

УДК 621.355

А.А. Москвичев<sup>1</sup>, Ю.Л. Гунько<sup>1</sup>, М.Г. Михаленко<sup>2</sup>, А.Н. Москвичев<sup>3</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ И ПАРАМЕТРОВ ОКИСЛЕНИЯ КАДМИЯ В ОГРАНИЧЕННОМ ОБЪЕМЕ ЩЕЛОЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского<sup>1</sup>,  
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева<sup>2</sup>,  
Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (Нижегородский филиал)<sup>3</sup>

Методами хроновольтамперометрических, хронопотенциометрических и переменноточковых измерений на специальной ячейке исследовано анодное окисление кадмия в условиях ограниченного объема электролита. На их основе предложен механизм окисления кадмия в таких условиях и выявлены его лимитирующие стадии. Определены коэффициенты диффузии, концентрации гидроксокомплексов кадмия, константы равновесия, скорости прямой и обратной химических реакций, проводимости барьерных пленок на поверхности кадмия при варьировании количественного состава электролита.

*Ключевые слова:* тонкослойная ячейка, анодное окисление кадмия, хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, переменноточковые исследования

Кадмиевые электроды широко используются в щелочных Ni – Cd аккумуляторах, которые при достаточно высоких удельных характеристиках являются наиболее надежными в условиях жесткой эксплуатации. В случае длительного хранения, форсированного режима заряда или при пониженных температурах эксплуатационные характеристики аккумуляторов могут определяться процессами, происходящими на кадмиевом электроде.

Работоспособность кадмиевого электрода, особенно на интенсивных режимах разряда, в значительной степени определяется процессами, происходящими в порах электрода [1, 2]. Окисление активного вещества сопровождается структурными превращениями активной массы, постоянным изменением реакционной поверхности, неравномерным распределением тока и т.д. Поэтому для выявления и устранения причин неудовлетворительной работы кадмиевого электрода щелочных аккумуляторов необходимо изучение процессов его разряда.

Окисление кадмия в пористом электроде происходит в условиях ограниченного объема электролита. При этом происходят существенные концентрационные изменения, значительное экранирование реакционной поверхности продуктами электродных реакций, изменение проводимости и удельной поверхности активной массы. Все это может значительно изменить кинетику процессов на пористом кадмиевом электроде. Для создания условий, максимально приближенных к реальной работе пористого кадмиевого электрода, была разработана специальная тонкослойная ячейка.

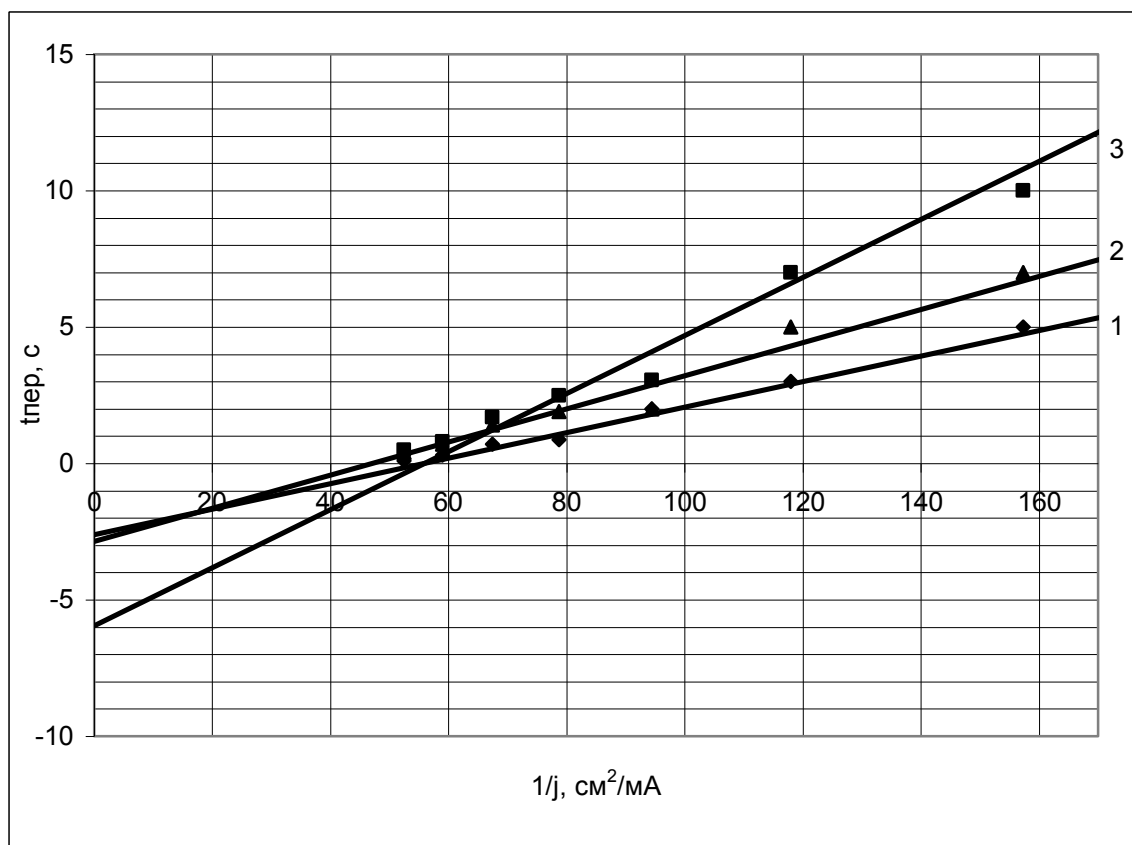
Начальным этапом исследований было проведение хроновольтамперометрических измерений. Анализ полученных данных показал, что при малых скоростях развертки потенциал пика остается постоянным, что свидетельствует об обратимости процесса. В этом случае замедленной стадией может быть диффузия гидроксокомплексов кадмия или гомогенная химическая реакция. При больших скоростях развертки наблюдается сдвиг потенциала пика в положительном направлении, что может быть связано с замедленной стадией переноса заряда или образованием оксидных или гидроксидных пленок на поверхности металла.

На основе полученных данных с применением методик, описанных в [3], был сделан вывод о возможности наличия в механизме анодного окисления кадмия в условиях ограниченного объема электролита двух стадий: диффузия гидроксокомплексов кадмия и гомогенная химическая реакция. Диффузия гидроксокомплексов кадмия была подтверждена расчетами величины стехиометрического коэффициента  $\nu$ , для диффундирующего иона в области

малых скоростей развертки по методике [4], которая составила:  $v=1\div 1,2$ . В области необратимого протекания процесса окисления кадмия было найдено количество электронов, участвующих в замедленной электрохимической стадии, которое составило:  $n_\alpha = 0,8\sim 1$ .

Для уточнения параметров процесса окисления кадмия в условиях ограниченного объема электролита были проведены хронопотенциометрические исследования.

В области плотностей тока от  $0,8\cdot 10^{-2}$  до  $1,7\cdot 10^{-2}$  А/см<sup>2</sup> наблюдается линейная зависимость  $\tau_{пер}$  от обратной величины плотности тока, справедливая для тонкослойной ячейки (рис. 1).



**Рис. 1. Зависимость переходного времени от обратной плотности тока при различных концентрациях щелочи: 1 – 5М КОН; 2 – 7М КОН; 3 – 9М КОН**

На основании хронопотенциометрических зависимостей окисления кадмия при различных концентрациях щелочи с помощью следующего уравнения:

$$\tau_{пер} = \frac{nFAI C_{ox}^0}{i} - \frac{l^2}{2D_{ox}}, \quad (1)$$

где  $A$  – площадь исследуемого электрода, см<sup>2</sup>;  $l$  – толщина слоя электролита у поверхности электрода, в нашем случае она принималась равной эффективной толщине капронового сепаратора, были рассчитаны значения концентрации и коэффициентов диффузии ионов гидроксокомплекса кадмия. Полученные данные представлены в табл. 1.

**Таблица 1**

**Изменение концентрации и коэффициента диффузии гидроксокомплексов кадмия в растворах КОН**

$C_{кон}$ , моль/л	5	7	9
$C \cdot 10^3$ , моль/л	2,26	2,78	4,65
$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /с	20	18,4	8

Коэффициенты диффузии гидроксокомплексов кадмия в 3÷ 4 выше значений, приводимых в литературе [5]. Это связано с различиями в условиях проведения опыта. Значения коэффициентов диффузии падают с ростом концентрации щелочи, это может быть обусловлено увеличением вязкости электролита. Полученные значения концентрации оказались в 1,5 ÷ 2 раза больше приводимых в литературе равновесных концентраций. Это может свидетельствовать об образовании пересыщенного кадматного раствора по аналогии с образованием подобного рода растворов при окислении цинка. Образование метастабильных растворов гидроксокомплексов кадмия и их последующий распад приводит к появлению механизма по дополнительному изъятию продуктов анодного окисления кадмия из зоны реакции, который присутствует наряду с процессом диффузии. Исходя из полученных данных, можно говорить о двух замедленных стадиях в механизме анодного окисления кадмия: диффузии гидроксокомплекса кадмия и химической реакции разложения пересыщенных кадматных растворов, что также подтверждается данными работы [3].

Наличие последующей химической реакции подтверждается постоянством зависимости  $j\tau^{0,5}$  от  $j$  во второй области при различных плотностях тока.

Используя методику расчета, представленную в [7], был произведен расчет величин константы равновесия, константы скорости прямой и обратной реакций табл. 2.

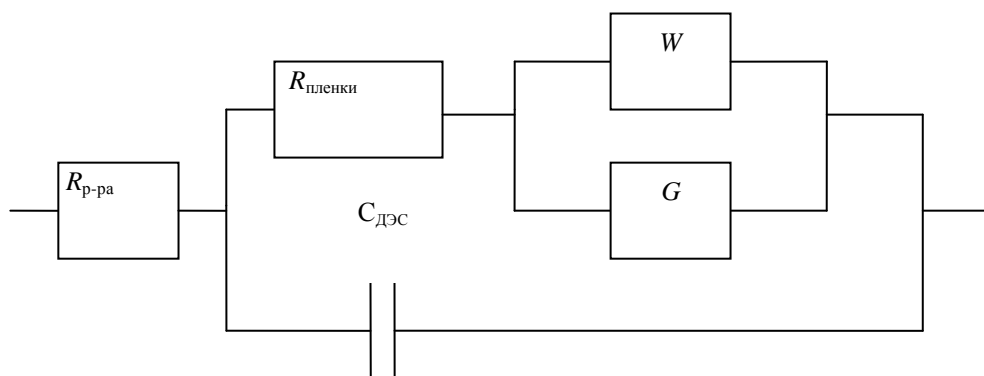
Таблица 2

**Значение константы равновесия химической реакции, констант скорости прямой и обратной химической реакции в зависимости от концентрации щелочи**

$C_{\text{кон}}, \text{ моль/л}$	5	7	9
$K_F$	0,227	0,397	0,446
$k_b$	0,03	0,052	0,0648
$k_t$	0,132	0,132	0,145

Сравнение данных по концентрациям и коэффициентам диффузии, полученным в закрытом объеме электролита, с данными, приводимыми исследователями в [6], позволяет сделать вывод, что только часть тока тратится на жидкофазное превращение. Наряду с этим возможно еще твердофазное превращение кадмия в оксид или гидроксид, с образованием плохопроводящих продуктов реакции.

Для уточнения полученных результатов были проведены исследования с использованием метода фарадеевского импеданса, как в равновесных условиях, так и при анодной поляризации исследуемого электрода. Обработка данных проводилась с использованием годографов.



**Рис. 2. Эквивалентная схема процесса анодного окисления кадмия:**

$R_{\text{р-ра}}$  – сопротивление электролита между рабочим и вспомогательным электродами;  
 $C_{\text{дэс}}$  – емкость двойного электрического слоя;  $R_{\text{пленки}}$  – сопротивление слоя продуктов окисления кадмиевого рабочего электрода;  $W$  – импеданс Варбурга (сопротивление диффузионного процесса);  
 $G$  – импеданс Гершера (сопротивление гомогенной химической реакции)

Анализ качественного хода зависимостей активной и реактивной составляющих импеданса в координатах  $Im = f(Re)$  и  $Y_{Im} = f(Y_{Re})$  по [8] для открытого и ограниченного объема электролита показал, что эквивалентная электрическая цепь исследуемой системы в принятом диапазоне частот может быть адекватно описана электрической схемой, представленной на рис. 2.

Как видно из схемы, в механизме анодного окисления кадмия присутствуют два параллельных процесса: диффузия и гомогенная химическая реакция, т.е. после прохождения стадии ионизации кадмия, образующиеся ионы гидроксокомплекса кадмия диффундируют в объем раствора при параллельно протекающей химической реакции их разложения.

Как в равновесных условиях, так и при анодной поляризации при увеличении концентрации щелочи наблюдается небольшой рост емкости ДЭС (табл. 3). Повышение щелочности раствора также приводит к росту сопротивления химической реакции, что свидетельствует о затруднении ее протекания. Это может быть связано с увеличением равновесной концентрации гидроксокомплексов кадмия, что затрудняет распад комплекса.

Таблица 3

**Сводные данные обработки импедансных измерений в ограниченном объеме электролита при различных поляризациях и концентрациях щелочного электролита**

	Поляризация								
	0 мВ (равновесие)			30 мВ			50 мВ		
$C_{\text{кон}}, \text{моль/л}$	5	7	9	5	7	9	5	7	9
$R_{\text{пленки}}, \text{Ом}\cdot\text{см}^2$	0,115	0,14	0,16	0,25	0,255	0,23	0,55	0,7	0,94
$C_{\text{ДЭС}} \cdot 10^6, \text{Ф}/\text{см}^2$	5	7	10	4	7	9	4	6	8
$W, \text{Ом}\cdot\text{см}^2 \cdot \text{с}^{0,5}$	70	65	75	145	175	190	250	260	290
G	1523	3834	5300	1138	1532	3689	346	232	386
$C_{\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}} \cdot 10^4, \text{моль/л}$	1,1	1,38	1,41	1,9	2,13	2,2	2,28	2,29	2,4

При росте поляризации сопротивление диффузии возрастает. Это может говорить о возможности непосредственного окисления кадмия (без перехода продуктов реакции в раствор) с образованием поверхностных оксидных и гидроксидных слоев с довольно низкой проводимостью. Низкое значение полученной емкости ДЭС также может свидетельствовать о наличии на поверхности оксидных пленок. Затруднения, связанные с химической реакцией при повышении поляризации, уменьшаются в 6 ÷ 10 раз. Это может быть обусловлено тем, что при повышении поляризации облегчается распад пересыщенного кадматного раствора и процесс начинает лимитироваться в большей степени стадией отвода комплекса от поверхности электрода, а не скоростью гомогенной химической реакции их разложения.

Увеличение концентрации гидроксокомплексов кадмия при повышении анодной поляризации было подтверждено восстановлением на сетчатом катоде гидроксокомплекса кадмия, образующегося в ходе окисления исследуемого электрода (табл. 4). Расстояние от сетчатого катода до анодной поверхности составляло  $\approx 200$  мкм.

Таблица 4

**Сводные данные обработки хронопотенциометрических измерений в ограниченном объеме электролита при различных поляризациях  $C_{\text{кон}} = 5$  моль/л**

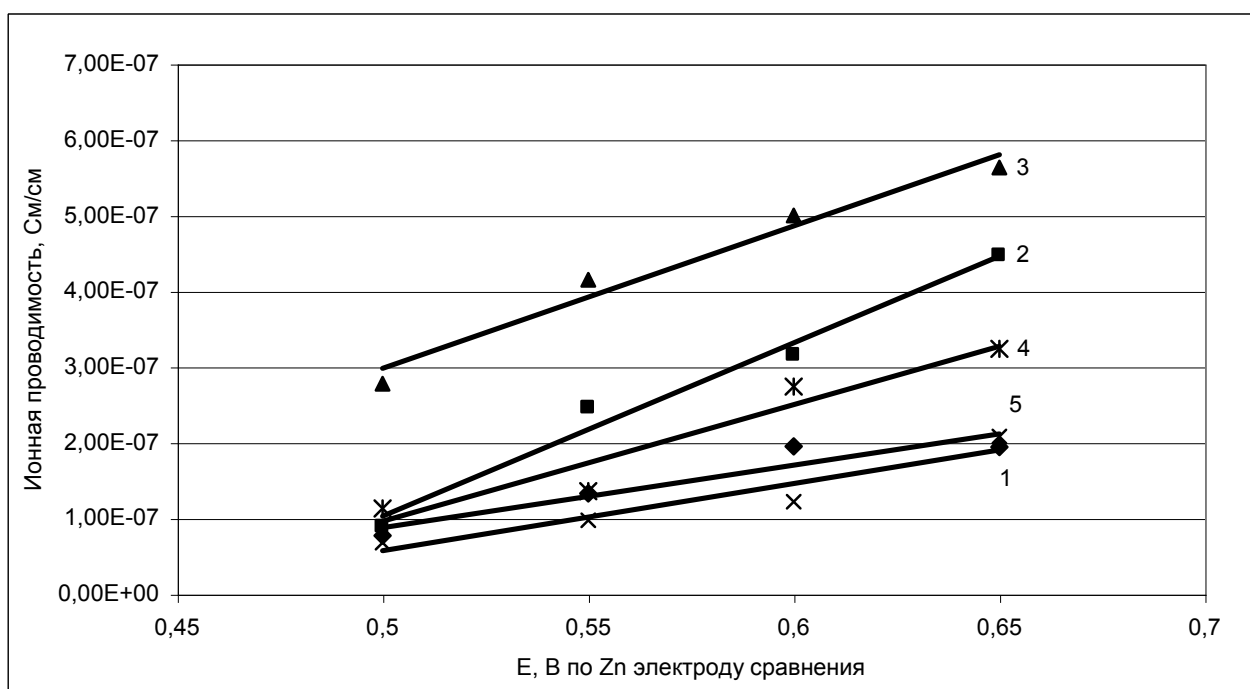
Поляризация, мВ	0	10	20	30	40	50	100	150
Переходное время, с	0,17	0,175	0,18	0,185	0,19	0,195	0,25	0,295
$C_{\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}} \cdot 10^4, \text{моль/л}$	0,64	0,66	0,68	0,7	0,72	0,73	0,94	1,11

Как видно из представленных данных, при увеличении поляризации происходит повышение концентрации гидроксокомплексов кадмия и соответственно степени пересыщения раствора в прианодном пространстве в условиях ограниченного объема электролита. Однако

следует отметить, что величины концентраций ионов гидроксиокомплекса кадмия, полученные по методу фарадеевского импеданса, превышают значения концентраций, определенных методом катодной хронопотенциометрии. Это может быть связано с тем, что при переменноточковом методе исследования определяется концентрация ионов гидроксиокомплекса кадмия непосредственно у поверхности рабочего электрода. В случае проведения исследований с помощью метода катодной хронопотенциометрии сетчатый электрод удален от поверхности рабочего электрода на расстояние  $\approx 200$  мкм, это приводит к уменьшению получаемых значений концентрации гидроксиокомплексов кадмия за счет протекания гомогенной химической реакции их разложения. Разложение пересыщенного раствора гидроксиокомплексов кадмия приводит к образованию рыхлого слоя продуктов распада  $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$ , что создает условия для формирования на поверхности металла плотной барьерной пленки. Наличие такого слоя фиксируется переменноточковыми измерениями в виде  $R_{\text{пленки}}$ . Проводимость таких слоев может быть определена методом хроноамперометрии.

Величины рассчитанных значений ионной проводимости образующихся поверхностных оксидных слоев зависят как от концентрации щелочи, так и от поляризации кадмиевого электрода (рис. 3).

Возрастание проводимости пленок при росте поляризации свидетельствует о миграционном переносе ионов в оксидной пленке. При повышении значений концентрации щелочи до 7 моль/л снижается толщина оксидной пленки и увеличивается доля жидкофазной реакции. Дальнейшее повышение концентрации электролита приводит к снижению ионной проводимости из-за образования менее гидратированных оксидных соединений.

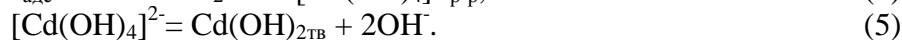
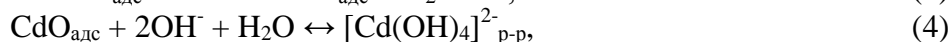
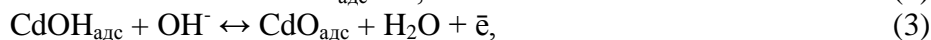


**Рис. 3. Зависимость ионной проводимости пленки CdO от потенциала:**  
1 – 3М KOH; 2 – 5М KOH; 3 – 7М KOH; 4 – 8,5М KOH; 5 – 10М KOH

Сравнение величин сопротивлений, полученных из переменноточковых исследований, с проводимостями пленок, определенными по методу Крофта, дает возможность определения толщины плохопроводящих поверхностных пленок, которая составляет  $\sim 20 \div 50 \text{ \AA}$ .

Таким образом, с помощью проведенных исследований был определен механизм окисления кадмия в щелочном растворе и найдены некоторые параметры протекания гомогенной

химической реакции их разложения. Жидкофазный механизм процесса анодного окисления кадмия имеет следующий вид:



Также наблюдается и твердофазный механизм анодного окисления кадмия по реакции:



#### Библиографический список

1. **Harivel, J.P.** Electrodes fer et cadmium dans les accumulateurs alcalins / J.P. Harivel, J.F. Laurent // *Electrochem. Acta*. 1968. V. 13. № 12. P. 2229–236.
2. **Lifshin, E.** X-ray absorption and emission / E. Lifshin, J.Z. Weininger // *Electrochem Tehnology*. 1967. V. 5. № 1–2. P. 5–8.
3. **Галюс, З.** Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. С. 552.
4. **Феттер, К.** Электрохимическая кинетика / К. Феттер. – М. Химия, 1967. С. 856.
5. **Объедков Ю.И.** Изучение катодного процесса в системе Cd/Cd(OH)<sub>2</sub>/KOH: дисс... канд. хим. наук / Объедков Ю.И. – Саратов, 1976. – 166 с.
6. **Дмитриенко Т.Г.** Роль гидроксокомплексов кадмия в механизме шунтообразования Ni-Cd аккумуляторов: дисс... канд. хим. наук / Дмитриенко Т.Г. – Саратов, 1997.
7. **Devanathan, M.A.** Mechanism and of kinetic of Passivation of Cadmium and Zinc in alkaline Solutions / M.A. Devanathan, S. Jakshmanan // *Electrochem. Acta*. 1968. V. 13. P. 667–677.
8. **Groft, J.T.** Self-discharge of the alkaline iron electrode / J.T. Groft, D.Tuomi // *Electrochem. Soc.* 1961. V. 108. № 10. P. 915–922.

Дата поступления  
в редакцию 04.02.2010

**A.A. Moskvichev, Y.L. Gunko, M.G. Michalenko, A.N. Moskvichev**

#### THE INVESTIGATION OF KINETIC REGULARITIES AND CADMIUM OXIDATION PARAMETERS IN THE LIMITED VOLUME OF ALKALINE ELECTROLYTE

The anode oxidation of cadmium in the conditions of limited volume of electrolyte is investigated using chrono-voltamperometry, chronopotentiometry and variable electric current measurements on the especial cell. Basing on that the mechanism of cadmium oxidation (in described conditions) is suggested and its limitation stages are discovered. The diffusion coefficients, concentrations of cadmium hydrosystems, constants of equilibrium, velocities of strait and reverse chemical reactions, conductivity of barrier films on a surface of cadmium during quality electrolyte content variation.

*Key words:* thin-layer cell, anode oxidation of cadmium, chronopotentiometry, chronopotentiometry, variable electric current measurements.