

УДК 621.355.2.035.21

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВИХ ЕЛЕМЕНТАХ З СОЛЬОВИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

Студ. Мовчун П.О., гр. БТЕ-1-14
Наук. керівник проф. В.З. Барсуков
Київський національний університет технологій та дизайну

Сольова марганцево-цинкова батарея – це електрична батарея первинного типу, яка являє собою цинковий контейнер (що слугує і контейнером, і негативним полюсом), в якому поміщені вугільний стрижень, який є позитивним полюсом, що оточений сумішшю діоксиду марганцю (IV) і вуглецевого порошку та один з двох електролітів: паста хлориду цинку чи вологий хлорид амонію (NH_4Cl).

Механізм електрохімічного відновлення MnO_2 складний і є предметом численних досліджень. Найбільш ймовірно, що реакція протікає за твердофазним механізмом, шляхом перенесення електронів і протонів з поверхні в глиб зерна MnO_2 .

Після досягнення певного критичного значення починається утворення власної кристалічної структури MnOOH - манганіту - і в системі виникають дві тверді фази. При подальшому розряді змінюються відносні кількості обох фаз, але не їх склад; внаслідок цього падіння на напруги сповільнюється.

В кінці розряду, при досить негативному потенціалі електрода (тобто низької напруги елемента), можливе подальше відновлення манганіту.

При анодному окисленні цинку в сольових розчинах первинно утворюється іони цинку Zn^{2+} . У міру збільшення поблизу анода концентрації іонів цинку посилюється їх гідроліз.

Іони цинку, дифундують в зони з великим рН, випадають там у вигляді оксихлоридів $\text{ZnCl}_2 \cdot x\text{Zn}(\text{OH})_2$ або гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Поблизу позитивного електрода в результаті підключення розчину іони амонію частково розкладаються з утворенням вільного аміаку. Це сприяє утворенню кристалічних осадів з'єднання $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$.

Саморозряд сольових марганцево-цинкових елементів визначається, головним чином, корозією цинкового електрода. При корозії утворюються ті ж первинні і вторинні продукти, як і при розряді. Утворення при повільному саморозряд крупнокристалічного осаду $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ в діафрагмі збільшує внутрішній опір елемента і зменшує ємність.

Корозія цинкового електрода є головною причиною саморозряду марганцево-цинкових елементів, тому цинковий електрод виготовляється з корозійно-стійкого цинку високого ступеня чистоти (масова частка цинку 99,94% і більше). Корозія цинку різко сповільнюється при його амальгамуванні, проте після введення обмежень на застосування ртуті, застосовуються леговані цинкові порошки, а також органічні інгібітори корозії (діетиламін, уротропін, інші похідні амінів, наприклад, циклогексиламонію хромат). Можуть також додаватися такі інгібітори корозії, як біхромат калію та сульфат хрому, що запобігають розрідженню електроліту при збільшенні температури.

В останній фазі розряду марганцево-цинкових елементів спостерігається витік електроліту з елементів; цинк контейнера стає тоншим, оскільки металевий цинк окислюється і стає розчинним.

Причини витоку електроліту: збільшення обсягу активної маси позитивного електрода при розряді, зменшення пористості і виштовхування електроліту з пор активної маси.

В останні роки було показано, що витоки зменшуються при використанні електроліту, що містить тільки хлорид цинку, але не хлорид амонію.