

УДК 544.6.018.4

ОСОБЛИВОСТІ ПРОТІКАННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ НА ПОЗИТИВНОМУ ЕЛЕКТРОДІ СРІБНО-ЦИНКОВОГО АКУМУЛЯТОРА

Студ. І.М. Сальков, гр. БТЕ-2-14

Наук. керівник ас. О.О. Бутенко

Київський національний університет технологій та дизайну

Процеси на позитивному електроді. На зарядних і розрядних кривих срібно-цинкових акумуляторів спостерігаються чіткі ступені, зв'язані з особливостями роботи срібного електроду. При заряді акумулятора срібло спочатку окислюється до оксиду одновалентного срібла.

В певний момент, приблизно після окислення 30-50% всього срібла, процес раптово зупиняється (електрод пасивується), напруга акумулятора зростає на 0,3 В починається процес окислення срібла до двовалентного стану.

З досягненням визначеного ступеню окисленості зупиняється і цей процес, після нового росту напруги починається виділення кисню. Процеси окислення срібла і виділення кисню чітко розділені, тому, якщо зупинити заряд в момент другого підскоку напруги акумулятора отримати при подальшому розряді 100%-ну віддачу ємності. В зарядженому електроді наряду з окислами одно- та двух валентного срібла зберігається деяка кількість металічного срібла, що забезпечує гарну електронну провідність активної маси.

Напруга розімкнутого ланцюга повністю зарядженого акумулятора визначається реакцією при розряді малими та середніми струмами Ag_2O спочатку відновлюватись при нарузі акумулятора 1,8-1,7 В до Ag_2O .

Через деякий час починається відновлення Ag_2O до срібла при нарузі близько 1.5; при цьому $U_{p,ц}=1.6$ В.

Спостерігається значний гістерезис – верхня ступінь на зарядній кривій довше, ніж на розрядній – зв'язан з участю двух електронів на частицю Ag_2O в стадії й одного електрона в стадії. Крім того, при збільшенні струму верхня ступінь розрядної кривої скорочується, так як відновлюється Ag_2O відбувається не рівномірно по об'єму зерна; при більших струмах розряду верхня ступінь зовсім зникає.

Характеристики. Як видно при збільшенні нормативного струму розряду j_p від 0.08 до 2 ємність акумуляторів змінюється дуже мало. Зниження віддаваної енергії обумовлено тільки деяким зниженням напруги розряду.

Якщо $j_p > 2$, тривалість розряду обмежується в основному перегрівом акумулятора. В переривчастому режимі ємність залишається високою. При j_p близько 0,1 помітне зниження ємності через пасивацію цинку починається тільки при температурі -20°C і нижче. Висока питома енергія (до $130\text{Вт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$) обусловлена хорошим використанням активних речовин, малою масою електроліту і струмувідводів. Коефіцієнт використання срібла складає 60-70% при розрахунку по реакції. Активна маса негативного електроду вводиться з невеликим надлишком для того, щоб зберегти деяку кількість металічного цинку після розряду (для забезпечення електронної провідності маси) і деяку кількість окису цинку після заряду (щоб зменшити ймовірність зросту цинкових дендритів).

Саморозряд. Втрата ємності зарядженого акумулятора при кімнатній температурі складає 2-4% в місяць, головним чином через корозію цинку. Для зменшення корозії в активну масу вводять деяку кількість ртуті. Можливий також невеликий саморозряд позитивного електроду. Він зв'язан з тим, що іони срібла в розчині відновлюються сепаратором: в наслідок цього їх концентрація знижується й розчинюються додаткова кількість окису срібла (в основному Ag_2O). Крім того, відбувається повільний розклад Ag_2O з перетворенням в Ag_2O і виділенням кисню, а також взаємодії Ag_2O з металічним сріблом в електроді.

В результаті цієї останньої реакції ємність електроду не зменшується, але при зберіганні акумулятора поступово скорочується і потім взагалі зникає верхня розрядна ступінь.