

В.А. КОТОК, аспирант, **Н.Д. КОШЕЛЬ**, докт. хим. наук,
А.А. ГРЕЧАНЮК, студент, УДХТУ, г. Днепропетровск,
М.В. КОСТЫРЯ, канд. техн. наук,
Е.В. КАШЕВАРОВА, Институт транспортных систем и технологий
НАН Украины «ТРАНСМАГ», г. Днепропетровск

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПОРОШКОВ ГИДРОКСИДА НИКЕЛЯ

У роботі розглянуті порівняльні кінетичні характеристики гідроксида нікелю як активної речовини лужних акумуляторів. Дані отримані методом прискороного імпульсного розряду. Метод розроблено для порівняння характеристик матеріалів, отриманих різними способами.

Comparative kinetic characteristics of nickel hydroxide as active substance of the alkaline accumulators have been examined during the investigation. The results have been received by a method of intensive pulse discharge. The said method was worked out for comparison of characteristics of materials received by various ways.

Метод ускореного імпульсного розряду (УИР) тонких (100 мкм) пористих електродов, описаний в [1 – 3], дозволяє визначати найбільш повну характеристику активного речовини NiOOH – «структурну активність» [3], представляючу собою произведение коефіцієнта дифузії протона в кристаллической решетке на квадрат удельной поверхности пористого електрода DS_0^2 , с^{-1} . При известной величине удельной поверхности можно определить эффективный коэффициент дифузії протонов. В настоящем сообщении приведены результаты исследования структурной активности материалов на основе системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, полученных различными способами.

Експериментальна частина. Активну масу, содержащую небольшое количество фторопластовой эмульсии, запрессовывали в никелевую сетку толщиной 100 мкм. Общая масса чистого гидроксида никеля (II) в разных электродах составляла 0,03 – 0,05 г. Противоелектродом в герметизированной ячейке служил электрод из смеси оксида кадмия с графитом, с многократным превышением количества кадмия по отношению к никелю. Кадмиевый электрод заряжали неполностью. Между электродами располагался се-

паратор из полимерной ткани толщиной 150 мкм, пропитанный электролитом 6М КОН. Заряд электродов производили в 18-часовом режиме с коэффициентом перезаряда 1,2. Разрядные кривые снимали при повышенной плотности тока 6 А/см^3 в гальваностатическом режиме с короткими (2 с) отключения тока для измерения равновесного потенциала и токовыми импульсами 20 с. Для оценок использовали параметры второго разрядного цикла, выполненного при плотности тока 6 А/см^3 , изменения потенциала записывали в память ПК с шагом дискретизации 1 с. Некоторые материалы оценивали также методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

Результаты экспериментов и обсуждение. На рисунке приведены разрядные кривые для промышленного ГЗН, рассеянного на две части с «крупными» (фракция 40 – 70 мкм) и «мелкими» (фракция 0 – 40 мкм) частицами. Электрод из «мелких» частиц разряжается дольше и отдает большую емкость. Это отличие связано с меньшей истинной (поверхностной) плотностью тока разряда на мелких кристаллах. В обоих случаях активное вещество одно и то же, коэффициент диффузии одинаковый, поэтому различие в значениях DS^2 ($5,71 \cdot 10^{-4}$ и $2,29 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$) связано только с величиной внутренней поверхности. Для «крупных» однородных частиц фракции 40 – 70 мкм рассчитанная приблизительно удельная поверхность равна $S \approx 1090 \text{ см}^{-1}$. Отсюда можно оценить и величину коэффициента диффузии протонов числом $D \approx 1,7 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ [4].

На электроде из «крупных» частиц имеет место большая «электрохимическая» поляризация, которая фиксируется как высота пиков на 2-секундных отключениях тока. В точках полуразряда ($\tau = 0.5 \tau_{\text{MAX}}$) она для кривых 1 и 2 равна соответственно около 20 и 80 мВ. Этот эффект качественно тоже понятен, поскольку истинная плотность тока обратно пропорциональна величине удельной поверхности частиц ГЗН. В действительности «электрохимическая» поляризация представляет собой сумму омического падения напряжения в твердой фазе, истинной электрохимической и части концентрационной поляризации.

На электроде из крупных частиц наблюдается постепенное возрастание «электрохимической» поляризации по мере разряжения, тогда как на электроде из частиц 0 – 40 мкм поляризация сохраняется постоянной практически

до конца разряда. Это указывает на значительный вклад падения напряжения на омическом сопротивлении частиц в поляризацию.

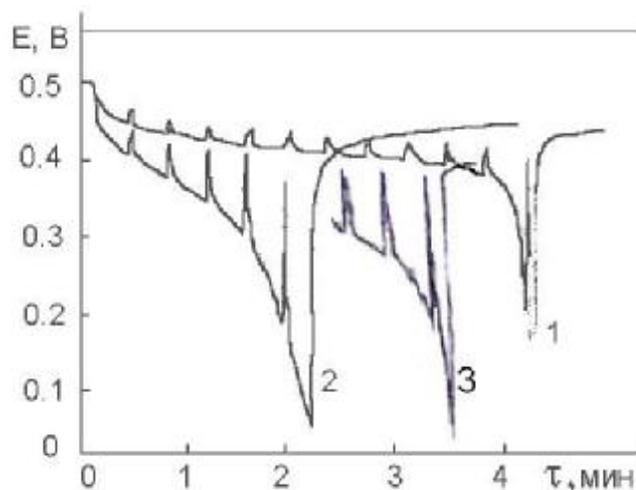


Рисунок – Разрядные кривые УИР на электродах, изготовленных из порошков 0 – 40 мкм (1) и 40 – 70 мкм (2). $i = 6 \text{ А/см}^3$.

$\alpha = 0,320$ (1) и $0,124$ (2).

3 – конечный участок разрядной кривой для ГЗН «Богемия», 0 – 70 мкм.

ГЗН производства предприятия «Богемия», с фракцией частиц 0–70 мкм, показал значение $DS^2 = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, среднее между двумя описанными выше вариантами. Этот результат согласуется с предыдущими результатами, так как фракция 0 – 70 мкм должна иметь среднюю между двумя остальными удельную поверхность. «Электрохимическая» поляризация этого материала также повышена, как и у крупной фракции 40 – 70 мкм.

Исследовали также образцы ГЗН, синтезированные методом быстрого химического осаждения [4] из концентрированных горячих растворов NaOH и $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (тип «М» – мелкие) и методом медленного осаждения из холодных разбавленных растворов (тип «К» – крупные). Для обоих материалов были использованы широкие фракции порошков 0 – 70 мкм. Значения критерия DS^2 у этих свежеприготовленных образцов оказались значительно выше, чем у промышленных типов, и равны для ГЗН типа «М» – $(6 \div 8) \cdot 10^{-4}$ и для ГЗН типа «К» – $(11 \div 12) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Эта закономерность оказалась противоположной ожидаемой, т.к. у ГЗН типа «К» должен быть больший средний размер микрокристаллов и меньшая удельная поверхность. Причина, по-видимому, заключается в том, что у ГЗН типа «К» повышенное содержание внутрикристаллической воды (осадок ГЗН сильно гидратированный, гелеоб-

разный), поэтому должна иметь место повышенная подвижность протонов, что формально выражается в повышенном значении экспериментально определяемого коэффициента диффузии.

Исследовали ГЗН, синтезированный в присутствии адсорбирующихся добавок. Предполагалось, что адсорбция органического вещества на кристаллах в процессе осаждения может затормозить их рост. Был испытан ГЗН, синтезированный методом «М» с добавкой КМЦ в раствор в процессе осаждения. Однако критерий структурной активности полученного ГЗН $DS^2 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ оказался невысоким, хотя электрохимическая поляризация очень низкая (5 – 10 мВ), высокий средний потенциал разряда (0,46 В в точке полуразряда) и высокий положительный потенциал конца разряда (0,44 В). Напротив, синтезированный в присутствии бутиндиола ГЗН показал очень высокое значение $DS^2 = (9,5 - 10,3) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, вдвое большее по сравнению с простым типом ГЗН «М». Можно предположить, что адсорбирующийся полимер включается в структуру осадка и тормозит транспорт протонов, тогда как мономер бутиндиол действительно выполняет ожидаемую функцию торможения роста кристаллов.

Высокое значение критерия активности $DS^2 = (8 - 9) \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, близкое к свежему химически синтезированному ГЗН типа «М», оказалось у ГЗН, синтезированного электрохимическим способом в щелевом электрокоагуляторе [5]. Этот перспективный метод позволяет осуществлять получение ГЗН в широком интервале условий, которые легко регулируются в процессе синтеза.

Список литературы: 1. Кошель Н.Д., Коток В.А. Разрядные характеристики оксидно-никелевого электрода. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2006. – № 2. – С. 104 – 106. 2. Кошель Н.Д., Коток В.А. Математическое моделирование кинетических закономерностей быстрого разряда однородного пористого оксидно-никелевого электрода. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2006, – № 3. – С. 128 – 132. 3. Кошель Н.Д., Коток В.А. Определение кинетической активности редокс-системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2008. – № 1. – С. 165 – 167. 4. Вассерман И.М. Химическое осаждение из растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с. 5. Кошель Н.Д., Коваленко В.Л., Пинизелле И.Д. Электрокоагуляция с нерастворимыми анодами как метод извлечения цветных металлов из сточных вод. // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 1999. – № 1. – С. 191 – 193.

Поступила в редакцию 14.04.08