

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ НАМАЗНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

С. А. МАРТИРОСЯН и А. А. ЕДИГАРЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 30 I 1984

Исследованы электрические характеристики и срок службы намазных цинковых электродов в паре с оксидно-никелевыми электродами. Показано, что при определенных условиях можно добиться высоких стабильных характеристик электродов с применением микропористого сепаратора и полимерных связующих. При этом удается предотвратить оплывание и перераспределение активной массы. Наблюдаемая в отдельных случаях низкая воспроизводимость характеристик в значительной степени зависит от типа связующего.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Никелево-цинковые аккумуляторы отличаются высокими эксплуатационными характеристиками и доступностью активных материалов. Поэтому они считаются перспективными источниками тока для электромобилей [1]. Однако нежелательные процессы, связанные в основном с цинковым электродом (пассивация, оплывание активной массы, старение цинкатоных электролитов и дендритообразование), резко снижают срок службы и эксплуатационные характеристики цинкового электрода.

Указанные явления несколько устраняются применением электродов с очень развитой поверхностью, использованием пленочного гидратцеллюлозного сепаратора, малого объема электролита и плотной сборки аккумулятора. Несмотря на эти мероприятия срок службы существующих аккумуляторов не превышает 200 циклов с понижением коэффициента использования активной массы до 25% от начального.

Цинковые электроды готовят нанесением на сетчатый токопровод окиси цинка с некоторыми добавками, снижающими дендритообразование (гидроокись кальция, полиэтиленоксид, окись ртути и т. д.). При этом связующими являются поливиниловый спирт, крахмал, карбоксиметилцеллюлоза и др. [2]. Эти вещества нестойки в электролите, их используют для придания механической прочности электроду в начальных операциях.

В настоящей работе исследовались электроды, приготовленные на стойких связующих, сохраняющих эти свойства при эксплуатации электродов. В качестве таковых использованы поливинилбутираль, полиметилметакрилат и полифениленоксид. Одновременно изучалась возможность положительного влияния их на электрические характеристики электродов.

Оптимальный состав и способ приготовления активной массы следующие: к порошку окиси цинка добавляется раствор полимерного свя-

зующего в соответствующем растворителе (50 г/л) до получения пасты необходимой консистенции для нанесения на каркас электрода (соотношение окиси цинка к раствору 4,5 : 4). Содержание полимера в сухой активной массе составляет около 4,2%. Растворителем для поливинилбутираля служит этиловый спирт, для полиметилметакрилата—дихлорэтан, а для полифениленоксида—смесь 1,1,2,2-тетрахлорэтана и уайт-спирита (объемное отношение 5 : 1).

Токоотвод электрода представляет собой медную сетку, покрытую кадмием или цинком (10—15 мкм). Толщина электрода составляла около 1 мм, размеры—6×3 см<sup>2</sup>, емкость около 1,5 А·ч. В качестве положительных электродов были использованы металллокерамические оксидноникелевые электроды промышленного изготовления.

Заряд производился до достижения напряжения на ячейке 2,05 В, выше которого вероятно дендритообразование. Плотность разрядного тока 10—15 мА/см<sup>2</sup>. Конец разряда определялся по снижению напряжения на аккумуляторе до 1,0 В (при нормальной работе оксидно-никелевого электрода). В случае, когда оксидно-никелевые электроды разряжались раньше, чем цинковый электрод, конец разряда определялся по падению напряжения ячейки до нуля. Потенциал цинкового электрода измерялся с помощью оксидно-ртутного электрода в том же растворе.

Измерения потенциала цинкового электрода в различных режимах показали, что внесение указанных связующих не влияет на поляризацию, т. е. на электродный процесс.

Исследовались емкостные характеристики электродов после многократного заряда-разряда (циклирования). Эти свойства электродов, приготовленных на основе поливинилбутираля, органического стекла и полифениленоксида, оказались практически идентичными, они отличаются в пределах воспроизводимости данного типа электрода. На рис. 1 приведено изменение коэффициента использования активной массы указанных электродов по мере циклирования (кр. 1). Для сравнения приведена аналогичная кривая (2) контрольных электродов, приготовленных на основе поливинилового спирта. Из приведенных данных следует заметное преимущество исследуемых электродов по стабильности емкостных характеристик.

Во время работы электродов наблюдались короткие замыкания между электродами в основном после 20-го цикла. Примерно к тому же времени наблюдалось значительное оплывание активной массы, перемещение и уплотнение ее в середине электродов. При периодической очистке от дендритов и смене электролита электроды работали до 150 и более циклов, сохраняя конечную емкость около 25—30% от теоретической.

Интенсивное дендритообразование и оплывание активной массы требовали различных мер для их предотвращения. В частности, дендритообразование, как результат недостаточно развитой поверхности (высокой плотности тока), указывало на необходимость увеличения пористости электрода и применения поверхностноактивных веществ, затрудняющих процесс образования дендритов. Известно, что дендриты имеют

в основном монокристаллическую структуру [3], которую можно нарушить адсорбцией поверхностно-активных веществ. В качестве таковых были исследованы вещества, действие которых хорошо выражено при электроосаждении цинка из цинкзатных растворов — полиэтиленамин, триэтаноламин, фенилантраниловая кислота, солянокислый анилин, фенилформальдегидная смола, канифоль, анальгин, глюкоза, лаурил-сульфат натрия, трилон Б и др. Из неорганических присадок исследовались окислы титана, свинца, ртути, циркония, галлия и др., рекомендованные в литературе.

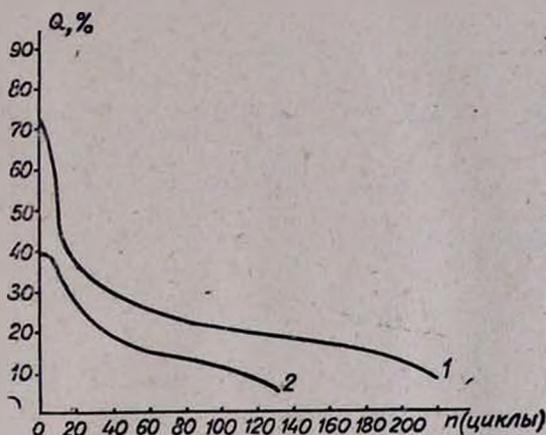


Рис. 1. Зависимость коэффициента использования активной массы от количества циклов; 1 — исследуемые электроды на основе связующего из поливинилбутираля; 2 — промышленные электроды на основе связующего из поливинилового спирта.

Для получения пористой структуры в активную массу вводили хлористый калий или соединения аммония с последующим их растворением или разложением.

Все указанные меры не привели к заметному улучшению характеристик аккумулятора. Некоторое улучшение характеристик электродов наблюдалось при введении в электролит агар-агара, ионов фтора. Однако недостаточная воспроизводимость опытов не позволила установить закономерности этого явления.

Значительное уменьшение оплывания активной массы было достигнуто при применении микропористого сепаратора «Поровинил». При этом заметно стабилизировались характеристики аккумуляторов и увеличился коэффициент использования активной массы (рис. 2).

Высокое стабильное напряжение разряда аккумулятора с сепаратором «Поровинил» обусловлено облегчением диффузии электролита к электроду, что способствует дендритообразованию. После периодического удаления дендритов и смены электролита электроды с указанным сепаратором сохраняли также длительную работоспособность в режиме циклирования. У них практически отсутствовало оплывание активной массы. Создавалось впечатление, что в этих электродах нет пассивации цинка. Однако следует отметить, что воспроизводимость характеристик электродов была неудовлетворительной. Так, один из образ-

цов сохранил работоспособность с коэффициентом использования активной массы 60—65% до 400 циклов. Электрод прекратил работу вследствие выхода из строя токоотвода. Этот электрод, однако, не удалось воспроизвести. Электроды, как правило, работали в течение 10—40 циклов с высоким коэффициентом использования активной массы (60—65%), затем по мере циклирования емкость заметно падала (30—40% от начальной емкости).

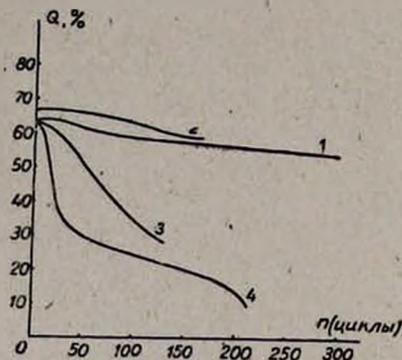


Рис. 2. Зависимость коэффициента использования активной массы от количества циклов: 1—3 — аккумулятор с микропористым сепаратором, 4 — аккумулятор с пленочным гидратцеллюлозным сепаратором 100.

Дальнейшие исследования причин резкого снижения емкости электродов показали, что оно в основном обусловлено деструкцией электрода (наличие заряженной фазы в активной массе электрода после разряда аккумулятора). Исследовалась причина уменьшения емкости электродов посредством анализа активной массы разряженного электрода на содержание восстановленного цинка методом, изложенным в [4]. Оказалось, что в указанных электродах содержание восстановленного цинка составляет примерно 50% от активной массы. Неработоспособность такого электрода, по-видимому, обусловлена либо деструкцией активной массы (ухудшение контакта между зернами активной массы), либо потерей пористости электродов. Эти вопросы требуют дальнейшего исследования.

## ՔՍՈՒԿԱՑԻՆ ՑԻՆԿ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՆԴԻԳԱՐՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ որոշակի պայմաններում միկրոծակոտկեն սեպարատորների և պոլիմերային կապակցողների կիրառման շնորհիվ հնարավոր է ստանալ ցինկ էլեկտրոդի բարձր, կայուն բնութագրեր, ընդ որում լիովին կանխվում է ակտիվ զանգվածի վերաբաշխումը: Նկատվող ցածր վերարտադրությունը հավանաբար պայմանավորված է շհսկվող կարճ միացումներով և ծակոտկենության վատ վերարտադրմամբ:

# A STUDY OF PLASTIC BOUNDED ZINC ELECTRODES

S. H. MARTIROSSIAN and A. A. YEDIGARIAN

It has been shown that it is possible to obtain high and stable characteristics of zinc electrodes, under certain conditions, using micro-porous separators and plastic bounders, and at the same time no shape change of active mass has been found to occur. The observed performance failure possibly may be due to uncontrolled punctures and poor reproducibility of porosity throughout the zinc electrode.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Suminobu Iwobuchi*, Yuasu-Jiho, № 52, April, 1982, p. 44.
2. З. П. Архангельская, С. Г. Котоусов, М. Н. Машевич, Новое в производстве аккумуляторов, в сб. ЦНИТИЭП, М., 1964.
3. J. W. Diggle, A. H. Despic, J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc., 116, 1503 (1969).
4. F. J. Welcher. The Analytical Uses of EDTA, Van Nostrand, Princeton, N. Y., 1958, p. 149.

*Армянский химический журнал, т. 38, № 3, стр. 153—159 (1985 г.)*

УДК 541.127

## ИНГИБИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕРМОИНДИКАТОРАХ

Р. Л. ВАРДАНЯН, Г. В. ПАРСЯН и Г. Г. АКОПЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 12 I 1984

Методом поглощения кислорода исследована ингибирующая способность ряда фенолов и аминов при жидкофазном окислении трехкомпонентных систем сложных эфиров холестерина. Определены стехиометрические коэффициенты ингибирования ( $f$ ) и отношения констант скоростей реакций продолжения ( $k_2$ ) и линейного обрыва ( $k_7$ ) цепей. Установлено, что активность ингибиторов уменьшается в присутствии гидропероксидов.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 12.

Стабилизирующая способность фенолов и ароматических аминов для окисляющихся индивидуальных эфиров холестерина изучена в [1, 2]. Однако на практике в качестве холестерических жидкокристаллических термоиндикаторных материалов применяют не отдельные эфиры холестерина, а их двух- и многокомпонентные смеси [3]. Кроме того, недавно нами было показано [4], что эффективность стабилизаторов при окислении индивидуальных веществ может сильно отличаться от их эффективности при окислении двух- и многокомпонентных смесей. Поэтому представляет интерес исследовать ингибирующую способность антиоксидантов в многокомпонентных жидкокристаллических термоиндикаторах.