

# Влияние скорости заряжения на электронное сопротивление системы NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>

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

Украинский государственный химико-технологический университет,  
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: [kkknd@ua.fm](mailto:kkknd@ua.fm)

Изучена зависимость относительной емкости и удельного электронного сопротивления активного вещества NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> как функции тока заряжения и размера частиц электропроводной добавки металлического никеля. Показано, что в интенсивных режимах заряжения на поверхности частиц активного вещества образуется электронно-проводящий барьерный слой. В гальваностатическом режиме он блокирует процесс заряжения и способствует быстрому увеличению выхода по току кислорода.

*Ключевые слова:* гидроксид никеля, удельная электронная проводимость, степень заряженности, интенсивность заряжения.

УДК 541.546

## ВВЕДЕНИЕ

Особенность работы оксидно-никелевого электрода щелочных аккумуляторов заключается в том, что исходный реагент токообразующего процесса – оксигидроксид никеля (III) NiOOH – является дырочным полупроводником с небольшой удельной электропроводностью (по данным измерений в [1] в интервале 0,02÷0,05 См/см), а продукт разрядного процесса гидроксид никеля (II) Ni(OH)<sub>2</sub> – практически изолятором (по данным [1]  $\chi \sim (1,6 \div 2,3) \cdot 10^{-14}$  См/см в интервале температур 0–100°C). Для того чтобы в этих условиях частицы активного вещества прорабатывались по всей глубине пористого электрода, особенно в аккумуляторах с ламельными электродами толщиной 3–4 мм, в активную массу (АМ) вводят добавку электронно-проводящего материала – графита или дисперсного металлического никеля. Изучение зависимости удельной электропроводности активной массы от содержания добавки никелевого порошка [2] показало, во-первых, что электропроводность смеси достаточно велика (500÷2000 См/см) и проходит через максимум, положение и уровень которого зависят от давления прессования, размера частиц активного вещества NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> (далее АВ) и частиц электронно-проводящей добавки.

Однако электронно-проводящая добавка, выполняя указанную функцию обеспечения электропроводности твердой фазы в масштабе электрода, оказывает незначительное влияние на макрокинетические характеристики отдельной частицы АВ (неоднородное распределение скорости зарядно-разрядного процесса и концентраций окисленной и восстановленной форм внутри частицы). Влияние типа, концентрации и геометрии частиц добавки проявляется только через количество и площадь электронных контактов на

поверхности частиц.

Гидроксид никеля (II) имеет две полиморфные модификации –  $\alpha$  и  $\beta$ . Параметры кристаллической решетки  $\alpha$ -типа следующие:  $a = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,5\text{--}8,5 \text{ \AA}$ ;  $\beta$ -типа:  $a = 3,12 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,6 \text{ \AA}$  [3]. В процессе заряда кристаллическая решетка  $\beta$ -гидроксида никеля (II) Ni(OH)<sub>2</sub> перестраивается в близкую по строению решетку  $\beta$ -NiOOH. При перезаряде, который чаще всего составляет 20–30%, образуется значительно отличающийся по структуре  $\gamma$ -NiOOH с параметрами решетки  $a = 2,82 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,9 \text{ \AA}$ , который в обратном разрядном процессе образует менее плотную  $\alpha$ -фазу с почти вдвое большим межплоскостным расстоянием (до 8,5  $\text{ \AA}$ ) за счет содержания внутрикристаллической воды. Плотности заряженной и разряженной форм гидроксидов никеля значительно различаются – соответственно 3,85 и 4,15 г/см<sup>3</sup>, вследствие чего при зарядно-разрядном циклировании в частицах АВ возникают внутренние напряжения, деформации и макроструктурные изменения. При этом в процессе циклирования электронная проводимость частиц, неоднородная вследствие действия макрокинетических факторов, изменяется по сложному закону, причем не только из-за изменения соотношения фаз с разными свойствами, но и в результате изменения макроструктурных факторов – размеров, формы и строения контактирующих между собой частиц.

В целом характер изменения удельной электронной проводимости активного вещества положительного электрода при разрядении и зарядении качественно известен. Некоторые количественные результаты измерений были представлены еще в [1] для различных уровней разряженности АВ и разных температур. Однако они были получены без учета роли интенсивности зарядно-разрядных процессов и не отражают роли

структуры частиц и неоднородности их свойств. Циммерман [4, 5] обратил внимание на фактор неоднородности частиц АВ и, по-видимому, первым ввел представление о возникновении барьерного слоя на поверхности частиц при разряде. Это понятие в некоторых работах [6, 7] было использовано при объяснении явлений гистерезиса равновесного потенциала и при моделировании процессов потенциодинамического циклирования [8].

В настоящем сообщении изложены результаты специальной серии прямых измерений удельной электронной проводимости системы  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ , ее связи с макроструктурой частиц и интенсивностью режима зарядки.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента готовили активную массу – смесь гидроксида никеля (110 мг) с электропроводящей добавкой никелевого порошка (330 мг). Эта АМ использована в основной части опытов. Она имела избыточную концентрацию добавки по сравнению с оптимальной концентрацией в электродах источника тока. Такой состав гарантированно обеспечивал равномерную проработку активной массы по глубине электрода. Приготовленная смесь после предварительной ультразвуковой гомогенизации механически перемешивалась в стеклянной колбе. Полученную (АМ) 1 (рис. 1а, [2]) засыпали в ячейку, которая представляет собой цилиндрическую эбонитовую обойму 2 с внутренним сечением  $1 \text{ см}^2$ , прижатую шпильками к никелевой фольге 3 (электронный контакт), лежащей на дюралевом основании.

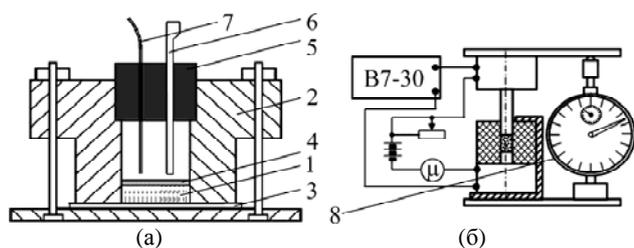


Рис. 1. Схема измерительной ячейки (а) и устройство для измерения электропроводности порошков (б) под давлением.

Порошок накрывали сепаратором 4 «Ми-пласт» и запрессовывали при давлении 57,7 МПа. В ячейку заливали 3 мл раствора КОН плотностью  $1,25 \text{ г/см}^3$  и пропитывали под вакуумом. Обойму закрывали резиновой пробкой 5 с продетыми через нее вспомогательным электродом 6 из никелевой фольги площадью  $\sim 1 \text{ см}^2$  и полиэтиленовой трубкой 7 с хлориновыми нитями, которая служила мостиком между рабочим объемом и сосудом с насыщенным раствором

KCl (марки «х.ч.»), в который был помещен хлор-серебряный электрод сравнения.

Во время зарядки электродам сообщался одинаковый заряд  $Q_0 = I \cdot \tau$  с 36% перезарядом. Зарядные токи  $I$  в каждом опыте рассчитывали для заданного времени  $\tau$  зарядки: 2, 3, 4, 5, 8, 16 и 32 часов (режимы  $J = I/Q_0 = 1/\tau$ , соответственно 0,5, 0,33, ..., 0,031  $\text{ час}^{-1}$ ). После первого зарядки все электроды подвергались разрядке одинаковым током, который соответствует 24-часовому разрядке ( $J = 0,042 \text{ час}^{-1}$ ). Разрядку вели до достижения потенциала  $E = -1,0 \text{ В}$  относительно насыщенного Ag/AgCl электрода. После разрядки ячейку разбирали и массу переносили в стеклянный плоскодонный сосуд емкостью 40 мл. К массе добавляли несколько миллилитров дистиллированной воды и размешивали стеклянной палочкой. Ко дну емкости подводили постоянный магнит и небольшими порциями воды вымывали гидроксид никеля, задерживая частицы металла. Отмытый гидроксид никеля выливали в аналогичную емкость, заливали водой и отстаивали в течение 3 ч. После этого чистую воду сливали и заливали новую. Таким способом проводили 3-кратную промывку до нейтральной реакции среды, которую контролировали индикаторной бумагой. Далее отмытую от щелочи массу высушивали над электроплиткой, не допуская закипания остатков воды. У высушенных образцов порошка гидроксида никеля измеряли удельную электропроводность, фотографировали частицы оптическим и электронным микроскопами.

Для сравнения значений электронного сопротивления описанным способом была приготовлена масса гидроксида никеля (II), которая не подвергалась дальнейшему зарядке, и масса, заряженная в течение 16 часов без последующего разрядки.

Для экспериментов использовали порошок  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  (товарная продукция фирмы ВО-НЕМИА, Чехия) размером 80–100 мкм, выделенный ситовым методом. Электропроводящей добавкой служил никелевый порошок дисперсностью 59–185 мкм, который готовили следующим образом. Листовой никель толщиной 1 мм истирали на точильном круге. Полученный порошок очищали от частиц абразивного материала магнитной сепарацией. Поскольку намагниченный порошок не поддается смешиванию, его размагничивали и ситовым методом отделяли необходимую фракцию. Порошок размагничивали воздействием на него в течение нескольких секунд переменного магнитного поля, создаваемого электромагнитом, питаемым напряжением 220 В с частотой 50 Гц. Выбор металлического никеля вместо графита обусловлен тем, что после опе-

раций с активной массой отделить графит от частиц активного вещества практически невозможно, а его малейшие следы полностью искажают результат измерения электропроводности частиц АВ.

Электронную проводимость сухих порошков исследовали с помощью установки, представленной на рис. 1б [2]. Внутренний диаметр отверстия для засыпки порошка в эбонитовой обойме равен 4,7 мм, высота обоймы – 25 мм. Пуансон и основание были изготовлены из нержавеющей стали. Для определения изменения толщины таблетки в процессе прессования использовали индикатор перемещения 8 «ИЧ 05» с ценой деления 0,01 мм. Фиксированная навеска АВ составляла 80 мг. Ток через образец (до 100–200 мА) задавали с помощью простого гальваностатирующего устройства. Величину падения напряжения на образце измеряли электрометрическим вольтметром В7-30. Падение напряжения, измеренное при прямом контакте пуансона и основания, составлявшее ~ 0,8 мВ, вычитали. Образцы прессовали на ручном прессе ПГРШ, постепенно увеличивая давление и фиксируя его, по достижении определенных значений на время ~ 30 с для релаксации напряжений записи измеряемых параметров. Измерения проводили при температуре 18°C.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Все образцы разряжались очень малыми токами ( $J = I/Q_T = 0,04 \text{ час}^{-1}$ ) до конечного потенциала  $E = -0,8 \text{ В}$  (по отношению к электроду  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). На разрядных кривых  $E(\tau)$  уже при  $E = 0,15\text{--}0,2 \text{ В}$  наблюдается резко выраженный скачок потенциала до заданного конечного значения, что указывает на полное исчерпание реального заряда электрода (рис. 2б). Далее мы будем называть такой материал разряженным полностью, имея в виду реальный отданный заряд.

#### *Зарядно-разрядные характеристики*

Форма зарядных кривых (рис. 2а) очень зависит от интенсивности зарядного режима. При малых токах ( $\tau = 8\text{--}32 \text{ час}$ ) наблюдался длительный горизонтальный участок с малой поляризацией, который в конце заряжения ( $Q/Q_T \sim 1$ ) с заметным перегибом переходил в участок, соответствующий выделению кислорода (перегибы отмечены точками). При больших токах значительно возрастала поляризация, а признаки выделения кислорода появлялись уже при малых степенях заряженности  $Q/Q_T$ . Разрядные же кривые образцов, заряженных во всех режимах, имели горизонтальную площадку практически при одинаковом потенциале ( $E \sim 0,17\text{--}0,20 \text{ В}$ ) и

различались только величиной отданного заряда. Из этих фактов следует несколько заключений, имеющих значение для последующих рассуждений: 1 – процессы заряжения образцов во всех зарядных режимах протекали на фоне выделения кислорода; 2 – меньшая разрядная емкость образцов, заряженных в интенсивных режимах, может быть связана с большим выходом по току параллельной реакции выделения кислорода; 3 – невысокая максимальная разрядная емкость образцов, заряженных в режимах  $\tau \geq 8\text{--}16 \text{ час}$  ( $Q/Q_T \sim 0,55\text{--}0,58$ ), указывает на то, что и в таких мягких условиях кислород выделялся на поверхности частиц не полностью заряженного АВ.

#### *Удельная электронная проводимость активного вещества*

Результаты измерений удельной электронной проводимости АВ  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  после полного разряжения показывают (рис. 3), что эта характеристика материала также очень сильно зависит от режима заряжения.

Отметим некоторые характерные особенности полученных данных.

1. АВ, окисленное в интенсивных режимах заряжения ( $J > 0,2$ ), после разряжения имеет очень низкую удельную электропроводность, более чем на два порядка меньшую по сравнению с материалом, заряженным очень малым током (кривые 2 и 32 часа на рис. 3б). Удельная электропроводность разряженного вещества с возрастанием интенсивности зарядного режима уменьшается экспоненциально (рис. 3а).

2. Даже полностью разряженное малыми токами АВ имеет высокую электропроводность, всего лишь на порядок меньшую по сравнению с электропроводностью полностью заряженного гидроксида никеля (II) (кривые 32 час и 0 на рис. 3б).

3. Удельная электропроводность материалов, заряженных в разных режимах, после полного разряжения увеличивается с возрастанием давления прессования при измерении до 300 МПа примерно на порядок:  $\lg(\chi_{\text{MAX}}/\chi_{\text{MIN}}) \approx 1$  (рис. 3б, все графики имеют приблизительно одинаковый наклон). Так как эффект давления обусловлен увеличением количества электронных контактов между частицами АВ, полученный результат можно рассматривать как косвенное свидетельство об относительном постоянстве геометрических характеристик частиц при разных режимах заряжения.

Все графики на рис. 3б имеют асимптотическую форму, которую можно выразить аппроксимационным выражением:

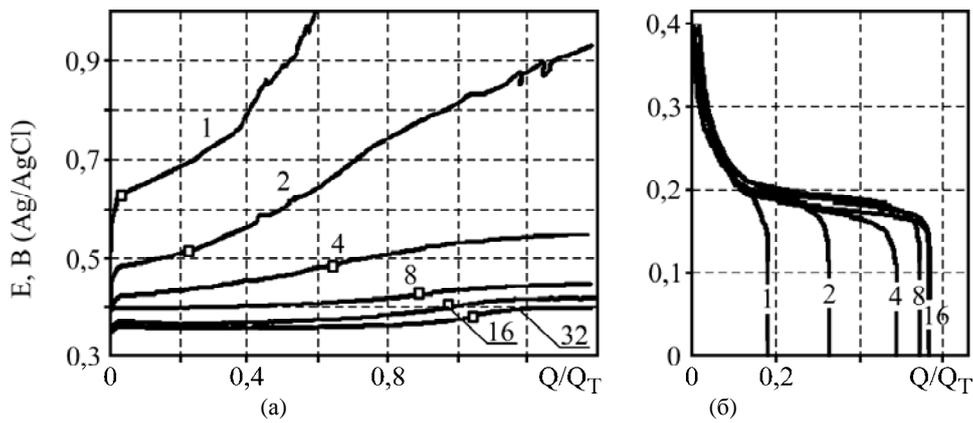


Рис. 2. Зарядные (а) и разрядные (б) кривые электродов, заряженных в разных режимах. Числа на кривых – расчетное время заряда (в час).

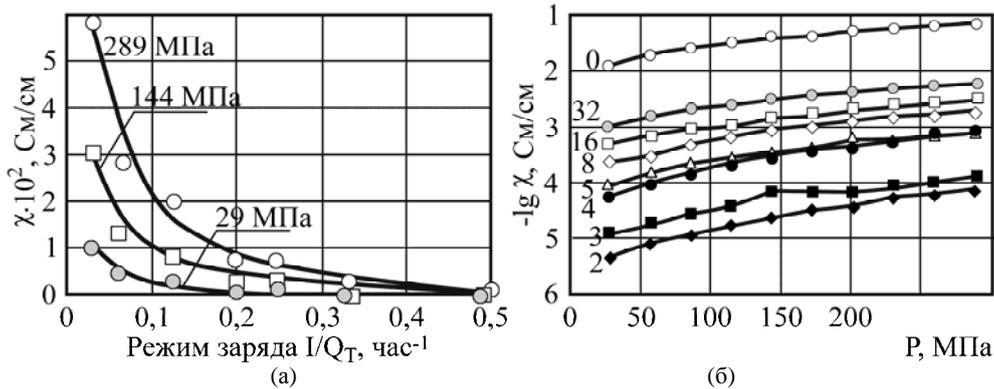


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности АВ, измеренной после первого полного разряда, от интенсивности зарядного режима (а) и давления прессования в процессе измерения (б), числа на кривых – расчетное время заряжения (в час).

$$Y = Y_0 + (Y_0 - Y_{\text{мин}}) \times \exp\left(-\frac{P - P_0}{P_E}\right), \quad (1)$$

где  $Y = -\lg \chi$ ;  $P$  – давление прессования порошка в процессе измерения электропроводности;  $Y_0$  – значение  $-\lg \chi$  в начальной точке  $P = P_0$ ;  $Y_{\text{мин}}$  – асимптота функции  $Y = f(P)$ ,  $-\lg \chi (P \rightarrow \infty)$ ;  $P_E$  – характерная константа.

#### Разрядная емкость

Роль интенсивности зарядного режима проявляется в двух взаимосвязанных формах – через усиление параллельной реакции выделения кислорода и через проявление макрокинетических эффектов. Чем интенсивнее ток заряжения, тем больше неравномерность распределения скорости процесса и распределение концентраций обеих форм АВ по радиусу частицы. Вследствие этого после заряжения электрода большими токами в поверхностном слое частицы быстро формируется заряженная фаза. При этом внутри частицы еще сохраняется частично или даже полностью незаряженная фаза, а на поверхности уже идет преимущественно выделение кислорода, а основной процесс блокируется.

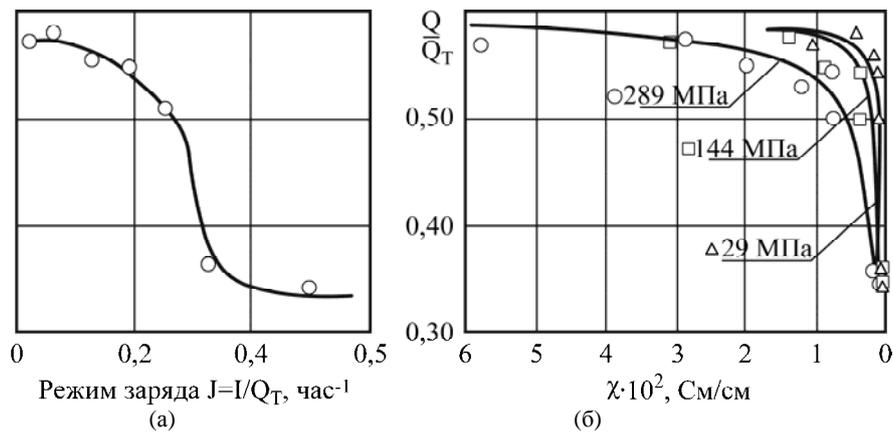
На рис. 4 приведены данные, которые подтверждают эти соображения. АВ, заряженное

малыми токами (рис. 4а,  $J < 0,2$ ), достигает максимальной степени использования 0,55–0,58. Удельная электропроводность этих материалов после первого разряда повышена ((1,5–6) × 10<sup>-2</sup> См/см). И наоборот, АВ, заряженное большими токами (рис. 4а,  $J > 0,3$ ), отдает значительно меньшую емкость и характеризуется пониженной удельной электропроводностью (рис. 4б). Качественно показанная закономерность  $Q = f(J)$  понятна. Она обусловлена законами макрокинетики и впервые предложена для свинцово-кислотных аккумуляторов в форме эмпирического уравнения Пейкерта, которое сейчас считается применимым также для других систем [9]:

$$Q = I^N \cdot \tau = \text{const}, \quad (2)$$

где  $Q$  – разрядная емкость;  $N > 1$  – эмпирический показатель степени;  $\tau$  – время разряда;  $I$  – разрядный ток.

Из полученных данных следует, что причиной наблюдаемой зависимости  $Q(J)$  при интенсификации зарядного режима является ускорение реакции выделения кислорода, а механизмом, который это обуславливает, – формирование на поверхности частиц АВ барьерного электронно-проводящего слоя NiOOH. В слое оксигидоксида никеля (III) из-за резкого снижения концент-



**Рис. 4.** Связь между степенью использования активного вещества при полном первом разряде, интенсивностью первого зарядного режима (а) и удельной электропроводностью после полного разряда (б). Числа на кривых – давление прессования при измерении удельной электропроводности.

рации протонов и возникновения концентрационной поляризации ток основной реакции заряжения уменьшается, вследствие чего при  $I = \text{const}$  увеличивается скорость конкурирующей реакции выделения кислорода.

#### *Влияние структуры*

В системе  $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$  процесс разряжения более сложен и лишь качественно согласуется с уравнением Пейкерта. Зависимость  $Q(J)$  на рис. 4а образует резко выраженный скачок при  $J = 0,2\text{--}0,3 \text{ час}^{-1}$ . Это принципиально отличает ее от закономерности Пейкерта. В промежуточной области ( $J = 0,2\text{--}0,3 \text{ час}^{-1}$  и  $Q/Q_T = 0,35\text{--}0,5$ ) на рис. 4б наблюдается резкое скачкообразное падение удельной электропроводности АВ. Можно предположить, что переход  $\text{NiOOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$  представляет собой не простое постепенное преобразование одной фазы в другую, а более сложный процесс с элементами накопления некоторого свойства системы до определенного предела, после которого скачкообразно происходит качественное изменение.

Понять этот механизм можно, если учесть структуру частиц АВ и описанное выше изменение их свойств в процессах заряжения-разряжения.

Измеряемая описанным выше способом удельная электропроводность активного вещества получается только как некоторая усредненная характеристика однородных частиц. Однако в процессе заряжения  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в поверхностном слое каждой частицы образуется новая фаза  $\text{NiOOH}$ . Поэтому АВ представляет собой смесь неоднородных частиц, состоящих из двух структурных элементов – заряженных и разряженных. А именно характер неоднородности, то есть форма распределения степени заряженности и электропроводности среды по радиусу частицы  $\chi = f(r)$ , как раз и определяется характером зарядного режима.

При заряжении малыми токами скорость образования электронно-проводящей фазы соизмерима со скоростью переноса протонов в частице, поэтому в последней формируется, по-видимому, объемная электронно-проводящая сетка, постепенно врастающая на всю ее глубину. Соответственно и разряжение такой структуры протекает во всем объеме частицы и при максимальной степени использования АВ. Однако даже после полного разряжения электропроводность такой частицы сохраняется большой (кривая 32 на рис. 3а). Из этого можно заключить, что заряд был, вероятно, полным и в структуре сохранилась значительная часть электропроводной фазы. Следовательно, разрядный процесс прекратился не из-за снижения электронной проводимости, а по другой причине – вследствие скачка концентрационной поляризации основной реакции от образования на поверхности частицы барьерного (разряженного) слоя, насыщенного протонами.

При заряжении большими токами – картина другая. На поверхности частиц сразу формируется слой  $\text{NiOOH}$ , зарядный процесс прекращается из-за выделения кислорода. Электропроводная сетка в объеме не образуется. Поэтому после разряжения измеренная (эффективная) удельная электронная проводимость таких частиц оказывается значительно меньшей (рис. 3а).

Переход от одного («однородного») варианта состояния кристаллической системы разряженной частицы к другому (двухслойному) происходит скачкообразно. И предположительно при таких токах, когда достигается «порог протекания» [10]. Это такая минимальная граничная концентрация  $\text{NiOOH}$ , которой недостаточно для образования сплошной электронно-проводящей сетки, и блокируется электронный поток в объеме частицы. Весьма вероятно, что именно такой механизм обуславливает скачок на зависимости  $Q/Q_T = f(J)$ .

### Макроскопические факторы

Анализируя процессы в единичной частице АВ, следует иметь в виду и другие макроскопические факторы. Например, существенную роль играют форма и размеры частиц АВ и электропроводной добавки, от которых зависит характер распределения электронных контактов на частицах. Макроструктура пористого электрода не идеальна, поэтому возможно существование частиц АВ, заблокированных в ловушках между частицами никеля или между пузырьками кислорода в порах. Такие частицы в микропорах с повышенным сопротивлением электролита при больших токах тоже малодоступны для электрохимической реакции. Аналогично могут вести себя и частицы в крупных агломератах – из-за недостаточности или отсутствия электронных контактов. Действительно, заметное количество незаряженных частиц АВ, заряженного в режиме  $\tau = 1$  час, видно на рис. 5а (частицы серого цвета, некоторые обозначены крестиками). На фотографии образца, заряженного в режиме  $\tau = 8$  час (рис. 5б), незаряженных частиц нет.

Отметим, что присутствие незаряженных частиц тоже проявляется в виде уменьшения измеряемой эффективной удельной электропроводности АВ.

Определенную роль играют размеры частиц электронно-проводящей добавки. Результаты опытов на активных массах с добавкой крупных частиц никеля (59–185 мкм) и мелких частиц карбонильного никеля (1–5 мкм) показывают, что разрядная емкость АВ с возрастанием содержания добавки в обоих вариантах увеличивается (рис. 6). Однако ожидаемого эффекта блокирования частиц АВ (падения емкости на участке  $m_{Ni}/m_0 \rightarrow 1$ ) нет на обеих активных массах, заряженных в умеренном 8-часовом режиме. При этом хорошо видно действие неявно выраженной макрокинетической неоднородности работы частиц. Емкость АВ, работающего в смеси с мелким карбонильным никелем, значительно больше, так как там значительно большая концентрация точечных электронных контактов на поверхности каждой частицы. Резкий перегиб на зависимости относительной емкости от концентрации никеля тоже связан, по-видимому, с переходом системы в область порога протекания по электронной проводимости никелевой трехмерной сетки. На это указывает и резкий спад удельной электропроводности АВ. Интересно, что такое же уменьшение проводимости  $\chi$  наблюдается при  $m_{Ni}/m_0 \rightarrow 1$ , но оно связано с большей степенью разряженности АВ.

На активной массе с карбонильным никелем измерить удельное сопротивление АВ не удастся

из-за невозможности полного отделения металлической фазы от частиц активного вещества.

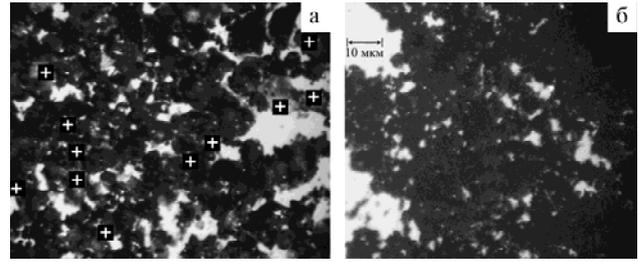


Рис. 5. Микрофотографии порошка АВ, заряженного в режимах  $\tau = 1$  час (а) и  $\tau = 8$  час (б).

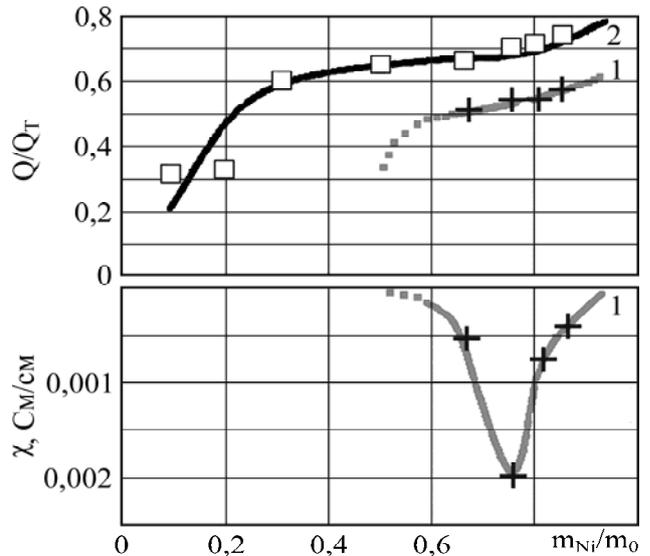


Рис. 6. Зависимость разрядной емкости и удельной электронной проводимости АВ от количества добавки никеля в активную массу электрода. Зарядка – 8 час, разрядка 24 час. Размер частиц никеля, мкм: 1 – 60–185; 2 – 1–5.

### Кристаллическая структура частиц активного вещества

Определенное влияние на электронную проводимость АВ должно оказывать изменение кристаллического состояния частиц в процессе зарядно-разрядного циклирования. После циклирования связь между микрокристаллами, образующими частицу, ослабляется, по-видимому, ввиду изменения их размеров при твердофазном превращении  $NiOOH \leftrightarrow Ni(OH)_2$ .

Порцию частиц АВ после 90-кратного гальваностатического циклирования и последнего полного разряда смачивали водой, размещали между двумя покровными стеклами и фотографировали через объектив микроскопа (рис. 7а). Уже после небольшого сдвига верхнего стекла по диагонали рисунок макрочастицы расслоился на цепочки мелких кристаллов размером 1–3 мкм (рис. 7б), а после нескольких сдвигов в разных направлениях – на отдельные наноразмерные образования (рис. 7в).

Таким образом, можно заключить, что вначале однородные макрочастицы  $Ni(OH)_2$  (их про-

зрачность указывает на отсутствие внутренних границ) в процессе циклирования сохраняют начальную макроформу, но в ее границах происходит распад на микрокристаллы NiOOH, и в итоге образуются глобулы.

По-видимому, десятикратное увеличение электронной проводимости АВ с ростом давления (рис. 3б) связано со сжатием микрокристаллов, сопровождающимся возрастанием концентрации электронных контактов между ними.

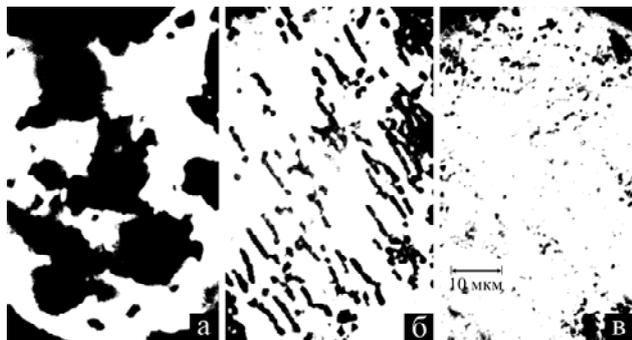


Рис. 7. Микрофотографии АВ после первого заряжения в режиме  $\tau = 8$  час и разряжения 24 час. (а) – общий вид частиц; (б) – после сдвиговой деформации по диагонали рисунка; (в) – после нескольких произвольных сдвигов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерений разрядной емкости и удельного электронного сопротивления активного вещества NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> показали, что в интенсивных режимах заряжения формируются неоднородные частицы активного вещества. На поверхности частиц образуется барьерный слой электронно-проводящей фазы NiOOH. Вследствие возникновения концентрационной поляризации по протонному потоку из объема частицы к поверхности блокируется основной процесс Ni(OH)<sub>2</sub>→NiOOH. В результате в гальваностатическом режиме увеличивается выход по току кислорода.

Характер макрокинетической неоднородности зависит от размеров частиц электронно-проводящей добавки. При малых размерах частиц добавки (карбонильный никель, 1–5 мкм) увеличивается концентрация электронных контактов на поверхности частиц активного вещества, благодаря чему характер распределения концентраций обеих форм АВ становится более равномерным и увеличивается разрядная емкость.

Обнаружены эффекты, обусловленные порогом протекания по электронной проводимости, как внутри частиц по трехмерной сетке блоков NiOOH, так и в пористом электроде по объемной сетке контактирующих между собой частиц электронно-проводящей добавки.

В процессе заряд-разрядного циклирования первоначальные однородные частицы Ni(OH)<sub>2</sub>

преобразуются в агломераты несвязанных микрокристаллов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Антоненко П.А. Исследование и оптимизация эксплуатационных и технологических параметров металлокерамических оксидно-никелевых электродов щелочных аккумуляторов: Автореф дис. канд. техн. наук. Днепропетровск, 1971.
2. Матвеев В.В., Потапов Р.Б., Потапова А.В. Исследование влияния дисперсного состава гидрата закиси никеля на оптимальное соотношение твердого реагента и электропроводной добавки. *Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: материалы VI Междун. конф.* Саратов. 2005, 474–477.
3. Кнулянец И.Л. *Химическая энциклопедия*. Т.3. М.: Большая российская энциклопедия, 1992. 244–245.
4. Zimmerman A.H., Effa P.K. Discharge Kinetics of the Nickel Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 1984, **131**(4), 709–713.
5. Zimmerman A.H., Effa P.K. The Effects of Additives on Nickel Electrode Discharge. *IECEC '84: Advanced energy systems – Their role in our future; Proceedings of the Nineteenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*. San Francisco. 1984, **1**, 169–175.
6. Srinivasan V., Weidner J.W., Newman J. Hysteresis During Cycling of the Nickel Hydroxide Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2001, **148**(9), A969–A980.
7. Weidner J.W., Timmerman P. Effect of Proton Diffusion, Electron Conductivity, and Charge-transfer Resistance on Nickel Hydroxide Discharge Curves. *J. Electrochem. Soc.* 1994, **141**(2), 346–351.
8. Kosehl N.D., Kostyrya M.V. Cyclic Voltammetry of a Nickel Hydroxide Electrode with a Homogeneous Two Phase Structure. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2012, **48**(2), 161–166.
9. Галушкин Д.Н., Галушкина И.А. Расчет емкости, отдаваемой герметичными никель-кадмиевыми аккумуляторами при различных токах разряда. *Электрохимическая энергетика*. 2007, **7**(4), 216–218.
10. Эфрос А.Л. *Физика и геометрия беспорядка*. М.: Наука, 1982. 265 с.

Поступила 30.05.12

После доработки 20.06.12

### Summary

In the focus of the study is the dependence of the relative capacity and specific electron resistance of NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> active substance, which depends on the charging rate, size of conducting nickel additive particles and pressing pressure. It is shown that under intensive charge modes the conducting layer appears on the surface of active substance particles. In the galvanostatic mode, this layer blocks charging process, while favouring a rapid increase of oxygen output.

*Keywords:* nickel hydroxide, specific electronic conductivity, charge degree, charge intensity.