

О ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОРИСТОГО ОКИСНО-МАРГАНЦЕВОГО ЭЛЕКТРОДА МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВОГО ЭЛЕМЕНТА

М. Д. Кочергинский и И. Д. Луковцев

Положительным электродом широко распространенных сухих гальванических марганцево-цинковых элементов является пористый окисно-марганцевый электрод — агломерат, спрессованный из смеси частиц электрохимически активного вещества — двуокиси марганца, а также графита и ацетиленовой сажи, являющихся так называемыми электропроводными добавками.

Исследование поляризации, а также распределения потенциала и тока по толщине агломерата представляет несомненный теоретический и практический интерес, так как позволяет изучать степень срабатываемости отдельных слоев агломерата и выяснить природу потерь напряжения при разряде элемента, что имеет существенное значение для конструирования и расчета источников тока.

Так как еще не имеется твердо установившихся определений относительно пористых электродов, применяемых в химических источниках тока, то в настоящей статье мы будем пользоваться определениями, предложенными впервые В. С. Даниель-Беком [1]. В. С. Даниель-Бек различает потенциал токоотвода, измеренный по отношению к слою электролита, непосредственно прилегающему к внешней поверхности агломерата, который мы будем называть потенциалом агломерата и обозначать E_1 , и потенциал токоотвода E , измеренный по отношению к различным точкам электролита внутри пористого электрода.

Разность потенциалов агломерата E_1 и цинкового электрода за вычетом потерь напряжения в слое электролита между агломератом и цинком равна напряжению элемента при его разряде. Разность потенциалов $E - E_1$ равна падению напряжения в порах агломерата. Величина E не совпадает с потенциалом частицы электрохимически активного вещества (двуокиси марганца) ϕ , измеренным по отношению к электролиту, прилегающему к данной частице. Разность $\phi - E$ равна омическому падению напряжения на электропроводном «скелете» при прохождении тока от частицы до токоотвода.

При разряде элемента ток проходит внутри агломерата через поверхность раздела твердой и жидкой фаз. Силу этого тока, отнесенную к единице объема агломерата, назовем объемной плотностью поляризующего тока и обозначим j_v . Очевидно, что потенциал ϕ частиц двуокиси марганца является функцией объемной плотности поляризующего тока j_v в данной точке.

Экспериментальное измерение потенциала ϕ электрохимически активных частиц вместе с измерением E и E_1 представляет существенный интерес, так как позволяет выяснить роль омических потерь и собственно поляризации частиц MnO_2 в общем снижении потенциала агломерата и вычислить распределение объемной плотности поляризующего тока j_v по толщине агломерата при разряде элемента, если будет известен вид функции: $\phi = f(j_v)$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задача экспериментального измерения потенциала частиц двуокиси марганца была решена посредством одновременного применения металлического (платинового) и электролитического зондов. Металлический зонд, помещенный в какую-либо точку пористого электрода, принимает потенциал электрохимически активных частиц, с которыми он соприкасается. При этом предполагается, что частицы графита и сажи, находящиеся в тесном соприкосновении с частицами электрохимически активного вещества, принимают потенциал последних [2, 3]. Для того чтобы измерить величину потенциала частиц двуокиси марганца и исключить влияние падения

напряжения внутри агломерата при его катодной поляризации, необходимо капилляр стандартного полуэлемента располагать в непосредственной близости от металлического зонда.

Поставив своей задачей исследование поляризации частиц MnO_2 , омических потерь и распределения тока по толщине агломерата при катодной поляризации последнего с точки зрения выяснения зависящих от этих факторов потерь напряжения в реальном элементе, опыты проводились в условиях, максимально приближающихся к условиям работы пористого окисно-марганцевого электрода в реальном элементе. Исследовалась поляризация агломерата широко распространенных элементов галетного типа, применяющихся для сборки анодных батарей. Агломераты изготавливались в соответствии с технологией и рецептурой, принятой в промышленности для галетных батарей марки ГАП [4]. Размер агломерата 37×47 мм при толщине 6 или 7 мм.

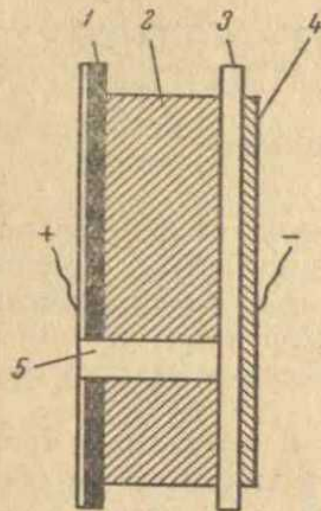


Рис. 1. Схема сборки элемента. 1 — токоотвод от агломерата (цинк с электропроводным слоем), 2 — агломерат, 3 — диафрагма, 4 — цинковый электрод, 5 — канал внутри агломерата

Элемент, собранный по схеме рис. 1, сжимался между двумя текстолитовыми пластинами до достижения постоянного напряжения. В качестве токоотвода от агломерата применялись пластинки листового цинка марки ЦО толщиной 0,4 мм с нанесенным на него электропроводным слоем на основе графита и канифоли толщиной 0,4—0,6 мм.

Непосредственно перед разрядом в агломерате со стороны токоотвода просверливались текстолитовой трубкой два канала диаметром 5 мм, через которые внутрь агломерата подводились платиновый и электролитический зонды. Благодаря такому способу подвода зондов наш объект исследования несколько отличался от реального элемента, главным образом благодаря увеличенному доступу кислорода воздуха в агломерат. Но, как известно, в элементах с двуокисью марганца при разряде их до напряжения 1,0 В происходит в основном электрохимическое восстановление двуокиси марганца, и только при более глубоких разрядах следует учитывать возможность ионизации кислорода воздуха.

Схема измерительной установки представлена на рис. 2. Платиновый и электролитический зонды с кончиками диаметром 0,3 мм помещались в двух разных каналах, но на одинаковом расстоянии от внешней поверхности агломерата, т. е. в одной и той же эквипотенциальной плоскости, параллельной токоотводу. Передвижение зондов относительно агломерата и прижатие их к поверхности активной массы осуществлялись при помощи специально сконструированного приспособления, состоявшего из системы рычагов и эксцентриков и позволявшего измерять передвижение зондов в канале с точностью до 0,1 мм.

В качестве стандартного полуэлемента был взят каломельный электрод, залитый тем же самым электролитом, которым увлажнялась агломератная масса. Измерения проводились компенсационным методом с точностью до 0,001 В.

На рис. 3 представлены результаты измерения потенциала φ частиц двуокиси марганца (разность потенциалов платинового и электролитического зондов) и потенциала токоотвода E (разность потенциалов токоотвода и электролитического зонда) при разряде постоянным током 10 мА и температуре 20° С. Кривые распределения потенциала снимались через определенные промежутки времени в течение 184 час. (разряд элемента до 0,98 В).

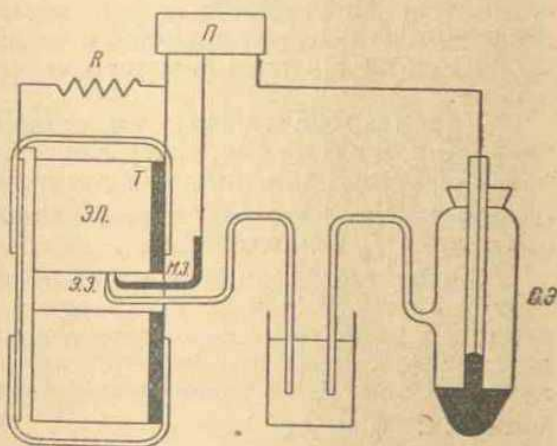


Рис. 2. Схема измерительной установки. ЭЛ. — изучаемый элемент; Э.З. — электролитический зонд; М.З. — металлический зонд; Т — токоотвод от элемента; П — потенциометр; С.Э. — стандартный полуэлемент; R — сопротивление нагрузки

При измерениях на холоде весь прибор вместе с электродами сравнения погружался в холодильник, который охлаждался смесью сухого льда и спирта. Передвижение зондов и прижимание их к поверхности частиц MnO_2 осуществлялись системой рычагов, без вынимания прибора из холодильника.

Результаты измерений распределения потенциала φ частиц MnO_2 и потенциала токоотвода

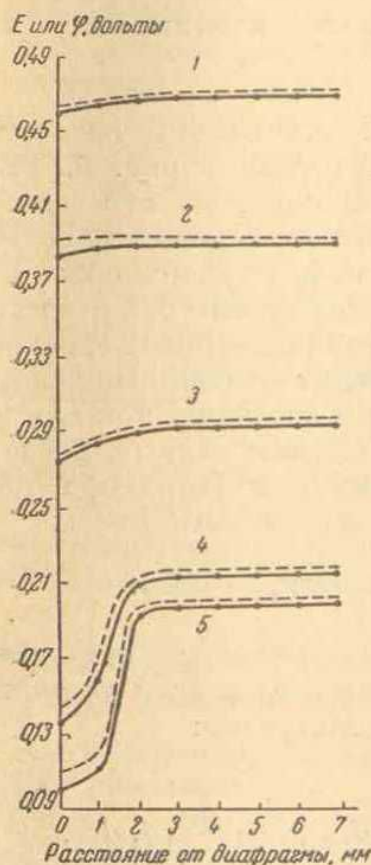


Рис. 3. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 10 мА при температуре $+20^\circ\text{C}$. Сплошные кривые — потенциал токоотвода E , пунктирные кривые — потенциал частиц MnO_2 — φ . Продолжительность разряда: 1—40 час., 2—64 часа, 3—113 час., 4—162 часа, 5—184 часа

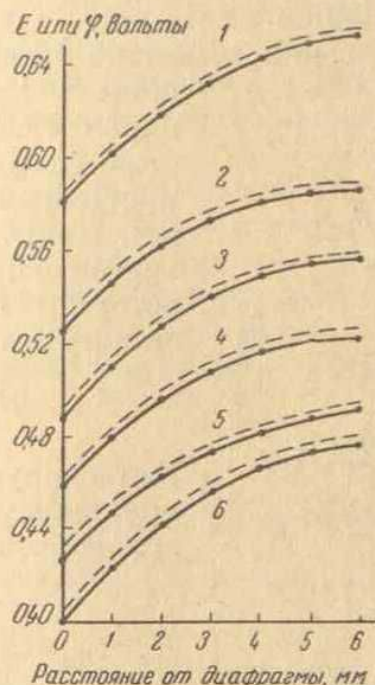


Рис. 4. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 10 мА при температуре -40°C . Сплошные кривые — потенциал токоотвода E , пунктирные кривые — потенциал частиц MnO_2 — φ . Продолжительность разряда: 1—2 часа, 2—4 часа, 3—6 час., 4—8 час., 5—10 час., 6—12 час.

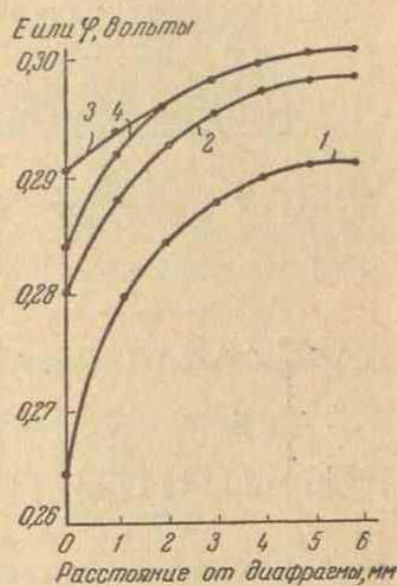


Рис. 5. Распределение потенциала по толщине агломерата при разряде постоянным током 20 мА после разряда элемента в течение 22 час. 1 — потенциал токоотвода под нагрузкой, 2 — потенциал частиц MnO_2 под нагрузкой, 3 — потенциал токоотвода без нагрузки, 4 — потенциал частиц MnO_2 без нагрузки

E при разряде постоянным током 10 мА при температуре -40°C приведены на рис. 4.

Представляло интерес измерить потенциал φ частиц MnO_2 и потенциал токоотвода E в том случае, когда отсутствует внешний поляризующий ток. Такого рода измерения были проведены после разряда элемента в течение 22 час. постоянным током 20 мА (рис. 5). Из рис. 5 следует, что величина потенциала частиц двуокиси марганца и потенциала токоотвода E без тока имеют значения большие, чем соответствующие значения под током.

В связи с полученными экспериментальными данными необходимо отметить следующее: потенциал частиц двуокиси марганца φ и потенциал токоотвода E , измеренные в точке у токоотвода, должны, вообще говоря, быть равны, так как в этой точке отсутствует искажающее влияние падения напряжения на электропроводном скелете. Наблюдавшаяся же в наших опытах (рис. 3, 4 и 5) разница этих величин связана с наличием падения напряжения на электропроводном слое, который применялся в качестве токоотвода от агломерата.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Роль поляризации частиц двуокиси марганца и омических потерь в порах и на электропроводном скелете в снижении потенциала агломерата

Как было показано В. С. Даниель-Беком [1], эквивалентную схему пористого электрода можно представить в соответствии с рис. 6. Рассмотрим две частицы двуокиси марганца, расположенные на расстоянии dx . Частицы двуокиси марганца, имеющие потенциалы φ и $\varphi + d\varphi$, соединены между собой электролитом в

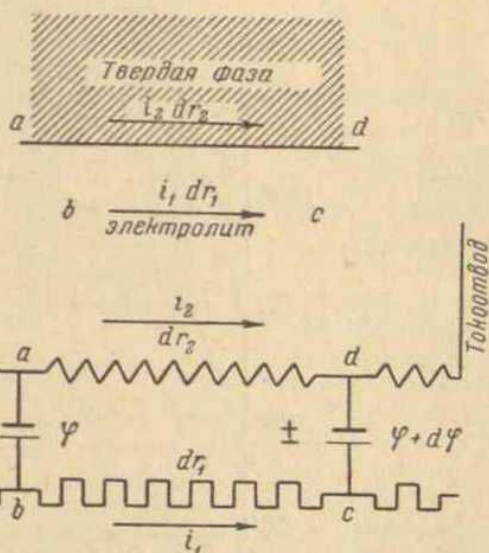


Рис. 6. Эквивалентная схема соединения частиц MnO_2 . Сопротивление электропроводного скелета не равно нулю (по В. С. Даниель-Беку)

порах с сопротивлением dr_1 и частицами графита, образующими электропроводный скелет с сопротивлением dr_2 . Пусть в порах течет ток i_1 и по графитовому скелету ток i_2 . В соответствии с законом Кирхгофа для замкнутого контура $abcd$ имеем

$$d\varphi = i_1 dr_1 - i_2 dr_2.$$

Интегрируя полученное дифференциальное уравнение по всей толщине агломерата l , получаем:

$$\varphi_1 - \int_0^l i_2 dr_2 = \varphi_l - \int_0^l i_1 dr_1,$$

где φ_1 — потенциал частиц MnO_2 у диафрагмы; φ_l — потенциал частиц

MnO_2 у токоотвода; $\int_0^l i_1 dr_1$ — падение напряжения в порах агломерата,

$\int_0^l i_2 dr_2$ — падение напряжения на электропроводном скелете.

Очевидно, что потенциал агломерата E_1 меньше потенциала φ_1 частиц двуокиси марганца, находящихся на поверхности агломерата, на величину падения напряжения на графитовом скелете $\int_0^l i_2 dr_2$. Отсюда следует, что левая и правая части последнего равенства равны E_1 , т. е.

$$E_1 = \varphi_1 - \int_0^l i_2 dr_2; \quad (1)$$

$$E_1 = \varphi_l - \int_0^l i_1 dr_1. \quad (2)$$

Из экспериментальных данных величина падения напряжения на электропроводном скелете вычисляется как разность ординат пунктирной и сплошной кривых (разность потенциалов частиц MnO_2 и токоотвода). Падение напряжения в порах между любыми двумя точками вычисляется как разность потенциалов токоотвода в этих точках.

Как следует из рис. 3, падение напряжения на электропроводном скелете даже в конце разряда (через 184 часа) составляет всего около

0,006 V. Так как к этому времени потенциал агломерата изменился на $\Delta E_1 = 0,698$ V, то падение напряжения на электропроводном скелете от общих потерь в соответствии с равенством (1) составляет всего 0,86%. Таким образом основное изменение потенциала агломерата происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца.

Отметим, что падение напряжения на внешних участках электропроводного скелета (рис. 3 и 5) больше, чем на участках электропроводного скелета, расположенных ближе к токоотводу. Повидимому, объяснение этого экспериментального факта заключается в том, что электропроводный скелет по мере разряда увеличивает свое сопротивление; и так как плотность поляризующего тока во внешнем слое больше, чем во внутренних слоях, то и увеличение сопротивления электропроводного скелета во внешних слоях больше.

Из экспериментальных данных на основе равенства (2) можно вычислить удельный вес падения напряжения в порах агломерата и изменения потенциала частиц двуокиси марганца на поверхности токоотвода φ_1 в общем изменении потенциала агломерата ΔE_1 после прохождения через агломерат различных количеств электричества. Полученные результаты для случая разряда постоянным током 10 mA при температурах $+20$ и -40°C сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Разряд током 10 mA при температуре 20°C ; E_1 начальное равно 0,8 V

Количество прошедшего электричества в амперчасах	0,4	0,64	1,13	1,62	1,84
Изменение потенциала агломерата ΔE_1 в вольтах	0,344	0,420	0,526	0,664	0,698
Изменение потенциала частиц MnO_2 на токоотводе $\Delta\varphi_1$ в вольтах	0,332	0,405	0,504	0,584	0,602
Снижение E_1 за счет потерь напряжения в порах					
в вольтах	0,012	0,015	0,022	0,080	0,096
в процентах	3,5	3,6	4,2	12,0	13,7

Таблица 2

Разряд током 10 mA при температуре -40°C ; E_1 начальное равно 0,75 V

Количество прошедшего электричества в амперчасах	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10	0,12
Изменение потенциала агломерата ΔE_1 в вольтах	0,170	0,224	0,266	0,296	0,320	0,346
Изменение потенциала частиц MnO_2 на токоотводе $\Delta\varphi_1$ в вольтах	0,098	0,160	0,196	0,228	0,254	0,282
Снижение E_1 за счет потерь напряжения в порах						
в вольтах	0,072	0,064	0,070	0,068	0,066	0,064
в процентах	42,5	28,5	26,0	23,0	20,5	18,5

Как следует из табл. 1 при температуре $+20^\circ\text{C}$ имеет место рост потерь напряжения в порах как по величине, так и в процентном отношении к снижению потенциала частиц двуокиси марганца. Но все же основное изменение потенциала агломерата происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца (86,3% в конце разряда). При темпера-

туре -40°C омические потери напряжения в порах значительно выше, чем при комнатной температуре в случае отдачи элементом одинакового количества электричества. Но все же в конце разряда омические потери в порах составляют всего 18,5% от общего снижения потенциала агломерата, и основное изменение потенциала происходит за счет изменения потенциала частиц двуокиси марганца. Интересно отметить, что в противоположность разряду при комнатной температуре омические потери в порах при -40°C в процентном отношении к поляризации частиц двуокиси марганца уменьшаются по мере разряда.

Измеряемое в данных опытах изменение потенциала частиц двуокиси марганца обусловлено как изменением состава электролита (например, его pH), соприкасающегося с частицами, так и изменением состава (обеднение кислородом) поверхностного слоя двуокиси марганца, причем, как было показано одним из нас [5], снижение потенциала частиц двуокиси марганца в основном происходит за счет изменения состава твердой фазы.

Приведенные на рис. 3 экспериментальные данные показывают, что в конце разряда особенно сильно увеличивается наклон кривых распределения потенциала в слоях, прилегающих к диафрагме. Это обстоятельство указывает на увеличение сопротивления в порах поверхностного слоя агломерата, что связано с выпадением в осадок основных солей цинка и «закупоркой» пор. Последний результат согласуется с наблюдающейся визуальной цементацией поверхности агломерата.

На кривых распределения потенциала обращает на себя внимание изменение хода кривых после длительной работы элемента. Так после разряда в течение 162 и 184 час. наблюдается перегиб кривых, причем падение потенциала на первом миллиметре агломерата становится меньше, чем на втором. Это явление, вероятно, можно объяснить начинающимся растворением осадка в порах. Действительно, из литературных данных [6] известно, что во внешних слоях агломерата pH увеличивается не так сильно, как во внутренних слоях. Последнее связано с диффузией в агломерат образующегося на отрицательном электроде ZnCl_2 , который имеет кислую реакцию. Подкисление электролита в порах внешнего слоя агломерата и вызывает некоторое растворение ранее образовавшегося осадка.

Экспериментальные данные по распределению потенциала внутри агломерата во время разряда и в отсутствие нагрузки, представленные на рис. 5, позволяют сделать ряд дополнительных заключений о работе агломерата. Представляет интерес тот факт, что потенциал частиц двуокиси марганца в отсутствие тока оказывается на определенном участке агломерата ниже, чем потенциал токоотвода, измеренный в той же точке, в то время как при поляризации внешним током наблюдается обратное явление. Это связано с тем, что частицы двуокиси марганца, расположенные ближе к диафрагме, будучи разряжены при поляризации в большей степени, имеют меньший потенциал, чем частицы, расположенные в глубине агломерата.

Так как частицы в агломерате соединены между собой электропроводным скелетом, то между ними возникает ток, направленный от частиц с большим потенциалом к частицам с меньшим потенциалом, т. е. в этом случае по электропроводному скелету проходит ток, имеющий противоположное направление току при катодной поляризации агломерата. В результате потенциал токоотвода оказывается выше потенциала частиц двуокиси марганца на величину падения напряжения на электропроводном скелете $\int_0^l i_2 dr_2$. Разность потенциалов частиц двуокиси марганца и токоотвода (кривые 3 и 4) по мере продвижения внутрь агломерата уменьшается.

Это уменьшение разности $\varphi - E$ связано, во-первых, с уменьшением

различий в степени разряженности частиц двуокиси марганца, что уменьшает величину тока между частицами, и, во-вторых, с тем, что внутри агломерата электропроводный скелет уже не имеет повышенного сопротивления, существование которого и вызывает разницу между кривыми 3 и 4. Таким образом после отключения внешнего поляризующего тока в агломерате возникает ток, который стремится выравнять потенциалы различных слоев агломерата, восстанавливая менее разряженные частицы двуокиси марганца и окисляя более разряженные.

О распределении тока внутри агломерата

При разряде потенциал частиц двуокиси марганца является функцией времени разряда и объемной плотности поляризующего тока, т. е. $\varphi \text{ частиц} = f(t, j_v)$.

Как видно из приведенных выше экспериментальных данных, в любой момент времени потенциал частиц двуокиси марганца у диафрагмы меньше, чем во внутренних слоях. Отсюда следует, что и объемная плотность поляризующего тока j_v выше у диафрагмы, чем во внутренних слоях.

В некоторых случаях при $\varphi \text{ частиц } \text{MnO}_2 = \text{const}$ зависимость между объемной плотностью поляризующего тока j_v и временем разряда t устанавливается эмпирической формулой Г. Г. Морозова [7]: $tj^n = K$, где n и K — некоторые постоянные величины. Определив время, которое необходимо для разряда частиц MnO_2 до одинакового потенциала φ , из формулы Г. Г. Морозова можно найти силу поляризующего тока, проходящего через любую частицу или слой агломерата. Для вычислений удобно представить потенциал каждого слоя агломерата в зависимости от времени, т. е., по существу, вычертить разрядные кривые агломерата по слоям.

Расчет распределения объемной плотности поляризующего тока был проведен для случая разряда при температуре -40°C . Соответствующие разрядные кривые (агломерат был разбит на 6 слоев толщиной 1 мм) представлены на рис. 7. Применяя формулу Г. Г. Морозова к любым двум слоям и разделив полученные выражения друг на друга, получаем:

$$\frac{t_2}{t_1} = \sqrt[n]{\frac{j_1}{j_2}}.$$

Пользуясь соотношениями полученного типа и учитывая, что сумма всех токов j_v равна току нагрузки (10 мА), мы рассчитали распределение тока, представленное на рис. 8. Расчет проводился для разряда всех шести слоев агломерата до одинакового потенциала 0,46 В, значение константы n было принято равным двум.

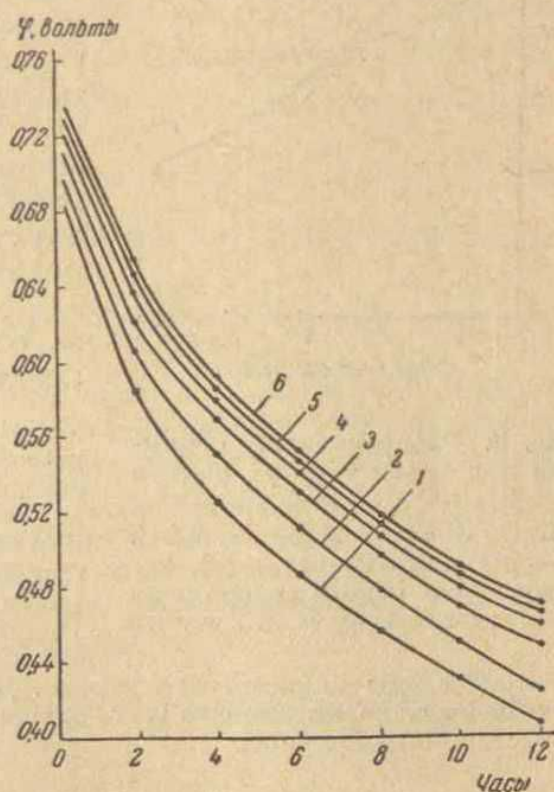


Рис. 7. Разрядные кривые агломерата по слоям. Разряд на постоянный ток 10 мА при температуре -40°C . 1 — слой, прилегающий к диафрагме; 2, 3, 4, 5 — внутренние слои агломерата, 6 — слой, прилегающий к токоотводу (толщина каждого слоя 1 мм)

Сохранение стационарного распределения потенциала при температуре -40°C (рис. 4) в течение длительного времени позволяет применить для вычисления распределения тока дифференциальное уравнение, введенное В. С. Даниель-Беком [1]

$$j_v = \kappa_1 \sigma_1 \frac{d_2 E}{dx^2}, \quad (3)$$

где κ_1 — удельное сопротивление электролита в порах (принимается постоянным); σ_1 — площадь поперечного сечения всех пор; E — потенциал токоотвода; x — расстояние от диафрагмы.

Расчет по этому уравнению проводился на основе кривой распределения потенциала, полученной по средним данным для всех кривых, снятых в течение 12 час.*

Хотя распределение тока, полученное обоими методами, как это видно из рис. 8, и не совпадает, но кривые имеют одинаковый характер и показывают, что агломерат срабатывает с поверхности быстрее, чем во внутренних слоях. Более высокое значение объемной плотности поляризующего тока на внешних слоях агломерата и пониженное на внутренних, получаемое по уравнению (3), повидимому, обусловлено большей величиной $\kappa_1 \sigma_1$ для внешнего слоя агломерата, т. е. связано с учетом изменения сопротивления электролита в порах.

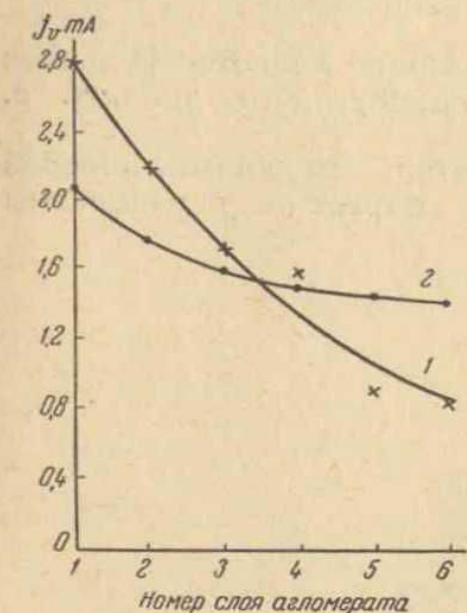


Рис. 8. Распределение объемной плотности тока j_v внутри агломерата при разряде на 10 мА и температуре -40°C . 1 — расчет по формуле (3), 2 — расчет на основе разрядных кривых агломерата по слоям

лентной схемы пористого электрода. Действительно, применяя закон Кирхгофа к внешнему слою агломерата (рис. 6) толщиной dx , при условии постоянства потенциала ϕ частиц MnO_2 получаем

$$(i_2 + i_2 + \dots + i_{n-1}) dr_1 = i_n dr_2,$$

где $i_1, i_2, \dots, i_{n-1}$ — поляризующие токи, проходящие через все слои, кроме внешнего слоя, i_n — поляризующий ток через внешний слой. Очевидно, что $i_1 + i_2 + \dots + i_{n-1} > i_n$; кроме того, сопротивление электролита dr_1 больше сопротивления электропроводного скелета dr_2 . Таким образом написанное выше равенство, полученное при предположении постоянства потенциала частиц MnO_2 , является физически не обоснованным. Экспериментальные данные, которые якобы подтверждают теоретические предположения Колемана, были получены Колеманом на грубых моделях и, повидимому, не могут быть целиком перенесены на реальные пористые электроды.

Кехун и Хейс [6] предложили считать мерой срабатываемости агломерата в глубину изменение рН в различных зонах агломерата. Однако на изменение рН в порах

* В. С. Даниель-Бек [1] считает, что в случае наличия диффузионного потенциала в порах (что может иметь место в агломерате марганцево-цинковых элементов) в уравнении (3) вместо $\frac{d^2 E}{dx^2}$ необходимо брать $\frac{d^2 E}{dx^2} \pm \frac{d^2 \pi}{dx^2}$, где π — диффузионный потенциал в порах. Однако можно показать в совершенно общем виде, что сумма всех диффузионных потенциалов, возникающих при измерении dE , равна нулю. Для этого необходимо учесть возникновение диффузионного потенциала между электролитом в поре и электролитом в электролитическом зонде (см., например, [8]).

агломерата оказывают влияние не только продукты электрохимической реакции, идущей на положительном электроде элемента, но и диффузия внутрь агломерата продуктов, образующихся на отрицательном электроде (хлористый цинк). Поэтому судить по изменению pH о степени срабатываемости агломерата в глубину затруднительно.

В заключение остановимся на практическом значении равномерного распределения тока. Как было показано выше, падение напряжения на электропроводном скелете $\int_0^l i_2 dr_2$ мало, и им можно пренебречь по сравнению с изменением потенциала частиц двуокиси марганца на поверхности агломерата. Отсюда из равенства (1) получаем $E_1 = \varphi_1$. Из последнего равенства следует, что время разряда всего агломерата до определенного потенциала и частиц двуокиси марганца на поверхности агломерата до этого же потенциала равны. Потенциал φ_1 определяется величиной поляризующего тока, протекающего через частицы MnO_2 на поверхности агломерата. Величина этого тока может быть определена, если известен коэффициент неравномерности распределения тока k , т. е. отношение объемной плотности поляризующего тока на поверхности агломерата к средней объемной плотности тока: $k = \frac{i_v}{i_{v\text{ ср}}}$. При равномерном распределении тока время разряда агломерата, исходя из формулы Г. Г. Морозова, будет равно $t = \frac{K}{(i_{v\text{ ср}})^n}$. Если же ток будет распределяться неравномерно, то для времени разряда получаем $t = \frac{K}{(i_{v\text{ ср}})^n k^n}$. Таким образом время разряда до определенного потенциала в случае неравномерного распределения тока уменьшается в k^n раз по сравнению с равномерным распределением тока. Для рассмотренного выше случая разряда при температуре -40°C коэффициент неравномерности распределения тока оказался равным 1,25 (в случае расчета на основе разрядных кривых агломерата по слоям). Таким образом из-за неравномерного распределения тока по толщине агломерата полезная отдача элемента уменьшается в 1,56 раз, если значение константы n принять равным двум.

ВЫВОДЫ

1. Предложен экспериментальный метод одновременного измерения потенциала частиц двуокиси марганца, падения напряжения в порах и на электропроводном скелете пористого окисно-марганцевого электрода (агломерата).
2. Измерено распределение потенциала по толще агломерата марганцево-цинкового элемента при комнатной температуре и -40°C .
3. Показано, что снижение потенциала агломерата при разряде элемента обусловлено главным образом снижением потенциала частиц двуокиси марганца, а не омическими потерями напряжения в порах агломерата.
4. Проведен расчет распределения объемной плотности поляризующего тока по толщине агломерата.
5. Указано на необоснованность выводов Колемана [9], а также Кехуна и Хейса [6] относительно распределения объемной плотности поляризующего тока по толщине агломерата.
6. Рассмотрено практическое значение равномерного распределения тока в агломерате.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Даниель-Бек, Журн. физ. химии, 22, 697, 1948.
 2. A. Keller, Zs. Elektrochem., 37; 342, 1931.
 3. Е. М. Кучинский и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 20, 539, 1946.
 4. В. Г. Сочеванов, Гальванические элементы, Госэнергоиздат, 1951, стр. 219.
 5. П. Д. Луковцев, Диссертация, Институт физической химии АН СССР, Москва, 1953.
 6. N. C. Sahoo and G. W. Heise, Trans. Electrochem. Soc., 94, 214, 1948.
 7. Г. Г. Морозов, и С. А. Гантман, Химические источники тока для питания средств связи, Воениздат, 1949, стр. 85.
 8. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951, стр. 280.
 9. J. J. Coleman, Trans. Electrochem. Soc., 90, 445, 1946; Journ. Electrochem. Soc., 98, 26, 1951.
-