

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА С ОДНОРОДНОЙ ДВУХФАЗНОЙ СТРУКТУРОЙ

Н.Д. Кошель*, М.В. Костыря**

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

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

Предложена математическая модель зарядно-разрядных процессов в электроде NiOOH/Ni(OH)₂ при работе в режиме циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала. Объект анализа – плоский кристалл активного вещества толщиной h , моделирующий частицу размером $2h$. Физико-химические свойства системы NiOOH/Ni(OH)₂ оценивались на основе представлений о двухфазной однородной структуре материала с переменным соотношением концентраций фаз. Предложено уравнение для зависимости локального коэффициента активности протонов в кристаллической решетке от степени заряженности. Коэффициент активности протонов входит в уравнения равновесного потенциала, кинетики заряда и разряда и коэффициента диффузии протонов. Введено понятие барьерного слоя, определяющего гистерезис равновесного потенциала. Учтены влияние переменного омического сопротивления твердой фазы и эффект миграции протонов под действием электрического поля.

УДК 541.546

ВВЕДЕНИЕ

Для оценивания качества гидроксида никеля как активного вещества химического источника тока полезно иметь надежный метод измерений. Таким методом является циклическая вольтамперометрия (ЦВА) с линейной разверткой потенциала. Этот метод позволяет делать заключения о кинетической активности материала (плотность тока обмена), транспортных свойствах (кинетика диффузии протонов) и характере структуры (удельная внутренняя поверхность). Однако классическая теория метода ЦВА [1] разработана для электрохимических процессов на границе электрод-жидкофазный электролит, поэтому ее применение к реакциям в твердой фазе [2] нельзя считать корректным.

В настоящей работе предложена числовая математическая модель динамических процессов в оксидно-никелевом электроде (ОНЭ) при циклировании в режиме ЦВА.

Электрод представлен как единичная частица состава NiOOH/Ni(OH)₂ в виде плоского кристалла толщиной h и удельной поверхностью $S/V = 1/h$ см²/см³. Через одну грань кристалла протекает разрядный ток плотностью i_s А/см². Объемная плотность тока равна $i_V = i_s/h$ А/см³. Протоны при разряде перемещаются в глубь кристалла в направлении, перпендикулярном рабочей грани. Тыльная плоскость, параллельная рабочей грани, является электронным контактом. Такая модель соответствует тонкому пористому электроду, изготовленному из частиц радиусом h . При малых значениях h можно принять распределение процесса по глубине однородным. Принято, что структура частицы состава NiOOH/Ni(OH)₂ – это однородная двухфазная смесь с непрерывно изменяющимися физико-химическими свойствами, зависящими от соотношения концентраций фаз.

В редокс-системе NiOOH/Ni(OH)₂ протекает реакция $\text{Ni}^{3+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$, сопровождающаяся обратимым интеркалированием протона H^\bullet в кристаллическую решетку NiOOH по схеме



где H^\bullet – протон, \otimes – нейтральная протонная вакансия. В кристалле возникает неоднородное распределение степени заряженности α и концентрации протонов (C^\bullet) по глубине, вследствие чего по глубине изменяются удельное сопротивление твердой фазы и коэффициент диффузии протонов D . Как было доказано в [3], параллельно с диффузией протоны мигрируют в электрическом поле решетки по цепочкам межслоевой воды. Роль этого фактора зависит от строения частиц Ni(OH)₂, в свою очередь зависящего от способа их получения.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛОКАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА

Равновесный термодинамический потенциал E_p реакции (1) определяется уравнением Нернста и зависит от состояния поверхностного слоя плоского кристалла:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \frac{C^{\oplus} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}}{C^{\bullet} \cdot C_{\text{OH}}}, \quad (2)$$

где C^{\oplus}, C^{\bullet} – концентрации протонных вакансий и протонов в поверхностном слое. Концентрации воды и гидроксильных ионов можно считать константами. Максимальные концентрации обеих частиц ($C_{\text{MAX}}^{\bullet}, C_{\text{MAX}}^{\oplus}$) приблизительно одинаковы и равны концентрации ионов никеля, поэтому отношение C^{\oplus}/C^{\bullet} можно представить в виде $\alpha/(1-\alpha)$, где $\alpha = C^{\oplus}/C_{\text{MAX}}^{\oplus}$ – степень заряженности активного вещества.

Уравнение (2) обычно уточняют введением коэффициентов активности заряженной и незаряженной фаз, зависящих от степени заряженности. Известен целый ряд таких уточнений, имеющих вид эмпирических аппроксимаций алгебраическими многочленами (Margules, Van Laar, Redlich-Kistler, Poxton and Newmann, Conway and Gileadi) [4, 5]. Нами было предложено [6] ввести в уравнение Нернста формальное уравнение для коэффициента активности (или подвижности) протонов ξ^{\bullet} в кристаллической решетке:

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{F} \operatorname{Ln} \left(\frac{\alpha \cdot (1 - \xi^{\bullet})}{1 - \alpha} \right). \quad (3)$$

Коэффициент $1 < \xi^{\bullet} < 0$ отражает электростатическое взаимодействие между протонами внутри кристаллической решетки, которое возрастает по мере разряжения активного вещества ($C^{\bullet}/C_{\text{MAX}}^{\bullet} \rightarrow 1$). Он определяется экспоненциальной функцией:

$$\xi^{\bullet} = 1 - \left[\exp\left(\frac{1-\alpha}{A}\right) - 1 \right] / \left[\exp\left(\frac{1}{A}\right) - 1 \right], \quad (4)$$

где A – параметр формы. При отрицательных значениях A резкое изменение значений ξ^{\bullet} происходит в области больших α , при положительных A – в области малых α (рис. 1). Характерно, что эта функция при $A = -0,5$ почти совпадает с аппроксимацией Буэ (Bouet) [4] для зависимости коэффициента диффузии от степени заряженности активного вещества.

Протонные вакансии не являются физическими частицами, поэтому в модели и уравнении (3) их коэффициент активности принят постоянным и равным единице.

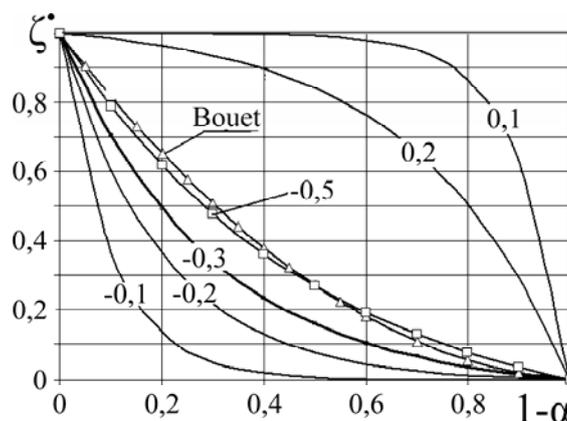


Рис. 1. Зависимость коэффициента активности протонов по (4) от степени разряженности активного вещества $1-\alpha$. Числа на кривых – значения коэффициента A

Отметим, что уравнение (3) из-за введения коэффициента активности в виде (4) тоже становится формальной аппроксимацией, тем не менее предложенная аппроксимация обоснована логически и допускает возможность более строгого теоретического обоснования.

Гистерезис равновесного потенциала состоит в том, что реально измеряемая величина E_p зависит от способа достижения состояния заданной степени заряженности $0 < \alpha < 1$ – путем зарядки или разрядки. В [7, 8] приведено объяснение механизма гистерезиса, основанное на аналогии с гистерезисом намагниченности ферромагнетиков. Разность между двумя значениями E_p , измеренными двумя способами при $\alpha = \text{const}$, порядка 0,1 В. По нашим измерениям на тонких (100 мкм) пористых электродах после отключения тока потенциал приближается к величине E_p экспоненциально с характерным масштабом времени $\tau^* \approx 0,15-0,2$ часа. Поэтому в динамических условиях линейной развертки потенциала параметр E_p всегда находится в интервале между двумя значениями, вычисляемыми по уравнению (3). Первое соответствует общей степени заряженности α кристалла (индекс ^{INT}), второе – степени заряженности поверхностного слоя (индекс ^S). Это свойство выражено уравнением

$$E_p = E_p^{INT} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{V \cdot \tau^*}\right) \right] + E_p^S \cdot \left[\exp\left(-\frac{\Delta E}{V \cdot \tau^*}\right) \right]. \quad (5)$$

Здесь ΔE – интервал сканирования потенциала, $V = dE/d\tau$ – скорость развертки, $\Delta E/V$ – длительность развертки. Из (5) следует, что при больших скоростях развертки истинное значение E_p будет приближаться к E_p^S , то есть эффекты гистерезиса усиливаются. В модели для упрощения принято постоянное значение $\tau^* = 720$ с, хотя оно зависит и от потенциала, и от направления процесса.

В качестве локальной кинетической модели электрохимического процесса приняли уравнение, по форме аналогичное уравнению Фольмера:

$$i(E) = i_0 \cdot \left[\frac{C^{\bullet} \xi^{\bullet}}{C_{MAX}^{\bullet}} \exp\left(+\frac{(E - E_p)}{RT/F}\right) - \frac{C^{\otimes}}{C_{MAX}^{\otimes}} \exp\left(-\frac{(E - E_p)}{RT/F}\right) \right]. \quad (6)$$

В состоянии равновесия обменный процесс на границе кристалл-раствор представляет собой межфазный двусторонний переход протонов. Поэтому множитель i_0 , который можно условно назвать плотностью тока обмена, должен зависеть от подвижности протонов в поверхностном слое кристалла. В простейшем случае эта зависимость может иметь вид $i_0 \approx i_0^* \cdot \xi^{\bullet}$, где i_0^* – значение параметра i_0 в состоянии полной заряженности при $\xi^{\bullet} = 1$. Это уточнение отличает уравнение (6) от описанной ранее в [6] кинетической модели. Коэффициент ξ^{\bullet} входит также в концентрационный множитель первого слагаемого в (6).

Омическое падение напряжения на электронном сопротивлении кристалла ρ вычисляется, как интеграл $\Delta U = \int_0^h (i_G \cdot \rho)_x dx$. Локальная габаритная плотность тока i_G в точке x – результат интегрирования локальной плотности тока по глубине, $i_G = \int_0^x i(x) dx$. Локальная удельная электропроводность кристалла $1/\rho$ представлена как аддитивная сумма электропроводностей двух фаз в однородной смеси, Ni(OH)_2 и NiOOH , $\frac{1}{\rho} = \frac{\alpha}{\rho^{\otimes}} + \frac{1-\alpha}{\rho^{\bullet}}$, поэтому она тоже зависит от локальной степени заряженности $\alpha(x)$.

Уравнение переноса протонов механизмами диффузии и электромиграции задает их концентрацию как функцию координаты x глубины плоского кристалла:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[-D \frac{\partial C^{\bullet}}{\partial x} + \frac{i_G \mu}{F} \right], \quad (7)$$

где i_G – габаритная плотность тока в точке x , μ – доля тока, переносимая миграционным механизмом в суммарном протонном потоке.

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

$$g = \frac{i}{F} + \left[-D \cdot \frac{dC^{\bullet}}{dx} + \frac{i\mu}{F} \right]_{x=0}, \quad \frac{dC^{\bullet}}{dx} \Big|_{x=h} = 0. \quad (8)$$

Процессы интеркаляции-деинтеркаляции протонов в ОНЭ принципиально отличаются от переноса в жидкой фазе тем, что движение происходит в среде с изменяющимися свойствами. Это выражается в зависимости величины локального коэффициента диффузии $D(x)$ от степени локальной заряженности $\alpha(x)$. В нашей модели принята формальная зависимость $D(\alpha)$ в виде аддитивной функции для двухфазной однородной смеси:

$$D = D_{MAX} \cdot \alpha \cdot (1 - \xi^*) + D_{MIN} \cdot (1 - \alpha), \quad (9)$$

где D_{MAX} и D_{MIN} – коэффициенты диффузии протонов в фазах $NiOOH$ и $Ni(OH)_2$. По приведенным в [4, 5] данным измерений на тонких пленках $Ni(OH)_2$, $D_{MAX} = 3,4 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $D_{MIN} = 6,14 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, по другим данным для пористых электродов, интервал изменения составляет $10^{-7} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$. Заметим, что $D_{MAX} \gg D_{MIN}$, поэтому влияние второго слагаемого в (9) проявляется только в критической области $\alpha \rightarrow 1$.

Точность решения диффузионной задачи контролировали, сравнивая отношение полученной емкости $Q = \int_0^\tau (i \cdot \tau) d\tau$ к теоретическому значению $Q_T = C_{MAX}^\circ \cdot h \cdot F$ и отношение общей массы протонов в кристалле $m^* = \int_{x=0}^h C^*(x) dx$ к предельной массе $m_{MAX}^* = C_{MAX}^\circ \cdot h$. Решение считалось корректным, если расхождение между значениями α , вычисленными обоими независимыми способами при условии отсутствия миграции, не превышало величину 10^{-4} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ

1. **Динамика процессов в режиме ЦВА.** На рис. 2,а приведены вольтамперограммы (ВА-граммы) для двух циклов развертки потенциала, начинающейся от равновесного термодинамического потенциала (точка А, степень заряженности $\alpha = 0,78$) в катодную область. Данные сканирования показывают на первом цикле (0,49→0,2 В) наличие первой характерной точки В, когда на поверхности кристалла достигается предельная концентрация протонов (рис. 2,б). С этого момента на поверхности образуется барьерный слой $Ni(OH)_2$, в котором скачкообразно уменьшаются коэффициент диффузии, удельная электронная проводимость $1/\rho$ и величина множителя i^0 в (5). Протонный поток и ток снижаются до минимума, определяемого величиной D_{min} . Так как $dE/d\tau = \text{const}$, при обратном ходе развертки (0,2→0,7 В) из-за торможения в барьерном слое ток остается низким на всем участке 0,2 В→С. И только после накопления достаточного заряда $\Delta\alpha$ происходит прорыв барьерного слоя (участок С→D), начинается анодный процесс и формируется анодный пик ВА-граммы. Образование инерционного барьерного слоя и есть причина проявления гистерезиса равновесного потенциала (рис. 2,в) в режиме линейной развертки потенциала.

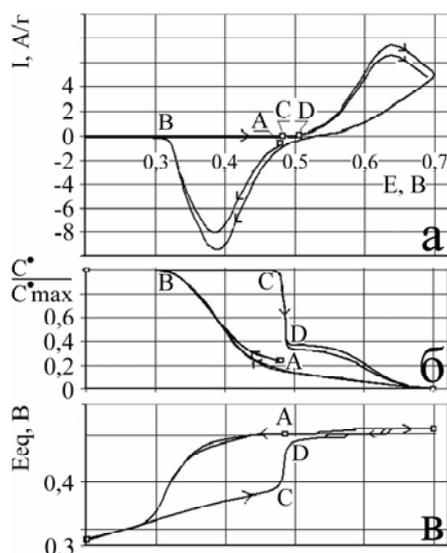


Рис. 2. Рассчитанная ВА-грамма электрода (а), зависимость от потенциала относительной поверхностной концентрации протонов (б) и динамического равновесного потенциала (в). $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$, $D_{MIN} = 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$, $\mu = 0$, $i_0^* = 0,5 \text{ А/г}$, $V = 5 \text{ мВ/с}$, $\Delta E = 0,2 - 0,7 \text{ В}$

2. **Концентрационный профиль протонов.** При циклировании электрода в режиме ЦВА последовательные ВА-граммы постепенно смещаются и деформируются (рис. 2,а), дрейфуя к некоторому установившемуся виду. Дрейф связан в данном случае с постепенным установлением регулярного циклического состояния концентрационного профиля протонов, когда емкости $\int id\tau$ на прямом и обратном ходе развертки потенциала уравниваются. Характерно, что по мере приближения к регулярному состоянию (на рис. 3 циклы 20 и 21) в глубине кристалла устанавливается определенный постоянный профиль $C(x)$, а периодические колебания концентрации сохраняются только вблизи внешней поверхности.

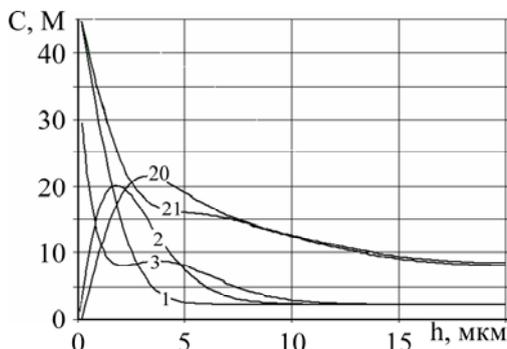


Рис. 3. Изменение концентрационного профиля протонов $C^*(x)$ в плоском кристалле $h = 20$ мкм при многократном циклировании. Числа на кривых – номера шага (нечетные – разряд $0,8 \rightarrow 0$ В, четные – заряд $0 \rightarrow 0,8$ В). $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $h = 20$ мкм, $A = -0,5$ А/г, $dE/d\tau = 1$ мВ/с, $i_0^* = 0,2$ А/г

Показанные на рис. 3 концентрационные профили $C(x)$ характерны для небольших скоростей развертки и малых значений i_0^* , когда концентрация протонов на поверхности не достигает предельного уровня и не формируется барьерный слой. В обратном случае на внешней поверхности $C(x=0) \rightarrow C_{MAX}$ возникают барьерный слой и большой градиент dC^*/dx , изменяющийся за счет изменения концентрации протонов на внутренней границе слоя.

3. **Электрохимическая обратимость** характеризуется расстоянием между потенциалами катодного и анодного пиков. На рис. 4 приведены ВА-граммы для различных значений параметра i_0^* при двух циклах развертки потенциала в направлении $E_p \rightarrow 0,2$ В $\rightarrow 0,72$ В. Токи пиков не отличаются по величине, то есть скорость процесса определяется только кинетикой переноса протонов. При разных i_0^* различаются интервалы между потенциалами пиков ΔE_{MAX} , так что этот параметр является хорошим критерием для оценки электрохимической активности материала i_0^* по экспериментальным ВА-граммам, полученным на быстрых развертках. Анодный пик в аналитическом смысле менее интересен, так как в экспериментальных ВА-граммах он расположен в области выделения кислорода.

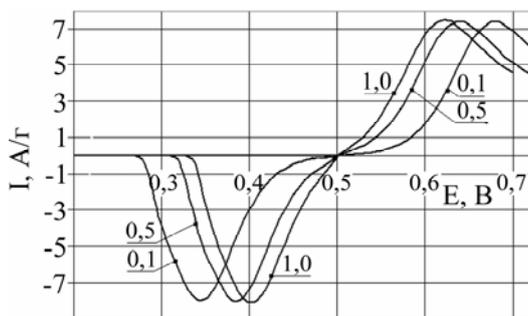


Рис. 4. ВА-граммы электрода при разных значениях i_0^* (числа на кривых, А/г). $dE/d\tau = 5$ мВ/с, $D_{MAX} = 1 \cdot 10^{-8}$ см²/с, $h = 10$ мкм, $A = -0,5$ А/г, $\mu = 0$

Величина интервала ΔE_{MAX} зависит не только от i_0^* , но и от коэффициента диффузии. Зависимость $\Delta E_{MAX} = f(\text{Log}(i_0^*))$ имеет «тафельскую» линейную форму в области малых токов обмена, то есть при условии $i \gg i_0^*$. При больших i_0^* линейность нарушается, и «чувствительность» критерия ΔE_{MAX} (точность оценки i_0^*) уменьшается.

4. **Диффузия протонов.** Зависимость пикового катодного тока от $\sqrt{D_{max}}$ и $\sqrt{dE/d\tau}$ близка к линейной, как и в уравнении Рэндлса-Шевчика для жидкофазных систем. Однако от величины коэффициента диффузии D_{max} зависит не только пиковый ток, но и значение ΔE_{MAX} (рис. 5).

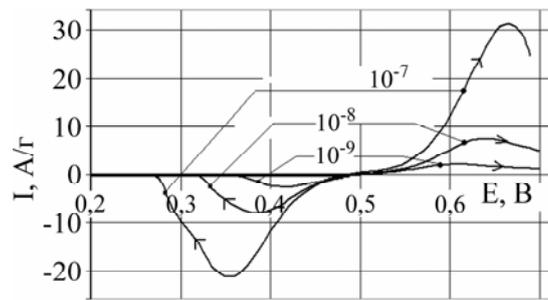


Рис. 5. ВА-граммы электрода при разных значениях D_{MAX} (числа на графиках, $\text{см}^2/\text{с}$), $h = 10$ мкм, $A = -0,5 \text{ A}/\text{г}$, $dE/d\tau = 5 \text{ мВ}/\text{с}$

Таким образом, в значениях каждого из характерных параметров ВА-грамм, и ΔE_{MAX} и i_{MAX} , содержится связанная информация о величинах D_{MAX} и i_0^* . Поэтому поиск значений этих параметров по опытным ВА-граммам можно выполнить путем одновременного их варьирования.

Ранее нами было показано [3], что решение диффузионной задачи при $D = \text{const}$ инвариантно относительно критерия структурной активности $D \cdot S^2$, характеризующего свойства материала на микро- (D) и макроуровне (S). Из экспериментальных данных (быстрый гальваностатический разряд или метод ЦВА) его можно было бы легко вычислить. Однако эта закономерность при переменном значении коэффициента диффузии не имеет смысла, а в виде $D_{MAX} S^2$ – не соблюдается.

5. Влияние электромиграции протонов. В соответствии с уравнениями (7) и (8) миграционный поток протонов пропорционален локальной габаритной плотности тока, поэтому роль этого фактора сводится к пропорциональному константе μ увеличению токов в катодной и анодной областях ВА-граммы. Значение ΔE_{MAX} при этом практически не изменяется. Величину μ есть принципиальная возможность оценить количественно [3]. Однако этот параметр определяется количеством воды в кристаллической решетке $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и должен очень сильно зависеть от условий его синтеза.

6. Падение напряжения в твердой фазе проявляется как составляющая общей поляризации. Эффект обнаруживается в виде снижения высоты пиков тока. Расширяется и интервал ΔE_{MAX} между потенциалами пиков, то есть действие фактора аналогично действию активационной поляризации. Однако реально в системе $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ удельное сопротивление твердой фазы, измеренное разными методами, составляет менее 1 Ом-см [8, 9], что связано с наличием межслоевой воды в структуре кристаллов $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ и шунтированием тока по ионным каналам проводимости. Заметный эффект от падения напряжения в твердой фазе обнаруживается при ее удельном сопротивлении, на порядки большем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из результатов моделирования следует, что форма ВА-граммы содержит в себе вполне определенную информацию о характеристиках электрохимической и диффузионной кинетики активного вещества, миграционном переносе протонов, удельном сопротивлении. Эта информация доступна для извлечения путем специальной обработки на математической модели экспериментальных ВА-грамм, полученных в определенных условиях эксперимента. Такой способ оценки характерных кинетических параметров активного вещества можно считать вполне корректным для сравнительного анализа свойств гидроксида никеля, полученного различными способами.

Однако найденные этим способом характерные кинетические параметры материала, такие как i_0^* , D , являются относительными величинами, поскольку их значения зависят от выбора гипотез, положенных в основу модели. Например, введенная в уравнения термодинамики и кинетики функция (4) для коэффициента активности протонов содержит параметр A , который может зависеть от свойства конкретного материала.

В модели использована общепринятая гипотеза о микроструктуре активного вещества как однородной смеси двух фаз с их непрерывно изменяющимся соотношением при разряде или заряде. Эта гипотеза вероятна, но не единственна. Есть данные о том [10], что на поверхности частицы при разряде образуется и распространяется вглубь слой приблизительно постоянного состава. Образуется система с двумя фазами, разделенными движущейся границей. В этом случае функция $D(x)$ будет иметь существенно отличающуюся от (9) форму, а результаты моделирования будут отличаться от изложенных здесь.

Следует отметить и неопределенность кинетического уравнения (6). Сегодня нет строгого теоретического обоснования электрохимической кинетики реакции (1), и была использована аппрок-

симация, основанная на более или менее вероятных гипотезах. По указанным причинам результаты, получаемые путем обработки на математической модели опытных данных, в определенной мере условны. С другой стороны, математическая модель в целом может быть использована именно для проверки правильности отдельных гипотез.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плэмбек Дж. *Электрохимические методы анализа. Основы теории и применения*. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 496 с.
2. Wang X.Y., Yan J., Zhang Y.S., Yuan H.T., Song D.Y. Cyclic Voltammetric Studies of Pasted Nickel Hydroxide Electrode Microencapsulated by Cobalt. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1998, **28**, 1377–1382.
3. Кошель Н.Д., Коток В.А. Оценка кинетической активности твердофазной редокс-системы NiOOH/Ni(OH)₂. *Электрохимическая энергетика*. 2010, **10**(2), 91–96.
4. Jain Muku, Elmore Amanda L., Matthews Michael A. and Weidner John W. Thermodynamic Considerations of the Reversible Potential for the Nickel Electrode. *Electrochimica acta*. 1998, **43**(18), 2649–2660.
5. Srinivasan Venkat, Weidner John W., White Ralph E. Mathematical Models of Nickel Hydroxide Active Material. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2000, **4**, 367–382.
6. Koshel' N.D. and Kostyrya M.V. Mathematical Model of Local Kinetics of Nickel Oxide Electrode. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(5), 408–412.
7. Srinivasan Venkat, Weidner John W. and Newman John. Hysteresis During Cycling of Nickel Hydroxide Active Material. *Journal of the Electrochemical Society*. 2001, **148**(9), A969–A980.
8. Weidner John W., Timmerman Paul. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. *Journal of the Electrochemical Society*. 1994, **141**(2), 346–351.
9. 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.
10. Матвеев В.В. Теория электрохимической перекристаллизации твердых реагентов в пористых электродах. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011, **4**(2), 55–58.

Поступила 11.08.11

Summary

A mathematical model of charge-and-discharge processes in the NiOOH/Ni(OH)₂ electrode during operation in the mode of cyclic volt-amperometry with A-display of potential is presented. An object of the analysis is a flat crystal of active substance of “*h*” thickness which simulates a particle with the dimension of $2h$. Physical and chemical properties of NiOOH/Ni(OH)₂ system were appreciated on the basis of conception of biphasе homogeneous structure of the material with a variable ratio of phases concentration. The equation for charging degree dependence of local factor of protons activity in a crystal lattice is offered. The factor of protons activity is included into the equations of equilibrium potential, kinetics of charge and the category and factor of protons diffusion. The concept of barrier layer which determines hysteresis of the equilibrium potential is accepted. The influence of variable ohmic resistance of the solid phase and the effect of protons migration under the action of electric field is taken into account.