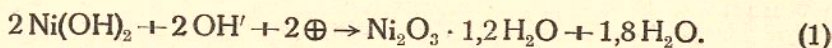


О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОКИСНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА. I

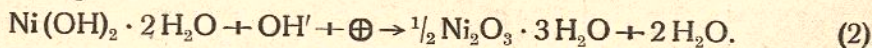
Б. В. Эршлер, Г. С. Тюриков и А. Д. Смирнова

Большое практическое значение окисноникелевого электрода, который используется в щелочном аккумуляторе, общеизвестно. Вместе с тем прикладные исследования, проводимые для улучшения его качества затруднены из-за того, что процессы, протекающие на этом электроде, мало изучены. Восполнение этого пробела составляет задачу настоящего исследования.

В литературе имеются два уравнения заряда окисноникелевого электрода. Фоерстер [1] анализировал массу из заряженной и разряженной пластины и на основе результатов анализа составил следующее уравнение:



Цеднер [2] на основе своих данных считал, что существуют два гидрата трехвалентного никеля: $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, из которых первый устойчив при давлении паров воды меньше 3 мм рт. ст. Принимая, что давление пара над концентрированным раствором щелочи, в котором обычно работает электрод, ниже этой величины¹, он считал, что в заряженном состоянии электрод содержит $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. С другой стороны, измерив э. д. с. цепи, состоящей из этого электрода и обратимого водородного электрода при различной концентрации щелочи, он нашел, что эта э. д. с. падает с ростом концентрации. Пользуясь термодинамическими расчетами, Цеднер показал, что последнее свидетельствует о выделении воды из активной массы при зарядении электрода. Определив с помощью таких расчетов количество воды, выделяемой при заряде, он составил следующее уравнение для заряда окисноникелевого электрода:



Для обоих уравнений характерно, что при заряде выделяются значительные количества воды и, следовательно, при разряде электрода вода должна им поглощаться в больших количествах. Цеднер даже указывал, что электрод может прекратить работу из-за недостатка воды в порах массы.

Однако уравнения (1) и (2) кажутся недостаточно обоснованными. Первое составлено по результатам анализов, при которых вещество, взятое из электрода, приходилось высушивать; при такой операции можно всегда потерять часть воды, входящей в состав активной массы. С другой стороны, законность термодинамических расчетов, на которых базируется уравнение (2), в этом случае недостаточно очевидна, так как неясно, насколько э. д. с., измеряемые в цепи Цеднера, соответствуют равновесным условиям². Поэтому нам казалось необходимым проверить

¹ Впоследствии Креннель и Ли [3] указали на неточность, допущенную здесь Цеднером.

² Креннель и Ли [3] считают уравнение (2) более надежным. Однако хорошо известно, что даже довольно слабыми токами нельзя зарядить окисноникелевый электрод при потенциале, который он имеет в отсутствии заряжающего тока.

уравнения (1) и (2) по методу, свободному от неточностей, связанных с химическим анализом и с термодинамическими расчетами.

Метод, выбранный нами, заключался в определении изменений концентрации раствора, возникающих после заряда и разряда электрода. Такие изменения концентрации щелочи при работе электрода уже давно описаны в литературе [4], причем обычно считают, что они вызываются поглощением и выделением воды и таким образом этот факт рассматривают как качественное подтверждение уравнений (1) и (2).

Так, Фюерстер [5], определив изменение концентрации щелочи при работе аккумулятора, обнаружил, что при заряде концентрация эта падает, а при разряде растет. Измеряя эти изменения, он пришел к выводу, что падение концентрации при заряде обусловлено выделением воды из активных масс, причем, главным образом, из активной положительного электрода¹. Однако отдельно для положительного электрода точных измерений такого рода никто не производил, и, таким образом, этот путь не был использован для количественной проверки уравнений (1) и (2).

Экспериментальная часть

Электрод A^* помещался в приборе, изображенном на рис. 1, в 4,2 N или 1,5 N растворе КОН. Противоположным полюсом, через который осуществляется заряд и разряд электрода, служили две пластинки ν из никеля. В течение нескольких дней перед опытом жидкость в приборе периодически перемешивалась путем переливания ее из колена M и L и обратно. Набор проб для титрования производили из L , для чего удаляли каучукую пробку C . После того как концентрация принимала постоянное значение и больше не менялась с временем, производили заряд или разряд электрода и затем снова выжидали несколько дней, пока не установится постоянная концентрация. По изменению концентрации вычисляли количество поглощаемой или выделяемой из электрода воды, считая, что все изменение обусловлено таким поглощением. Результаты этих опытов, рассчитанные в молях воды на фарадей пропущенного тока², приведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество воды в молях на 1 фарадей, выделяемое при заряде окисноникелевого электрода и поглощаемое при разряде, вычисленное по изменению концентрации щелочи³

Электролит КОН	№ заряда и разряда	Электрод I		Электрод II	
		заряд (выделено H_2O)	разряд (поглощено H_2O)	заряд (выделено H_2O)	разряд (поглощено H_2O)
4,2 N	1	1,3	1,6	2,1	2,6
	2	1,1	1,4	2,0	2,3
	4	1,2	1,5	1,8	2,1
1,5 N		2,3	2,8	3,6	3,8

¹ Следует отметить, что этот вывод не согласуется с уравнением Фюерстера [1]. Он скорее подтверждает уравнение Цеднера.

² Мы пользовались электродами; обычно работающими в щелочном аккумуляторе, состоящими из смеси графита с $Ni(OH)_2$; смесь спрессована в пластинку, которая помещается в коробочке из железной никелированной ленты, снабженной рядом отверстий.

³ При заряде не весь ток расходуется на зарядку пластины, часть его идет на выделение кислорода. Для определения этой части прибор взвешивается до и после заряда. По разности весов легко определить количество электричества, израсходованное на выделение кислорода. Некоторое концентрирование раствора, возникающее вследствие такого выделения кислорода, учитывалось при подсчете количества воды, выделившейся из пластины.

³ Емкость электродов около 1 ампер-часа. Электрод II состоял из массы более высокодисперсной, чем электрод I. Объем электролита 10—15 см³. Зарядка велась током 0,2 А. Разряд велся до резкого возрастания напряжения между испытуемым электродом и никелевой пластиной, через которую производился разряд.

Как видно из таблицы, такой подсчет показывает, что при заряде вода выделяется, а при разряде поглощается, причем в количествах, примерно соответствующих уравнению (1). Однако здесь обращают на себя внимание следующие факты.

1. Количество „воды“, поглощаемое при этом, не может быть введено стехиометрически в уравнение заряда, так как оно различно для пластин разного изготовления. Оно выше для электрода II, содержащего более высокодисперсные окислы никеля.

2. Количество поглощаемой и выделяемой „воды“ сильно возрастает при уменьшении концентрации раствора, что необъяснимо с точки зрения уравнений (1) и (2).

Это заставило предположить, что такие изменения концентрации объясняются не выделением воды, а поглощением щелочи. Поскольку при заряде получаются окислы никеля более высокой валентности, то увеличение кислотных свойств массы, из которой состоит электрод, кажется естественным при заряде электрода.

Для проверки этого предположения были проведены опыты, в которых электролит, кроме КОН, содержал в небольших количествах анионы, поглощение которых окислами никеля в сильно щелочном растворе можно считать мало вероятным.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение концентрации щелочи и анионов, возникающее при работе окисноникелевого электрода, выраженные в процентах от исходных концентраций

Электролит		Заряд	Разряд	Заряд	Разряд
4 N КОН +	Изменение концентрации КОН	-7 **	+12	-4	+10
+ 0,5 N K ₂ CO ₃ . .	Изменение концентрации K ₂ CO ₃	+2	+2	+2	+0,5
4 N КОН +	Изменение концентрации КОН	-5	+7	-7	+7
+ 0,5 N KCl* . . .	Изменение концентрации KCl	+2,8	+0,8	+1,5	+0,3

Мы приводим здесь лишь незначительное число данных такого рода, полученных нами. Необходимо учесть, что возрастание концентрации анионов при заряде, наблюдаемое здесь, как показали точные расчеты, по крайней мере частично обусловлено концентрированием раствора вследствие расходования части тока не на заряде электрода, а на разложение воды. Поэтому фактическое уменьшение количества щелочи

* Для того чтобы убедиться, что в щелочной среде при разряде электрода хлор не выделяется на никелевой пластинке, которая является в этих условиях анодом, нами были поставлены специальные опыты. В этих опытах щелочной электролит, содержащий хлористый калий, с которым велась обычно работа, подвергался электролизу между двумя никелевыми пластинками, при той плотности тока, какая обычно применялась в наших опытах в течение обычного времени, необходимого для зарядки электрода. После этого определяли количество ионов хлора в растворе титрованием. В пределах точности измерения это количество оставалось после такого электролиза неизменным.

** Знак минус означает уменьшение концентрации, знак плюс — возрастание.

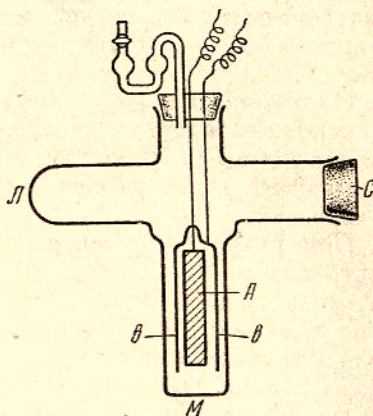


Рис. 1

в растворе будет больше, чем то, которое можно найти по процентному уменьшению концентрации, приведенному в таблице. С другой стороны, фактический прирост концентрации анионов в результате работы электрода, напротив, окажется меньше, если учесть такое концентрирование раствора.

Если уменьшение концентрации щелочи при разряде вызывалось бы выделением воды, то при этом естественно концентрация соли также должна была падать, причем в такой же степени, как и концентрация щелочи.

Однако наши измерения показывают, что при заряде окисноникелевого электрода концентрация щелочи сильно падает, в то время как концентрация иона CO_3^{2-} или иона Cl^- , напротив, возрастает, причем, если учесть упомянутый выше эффект концентрирования, возрастание это незначительно.

При разряде концентрация щелочи возрастает весьма сильно, концентрация же K_2CO_3 и KCl снова возрастает, но крайне незначительно. Эти опыты доказывают, что наблюдаемое здесь изменение концентрации щелочи обусловлено связыванием щелочи на окисноникелевом электроде при заряде и выделением ее при разряде. Такое явление должно оказывать большое влияние на свойства электрода. С другой стороны, наблюдаемые незначительные изменения концентрации анионов в этих условиях должны вызываться, очевидно, поглощением и выделением воды. Эти последние изменения невелики и, кроме того, они имеют знак, обратный тому, который следовало ожидать на основе уравнения (2); таким образом, они качественно доказывают неприемлемость уравнения (2), а возможно и уравнения (1). Для точного подсчета количества воды, действительно образующейся и поглощаемой при работе электрода, необходимы дополнительные опыты с точным определением изменения концентрации анионов, которые будут в дальнейшем произведены.

Выводы

1. При заряде окисноникелевого электрода в щелочном растворе концентрация щелочи уменьшается, при разряде она возрастает.

2. Установлено, что эти изменения концентрации обусловлены адсорбцией щелочи, а не поглощением и выделением воды, как это принималось в литературе.

3. Установлено, что количество воды, выделяемое и поглощаемое окисноникелевыми электродами при работе, невелико. При заряде происходит не выделение воды, как этого требует уравнение Цеднера, а ее поглощение, причем в небольших количествах.

Поступило в редакцию
15 мая 1940 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Foerster, Z. Elektrochem., **13**, 414, 1907.
2. Zedner J., Z. Elektrochem., 809, 1905; **12**, 463, 1906; **13**, 752, 1907.
3. Crennel u. Lea, „Alkaline Akkumulatoren“, London, 1928.
4. Foerster, „Elektrochemie der Wässrigen Lösungen“, 271, 1921.
5. Foerster, Z. Elektrochem., **14**, 285, 1908.