

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТОННОГО ПЕРЕНОСА В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ NiOOH В УСЛОВИЯХ НЕЛИНЕЙНОЙ ДИФФУЗИИ. 2. АНАЛИЗ РЕШЕНИЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск
Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, г. Днепропетровск

Решена математическая модель нестационарного процесса разряда твердофазного активного вещества в единичном кристалле. Процесс в начале разряда локализуется вблизи области электронного контакта. Показано, что вследствие изменения электрического сопротивления твердой фазы и коэффициента диффузии протона в кристаллической решетке функция распределения плотности тока имеет форму затухающей волны, движущейся в направлении от контакта к краю кристалла.

В предыдущем сообщении [1] была сформулирована математическая модель процесса обратимого восстановления оксигидроксида никеля NiOOH, сопровождающаяся сопряженным процессом интеркаляции катиона водорода из электролита в кристаллическую решетку активного вещества. Водород отщепляется в реакционном акте от молекулы воды $\text{NiOOH} + \bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$. Принято считать [2–4], что ограничение скорости процесса связано с торможением диффузии протона в кристаллической решетке активного вещества, хотя в некоторых работах [2] механизм торможения связывают с миграцией протонов в электрическом поле.

Так как в процессе внедрения катионов изменяется химический состав и структура твердофазного активного вещества, изменяются и его физические свойства — удельное электрическое сопротивление материала и эффективный коэффициент диффузии протонов в кристаллической решетке. Вследствие этого в процессе разряда деформируется структура электрического поля и распределение плотности тока в частицах.

Данные об удельном сопротивлении обоих гидроксидов никеля противоречивы. По данным [2] удельное сопротивление NiOOH колеблется в пределах 10^2 – 10^6 Ом·см, а продукт разряда — Ni(OH)₂ практически является диэлектриком с удельным сопротивлением 10^{15} Ом·см. Применительно к NiOOH по коэффициентам диффузии протона в литературе приводятся величины, различающиеся на много порядков. Указывают в [5] интервал от 10^{-7} до 10^{-13} см²/с, а в обзоре [6] даже до 10^{-23} см²/с. Различия объясняют свойствами разных реальных материалов, степенью разряженности активного вещества NiOOH,

кристаллической структурой и т.д. По нашим экспериментальным данным [7] значение коэффициента диффузии протона в NiOOH составляет $\sim 10^{-10}$ см²/с.

При насыщении кристаллической решетки NiOOH протонами коэффициент диффузии должен уменьшаться, а в состоянии насыщения — формально до нуля, так как полностью заполненная протонами твердая фаза не оставляет возможности для их движения. Реально же значительная дефектность структуры решетки, а также наличие воды между микрокристаллами внутри частиц должны заметно ослаблять эту формальную закономерность.

Вследствие низкой электронной проводимости частиц активного вещества, особенно в незаряженном состоянии, к нему обычно добавляют порошок электропроводного компонента — графита, который частично экранирует рабочую поверхность. В такой системе электрохимический процесс должен наиболее интенсивно протекать вблизи точек электронного контакта между частицами графита и активного вещества. В этой области сразу же в начале разряда можно было бы ожидать увеличения электрического сопротивления материала и блокирования области в окрестности контакта неэлектропроводным продуктом реакции, и быстрого окончания процесса.

Однако на практике этого не наблюдается. Причина, по-видимому, заключается в особенностях распределения тока в объеме твердой фазы в областях вокруг электронных контактов. Поэтому представляется интересным установить динамику процесса разряда в области электронного контакта частицы активного вещества и выяснить действие механизма, предотвращающего блокирование кон-

такта в начальных стадиях процесса.

Упрощенная физическая модель пористого электрода

Модель тонкого пористого электрода с твердофазным реагентом подробно описана в [1] (рис. 1,а). Она представлена в форме одной плоской пластинки толщиной $2G$ (эквивалент размера частицы) из материала активного вещества, с площадью, равной суммарной внутренней поверхности частиц активного вещества. На обеих сторонах пластинки расположены контактные полоски графита (токоподвод) прямоугольного сечения с ребром E и расстоянием между ними $2(H-E)$. На рисунке 1б показано поперечное сечение единичного повторяющегося фрагмента такой модели, ограниченное с трех сторон плоскостями симметрии, перпендикулярными к плоскости рисунка (штриховые линии).

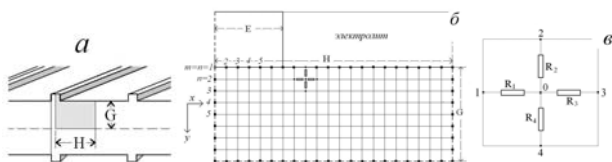


Рис. 1. Модель пористого электрода (а), повторяющийся фрагмент плоской модели электрода (б) и элемент сеточной двумерной модели фазы активного вещества (в)

В этой модели трехмерного электрода частные производные параметров электрического и концентрационного полей по координате, перпендикулярной плоскости рисунка, равны нулю, т.е. оба поля плоскопараллельные. Это позволяет сформулировать сравнительно простую двумерную задачу расчета в плоскости $H \times G$ полей концентраций, токов и потенциалов. В модели электродного фрагмента рабочей поверхностью является верхняя плоскость, показанная на рисунке проекцией H . Часть рабочей поверхности экранирована токоотводом с длиной области электронного контакта E . Электрохимический процесс идет на участке длиной $(H-E)$, граничащем с электролитом.

Задача решалась численным методом на квадратной сетке переменных сопротивлений $M \times N$ узлов на плоскости $H \times G$ с шагом Δ . Сопротивления между узлами сетки связаны с локальным удельным сопротивлением соотношением $R = \rho(x,y)/\Delta$.

Модель диффузии

В плоскости $H \times G$ концентрационное поле описывается двумерным уравнением нелинейной нестационарной диффузии с коэффициентом диффузии протонов $D(C)$, зависящем от их концентрации в твердой фазе, и граничными условиями на нижней и боковых линиях, выражающих отсутствие потоков через границы (условие симметрии):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D(C) \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right), \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial C}{\partial y} = 0. \quad (1)$$

На рабочей поверхности $y=0$ скорость изменения концентрации протонов определяется алгебраической суммой интеркаляционного потока протонов из раствора в твердую фазу, пропорционального плотности тока, и потока диффузии от поверхности внутрь кристалла, пропорционального градиенту концентрации протонов в поверхностном слое:

$$g|_{x,y=0} = \frac{i_x}{F} + D_{x,y=0} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,y=0},$$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} |_{x,y=0} = \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{i_x}{F} + D_{x,y=0} \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,y=0} \right]. \quad (2)$$

Зависимость коэффициента диффузии от концентрации протонов для NiOOH формально представлена степенной функцией:

$$D = D_0 \cdot [1 - (C/C_{\max})]^{1/4}, \quad (3)$$

где C_{\max} — максимальная концентрация протонных вакансий, D_0 — коэффициент диффузии в состоянии полной заряженности. Согласно (3) коэффициент диффузии почти не изменяется в широком интервале степеней поглощения протона, приблизительно до $\alpha \rightarrow 0,7-0,8$, и только при больших значениях $\alpha \rightarrow 1$ обнаруживается быстрое уменьшение значения D почти на порядок.

Модель электрического поля в твердой фазе. Электрическое поле в плоскости $H \times G$ описывается неоднородным уравнением, которое следует из уравнения неразрывности для токов и закона Ома

$$\text{div}(i) = -\text{div} \left(\frac{1}{\rho(x,y)} \text{grad} U \right) =$$

$$= \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\rho(x,y)} \frac{\partial U}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{\rho(x,y)} \frac{\partial U}{\partial y} \right) \right] = 0, \quad (4)$$

где $U(x,y)$ — потенциалы точек поля с координатами (x,y) , $\rho(x,y)$ — удельное электрическое сопротивление твердой фазы, зависящее от концентрации протонов в точке (x,y) .

Граничные условия задачи на трех проекциях плоскостей симметрии (штриховые линии на рис. 1,б) определяются условиями отсутствия тока через границы:

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0. \quad (5)$$

Граничное условие на рабочей поверхности (проекция Н) устанавливает значения потенциалов — нулевой потенциал $U=0$ в зоне электронного контакта Е, и заданное значение потенциала $U^*=\text{const}$ в узловых точках границы фаз (Н–Е) активное вещество-электролит. Значение U^* можно рассматривать как напряжение ячейки при условии, что поляризация противоиэлектрода и падение напряжения в электролите равны нулю.

В модели принята упрощенная линейная форма зависимости логарифма удельного сопротивления от концентрации протонов C_i :

$$\begin{aligned} \ln(\rho) = \ln(\rho_0) + \\ + \frac{C_{\max} - C_{\tau}}{C_{\max}} \cdot [\ln(\rho_K) - \ln(\rho_0)], \end{aligned} \quad (6)$$

где ρ_0 и ρ_K — соответственно начальное (степень заряженности $\alpha=1$, $C=0$) и конечное ($\alpha=0$, $C=C_{\max}$) значения удельного сопротивления, C_{\max} — предельная концентрация протонов в кристаллической решетке.

Примем, что регистрируемая поляризация электрода, на котором протекает электрохимический процесс в твердой фазе, связана с торможением диффузии протонов в кристаллической структуре активного вещества. Для этого случая можно воспользоваться классическим выражением для концентрационной поляризации

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{\max} - C}{C_{\max}}. \quad (7)$$

Токи $I_{m,1}$ узлов на рабочей поверхности $n=1$ определяются в дискретной форме для узла $m,1$ из условия

$$(U_{m,1} - U_{m,2}) = I_{m,1} \cdot R_{m,1} + \eta, \quad (8)$$

где $U_{m,1} = U^*$ — заданное значение потенциала на рабочей поверхности.

Результаты моделирования и обсуждение

Общий вид первичного решения в виде поля потенциалов и распределения плотности тока показан на рис. 2. Как и следовало ожидать, ток локализуется вблизи границы контакта трех фаз. Однако результаты моделирования выявили важный факт — в переносе электронного тока участвует и область частицы, экранированная тоководом. Иначе говоря, экранирование части рабочей поверхности частиц не препятствует ей полностью участвовать в переносе тока. Однако степень экранирования $z=E/H$ рабочей поверхности изме-

няет конфигурацию поля и должна оказывать определенное влияние как на величину измеряемого омического сопротивления элементарного кристалла, так и на величину истинной плотности тока.

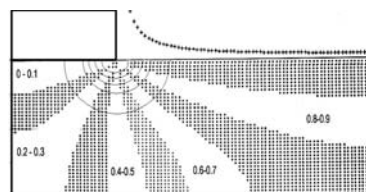


Рис. 2. Поле потенциалов в сечении модели электрода. Степень экранирования $\zeta=0,3$; $G=40$ мкм, $\rho=10^5$ Ом·см. Числа указывают значения относительных потенциалов $U/U^*=\text{const}$ для изолиний, ограничивающих заштрихованные области. График сверху — распределение относительной плотности тока $i_x/i_{x=0}$ по длине неэкранированного участка поверхности модели

Интегрирование локальной функции распределения плотности тока разряда по длине неэкранированной части частицы (Н–Е) площадью $(H-E) \cdot \Delta$ дает величину общего тока I фрагмента $(H-E) \cdot \Delta$. Отношение $I/(G \cdot H \cdot \Delta) = i_V$ А/см³ представляет собой объемную плотность тока, а отношение $U^*/i_V = r_V$ Ом·см³ — эффективное удельное объемное сопротивление. Обе величины, i_V и r_V , можно измерить экспериментально. Из общих соображений понятно, что между сопротивлениями ρ и r_V существует прямая пропорциональность, $\rho = \text{const} \cdot r_V$.

Решения модели при различных конфигурациях рабочей области (разные размеры частиц $h=H$ и степени экранирования поверхности ζ) действительно показывают строгую пропорциональность между значениями ρ и r_V . Это подтверждает корректность математической модели. Так как удельное сопротивление фазы $\text{NiOOH}/\text{Ni(OH)}_2$ может изменяться на несколько порядков, искомую зависимость $\rho=f(r_V)$ удобнее представить в обобщенной логарифмической форме:

$$\text{Log}(\rho) = A_0 + A_1 \cdot \text{Log}(r_V). \quad (9)$$

Константа A_0 , как можно было ожидать, оказалась зависящей от характерного размера модельной частицы $h=H$. Зависимость $A_0=f_0(h)$ была аппроксимирована полиномом 2-го порядка методом наименьших квадратов и получено выражение:

$$A_0 = 7,1096 - 0,0603h + 0,0004h^2, \quad \sigma = 0,0079, \quad (10)$$

где значения h представлено в мкм, σ — среднеквадратичное отклонение.

Среднеквадратичное отклонение определения коэффициента A_0 менее 2% (коэффициент вариации равен 1,13%). Константа A_1 практически не зависит от h и равна единице.

Из физического смысла задачи очевидно, что значение удельного сопротивления фазы реагента ρ является константой, и не должно зависеть от степени экранирования ζ внутренней поверхности электрода (модели) электронными контактами. Иначе говоря, в точном решении при прочих одинаковых условиях, и при $r = \text{const}$, рассчитанное значение r_V также должно быть независимым от ζ . Для проверки этого положения были выполнены расчеты значений r_V применительно к частицам с размером $2h = 50$ мкм. Результаты расчета значений r_V представлены в таблице для двух значений удельного сопротивления кристалла r (входная константа):

ζ	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
$\rho = 10^5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	0,25	0,23	0,22	0,22	0,22	0,22	0,24
$\rho = 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$	6,42	6,09	5,98	5,97	6,02	6,16	6,53

Из этих данных видно, что в широкой области степеней экранирования $0,3 < \zeta < 0,7$ отклонение величины r_V от среднего не превышает 2–3%. Отсюда следует, что параметр A_0 можно считать не зависящим от ζ .

Найденная зависимость $\rho = f(r_V)$ была использована в [8] для определения динамики изменения удельного сопротивления активного вещества в процессе заряжения-разряжения. Возрастание сопротивления твердой фазы в процессе разряда было зафиксировано, несмотря на шунтирование сопротивления твердой фазы внутрикристаллической водой.

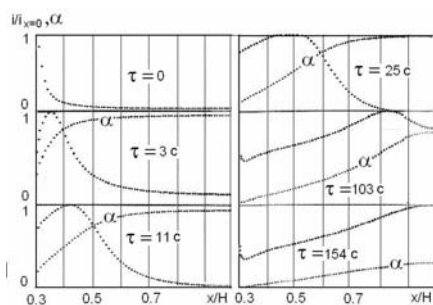


Рис. 3. Распределение относительной локальной плотности тока по длине H модельного элемента, и кривые локальной степени заряженности (обозначены символом α) в различные моменты времени t (числа на графиках). Максимальные значения плотности токов на рисунках для моментов времени $t = 0, 3, 11, 25, 103, 154$ с соответственно равны 19,1; 9,8; 5,2; 4,6; 4,4; 3,8; 1,9 ($\times 10^{-10}$) А/см²

Результаты серии расчетов, показанные на рис. 3, позволяют понять механизм, который предотвращает блокирование области электронного контакта. В начальный момент времени $\tau = 0$ распределение плотности тока имеет типичную экспоненциальную форму с максимумом тока на границе контакта (здесь $x/H = 0,3$, рис. 2). Тонкий слой кристалла в этой зоне сразу же блокируется

продуктом реакции и плотность тока резко снижается (начальные участки кривых для момента времени $\tau = 3$ с). Одновременно уменьшается локальная степень заряженности активного вещества α . Однако далее ток не прекращается, как можно было бы ожидать. Электронный поток обходит блокированную область через слой, расположенный на большей глубине под плоскостью электронного контакта (левее точки $x/H = 0,3$, рис. 2). Так как длина пути электронного потока увеличивается, величина тока уменьшается. При этом максимум плотности тока (протонного потока через границу электрод-электролит, $x/H = 0,3 \dots 1$) сдвигается дальше от границы электронного контакта $x/H = 0,3$, а сама функция распределения плотности тока приобретает форму затухающей волны, непрерывно движущейся от электронного контакта к правому краю модельного фрагмента ($x/H = 1$). Характерно, что по мере продвижения гребня волны вправо вблизи границы контакта ($x/H = 0,3$) концентрация протонных вакансий снова начинает возрастать ($\tau = 11 \rightarrow 25$ с), из-за того, что возникший градиент концентрации протонных вакансий вызывает появление диффузионных потоков вакансий из более удаленных областей с наибольшей степенью заряженности. Отсюда следует, что плотность тока в любой точке рабочей поверхности модели изменяется по закону затухающих периодических колебаний.

Описанный колебательный механизм разряда реализуется в микромасштабах отдельных частиц. На обычных пористых электродах с высокой концентрацией электронных контактов и произвольными геометрическими параметрами частиц колебательные процессы на отдельных частицах имеют разные частотные характеристики и произвольно смещены по фазе. По этой причине экспериментально обнаружить колебательные явления, по-видимому, затруднительно. Однако обнаруженный путем численного моделирования механизм процесса разряда частицы NiOOH позволяет дать убедительное объяснение того факта, что процесс разряда не прерывается из-за блокирования электронных контактов неэлектропроводным продуктом Ni(OH)₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошель Н.Д., Малышев В.В., Костыря М.В. Закономерности протонного переноса в кристаллической решетке NiOOH в условиях нелинейной диффузии. 1. Математическая модель // Вопр. химии и хим. технологии. — 2009. — № 2. — С.144-147.
2. Srinivasan Venkat, Weidner John W., White Ralph E. Mathematical Models of nickel hydroxide active material // J. of Solid State Electrochemistry. — 2000. — Vol.4. — P.367-382.
3. Nickel hydroxide gaining in different medias and its

influence on electrochemical behavior in composition nickel electrode / V.A. Kotok, N.D. Koshel, V.L. Kovalenko, V.V. Malyshev // *Advance Batteries and Accumulators: Proc. 8th Electrochem. Symp.* — Brno. — 2007. — P.202-206.

4. *Interrelation* between structural and electrochemical properties of the cathode based on vanadium oxide for rechargeable batteries / Shembel E., Apostolova R., Nagyrny V., Aurbach D., Markovsky B. // *J. of Power Sources.* — 1999. — № 81/82. — P.480-486.

5. Барсуков В.Э. Теория многоуровневой макрокинетики в динамических системах с твердофазным реагентом: дисс...докт. хим. наук: 02.00.05. — Днепропетровск, 1985. — 448 с.

6. *Структурные и электрохимические свойства гидроксидов никеля* / Вольнский В.В., Лопашев А.В., Казаринов И.А., Цымбаленко Е.В., Колесников И.В. // *Электрохимическая энергетика.* — 2004. — Т.4. — № 4. —

C.179-194.

7. Кошель Н.Д., Коток В.А. Оценка кинетической активности твердофазной редокс-системы NiOOH/Ni(OH)₂ // *Электрохимическая энергетика.* — 2010. — Т.10. — № 2. — С.91-96.

8. Koshel' N.D. and Malyshev V.V. Surface Engineering and Applied Electrochemistry. Measurement of the Resistivity of the Electrode NiOOH/Ni(OH)₂. Solid Phase Active Substance during the Discharge Process // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry.* Allerton Press, Inc. — 2010. — Vol.46. — № 4. — P.348-351.

Поступила в редакцию 29.02.2012