

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Н.Д. Кошель*, М.В. Костыря**

*Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, kkknd@ua.fm

**Институт транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, kmv@westa-inter.com

Введение

Для построения любых математических моделей химических источников тока необходимыми элементами являются уравнения кинетики электродных процессов. Они имеют вид локальной поляризационной характеристики $E(i, \tau)$ на малом однородном участке поверхности электрода.

Для процессов в жидких растворах теоретически сформулированы строгие закономерности электрохимической и диффузионной кинетики. В твердофазных реакциях ситуация сложнее. Главное влияние на кинетику процесса оказывают строение, физико-химические свойства и условия массопереноса в объеме твердофазного реагента. Из-за различия типов активных веществ химических источников тока и механизмы электродных процессов в них разнообразны. Поэтому можно утверждать, что единого кинетического механизма в твердофазных системах не существует. Поэтому и кинетические модели конкретных процессов требуют индивидуального подхода.

Математическая модель кинетики процесса на твердофазном электроде $E(i, \tau)$ должна учитывать размер частиц, удельную электропроводность, коэффициент диффузии подвижного компонента в кристаллической решетке. Некоторые параметры могут изменяться в зависимости от степени заряженности активного вещества. Такая кинетическая модель является нестационарной и достаточно сложной. Она может быть решена только численными методами, хотя известны и современные попытки аналитического описания некоторых простых систем [1, 2]. Обычно же для описания локальной кинетики аналогичных сложных объектов приходится использовать в разной мере формализованные соотношения с эмпирическими параметрами [3].

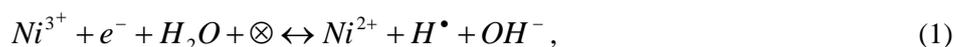
В настоящем сообщении представлена локальная кинетическая модель оксидно-никелевого электрода $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, основанная на использовании понятия коэффициентов активности участников реакции в твердой фазе.

Объект исследований

Рассматривается модель единичной частицы NiOOH в виде плоского кристалла толщиной h [4]. Кристалл моделирует повторяющийся фрагмент частицы с удельной поверхностью $S/V = 1/h \text{ см}^2/\text{см}^3$. Через одну грань кристалла протекает разрядный ток плотностью $i_s \text{ А}/\text{см}^2$. Объемная плотность тока равна $i_v = i_s/h \text{ А}/\text{см}^3$. Протоны при разряде перемещаются в направлении, перпендикулярном рабочей грани, в глубь кристалла. Тильная плоскость, параллельная рабочей грани, является электронным контактом. Такая модель соответствует тонкому пористому электроду, изготовленному из частиц диаметром $2h$, в котором можно принять распределение по глубине однородным.

Расчет потенциалов

Электродную реакцию, определяющую потенциал, можно записать в ионной форме таким образом [5]:



где H^\bullet – протон; \otimes – нейтральная протонная вакансия, заполняемая в разрядном процессе ионом водорода.

Равновесный термодинамический потенциал E_p реакции (1) в соответствии с уравнением Нернста определяется состоянием поверхностного слоя кристалла. Он может быть представлен выражением

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{C^{\otimes} \cdot C_{H_2O}}{C^{\bullet} \cdot C_{OH}}, \quad (2)$$

где C^{\otimes}, C^{\bullet} – переменные концентрации подвижных частиц (протонных вакансий и протонов) в поверхностном слое. В силу правила электронейтральности твердой фазы отношение C^{\otimes}/C^{\bullet} эквивалентно отношению концентраций окисленной и восстановленной форм активного вещества $[Ni^{+3}]/[Ni^{+2}]$. Обе эти формы физически являются одними и теми же неподвижными атомами никеля с одинаковой постоянной концентрацией. Поэтому единичное отношение концентраций обеих форм входит как константа в постоянную часть уравнения (2).

Для удобства записи под знак логарифма в (2) введем множитель, равный единице и содержащий предельные значения концентраций протонов и протонных вакансий $C_{MAX}^{\bullet}, C_{MAX}^{\otimes}$:

$$\frac{C_{MAX}^{\bullet}}{C_{MAX}^{\bullet}} \times \frac{C_{MAX}^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} = 1. \quad (3)$$

Константы $C_{MAX}^{\bullet}, C_{MAX}^{\otimes}$ приблизительно одинаковы и равны концентрации ионов никеля. Небольшое различие связано с разной плотностью кристаллов $NiOOH$ и $Ni(OH)_2$. С учетом множителя (3) уравнение (2) можно переписать, вводя отдельные слагаемые–константы:

$$E_p = \text{const} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{MAX}^{\otimes}}{C_{MAX}^{\bullet}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{OH^-}} \right) + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} \times \frac{C_{MAX}^{\bullet}}{C^{\bullet}} \right). \quad (4)$$

В стандартных условиях щелочного электролита сумма первых двух слагаемых является известной константой E^0 , равной + 0,49 В. При избытке электролита изменения концентрации воды и OH^- -ионов малы. Это позволяет ввести и третье слагаемое в постоянную часть. Такая форма записи уравнения (2) с аргументом логарифма $C^{\otimes}/C^{\bullet} = \alpha_z / (1 - \alpha_z)$, где α_z – степень заряженности электрода, общеизвестна.

Однако уравнения (2) и (4) неприменимы в расчетных алгоритмах. Стандартная величина $E^0 = +0,49$ В соответствует в уравнении (2) условию $C^{\otimes}/C^{\bullet} = 1$. Так как обе эти величины взаимосвязаны соотношением

$$C^{\otimes} + C^{\bullet} = C_{MAX} \approx \text{const}, \quad (5)$$

то стандартное состояние должно наблюдаться при $\alpha_z \approx 0,5$. В граничных же состояниях, при $C^{\bullet} \rightarrow 0$ или $C^{\otimes} \rightarrow 0$, согласно (4) $E_p \rightarrow \infty$. Однако в действительности термодинамическое значение потенциала $E^0 = +0,49$ В наблюдается именно на полностью заряженном электроде $C^{\bullet} \rightarrow 0$. Указанное противоречие иногда устраняют [6,7] путем введения в уравнение Нернста (2) дополнительного слагаемого $A \cdot (1 - \alpha_z)$, содержащего эмпирический параметр A .

В [8] для использования в алгоритмах моделирования было предложено аппроксимационное уравнение, которое устраняло указанное противоречие. Однако оно было построено по формальному алгоритму и не обосновано физическими соображениями.

Концепция равновесного потенциала

Рассмотрим более логичную и термодинамически обоснованную форму выражения для равновесного потенциала оксидно-никелевого электрода. Предположим, что и концентрация протонов, и концентрация протонных вакансий в кристаллической решетке в выражениях (2–4) есть эффективные величины, не совпадающие с аналитическими или расчетными значениями. Воспользуемся термодинамическим понятием активности, которое ввел Льюис (Levis) для жидких растворов. По аналогии введем понятия *активности протонов* и *протонных вакансий* в кристаллической решетке твердофазной системы $NiOOH/Ni(OH)_2$ и соответствующие коэффициенты активности ξ^{\bullet} и ξ^{\otimes} . Так как концентрации протонов и протонных вакансий в кристалле взаимосвязаны соотношением (5), оба коэффициента по мере разряжения должны изменяться в противоположных направлениях:

$$\xi^{\bullet} + \xi^{\otimes} = \text{const} \sim 1. \quad (6)$$

Тогда уравнение Нернста (4) можно было бы представить в форме

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \left(\frac{\alpha_z \cdot \xi^{\otimes}}{(1 - \alpha_z) \cdot \xi^{\bullet}} \right). \quad (7)$$

Функция $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$ должна учитывать, что между входящими в кристаллическую решетку протонами действуют силы кулоновского взаимодействия. Поэтому можно полагать, что коэффициент активности частиц максимален ($\xi \rightarrow 1$), если их концентрация мала ($C \rightarrow 0$), и стремится к нулю при $C \rightarrow C_{MAX}$. Указанное требование наиболее удобно отражает экспоненциальная функция $0 < \xi^{\bullet} < 1$:

$$\xi^{\bullet} = 1 - \left[\exp\left(\frac{\alpha_z - 1}{A}\right) - 1 \right] / \left[\exp\left(\frac{1}{A}\right) - 1 \right], \quad (8)$$

где A – коэффициент, определяющий форму функции. При отрицательных значениях A резкое изменение значений ξ^{\bullet} происходит в области больших α_z , при положительных A – в области малых α_z . При $A \rightarrow \pm \infty$ функция приобретает линейную форму: $\xi^{\bullet} \rightarrow 1 - \alpha_z$.

Анализ уравнения (7) показывает, что оно соответствует реальной форме зависимости $E_p(\alpha_z)$ лишь в том случае, если учитывать изменение коэффициента активности только одной из частиц. Эта особенность согласуется с тем фактом, что протонные вакансии являются условными, а не физическими частицами. Поэтому можно определить их концентрацию, но термодинамическое понятие активности к ним, по-видимому, неприменимо.

Так как функция $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$ в форме (8) выбрана нами формально из логических соображений, уравнение (7) тоже является по существу эмпирической аппроксимацией. Однако оно термодинамически обосновано и допускает возможность теоретического расчета зависимости коэффициента активности протона от степени заряженности кристалла, $\xi^{\bullet} = f(\alpha_z)$.

С помощью уравнения (7) можно определить два нернстовских потенциала.

Равновесный нернстовский потенциал E_p рассчитывается по (7) и (8) для произвольного значения $\alpha_z < 1$ при отсутствии тока и при однородном распределении протонов в объеме кристалла, $C^{\otimes} = \text{const}$ и $C^{\bullet} = \text{const}$. Экспериментально измерить значение E_p можно было бы после длительной выдержки кристалла без тока в состоянии частичной заряженности.

Неравновесный нернстовский потенциал E_c рассчитывается по (7) и (8) в произвольный момент времени заряда или разряда при мгновенном значении концентраций C^{\otimes} и C^{\bullet} в поверхностном слое кристалла. Величина E_c соответствует мгновенному значению степени заряженности $\alpha_z = (C^{\otimes} / C^{\otimes}_{MAX})$ на поверхности кристалла. Потенциал E_c может быть измерен экспериментально в момент отключения тока, когда активационная поляризация и омическое падение напряжения в кристалле скачкообразно принимают нулевое значение.

Концентрационная поляризация – разность между равновесным и неравновесным потенциалами, $\eta_c = E_p - E_c$. К кристаллической решетке неприменимы классическая теория концентрационной поляризации, понятия диффузионного слоя и предельного тока. Поэтому аналогия параметра η_c с концентрационной поляризацией жидкофазных электродов заключается только в одном: в обоих случаях после отключения тока концентрационная поляризация асимптотически стремится к нулю.

Активационная составляющая поляризации. Поскольку в акте электрохимической реакции через двойной электрический слой переходит заряженная частица – ион водорода, это дает основание считать возможным существование и некоторой активационной составляющей поляризации. Для описания этой составляющей удобно воспользоваться уравнением замедленного разряда

$$i(E) = i_0 \left[\exp\left(-\frac{\beta(E - E_p)}{RT/F}\right) - \exp\left(+\frac{(1 - \beta)(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (9)$$

Хотя в твердофазной реакции (1) механизм элементарного акта иной, чем при переносе электрона, параметры i_0 и β в (9) по физическому смыслу достаточно близкие аналоги плотности тока обмена и коэффициента переноса электрона в жидкофазных реакциях.

Сумму концентрационной и активационной поляризации можно определить другим способом – из уравнения Фольмера через концентрационные множители слагаемых в (9), с учетом одного из коэффициентов активности:

$$i(E) = i_0 \left[\frac{C^\otimes}{C_{MAX}^\otimes} \exp\left(-\frac{\beta(E - E_p)}{RT/F}\right) - \frac{C^* \xi^*}{C_{MAX}^*} \exp\left(+\frac{(1-\beta)(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (10)$$

Отметим, что значения потенциала E в уравнениях (9) и (10) различны. В (9) значение E определяется условием $\eta_A = E - E_p$, а в (10) – условием $\eta_A + \eta_C = E - E_p$.

Омическое падение напряжения в кристалле – третья составляющая поляризации. Эта величина есть падение напряжения на сопротивлении ρ твердой фазы электронному потоку. Его можно определить как интеграл

$$\Delta U = \int_0^h (i_G \cdot \rho)_x dx, \quad (11)$$

где плотность тока i_G и эффективное удельное сопротивление твердой фазы ρ изменяются по толщине кристалла. Значение ρ зависит от степени заряженности α_Z активного вещества:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\alpha_Z}{\rho^\otimes} + \frac{1 - \alpha_Z}{\rho^*}, \quad (12)$$

где ρ^* и ρ^\otimes – удельные сопротивления соответственно $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и NiOOH .

Суммарную поляризацию электрода, таким образом, можно представить как сумму трех составляющих – концентрационной η_C , активационной η_A и омической ΔU :

$$\eta = (E_p - E_c) + \eta_A + \Delta U. \quad (13)$$

Концентрационные профили протонов в кристалле

Все составляющие поляризации определяются концентрацией протонов $C^*(x, \tau)$, которая изменяется и во времени, и по глубине кристалла.

Для нестационарных условий уравнение переноса протонов можно записать как функцию координаты x глубины плоского кристалла:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{i_x \mu}{F} \right]. \quad (14)$$

Здесь первое слагаемое в скобках – диффузионный поток протонов в кристаллической решетке, второе – параллельный миграционный перенос по механизму Гротгуса через молекулы воды внутри кристалла [9], i_x – габаритная плотность тока в точке x , μ – доля тока, переносимая миграционным механизмом.

Граничное условие на фронтальной поверхности ($x=0$) определяется двумя процессами – потоком протонов внутрь кристалла из раствора при разряде с плотностью тока i и диффузионно-миграционным потоком протонов от границы внутрь кристалла:

$$g = \frac{i}{F} + \left[-D \cdot \frac{dC}{dx} + \frac{i\mu}{F} \right]_{x=0}. \quad (15)$$

Условие на тыльной поверхности ($x=h$) описывает отсутствие массовых потоков:

$$\left. \frac{dC}{dx} \right|_{x=h} = 0. \quad (16)$$

Сформулированная таким образом задача решалась численным интегрированием на пространственно-временной сетке с шагом dx по координате толщины h и с шагом по времени dt .

Обсуждение

Динамика изменения поверхностной концентрации протонов. Первичные решения диффузионной задачи имеют форму профилей концентрации протонов $C^*(x, \tau)$, изменяющихся во времени и по толщине кристалла (рис. 1).

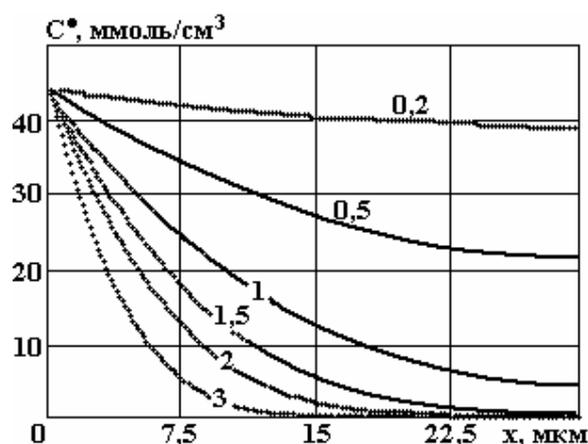


Рис. 1. Концентрационные профили протонов в кристалле в момент насыщения поверхностного слоя. $D = \text{const} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $h = 30 \text{ мкм}$, $\mu = 0$, числа на кривых – объемная плотность тока, $\text{А}/\text{см}^3$

Точность решения контролировали путем сравнения значений α_z , полученных двумя независимыми способами. Первый способ – по закону Фарадея как отношение фактически полученной емкости ($Q = i \cdot \tau$) к теоретическому значению $Q_T = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h \cdot F$. Второй – как отношение общей массы

протонов в кристалле $m^{\circ} = \int_{x=0}^h C^{\circ}(x) dx$ к предельной массе $m_{\text{MAX}}^{\circ} = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h$. В расчетах расхождение между обоими значениями α_z не превышало 0,5%, что свидетельствует о хорошей точности решений.

Точность решения контролировали путем сравнения значений α_z , полученных двумя независимыми способами. Первый способ – по закону Фарадея как отношение фактически полученной емкости ($Q = i \cdot \tau$) к теоретическому значению $Q_T = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h \cdot F$. Второй – как отношение общей массы

протонов в кристалле $m^{\circ} = \int_{x=0}^h C^{\circ}(x) dx$ к предельной массе $m_{\text{MAX}}^{\circ} = C_{\text{MAX}}^{\circ} \cdot h$. В расчетах расхождение между обоими значениями α_z не превышало 0,5%, что свидетельствует о хорошей точности решений. Можно видеть, что при малых скоростях разряда ($i = 0,2 \text{ А}/\text{см}^3$) концентрация протонов, то есть степень разряженности по всей глубине кристалла, приблизительно одинакова и постепенно увеличивается во времени. При больших же скоростях разряда быстро увеличивается только концентрация протонов вблизи рабочей поверхности, а в глубине сохраняется активное вещество в неразряженном состоянии.

В том случае, если коэффициент диффузии изменяется по глубине кристалла как функция степени заряженности α_z , очень резко изменяются характер процесса и форма концентрационного профиля протонов – он становится более крутым. Так как в наибольшей мере диффузия тормозится вблизи фронтальной поверхности кристалла, где концентрация протонов максимальна, процесс быстро блокируется уже при незначительной степени разряженности кристалла в целом. Реально же такой эффект не наблюдается, и это позволяет предполагать, что степень заряженности кристалла не оказывает существенного влияния на величину коэффициента диффузии протонов.

Для последующих рассуждений представляет интерес только динамика изменения поверхностной концентрации протонов. Именно с ней связан дрейф потенциала во времени в гальваностатическом режиме разряда в соответствии с уравнением (7). Эти данные показаны на рис. 2. Действие электромиграционной составляющей протонного переноса эквивалентно увеличению коэффициента диффузии протонов. Для условий, указанных на рис. 1, в ряду значений $\mu = 0, 0,1, 0,2, 0,3$ при $i = 1 \text{ А}/\text{см}^3$ время достижения на поверхности предельной концентрации протонов равно соответственно 27, 29, 32, 35 минутам. Из этих оценок видно, что электромиграция протонов играет несущественную роль в массопереносе при умеренных плотностях тока.

Для последующих рассуждений представляет интерес только динамика изменения поверхностной концентрации протонов. Именно с ней связан дрейф потенциала во времени в гальваностатическом режиме разряда в соответствии с уравнением (7). Эти данные показаны на рис. 2.

При малых токах обмена, когда концентрационная поляризация незначительна, наблюдается четко выраженная логарифмическая зависимость активационной поляризации от плотности тока обмена.

По данным моделирования, омическая составляющая поляризации в умеренных режимах разряда незначительна и не превышает единиц милливольт в конце разряда. Ранее [4] мы установили, что омическое сопротивление твердой фазы в электроде при измерениях проявляется слабо из-за шунтирования сопротивления решетки меньшим сопротивлением межслоевой воды.

Описанные результаты моделирования благодаря точному расчету концентрационной поляризации можно использовать для оценки кинетических характеристик системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ – плотности тока обмена, удельного омического сопротивления, коэффициента диффузии протонов.

Следует отметить, что кинетический анализ системы $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, по данным гальваностатических измерений, не очень удобен, так как требует рассмотрения серии разрядных кривых при разных плотностях тока. При повторных разрядах электрода его характеристики способны изменять-

ся, а эти изменения могут быть источником неконтролируемой погрешности.

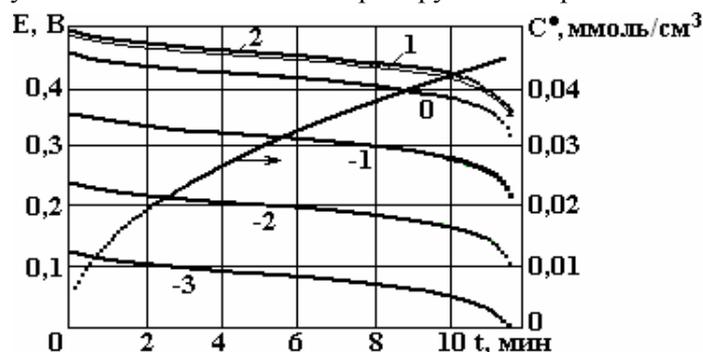


Рис. 2. Динамика изменения поверхностной концентрации протонов и потенциалов при гальваностатическом разряде. $D=1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$, $h=30 \text{ мкм}$, $i=1,5 \text{ А/см}^2$, $A_1 = -0,3$, $\mu=0$. Числа на кривых $E(t)$ – десятичный логарифм объемной плотности тока обмена, А/см^2

Более удобным в этом смысле является метод циклической вольтамперометрии, который дает бóльший объем информации из одного кратковременного эксперимента. Однако для моделирования хроновольтамперограмм необходим специальный алгоритм, в котором описанная здесь локальная кинетическая модель процесса $E(i, \alpha_z)$ является частным элементом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев В.В. Пористый электрод с труднорастворимыми неэлектропроводными реагентами. Поляризационная характеристика элементарной ячейки. *Электрохимия*. 1997, **33**(8), 911–918.
2. Matveyev V.V. *Modeling of electrochemical processes in the electrodes based on solid active reagents and conductive carbon additives*. NATO Science Series, NATO-ASI. New York: Kluwer Academic Book Publishers. 2006. P. 453–471.
3. Кошель Н. Д., Костыря М.В. Математическое моделирование разрядного процесса в пористом электроде с твердофазными реагентами. *Вопросы химии и химической технологии*. 2003, (4), 111–115.
4. Koshel' N.D. and Malyshev V.V. Measurement of the Resistivity of the Electrode NiOOH/Ni(OH)_2 Solid Phase Active Substance during the Discharge Process. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 348–351.
5. Луковцев П.Д. О роли протонов в электрохимическом превращении окислов. *Электрохимия*. 1968, **4**(4), 379–384.
6. Barnard P., Randell C.F., Tye F.L. Studies concerning charged nickel hydroxide electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 1980, **10**, 127–133.
7. Venkat Srinivasan, John W. Weidner, Ralph E. White. Mathematical Models of nickel hydroxide active material. *Journ. of Solid State Electrochemistry*. 2000, **4**, 367–382.
8. Кошель Н.Д., Коток В.А. Математическое моделирование кинетических закономерностей быстрого разряда однородного пористого оксидно-никелевого электрода. *Вопросы химии и химической технологии*. 2007, (2), 170–175.
9. Кошель Н. Д., Коток В. А. Оценка кинетической активности твердофазной редокс-системы NiOOH/Ni(OH)_2 . *Электрохимическая энергетика*. 2010, **10**(2), 91–96.

Поступила 02.02.11

После доработки 18.03.11

Summary

A new mathematical model of the local kinetic characteristic $E = f(i, \tau)$ of nickel oxide electrode NiOOH/Ni(OH)_2 is presented. An object of the analysis is a flat crystal of an active substance of the "h" thickness which models a particle in the limits of "2h" size. A mathematical model of the processes is based on the conception concerning the potential and polarization as the functions of protons concentration in the superficial layer of a crystal. Polarization shall be considered as a sum of concentrated, activated and ohmic components. A concept of coefficients of protons activity and proton vacancies of a crystal lattice is used. The electrode potential during discharge is determined by changing superficial concentration of protons. A diffusion coefficient, speed of protons electromigration and specific resistance of a solid phase are changed within a thickness of the crystal according to the change of protons concentration and coefficients of activity. Distribution of protons concentration is determined by numerical decision of one-dimensional sum of diffusional and electromigration transference.