

УДК 541.136

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ ПОРОШКОВЫХ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**А. И. Андрухив¹, А. А. Бачаев²**¹*Научно-исследовательский институт измерительных систем
им. Ю. Е. Седакова, Нижний Новгород, Россия*²*Нижегородский государственный технический университет
им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия*E-mail: a.andrukiv@yandex.ru
Поступила в редакцию 14.01.13 г.

В работе изучено влияние добавок, используемых при цинковании в качестве блескообразующих, на характеристики порошка цинка, получаемого при изготовлении цинкового электрода электролитическим способом. Определено их влияние на катодный процесс, характер губчатых отложений цинка, коррозию цинкового электрода и его ёмкостные характеристики при интенсивном разряде в условиях никель-цинкового аккумулятора.

Ключевые слова: цинковый электрод, цинковый порошок, электролиз, добавка.

We have studied the influence of brighteners used in zinc electroplating on the characteristics of zinc powder, which produced in the manufacture of electrolytic zinc electrode. Their effect was determined on the cathodic process, the nature of spongy zinc deposits, corrosion of the zinc electrode and capacity characteristics with intense discharge in a nickel-zinc accumulator.

Key words: zinc electrode, zinc powder, electrolysis, additive.

ВВЕДЕНИЕ

Цинковые электроды применяются в элементах питания, резервных источниках тока, аккумуляторах. Для разных областей применения и условий эксплуатации используются различные конструкции и способы изготовления цинковых электродов. На интенсивных режимах разряда высокими коэффициентами использования обладают порошковые цинковые электроды, которые одновременно обеспечивают длительный срок службы источника тока [1].

Одним из способов изготовления порошковых цинковых электродов является электролитическое получение на токоподводящей основе цинковой губки из цинкатных растворов [2]. К достоинствам электролитического способа получения цинкового электрода относится высокая степень чистоты электролитически осаждённого цинка, возможность непрерывного осаждения, что позволяет автоматизировать процесс изготовления электродов, простое аппаратное оформление, простота контроля процесса, низкое сопротивление активной массы и её хороший контакт с токоподводящей основой. Важным преимуществом этого метода является возможность воздействия на характер губчатых осадков и, следовательно,

на свойства электрода, изменяя условия электролиза – катодную плотность тока, концентрацию цинката, температуру, вводя добавки в цинкатный электролит.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Известно, что на характер осадков цинка, полученных при заряде щелочных источников тока, большое влияние оказывают добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ) [3]. Подбор добавок, влияющих на характер осадка цинка, имеет большое практическое значение для обратимых химических источников тока, так как именно за счёт их поддерживается высокая дисперсность активной массы порошкового цинкового электрода при эксплуатации источников тока. Добавки, как правило, снижают вероятность образования дендритов при перезаряде цинкового электрода в условиях щёлочно-цинковых аккумуляторов, влияют на его коррозию, а следовательно, на саморазряд. Однако выбор добавок ограничен из-за слабой адсорбции ПАВ на электроде вследствие конкурирующей адсорбции ОН-ионов [4].

Наиболее резкое изменение структуры катодных осадков наблюдается при одновременной адсорбции на электроде двух или нескольких органи-

ческих соединений, зачастую различных классов [5]. Очевидно, что практическую ценность могут иметь только заведомо нетоксичные и доступные добавки.

В работах [6, 7] с целью стабилизации ёмкостных характеристик НЦА и повышения их на интенсивных режимах разряда было рекомендовано в качестве связующего вещества активной массы цинкового электрода использование добавок БЦ, КОЭ, МАК (метакриловая кислота). Введение добавок БЦ и КОЭ в качестве связующих в активную массу при изготовлении цинкового электрода или в электролит НЦА замедляет снижение ёмкостных характеристик в ходе циклирования и повышает разрядную ёмкость цинкового электрода на интенсивных режимах разряда. Наилучшие результаты были получены при введении МАК в электролит осаждения при получении порошковых цинковых электродов. Электроды обладали высокой механической прочностью, менее склонны к образованию межэлектродных замыканий, коэффициент использования на интенсивных режимах разряда достигал 78% [7]. Но такой эффект наблюдался только при осаждении губки на очень высоких плотностях тока (100 А/дм^2), что приводит к большим энергозатратам и невысокому выходу по току для цинка.

Цель работы: изучение добавок, улучшающих ёмкостные характеристики электрода; оптимизация состава электролита и режима осаждения.

Выявление зависимости эффективности добавки от ее химической структуры является важной научно-технической задачей. Поиск добавок велся из группы блескообразователей, применяемых в гальванотехнике при нанесении цинковых покрытий, которые могут привести к образованию иных по структуре губчатых осадков. Добавка Борос 01-ЦК была опробована в качестве блескообразующей при нанесении гальванических покрытий и дала эффект, аналогичный ранее исследуемым добавкам, но имеет совершенно иной состав. Сравнилось поведение этой добавки с ранее применявшимися, такими как БЦ (ТУ-6-15-815-73), НБЦ (НБЦ-0, НБЦ-К, НБЦ-М) (ТУ-6-09-4799-83), МАК, КОЭ (ТУ-6-01-743-77). Добавки имеют в основном запатентованные названия, за которыми скрываются сложные многокомпонентные смеси.

КОЭ, БЦ, НБЦ представляют собой набор функциональных добавок («полимер», «блескообразователь», «усилитель блеска» и другие). В состав КОЭ, кроме воды, входят поливиниловый спирт («полимер»), гликоли и полигликоли, высокомолекулярные аминоспирты («эмульгаторы»), аминокислоты или их соли, $\beta\beta'$ -дициандиэтиловый эфир. Блескообразующая добавка серии БЦ представляет собой водный раствор композиций: окисленный поливиниловый спирт («полимер»), бензилникотинат, триэтанолламин (ингибитор коррозии и комплексообразователь), этилендиамин тетрауксусной кислоты динатриевая соль (Трилон Б, комплексообразователь), а также бисульфитные соединения анисового альдегида и пиперонала («блескообразователь»). Основу добавок серии НБЦ составляет продукт реакции пиперазина с формалином и эпихлоргидрином («полимер»). НБЦ также содержит тиомочевину (стабилизатор цинкатных растворов) и, как и БЦ, бисульфитное соединение анисового альдегида. Таким образом, полимерная основа добавок КОЭ, БЦ, НБЦ и наличие в их структуре аминогрупп возможны и определяют эффективность влияния добавок на формирование структуры цинка через их адсорбционные свойства. МАК – метакриловая кислота. Добавка не содержит в своём составе полимеров и азотсодержащих соединений и может, скорее всего, адсорбироваться лишь на активных центрах чужеродной поверхности и исключать их из процесса осаждения, как и акриловая кислота при осаждении меди [8].

Борос 01-ЦК – смесь хвойной отдушки для мыла и смачивателя ОС-20 (ГОСТ 10730-82). Основным компонентом хвойной отдушки является борнилацетат – сложный эфир борнеола и уксусной кислоты, представитель терпеноидов ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$). Цинк способен образовывать соль с борнеолглюкуроновой кислотой [9]. Смачиватель ОС-20 – смесь полиоксиэтиленгликолевых эфиров высших жирных спиртов. Известно, что смачиватель обеспечивает равномерное распределение цинка по поверхности за счёт образования на поверхности адсорбционной пленки, толщина которой предположительно соразмерна с величиной углублений и выступов [10].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поляризационные исследования проводились на потенциостате модели П-5848 в термостатированной ячейке. В качестве исследуемого электрода использовался монолитный цинковый электрод торцевого типа из цинка марки ЦВ (99.99% Zn), рабочей поверхностью 0.28 см², запрессованный во фторопластовую втулку. Вспомогательным электродом при исследованиях являлся сетчатый платиновый электрод со значительно большей поверхностью. Для определения электрохимической активности добавок использовался платиновый электрод в виде проволоки диаметром 0.7 мм. Электродом сравнения во всех опытах был хлоридсеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором КСl. Значения измеренных потенциалов пересчитаны на водородную шкалу.

При определении перенапряжения выделения водорода на цинковом электроде применялась специальная Ш-образная ячейка. В качестве электролита использовался раствор 3.6 М КОН с добавками и без. Аноды – две платиновые пластинки. Исследуемый цинковый электрод помещался в центральное пространство ячейки, которое изолировалось от внешней среды крышкой. Для обескислороживания электролита в катодном пространстве в течение 10–15 мин пропускался ток 15–20 мА. Затем проводились гальваностатические включения при токах 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30, 50, 100 и 150 мА. Потенциал замерялся после 3–5-минутной выдержки при заданном значении тока.

Порошковые цинковые электроды получали электролитическим осаждением цинковой губки на медную освинцованную сетку размером 0.027х0.032 м с вставленным в нее токоподводом из медной освинцованной проволоки. Электролит – 3.6 М КОН + 10 г/л Zn²⁺ с добавками и без. Содержание цинка в электролите определялось трилонометрически [9]. Растворы готовились с использованием дистиллированной воды и реактивов марки «ч.д.а.». Применялись нерастворимые никелевые аноды с геометрической поверхностью в несколько раз больше, чем у катода. Задаваемая плотность тока осаждения варьировалась в пределах 5–100 А/дм². Время осаждения – от 7 до 30 мин. По окончании осаждения электрод отмывался от

щёлочи дистиллированной водой до нейтральной реакции сливов по фенолфталеину, прокатывался резиновым валиком и высушивался при температуре 70°C в течение 0.5 ч. Плотность активной массы составляла 0.85–0.95 г/см³. В опытах по определению объема выделившегося водорода при коррозии цинка использовались порошковые электроды, полученные из электролита с добавкой и без, время опыта – 30 ч, электролит – 7 М КОН с добавкой Борос 01-ЦК (10 г/л) и без. Осаждение цинка, снятие поляризационных кривых и коррозионные испытания проводили при комнатной температуре (17–21°C).

Для исследования ёмкостных характеристик изготовленных электродов собирались макеты аккумуляторов. Положительными электродами служили металлокерамические оксидноникелевые электроды (МК ОНЭ), изготовленные по технологии «нитратной пропитки» для аккумуляторов НКБН-3. В качестве сепаратора МК ОНЭ использовали капрон. Цинковые электроды оборачивались в 2 слоя гидратцеллюлозной плёнки № 100. Электролит – 7 М КОН. Залитые электролитом макеты аккумуляторов выдерживались для пропитки электродов. Разрядная плотность тока составляла 10 А/дм², разряд проводили до напряжения 0.15–0.2 В, при котором достигался разряд цинкового электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимическая активность добавки Борос 01-ЦК

Предварительно потенциодинамическим методом на платиновом электроде в растворе щёлочи определяли электрохимическую активность добавки для выявления действия самой добавки или ее составляющих на осаждение цинковой губки.

Добавка Борос 01-ЦК не активна в области потенциалов $-0.8 \div -1.5$ В, отвечающей рабочей области потенциалов цинкового электрода в щёлочных аккумуляторах и при осаждении цинковой губки с никелевыми анодами.

Влияние добавки на процесс выделения цинка

Определённые возможности повышения ёмкостных характеристик цинкового электрода заключены в характере структуры цинка. Для уве-

личения работоспособности цинкового электрода на интенсивных режимах разряда необходимо добиваться развития его истинной поверхности, что достигается при осаждении на плотностях тока выше предельных. С целью определения величины предельной плотности тока сняты потенциодинамические кривые в цинкатных растворах на цинковом электроде (рис. 1).

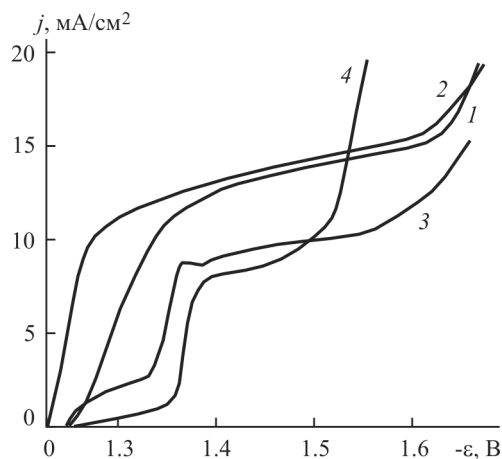


Рис. 1. Катодные потенциодинамические кривые восстановления цинката на монокристаллическом цинковом электроде в растворе 3,6М КОН+10 г/л Zn^{2+} : 1 – без добавок; 2 – 10 г/л Борос 01-ЦК; 3 – 10 г/л МАК; 4 – 3 г/л КОЭ. Скорость развёртки потенциала 0.8 мВ/с

Отсутствие чётко выраженной площадки в области потенциалов от -1.25 до ≈ -1.35 В при введении добавки Борос 01-ЦК указывает на отсутствие плотного адсорбционного слоя на катоде по сравнению с ранее используемыми добавками (МАК, КОЭ), которые резко тормозят процесс восстановления ионов цинката и приводят к изменению структуры цинкового осадка. Добавка Борос 01-ЦК приводит к незначительному снижению величины предельной плотности тока (см. рис. 1). Возможно, она адсорбируется лишь на активных центрах, поэтому, ингибируя наиболее быстро растущие участки поверхности, изменяет степень дисперсности структуры и способствует получению мелкокристаллических, текстурированных осадков. Известно [11], что полученные из цинкатных растворов без добавок осадки цинка являются практически нетекстурированными.

В цинкатном электролите стационарный потенциал цинка равен -1.20 мВ, при введении 5 г/л Борос 01-ЦК он не изменяется, а при

введении 10 г/л Борос 01-ЦК равен -1.22 мВ. Это смещение может быть связано как с увеличением перенапряжения выделения водорода (рис. 2), так и с незначительным снижением анодной поляризации (рис. 3).

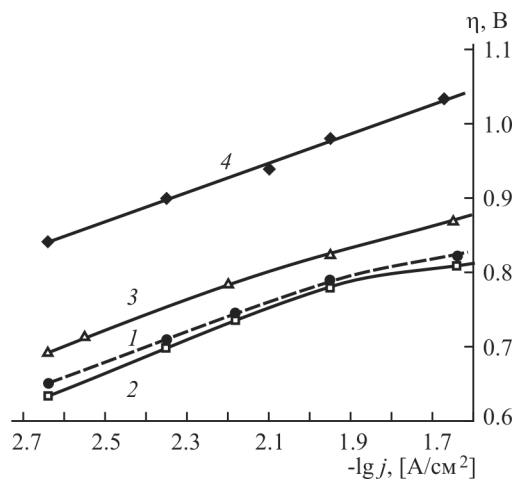


Рис. 2. Зависимости перенапряжения выделения водорода на цинковом электроде от $\lg j$ в растворе 3,6 М КОН: 1 – без добавок; 2 – 5 г/л Борос 01-ЦК; 3 – 10 г/л Борос 01-ЦК; 4 – 10 г/л МАК

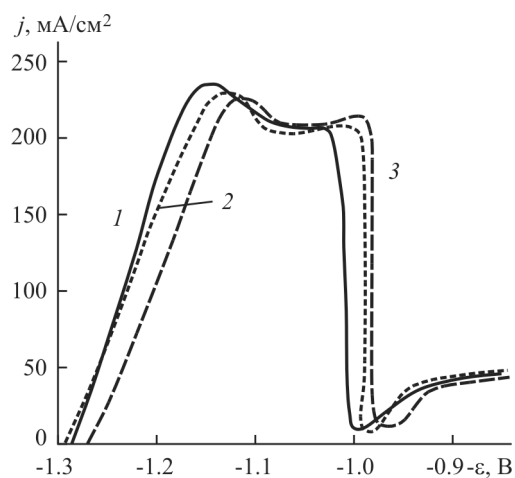


Рис. 3. Анодные потенциодинамические кривые на монокристаллическом цинковом электроде в растворе 7 М КОН: 1 – без добавок; 2 – 10 г/л Борос 01-ЦК; 3 – 3 г/л КОЭ. Скорость развёртки потенциала 4 мВ/с

Влияние добавки на выделение водорода

Катодный процесс выделения цинка из цинкатных электролитов сопровождается выделением водорода. Введением в электролит добавок можно оказывать влияние на выход по току водорода.

Введение добавки Борос 01-ЦК (5 г/л) практически не оказывает влияния на перенапряжение выделения водорода на цинке (рис. 2). Это связано с тем, что при такой концентрации добавка не об-

разует плотной адсорбционной плёнки на поверхности электрода. С увеличением концентрации Борос 01-ЦК (10 г/л) перенапряжение выделения водорода возрастает, механизм процесса в указанной области поляризации не изменяется, так как коэффициент b остается постоянным (табл. 1).

Ток обмена процесса выделения водорода при введении 5 г/л Борос 01-ЦК не изменяется, а при 10 г/л – понижается. Уменьшение тока обмена объясняется согласно [12] сокращением активной поверхности электрода в результате адсорбции добавок.

Показатели процесса электролитического получения порошкового цинкового электрода

Гальваностатическое осаждение цинка показало, что повышение плотности тока с 5 до 15 А/дм² ведёт к уменьшению выхода по току цинка из раствора состава 200 г/л КОН + 10 г/л Zn²⁺ с добавкой Борос 01-ЦК (рис. 4), хуже становится сцепление частиц между собой

и токоотводом. По мере осаждения из раствора с добавкой Борос 01-ЦК выход по току цинка увеличивается за счёт увеличения поверхности катода и соответственного уменьшения истинной плотности тока вследствие образования и разрастания губки.

Большее смещение потенциала при осаждении в область положительных значений в присутствии Борос 01-ЦК при плотности тока 5 А/дм² по сравнению с раствором без добавки косвенно свидетельствует о получении более дисперсных отложений цинка (рис. 5). Губчатый осадок цинка напоминает мохообразные отложения, частицы цинка прочно сцеплены между собой. На поверхности цинкового электрода отсутствуют выступы, наросты.

При таких условиях выход по току цинка при осаждении достигает 87%, а коэффициент использования цинка на интенсивном режиме в условиях НЦА разряда – 82%.

Влияние добавок на кинетические параметры выделения водорода на цинковом электроде в растворе 200 г/л КОН

Таблица 1

Добавка	α , В	b	Ток обмена i_o , мА/см ²
Без добавок	1.14	0.19	10^{-6}
Борос 01-ЦК (5 г/л)	1.14	0.19	10^{-6}
Борос 01-ЦК (10 г/л)	1.17	0.18	$3.2 \cdot 10^{-7}$
МАК (10 г/л)	1.38	0.18	$2.15 \cdot 10^{-8}$

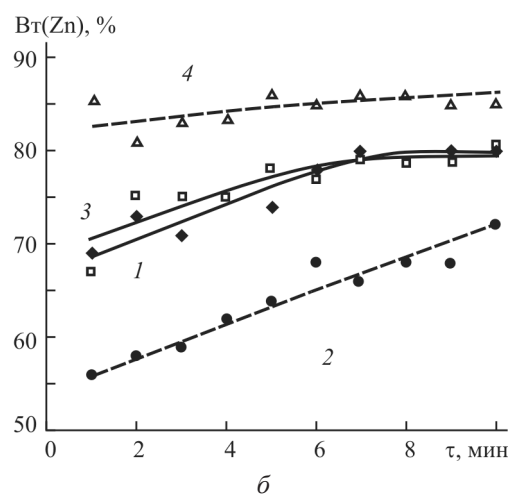
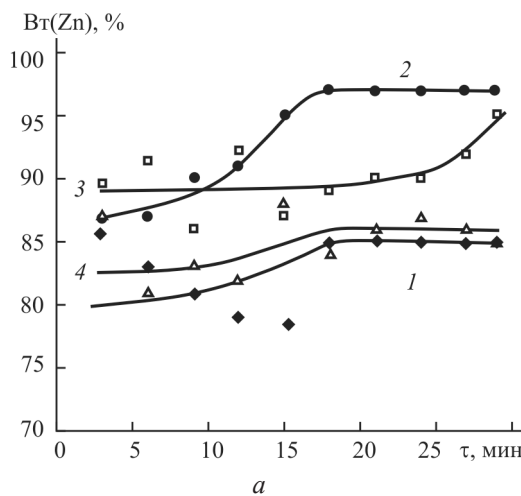


Рис. 4. Изменение выхода по току цинка в зависимости от времени электролиза в растворе 3.6 М КОН + 10г/л Zn²⁺, при катодной плотности тока 5 А/дм² (а) и 15 А/дм² (б): 1 – без добавок; 2 – 5 г/л Борос 01-ЦК; 3 – 10 г/л Борос 01-ЦК; 4 – 10 г/л МАК

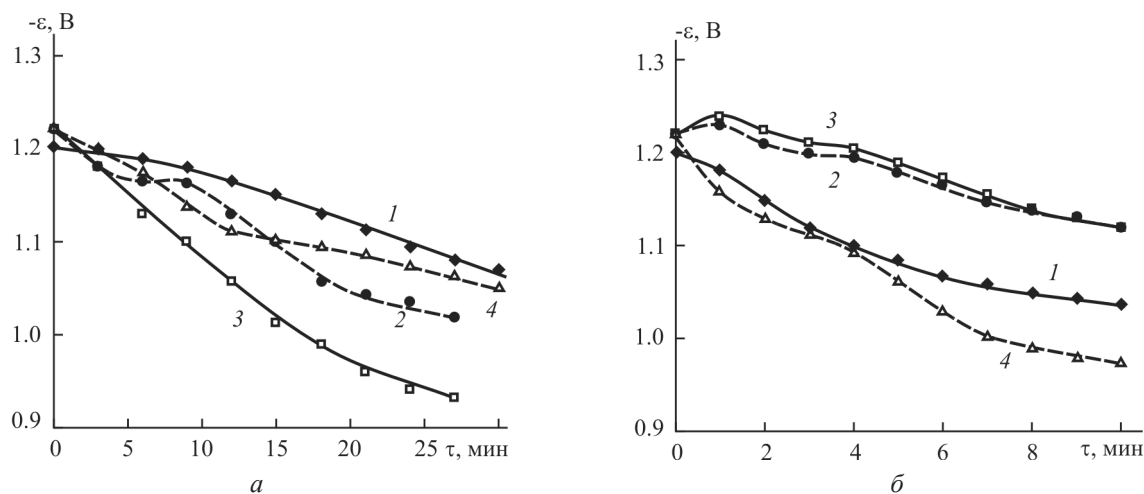


Рис. 5. Влияние добавок на поляризацию цинкового электрода в растворе 3,6 М КОН+10 г/л Zn^{2+} в зависимости от времени электролиза при катодной плотности тока 5 А/дм² (а) и 15 А/дм² (б): 1 – без добавок; 2 – 5 г/л Борос 01-ЦК; 3 – 10 г/л Борос 01-ЦК; 4 – 10 г/л МАК

Коррозия цинкового электрода

Важной эксплуатационной характеристикой НЦА является величина саморазряда, обусловленная коррозией цинка, которая в основном протекает с водородной деполяризацией при катодном контроле.

Электроды, осаждённые из электролита с добавкой Борос 01-ЦК (10 г/л), показали большую скорость коррозии в 7 М КОН по сравнению с электродами, полученными без введения добавок в электролит осаждения. Так как в присутствии добавки поверхность катода покрывается губчатым осадком более равномерно и размеры кристаллов цинка меньше, то возрастает величина истинной поверхности активного вещества, что способствует увеличению скорости коррозии порошкового цинкового электрода, несмотря на увеличение пе-

ренапряжения выделения водорода в присутствии добавки (см. рис. 2).

Таким образом, полученный с использованием добавки электрод можно рекомендовать только для сухозаряженных источников тока.

Ёмкостные характеристики цинкового электрода

Проверено влияние добавки на ёмкостные характеристики аккумулятора при введении ее в электролит осаждения (табл. 2) и аккумулятора (табл. 3).

Увеличение коэффициента использования цинка в присутствии добавки Борос 01-ЦК в электролите НЦА (см. табл. 3) обусловлено диспергирующим воздействием добавки на активную массу цинкового электрода и смещением потенциала

Таблица 2

Влияние добавок, вводимых в электролит осаждения (3,6 М КОН + 10 г/л Zn^{2+}), и катодной плотности тока на выход по току цинка и ёмкостные характеристики цинкового электрода в условиях НЦА, $j_p=10$ А/дм², $t=20-22^\circ\text{C}$

Добавка	Концентрация добавки, г/л	Катодная плотность тока, А/дм ²	Время осаждения, мин	Катодный выход по току цинка, %	Коэффициент использования цинка, %
Без добавок	–	10	30	74,5	50
		30	13	51	50,6
		100	7	26	56
Борос 01-ЦК	5	5	60	87	82
	10	10	30	71	56
МАК	10	30	10	46	62,5
	10	100	7	42,5	78

Таблица 3

Влияние добавок, вводимых в электролит аккумулятора, на ёмкостные характеристики цинковых электродов, изготовленных электролитическим осаждением из цинкатного раствора без добавок при плотности тока 10 А/дм². Раствор КОН ($d = 1.3 \text{ г/см}^3$), $j_{\text{разр}} = 10 \text{ А/дм}^2$, $t = 17\text{--}20^\circ\text{C}$, привес электрода $0.71 \pm 0.04 \text{ г}$

Добавка	Концентрация добавки, г/л	Разрядная ёмкость, А·ч	Коэффициент использования цинка, %
Без добавок	–	0.31	50
КОЭ	1	0.35	66
Борос 01-ЦК	10	0.37	67

пассивации цинка в положительную сторону (см. рис. 3).

Сравнивая результаты, полученные при введении добавки Борос 01-ЦК в электролит осаждения цинковой губки с ранее используемыми добавками, с учетом более высокой коррозионной активности можно рекомендовать ее при электролитическом получении сухозаряженных порошковых цинковых электродов лишь для резервных или непрерывно циклирующихся источников тока.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из изученных добавок на процесс получения порошковых цинковых электродов и их характеристики наибольшее положительное влияние оказывает введение в электролит осаждения добавок МАК и Борос 01-ЦК, которые по составу существенно отличаются от добавок НБЦ, КОЭ и БЦ. Использование добавки Борос 01-ЦК, несмотря на иной состав по сравнению с рассмотренными добавками, также обеспечило диспергирующее действие на осадок цинка. В результате чего удалось достичь такого же коэффициента использования цинка, как и с добавкой МАК, несмотря на то, что плотности тока осаждения губки были на порядок меньше. Последнее обеспечило осаждение губки цинка из растворов с добавкой Борос 01-ЦК с выходом по току приблизительно на 30% больше по сравнению с получением порошкового электрода из электролита с добавкой МАК.

В исследованных пределах в качестве оптимальных условий электролитического получения порошковых цинковых электродов можно предложить следующие: катодная плотность тока –

5 А/дм²; электролит – 200 г/л КОН, 11.2 г/л Zn^{2+} , 5 г/л Борос 01-ЦК; температура 17–21°C.

Авторы выражают благодарность в проведении исследований Н. В. Сазиковой, начальнику отдела охраны окружающей среды ФГУП ФНЦП НИИИС им. Ю. Е. Седакова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березина М. В., Архангельская З. П., Котоусов С. Г. // Усовершенствование энергоёмких источников тока. М., 1970. С. 158–182.
2. Коровин Н. В. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во Моск. Энерг. ин-та, 2003.
3. Архангельская З. П., Алексеева И. Е., Решетова Г. Н., Згонник В. Н. // ЖПХ. 1976. Т. 49. С. 573–576.
4. Девяткина Т. И., Гунько Ю. Л., Михаленко М. Г. // ЖПХ. 2001. Т. 74. С. 1094–1097.
5. Григорьев В. П., Шпанько С. П., Нассар А. Ф., Дымникова О. В. // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 1306–1312.
6. Козырин В. А., Базаров С. П., Бачаев А. А., Флеров В. Н. и др. // Новые методы получения электроэнергии. АН СССР. 1989. №2/29. (ДСП).
7. А.с. 1067552 СССР, МПК Н01М4/29 Н01М4/42 Способ изготовления сухозаряженного цинкового электрода щелочного химического источника тока / Базаров С. П., Бачаев А. А., Флеров В. Н. (СССР). № 3509144/24-07; заявл. 5.11.82; опубл. 1984, Бюл. № 2. С. 2.
8. Трофименко В. В., Житник В. П., Лошкарев Ю. М., Александрова Т. Т. // Электрохимия. 1981. Т. 17, вып. 11. С. 1644–1653.
9. Живописцев В. П., Селезнева Е. А. Аналитическая химия цинка. М. : Наука, 1975.
10. Геренрот Ю. Е., Ковальчук Л. П., Гольдин Л. З. // ЖПХ. 1977. Т. 50, вып. 2. С. 347–350.
11. Литовка Г. П., Лошкарев Ю. М., Трофименко В. В., Казаринов В. Е., Григорьев Н. Б. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 1229.
12. Юшкенас Р. Л. Некоторые особенности структуры блестящих цинковых покрытий, осаждаемых из цинкатного электролита // Учён. зап. Вильнюсского гос. ун-та. 1984. Т. 35. С. 12.