

О МЕХАНИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ ОКИСНОНИКЕЛЕВОГО ЭЛЕКТРОДА. II*

Е. М. Кучинский и Б. В. Эршлер

Окисноникелевый электрод, являющийся положительным электродом щелочного аккумулятора, представляет собой зерна оксидов никеля, находящиеся в тесном контакте с каким-либо металлическим проводником тока. В качестве последнего применяют либо лепестки металлического никеля, либо измельченный графит. При производственном изготовлении электрода осуществляется тесное смещение частичек проводника с оксидами никеля.

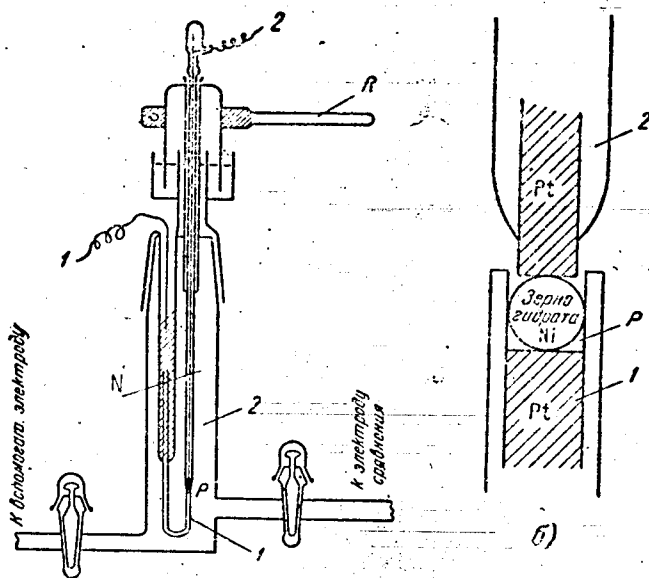


Рис. 1.

а — ячейка с контактами 1 и 2 и с зерном P; б — схематическое увеличенное изображение зерна между двумя платиновыми проволоками.

Настоящее исследование посвящено выяснению механизма, по которому происходит передача заряда от металлического проводника к оксидам никеля, и уточнению некоторых деталей механизма действия электрода.

Методика

Исследовалось отдельное зерно $\text{Ni}(\text{OH})_2$ диаметром около 0,2 мм и весом около $3 \cdot 10^{-5}$ г. Зерна такого типа обычно применяются для производственного изготовления электродной массы. Зерно P помещалось (при наблюдении в микроскоп) между двумя платиновыми проволоками 1 и 2, как показано в увеличенном виде на рис. 1б. Через проволоку 1

* Настоящая статья содержит некоторые результаты, полученные в неопубликованных до сих пор исследованиях, проводившихся в 1940 г. См. также 1, Б. В. Эршлер, Т. С. Тюриков и А. Д. Смирнова, Журн. физ. хим. 14, 985, 1940.

или 2 подводился ток при заряде и разряде зерна. Потенциал проволочек 1 и 2 можно было измерять независимо друг от друга. Для приведения проволоки 2 (верхней) в соприкосновение с зерном в приборе, изображенном на рис. 1а, применялся микрометрический винт (на рис. 1 не изображен) с тремя движениями, передвигавший рычаг *R*.

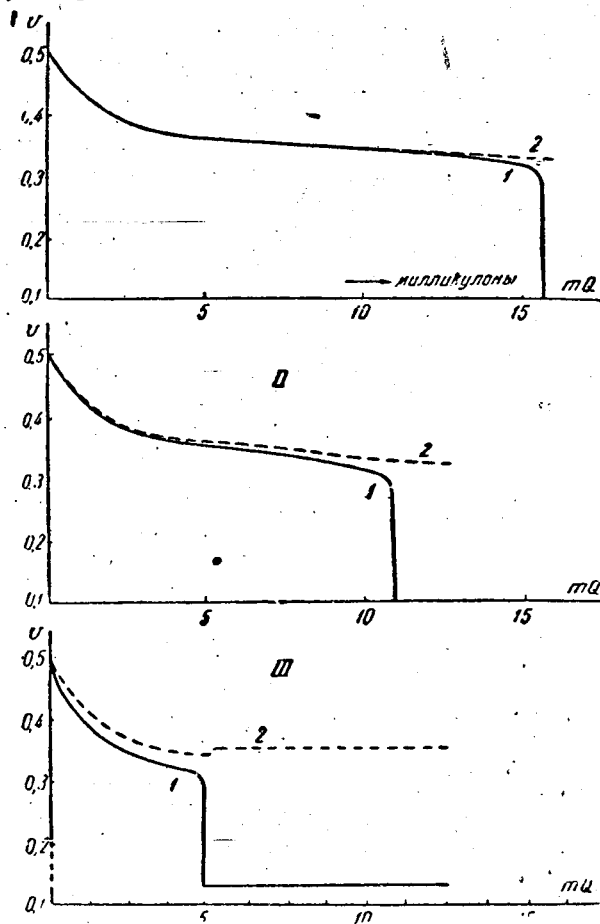


Рис. 2. Изменение потенциалов поляризуемого (сплошные линии) и не поляризуемого (пунктирные линии) контактов в процессе разряда. Сила разрядного тока для кривых:

I — $1 \cdot 10^{-6}$ А; II — $4 \cdot 10^{-6}$ А; III — $14 \cdot 10^{-6}$ А.

Испытуемое зерно *P* между контактами 1 и 2 находилось в ячейке (рис. 1а), из которой имелись выводы к вспомогательному электроду для поляризации и к электроду сравнения; последним служил окисенортутный электрод в щелочи той же концентрации, что и применявшаяся для опытов.

Экспериментальные результаты

При анодной поляризации одной из платиновых проволочек зеленое зерно начинает темнеть у места соприкосновения с этой проволокой и потемнение постепенно распространяется на все зерно. После почернения зерно может работать в качестве электрода; кривые изменения потенциала проволочек 1 и 2 при заряде и разряде зерна приведены на рис. 2. Отметим, что катодной поляризацией не удастся превратить получившееся таким образом черное зерно обратно в зеленое.

Если, пользуясь микрометрическим винтом, слегка приподнять проволоку 2, то заряд и разряд зерна через нее больше производить не удастся. Особенно важно, что одновременно зерно перестает поляризоваться и через нижний контакт. Таким образом, наличие груза, прижимающего зерно к контакту, является необходимым условием для заряжения и разряда зерна.

Эти наблюдения показывают, что переход заряда от Pt к зерну возможен только при наличии электропроводности у материала зерна. Этот переход, очевидно, не идет путем диффузии каких-либо растворенных веществ к поверхности Pt, окисления их у этой поверхности и обратной диффузии окисленных веществ в толщу зерна, так как при таком механизме передачи заряда отсутствие давления, прижимающего зерно к проволоке, не могло бы сказаться на процессе заряда и разряда.

На рис. 2 видно влияние плотности разрядного тока на кривые разряда зерна, обладавшего емкостью около 15 мкФ. Кривые I, II и III сняты при токах 1, 4 и $14 \cdot 10^{-6}$ А. Сплошные линии дают потенциал контакта, через который осуществлялся разряд, пунктирные линии — потенциал противоположного контакта, не нагруженного током. К концу разряда сплошные и пунктирные линии все более расходятся. Чем выше плотность тока, тем раньше начинается расхождение. При повышении разрядного тока зерно отдает все меньшую часть имеющегося в нем заряда. При токе $14 \cdot 10^{-6}$ А (рис. 2, III) удалось разрядить зерно уже только на $\frac{1}{3}$. Однако после такого неполного разряда можно было продолжать разряд зерна, но только через второй контакт, до этого не работавший; при небольшой силе разряжающего тока удается при этом получить от зерна заряд, соответствующий его нормальной емкости.

Таблица 1

Влияние силы заряжающего тока на величину заряда, воспринимаемого зерном*

Сила тока в А $\cdot 10^6$	0,7	10	50	125	250	1000
Заряд зерна в кулонах $\cdot 10^3$	11,3	10,9	10,7	9,7	8,1	6,6

* При каждом зарядении независимо от силы заряжающего тока вводилось 15 мС. Величина воспринятого заряда определялась путем разрядки зерна током 3 мА.

Аналогичные кривые изменения потенциала поляризуемого (сплошная линия) и незагруженного током (пунктирная линия) контакта были сняты для процесса заряда. Оказалось, что по мере заряжения разность потенциалов у поляризуемого и не поляризуемого контактов уменьшается.

В табл. 1 приведены некоторые данные по влиянию плотности заряжающего тока на величину заряда, воспринимаемого зерном. Данные по влиянию силы разряжающего тока на величину отдаваемого заряда приведены в табл. 2. Как видно из табл. 1 и 2, процессы заряда и разряда сильно отличаются друг от друга. Так, повышение силы разряжающего тока несравненно меньше влияет на величину заряда, воспринимаемого зерном, чем повышение силы разрядного тока на величину заряда, отдаваемого зерном. Например, при разряде током $14 \cdot 10^{-6}$ А, согласно табл. 2, зерно отдавало только $\frac{1}{3}$ того заряда, который при этом же зерне можно было получить при токе $1 \cdot 10^{-6}$ А. При зарядении же током 50 мА и 0,7 мА мы наблюдаем совсем небольшое различие (около 6%) в величине заряда, воспринятого зерном. Даже током в $1000 \cdot 10^{-6}$ мА мы еще можем зарядить зерно на $\frac{1}{3}$.

Таблица 2

Влияние силы тока при разряде на величину заряда, отдаваемого зерном *

Сила тока при разряде в $A \cdot 10^3$	1	4	10	14
Величина отдаваемого заряда в кулонах $\cdot 10^3$	16	11	8	5

* Заряжение производилось каждый раз в одинаковых условиях током $4 \cdot 10^{-6} A$.

Разряжать же зерно током $1000 \cdot 10^{-6} A$ было совершенно невозможно.

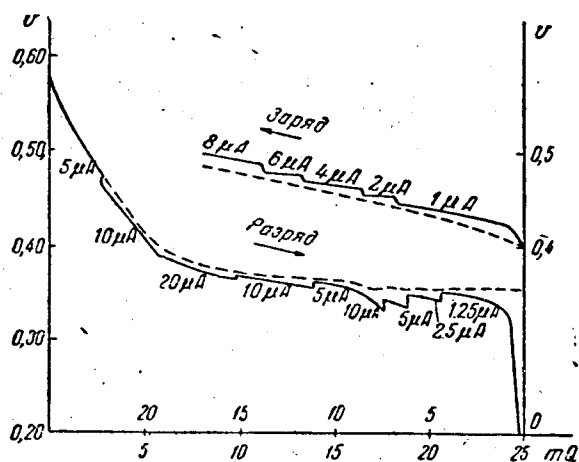


Рис. 3. Изменение потенциалов поляризуемого (сплошные линии) и не поляризуемого (пунктирные линии) контактов в процессе заряда и разряда при изменяющейся силе поляризуемого тока. Сила тока (в микроамперах), применявшаяся на каждом участке кривой, записана на чертеже

На рис. 3 приведено влияние изменения силы тока, поляризующего один из контактов, на потенциалы поляризуемого (сплошная линия) и неполяризуемого (пунктир) контактов в процессе заряда (верхние кривые) и разряда (нижние кривые). Сила тока, применявшаяся на каждом участке кривой, записана на рис. 3. Для кривых заряда (верхние кривые) ось зарядов направлена справа налево. Из рисунка видно, что разность потенциалов двух контактов, т. е. расстояние между сплошной и пунктирной кривой, при той же силе тока растет по мере разряда и падает по мере заряда.

Отметим еще следующее наблюдение. Если площадь соприкосновения одного контакта с зерном была больше, чем у другого (обычно у нижнего больше, чем у верхнего), то при разряде через контакт с большей площадью можно было получить от зерна при той же силе тока больший заряд, чем при разряде через контакт с меньшей площадью. Кроме того, после разряда, осуществленного данной силой тока через больший (нижний) контакт, зерно оказалось разряженным и сверху, т. е. его не удавалось еще дальше разряжать тем же током, даже через верхний (не работавший) контакт. Однако после окончания разряда, проводившегося через худший

(верхний) контакт, зерно еще можно было разряжать дальше через нижний.

Укажем еще, что заряд, вводимый в процессе заряжения, не может целиком тратиться на окисление материала зерна вследствие того, что часть тока при этом расходуется на выделение газообразного кислорода. Прямым опытом для наших условий было доказано, что выделение кислорода при не слишком сильных токах происходит не на платиновой проволоке, подводящей ток к зерну, а на поверхности материала зерна. Для этого зерно было удалено и измерены анодные токи, необходимые для поддержания Pt-контактов при потенциалах, наблюдаемых в конце процесса заряжения, когда практически весь ток расходуется на выделение O_2 . Оказалось, что эти токи составляют не более 10% от обычного заряжающего тока, и, таким образом, только 10% кислорода, выделяющегося в конце заряда, возникает на Pt и 90% газообразного кислорода образуется на материале зерна.

Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, наши данные доказывают, что зерно в этих опытах способно функционировать как электрод только благодаря наличию электропроводности у материала зерна. Исходное зерно зеленой гидроксидной окиси никеля $Ni(OH)_2$ является изолятором*; электропроводность появляется у него в процессе заряжения после внедрения в решетку $Ni(OH)_2$ активного кислорода. Появление электропроводности у не проводящих окислов металлов после внедрения в их решетку избыточного против стехиометрических отношений кислорода — широко известное явление, которое, в частности, наблюдалось для безводной окиси никеля NiO [1], а также гидратированной окиси $Ni(OH)_2$ [2].

Из наших данных прежде всего следует, что электропроводность чистого зерна достаточно велика и поэтому сопротивление его не играет существенной роли в процессе заряда и разряда. Наиболее важным фактором для этих процессов оказывается сопротивление контакта между зерном и платиной. Если в этих же условиях катодно поляризовать один из контактов током значительно меньшей силы, то потенциал этого контактного почти сразу сдвигается в катодную сторону ниже обратимого водородного потенциала, в то время как потенциал второго (не поляризуемого) контакта сохраняет свое обычное значение, отвечающее потенциалу окисноникелевого электрода. Следовательно, при катодной поляризации проволоки контакт между ней и зерном в этих условиях разрывается.

Решающее значение сопротивления контакта зерно/платина выявляется, например, в том, что проволоки 1 и 2 неравноценны, как уже отмечалось для процесса разряда. Именно, контакт, у которого имеется большая поверхность соприкосновения платины с зерном (обычно 1), способен выдерживать более сильные катодные токи, не разрываясь. Меньший контакт легко разрывается, хотя зерно содержит еще значительный заряд.

Далее, наши результаты позволяют установить следующие особенности этого важного для работы зерна сопротивления на границе соприкосновения зерна с платиной. Оказывается, оно зависит от силы тока, поляризующего зерно, а при данной силе тока от степени разряженности зерна. Так, из рис. 2 и 3 видно, что сопротивление это растет по мере разряда, так как кривые разряда зерна, снимаемые с поляризуемой (сплошные линии) и не поляризуемой (пунктирные линии) проволоки, все больше расходятся, по мере того как зерно разряжается. Если брать большие силы разряжающего тока, то сопротивление контакта начинает

* Удельное сопротивление $Ni(OH)_2$ равно $10^9 \Omega \cdot \text{см}^2$.

резко возрастать еще задолго до того, как зерно разрядится. Например, зерно сохраняет $\frac{2}{3}$ заряда в момент загиба кривых III рис. 2.

Поскольку электропроводность материала зерна обусловлена активным кислородом, то для объяснения этих явлений естественно полагать, что возрастание сопротивления контакта и разрыв контакта при катодной поляризации вызываются уменьшением количества активного кислорода в слое, прилегающем к катодно поляризуемой проволоке, т. е. снижением электропроводности этого слоя. Большое обеднение контактирующего слоя кислородом по сравнению с остальной массой зерна, возможно, является при катодной поляризации самоускоряющимся процессом. Так, несколько более катодный потенциал слоя, обусловленный сопротивлением последнего, приводит к более быстрому удалению кислорода из слоя. В результате сопротивление слоя еще более возрастает, и потенциал его еще сильнее сдвигается в катодную сторону, т. е. происходит дальнейшее ускорение процесса удаления кислорода. Этот процесс в конечном счете может привести к полной потере контакта между зерном и проволокой, хотя зерно в целом еще будет содержать значительные количества активного кислорода и обладать достаточной электропроводностью. Механизм этого самоускоряющегося процесса можно описать еще следующим образом: по условиям опыта сила тока, идущего через зерно при разряде, сохраняется постоянной. Поскольку зерно отделено от места ввода тока сопротивлением контактирующего слоя, то при увеличении этого сопротивления меньшая часть тока сможет попасть в глубь зерна. Остальной ток будет проходить через контактирующий слой в электролит, не достигая всей массы зерна. Иными словами, контактирующий слой подвергнется более интенсивной катодной поляризации, чем остальная масса зерна. Интересно отметить, что контакт, нарушенный сильным током, иногда восстанавливается после выключения тока или уменьшения его силы. Скорее всего это происходит вследствие диффузии активного кислорода из глубины кристалликов, входящих в состав пограничного слоя зерна, к их контактирующей поверхности. Величины сопротивлений контакта должны тогда определяться также соотношением между скоростью этой диффузии и скоростью удаления кислорода в результате поляризации.

Эти соображения позволяют объяснить, почему зерно, потемневшее после заряда, нельзя целиком восстановить путем катодной поляризации и получить снова исходное зеленое зерно. В самом деле, как было показано, при достаточно малом содержании активного кислорода в зерне оно легко теряет контакт с платиной, поляризуемой катодно, и дальше катодный ток уже не попадает в зерно, а расходуется на выделение водорода на самой платине (рис. 2, III).

Эти же свойства контакта объясняют различие в поведении зерна при заряде и разряде. Именно, как уже отмечалось, при разряде зерна током $14 \cdot 10^{-6}$ А, приведенном на рис. 2, III, не удалось разрядить зерно более чем на $\frac{1}{3}$. Заряжение же можно производить токами в десятки раз большими. Очевидно, при зарядке сопротивление контакта должно уменьшаться из-за накопления в нем кислорода, поэтому контакт не должен разрываться при любой большой силе заряжающего тока. При разрядке же контакт легко может нарушиться из-за обеднения контактирующего слоя кислородом. Таким образом, контакт зерна с платиной в известных условиях обладает детекторными свойствами, т. е. пропускает ток в зерно только в одном направлении (ток, поляризующий зерно анодно).

Из наших данных, как уже отмечалось, между прочим, следует, что процесс электрохимического окисления и восстановления зерна совершается не на контактирующей с ним поверхности платиновой проволоки, а в самой массе зерна, т. е. на поверхности кристалликов окислов никеля, из которого состоит зерно. Например, процесс заряжения можно

представить следующим образом: электрон при прохождении тока удаляется из кристаллика окисла в проводник вследствие металлической проводимости окисла. Оставшийся в окисле положительный заряд притягивает из раствора ион OH^- , затем следует разряд OH^- , т. е. переход кислорода из раствора на поверхность кристалла. После этого связанный кислород должен проникать постепенно в глубь кристалла. Таким образом, электродом здесь является зерно, т. е. полупроводник, а металлический проводник служит только для подвода тока к этому электроду. Очевидно, замеченные нами явления на границе между проводником и полупроводником не имеют прямого отношения к процессам заряда и разряда; они лишь обеспечивают попадание тока внутрь зерна. Однако эти явления должны существенно влиять на «емкость» зерна, т. е. на величину заряда, который можно извлечь из него, и тем самым они приобретают в этом случае практическое значение.

В этой связи следует отметить, что вообще явления, происходящие на границе полупроводник/проводник в растворе электролита при прохождении через нее тока, поляризующего полупроводник, почти не описаны в литературе, равно как и электрохимические свойства полупроводников. Наблюдавшаяся нами зависимость сопротивления такой границы от силы текущего через нее тока и особенно от его направления описывается, по видимому, здесь впервые. Вместе с тем эти явления, а также электрохимические свойства полупроводников, помимо значительного теоретического интереса, должны иметь и практическое значение в ряде случаев, например в работе электролитических выпрямителей, возможно, в некоторых типах детекторов, в положительных электродах свинцового аккумулятора, в агglomerате элемента Лекланше и в ряде других случаев. Поэтому систематическое исследование электрохимических свойств полупроводников, а также особенностей поведения границ проводник/полупроводник в растворах электролитов представляло бы, как нам кажется, достаточно широкий интерес.

Выводы

1. Окисление и восстановление зерна, состоящего из окислов никеля, осуществляемое в щелочном растворе путем катодной и анодной поляризации платиновой проволоки, соприкасающейся с зерном, может происходить только при тесном соприкосновении между платиной и зерном. Таким образом, доказано, что процессы эти могут протекать только при наличии электропроводности у материала зерна.
2. Показано, что сопротивление зерна электрическому току невелико и не имеет значения для процессов заряда и разряда. Важным фактором для этих процессов является сопротивление на границе контакта платины с зерном.
3. Сопротивление контакта зерно/платина зависит от силы и направления тока, идущего через него при поляризации зерна, а также и от степени заряженности зерна. Оно возрастает при катодной поляризации (при разряде) и падает при анодной.
4. Разряд зерна сильными токами приводит вначале к увеличению сопротивления контакта, а затем и к полному его разрыву. Заряд, напротив, можно производить весьма большими токами, не нарушая контакта между зерном и платиной.
5. Предложено объяснение этих явлений, основанное на влиянии активного кислорода на электропроводность металлических окислов.
6. Доказано, что процесс электрохимического окисления и восстановления зерна, идущий при поляризации, равно как и процесс выделения газообразного кислорода при зарядке зерна, протекает не у поверхности платины, соприкасающейся с зерном, а во всей массе зерна. Поверхность соприкосновения зерно/платина служит только для введе-

ния тока из металлического проводника — платины в полупроводник, каким является зерно.

7. Указано возможное практическое значение явлений, описанных здесь, в ряде химических источников тока, а также в электролитических выпрямителях и в кристаллических детекторах.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Лаборатория поверхностных явлений

Поступила
15.VI.1945

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Le Blanc u. H. Sachsse, Elektrochem. 32, 204, 1926; Phys. Z. 32, 887, 1931.
2. W. Meyer, Z. Phys., 85, 278—93, 1933.
3. K. Friedrich, Z. Phys., 31, 813, 1925.