

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ЭЛЕКТРОДА $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ В ПРОЦЕССЕ РАЗРЯДА

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

В разрядном процессе на оксидно-никелевом электроде (ОНЭ) щелочного аккумулятора происходит существенное возрастание удельного сопротивления кристаллов активного вещества, так как в исходном состоянии оксигидроксид никеля (III) NiOOH является полупроводником с электронной проводимостью, а продукт реакции $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – диэлектрик, проводимость которого не превышает $10\text{--}15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [1], хотя добавка лития в электролит значительно увеличивает его электропроводность [2]. Для того чтобы обеспечить токосъем с пористого электрода, состоящего из малоэлектропроводных частиц, в порошок активного вещества необходимо добавлять более электропроводный компонент–графитовый или никелевый порошок. Для рационального конструирования электродов важно знать, как в действительности изменяется удельное сопротивление кристаллов активного вещества в процессе заряжения и разряжения. Ранее такие данные были представлены в [3] как результат измерений на прессованных под большим давлением таблетках из активного вещества в разной степени окисленности. Было показано, что в зависимости от степени разряженности удельная электропроводность активного вещества изменяется от $10^{-2,5}$ до $10^{-6,5} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. В приведенном способе определялось сопротивление спрессованного сухого порошка, извлеченного из электрода.

Представляется возможным определить удельное сопротивление активного вещества на электроде непосредственно в процессе разряда. Это можно выполнить, если использовать в качестве информационного параметра омический скачок потенциала ΔU , наблюдающийся при включении или выключении разрядного тока

Упрощенная физическая модель пористого электрода с твердофазным реагентом

Ранее в [4] была представлена математическая модель, описывающая динамику изменения состояния тонкого ($\sim 100 \text{ мкм}$) пористого электрода с твердофазным активным веществом $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ в процессе разряда. При малой толщине электрода распределение локальной плотности тока по глубине пор практически равномерно [5]. Это облегчает анализ экспериментальных результатов и позволяет описать пористый электрод простой плоской физической моделью. Она представляет собой (рис.1) одну плоскую пластинку из материала активного вещества толщиной $2G$ с площадью, равной суммарной внутренней поверхности частиц активного вещества. На обеих сторонах модельной пластинки расположены контактные полосы графита (токоподвод) прямоугольного сечения с ребром $2E$ и расстоянием между ними $2(H-E)$. На рис. 1,б показано поперечное сечение единичного повторяющегося фрагмента такой модели–плоского элементарного кристалла сечением $G \times H$, ограниченное с трех сторон плоскостями симметрии, перпендикулярными к плоскости рисунка. Эту область можно рассматривать как половину отдельной частицы размером $2G \times H$.

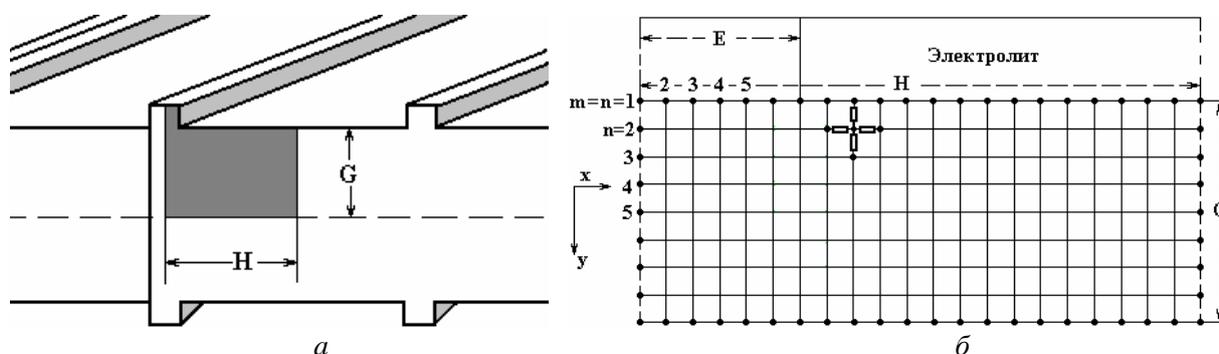


Рис. 1. Плоская модель пористого электрода (а) и повторяющийся фрагмент сечения плоской модели (б)

В плоской модели трехмерного электрода частные производные поля электрических потенциалов $U(x, y, z)$ по координате z , перпендикулярной плоскости рисунка, равны нулю, то есть электрическое поле в описанной модели является плоскопараллельным. Это позволяет далее сформулировать более простую двумерную математическую модель. Рабочей поверхностью модели электродного фрагмента служит верхняя плоскость, показанная на рис. 1,б проекцией H . Часть рабочей поверхности экранирована токоотводом с длиной области электронного контакта E , а степень экранирования можно определить как отношение $\zeta = E/H$. Электрохимический процесс идет на участке $(H-E)$, граничащем с электролитом.

Модель электрического поля в твердой фазе

В общей задаче, описанной в [4], было предусмотрено неоднородное поле сопротивлений модели электрода. Неоднородность обусловлена тем, что в процессе разряда протоны диффундируют от рабочей поверхности в глубь кристаллов, поэтому по глубине изменяется степень заряженности и, следовательно, локальное значение удельного сопротивления. Эта неоднородность особенно велика при повышенных скоростях разряда и на коротком периоде времени после включения.

Для настоящего исследования, наоборот, интерес представляют медленный процесс разряда и достаточно длительная бестоковая пауза. Эти условия обеспечивают выравнивание состава частиц по объему в состоянии с фиксированной степенью разряженности. Для таких экспериментальных условий можно приближенно считать распределение удельного сопротивления по объему частицы однородным, а это, в свою очередь, позволяет описать электрическое поле внутри частицы более простым по сравнению с представленным в [4] двумерным уравнением Лапласа:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} = 0, \quad (1)$$

где $U(x, y)$ – потенциалы точек поля с координатами (x, y) .

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

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0. \quad (2)$$

На проекции поверхности плоского кристалла в зоне электронного контакта E принято нулевое значение потенциала ($U=0$), а на границе фаз $(H-E)$ активное вещество-электролит – заданное значение потенциала ($U^* = \text{const}$).

Для решения задачи численным методом описанная модель представлена квадратной сеткой из $(M=N/\Delta=100) \times (N=G/\Delta=40)$ узлов на плоскости $H \times G$ с одинаковым шагом $\Delta x = \Delta y = \Delta$ по координатам x, y .

Численные решения математической модели выполнялись итерационным методом. Общая форма решения в виде двумерного поля потенциалов показана на рис.2. Можно обратить внимание на то, что ток локализуется вблизи границы контакта трех фаз, а в переносе электронного тока участвует и область частицы, экранированная токоотводом. Таким образом, из решений математической модели следует известный факт, что экранирование части рабочей поверхности не обозначает исключения из электрического поля экранированного объема. Однако степень экранирования рабочей поверхности должна оказывать определенное влияние на величину измеряемого омического сопротивления элементарного кристалла.

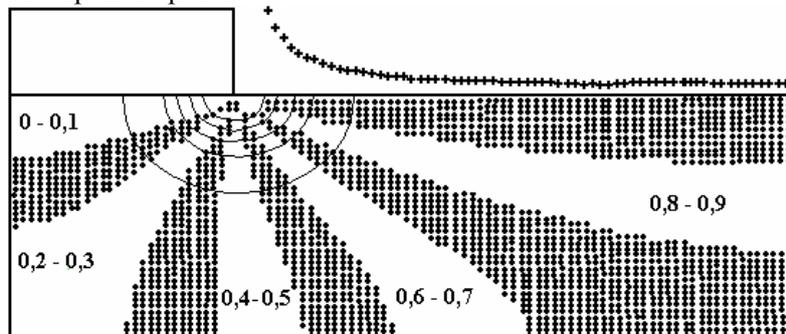


Рис. 2. Поле потенциалов в сечении модели электрода. $\zeta = 30\%$, $h = 40$ мкм, $\rho = 10^5$ Ом·см. Числа указывают значения относительных потенциалов $U/U^* = \text{const}$ для изолиний, ограничивающих заштрихованные области. График – распределение относительной плотности тока по длине незэкранированного участка поверхности модели

Решения, вытекающие из математической модели

В конечном счете решения математической модели должны дать количественную функциональную связь между неизвестным удельным сопротивлением твердофазного активного вещества ρ , содержащегося на электроде в форме пористого материала, и его измеряемым удельным объемным сопротивлением r_v (Ом·см³).

Главный результат решения математической модели – общий ток частицы I . Это интеграл локальной функции распределения плотности тока по длине незранированной части частицы ($H-E$). Отношение $I/(G \cdot H \cdot \Delta) = i_v$ (А/см³) представляет собой расчетную объемную плотность тока, которая моделирует экспериментальную величину. Через эту величину далее определяется расчетное объемное сопротивление модельной частицы $r_v = \Delta U / i_v$ (Ом·см³), где ΔU – омический скачок потенциала, измеряемый по кривым включения-выключения тока. Так как плотности гидроксидов никеля известны и составляют в зависимости от типа кристаллической решетки 3,85–4,15 г/см³ [3], объем активного вещества легко определяется по его известной массе.

Из общих соображений понятно, что между обоими сопротивлениями существует прямая пропорциональность, $\rho = \text{const} \cdot r_v$, поэтому фактически на модели необходимо определить только коэффициент пропорциональности const .

Решения модели при различных конфигурациях рабочей области (разные размеры частиц $h=H$ и степени экранирования поверхности $\zeta = E/H$) действительно показывают строгую пропорциональность между значениями ρ и r_v . Это подтверждает корректность математической модели. Так как удельное сопротивление фазы NiOOH/Ni(OH)₂ может изменяться на несколько порядков, искомую зависимость $\rho = f(r_v)$ удобнее представить в обобщенной логарифмической форме:

$$\text{Log}(\rho) = A_0 + A_1 \cdot \text{Log}(r_v) \quad (3)$$

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

$$A_0 = 7,1096 - 0,0603h + 0,0004h^2, \quad \sigma = 0,0079, \quad (4)$$

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.

В нашей задаче есть возможность оценить величину расчетной погрешности при моделировании прямым способом. 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 $\rho = \text{const}$ 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 представлены в таблице для двух значений удельного сопротивления кристалла ρ :

Расчетные значения удельного объемного сопротивления r_v (Ом·см³)

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

Из этих данных видно, что в области степеней экранирования $0,3 < \zeta < 0,7$ отклонение величины r_v от среднего не превышает 2–3 %, что вполне приемлемо для оценок удельного сопротивления активного вещества. В интервале $\zeta \sim 0,3-0,7$ можно пренебречь влиянием степени экранирования и считать параметр A_0 независимым от ζ . Это обстоятельство позволяет, с одной стороны, в данной за-

даче не учитывать влияние содержания графита в активной массе, а с другой – дает еще один независимый способ контроля погрешности измерений путем сравнения экспериментальных данных, полученных с разным содержанием графита.

Экспериментальная часть

Эксперименты выполнялись в герметизированной ячейке с толщиной рабочего электрода 100 мкм. Основа положительного электрода – никелевая сетка площадью 1 см² и толщиной 100 мкм, прикрепленная точечной сваркой к никелевой фольге. Активная масса – запрессованная в сетку смесь, состоящая из 81% гидроксида никеля, 16% графита и 3% ПТФЭ. Использовали промышленный ГЗН производства фирмы “Bochemie”. Масса ГЗН в электроде составляла 0,0241 г.

Кадмиевый противозлектрод большой емкости (толщина 4 мм) прижат к рабочему электроду через сепаратор из поливинилхлоридной ткани толщиной 200 мкм.

Электрод заряжали и разряжали в 5-часовом режиме чередующихся гальваностатических импульсов и пауз с помощью электронного потенциостата. Режим поляризации выбирался так, чтобы длительность обоих дискретных элементов процесса превышала время заряжения двойного слоя, но обеспечивала возможность получения нескольких отключений на полном цикле для фиксации омического скачка потенциала в разных степенях заряженности электрода. Мгновенные значения тока и потенциала автоматически фиксировались в таблицу EXCEL с интервалом 0,2 с.

Опыты проводили при плотности тока 1,18 А/см² (6,7 мА). Оказалось, что в процессе разряда величина омического скачка потенциала увеличивалась от 0,3 до 0,8 В, что соответствует увеличению удельного сопротивления частиц со средним размером 35 мкм от 0,2 до 1,04 Ом·см. Эти значения намного меньше, чем сопротивление кристаллов активного вещества, и по порядку величины близки к удельному сопротивлению электролита.

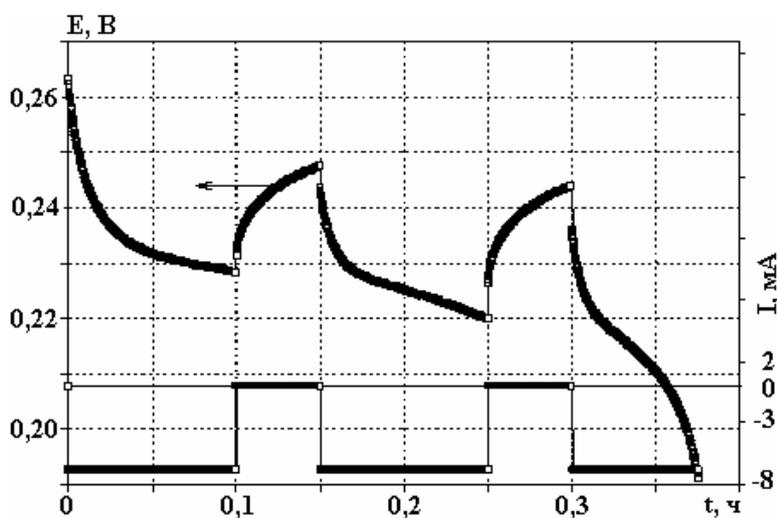


Рис.3. Импульсный разряд электрода. Ток в импульсе – 6,8 мА (1,17 А/см²)

Следует подчеркнуть, что удельное сопротивление электролита в порах электрода проявляется только в форме возрастания поляризационного сопротивления, но оно не участвует в формировании омического скачка потенциала. Поэтому из полученных материалов можно заключить, что измеряемый сигнал представляет собой падение напряжения на системе из двух параллельно включенных сопротивлений – самой кристаллической решетки частицы как электронного полупроводника и внутренней межслоевой воды как ионного проводника. В параллельном соединении двух сильно различающихся проводников общее сопротивление определяется меньшей величиной, в данном случае сопротивлением внутрикристаллической воды. Поэтому в полученном результате эффект увеличения сопротивления частиц в процессе разряда обнаруживается отчетливо (рис. 3), однако он ослаблен шунтирующим влиянием межслоевой воды.

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.В. Матвееву за помощь в организации установки для измерений динамики разряда и полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Украинского государственного фонда фундаментальных исследований № Ф25/194 2008, проект Ф25.3/0.79

ЛИТЕРАТУРА

1. Beck F. New promising electrochemical systems for rechargeable batteries / F. Beck – Dordrecht/ Boston/ London: Kluwer Academic Publishers, 1998. 320 с.
2. Кошель Н.Д., Костыря М.В. Влияние внедренного лития на электронную проводимость MnO_2 // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 8. С. 989–993.
3. Барсуков В.З. Теория многоуровневой макрокинетики в динамических системах с твердофазным реагентом. Дисс. докт. хим. наук 02.00.05/ ДХТИ. Днепропетровск, 1985. 448 с.
4. Кошель Н.Д., Костыря М.В. Закономерности протонного переноса в кристаллической решетке NiOOH в условиях нелинейной диффузии. 1. Математическая модель // Вопросы химии и химической технологии. 2009. № 2. С. 145–148.
5. Kotok V.A., Koshel N.D., Kovalenko V.L., Malishev V.V. Nickel hydroxide ageing in different medias and its influence on electrochemical behavior in composition nickel electrode // 8th Advance Batteries and Accumulators. Brno. 2007. P. 202–206.

Поступила 10.03.10

Summary

A simplified mathematical model of a thin porous electrode with a solid phase reagent have been used to find the quantitative relation between the specific resistance of solid phase active substance $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ and its volume specific resistance which can be measured by potential jump resulting from the current switching. The proposed method was used for establishing of dynamics of specific resistance change of particles of $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ at the discharge process.
