумулятора, в котором в состав обоих электродов изначально входит один и тот же материал LiMVO_4 (Co, Ni).

Высокая удельная ёмкость, достигаемая на практике в области потенциалов от 0,01 до 3 В для наноструктурированных материалов, вызывает интерес к данной группе. В соответствии с представленными в научной литературе сведениями получение этих наноструктурированных материалов осуществляют преимущественно методами «снизу-вверх» с использованием предварительной гомогенизации смесей прекур-

соров в растворах. В соответствии с опубликованными данными полностью твердофазный подход реализован достаточно редко (например, [3]), а механическая активация, подобно применённому подходу в приложении к большому ряду других функциональных материалов литий-ионного аккумулятора [12], в том числе ванадатам LiVO_3 [13] и $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [14], при подготовке смеси исходных веществ при синтезе LiMVO_4 не использовалась вовсе. В работе представляются результаты и особенности применения этого подхода для получения функциональных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4 с целевой активностью в области рабочих потенциалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Вместе с этим рассматривается влияние состава атмосферы при термообработке, исходного состава и способа подготовки реакционной системы для получения соответствующих материалов, условий изготовления электродов на их электрохимическое поведение.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Характеризация физическими методами порошковых систем и получение активных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4

Синтез LiNiVO_4 и LiCuVO_4 осуществлялся термообработкой предварительно механически активированных систем. В качестве основных прекурсоров применялись взятые в стехиометрическом соотношении карбонат лития Li_2CO_3 (хч, «Завод редких металлов», Новосибирск), оксид ванадия(V) V_2O_5 (ч, «Вектон», Санкт-Петербург), а также соединения никеля(II) или меди(II), в индивидуальном виде разлагаемые до твёрдого оксида металла и газообразных веществ: $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NiCO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ (соответствующие реактивы квалификации ч или чда, «Реахим», Москва). В отдельном эксперименте в качестве «затравки» в смесь в заданном массовом отношении вводился пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, который был получен термообработкой при 750°C в те-

чение 5 ч активированной смеси карбоната лития и анатаза TiO_2 (ч, «НеваРеактив», Санкт-Петербург, Россия). Механическая активация осуществлялась посредством мельницы-активатора АГО-2 при частоте вращения водила $560 \text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ в стальных барабанах с использованием стальных мелющих тел (шарики диаметром 6 мм) с массовым отношением к обрабатываемой порошковой смеси 10 : 1. При активации смесей для синтеза LiNiVO_4 в качестве дисперсионной среды использовался ацетон (чда, «Реахим», Москва) или дистиллированная вода, при получении LiCuVO_4 – исключительно ацетон. Дальнейшая подготовка заключалась либо в доведении смеси до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, либо в выдерживании пастообразной массы при 90°C в течение 12 ч в герметизируемом тефлоновом контейнере и последующей сушке до постоянной массы при 120°C (модификация реологического фазового подхода к получению материалов [15, 16]). В отдельном эксперименте смесь для получения LiCuVO_4 вместо механической активации подвергалась либо простому длительному перетиранию в агатовой ступке, либо гомогенизации в водном растворе азотной кислоты с последующими добавлением лимонной кислоты в качестве хелатирующего агента и формированием золя и геля. Термообработка заданной длительности при заданной температуре осуществлялась в трубчатой печи в атмосфере воздуха или аргона высокой чистоты (АО «Линде Газ Рус»); нагрев до основной температуры осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, охлаждение – за счёт естественного теплообмена печи с окружающей средой.

Термогравиметрический анализ реакционных смесей производился на термогравиметрическом анализаторе серии TGAQ500 (TA Instruments, USA) в атмосфере азота; нагрев от комнатной температуры до 1000°C осуществлялся со скоростью $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$. Примеры термогравиметрических представлений на рис. 1. В соответствии

с полученными данными при термообработке реакционных систем с целью получения LiNiVO_4 основную температуру следует задавать из диапазона $450\text{--}900^\circ\text{C}$ при получении LiCuVO_4 – $450\text{--}650^\circ\text{C}$ (в последнем случае выше 650°C наблюдалось расплавление реакционной массы, препятствующее получению дисперсного продукта).

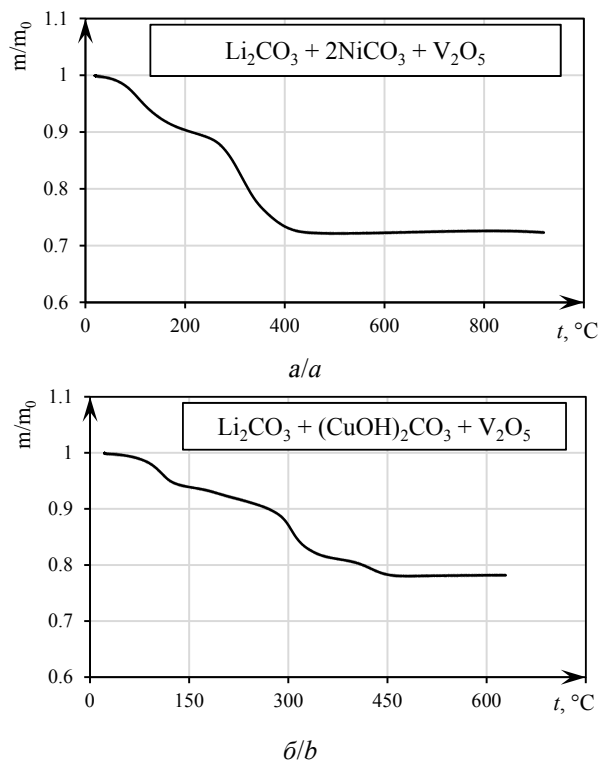


Рис. 1. Термогравиметрические кривые механически активированных смесей для синтеза LiNiVO_4 (Li_2CO_3 , NiCO_3 и V_2O_5) (а) и LiCoVO_4 (Li_2CO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ и V_2O_5) (б). Атмосфера – азот. Скорость нагрева – $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Fig. 1. Thermogravimetric analysis curves of mechanically activated mixtures for the synthesis of LiNiVO_4 (Li_2CO_3 , NiCO_3 and V_2O_5) (a) and LiCoVO_4 (Li_2CO_3 , $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ and V_2O_5) (b). The atmosphere is nitrogen. The heating rate is $10^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$

Фазовый состав продукта синтеза определялся посредством рентгенофазового анализа. Регистрация рентгенограмм осуществлялась со скоростью $(2\text{--}3)^\circ\cdot\text{мин}^{-1}$ и шагом $(0.01\text{--}0.02)^\circ$ с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения, никелевого фильтра на порошковых дифрактометрах ARL X'trA («Thermo Fisher Scientific», США) (на дифрактограммах сильным рефлексом иногда сопутство-

вали малоинтенсивные рефлексy, соответствующие $\text{CuK}\beta$ - и $\text{WL}\alpha$ -излучениям, не мешающие существенно фазовому анализу) и Emprean (PANalytical). В пределах одной серии сравниваемых образцов регистрация осуществлялась на одном приборе при одинаковых скорости сканирования и шаге регистрации.

Электрохимические измерения

Основные электрохимические параметры функциональных материалов определялись методом гальваностатического циклирования (циклической хронопотенциометрии) в составе трёхэлектродной стеклянной ячейки с литиевыми электродом сравнения и вспомогательным электродом и 0.67 М раствором перхлората лития LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната и 1,2-диметоксиэтана с объёмным соотношением 7 : 3 в качестве электролита (раствор предоставлен ОАО «Литий-элемент», Саратов, Россия).

Заготовка рабочего электрода представляла собой композит из активного материала (образца LiNiVO_4 или LiCuVO_4 , 80.0 мас. %), электропроводящей добавки Super C65 (10.0 мас.%) и поливинилиденфторида (ПВДФ, 10.0 мас.%), иммобилизованный на титановой пластине. Подготовка осуществлялась посредством нанесения на пластину гомогенизированной суспензии порошков в растворе ПВДФ в N-метилпирролидоне (3 мас.%), последующей сушки при температуре 120°C в течение не менее 12 ч и прессования с помощью гидравлического пресса (удельное давление составляло 2.5–5 тс·см⁻²). Предварительная гомогенизация суспензии проводилась перемешиванием в ультразвуковой ванне. Титановая пластина непосредственно к моменту нанесения на неё суспензии травилась при комнатной температуре в течение 1 ч в концентрированной соляной кислоте в контакте с никелем, тщательно промывалась дистиллированной водой и подвергалась кратковременной (5–10 мин) сушке при 120°C.

Плотность нанесения активного материала контролировалась взвешиванием на аналитических весах HTR-80CE (ViBRA, Япония) и определением площади участков заготовок с помощью программы ImageJ и составляла 0.5–7.0 мг·см⁻².

Сборка ячеек проводилась в перчаточном боксе в атмосфере аргона, осушенного над пентаоксидом фосфора и насыщенного парами применяемого электролита.

Гальваностатическое циклирование проводилось с использованием многоканального потенциостата-гальваностата P20X8 («Элинс», Черноголовка, Россия). Удельный ток, отнесённый к единице массы образца активного материала, – 50 мкАх × мг⁻¹; границы диапазона потенциалов – 0.005–3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Термостатирование при температуре (30.0 ± 0.5)°C осуществлялось в суховоздушном термостате ТС-1/80 («Смоленское СКТБ СПУ», Смоленск, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическое поведение электродных материалов на основе LiNiVO_4 и LiCuVO_4

Типичные особенности электрохимического поведения в режиме гальваностатического циклирования электродных материалов на основе LiNiVO_4 (далее – LNV) представлены на рис. 2, материалов на основе LiCuVO_4 (далее – LCuV) – на рис. 3

Всем полученным материалам, независимо от режима синтеза, свойственна малая отдача по ёмкости (отношение анодной ёмкости к катодной 20–30%) для первого цикла и существенное снижение удельной ёмкости с постепенным увеличением кулоновской эффективности на последующих циклах (рис. 2, а и 3, а) Сходство между разными материалами обнаруживается и в форме катодных и анодных кривых для циклов начиная со второго (рис. 2, б и 3, б). Особенности, отличающие материалы на основе LNV и LCuV, в значительной мере проявляются на первом цикле: первый катодный

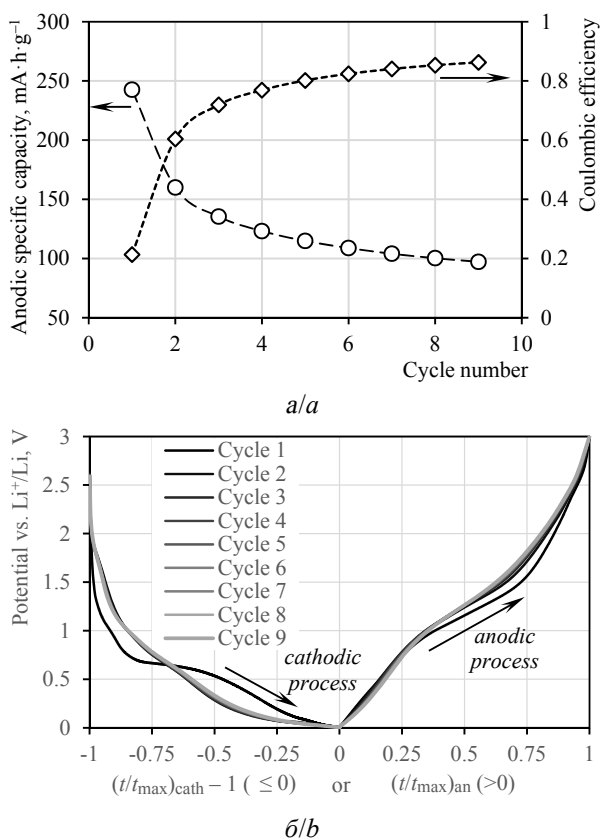


Рис. 2. Электрохимическое поведение электродного материала на основе LiNiVO_4 : *a* – зависимости анодной удельной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла, *b* – нормированные катодные и анодные гальваностатические кривые. Плотность нанесения активного материала – $0.9 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Удельный ток $50 \text{ мкА}\cdot\text{мг}^{-1}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 740°C в течение 10 ч механически активированной смеси, содержащей $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 2. Electrochemical behavior of electrode material based on LiNiVO_4 : *a* – the dependence of the anodic specific capacity and coulomb efficiency from the cycle number, *b* – the normalized cathode and anode galvanostatic curves. The load level of the active material is $0.9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The specific current is $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 740°C for 10 hours of the mechanically activated mixture containing $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

процесс для LNV характеризуется задержкой при потенциале $0.65\text{--}0.70 \text{ В vs. Li}^+|\text{Li}$ умеренной длительности, для LCuV подобная задержка не характерна. Отличие формы кривых для первого цикла от таковой для последующих позволяет сделать заключение о причинах деградации материалов

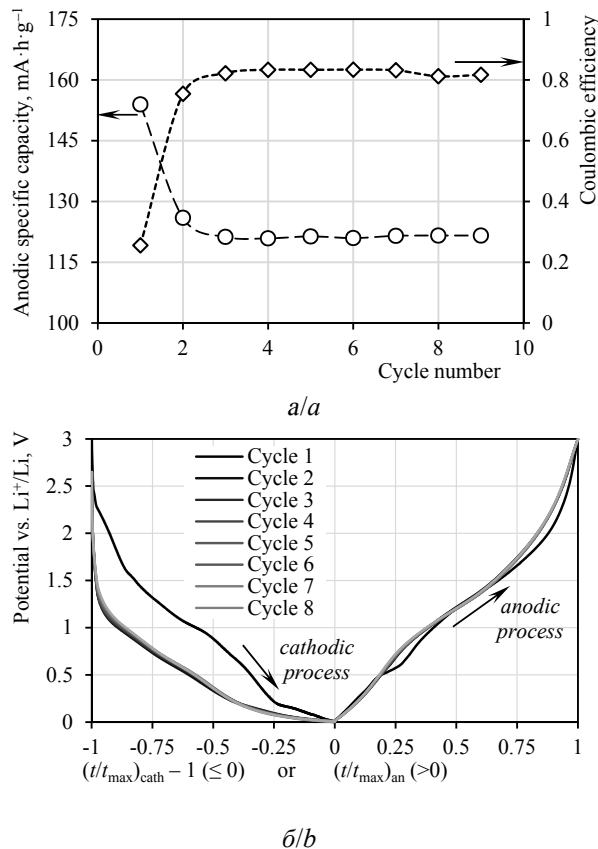


Рис. 3. Электрохимическое поведение электродного материала на основе LiCuVO_4 : *a* – зависимости анодной удельной ёмкости и кулоновской эффективности от номера цикла, *b* – нормированные катодные и анодные гальваностатические кривые. Плотность нанесения активного материала $1.3 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Удельный ток $50 \text{ мкА}\cdot\text{мг}^{-1}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 570°C в течение 24 ч механически активированной смеси исходных веществ

Fig. 3. Electrochemical behavior of electrode material based on LiCuVO_4 : *a* – the dependence of the anodic specific capacity and coulomb efficiency from the cycle number, *b* – the normalized cathode and anode galvanostatic curves. The load level of the active material is $1.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The specific current is $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 570°C for 24 hours of the mechanically activated mixture of initial materials

[17]. Трансформация кривых на втором цикле в сравнении с первым свидетельствует об изменении механизма процесса, причём наиболее существенное изменение наблюдается для формы катодной кривой, что соответствует протеканию необратимых процессов на первом катодном полуцикле. По-

вторение формы кривых от второго цикла к последующим позволяет сделать заключение, что причиной дальнейшего снижения ёмкости является потеря проводящего контакта активного материала с токоотводом.

Для рассматриваемых материалов оказывается существенной зависимость электрохимического поведения от плотности нанесения материала (m_s) на токоотвод, вполне характерная для многих твёрдых электродных реагентов: с уменьшением плотности нанесения увеличивается реализуемая удельная ёмкость. Эта зависимость удовлетворительно линеаризуется в координатах удельная ёмкость – величина, обратная плотности нанесения, что проиллюстрировано на рис. 4. Очевидно, что при прочих равных условиях преимуществом будет

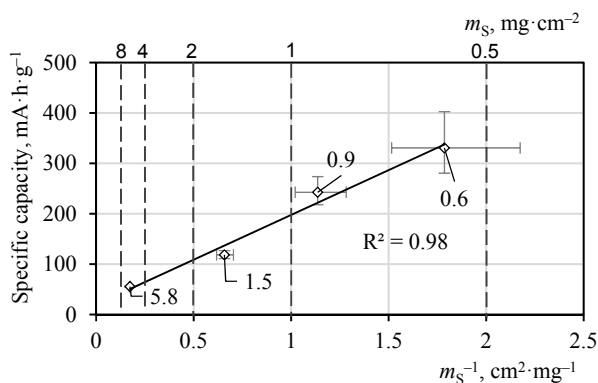


Рис. 4. Зависимость начальной удельной анодной ёмкости электродного материала на основе LiNiVO_4 от плотности его нанесения на титановую пластину в координатах, соответствующих линеаризации. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \text{ мкА} \cdot \text{мг}^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Электродный материал получен термообработкой в атмосфере воздуха при 740°C в течение 10 ч механически активированной смеси, содержащей $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. Dependence of the initial specific anode capacity of the electrode material based on LiNiVO_4 from load level on a titanium plate in coordinates corresponding to linearization. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current $50 \text{ }\mu\text{A} \cdot \text{mg}^{-1}$, potential range from 0.005 to 3.00 V vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. The electrode material was obtained by heat treatment in an air atmosphere at 740°C for 10 hours of the mechanically activated mixture containing $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

обладать материал, удельная ёмкость которого оказывается выше при как можно бо-

лее высоком уровне его нанесения на токоотвод. Таким образом, располагая данными об электрохимическом поведении материалов в составе электродов с разным уровнем нанесения и представляя их в соответствующих координатах, можно делать убедительное заключение о преимуществах одного материала перед другим даже в том случае, если не соблюдается строгое постоянство плотности нанесения при исследовании серии материалов. Подобный подход к сравнению электродных материалов и реализуется в данной работе.

Влияние состава атмосферы при термообработке на фазовый состав и электрохимическое поведение продукта

Сопоставление экспериментальных данных для материалов на основе LiNiVO_4 или LiCuVO_4 , полученных в воздушной атмосфере (см. рис. 2–4), с теоретическими пределами, приведёнными во введении, указывает на малый коэффициент использования этих материалов как возможных реагентов энергоаккумулирующей системы. Возникает закономерный вопрос о возможности их модификации.

Среди известных подходов для оптимизации функциональных свойств твёрдых электродных материалов можно отметить: гетеровалентное или гомовалентное замещение и иное управление дефектами кристаллической структуры; управление морфологией частиц материалов; формирование композита с добавками, препятствующими агломерации и (или) способствующими снижению перенапряжения для стадий переноса заряда. Для ряда материалов эти подходы реализованы как по отдельности, так и в совокупности друг с другом.

Особенность ванадия менять свою степень окисления в зависимости от химического окружения открывает возможность управления свойствами получаемых материалов за счёт изменения парциального давления кислорода в атмосфере при высокотемпературном синтезе.

Оценку равновесного давления молекулярного кислорода при заданной температуре можно осуществить простым термодинамическим анализом химического равновесия, описываемого уравнением реакции (r):



проводимым последовательными вычислениями:

$$1) \Delta_r G_T^\circ = 2 G_T^\circ(\text{O}_2) + \frac{1}{2} G_T^\circ(\text{VO}_2) - G_T^\circ(\text{V}_2\text{O}_5),$$

$$2) \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^\circ} = \exp\left(-\frac{2_r G_T^\circ}{RT}\right)$$

(последнее выражение следует из равенств

$$\Delta_r G_T^\circ = -RT \ln K_p, \quad K_p = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^\circ}\right)^{1/2},$$

где $\Delta_r G_T^\circ$ – изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала в ходе реакции (r) при температуре (T), Дж·моль⁻¹; $G_T^\circ(\text{O}_2)$, $G_T^\circ(\text{VO}_2)$, $G_T^\circ(\text{V}_2\text{O}_5)$ – стандартный изобарно-изотермический потенциал O_2 , VO_2 и V_2O_5 соответственно (или значение этой величины относительно состояния, для которого принимается нулевое значение величины; например, состояние системы в форме исключительно простых веществ в устойчивых для данных условий фазах), Дж·моль⁻¹; p_{O_2} – равновесное парциальное давление кислорода в реакционной системе, бар; $p_{\text{O}_2}^\circ = 1$ – давление кислорода в стандартном состоянии, бар; $R = 8.3144$ – универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹; T – абсолютная температура, К; K_p – безразмерная изобарная константа равновесия.

При использовании справочных сведений, имеющихся в открытой версии базы данных *Compound-Web* [18], для интервала температур 298.15–1300 К получаем зависимости $\Delta_r G_T^\circ$ и $p_{\text{O}_2}/p_{\text{O}_2}^\circ$ от температуры, представленные на рис. 5.

Согласно заявляемым производителем характеристикам поставленного аргона вы-

сокой чистоты, при общем давлении газовой смеси 1 бар парциальное давление кислорода в ней составит не более $2 \cdot 10^{-6}$ бар. По данным термодинамического анализа, оценке равновесного парциального давления кислорода $1.0 \cdot 10^{-6}$ бар соответствует температура 517°C, $1.0 \cdot 10^{-5}$ бар – 570°C, $1.0 \cdot 10^{-4}$ бар – 628°C, $1.0 \cdot 10^{-3}$ бар – 728°C. Сопоставление приведённых сведений позволяет заключить, что при температурах, которые применимы при синтезе LiNiVO_4 и LiCuVO_4 , малая доля кислорода в обновляемой атмосфере аргона должна способствовать образованию примесных продуктов восстановления V_2O_5 в реакционной порошковой системе.

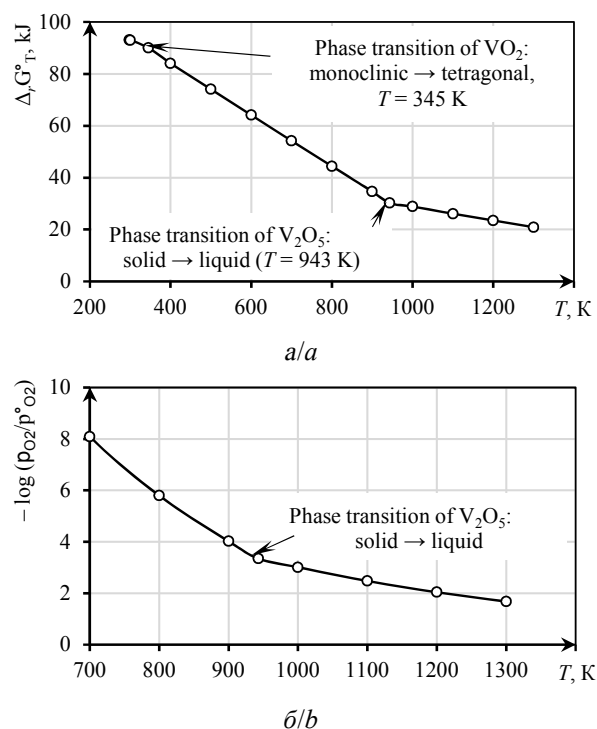


Рис. 5. Зависимости величины изменения изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) (а) и равновесного давления кислорода (б) для реакции $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. На диаграммах представлены пояснения наблюдаемым существенным изменениям наклона зависимостей в определённых точках

Fig. 5. Dependences of the change of the isobaric-isothermal potential (Gibbs energy) (a) and the equilibrium oxygen pressure (b) for the reaction $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{VO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. The diagrams explain the observed significant changes in the slope of the dependencies at certain points

На возможность образования оксидов ванадия смешанной валентности и дефектов (кислородных вакансий) при нагреве V_2O_5 при низком давлении кислорода указывают авторы [19] при обсуждении особенностей получения ультрадисперсного V_2O_3 при высоком разрежении. Вместе с этим авторы [6], обсуждая условия магнетронного напыления LNV на мишень, показывают зависимость фазового состава напылённого материала от парциального давления кислорода в рабочей среде в диапазоне от 0 до 100 мПа: уменьшение давления кислорода до 0 мПа приводит к формированию примеси NiO (и, судя по представленным в той же работе рентгенограммам, оксидов ванадия), увеличение давления до 10 мПа способствует формированию примесей Li_2O и $LiVO_3$.

Таким образом, содержание в атмосфере кислорода следует рассматривать как значимый фактор при высокотемпературном синтезе ванадатов $LiMVO_4$.

Продукты, получаемые термообработкой в атмосфере аргона высокой чистоты смесей для целевого $LiNiVO_4$, подготовленных посредством механической активации, характеризуются большим содержанием примесей NiO, V_2O_5 , а также смешанных оксидов ванадия(IV, V) – V_3O_7 , V_4O_9 . Примечательно, что несмотря на существенную фазовую неоднородность продуктов, получаемых в интервале температур от 700 до 760°C и при длительности от 10 до 16 часов, их электрохимическое поведение положительно отличается от поведения материалов, синтезированных в окислительной атмосфере воздуха и в целом характеризующихся большей фазовой чистотой (рис. 6). Полученные данные указывают на возможность дальнейшей оптимизации функциональных свойств материалов на основе смешанных ванадатов $LiMVO_4$ за счёт управления парциальным давлением кислорода в реакционной атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза.

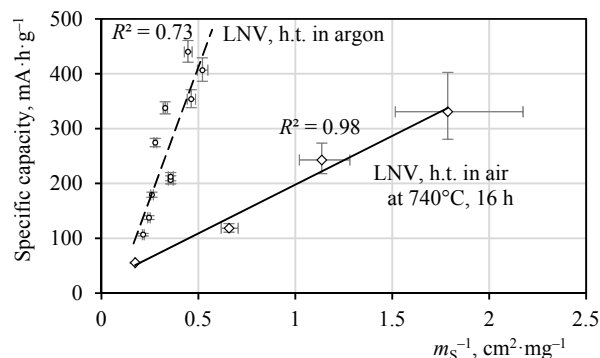


Рис. 6. Сравнение материалов на основе $LiNiVO_4$ (LNV), полученных термообработкой в атмосфере воздуха или аргона высокой чистоты, по уровню начальной удельной анодной ёмкости, реализуемому для разных плотностей нанесения материала. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \mu A \cdot mg^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 V vs. $Li^+|Li$. Представлены данные для совокупности материалов, полученных термообработкой при температурах 700–760°C в течение 10–16 ч механически активированных смесей, содержащих $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Fig. 6. Comparison of materials based on $LiNiVO_4$ (LNV) obtained by heat treatment in the air or high purity argon atmosphere, according to the level of the initial specific anodic capacity realized for different load level. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current – $50 \mu A \cdot mg^{-1}$, potential range – from 0.005 to 3.00 V vs. $Li^+|Li$. Data are presented for a combination of materials obtained by heat treatment at temperatures of 700–760°C for 10–16 hours of the mechanically activated mixtures containing $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$

Влияние состава и способа подготовки смесей исходных веществ на фазовый состав и электрохимическое поведение продукта

Варьирование природы и предыстории реакционной системы при синтезе электродных материалов представляется дополнительным инструментом управления их фазовым составом и функциональными свойствами при разработке.

Преимущества обсуждаемого подхода с предварительной механохимической активацией можно наблюдать на примере получения $LiCuVO_4$: вместе с хорошей воспроизводимостью фазового состава способ даёт наилучшие показатели по электрохимическому поведению, которые обсуждались ранее и были продемонстрированы на рис. 3.

Рентгенограммы образцов LCuV , полученных с применением разных подходов, продемонстрированы на рис. 7. В случае классического твердофазного способа затруднительно получение фазово-чистого целевого продукта, при этом получаемый продукт также не выделяется по электрохимическому поведению. Применение подхода со смешением реагентов на молекулярном

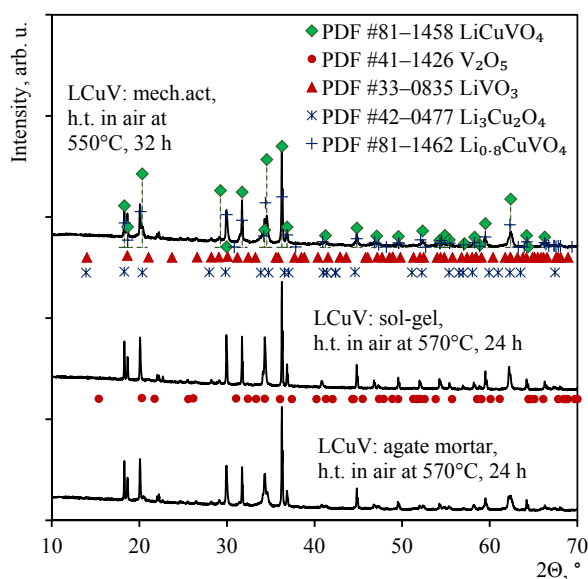


Рис. 7. Рентгенограммы материалов на основе LiCuVO_4 (LCuV), полученных термообработкой смесей, подготовленных различными способами: перетиранием в агатовой ступке, гомогенизацией золь-гель методом, механической активацией в среде ацетона

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of materials based on LiCuVO_4 (LCuV) obtained by heat treatment of mixtures prepared by various methods: grinding in an agate mortar, homogenization with a sol-gel method, mechanical activation in an acetone medium

уровне (золь-гель метод) позволяет получить фазово-чистый продукт, но в то же время не обладающий оптимальными характеристиками. Продукт, полученный с применением механической активации, не лишён примесей (V_2O_5 , промежуточных веществ – $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$, CuO , LiVO_3 , а также, очевидно, железа в какой-либо форме), но их наличие на уровне $\leq 10\%$ и наблюдаемое улучшение электрохимического поведения сопутствуют друг другу. Вместе с этим полученные характеристики оказываются суще-

ственно ниже заявленного теоретического предела, поэтому к этому материалу необходимо применить и иные подходы к модификации.

Сопоставление электрохимического поведения образцов LiNiVO_4 , полученных с применением разных соединений никеля в составе исходной смеси, выявило преимущества применения дигидрата оксалата никеля(II) над карбонатом никеля. В то же время все образцы ванадата лития-никеля(II) содержат значительное количество промежуточного NiO и оксидов ванадия. Факультативно рассмотренный подход формирования вязкого тела (реологический фазовый синтез) только обострил проблему фазовой чистоты продукта (рис. 8) и не способствовал улучшению электрохимического поведения. Интересным, по мнению авторов, является способ модификации, основанный на введении «затравки» в смесь

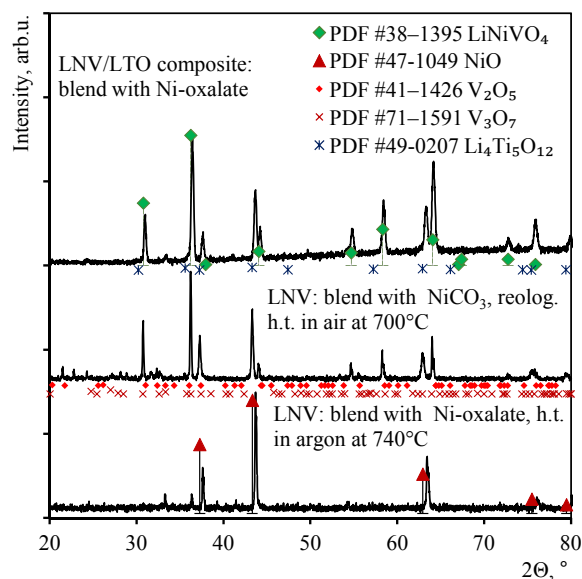


Рис. 8. Рентгенограммы материалов на основе LiNiVO_4 (LNV), полученных термообработкой смесей разного состава: содержащих $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или NiCO_3 в качестве никельсодержащего источника; 5 мас.% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве затравки

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of materials based on LiNiVO_4 (LNV) obtained by heat treatment of mixtures of different composition: containing $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or NiCO_3 as a nickel-containing source; 5 w. % $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as seed crystal

исходных веществ, причём роль затравки выполнил пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, изоструктурный LiNiVO_4 и широко позиционируемый и коммерчески реализованный как материал отрицательного электрода. Применение шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в обсуждаемой роли представлялось возможным ввиду близости параметров решётки этой фазы ($a \approx 8.36 \text{ \AA}$) и целевой шпинели LiNiVO_4 ($a \approx 8.22 \text{ \AA}$). Полученные таким подходом продукты имеют преимущества над остальными как по фазовой чистоте (см. рис. 8; рентгенофазовым анализом $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не обнаруживается), так и по электрохимическому поведению (рис. 9); последнее преимущество гораздо значительнее того, которое было бы обусловле-

но исключительно за счёт собственной электрохимической активности $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. При этом наблюдалось снижение значимости парциального давления кислорода в атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза и увеличению значимости температуры на этой стадии как факторов, определяющих функциональное поведение продукта. Оптимальное поведение демонстрируют материалы, полученные термообработкой при температуре 750°C – начальная удельная анодная ёмкость до $540 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ реализуется для электродов с плотностью нанесения активного материала $2.5 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ в диапазоне потенциалов от 0.005 до 3.00 В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы на основе LiCuVO_4 и LiNiVO_4 демонстрируют электрохимическую активность в диапазоне потенциалов, приемлемом для функционирования отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. Электрохимическое поведение этих материалов существенно определяется уровнем их нанесения на токоотвод и отличается снижением основных характеристик от цикла к циклу из-за потери контакта активного материала и электропроводящего остова.

Применение механической активации как стадии подготовки смеси исходных веществ в сравнении с рассмотренными другими подходами способствовало получению материалов, содержащих примеси других фаз, но вместе с этим превосходящих по электрохимическому поведению фазо-чистые материалы. Получение материалов в аргоне высокой чистоты способствовало формированию восстановленных примесей – оксидов ванадия смешанной валентности – и вместе с этим улучшению электрохимического поведения, что открывает возможности модификации свойств материалов на основе LiMVO_4 за счёт управления содержанием кислорода в атмосфере на высокотемпературной стадии синтеза. Применение в качестве затравки вещества, изоструктурного целевому, способствовало од-

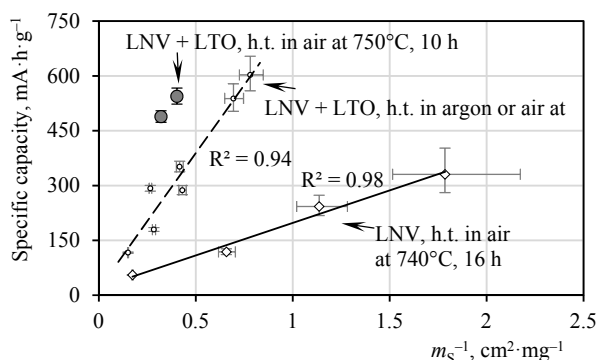


Рис. 9. Сравнение материалов на основе LiNiVO_4 (LNV), полученных термообработкой смесей, содержащих добавку $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (5 мас. %) или без таковой, по уровню начальной удельной анодной ёмкости, реализуемому для разных плотностей нанесения материала. Режим циклической хронопотенциометрии: удельный ток $50 \text{ mA}\cdot\text{mg}^{-1}$, диапазон потенциалов от 0.005 до 3.00 В vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. Представлены данные для совокупности материалов, полученных термообработкой при температурах $650\text{--}750^\circ\text{C}$ в течение 10–16 ч механически активированных смесей, содержащих $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fig. 9. Comparison of materials based on LiNiVO_4 (LNV) obtained by heat treatment of mixtures containing or without additive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (5% by weight), by the level of the initial specific anodic capacity realized for different load level of the material. The mode of cyclic chronopotentiometry: specific current – $50 \text{ }\mu\text{A}\cdot\text{mg}^{-1}$, potential range – from 0.005 to 3.00 V vs. $\text{Li}^+|\text{Li}$. The data for a combination of materials obtained by heat treatment at temperatures of $650\text{--}750^\circ\text{C}$ for 10–16 hours of the mechanically activated mixtures containing $\text{NiC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are presented

новременно и повышению фазовой чистоты продукта, и улучшению его функциональных свойств.

Выявленные особенности электрохимического поведения и влияния управляе-

мых факторов на электрохимическую активность материалов на основе смешанных ванадатов LiNiVO_4 и LiCuVO_4 открывают возможности для дальнейшей разработки этих функциональных материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук В. Б. Налбандяну, кандидату физико-математических наук И. А. Бобрикову, А. Ю. Никулину, А. В. Севрюгину за регистрацию рентгеновских дифрактограмм, кандидату физико-математических наук А. А. Скапцову – за проведение термогравиметрического анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-33-00591).

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors want to thank Vladimir B. Nalbandyan, Ivan A. Bobrikov, Alexey Yu. Nikulin, Alexander V. Sevryugin for registration of X-ray diffraction data, Alexander A. Skaptsov for holding TGA.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 16-33-00591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Zaccaria R. P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 257. P. 421–443.
2. Li H., Liu X., Zhai T., Li D., Zhou H. Li_3VO_4 : A promising insertion anode material for lithium-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. 2013. Vol. 3. P. 428–432.
3. Li M., Yang X., Wang C., Chen N., Hu F., Bie X., Wei Y., Du F., Chen G. Electrochemical properties and lithium-ion storage mechanism of LiCuVO_4 as an intercalation anode material for lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 586–592.
4. Shirakawa J., Nakayara M., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Lithium insertion / removal mechanism of LiCoVO_4 in lithium-ion cells // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. Vol. 7. P. A27–A29.
5. Reddy M. V., Wannek C., Pecquenard B., Vianatier P., Levasseur A. LiNiVO_4 -promising thin films for use as anode material in microbatteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 101–105.
6. Reddy M. V., Levasseur A. Sputtered lithium nickel vanadium oxide (LiNiVO_4) films: Chemical compositions, structural variations, target history, and anodic / cathodic electrochemical properties // *J. Electroanal. Chem.* 2010. Vol. 639. P. 27–35.
7. Julien C. M., Mauger A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: Status and trends // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 951–988.
8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO_4 : A 4.8 volt electrode material for lithium cells // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141. P. 2279–2282.
9. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Synthesis and structure refinement studies of LiNiVO_4 electrode material for lithium rechargeable batteries // *Ionics*. 2013. Vol. 19. P. 17–23.
10. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO_4 cathode material for lithium rechargeable batteries // *Powder Technol.* 2013. Vol. 235. P. 454–459.
11. Qin M. L., Liu W. M., Liang S. Q., Pan A. Q. Facile synthesis of porous LiNiVO_4 powder as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2016. Vol. 26. P. 3232–3237.
12. Kosova N. V. Soft mechanochemical synthesis of materials for lithium-ion batteries: Principles and applications // *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders* / ed. M. Sopic-Lizer. Woodhead Publishing Limited, 2010. P. 331–360.
13. Kosova N. V., Rezepova D. O., Slobodyuk A. B. Effect of annealing temperature on the structure and electrochemistry of LiVO_3 // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 167. P. 75–83.
14. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ // *J. Solid State Chem.* 2001. Vol. 160. P. 444–449.
15. Cao X., Xie L., Zhan H., Zhou Y. Rheological phase synthesis and characterization of LiNiVO_4 as a high voltage cathode material for lithium ion batteries // *J. New Mater. Electrochem. Syst.* 2008. Vol. 11. P. 193–198.
16. Han X., Tang W., Yi Z., Sun J. Synthesis, characterization and electrochemical performance

of LiNiVO₄ anode material for lithium-ion batteries // *J. Appl. Electrochem.* 2008. Vol. 38. P. 1671–1676.

17. Кулова Т. Л., Скундин А. М. Простой метод диагностики причин деградации электродов при циклировании литий-ионных аккумуляторов // *Электротехн. энергетика.* 2011. Т. 11, № 4. С. 171–178.

18. Compound-Web Plus – compounds stored in the Fact inorganic pure substances database, 2014. URL: <http://www.crct.polymtl.ca/compweb.php> (дата обращения: 10.08.2017).

19. Su D. S., Schlögl R. Thermal decomposition of divanadium pentoxide V₂O₅: Towards a nanocrystalline V₂O₃ phase // *Catal. Lett.* 2002. Vol. 83. P. 115–119.

REFERENCES

1. Goriparti S., Miele E., Angelis F. De, Fabrizio E. Di, Zaccaria R. P., Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 257, pp. 421–443.

2. Li H., Liu X., Zhai T., Li D., Zhou H. Li₃VO₄: A promising insertion anode material for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2013, vol. 3, pp. 428–432.

3. Li M., Yang X., Wang C., Chen N., Hu F., Bie X., Wei Y., Du F., Chen G. Electrochemical properties and lithium-ion storage mechanism of LiCuVO₄ as an intercalation anode material for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 586–592.

4. Shirakawa J., Nakayara M., Ikuta H., Uchimoto Y., Wakihara M. Lithium insertion / removal mechanism of LiCoVO₄ in lithium-ion cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, vol. 7, pp. A27–A29.

5. Reddy M. V., Wannek C., Pecquenard B., Vinatier P., Levasseur A. LiNiVO₄-promising thin films for use as anode material in microbatteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 101–105.

6. Reddy M. V., Levasseur A. Sputtered lithium nickel vanadium oxide (LiNiVO₄) films: Chemical compositions, structural variations, target history, and anodic / cathodic electrochemical properties. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 639, pp. 27–35.

7. Julien C. M., Mauger A. Review of 5-V electrodes for Li-ion batteries: Status and trends. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 951–988.

8. Fey G. T.-K., Li W., Dahn J. R. LiNiVO₄: A 4.8 volt electrode material for lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, pp. 2279–2282.

9. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Synthesis and structure refinement studies of LiNiVO₄ electrode material for lithium rechargeable batteries. *Ionics*, 2013, vol. 19, pp. 17–23.

10. Prakash D., Masuda Y., Sanjeeviraja C. Structural, electrical and electrochemical studies of LiCoVO₄ cathode material for lithium rechargeable batteries. *Powder Technol.*, 2013, vol. 235, pp. 454–459.

11. Qin M. L., Liu W. M., Liang S. Q., Pan A. Q. Facile synthesis of porous LiNiVO₄ powder as high-voltage cathode material for lithium-ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 2016, vol. 26, pp. 3232–3237.

12. Kosova N. V. Soft mechanochemical synthesis of materials for lithium-ion batteries: Principles and applications. In: *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*. Ed. M. Sopic-Lizer. Woodhead Publishing Limited, 2010, pp. 331–360.

13. Kosova N. V., Rezepova D. O., Slobodnyuk A. B. Effect of annealing temperature on the structure and electrochemistry of LiVO₃. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 167, pp. 75–83.

14. Kosova N. V., Vosel S. V., Anufrienko V. F., Vasenin N. T., Devyatkina E. T. Reduction processes in the course of mechanochemical synthesis of Li_{1+x}V₃O₈. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 160, pp. 444–449.

15. Cao X., Xie L., Zhan H., Zhou Y. Rheological phase synthesis and characterization of LiNiVO₄ as a high voltage cathode material for lithium ion batteries. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, 2008, vol. 11, pp. 193–198.

16. Han X., Tang W., Yi Z., Sun J. Synthesis, characterization and electrochemical performance of LiNiVO₄ anode material for lithium-ion batteries. *J. Appl. Electrochem.*, 2008, vol. 38, pp. 1671–1676.

17. Kulova T. L., Skundin A. M. Prostoy metod diagnostiki prichin degradatsii elektrodov pri tsiklirovaniy lityy-ionnykh akkumulyatorov [A simple method for diagnosing the causes of electrode degradation when cycling lithium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya Energetika* [Electrochemical energetics], 2011, vol. 11, no. 4, pp. 171–178 (in Russian).

18. Compound-Web Plus – compounds stored in the Fact inorganic pure substances database, 2014. Available at: <http://www.crct.polymtl.ca/compweb.php> (accessed: 10 July 2017).

19. Su D. S., Schlögl R. Thermal decomposition of divanadium pentoxide V₂O₅: Towards a nanocrystalline V₂O₃ phase. *Catal. Lett.*, 2002, vol. 83, pp. 115–119.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ушаков Арсений Владимирович – кандидат химических наук, ассистент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследова-

тельский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: arsenivushakov@ya.ru

Махов Семён Викторович – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: semen_mahov@mail.ru

Блюкина Виктория Александровна – магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: buluykinavika@mail.ru

Романова Вероника Олеговна – кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии. Служебный тел.: +7 (8452) 51-64-13, e-mail: nikanor_verona@mail.ru

Редактор *И. Ю. Бучко*
Обложка художников *А. З. Юзбашева, О. С. Кузнецова*
Оригинал-макет подготовил *И. А. Каргин*
Корректор *Е. Б. Крылова*
Технический редактор *Т. А. Трубникова*

Учредители:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет «МЭИ»»
111250, г. Москва, ул. Красноказарменная, д. 14

Некоммерческая организация Национальная ассоциация производителей источников тока «РУСБАТ»
129626, г. Москва, Мытищинская 3-я ул., д. 16

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

Подписано в печать 25.12.2017. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 9.3 (10.0). Тираж 250. Цена свободная. Заказ 177-Т.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Саратовского университета.
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А.

ISSN 1608-4039



9 771608 403005



1 7 0 0 4