ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ՏԵՂԵԿԱԳԻՐ
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
Քիմիական գիտություններ XVII, № 1, 1964 Химические науки

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. Сагоян

О механизме работы окисно-никелевого электрода

Гидрат закиси никеля был впервые применен в качестве активного материала щелочного аккумулятора в 1901 г. Согласно ранним представлениям, токообразующий процесс на электроде записывался в виде:

$$Ni(OH)_2 + OH^- - e = Ni(OH)_3$$

Однако несоответствие ЭДС, рассчитанной на основании термодинамических данных, с измеряемой величиной заставило пересмотреть взгляды на механизм электродного процесса. Причину такого несоответствия многие авторы видели в различной степени гидратации активной массы электрода в заряженном и разряженном состояниях. Так, Цеднер [1] предложил следующее уравнение токообразующего процесса: $Ni(OH)_2 \cdot 2H_2O + OH^- - e = {}^1/_2Ni_2O_3 \cdot 3H_2O + 2H_2O$. Ферстер [2] — $2Ni(OH)_2 + 2OH^- - 2e = Ni_2O_3 \cdot 1{,}2H_2O + 1{,}8H_2O$, а Крейнел и Ли [3] в виде $2NiO \cdot 9H_2O + FeO = Ni_2O_3 \cdot 6H_2O + Fe + 3H_2O$.

Следующим важным этапом развития представлений о работе окисно-никелевого электрода являются работы, проведенные Эршлером с сотрудниками [4]. Исследуя электрохимические свойства единичного зерна гидрата закиси никеля и учитывая чрезвычайно малую его растворимость, авторы пришли к выводу, что заряд и разряд протекают в твердой фазе:

$$Ni(OH)_2 - e = NiOOH + H^+$$

Развивая эту точку зрения, Эршлер [5] в 1946 г. дал объяснение процессам, протекающим на окисно-никелевом электроде, с точки зрения теории полупроводников. Этот взгляд на теорию работы окисно-никелевого электрода был далее развит Луковцевым [6] и другими [7]. Вместе с тем нет единой точки зрения на продукты электродных реакций, где наряду с $\beta NiOOH$ и $Ni(OH)_3$ ряд авторов указывает на образование $Ni_2O_3(OH)_4$. Почти во всех случаях величину потенциала электрода авторы связывают с концентрацией кислорода в поверхностном слое гидрата закиси никеля и говорят о диффузии кислорода в глубину кристаллической решетки при заряде и из кристаллической решетки—при разряде. Между тем это мнение ничем не подтверждается.

Таким образом, несмотря на длительное применение окисно-никелевого электрода еще нет достаточно ясного представления о механизме его работы. Чтобы уяснить, благодаря обмену каких частиц

происходит электродный процесс, нами избран метод меченых атомов как единственно возможный для такого рода исследований.

В качестве меченых атомов были использованы тяжелый изотоп водорода—дейтерий и тяжелый изотоп кислорода —O^{18}, концентрация которых определялась флотационным методом [8].

Исследование механизма работы электрода проводилось в две стадии. На первой стадии исследовался обмен в системах $Ni(OH)_2 + D_2O$ и $Ni(OH)_2 + H_2O^{18}$ в состоянии покоя. В качестве гидрата закиси никеля был использован порошок заводского изготовления. Величина обмена рассчитывалась по формуле:

$$Z = \frac{\Delta X}{X}\left(\frac{a \cdot n_a}{b \cdot n_b} + 1\right)100$$

где Z — обмен в %, X — плотность исходной воды, ΔX — изменение плотности воды после обмена, a и b — соответственно отношение навески донора к его молекулярному весу и навески акцептора к его молекулярному весу, n_b — число атомов в молекуле акцептора, принимающих участие в обмене, n_a — число атомов в молекуле донора, принимающих участие в обмене.

На втором этапе вначале в активную массу электрода вводился тот или другой изотоп, затем проводился заряд или разряд электрода в электролите, приготовленном из речной воды. После этого определялась концентрация изотопа в электролите. Для учета поправки на обмен, который идет параллельно электролизу, использовались два комплекта электродов: один для электролиза, другой для обмена. Электроды готовились из основ положительных пластин безламельных аккумуляторов КНБ—2 путем их пропитки в растворе азотнокислого никеля с последующей обработкой их щелочью, меченой дейтерием. Затем пластины сушились при 120° до постоянного веса. Концентрация исходной тяжеловодородной воды была 1587 γ, а тяжелокислородной воды 1283 γ. Исследование обмена гидрата закиси никеля с дейтерием и тяжелым изотопом кислорода O^{18} показало, что обмен кислородом практически не зависит от времени и составляет 40%. Обмен протонами за 40 часов происходит на 100%.

Из этих данных следует, что:

1. Обмен кислородом происходит лишь в поверхностном слое гидрата закиси никеля.

2. Атомы кислорода прочно удерживаются в узлах кристаллической решетки.

3. Скорость диффузии кислорода в кристаллической решетке гидрата закиси никеля незначительна.

Напротив, подвижность протонов в кристаллах гидрата закиси никеля довольно значительна. Исходя из этого, можно сделать вывод о наличии своеобразного „протонного облака" в кристаллической ре-

шетке гидрата закиси никеля подобно „электронному облаку" в проводниках первого рода.

Чтобы уточнить, принимает ли участие в токообразующем процессе кислород, были поставлены следующие опыты. Два пакета электродов были подвергнуты заряду в электролите, меченом тяжелым изотопом кислорода O^{18} (50 г H_2O^{18} + 5 г NaOH). После сушки один пакет электродов ставился на обмен, а другой подвергался разряду в электролите состава: 50 г речной воды + 5 г NaOH. Затем определялась концентрация изотопа в воде после обмена и в электролите после разряда. Результаты этих опытов приведены в таблице 1.

Таблица 1

	Гидрат в г	Электролит в г	Концентрация O^{18} в воде в γ
обмен	7,620	19,293	26
разряд	6,682	22,159	27

Из приведенных данных следует, что кислород практически не принимает участия в токообразующем процессе. Для исследования участия в электродном процессе протонов два пакета электродов, пропитанных азотнокислым никелем, были обработаны раствором щелочи (50 г D_2O + 10 г NaOH) и высушены. Затем один пакет электродов был поставлен на обмен, а другой на заряд в растворе 50 г речной воды + 5 г NaOH. В обоих случаях продолжительность опытов равнялась 45 минутам. Заряд проводился силой тока в 2 ампера. Результаты опытов приведены в таблице 2.

Таблица 2

	Вес гидрата в г	Вес электролита в г		Концентрация дейтерия в воде в γ
		Вода	NaOH	
обмен	8,176	7,920	—	42
заряд	7,600	9,530	0,52	82

Результаты свидетельствуют о том, что токообразующий процесс на окисно-никелевом электроде связан с переходом протонов в электролит при заряде и из электролита при разряде.

Выводы

1. Исследован обмен между протонами и кислородом гидрата закиси никеля и водой. Показано, что атомы кислорода прочно удерживаются в кристаллической решетке гидрата закиси никеля и не принимают участия в токообразующем процессе.

2. Исходя из того, что обмен протонами составляет 100%, сделано заключение о наличии своеобразного „протонного облака" в кристаллической решетке гидрата закиси никеля.

3. Показано, что токообразующий процесс, протекающий на положительном электроде щелочного аккумулятора, связан с переходом протонов в раствор при заряде и из раствора при разряде.

Днепропетровский химико-технологический институт
им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило 8 VIII 1963

Լ. Ն. Սաղոյան

ՆԻԿԵԼ-ՕՔՍԻԴԱՅԻՆ ԷԼԵԿՏՐՈԴԻ ԱՇԽԱՏԱՆՔԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ներկա աշխատանքում մշակված է նիկել-օքսիդային էլեկտրոդի աշխատանքը պարզաբանելու համար իզոտոպային փոխանակման մեթոդ։ Ըստ այդ մեթոդի նախ ուսումնասիրվում է հավասարակշռությունը $Ni(OH)_2-D_2O$ *և* $Ni(OH)_2-H_2O^{18}$ *սիստեմներում, ապա չրածնի և թթվածնի իզոտոպները մտցվում են էլեկտրոդի ակտիվ զանգվածի մեջ և կատարվում է լիցքավորում կամ լիցքաթափում սովորական էլեկտրոլիտում։ Այդ երկու դեպքերի համար որոշվում է իզոտոպների* (D և O^{18}) *կոնցենտրացիան այն ֆազում, ուր նրանք չկային նախապես։*

Ծուլց է տրված, որ չրածնի իզոտոպի փոխանակումը ժամանակի ընթացքում կազմում է 100%, *իսկ թթվածնի իզոտոպինը՝* 40%, *ընդորում այդ էլեկտրոդի հոսանքատար պրոցեսը պայմանավորված է պրոտոնների շարժունակությամբ՝ լիցքավորման ժամանակ ակտիվ մասսայից պրոտոններն անցնում են էլեկտրոլիտ, իսկ լիցքաթափման ժամանակ՝ ընդհակառակը։*

Արտահայտվում է այն միտքը, որ նիկելի հիդրօքսիդի բյուրեղային ցանցում գոյություն ունի «պրոտոնների ամպ», նման «էլեկտրոնային ամպի», որը օժտված է մեծ շարժունակությամբ։

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Cedner*, Z. Electroch. 11, 909 (1905); 12, 463 (1906); 13, 752 (1907).
2. *F. Ferster*, Z. Electroch. 13, 414 (1907); 14, 285 (1908).
3. *К. Я. Грачев*, Щелочные аккумуляторы. Госэнергоиздат, Москва, 1951.
4. *Б. В. Эршлер, Г. С. Тюриков, Е. М. Кучинский*, Технический отчет по теме 15/I, 1940. Физ-хим. институт им. Л. Я. Карпова; *Б. В. Эршлер, Г. С. Тюриков, А. Д. Смирнова*, ЖФХ 14, 7 (1940).
5. *Е. М. Кучинский, Б. В. Эршлер*, ЖФХ 20, 6 (1946).
6. *П. Д. Луковцев, С. А. Темерин*, Труды совещания по электрохимии. АН СССР, Москва, 1953; *П. Д. Луковцев*. ДАН СССР 88, 875 (1953); Канд. диссертация, Москва, 1953; Труды четвертого совещания по электрохимии. АН СССР, Москва, 1956.
7. *O. Glemser, J. Einerhand*, Z. Electroch. 54, 302 (1950); Z. anorg. Chem. 231, 26 (1950); *W. Feitknecht, H. R. Christen, H. Stufer*, Z. anorg. allg. Chem. 283, 88 (1956); *G. W. Briggs, E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Farad. Soc. 51, 1433 (1955); *E. Jones, W. F. K. Wynne-Jones*, Trans. Farad. Soc. 52, 1260 (1956); *H. Winkler*, Dtsch. Electrotech. 11, 225 (1957).
8. *А. И. Бродский*, Химия изотопов. АН СССР, Москва, 1957; *А. И. Шатенштейн, Е. А. Яковлева, Е. Н. Звягинцева, Я. М. Варшавский, Е. А. Израйлевич, Н. М. Дыхно*, Изотопный анализ воды. АН СССР, Москва, 1957.