

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.136.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РЯДА ПАВ НА ПРОЦЕСС
ДЕНДРИТООБРАЗОВАНИЯ В АККУМУЛЯТОРАХ
С ЦИНКОВЫМ АНОДОМ

А. А. ЕДИГАРЯН и С. А. МАРТИРОСЯН

Ереванский политехнический институт им. К. Маркса

Поступило 27 XI 1986

Показано, что в присутствии некоторых четвертичных алкиламмониевых соединений, в особенности бромидов, возможно полное ингибирование процесса восстановления цинка из цинкатных растворов, приводящего к нежелательному явлению дендритообразования; восстановление цинка при этом протекает по твердофазному механизму. Однако в связи с неустойчивостью этих веществ в концентрированных растворах щелочи для их практического применения требуется значительное увеличение молекулярной массы.

Рис. 3, библиографические ссылки 3.

Большой проблемой в области химических источников тока с цинковым анодом является дендритообразование, приводящее к коротким замыканиям и выходу аккумулятора из строя. В литературе имеются обширные данные, касающиеся закономерностей роста дендритов и исследования различных факторов (влияние концентрации электролита, плотности зарядного тока, нестационарный режим заряда, влияние ПАВ) на процесс дендритообразования [1—3]. В настоящей работе исследовано влияние некоторых ПАВ на процесс восстановления с целью предотвращения дендритообразования.

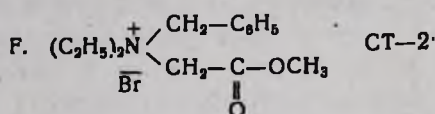
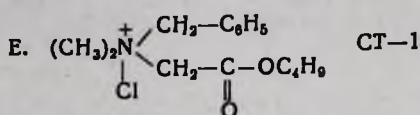
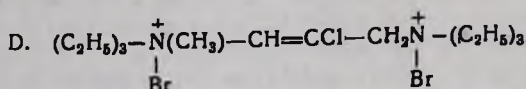
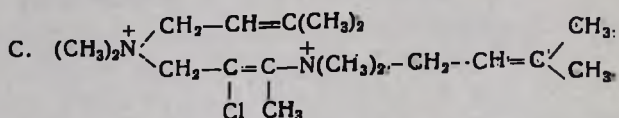
Поляризационные кривые снимались на потенциостате П-5848. Если особо не оговорено, то исследования проводились в электролитической термостатированной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения служил оксидно-ртутный полуэлемент в растворе КОН с концентрацией основного электролита.

Электролитготавливался на бидистилляте и содержал 8 моль/л КОН и 0,5 моль/л ZnO. Растворение оксида цинка в растворе КОН проводилось в герметически закрываемом стеклянном сосуде непрерывным перемешиванием магнитной мешалкой в течение 24 ч.

Восстановление цинка из цинкатных растворов исследовалось на цинковом электроде, не содержащем активной массы (пластинка из анодного цинка площадью 4 см²), восстановление же цинка из твердой фазы исследовалось на электроде, содержащем активную массу из оксида цинка. Электрод изготавливался окунанием цинковой пластинки в гомогенную массу, содержащую 2% поливинилбутираля, 10% оксида цинка и 88% этилового спирта, с последующей сушкой на воздухе. При этом использовался раствор КОН концентрации 8 моль/л (не содержащий цинкатных ионов).

Образование дендритов наблюдалось на намазном цинковом электроде (оцинкованная медная сетка с нанесенной вышеуказанной активной массой емкостью $50 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$) после периодического заряда-разряда под микроскопом МБС-9.

Были исследованы следующие четвертичные аммониевые соединения.



Прежде чем судить о влиянии этих веществ на процесс дендритообразования, исследовалось их влияние на катодный процесс восстановления цинка из цинкатыных растворов (что, собственно, является причиной дендритообразования). На рис. 1 приведены поляризационные кривые восстановления цинка в присутствии вышеуказанных веществ в электролите (измерения проводились на цинковой пластине в отсутствие активной массы).

Из кривых следует, что поляризующая способность веществ возрастает от А к F. В такой же последовательности обнаруживается влияние указанных веществ на процесс дендритообразования. Процесс проводился в небольшой ячейке с намазным электродом размерами 4 см^2 . Ячейка позволяла многократно снимать электрод и наблюдать под микроскопом морфологию восстановленного цинка из цинкатоного электролита. После визуального осмотра поверхности электрода быстро переносили его в ячейку и производили последующие разряд и заряд электрода, определяли одновременно емкость электрода. Если на контрольном электроде в отсутствие F дендриты и наросты образовывались уже на 1—2 циклах, то при наличии F в электролите не наблюдалось ни одного очага дендритов или наростов в течение первых 3—4 циклов. Однородная и гладкая поверхность этих электродов указывала на восстановление цинка лишь из твердой фазы—оксида цинка. Однако в последующих циклах вновь происходило дендритоб-

разование с такой же интенсивностью, как в отсутствие ПАВ. Исследование показало, что прекращение действия ПАВ обусловлено их разложением в концентрированном растворе КОН. Действительно, если заряд цинкового электрода произвести непосредственно после введения ПАВ в электролит, то дендритообразование совершенно прекращается. Если же произвести заряд спустя 2—3 ч после введения ПАВ, то практически не сказывается его влияние, дендритообразование происходит с такой же интенсивностью, как и в отсутствие ПАВ.

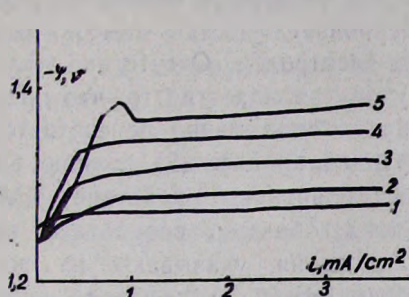


Рис. 1. 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества В, 1 г/л вещества С, 4 — 1 г/л вещества D, 1 г/л вещества Е, 5 — 1 г/л вещества F.

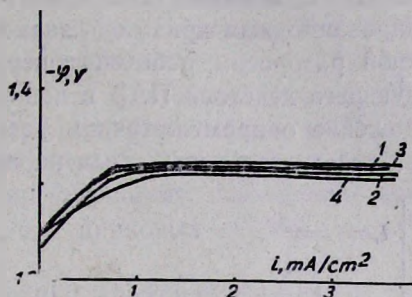
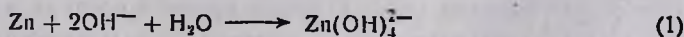


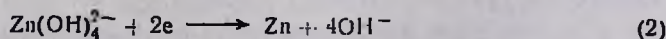
Рис. 2 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества В, 4 — 1 г/л вещества Е, 5 — 1 г/л вещества F.

Несмотря на практическую невозможность применения указанных веществ для предотвращения явления дендритообразования в силу их химической неустойчивости в электролите, эти результаты указывают на принципиальную возможность подавления дендритообразования с помощью поверхностно-активных веществ. Все дело, однако, заключается в том, чтобы обеспечить их устойчивость в концентрированных растворах КОН. Это может быть достигнуто увеличением молекулярной массы ПАВ с сохранением соответствующих групп четырехзамещенного аммония.

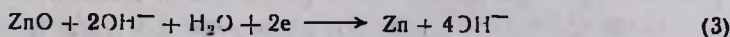
В связи с резко выраженным влиянием вышеприведенных ПАВ на катодный процесс восстановления цинка из цинкатных растворов возникает вопрос об их влиянии на процесс восстановления цинка из твердой фазы — оксида цинка. Здесь можно рассмотреть два механизма восстановления: первый — через промежуточное растворение в КОН с образованием цинкатов:



с последующим восстановлением цинкатных ионов:



Второй механизм — без промежуточного растворения:



В первом случае электродный процесс содержит ту же стадию (2), что и при восстановлении цинка из цинкатных растворов. Следовательно —

но, на электродный процесс восстановления оксида цинка из твердой фазы должны влиять вышерассмотренные ПАВ в такой же мере, как и при восстановлении цинка из цинкатыных растворов. Для проверки этого положения изучалось восстановление оксида цинка в чистом растворе КОН (не содержащем цинкатыных ионов). С этой целью электрод с активной массой из оксида цинка быстро погружался в раствор КОН (для предупреждения растворения оксида цинка), снималась поляризационная кривая восстановления, указанная на рис. 2. Из кривых следует, что влияния ПАВ практически нет. Некоторое изменение хода поляризационных кривых вызвано невоспроизводимостью опытов, вызванной разбросом рабочей поверхности электродов. Отсутствие поляризующего действия ПАВ в данном случае указывает на то, что предположение о промежуточном растворении оксида цинка не соответствует действительности, т. к. на последующий процесс (2) должно было проявляться действие ПАВ.

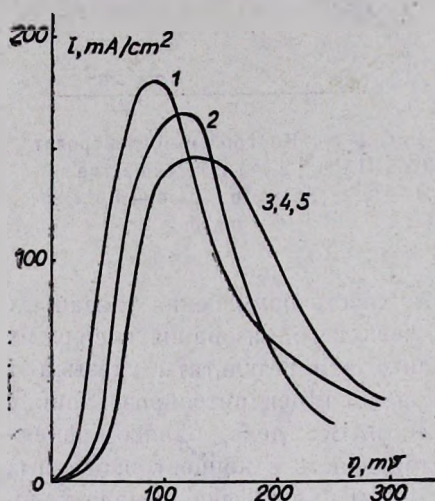


Рис. 3. 1 — Контрольный электролит (без ПАВ), 2 — 1 г/л вещества А, 3 — 1 г/л вещества Б, 4 — 1 г/л вещества В, 5 — 1 г/л вещества Г.

Таким образом, результаты исследования указывают на восстановление оксида цинка непосредственно из твердой фазы по (3). Это положение полностью подтверждается также самим фактом подавления дендритообразования в присутствии указанных ПАВ. В общем случае процесс заряда цинкового электрода представляет два параллельно протекающих процесса — восстановление оксида цинка из твердой фазы и осаждение его из цинкатыных растворов, приводящее к дендритообразованию, причем доля последнего значительно меньше. Если бы оба процесса подвергались тормозящему действию ПАВ, то образование дендритов не исключалось бы. Полное прекращение дендритообразования указывает на то, что упомянутые параллельные процессы протекают по разным механизмам.

Механизм восстановления цинка из цинкатыных растворов исследован в достаточной мере. Однако процесс восстановления оксида цинка по (3) без промежуточного растворения, установленного в настоящей работе, требует дополнительного исследования по выявлению отдельных его стадий.

Представляет интерес влияние вышеуказанных ПАВ на разрядные характеристики цинкового электрода. Для этой цели снимались поляризационные кривые анодного растворения монолитного цинка в рабочем электролите при скорости развертки 0,5 мВ/с (рис. 3). Из кривых следует, что эти вещества несколько подавляют анодный процесс растворения цинка, при этом пассивация наступает при более положитель-

ных потенциалах. Это благоприятно сказывается на разрядный процесс, смещая его к образованию твердой фазы—оксида цинка (замедляется нежелательное растворение цинка в электролит).

Таким образом, четвертичные алкиламмониевые соли, в особенности бромиды (вещество F), оказывают ингибирующее действие как на катодный, так и на анодный процессы. В первом случае подавляется процесс восстановления цинковых ионов, прекращается дендритообразование, во втором замедляется анодный процесс растворения цинка, способствуя обратимой работе аккумулятора. Оба эти результата весьма ценны для повышения эксплуатационных и электрических характеристик аккумуляторов с цинковым анодом. К сожалению, пока эти качества ПАВ невозможно использовать в упомянутых аккумуляторах из-за неустойчивости их в электролите. Дальнейшие работы по синтезу высокомолекулярных ПАВ, аналогичных F, могут привести к устранению дендритообразования и значительному повышению электрических характеристик аккумуляторов с цинковым анодом.

ՅԻՆԿԻ ԱՆՈԴՈՎ ԱՎՈՒՄՈՒԼՅԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ ԴԵՆԴՐԻՏԱԴՈՅԱՑՄԱՆ ՊՐՈԴՅԵՍԻ ՎՐԱ ՄԻ ՇԱՐՔ ՄԱՆ-ԵՐԻ ԱԶԻԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԵԴԻԳԱՐԻԱՆ և Ս. Հ. ՄԱՐՏԻՐՈՍԻԱՆ

Ցույց է տրված, որ մի քանի չորրորդային ակիլամոնիումային միացությունների ներկայությամբ, առավելագույնս բրոմիդների, հնարավոր է ցինկատային լուծույթներից ցինկի վերականգնման ոչ ցանկալի դենդրիտադոյացմանը հանգեցնող պրոցեսի լրիվ արգելակում, ընդ որում ցինկի վերականգնումն ընթանում է պինդ ֆազային մեխանիզմով առանց դենդրիտների երևալման: Սակայն, ինչպես ցույց են տվել հետազոտությունները, այդ նյութերը ուժեղ հիմնային միջավայրերում անկայուն են և նրանց գործնական կիրառումը հնարավոր է միայն զուգակցելով մակերևութաակտիվ հատկությունները նրանց կայունության հետ:

AN INVESTIGATION OF SOME SURFACTANTS INFLUENCE ON DENDRITOFORMATION PROCESS IN ACCUMULATORS WITH ZINC ANODES

A. A. YEDIGARIAN and S. H. MARTIROSIAN

It has been shown that in the presence of some tertiary alkylammonium compounds, especially bromides, the total inhibition of zinc reduction from zincate solutions, responsible for the development of the undesirable dendritoformation phenomenon, where the reduction of the metal proceeds via solid-phase mechanisms, is possible. Because of lability of those compounds in concentrated alkaline media the considerable rise of molecular weights is necessary for their practical use.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Резников Л. А., Кабанов Б. Н. — Электрохимия, 1973, вып. 1, т. 9, с. 877.
2. Diggle John W., Damjanovic A. — J. Electrochem. Soc., 1970, v. 117, № 1, p. 65.
3. Diggle J. W., Despic D. R., Bockris J. O'M. — J. Electrochem. Soc., 1939, v. 116, № 1, p. 150.