

УДК 541.546

В.В. Матвеев, С.Г. Ларионов, Н.Д. Кошель

КАПСУЛИРОВАННЫЙ ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ. ВЛИЯНИЕ ТОКА РАЗРЯДА И РАЗМЕРОВ ЗЕРЕН НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Исследованы особенности гальваностатических поляризационных кривых зерен $\text{Ni}(\text{OH})_2$, покрытых тонким слоем пористого металлического никеля. Построены вольтамперные характеристики активного вещества при различных степенях разрядности электрода, а также зависимость емкости электродов от величины разрядного тока и размера зерен. Показано, наличие трех участков на вольтамперных кривых: резко нелинейного начального, линейного промежуточного и участка предельного тока. Получены данные, указывающие на делокализацию электрохимической реакции в конце окисления. Предложено объяснение «гистерезиса» кривых заряд-разряд, базирующееся на идее конкуренции заряжения и фарадеевского процесса. Эффект может наблюдаться при диспергировании зерен на наноразмерные частицы и малых плотностях тока обмена.

Введение

Данная статья является продолжением работ [1,2] и направлена на изучение особенностей разрядных и вольтамперных характеристик электродов спрессованных из металлизированного (капсулированного) металлическим никелем гидроксида никеля.

Капсулирование позволяет изготовить электроды со строго заданными размерами зерен активного вещества, чего трудно добиться при использовании традиционных методов изготовления химических источников тока [3].

В этой работе мы рассчитывали выявить влияние размеров зерен гидроксида на зависимость разрядной емкости от величины тока [3] и эффект гистерезиса [4,5]. Суть последнего заключа-

ется в том, что при зарядке электродов происходит окисление никеля до $\text{Ni}(\text{OH})_2$, а при разрядке происходит восстановление $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до никеля. В зависимости от скорости зарядки и разрядки процесс может протекать по разным путям, что приводит к гистерезису.

ется в том, что зависимость бестокового потенциала от степени заряженности гидроксида никеля, снятая в процессе разрядки, не совпадает с зависимостью, снятой в обратном процессе зарядки. Разница значений потенциала на двух указанных зависимостях достигает 80–100 мВ [4].

Для объяснения гистерезиса выдвигались разные гипотезы [5,6], однако их следует признать экзотичными. В частности, подход, построенный по аналогии с теорией гистерезиса ферромагнетиков [5], вызывает большие сомнения. Поэтому исследования указанного эффекта остаются актуальными.

Методика эксперимента

В данной работе были использованы электроды из металлизированного β -гидроксида никеля [1], подготовка и начальная стадия испытания (формировка) которых подробно описаны в [2].

В этой работе были задействованы электроды из порошка гидроксида 3-х фракций: 200–315 (I), 100–112 (II), 40–50 мкм (III) со степенью покрытия соответственно 12,2; 22,5 и 35% Ni, и одним и тем же количеством $\text{Ni}(\text{OH})_2$ –50 мг. Габаритная площадь электрода – 1 см². Конструкция ячейки для испытаний приведена в [7]. В качестве электролита в работе использовали 6М раствор щелочи КОН: (26 вес.%; 1,25 г/см³), Циклирование вели в непрерывном режиме с использованием многоканального потенциостата P2-08 [8].

Электроды формировали в гальваностатическом режиме при одинаковом токе заряда и разряда 2,5 мА (соответствует току 0,17 С). Заряд вели в течении фиксированного времени – 8 ч. Разряд завершали по достижении потенциала –1,0 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода. Электрохимические испытания проводили в непрерывном режиме при температуре 18°C.

По достижении максимальной емкости, после ~50 циклов заряда-разряда, (эволюцию характеристик при формировке см. в [2]) циклирование переводили в режим с увеличением разрядного тока на каждом следующем цикле в 2 раза, т.е. меняли разрядный ток в следующей последовательности: 2,5; 5,0; 10,0; ...; 160,0 мА. Потом последовательность повторяли.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные разрядные кривые для порошков гидроксида никеля различной дисперсности, полученные в первых сериях варьирования тока, приведены на рис. 1. Как видно из сравнения кривых, увеличение тока от 2,5 до 160 мА (от 0,17 до 10,88 С, соответственно), т.е. в 64 раза, приводит к заметному уменьшению максимальной разрядной емкости, причем емкость падает тем быстрее, чем крупнее размер зерен $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Это хорошо иллюстрирует рис. 2, где приведено значение удельной разрядной емкости перед переключением на заряд, т.е. при $E = -1,0$ В.

Кривые, помеченные одинаковыми маркерами, получены на одном и том же электроде, но соответствуют разным повторяющимся сериям увеличения тока разряда. Каждая новая серия дает немного меньшую емкость, чем предыдущая. Любопытен тот факт, что заметная деградация емкости для мелких зерен гидроксида никеля наблюдается лишь при больших токах разряда (для фракции 40–50 мкм при $|I| > 200$ мА), а для более крупных, при несколько меньших токах (для зерен 100–115 мкм при $|I| \sim 150$ мА; для 200–315 мкм при $|I| \sim 20$ мА). Области максимальной деградации отмечены на рис. 2 стрелками.

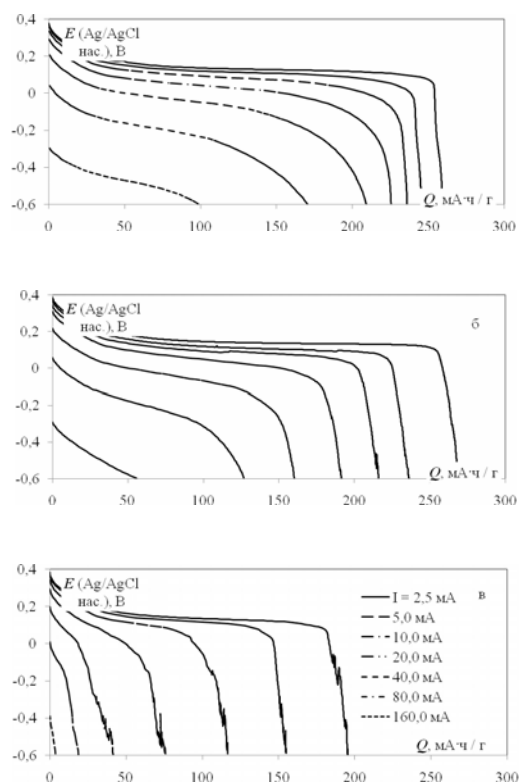


Рис. 1. Разрядные характеристики при различных токах для капсулированного гидроксида никеля разной дисперсности: а – d=40–50 мкм; б – 100–115; в – 200–315 (обозначения кривых одинаковы для всех рисунков)

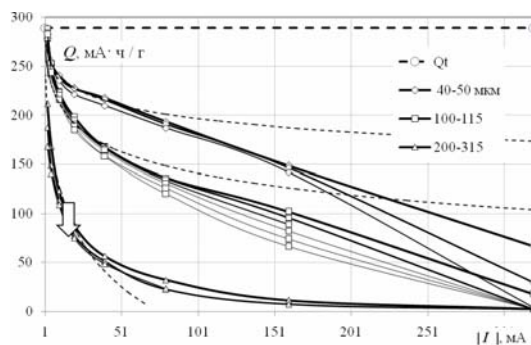


Рис. 2. Зависимость предельной удельной разрядной емкости от тока разряда для электродов с $\text{Ni}(\text{OH})_2$ различной дисперсности

Экспериментальные зависимости удельной разрядной емкости от тока разряда, для не слишком больших токов (0–40 мА), хорошо аппроксимируются зависимостью

$$Q=Q_0-b\cdot\ln(1+I),$$

где параметр Q_0 соответствует теоретической удельной емкости электрода равной 289,08 мА·ч/г. Значения параметра b для разных электродов были подобраны с помощью пакета научной графики «OriginPro» и составили для фракций I (крупная), II, III, соответственно: 66,9; 32,1; 20,1 мА·ч/г. Как можно видеть из рис. 3, параметр b растет с увеличением среднего размера зерна почти линейно и его можно аппроксимировать зависимостью $b=k\cdot d$, где $k=0,27$ мА·ч/(г·мкм).

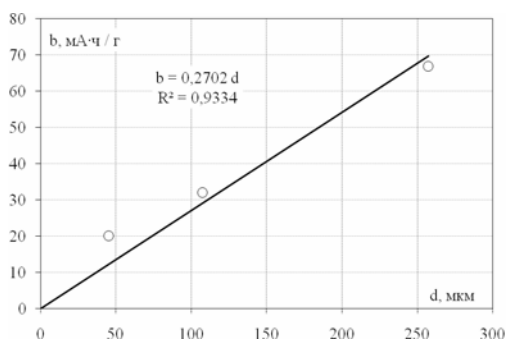


Рис. 3. Зависимость аппроксимирующего параметра b от среднего размера зерен $Ni(OH)_2$

Используя графики, приведенные на рис. 1, можно для заданных значений разрядной емкости, которая характеризует степень полноты протекания реакции восстановления, построить вольтамперные (поляризационные) характеристики. $I-E$ кривые, полученные для разных состояний электрода на системах разной дисперсности, приведены на рис. 4. Следует заметить, что вольтамперные кривые, которые получаются после отдачи заряда, соответствующего удельной емкости 25 мА·ч/г, несколько отличаются от остальных. В этот период, еще продолжается процесс перезарядки зерен активного вещества, которые, как показано в [2,9–12] сами имеют сложную дисперсную структуру, пропитанную электролитом. На кривых $I-E$, построенных для больших значений емкости Q , можно выделить три области. При малых поляризациях и токах (до 10 мА), как хорошо видно и графика встроено в рис. 4,б, $I-E$ кривые имеют вид, характерный для кинетических экспоненциальных зависимостей. Далее следует область линейной зависимости тока от потенциала, а затем типичная для многих электрохимических процессов область, похожая на предельный ток. Из рис. 4,б, 4,в хорошо видно, что, чем крупнее зерна, тем при меньшей разрядной

емкости достигается область перехода к предельному току и тем меньше токи в этой области. По сути, связь между этими токами и емкостью дают зависимости, построенные на рис. 2.

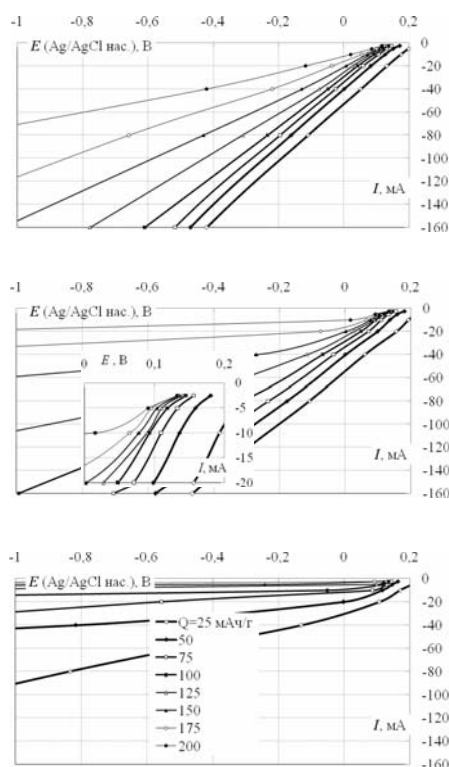


Рис. 4. Изменение вольтамперных кривых по мере разряда для гидроксида никеля разной дисперсности: а — $d=40-50$ мкм; б — $100-115$; в — $200-315$

Аппроксимируем вольтамперные зависимости линейных участков кривых на рис.4 прямыми вида $I=k(E-E_0)$. Здесь k — параметр, имеющий смысл эффективной электропроводности частицы, E_0 — некий «псевдоравновесный» потенциал, который можно определить, экстраполируя линейные участки вольт-амперных характеристик до пересечения с осью потенциалов. Параметры k , E_0 , являются функциями состояния заряженности Q реагента и размеров зерен d . Результаты аппроксимации приведены в таблице. Там же приведены диапазоны токов, для которых проводили аппроксимацию. Уровень достоверности аппроксимации R^2 во всех случаях не был меньше 0,998. По полученным данным построены графики, представленные на рис. 5.

Эффективная электропроводность, как видно из рис. 5,а, падает по мере восстановления активного вещества, что согласуется с известными данными [4,7]. Связано это с малой электропроводностью восстановленной фазы $Ni(OH)_2$ по сравнению с окисленной фазой $NiOOH$, которая была сформирована при заряде. Заметная зависимость эффективной электропроводности от размеров зерен реагента в начале разряда и почти полное отсутствие такой зависимости при его за-

Зависимость эффективной электропроводности k и «псевдоравновесного» потенциала E_0 от состояния разряженности и размера кристаллов (указаны диапазоны токов для которых проводилась аппроксимация)

| d, мкм | 40–50 | | | 100–115 | | | 200–315 | | |
|--------|--------|-----------|--------------------------|---------|-----------|--------------------------|---------|-----------|--------------------------|
| | κ, мСм | E_0 , В | $I_{\min}-I_{\max}$, mA | κ, мСм | E_0 , В | $I_{\min}-I_{\max}$, mA | κ, мСм | E_0 , В | $I_{\min}-I_{\max}$, mA |
| 0 | 241,3 | 0,386 | 2,5,0–360,0 | 244,8 | 0,387 | 2,5–320,0 | 201,6 | 0,396 | 2,5–40,0 |
| 25 | 251,3 | 0,213 | 5,0–160,0 | 227,6 | 0,239 | 5,0–160,0 | 150,1 | 0,239 | 5,0–20,0 |
| 50 | 250,3 | 0,165 | 5,0–160,0 | 210,6 | 0,189 | 5,0–160,0 | 157,3 | 0,179 | 2,5–10,0 |
| 74 | 239,5 | 0,145 | 5,0–160,0 | 184,7 | 0,175 | 5,0–160,0 | 127,7 | 0,166 | 2,5–10,0 |
| 100 | 213,9 | 0,139 | 5,0–160,0 | 171,7 | 0,156 | 5,0–80,0 | 136,5 | 0,155 | 2,5–5,0 |
| 125 | 174,4 | 0,144 | 5,0–160,0 | 151,0 | 0,152 | 5,0–40,0 | 88,0 | 0,156 | 2,5–5,0 |
| 150 | 134,1 | 0,155 | 5,0–80,0 | 143,6 | 0,142 | 5,0–20,0 | | | |
| 175 | 109,2 | 0,146 | 5,0–40,0 | 83,1 | 0,169 | 5,0–20,0 | | | |
| 200 | 73,8 | 0,154 | 5,0–20,0 | 66,5 | 0,166 | 5,0–10,0 | | | |
| 225 | 41,2 | 0,170 | 2,5–10,0 | | | | | | |

вершении указывает на изменение характера локализации электрохимического процесса. Процесс начинается на границе с никелевой капсулой, фронт реакции постепенно размывается и в конце разряда равномерно распределяется во всем объеме. В случае, если бы процесс окисления шел фронтом от поверхности внутрь зерна, эффективная электропроводность была бы пропорциональна площади поверхности или обратно пропорциональна квадрату радиуса зерен. В нашем случае эта зависимость соблюдается только качественно, что указывает на размытость процесса даже на начальном этапе.

доравновесного» потенциала E_0 от степени заряженности. В начале разряда потенциал E_0 быстро меняется, но затем выходит на постоянную величину. Обычно, такое поведение объясняют зависимостью равновесного (по Нернсту) потенциала от степени заряженности электрода [5]. Можно предложить и иную трактовку этой зависимости.

Как было показано в [2], поляризация на начальном участка заряд-разрядных кривых может определяться процессами заряжения нанодисперсных кристаллов, на которые дробится зерно исходного гидроксида никеля после первых циклов заряда. Это подтверждается работами [7,11,12]. Если скорость электрохимической реакции разряда в зерне заторможена, на что указывает вид начальных участков вольтамперных кривых (рис. 4), ток фарадеевского процесса будет пренебрежимо мал по сравнению с током заряжения емкости двойного слоя. В этом случае электрод будет вести себя подобно электроду электрохимического конденсатора. Потенциал будет сохраняться фиксированным в течении длительного времени, а его величина будет определяться зарядом двойного слоя. Так как фарадеевский процесс экспоненциально зависит от поляризации, то он начинает доминировать только по достижении определенного значения ΔE (~20–50 мВ), т.е. с некоторым смещением. При зарядном процессе смещение псевдоравновесного потенциала

При отключении тока потенциал возвращается в зону, где электрохимическая реакция практически прекращается и стабилизируется.

Выводы

Получены зависимости разрядной емкости от тока разряда I и размера d зерен гидроксида никеля. Показано, что Зависимости $Q(I)$ могут быть описаны уравнением типа $Q=Q_0-k \cdot d \cdot \ln(1+I)$.

Выявлены три зоны на вольтамперных характеристиках электрохимического окисления восстановленного $Ni(OH)_2$: нелинейная кинетическая; линейная омическая; зона предельного тока.

Получены данные, указывающие на делокализацию электрохимической реакции в конце

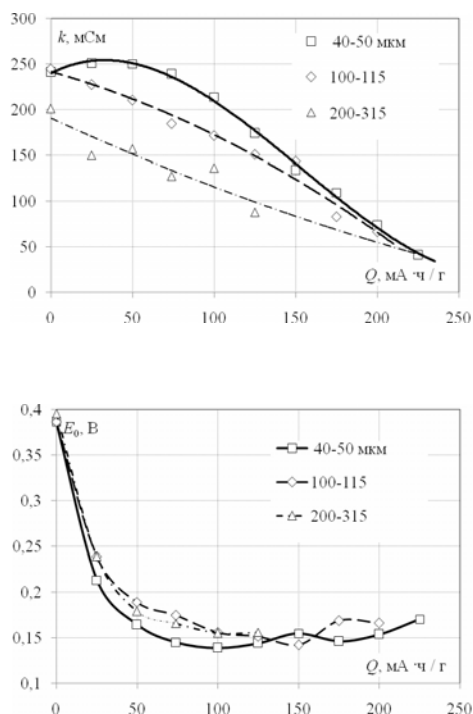


Рис. 5. Изменение эффективной электропроводности (а) и сдвига потенциала (б) по мере разряда активного материала различной дисперсности

Размер зерен, как можно видеть из рис. 5,б, практически не сказывается на зависимости «псев-

окисления.

Предложено новое объяснение «гистерезиса» равновесных потенциалов в гидроксиде никеля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матвеев В.В., Ларионов С.Г.* Капсулированный гидроксид никеля. Электропроводность и фрактальные свойства // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 2. – С.151-155

2. *Матвеев В.В., Ларионов С.Г.* Капсулированный гидроксид никеля. Электрохимические характеристики и их эволюция // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 5. – С.181-187.

3. *Химические источники тока: Справочник /* Ред. Н.В. Коровин, А.М. Скундин. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.

4. *Srinivasan V., Weidner J.W., White R.E.* Mathematical models of the nickel hydroxide active material. (Review) // *J. Solid State Electrochem.* – 2000. – Vol.4. – P.367-382.

5. *Srinivasan V., Weidner J.W., Newman J.* Hysteresis during cycling of nickel hydroxide active material // *J. Electrochem.Soc.* – 2001. – Vol.148. – № 9. – P.A969-A980.

6. *Koshel N.D., Kostyrya M.V.* Mathematical model of local kinetic of nickel oxide electrode // *Surface Engineering and Applied Electrochem.* – 2011. – Vol.47. – № 3. – P.248-250.

7. *Кошель Н.Д., Матвеев В.В., Ларионов С.Г.* Влияние скорости заряжения на электронное сопротивление системы NiOOH/Ni(OH)₂ // *Электронная обработка материалов.* – 2013. – Т.49. – № 4. – С.17–23.

8. *Многоканальная система для электрохимических исследований с возможностью подключения дополнительных датчиков и устройств /* В.В. Матвеев, А.А. Недвига, К.Ю. Полозов, С.Г. Ларионов // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.61-63.

9. *Deciphering the structural transformation during nickel oxyhydroxide electrode operation /* M. Casas-Cabanas, J. Canales-Vazquez, J. Rodriguez-Carvajal, M.R. Palacin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol.129. – P.5840-5842.

10. *Determination of ionic conductivity and its impact on proton diffusion model for nickel hydroxide /* L. Xiao, J. Lu, P. Liu, L. Zhuang // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol.110. – P.2057-2063.

11. *Матвеев В.В., Ларионов С.Г.* Метод однокристалльных половинных электрохимических ячеек и его использование для исследования первого заряда кристаллов гидроксида никеля // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2011. – № 4(2). – С.58-60.

12. *Матвеев В.В., Ларионов С.Г.* Особенности структурно-фазовых превращений гидроксида никеля // *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VII междунар. конф.* – Саратов: изд-во Саратовского ун-та. – 2011. – С.294–297.

Поступила в редакцию 5.07.2013