

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №3, 2005 Химический журнал Армении

УДК 541.136

**ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЗАРЯДНОГО ТОКА И КОМПОНОВКИ ЭЛЕКТРОДНОГО  
БЛОКА НА ВНУТРЕННИЕ КОРОТКИЕ ЗАМЫКАНИЯ В НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫХ  
АККУМУЛЯТОРАХ С МИКРОПОРИСТЫМ СЕПАРАТОРОМ**

**С. А. МАРТИРОСЯН и Н. А. АВАКЯН**

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 26 XII 2004

Предложен новый вариант компоновки аккумуляторного блока без биполярного эффекта. Предлагается также использование микропористого сепаратора взамен гидратцеллюлозного, уменьшающего пассивацию и перераспределение активной массы цинкового электрода. Показана эффективность метода с нестационарным зарядным схемным решением для увеличения срока службы никель-цинковых аккумуляторов.

Рис. 4.

Дендритообразование считается одной из основных причин, выводящих из строя аккумулятор с цинковым анодом. Применение гидратцеллюлозной (ГЦ) пленки до сих пор является практически единственным способом подавления дендритообразования. Однако они увеличивают нежелательное перераспределение активной массы и пассивацию цинкового электрода, а также старение цинкатного электролита. Тем не менее, ГЦ сепараторы открыли путь для практического использования цинкового электрода в никель-цинковых и серебряно-цинковых аккумуляторах. С другой стороны, микропористые сепараторы (МС), используемые в кислотных аккумуляторах, значительно стабилизируют характеристики цинкового электрода, уменьшая перераспределение активной массы и старение цинкатного электролита. Однако МС не в состоянии противостоять цинковым дендритам при заряде аккумулятора.

В настоящей работе сделана попытка заменить ГЦ сепаратор на МС, для чего предлагаются специальные компоновки электродных блоков и зарядного режима с целью подавления дендритообразования

без биполярного эффекта, характерного для аккумуляторной системы (рис. 1, б).

### Экспериментальная часть

В работе рассматриваются три варианта компоновки электродного блока (рис. 1). Пастированные цинковые электроды готовились на основе поливинилбутираля. Токоотводом для них служила амальгамированная оцинкованная медная сетка. Размеры электродов  $4 \times 8 \text{ см}^2$ . В качестве оксидно-никелевых электродов применены таковые от аккумуляторов типа НКГК-11Д производства Луганского завода щелочных аккумуляторов (Украина). Вспомогательные электроды сделаны из никелевой сетки.

В аккумуляторах использовался микропористый сепаратор типа поровинил с некоторыми модификациями (рис. 1). Стойкость сепаратора между попарно расположенными цинковыми электродами (рис. 1, б) и электродами 1 и 3 (рис. 1, г) в основном определяет срок службы этих аккумуляторов, т.к. при заряде аккумулятора фронт заряда и вместе с тем рост дендритов обращены внутрь к попарно расположенным цинковым электродам. Поскольку короткие замыкания между цинковыми электродами через сепараторы, разделяющие цинковые электроды, недопустимы, то сопротивление этих сепараторов можно выбрать достаточно большим, поскольку при разряде аккумулятора внутреннее сопротивление этих сепараторов не имеет значения. Этого достигают путем введения до трех слоев ГЦ пленки в паре с микропористыми сепараторами.

Электролитом служит 7 М КОН, который после первого заряда заменяется на насыщенный цинкатом 7 М КОН + 3 г/л LiOH. Использовали дистиллированную воду, а также реактивы марки "ч".

Для определения поляризации цинкового электрода с обеих сторон подведен мостик, залитый 7 М КОН (5 и 6 рис. 1), а потенциал регистрируется оксидно-ртутным элементом (ОРЭ) с той же концентрацией электролита, что и основная ячейка.

В данной работе рассматриваются три типа компоновок. Первая компоновка (К1) (рис. 1), обычно используемая в аккумуляторах, здесь служит контрольной. К2 и К3 имеют по четыре вывода, где 1 и 2 – соответственно цинковые и оксидно-никелевые электроды, а 3 и 4 – вспомогательные электроды для отдельной зарядки электродов. К3 – усовершенствованная от К2.

Циклирование аккумуляторов производилось следующим образом. Для зарядки четырехвыводных аккумуляторов необходимо иметь переключающее устройство для поочередной зарядки электродов 1, 3 и 2, 4. Можно зарядить аккумулятор, применяя, например, промыш

ленный источник переменного тока. На рис. 1(г) показана принципиальная схема зарядки аккумулятора переменным током для конфигурации КЗ. Заряд аккумулятора осуществляют следующим образом. При одном полупериоде зарядный ток подают на цинковые электроды 1 с помощью вспомогательного электрода 3. Электроды 2 от внешнего источника тока не заряжаются, т.к. блокированы диодами. При другом полупериоде происходит обратное – блокированы электроды 1, а заряжаются электроды 2 через вспомогательные электроды 4.

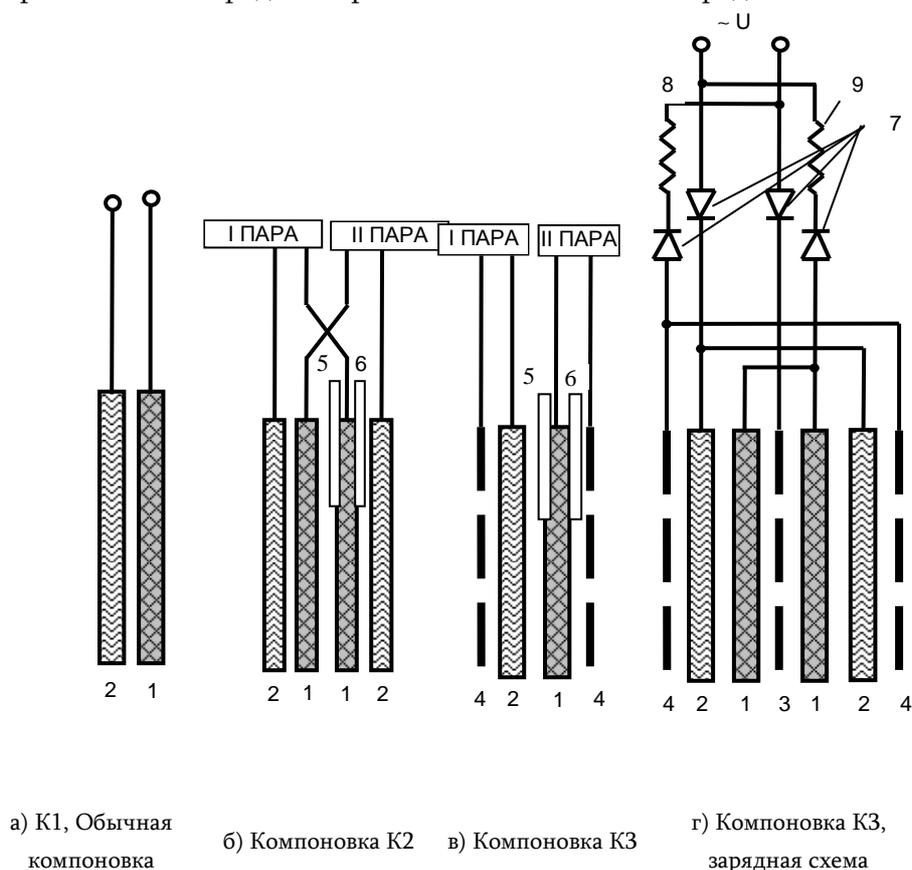


Рис. 1. Различные варианты компоновки аккумуляторных блоков

1 - цинковый электрод; 2 - оксидно-никелевый электрод; 3, 4 - вспомогательные электроды; 5, 6 - капилляры Луггина для электродов сравнения; 7 - блокирующие диоды; 8 - сопротивления

Конструкция электродных систем аккумулятора делает возможным при помощи переключающих устройств зарядить аккумулятор другими видами нестационарного тока. Путем шунтирования диодов сопротивлениями можно получить эффект асимметричного тока. При этом он может протекать только через цинковые электроды, что

является преимуществом в сравнении с обычными схемами (К1) зарядки аккумуляторов нестационарными токами.

Как упомянуто выше, существенным недостатком К2 является то, что при заряде аккумулятора возможно отложение цинка на поверхности, обращенной к оксидно-никелевому электроду, вследствие того, что в "ждущем" режиме (когда цинковый электрод отключен от зарядки) указанная поверхность является катодом биполярного электрода.

Разряд четырехвыводного аккумулятора проводят замыканием цинковых и оксидно-никелевых электродов в отдельности, затем аккумулятор разряжают. Вспомогательные электроды при разряде остаются свободными.

Режим формировочного цикла: заряд –  $(250 \div 300) \text{ мА}$  ( $\sim 4,2 \text{ мА/см}^2$ ),  $15 \div 12 \text{ ч}$ ; разряд –  $600 \text{ мА}$  ( $9,4 \text{ мА/см}^2$ ).

Электроду дается один формировочный цикл. После заряда электролит сменяется на базовый, через  $0,5 \text{ ч}$  производится вакуумная откачка газов, затем снимаются разрядные характеристики. Аккумуляторы циклируются в нескольких режимах, приведенных ниже. При циклировании перерыв между зарядом и разрядом составляет  $40 \text{ мин}$ .

Исследование аккумуляторов форсированными режимами (с разрядными плотностями тока  $100(\text{мА/см}^2)$ ) производится отдельно на стенде, предназначенном для этой цели. В таком случае аккумулятор заряжают  $3,5$ -часовым режимом.

### **Результаты и их обсуждение**

К3 полностью устраняет биполярный эффект. Однако его недостаток заключается в том, что для полной зарядки аккумулятора потребуется примерно вдвое больше электричества.

На рис. 2 показано изменение коэффициента использования активной массы цинкового электрода по мере циклирования аккумулятора. Как видно из кривых, отказ от гидратцеллюлозной пленки увеличивает срок службы аккумуляторов. После снятия аккумулятора с циклирующего аппарата на цинковом электроде с ГЦ пленкой (К1) можно было наблюдать выраженное оплывание активной массы и уменьшение отдачи цинкового электрода, что в основном объясняется этим же явлением. Кроме того, уже после 15 цикла электролит мутнеет, что косвенно свидетельствует о старении цинкатного электролита в аккумуляторах, сепарированных ГЦ пленками. К 70 циклу цинковые дендриты так проросли через ГЦ сепаратор с последующими внутренними короткими замыканиями, что дальнейшее циклирование стало невозможным без замены ГЦ на новый.

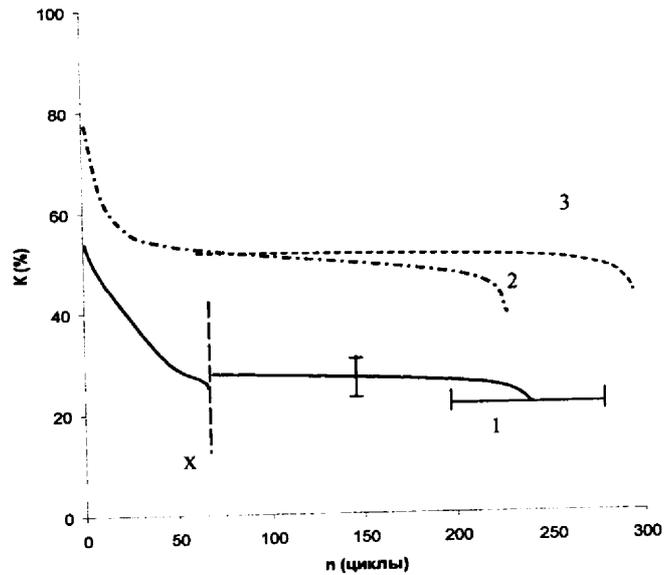


Рис. 2. Срок службы аккумуляторов (средний режим:  $i_{зар} = 7,8 \text{ mA/cm}^2$ ;  $i_{раз} = 15,6 \text{ mA/cm}^2$ ) 1 - K1; 2 - K2; 3 - K3, X - замена ГЦ пленки

Как видно из рис. 2, срок службы K3 только на 6 ÷ 10 % выше, чем у K2.

Таким образом, аккумуляторы, разряжающиеся средними режимами, целесообразно компоновать по K2, т.к. в этом случае отпадает необходимость в дополнительных электродах и примерно в двукратном зарядном количестве электричества.

На рис. 3 показан срок службы аккумуляторов конфигурацией K2 и K3, циклировавшихся более форсированным зарядным режимом. Здесь уже срок службы K3 примерно на 50% выше, чем у K2, что определенно говорит об эффективности противостояния K3 дендритам. Сравнение результатов рис. 2 и 3 показывает, что в сравнительном увеличении срока службы (от 10 до 50 %) у K3 по отношению к K2 решающее значение имеет отсутствие биполярного эффекта. И действительно, как показали поляризационные исследования (рис 4), проводимые на аккумуляторных макетах при заряде, т.е. в условиях электрокристаллизации цинка, сторона цинкового электрода, обращенная к оксидно-никелевому электроду, для K3 имеет более электроотрицательное значение, чем у K2 при одних и тех же плотностях тока. Это однозначно говорит об отсутствии биполярного эффекта у K3 и большом противостоянии дендритам между противоэлектродами, т.е. между положительными и отрицательными электродами. Интересно отметить, что поляризация цинкового электрода, обращенная к другому цинковому электроду, у обоих типов аккумуляторов имеет примерно одинаковое значение. Полученные результаты говорят о том, что меньший срок службы у K2 объясняется преимущественно коротким

замыканием между попарно расположенными цинковыми электродами, вследствие чего эта система не может далее противостоять дендритам.

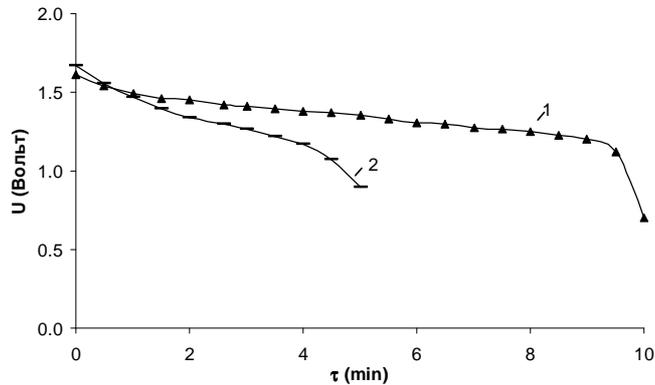


Рис. 3. Разрядные характеристики НЦА при  $i_{раз} = 100 \text{ mA/cm}^2$  1 - К2 и К3, 2 - К1, третий цикл аккумулятора

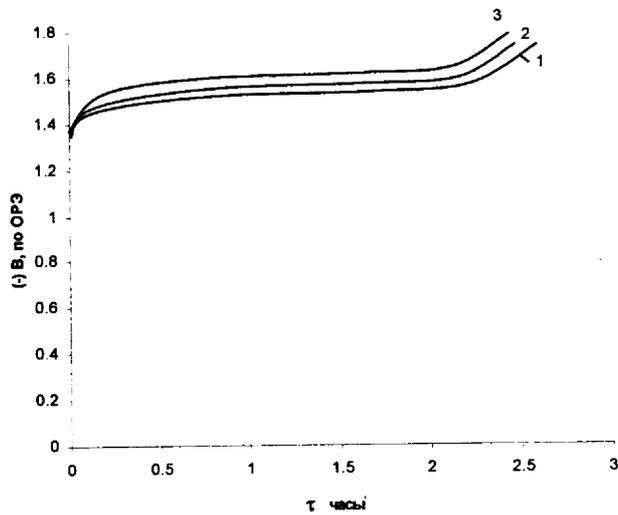


Рис. 4. Поляризационные кривые пористого цинкового электрода в системах К2 (1) и К3 (2) 2 и 3 – сторона цинкового электрода (соответственно для К2 и К3), обращенная к оксидно-никелевому электроду; 1 – то же для другой стороны цинкового электрода.

Эффективность замены ГЦ сепаратора на микропористый наглядно иллюстрируется зарядными кривыми аккумуляторов при форсированных режимах разряда, когда аккумулятор разрядился плотностью тока  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Эффективный разряд аккумуляторов с микропористыми сепараторами объясняется улучшенной диффузией гидроксид-ионов, определяющих скорость разряда аккумулятора. Одинаковые разрядные характеристики у К2 и К3 обусловлены тем, что они снялись только на третьем цикле, где у обоих аккумуляторов (К2 и К3) полностью отсутствуют короткие замыкания.

**ՈՉ ՍՏԱՑԻՈՆԱՐ ԼԻՑՔԱՎՈՐՄԱՆ ՀՈՍԱՆՔԻ ԵՎ ԷԼԵԿՏՐՈՂԱՑԻՆ  
ՀԱՎԱՔՈՒՅԹԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻԿՐՈԾԱԿՈՏԿԵՆ ՍԵՊԱՐԱՏՈՐՈՎ ԼԻԿԵԼ-ՑԻՆԿԱՑԻՆ  
ԱԿՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐՔԻՆ  
ԿԱՐՃ ՄԻԱՑՈՒՄՆԵՐԻ ՎՐԱ**

**Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ն. Ա. ԱՎԱԳՅԱՆ**

*Գրականության մեջ նկարագրված ցինկ անոդով ակունույաստորային հավաքույթը և լիցքավորման եղանակը չի բացառում բիպոլյար էֆեկտը, որը նվազեցնում է համակարգի դենդրիտների դիմակայելու հասկությունը: Այս աշխատանքում առաջարկվում է ակունույաստորային նոր տիպի հավաքույթ, որտեղ բացակայում է բիպոլյար էֆեկտը: Հիդրատցեյտույոզային սեպարատորի փոխարեն առաջարկվում է օգտագործել միկրոծակոտկենային, որը նվազեցնում է ցինկի էլեկտրոդի պասիվացումը և ակտիվ զանգվածի վերաբաշխումը: Ցույց է տրված առաջարկվող համակարգի արդյունավետությունը դիմակայելու դենդրիտներին:*

**NON-STATIONARY CHARGING AND NEW CONFIGURATION  
TO OVERCOME THE SHORT-CIRCUITING IN NICKEL-ZINC ACCUMULATORS WITH MICROPOROUS  
SEPARATORS**

**S. H. MARTIROSYAN and N. A. AVAGYAN**

A known method with zinc anode and special configuration was developed to fight dendritic propagation. Nevertheless, this system inherently is less effective because of the presence of bipolar effect which diminishes system's ability to reduce zinc dendrites' propagation. In this work a new approach is proposed where no bipolar effect is present. For this end, auxiliary electrodes are used for separate charging of zinc and nickel-oxide electrodes. Also, in this work, instead of rayon-type separator – conventionally used with zinc electrodes – microporous separator is proposed to decrease passivation and redistribution of active mass of zinc electrode. Three types of electrode configurations are juxtaposed: conventional (K1); so-called four-electrode system with a bipolar effect (K2) and the new one (K3) where the bipolar effect is eliminated totally. Both the polarization curves and the cycle-life tests testified the effectiveness of the K3 system. Particularly, K3 configuration accumulator averagely cycled over 250 cycles at quite high active mass efficiency rate (some 60%) while the K2 – 150 cycles. Charging current density was at  $7.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  while the accumulators discharged at  $15,6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . The accumulator having conventional set-up (configuration K1) cycled less than 100 cycles at active mass efficiency rate below 25%. As it was shown, non-stationary charging current with appropriate cell set-up increases service life of zinc-nickel accumulators by 50%.