

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

СУЧАСНІ ТА ПЕРСПЕКТИВНІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Конспект лекцій

для здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія»,
освітній програми «Технічна електрохімія та хімічні технології
рідкісних розсіяних елементів»
денної та заочної форм навчання

Затверджено
редакційно-видавничою
радою університету,
протокол № 1 від 13.02.2025 р.

Харків
НТУ «ХП»
2025

Конспект лекцій з дисципліни «Сучасні та перспективні хімічні джерела струму» для здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія», освітньої програми «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних розсіяних елементів» денної та заочної форм навчання / уклад. В. П. Гомозов, С. Г. Дерібо; НТУ «ХП», 2025. – 236 с. [Електронний ресурс]

Укладачі В. П. Гомозов, С. Г. Дерібо

Рецензент Г.Г. Тульський

Дисципліна спрямована на отримання здобувачами базових знань з напрямів та методів удосконалення конструкції та технології виробництва хімічних джерел струму.

Розглянуто особливості будови, електродні реакції та характеристики найпоширеніших хімічних джерел струму. Проаналізовано особливості технологій виготовлення типових та перспективних представників класу хімічних джерел струму: первинні джерела струму, акумулятори.

Загальний обсяг дисципліни 150 год. (5 кредитів ECTS): лекції – 32 год., лабораторні роботи – 32 год., самостійна робота здобувачів – 86 год. Підсумковий контроль – іспит.

ЗМІСТ

1. Основні визначення. Характеристики хдс.....	6
2. Первинні хімічні джерела струму манганцево-цинкової (мц) системи..	16
2.1. Елементи МЦ-системи із сольовим електролітом.....	16
2.2 Основні технологічні операції виготовлення циліндричних МЦ-елементів із сольовим електролітом.....	20
2.3 Елементи галетної конструкції.....	23
2.4 Основні технологічні операції виготовлення галетних батарей МЦ-елементів із сольовим електролітом.....	25
2.5 Манганцево-цинкові ХДС з лужним електролітом.....	27
2.6 Основні технологічні операції виготовлення МЦ-елементів з лужним електролітом.....	29
2.7 Чашкові елементи.....	33
2.8 Основні технологічні операції виготовлення чашкових елементів..	36
2.9 Порівняльні характеристики манган–цинкових елементів.....	38
3. Резервні хімічні джерела струму.....	41
3.1 Елементи активовані кислотами (ампульного типу).....	41
3.2 Елементи активовані водою.....	49
3.3 Елементи з літєсвими анодами.....	56
3.4 Джерела струму, активовані аміаком.....	64
4. Низькотемпературні елементи із твердим електролітом.....	68
4.1 Елементи з електролітом $RbAg_4J_5$//.....	68
4.2 Елементи з літєсвим анодом і твердим електролітом.....	70
4.3 Термічно активовані хімічні джерела струму (теплові батареї).....	71
5. Елементи з неводним електролітом.....	78
5.1 Джерело струму на основі системи літій-сульфід міді.....	80

	3
5.2 Джерело струму на основі системи літій-діоксид мангану.....	82
5.3 Джерело струму на основі системи літій- поліфторвуглець.....	86
5.4 Джерело струму на основі системи літій-діоксид сірки.....	88
5.5 Джерело струму на основі системи літій- тіонілхлорид.....	95
ВТОРИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ.....	99
6. Кислотні свинцеві акумулятори.....	99
6.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	100
6.2 Конструкція стартерного акумулятора.....	104
6.3 Конструкція стаціонарного акумулятора.....	105
6.4 Технологія виробництва свинцевих акумуляторів.....	108
6.5 Експлуатація свинцевих акумуляторів.....	115
6.6 Необслуговувані (герметизовані) свинцево-кислотні акумулятори	125
6.7 Експлуатація й експлуатаційні характеристики герметизованих акумуляторів.....	129
ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ.....	135
7. Нікель-залізні акумулятори.....	135
7.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	135
7.2 Конструкція Ni-Fe акумуляторів.....	138
7.3 Основи технології виробництва нікель-залізних акумуляторів.....	140
7.3.1 Готування активної маси позитивного електрода.....	140
7.3.2 Готування активної маси для негативних електродів.....	144
7.3.3 Готування активної маси для негативних електродів.....	148
7.3.4 Виготовлення сітчастого сепаратора й надягання його на електрод	148
7.3.5 Складання акумуляторів.....	149
7.3.6 Формування ламельних акумуляторів.....	149

7.4	Характеристики НЗ акумуляторів.....	150
7.5	Правила експлуатації НЗ акумуляторів.....	151
8.	Нікель–кадмієві акумулятори.....	153
8.1	Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	153
8.2	Конструкція й характеристики НК акумуляторів.....	156
8.3	Фольгові пластини.....	162
8.4	НК акумулятори дискової конструкції.....	166
8.5	НК акумулятори циліндричної конструкції.....	167
8.6	Методи заряду НК-акумуляторів.....	169
9.	Срібно-цинковий акумулятор.....	175
9.1	Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	175
9.2	Конструкція й технологія виготовлення акумуляторів.....	178
9.3	Характеристики срібно-цинкового акумулятора.....	183
10.	Металогазові акумулятори.....	186
10.1	Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	186
10.2	Конструкція металогазового акумулятора.....	187
10.3	Характеристики нікель-водневих акумуляторів.....	189
11.	Нікель-металгідридні (NiMH) акумулятори.....	191
11.1	Сучасний стан розвитку NiMH -акумуляторів.....	191
11.2	Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	193
11.3	Конструкція niMH- акумуляторів.....	195
11.4	Характеристики niMH-акумуляторів.....	196
12.	Літій іонний акумулятор (ЛІА).....	198
12.1	Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції.....	199
12.2	Механізм роботи літій-іонного акумулятора.....	200

12.3	Перший цикл заряду літій-іонного акумулятора.....	203
12.4	Конструкція ЛПА.....	208
12.5	Характеристики ЛПА.....	213
12.6	Заряд літій-іонних акумуляторів.....	213
12.7	Безпека літій-іонних акумуляторів.....	218
12.8	LiFePO ₄ акумулятори.....	221
12.9	Виробництво літій-іонних акумуляторів і батарей.....	224
13.	Літій-іонні полімерні акумулятори (ЛПА).....	230
13.1	Процес виробництва літій-полімерного акумулятора.....	230

1. ОСНОВНІ ВИЗНАЧЕННЯ. ХАРАКТЕРИСТИКИ ХДС

Хімічними джерелами струму (ХДС) називають електротехнічні пристрої, у яких енергія хімічної окиснювально-відновної реакції безпосередньо перетворюється у електричну енергію. Процес, під час якого ХДС віддає енергію у зовнішній ланцюг, називається розрядом

Конструктивне виконання ХДС може бути самим різноманітним, але будь який гальванічний елемент складається із двох електродів, розділених шаром електроліту. Електродна реакція (відновлення або окиснення) перебігає на межі поділу фаз між електродом і електролітом. Окрім електронного провідника, електрод може містити різні компоненти, наприклад тверді реагенти, добавки які покращують працездатність електрода та ін. Реагенти (окислювачі і відновники), що беруть участь у електродних реакціях називаються активними речовинами. Активні речовини разом із електролітом утворюють електрохімічну систему, яку умовно можна зобразити наступним чином:

(–) активна речовина | електроліт | активна речовина (+)

Склад активних речовин електродів і електроліту позначається хімічними формулами. Активна речовина негативного електрода являє собою відновник, що віддає електрони. При розряді негативний електрод є анодом, тобто електродом на якому перебігають окиснювальні процеси. Активною речовиною позитивного електрода є окисник, що приймає електрони. При розряді позитивний електрод є катодом – електродом на якому перебігають відновлювальні процеси.

У тих випадках коли матеріал електронного провідника має істотний вплив на характеристики ХДС, доцільно його вказувати (у дужках, поряд із формулою активної речовини) у позначенні електрохімічної системи.

Наприклад, позначення киснево–водневого паливного елемента із платиновими електродами–каталізаторами записують як:



Залежно від фазового стану активних речовин виділяють електроди з твердими, рідкими або газоподібними реагентами. Для покращення працездатності електрода тверді активні речовини часто використовують у складі так званих активних мас – сумішей із речовинами, що надають масі певні фізико–хімічні властивості. Як компоненти активних мас можуть бути використані:

- електропровідні добавки (металеві, вугільні, графітові порошки).
- різні зв'язуючі (КМЦ, фторопласт, поліетилен та ін.).
- розширювачі – сполуки, що перешкоджають рекристалізації частинок активної речовини і тим самим сприяють збереженню високої істинної поверхні електрода.
- інгібітори корозії (для порошкових металевих анодів).
- активуючі домішки, що сприяють підвищенню коефіцієнта використання активної речовини та ін

Електрод ХДС являє собою активну масу, що нанесена на струмовідвід.

Активна маса – це суміш хімічних речовин, що забезпечують перебіг струмоутворюючих реакцій, і добавок, що поліпшують працездатність електродів.

Струмовідвід – зазвичай виконується з металу або графіту, форма і конструкція визначається типом і призначенням.

Електроліт – розчин (розплав) солей, лугів, кислот і ін., Забезпечують перебіг струмоутворюючої реакції. Основою розчину може бути вода або апротонні розчинники. Крім того, можуть бути використані тверді електроліти - речовини з високою іонною провідністю.

Майже в усіх ХДС із рідким електролітом використовують сепаратори, що виконують наступні функції:

- попередження внутрішніх коротких замикань між різнойменними електродами;
- механічне утримання активної маси на електродах;
- сповільнення росту дендритів;
- утримання електроліту капілярними силами поблизу поверхні електродів;
- зменшення саморозряду шляхом сповільнення масопереносу розчинених речовин до протилежних електродів.

Хімічне джерело струму, яке складається із однієї гальванічної комірки називають *гальванічним елементом*. Він може працювати як самостійне джерело електричної енергії або в якості складової частини батареї. *Батарея* – два або більше елемента, які з'єднані електрично (паралельно або послідовно), мають загальний корпус, виводи і маркування.

За принципом роботи ХДС можна розбити на наступні групи:

Первинні ХДС – це пристрої, які допускають лише одноразове використання розміщених у них активних матеріалів. При розряді віддача електричної енергії може здійснюватись за один або декілька циклів підключення. Повністю розряджене первинне ХДС до повторного використання непридатне.

Первинні ХДС у свою чергу поділяються на:

активні – у яких має місце прямий контакт електродів з електролітом, що зумовлює готовність до розряду будь-якої миті;

активовані (резервні) – немає прямого контакту з електролітом, можуть зберігатися тривалий час

Вторинні ХДС – це такі ХДС, працездатність яких після розряду може бути відновлена заряджанням, тобто пропусканням постійного струму у напрямку протилежному тому, в якому протікав струм під час розряду. Під час заряджання продукти розряду перетворюються у вихідні реагенти.

Вторинні ХДС поділяються на акумулятори (вторинні елементи) й акумуляторні батареї.

Паливні елементи – це ХДС, у якому реагенти (паливо (відновник) і окисник) безперервно і окремо підводяться до електродів. Таким чином паливний елемент перетворює хімічну енергію в електричну доти, поки в нього поступають реагенти. Паливні елементи входять до складу електрохімічного генератора, який включає батарею паливних елементів, пристрої для перероблення і подавання палива і окислювача, для відведення продуктів реакції, контролю і підтримання температури й інші пристрої.

ОСНОВНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХДС

Електрорушійна сила елемента (ЕРС) це різниця рівноважних потенціалів електродів:

$$E_{\tau} = E_{(+)} - E_{(-)}. \quad (1.1)$$

Не у всіх електрохімічних системах досягається термодинамічно розрахована величина ЕРС. У багатьох випадках маємо справу із нерівноважними значеннями безструмових потенціалів електродів. Тому для характеристики ХДС широко використовують поняття **напруга розімкненого кола (НРК)**, яка є різницею безструмових потенціалів позитивного і негативного електродів:

$$U_{\text{рк}} = E_{(+)} - E_{(-)} \quad (1.2)$$

Напруга ХДС при розряді U_p менше НРК на абсолютну величину поляризації електродів η_+ і η_- і на величину падіння напруги на омичний опір:

$$U_p = U_{\text{рк}} - (\eta_+ + \eta_-) - I_p \cdot R_{\text{ом}} \quad (1.3)$$

У той же час згідно із законом Ома

$$U_p = I_p \cdot R_{зл} \quad (1.4)$$

де $R_{зл}$ – опір зовнішнього кола під час розряду.

При заряді акумулятора $U_з > U_{рк}$.

Розрізняють *початкову* U_n , *кінцеву* U_k і *середню* $U_{ср}$ напругу, які відносяться до конкретних умов розряду. Інтервал $U_n - U_k$ становить робочий діапазон напруги ХДС.

Кінцевою розрядною напругою називають напругу, при досягненні якої розряд слід припинити. Кінцева напруга означає, що продовження розряду призведе до різкого зниження напруги через практично повне вичерпання активних мас.

Номінальна напруга – умовна величина, близька до U_n ; вона зазвичай вказується на торговій етикетці і служить доступною споживачеві характеристикою даного типу ХДС.

Повний внутрішній опір ХДС дорівнює сумі омичного опору ХДС ($R_{ОМ}$) і поляризаційного опору його електродів $R_{пол}$:

$$R = R_{ОМ} + R_{пол} = R_{ОМ} + (\eta_+ + \eta_-)/I. \quad (1.5)$$

Оскільки у загальному варіанті між поляризацією і силою струму немає лінійної залежності, величини $R_{пол}$ і R залежать від сили струму.

Внутрішній опір ХДС змінюється у процесі розряду. Крім того, величина R залежить від розмірів і конструкції ХДС: чим більше розміри, тим менша величина R для ХДС однієї системи.

З метою зменшення омичного опору ХДС зменшують міжелектродну відстань та використовують матеріали й електроліти, які мають високу електропровідність. Якщо активні маси мають низьку електропровідність, в активну масу вводять електропровідні добавки (графіт, сажу, металевий порошок).

Для зниження поляризаційного опору використовують електроди з розвинутою поверхнею (порошкові, губчаті та ін.), комбінації активної

речовини та електроліту з високими струмами обміну електродної реакції, підбирають електроліти, у яких розчиняються продукти розряду.

За розрядною кривою визначають сталість розрядної напруги. Різке зниження напруги у кінці розряду може бути зумовлено: витратою активної речовини хоча б одного з електродів; витратою електроліту; пасивацією одного з електродів; коротким замиканням між електродами. Поступове зниження напруги обумовлено зменшенням НРК; зростанням поляризації одного або декількох електродів з часом і зростанням омичного опору.

Характер розрядної кривої залежить від багатьох факторів, зокрема, від виду електрохімічної системи, конструкції та розмірів ХДС і режиму розряду. Під режимом розряду розуміють сукупність умов, при яких відбувається розряд ХДС: температуру навколишнього середовища та електроліту, силу розрядного струму або величину опору зовнішнього кола, вид розряду та допустиме кінцеве значення напруги нижче якого ХДС вважають розрядженим.

Розрядна ємність - кількість електрики, яку ХДС віддає при заданому режимі розряду до напруги U_k . Одиницею вимірювання ємності є Ампер·година. У загальному випадку розрядна ємність при розрядному струмі I протягом часу τ визначається за формулою:

$$C = \int_0^{\tau} I d\tau \quad (1.6)$$

Ємність ХДС залежить від внутрішніх (маси активних речовин, фізикохімічних властивостей активної маси, конструкції ХДС) і зовнішніх факторів (величини розрядного струму, температури та ін.).

Серед внутрішніх факторів визначальним є маса активної речовини.

Залежність ємності від маси активної речовини визначається за законом Фарадея. Проте з низки причин активна речовина при розряді використовується не в повному обсязі. Віддача по ємності для окремого

електрода називається *коефіцієнтом використання активної речовини*, закладеної в даний електрод. Він визначається із співвідношення фактичної та теоретичної ємностей джерела струму

$$k = \frac{C_{\phi}}{C_m} \cdot 100\% \quad (1.7)$$

де C_t - теоретична ємність, яку має забезпечити кількість закладеної в електрод активної речовини.

Теоретична ємність розраховується на підставі закону Фарадея.

Серед зовнішніх чинників першорядне значення має швидкість розряду. Залежно від розрядного струму практична ємність змінюється в широких межах. Вплив сили струму на величину ємності зумовлений низкою факторів:

- зі зростанням струму збільшується пасивація поверхні електродів;
- підвищується концентраційна поляризація;
- зростають омичні втрати, що призводить до передчасного досягнення величини U_k .

Іншим зовнішнім чинником, що істотно впливає на ємність, є температура. Зростання температури, як правило, дещо збільшує ємність завдяки зростанню швидкості дифузії іонів і підвищенню розчинності продуктів розряду, що володіють пасивуючим ефектом. Зниження температури знижує ємність.

Номінальна ємність – ємність, отримана за певних, строго регламентованих умов розряду. Параметрами цих умов є: струм розряду або опір зовнішнього кола, кінцева напруга і температура навколишнього середовища. Номінальна ємність гарантується заводом-виробником. (Фактична ємність має бути вищою за номінальну).

Саморозряд – втрата ємності ХДС, обумовлена перебігом самовільних процесів. До самовільних процесів відносять:

- взаємодію активних речовин електродів із електролітом;

- взаємодію активної речовини негативного електрода із окислювачами, що присутні в ХДС (розчинений кисень повітря);
- взаємодію активних речовин електродів між собою через безпосередній контакт;
- рекристалізацію активної речовини порошкового електрода;
- розряд через дендрити;
- розряд через електроліт зовні корпусу ХДС.

Процеси саморозряду визначають термін зберігання ХДС (первинних) та термін їх роботи.

Саморозряд ХДС (C, %) – самовільна витрата ємності ХДС при розімкненому зовнішньому колі за заданий час. Він виражається рівнянням

$$C_{\tau} = \frac{Q_n - Q_{\tau}}{Q_n \tau} \cdot 100 \%, \quad (1.8)$$

де C_{τ} – саморозряд за час (τ);

Q_n – номінальна ємність виготовленого джерела струму;

Q_{τ} – ємність отримана при розряді ХДС після збереження його протягом часу τ .

Після виготовлення ХДС, як правило, саморозряд проходить більш інтенсивно в порівнянні з деяким часом. Саморозряд викликають різні причини. Вони зумовлені електрохімічними властивостями електродів, конструктивними особливостями джерела струму, а також умовами оточуючого середовища. Головним чинником саморозряду є корозійний процес електродних матеріалів за участю молекул води, іонів H^+ та OH^- . При взаємодії електродних матеріалів з компонентами електроліту виділяється водень, кисень, а на електродах – термодинамічно неактивні речовини.

Енергія ХДС – енергія, яка віддається в зовнішнє коло під час розряду до заданої напруги.

Номінальна енергія може бути розрахована за формулою

$$W_{ном} = C_{ном} U_{ср} \quad (1.9)$$

У загальному випадку енергія розраховується як

$$W = \int_0^{\tau} U I d\tau \quad (1.10)$$

Максимальна енергія, одержувана під час повного розряду, називається енергозапасом.

Потужність ХДС – кількість енергії, яку можна отримати від нього за одиницю часу:

$$N = U \cdot I \cdot t = P \cdot R \cdot t. \quad (1.11)$$

Для порівняння ХДС, що відрізняються розмірами, конструкцією або електрохімічною системою, користуються питомими характеристиками, які визначають відношенням основних показників до маси або об'єму ХДС.

Для практичних цілей найбільш важливою характеристикою є питома енергія.

Надійність називається здатність ХДС зберігати визначені технічною документацією параметри протягом заданого часу і в заданих умовах. Надійність визначається такими параметрами як безвідмовність і довговічність. Вимога щодо безвідмовності означає малу ймовірність відмов партії ХДС протягом гарантованого часу. Відмови умовно можна розділити на раптові та параметричні. Раптові відмови пов'язані з технічними дефектами, не виявленими на стадії виробництва. Параметричні відмови зумовлені виходом одного або декількох параметрів ХДС за допустимі межі за збереження загальної працездатності.

Довговічність ХДС визначається такими параметрами як **термін служби, ресурс**.

Терміном служби називають максимально допустимий сумарний час зберігання і роботи для первинних ХДС і час експлуатації після приведення в дію - для вторинних ХДС (акумуляторів). Довговічність визначається такими процесами, як корозія конструкційних матеріалів, деградація активних мас, старіння матеріалів, механічні руйнування, внутрішніми короткими замиканнями тощо.

Ресурсом називається гарантована виробником кількість зарядно-розрядних циклів, протягом яких акумулятор зберігає свої параметри, встановлені технічною документацією.

Ресурс залежить від глибини розряду, струмів розряду і заряду, температури. Глибиною розряду називають відношення отриманої ємності до її номінального значення.

Для акумуляторів є ще специфічні характеристики:

- віддача за ємністю;
- віддача за енергією;
- кількість циклів заряд–розряд.

Для акумуляторів використовують відношення розрядної ємності, енергії та напруги до зарядної. Ці характеристики називають **віддачею по ємності, енергії та напрузі**. Вони виражаються співвідношеннями:

$$\gamma_u = \frac{U_p}{U_3} \cdot 100\%.$$

$$\gamma_Q = \frac{I_p \tau_p}{I_3 \tau_3} \cdot 100\%.$$

$$\gamma_w = \frac{I_p U_p \tau_p}{I_3 U_3 \tau_3} \cdot 100\%.$$

2. ПЕРВИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ МАНГАНЦЕВО-ЦИНКОВОЇ (МЦ) СИСТЕМИ

2.1. Елементи МЦ-системи із сольовим електролітом

Елементи МЦ-системи із сольовим електролітом (елементи Лекланше) - є найбільше широко розповсюдженими ХДС.

Вони прості у виготовленні, характеризуються дешевиною й надійністю.

Електрохімічна система:



НРК = 1,55-1,85 В (залежно від типу MnO_2 і сполуки активної маси)

$U_n = 1,5$ В

Теоретична питома енергія – 232 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 45-60 Вт·год/кг

Струмоутворюючі реакції.

Активними речовинами МЦ-елементів є діоксид манганцю й цинк.

Електролітом служить водяний розчин, що містить хлориди амонію, цинку й кальцію. Внаслідок часткового гідролізу солей розчин є слабокислим ($\text{pH} \approx 5$). Оскільки буферна ємність електроліту невелика, pH у приелектродних шарах у результаті протікання електрохімічних реакцій змінюється: 8-10 в прикатодному, і 3,5-4 в прианодному.

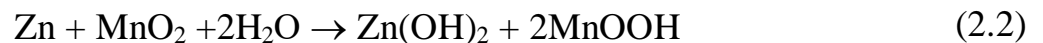
Механізм електрохімічного відновлення MnO_2 досить складний і є предметом численних досліджень. Найбільше імовірно, що реакція протікає за твердофазним механізмом переносу електронів і протонів з поверхні вглиб зерна MnO_2 , що призводить до відновлення іонів Mn^{4+} за реакцією:



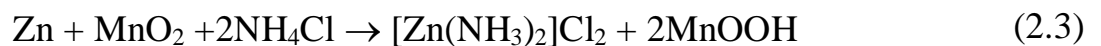
У початковий період розряду в приповерхневих шарах MnO_2 утворюється гомогенна фаза змінної сполуки $xMnOOH (1-x) MnO_2$. У ході розряду величина x постійно збільшується й, при досягненні деякого граничного значення, починається утворення власної кристалічної структури манганіту й у системі виникає дві тверді фази.

При анодному окисненні цинку в сольових розчинах утворюються іони Zn^{2+} – так званий первинний процес. Однак внаслідок протікання вторинних хімічних реакцій в електроліті, у сепараторі й у порах позитивного електрода можливо утворення малорозчинних комплексних сполук цинку: $Zn(OH)_2$; $ZnCl_2 \cdot Zn(OH)_2$; $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$.

Отже, електродні процеси в МЦ-елементах відрізняються складністю і в найгрубішому наближенні сумарну струмоутворюючу реакцію можна представити у вигляді:



або



Номенклатура сольових МЦ-елементів

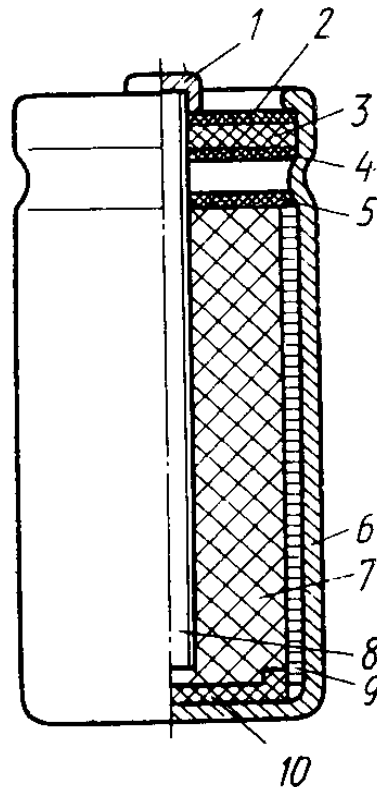
Сольові МЦ-елементи виготовляють циліндричної та галетної конструкції (елементи галетної конструкції використовуються тільки в складі батарей).

Елементи циліндричної конструкції

Найбільш популярні циліндричні елементи (батарей) (табл. 2.1):

Позначення	Габарити, мм		Маса, г	Ємність, А·год
	d	h		
MEK				
R6	14.5	50.5	20	0.5
R14	26.2	50.0	50	1.5
R20	34.2	61.5	110	4.0
Батарей				
3R12	62x22x67		125	1.5

Конструкція циліндричних елементів представлена на рис.2.1



1 – контактний ковпачок; 2, 4, 5 – герметизуючі шайби; 3 – бітумна композиція; 6 – негативний електрод; ізолююча композиція; 7 – позитивний електрод; 8 – струмопідвід позитивного електрода; 9 – паперова діафрагма з нанесеним загущеним електролітом; 10 – ізолювальна чашечка

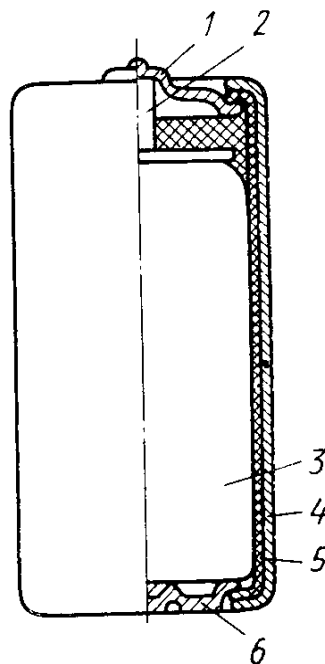
Рисунок 2.1 Конструкція циліндричних елементів

Негативний електрод 6 виготовлено з чистого цинку або цинку, легованого свинцем (~0,5 %) і кадмієм (~0,05 %); він має форму стакану. Електрод одночасно виконує функцію корпусу елемента і повинен мати певну механічну міцність, тому маса цинку значно перевищує необхідну для струмоутворюючої реакції.

Застосування тонкостінного цинкового електрода довгий час відносили до переваг конструкції, оскільки це давало змогу обходитися без спеціального корпусу і, отже, скорочувало та здешевлювало технологію. Однак пітінгова

корозія, якої зазнає стінка цинкового стакану, скорочує термін служби ще більше. Крім того, електроліт, що витікає при цьому, досить корозійно активний.

З метою усунення цих недоліків було розроблено модернізований варіант (рис. 2.2) конструкції, принципова відмінність якого полягає в тому, що тут власне елемент 3 укладено в корпус із білої жерсті 4, відокремлений від цинкового стакану картонною гільзою 5, що виконує функцію електроізолятора.



1 – кришка; 2 – струмовідвід; 3 – елемент; 4 – корпус; 5 – гільза; 6 – дно

Рисунок.2.2. Пристрій модернізованого МЦ-елемента із сольовим електролітом

Знак «мінус» елемента виведений на дно з білої жерсті 6, знак «плюс» – на кришку з того ж матеріалу 1, щільно притиснуту до вугільного струмовідводу 2. В елементі використаний сухий пастовий сепаратор товщиною близько 0,2 мм, а вологість агломератний маси збільшена до 20%. У випадку наскрізного розчинення цинкової стінки електроліт всмоктується картонною гільзою 6 і не впливає назовні. Термін служби й коефіцієнт використання цинку при цьому відчутно підвищуються.

2.2. Основні технологічні операції виготовлення циліндричних МЦ-елементів із сольовим електролітом

1. Приготування агломератної суміші.

Агломератна суміш складається з діоксиду манганцю у вигляді ЕДМ-2, графіту, ацетиленової сажі та хлористого амонію, узятих у певному співвідношенні, що залежить від призначення ХДС.

Для елементів типу R6, R14, R20 застосовується наступне співвідношення компонентів агломератної суміші (%):

ЕДМ-2	80,0
Графіт елементний	16,5
Сажа (вуглець технічний елементний марки А144 «Е»	3,5
Амоній хлористий	15 г на 100 г суміші.

Усі компоненти агломератної суміші сушать, за необхідності розмелюють, просівають і зважують. Потім усі компоненти перемішують у змішувачі сухого перемішування. Після цього активну масу зволожують електролітом (25 мл на 100 г сухої суміші) і знову перемішують. Склад отриманої активної суміші контролюють на вміст окремих компонентів.

Після вологого перемішування агломератну суміш піддають ущільненню шляхом пропускання через ущільнювальні вальці.

Ущільнену агломератну суміш витримують у герметичних контейнерах упродовж 48-72 годин, після чого гранують шляхом послідовного протискування через сита з отворами 4-5 мм і 2-2,5 мм.

Гранульований матеріал має вологість 8,5-9,5%.

2. Виготовлення позитивних електродів

Позитивні електроди виготовляють шляхом пресування агломератної суміші з одночасним запресовуванням до них графітових стрижнів (струмовідводів). Безпосередньо після пресування отримані електроди обертають міткалем і обв'язують ниткою.

3. Приготування електроліту

Склад електроліту (%):

Хлористий амоній	3,8
Хлористий цинк	4,0
Хлористий кальцій	270,0
Щільність розчину - 1,31 г/см ³ ; рН=5,65	

Призначення компонентів: хлорид цинку – підтримує стабільну електричну провідність і рН розчину; хлорид цинку – для забезпечення працездатності при зниженій температурі; сулема – для амальгамації поверхні цинкового електрода.

Амоній хлористий і кальцій хлористий надходять в електролітне відділення у вигляді твердих речовин, цинк хлористий – у вигляді розчину щільністю 1,48 г/см³.

Установка для приготування електроліту зазвичай розміщується в кілька рівнів, що забезпечує його мимовільне переміщення. Розчин готують у пластмасовому баку, забезпеченому лопастною мішалкою. Оскільки розчинення амонію хлористого відбувається з поглинанням тепла, то для прискорення процесу воду попередньо підігрівають до 70-80 °С.

Підігрів води здійснюється гострою парою, яка подається по шлангу на дно ванни. Після повного розчинення нашатирю в бак завантажується кальцій хлористий і відміряна кількість розчину цинку хлористого. Після розчинення солей електроліт охолоджують і розбавляють водою до отримання необхідної густини.

Приготований розчин подається трубопроводом на фільтрувальний пристрій – суконний або бельтінговий рукав з активованим вугіллям. І далі – в бак готового електроліту, звідки насосом перекачується на ділянки приготування агломератної суміші та виготовлення пастових діафрагм. Трубопроводи виконані з вінілпластових труб; насоси з корозійностійких матеріалів.

4. Приготування пастової діафрагми.

Пастова діафрагма являє собою кабельний папір, просочений електролітом і покритий з однієї сторони шаром загущеного електроліту

(пасти). Технологія одержання таких діафрагм включає просочення паперу в електроліті, нанесенні шару самозагущуючого електроліту, нагріванні до температури 90 °С, припудрювання крохмалем і розрізування на картки необхідного розміру. (Електроліт для готування пастоаної діафрагми додатково містить 10 г/л сулеми Hg_2Cl_2). У якості загущуючої речовини використовується крохмаль у кількості 250 г/л

5. Виготовлення негативних електродів.

Негативні електроди являють собою циліндричні цинкові стакани, які одночасно є корпусом елемента. Виготовляють їх без шву екструзійним способом, видавлюючи на механічних пресах із круглих заготовок (ронделей). Ронделі попередньо галтують, промивають у бензині, змазують ланоліном і безпосередньо перед штампуванням прогрівають до температури 150-180 °С. Після витяжки здійснюється підрізування країв цинкових стаканчиків для одержання однакової висоти й вирівнювання країв.

6. Приготування ізолюючої композиції

Ізолююча композиція готується змішуванням розплавлених компонентів: бітуму, парафіну, озокериту, каніфолі з наповнювачами й олівами.

7. Виготовлення картонажних деталей

Картонажні деталі елементів і батарей – футляри, етикетки, кришки, різні прокладки, шайби – являють собою деталі для вузлів конструкції й зовнішнього оформлення хімічних джерел струму. Для виготовлення картонажних деталей застосовують коробковий щільний картон, кабельний і декоративний папір, фільтрувальний картон. Більші й плоскі деталі вирізують за допомогою механічних ножниць, а потім при штампуванні допрацьовують необхідні контури. Дрібні деталі з отворами або зі складною конфігурацією контуру вирубують на штампах.

8. Складання елементів

Складання елементів циліндричної конструкції полягає в з'єднанні деталей елемента – цинкового і діоксидномарганцевого електродів, пастоаної діафрагми, центруючих шайб в єдину конструкцію, герметизації елемента і

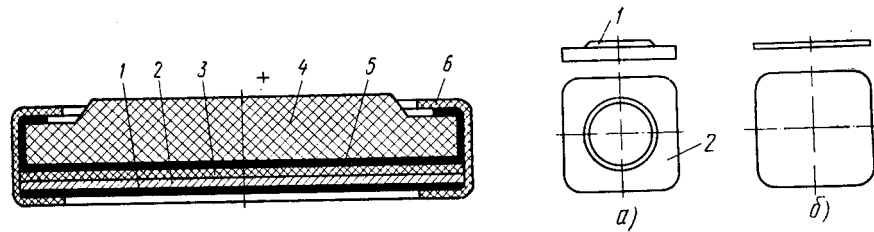
оформленні зовнішнього вигляду. Послідовність окремих операцій при складанні циліндричних елементів:

- обприскування негативного електрода водою,
- вставка діафрагми,
- вставка чашечки,
- обприскування водою,
- вставка агломерату,
- вставка шайби,
- допресування агломерату,
- нанесення жолобника,
- вставка нижньої шайби,
- заливання ізолюючої композиції,
- вставка верхньої шайби,
- набивання ковпачка,
- витримка 48 годин,
- перевірка напруги,
- надягання футляра,
- завальцювання футляра,
- зачищення денця,
- наклейка етикетки,
- пакування в коробку,

2.3. Елементи галетної конструкції

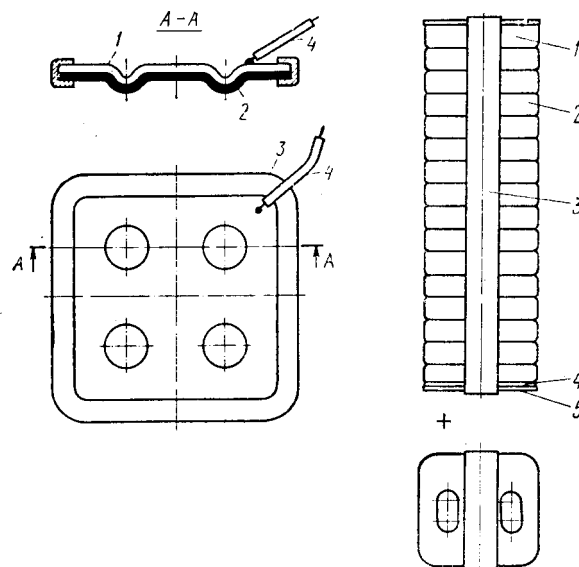
Марганцево-цинкові елементи галетної конструкції використовуються тільки в складі батарей (рис.2.3, 2.4).

При послідовній сполуці галетних елементів виходить так звана секція, що має виводи від крайніх елементів. Зверху – виступ агломерату першого елемента; знизу – цинковий електрод останнього елемента, який у цьому випадку не покривається електропровідним шаром.



1 – електропровідний шар із графіту й ряду інших компонентів, є струмопідводом для позитивного електрода сусіднього елемента; 2 – цинковий електрод; 3 – пастова діафрагма; 4 – позитивний електрод; 5 – папір для запобігання міжелектродних замикань через шматочки, що відпав агломератної маси; 6 – полівінілхлоридне кільце для складання всіх деталей елемента в єдиний вузол, краї кільця підгинають для герметизації елемента
 а - позитивний електрод галетного елемента (1 – контактний виступ електрода, 2 – електрод); б – негативний електрод

Рисунок 2.3 Конструкція галетного елемента



1 – крайній елемент із цинковим електродом без електропровідного шару; 2 – середній елемент секції; 3 – бандаж; 4 – цинкова пластина з виступом – струмовідвід крайнього елемента; 5 – картонна прокладка.

I – II – крайня цинкова пластина-струмовідвід позитивного електрода секції галетної батареї; 1 – цинкова пластина; 2 – електропровідний шар; 3 – ізолююча плівка; 4 – дрiт.

Рисунок 2.4 Конструкція галетної батареї

До виступу позитивного електрода верхнього елемента прикладається цинкова пластинка з нанесеним електропровідним шаром. Зверху цинкової пластинки розміщують картонну накладку, просочену парафіновою композицією. Через отвір накладки проходить дріт, що є позитивним струмовідводом секції.

До нижнього цинкового електрода припаюють дріт, що є негативним струмовідводом секції. Зверху розташовують картонну накладку. Галетні елементи стягають у секції бандажем з кабельного паперу й просочують у розплавленій парафіновій композиції для герметизації.

2.4 Основні технологічні операції виготовлення галетних батарей МЦ-елементів із сольовим електролітом

1. Приготування агломератної суміші.

Агломератна суміш готується також як і для елементів циліндричної конструкції.

2. Виготовлення позитивних електродів

Позитивні електроди виготовляються методом пресування.

3. Приготування електроліту

Електроліт готується також як і для елементів циліндричної конструкції.

4. Виготовлення негативних електродів.

Негативний електрод галетного елемента складається із цинкової пластини з нанесеним на неї з однієї сторони електропровідним шаром. З іншої сторони на електроді нанесена діафрагма. Таким чином, виготовлення цинкового електрода полягає у виготовленні й приклеюванні електропровідного шару на цинкові аркуші, готуванні пастових діафрагм, приклеюванні їх до цинкових аркушів, штампування негативних електродів (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Схема виготовлення негативного електрода

Готування електропровідної суміші	Просочення кабельного паперу в електроліті
Одержання електропровідного полотна	Нанесення пасти на кабельний папір
Приклеювання електропровідного полотна на цинкові аркуші	Приклеювання діафрагми на цинкові аркуші
Штампуння цинкових електродів	

1) Приготування електропровідної суміші:

Електропровідна суміш містить (ваг. частин):

Бутілкаучук – 1,0

Графіт – 5,0

Сажа – 0,1

Компоненти суміші перемішуються на змішувальних вальцях до однорідної по зовнішньому вигляду маси. (Валки підігрівають до температури 100-120 °С. Вони мають однаковий діаметр, але різну швидкість обертання). Під час вальцювання на валку, що має більшу швидкість обертання, утворюється т.зв. «чохол» з електропровідної суміші. Після закінчення вальцювання «чохол» розрізають на аркуші 0,4-0,5 м довжиною й 0,2-0,4 м шириною. Прохолоджують і передають на наступну операцію.

2) Одержання електропровідного полотна:

-здійснюється шляхом прокатки електропровідних аркушів до необхідної товщини 0,07-0,25 мм із наступної обрізкою країв.

3) Приклеювання електропровідного полотна на цинкові аркуші: здійснюється за допомогою спеціального клею – розчину бутілкаучуку в бензині в співвідношенні 1:20. Цинкові аркуші змазують клеєм, накладають електропровідне полотно й пропускають через валки.

4) Просочення кабельного паперу в електроліті та нанесення самозгущувальної пасти здійснюється так само як і для елементів циліндричної конструкції. Основна відмінність полягає в тому, що безпосередньо після нанесення шару самозгущувального електроліту пастова діафрагма укладається на цинкові листи, а потім прогрівається.

5) Штампування цинкових електродів здійснюється на ексцентрикових пресах.

5.Складання елементів

Складання галетних елементів здійснюється на автоматах АЗЕП. Позитивний електрод укладається в касету з живильника, обертається папером і укладається на цинковий електрод, звернений до нього діафрагмою. Касета з обраним галетним елементом надходить на операцію затягування в полівінілхлоридну плівку. Спіральне розтяжне обладнання розтягує попередньо нагріте кільце з полівінілхлоридної трубки, надаючи йому форму відповідну до периметра агломерату. За допомогою виштовхувача елемент подається усередину кільця, яке внаслідок еластичності щільно стягує деталі елемента.

2.5. Манганцево-цинкові ХДС з лужним електролітом

Електрохімічна система:



НРК=1,55-1,65 В

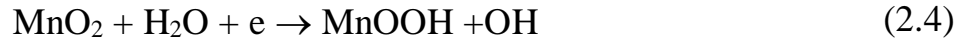
U_н=1,5 В

Теоретична питома енергія – 312 Вт·год/кг

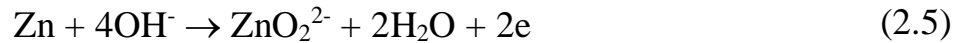
Практична питома енергія – 100-180 Вт·год/кг

Струмоутворюючі реакції.

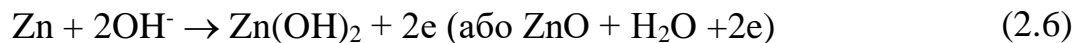
Відновлення діоксиду манганцю відбувається за твердофазним механізмом



Окиснення Zn відбувається по реакції (первинний процес)



і пов'язане з витрачанням великої кількості луги 2 іона OH^- на кожний електрон (10 мл електроліту на 1 А·год). В умовах обмеженого об'єму електроліту відбувається швидке насичення розчину цинкатором і починається вторинний процес



Витрата іонів OH^- на вторинному процесі скорочується вдвічі, що в умовах дифузійних обмежень за OH^- -іонами полегшує перебіг процесу.

Сумарна струмоутворююча реакція:



Номенклатура лужних МЦ-елементів

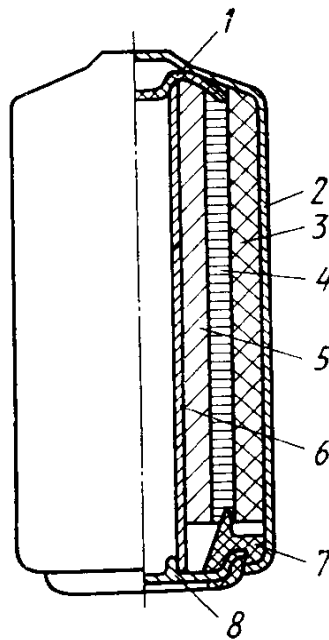
Лужні МЦ-елементи виготовляють циліндричної й чашкової конструкції (елементи чашкової конструкції використовуються тільки в складі батарей).

Циліндричні МЦ-елементи з лужним електролітом (рис. 2.5)

Найбільш популярні циліндричні елементи наведені в табл. 2.3:

Таблиця 2.3. – Циліндричні елементи

Позначення	Габарити, мм		Маса, г	Ємність, А·год
	d	h		
LR6	14,5	50,5	25,0	1,1
LR14	26,2	50,0	65,0	3,4
LR20	34,2	61,5	140,0	5,5



1 – ізолююча прокладка; 2 – корпус елемента – сталевий нікельований стаканчик; 3 – позитивний електрод; 4 – пастова діафрагма із загущеного електроліту; 5 – негативний електрод; 6 – струмовідвод негативного електрода; 7 – ізолятор із поліетилену; 8 – кришка;

Рисунок 2.5 – Конструкція циліндричних елементів

2.6. Основні технологічні операції виготовлення МЦ-елементів з лужним елетролітом

1. Приготування агломератної суміші.

Агломератна суміш складається з діоксида манганцю у вигляді ЕДМ-2, графіту й ацетиленової сажі, узятих у певному співвідношенні, що залежить від призначення ХЛС.

Для елементів типу LR6, LR14, LR20 застосовується наступне співвідношення компонентів агломератної суміші:

ЕДМ-2	84,0 %
Графіт елементний ГЕ-3	12,5 %
Сажа (вуглець технічний елементний)	3,5 %

ЕДМ-2 сушать, при необхідності розмелюють, просівають і зважують. Потім усі компоненти перемішують у змішувачі сухого перемішування. Після цього активну масу звожують електролітом (10 мл на 100 г сухій суміші) і знову перемішують. Склад отриманої активної суміші контролюють на вміст окремих компонентів.

Після вологого перемішування агломератну суміш піддають ущільненню шляхом пропущення через ущільнювальні вальці, після чого вона гранулюється шляхом послідовного продавлювання через сита з отворами 4-5 мм і 2,0-2,5мм.

Гранульований матеріал має вологість 8,5-9,5 %.

2. Виготовлення позитивних електродів

Позитивні електроди виготовляють шляхом запресовування агломератної суміші в порожнину корпусу елемента.

Корпус елемента являє собою сталевий стакан з контактним виступом на дні, отриманий методом послідовного штампування й покритий шаром нікелю 3-6 мкм зі стандартного сульфатнокислого електроліту нікелювання.

3. Приготування електроліту

Склад електроліту (г/л):

Калію гідроксид $670,0 \pm 10,0$

Цинку оксид $50,0 \pm 10,0$

Щільність розчину – $1,47-1,51 \text{ г/см}^3$

Установка для приготування електроліту зазвичай розміщується в кілька рівнів, що забезпечує його мимовільне переміщення. Приготування електроліту здійснюється в пластмасових баках, забезпечених лопостною

механічною мішалкою. Луг у розрахунковій кількості розчиняється у верхньому баку, забезпеченому мішалкою. Отриманий гарячий розчин через капроновий фільтр зливається в бак, виконаний з нержавіючої сталі. У ньому після охолодження електроліт коригується за густиною й аналізується на вміст солей заліза. Якщо концентрація заліза перевищує норму, в розчин додають цинковий порошок (50 г на 1 літр розчину) і нагрівають до температури 70-80 °С. Цинк відновлює сполуки заліза до металу, який випадає в осад. Цинк, що залишився, розчиняється в КОН



Після очищення розчин фільтрують і додають оксид цинку в такій кількості, щоб загальний зміст цієї речовини становив 40-60 г/л. Отриманий електроліт зберігають і транспортують у поліетиленовій герметично закритій тарі.

4. Виготовлення негативних електродів.

Цинкові електроди не є окремою деталлю й виготовляються безпосередньо усередині елемента при складанні. Вони являють собою пасту, що містить (%):

Порошок цинковий ПЦ-6	94,3
Оксид ртуті жовтий	1,5
Крохмаль	4,2
Електроліт	250 мл на 1 кг суміші.

Пастований цинк виготовляють у такий спосіб:

У змішувач завантажують сухі компоненти і премішують до отримання однорідної за кольором суміші. Потім додають попередньо охолоджений до 12-16 °С електроліт і знову перемішують до отримання однорідної суміші. Отриману пасту вивантажують у герметично закриті ємності і витримують протягом однієї години. Після цього паста вважається готовою.

Інші деталі негативних електродів - стрижневі струмовідводи, кришки.

Кришки – профільовані диски, виготовлені методом штампування з жерсті (сталі вкрита шаром олова). Відшамповані кришки армують поліетиленом.

Струмовідводи – вирубують за заданим розміром із сталевих рихтованих дротів, галтують і лудять зі стандартного лужного електроліту (9-12 мкм).

5. Приготування пастової діафрагми.

Пастова діафрагма являє собою загущений електроліт. Вона не є окремою деталлю і виготовляється безпосередньо всередині елемента під час складання. Як загущуючу речовину використовується крохмаль у кількості 250 г/л.

Приготування загущеного лужного електроліту здійснюється таким чином:

Електроліт заливають у спеціальний бак з мішалкою і водяним охолодженням. Електроліт охолоджують до температури 9-12 °С, додають крохмаль, перемішують до отримання однорідної суміші та фільтрують через капронове сито.

Пасту можна зберігати не більше 72 годин у баках установки нанесення діафрагм.

6. Складання елементів

Особливістю технологічного процесу складання елементів є те, що операції виготовлення негативного електрода і пастової діафрагми, встановлення струмовіду негативного електрода об'єднані з герметизацією елемента. Складання елементів здійснюється на автоматах. Послідовність окремих операцій під час складання елементів:

1) Вставка ізолювальної прокладки в корпус із запресованим позитивним електродом.

2) Введення в порожнину позитивного електрода масу негативного електрода і загущений електроліт.

3) Формування негативного електрода і діафрагми.

4) Нанесення герметизуючого мастила на внутрішню поверхню горловини корпусу.

5) Встановлення струмовідводу негативного електрода.

6) Встановлення кришки на струмовідвід.

7) Герметизація елемента шляхом завальцювання.

8) Перевірка електропараметрів.

9) Маркування

10) Пакування.

2.7. Чашкові елементи

Чашкові елементи використовуються тільки в складі батарей.

Значним кроком у розвитку батарей стало створення чашкової конструкції елементів. Чашкову конструкцію мають батареї: 6F22, 6LR21.

Залежно від сполуки позитивного електрода й конструктивних особливостей вони можуть відноситися до повітряно-цинкової або марганцево-повітряно-цинкової системі.

Повітряно-цинкова система:



НРК=1,65 В

U_н=1,4 В

Теоретична питома енергія – 400 Вт·год/кг

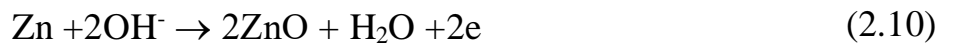
Практична питома енергія – 150-200 Вт·год/кг

ВЦ-елементи відрізняються від інших тим, що активною речовиною катода є кисень повітря, яке при розряді відновлюється до ОН⁻-іонів у лужному електроліті



Для цього позитивний електрод повинен мати високу електронну провідність і електрокаталітичні властивості. Структура електрода характеризується певним співвідношенням газових і рідинних пор, причому електрод не повинен просочуватися розчином наскрізь. Із цією метою електрод роблять двошаровим – гідрофільним з боку сепаратора, і гідрофобним із зовнішньої сторони. У якості електродного матеріалу використовуються вуглецеві матеріали.

Анодний процес:



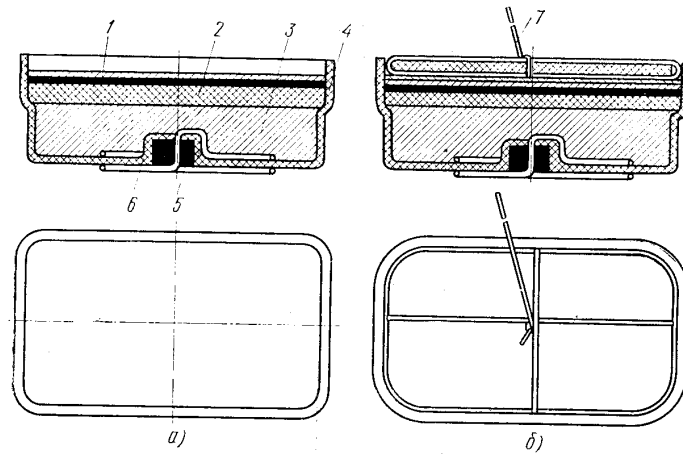
Сумарна струмоутворююча реакція:



Різновидом ВЦ-елементів є повітряно-марганцево-цинкові ХДС, до складу катода яких уведена деяка кількість діоксида манганцю. Це дозволяє стабілізувати розрядну напругу при підвищених струмах – коли швидкість розряду кисню обмежена дифузією, починає протікати реакція відновлення MnO_2 . Крім того діоксид манганцю збільшує каталітичну активність електрода.

Корпус елемента батареї 6F22 (рис. 2.6) виготовлен з полівінілхлоридної смоли.

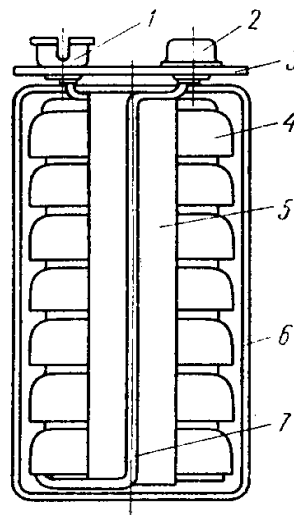
Дно корпусу має центрально розташований виступ з отвором, через який проходить дротовий струмовідвід. Отвір залитий епоксидно-діановою композицією, яка герметизує вузол і закріплює струмовідвід. Позитивний електрод виконаний у вигляді двошарової таблетки напесованої на сталеву сітку, яка є механічним каркасом електрода. Зовнішній шар виконаний з гідрофобної агломератної суміші.



a – середній елемент секції (батареї); *б* – крайній елемент секції (батареї); 1 – позитивний двошаровий електрод з агломератної суміші відповідної сполуки; 2 – пастова діафрагма із загущеного електроліту; 3 – негативний електрод з пастированого цинку; 4. – корпус із полівінілхлоридної плівки; 5 – виступ корпуса, залитий епоксидною композицією; 6 – струмовідвід негативного електрода; 7 – струмовідвід позитивного електрода.

Рисунок 2.6. Конструкція чашкових елементів повітряно-марганцево-цинкової системи

Батарея 6F22 складається з послідовно з'єднаних чашкових елементів (рис. 2.7).



1,2 – контакти батареї; 3 – контактна пластина; 4 – чашковий елемент; 5 – бандаж;
6 – внутрішній поліетиленовий чохол; 7 – струмовідвід

Рисунок 2.7. Батарея чашкових елементів

Корпус одного елемента вставлений в інший таким чином, щоб негативний струмовідвід першого елемента стикався з позитивним електродом іншого. Секція стягнута бандажем (5). Струмовідводи (7) крайніх елементів виведені через отвори у внутрішньому поліетиленовому чохлах (6) до контактної пластини (3), на якій закріплені струмовідводи (1, 2). Батареї не герметичні, тому при зберіганні їх упаковують у запаяний поліетиленовий чохол.

2.8. Основні технологічні операції виготовлення чашкових елементів

1. Готування агломератної суміші.

Агломератна суміш для 6F22 складається з діоксида манганцю у вигляді ЕДМ-2, ацетиленової сажі й активованого вугілля (%):

ЕДМ-2	30
Сажа	20
Пил деревинно-вугільний	50

Гідрофільну агломератну суміш готують у такий спосіб:

ЕДМ-2 сушать, при необхідності розмелюють, просівають і зважують. Потім усе компоненти перемішують у змішувачі сухого перемішування. Після цього активну масу воложать електролітом (10 мл на 100 г сухій суміші) і знову перемішують. Склад отриманої активної суміші контролюють на вміст окремих компонентів.

Гідрофобну агломератну суміш готують у такий спосіб:

На 1 кг суміші додають 2 л розчину, що містить 100 г полістиролу й 25 г парафіну на 1 л толуолу. Компоненти перемішують у лопатовому змішувачі протягом 30 хв. Потім суміш сушать протягом 2 годин при температурі 110 °С у термостаті для видалення толуолу. Суху суміш розмелюють у кульовому порцеляновому млині й просівають через сито. Перед пресуванням суміш звожують толуолом.

2. Виготовлення позитивних електродів

Позитивні електроди виготовляють методом пресування.

Агломератну суміш напресовують на сталеву сітку таким чином. У багатомісну пресформу встановлюється касета для агломератів. Перша суміш дозується багатогніздовим дозатором. Потім у комірки прес-форми вставляється нарубана за заданими розмірами сталева сітка. Через дозатор надходить друга агломератна суміш. Після цього електроди пресуються на гідравлічному пресі

3. Приготування електроліту

Електроліт готується також як і для елементів циліндричної конструкції.

4. Приготування пастової діафрагми.

Пастова діафрагма готується в такий спосіб:

Електроліт охолоджують до температури 9-12 °С, додають крохмаль і пшеничне борошно, у кількості 250 г/л кожного, перемішують до одержання однорідної суміші, фільтрують через капронове сито й розливають у полівінілхлоридні форми, які передають на ділянку складання елементів.

Строк зберігання діафрагм 0,5 годин при 5-7 °С.

5. Виготовлення негативних електродів.

Цинкові електроди не є окремою деталлю й виготовляються безпосередньо усередині елемента при складанні. Вони являють собою пасту аналогічну (за складом) тієї, що застосовується для циліндричних лужних елементів.

6. Складання елементів

Складання елементів здійснюється на автоматизованих багатопозиційних механічних пресах і містить наступні стадії:

- 1) Укладання корпусів у матриці преса.
- 2) Дозування цинкової пасту й формування негативного електрода.
- 3) Укладання діафрагми.
- 4) Укладання позитивного електрода.

- 5) Складання елементів у батарею й запаювання її в поліетиленову плівку.
- 6) Витримка 48 година.
- 7) Перевірка напруги.
- 8) Припаювання струмовідводів і кришки.
- 9) Завальцювання батареї в корпус.
- 10) Пакування

2.9. Порівняльні характеристики манган–цинкових елементів

Напруга розімкненого кола свіжовиготовлених елементів із сольовим електролітом від 1,55 до 1,85 В і залежить від типу використаного діоксиду манганцю і складу активної маси; значення НРЛ знижується в міру розряду. Початкова напруга за малих струмів розряду становить 1,6-1,65 В, за великих 1,2-1,3 В. Кінцева напруга залежить від режиму розряду і складає 0,7-1,0 В.

Для манганець-цинкових елементів із сольовим електролітом характерна залежність розрядної ємності від струму і температури, а також нестабільність струму за умов розряджання (рис. 2.8-2.10).

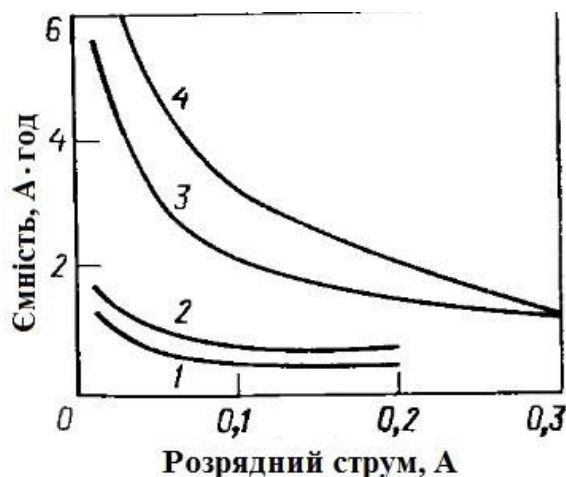
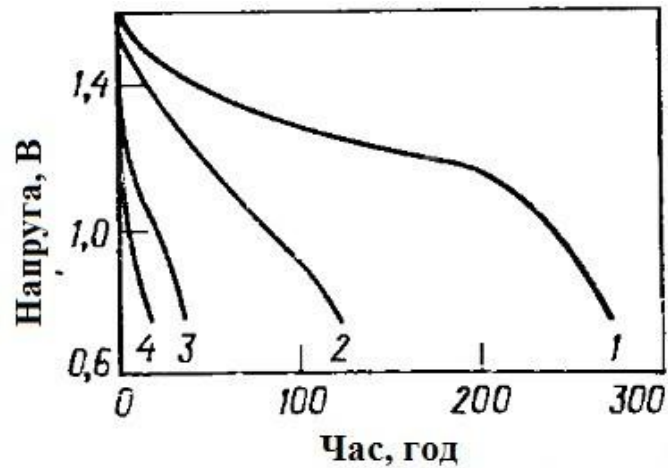


Рисунок 2.8. Залежність ємності циліндричних МЦ елементів R6 (1), R14 (2) і R20 (3, 4) від величини розрядного струму



1 – 20 °С; 2 – 0 °С; 3 – мінус 20 °С; 4 – мінус 40 °С

Рисунок 2.9. Розрядні криві елемента R20 при різних температурах і струмі розряду 0,02 А



Рисунок 2.10. Порівняльні розрядні криві МЦ елементів R20 із сольовим (1) і лужним (2) електролітом (струм розряду 0,25 А)

Ємність при переривчастому режимі розряду, як правило, вища ніж при безперервному. Лужні манганець-цинкові елементи мають порівняно нижче значення напруги розімкненого кола (1,5-1,7 В), але через більшу стабільність потенціалу катода і вищу його електропровідність розрядна напруга лужних елементів вища і стабільніша, ніж сольових.

Внутрішній опір лужних елементів у 10-20 разів нижчий, ніж сольових. При їх виготовленні активної маси цинку можна закласти у 1,5 рази більше, тому вони переважають сольові за питомою енергією. При малих розрядних струмах співвідношення ємностей дорівнює 1,5 а при підвищених струмах і безперервному режимі розряду воно становить 3-6.

3. РЕЗЕРВНІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Резервні ХДС являють собою первинні елементи або батареї, електроди яких у період зберігання не контактують із електролітом і приводяться в робочий стан (активуються) безпосередньо перед розрядом. У резервних ХДС поєднуються гарантований багаторічний строк зберігання з можливістю інтенсивного розряду, при якому вся ємність реалізується за час від декількох секунд до декількох годин. Короткочасність роботи дозволяє використовувати енергоємні системи, застосування яких звичайно неможливо через високий саморозряд. Своєрідною є і конструкція елементів, у яких для зниження дифузійних обмежень застосовують гладкі електроди, а в окремих випадках циркуляцію електроліту.

Резервні ХДС звичайно класифікують по типу використовуваного електроліту або розчинника.

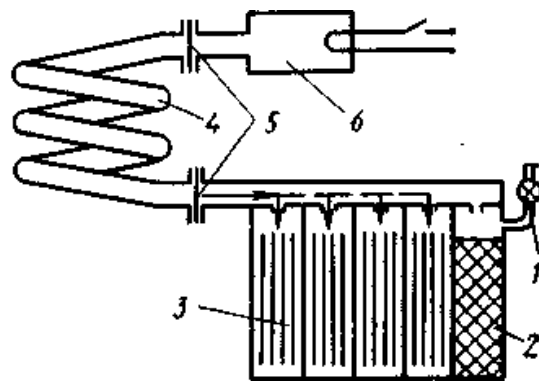
3.1. Елементи активовані кислотами (ампульного типу)

В ампульних батареях використовують такі електрохімічні системи, які здатні забезпечити високі питомі електричні характеристики, але мають високий саморозряд. Тому в процесі зберігання такої батареї в неробочому стані електроліт у ній не контактує з електродною активною масою, як в акумуляторах або сухих елементах, а укладений в окрему ємність – ампулу.

Відмінною рисою таких систем є те, що в них використовують досить агресивні електроліти (як правило, концентровані кислоти), що мають високу електричну провідність, а заливання електроліту в елементи проводиться під тиском. Це приводить до істотної відмінності техніко-експлуатаційних характеристик у порівнянні із традиційними ХДС – приведення елементів у дію протікає інтенсивно, займаючи іноді частки секунди, а найбільш ефективними є форсовані режими розряду.

Автоматично активована ампульна батарея – складний агрегат, до складу якого крім блоку елементів входять системи, що забезпечують зберігання електроліту, подачу його в необхідний момент в елементи, вивід газоподібних продуктів саморозряду, термостатування при зниженій температурі навколишнього середовища.

Обладнання ампульної батареї схематично показано на рис. 3.1.



1 – клапан; 2 – відстійник; 3 – блок елементів; 4 – ампула; 5 – діафрагма;
6 – генератор тиску

Рисунок 3.1. - Обладнання ампульної батареї

Блок елементів 3 має загальну магістраль для подачі електроліту (показане стрілкою), яка закінчується відстійником 2 із запобіжним клапаном 1. Металева ампула у вигляді змієвика 4 перекрита із двох сторін тонкими металевими діафрагмами 5. Ампула такої форми (існують і циліндричні ампули) витримує високий тиск і має розвинену поверхню, що дозволяє при необхідності швидко розігріти електроліт. Генератор тиску 6 являє собою металевий циліндр, у якому поміщений піропатрон з електрозапальником.

Для приведення батареї в робочий стан досить замкнути ланцюг електрозапальника. Піросуміш, що запалилася, генерує газ, тиск у генераторі 6 різко зростає, розриває діафрагми 5, і електроліт по живильній магістралі

надходить із ампули в елементи. Надлишок електроліту попадає у відстійник, заповнений пористим абсорбентом.

Слід зазначити, що контакт електроліту з електродами не є достатньою умовою миттєвого приведення в робочий стан ампульної батареї. Потрібно якийсь час, необхідний для просочення сепаратора електролітом, а також для виведення електродів зі стану пасивності, у якому вони можуть перебувати. Цей час становить від часток секунди до десятків секунд залежно від природи активних мас і електроліту, матеріалу сепараторів, конструкції елемента, способу подачі електроліту й інших факторів.

Типова розрядна характеристика ампульної батареї показана на рис.3.2, з якого випливає, що активація батареї пройшла за 2 сек., а розрядна напруга відрізняється стабільністю.

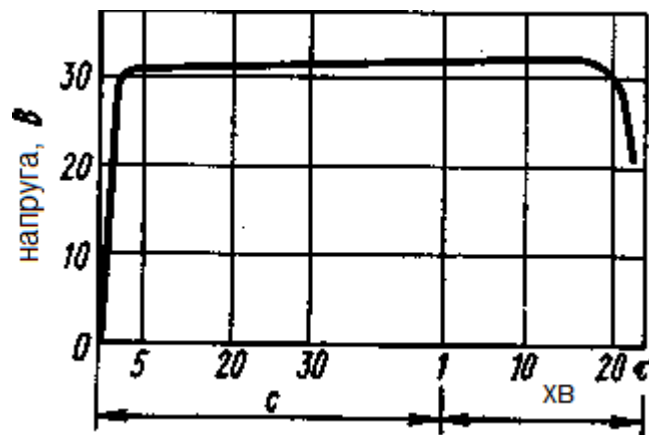


Рисунок 3.2. - Розрядна характеристика ампульної батареї

Час приведення ампульної батареї в дію є найважливішою експлуатаційною характеристикою. Він складається із часу заливання елементів електролітом і часу властиво активації. Тому час приведення в дію елемента дорівнює проміжку від моменту подачі імпульсу струму на електрозапалювач до моменту досягнення елементом номінальної напруги, а час активації – від моменту появи напруги на елементі до моменту досягнення їм номінального значення.

Основна область застосування ампульних джерел струму з короткими режимами розряду – авіакосмічна й військова техніка.

Найбільше широко в ампульних батареях застосовуються елементи наступних систем:

Свинцево-цинковий елемент

Електрохімічна система:



Напруга розімкненого кола = 2,5 В

Номінальна напруга = 2,2 В

Теоретична питома енергія –268 Вт·год/кг

Практична питома енергія –20÷70 Вт·год/кг

Тривалість роботи – 3÷5 хв.

Заміна свинцевого негативного електрода звичайного свинцевого акумулятора на цинковий дозволяє побільшати ЕРС системи, тому що потенціал цинку в даному розчині приблизно на 0.4 В негативніше потенціалу свинцю. Крім того зменшується витрата активних речовин на 1 А·год.

Принципова відмінність цинкового електрода від свинцевого полягає в тому, що цинк у сульфатнокислому розчині є розчинним електродом. Сульфатнокислий цинк, що утворюється при розряді, не залишається на електроді подібно сульфатнокислому свинцю, а переходить у розчин. Застосування розчинного електрода має перевагу перед нерозчинним у тому відношенні, що продукт розряду не ізолює активну речовину від зіткнення з електролітом, унаслідок чого коефіцієнт використання активної речовини значно підвищується. З іншого боку, застосування розчинного електрода має й негативну властивість, тому що вимагає збільшеного об'єму електроліту, що зменшує практичну питому енергію системи.

Струмоутворююча реакція:



Головним утрудненням при використанні системи як елемента є великий саморозряд цинкового електрода. Він протікає згідно з рівнянням з рясним газовиділенням:



Крім того, до недоліків системи слід віднести значну пасивацію негативного електрода при температурах нижче $-10\text{ }^\circ\text{C}$. При зниженні температури електроліту й підвищенні розрядної щільності струму поблизу негативного розчинного електрода відбувається перенасичення електроліту сульфатнокислим цинком. У результаті цього на цинку з'являється малорозчинна плівка сульфатнокислого цинку, яка й обумовлює його пасивність при вищевказаних умовах розряду

Конструкція свинцево-цинкового елемента

Корпус має форму прямокутного паралелепіпеда. Виконаний з кислотостійкого матеріалу (поліетилен, полівінілхлорид). Виготовляється методом лиття під тиском. Електроди являють собою плоскопаралельні пластини. Негативний електрод виготовлений з амальгамованої цинкової фольги. Позитивний – може виготовлятися двох видів:

- з тонких фольгових пластин свинцю. Фольга для одержання на ній шару діоксида свинцю піддається перхлоратному формуванню з наступним зарядом у розчині сульфатної кислоти.

- намазні електроди, конструкція яких аналогічна електродам свинцевих акумуляторів. Каркас виготовлений або зі свинцево-сурм'яного сплаву (стандартна решітка), або з мідної освинцьованої сітки.

У якості сепаратора використовуються тонкі аркуші кислотостійкого паперу. У якості електроліту – 4 N розчин сульфатної кислоти.

Свинцево-кадмієвий елемент

Електрохімічна система:



Напруга розімкненого кола = 2,2 В

Номінальна напруга = 2,2 В

Теоретична питома енергія – 215 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 15÷40 Вт·год/кг

Тривалість роботи – 3÷5 хв.

Струмоутворююча реакція:



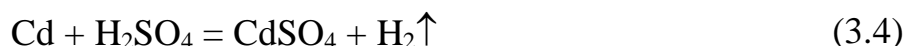
У цьому елементі, як і у свинцево-цинковому, негативний електрод є розчинним. На відміну від свинцево-цинкового, даний елемент чудово працює при низьких температурах. Він є єдиним елементом, який після заливання електроліту при –54 °С може негайно віддавати ємність при значній питомій потужності.

Конструкція елемента аналогічна елементу системи Zn/PbO₂. Конструкція позитивного електрода аналогічна звичайному намазному електроду свинцевого акумулятора. Негативний електрод також є намазним. Намазка проводиться пастою, що складається з оксиду кадмію, замішаного на воді. Губчатий кадмій виходить із пасти шляхом формування. Решітки пластин для обох електродів виготовляються зі свинцево-сурм'яного сплаву. З успіхом застосовують і мідні освинцьовані решітки, що підвищує питому енергію елементів, особливо при коротких режимах розряду й низькій температурі. При менш жорстких режимах у якості негативного електрода можливе застосування листового гофрованого або перфорованого кадмію.

Сепаратором служать спеціальні сорти кислотостійкого паперу й міпор. Електролітом є 4 N розчин сульфатної кислоти.

У порівнянні зі свинцево-цинковими питомі характеристики свинцево-кадмієвих елементів при нормальній температурі розряду трохи нижче, але при низьких температурах значно вище.

Саморозряд кадмієвого електрода менший, ніж цинкового, але все ж таки значний і супроводжується виділенням водню:



Свинцевий елемент із хлорною кислотою

Електрохімічна система:



Напруга розімкнутого кола = 1,85÷2,23В (залежно від концентрації хлорної кислоти 40÷70 %)

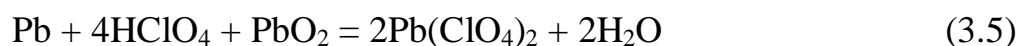
Номінальна напруга = 1,8 (2,2) В

Теоретична питома енергія – 126 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 20÷40 Вт·год/кг

Тривалість роботи – до 30 хв.

Струмоутворююча реакція:



Обоє електроди в цьому елементі є розчинними. Внаслідок цього коефіцієнт використання активних речовин значно підвищується, особливо при коротких режимах розряду й низьких температурах. Електрорушійна сила системи залежить від концентрації кислоти. Застосування розчинів вище 70 % концентрації не рекомендується, тому що вони є вибухонебезпечними при підвищених температурах.

Елемент має наступну конструкцію. Активною речовиною позитивного

електрода служить діоксид свинцю, електролітично осаджений на нікелеву, залізну, мідну або сталеву сітчасту основу. На відміну від діоксида свинцю, застосовуваного у звичайних свинцевих акумуляторах, він повинен бути по можливості щільним, щоб захистити основу від впливу електроліту й від утворення з нею короткозамкненої пари. Негативний електрод також являє собою електролітично осаджений свинець або гладкий свинцевий аркуш. У залитому стані елемент має більший саморозряд як через негативний, так і через позитивний електрод. Саморозряд негативного електрода супроводжується газовиділенням і рівний 0,25 дм³ у тиждень із 1 см² поверхні свинцевого електрода:



Електроліт слабо діє на активну речовину позитивного електрода, але інтенсивно реагує з матеріалом його решітки. Внаслідок цього позитивний електрод обмежує строк зберігання елемента після заливання. У сухому стані час зберігання елемента не обмежений, але після заливання він повинен бути використаний негайно. Залежність питомої енергії від питомої потужності у свинцевих елементах із хлорною кислотою приблизно така ж, як у свинцево-кадмієвих елементах, а інтервал роботи від +55 до –60 °С.

В елементах описаної конструкції можливо застосовувати й інші кислоти, як наприклад кремнійфтористоводневу H_2SiF_6 , у якій електроди свинцевого акумулятора також є розчинними.

Срібно-цинковий елемент

Крім кислот в ампульних системах використовується луг. Широко застосовуються резервні батареї срібно-цинкової системи, призначені для розряду більшими струмами протягом не тривалого часу.

Електрохімічна система:

Zn|KOH|AgO

Напруга розімкненого кола – 1,85 В

Номінальна напруга – 1,55 В

Теоретична питома енергія – 523 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 20÷70 Вт·год/кг

Тривалість роботи – до 30 хв.

Струмоутворююча реакція:



При виконанні цієї системи у вигляді наливних елементів багато недоліків, властивих СЦ акумуляторам, відпадають. Наприклад, збільшується схоронність у незалитому стані й скорочується час приведення в робочий стан, відпадає необхідність у ретельній багатошаровій сепарації, що зменшує внутрішній опір і підвищує питому енергію при коротких режимах розряду.

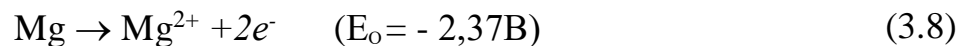
Найголовнішою відмінною рисою потужних резервних елементів короткочасної дії в порівнянні з акумуляторами є застосування в якості негативного електроду гофрованого й перфорованого листового цинку або цинку, електролітично осадженого на електропровідну металеву основу, і менш ретельна сепарація між електродами.

3. 2. Елементи активовані водою

У водоактивованих батареях електролітом служить природна вода, як прісна, так і солоня (морська). Перевага такого електроліту – доступність і неагресивність, недолік – невисока електрична провідність. Перші водоактивовані батареї, у яких використовувалася система магній – хлорид срібла, з'явилися в США (1943).

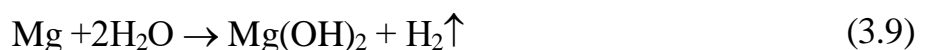
Батареї цього типу розраховані переважно на середні режими розряду й мають порівняно невисокий для активуємих елементів саморозряд, що пояснюється помірною електрохімічною активністю застосовуваних систем. У якості анода звичайно використовують магній і його сплави. Доцільність застосування магнію як анодного матеріалу для резервних елементів обумовлена тим, що він має більш негативний (у порівнянні із цинком) електродний потенціал і невелику питому витрату металу – 0.45 г/А·год. Після активації вони можуть працювати при температурі до -50°C за рахунок тепла, що виділяється при взаємодії магнію з водою.

Струмоутворююча анодна реакція зводиться до іонізації магнію:



В умовах навколишнього середовища магній перебуває в пасивному стані, реакція стає можливою при частковому руйнуванні пасивуючої плівки під дією хлорид-іонів. Депасивація в міру зростання струму посилюється.

Оскільки при розряді поверхня магнію переходить в активний стан, реалізується гальванічний короткозамкнений елемент магній – вода при різниці стандартних електродних потенціалів більш 1,5 В (значення E° для водневого електрода при рН=7 становить -0,41 В и при рН=14,0-0,83 В). У результаті на електродній поверхні одночасно з розрядом протікає саморозряд магнію, який складається із двох сполучених реакцій: анодного розчинення магнію й катодного відновлення води до водню:



З ростом струму швидкість саморозряду збільшується. Це явище, назване негативним різницеvim ефектом (або диференц-ефектом), має серйозні наслідки. По-перше, анодний стаціонарний потенціал магнію виявляється компромісним стосовно рівноважних потенціалів іонізації магнію й відновлення водню й тому значно нижче очікуваного (у морській воді близько

–1,4 В). Для зсуву компромісного потенціалу в негативну сторону необхідно так модифікувати поверхню магнію, щоб зменшилася перенапруга реакції (3.8) або збільшилася перенапруга відновлення водню. Таку модифікацію можна досягти легуванням магнію металами, що мають високу перенапругу виділення водню (Pb, Tl, Hg і ін.), або амальгамуванням поверхні магнію. По-друге, із цієї причини навіть у самих сприятливих умовах розряду коефіцієнт використання магнію не перевищує 65 %. По-третє, відбувається енергійне виділення теплоти, що утворюється безпосередньо при розряді, і теплоти, у яку переходить зміна хімічної енергії по реакції (3.9). Підвищення температури прискорює саморозряд.

Однак завдяки саморозігріву водоактивовані джерела струму можна експлуатувати при температурі навколишньої атмосфери до -55°C .

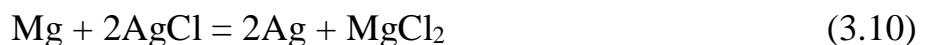
У цілому явище негативного різницевого ефекту не дозволяє реалізувати високі енергетичні можливості, закладені в магнії як в анодний матеріал.

Срібно-магнієвий елемент.

Електрохімічна система:



Струмоутворююча реакція:



Напруга розімкненого кола –1,80 В

Номінальна напруга – 1,65 В

Теоретична питома енергія –310 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 40÷60 Вт·год/кг

Тривалість роботи – кілька годин.

Хлористе срібло й магній мають здатність прокатуватися у вигляді найтонших стрічок, які добре звиваються в рулон. Одна з таких конструкцій елемента показана на рис.3.3:

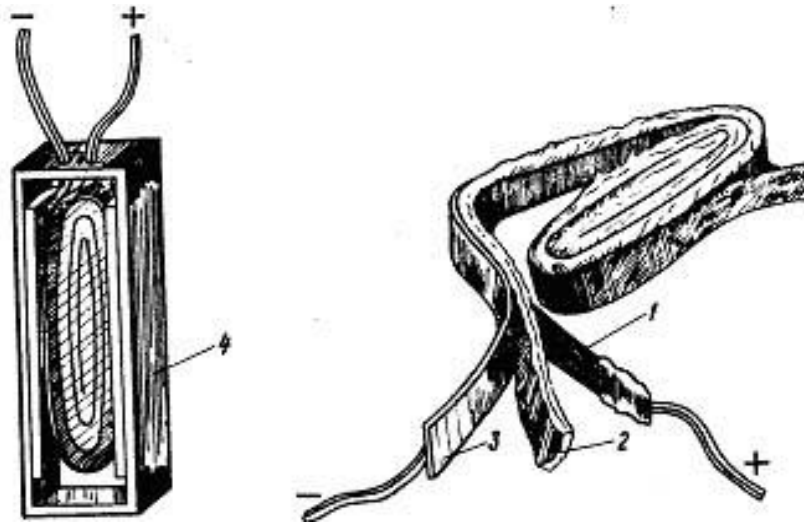


Рисунок 3.3. - Конструкція срібно-магнієвого елемента

Позитивний електрод (1) являє собою срібну сітку, на яку навальцовано або намазане хлористе срібло. Срібна сітка є струмовідводом позитивного електрода. У якості негативного електрода виуористовується магнієва стрічка (3). Між позитивним і негативним електродами прокладається вата (2), що служить для поглинання води й електроліту. Елемент поміщений у пластмасовий корпус (4).

Один з електролітичних методів одержання хлористого срібла полягає в анодній обробці срібла в розчині хлоридної кислоти. Хлористе срібло має високий опір, тому застосовується лише у вигляді тонких шарів, що становлять приблизно 1/3 товщини срібної фольги.

Для збільшення питомої енергії резервних батарей до хлористого срібла додають персульфати лужних металів. Останні активуються сполуками срібла й самі стають ефективними деполяризаторами. Реакція деполяризації протікає за рівнянням:



Вартість елементів з такими добавками значно зменшується.

Мідно-магнієвий елемент

Електрохімічна система:



Напруга розімкненого кола – 1,70-1,80 В

Номінальна напруга – 1,55 В

Теоретична питома енергія – 410 Вт·год /кг

Практична питома енергія – 30÷40 Вт·год /кг

Тривалість роботи до 10 годин.

Струмоутворююча реакція:



Елементи цієї системи, подібно срібно-магнієвим елементам, добре працюють при низьких температурах і високих навантаженнях. Вартість їх нижче, але питома енергія трохи менша.

Один з варіантів конструкції мідно-магнієвих елементів виконаний у вигляді галетних батарей (рис.3.4):

Мідна фольга (1), що закриває одну сторону магнієвого негативного електрода (2), перебуває в електричному контакті з мідною сіткою (4), у яку вмурована хлориста мідь (3). Між позитивним і негативним електродами міститься вата (5), перекладена шарами целофану (6), що й служить для всмоктування електроліту.

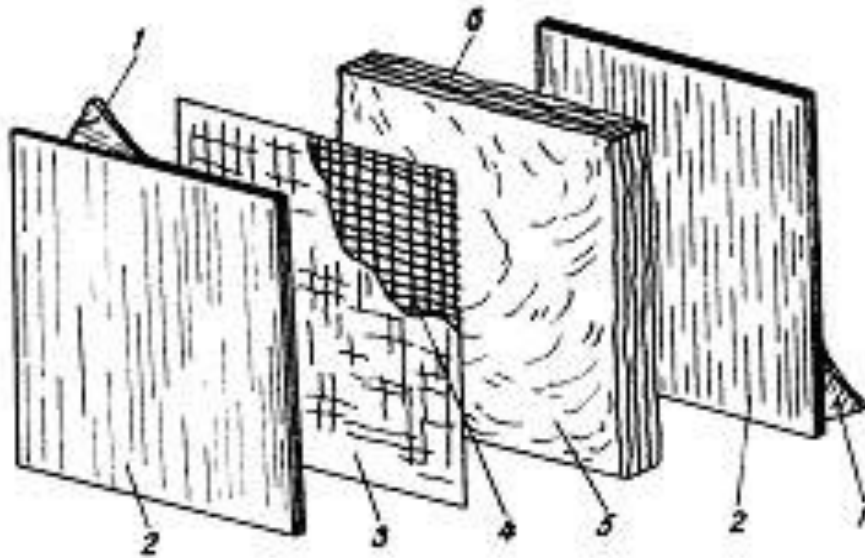


Рисунок 3.4. - Конструкція мідно-магнієвого елемента

Свинцево-магнієвий елемент.

Електрохімічна система:



Струмоутворююча реакція:



Напруга розімкненого кола – 1,40 В

Номінальна напруга – 1,30 В

Теоретична питома енергія – 248 Вт·год /кг

Практична питома енергія – 50÷70 Вт·год /кг

Тривалість роботи – до 10 година.

Система подібна мідно-магнієвої, але застосування хлористого свинцю більш зручно, тому що одноклориста мідь – нестійка сполука, що окислюється киснем повітря, особливо у вологому стані. Хлористий свинець

не вимагає настільки ретельної герметизації при зберіганні до заливання електролітом. Елементи мають галетну конструкцію. Вони активуються прісною або морською водою під навантаженням і можуть працювати в інтервалі температур від +50 до –60 °С.

Мідно-оксидний елемент

Електрохімічна система:



Напруга розімкненого кола – 0,9 В

Номінальна напруга – 0,8 В

Теоретична питома енергія – 250 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 50÷70 Вт·год/кг

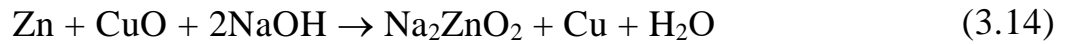
Тривалість роботи – 300÷500 годин.

Елементи системи цинк – оксид міді є найпоширенішими, тому що простота конструкції й експлуатаційна невибагливість дозволяють застосовувати їх в обладнаннях, що вимагають високої надійності. До того ж можливість відновлення відпрацьованих позитивних мідних пластин для багаторазового їхнього використання є позитивною якістю елементів цього типу.

Позитивний електрод елемента складається з порошкоподібної оксиду міді, замішаного на розчинному склі. Після ряду термічних операцій електрод здобуває необхідну пористість і механічну міцність.

Негативний електрод елемента литий і складається із цинку з домішкою ртуті. Електролітом мідно-оксидного елемента служить розчин їдкого натру щільністю 1,19÷1,21 г/см³ або їдкого калію щільністю 1,26 г/см³ (при температурі –30 °С й нижче).

Струмоутворююча реакція:



Напруга в процесі розряду змінюється від 0,8 до 0,5 В. Однак, середня напруга розряду досить стабільна й тримається в межах 0,65 В, що забезпечує живлення апаратури без застосування стабілізаторів напруги. До гідностей мідно-оксидного елемента відноситься великий термін служби при практично відсутньому саморозряді, висока стабільність розрядної характеристики й відносна дешевина.

Мідно-оксидні елементи випускаються у двох модифікаціях – морські МОЕМ і загального призначення МОЕ. Морські елементи в якості електроліту мають розчин їдкого калію. Елементи випускаються у вигляді блоків пластин, а корпуси проводяться й поставляються окремо, тому при використанні мідно-оксидних елементів у стаціонарних установках у міру виходу з ладу елементів замовляються тільки блоки пластин.

Ступінь розряду елементів контролюється візуально. Контроль здійснюється по спеціальних індикаторних панелях, наявних на негативних електродах. Ступінь виснаження елемента визначається по розкладанню індикаторних панелей.

Недоліком елементів цього типу є низька напруга й неможливість використання в апаратурі, що транспортується. Правда, перший з перерахованих недоліків може бути усунутий шляхом обробки оксиду міді в слабкому (5 г/л) розчині сульфїду натрію Na_2S . Напруга оброблених МОЕ становить 0,84-0,75 В.

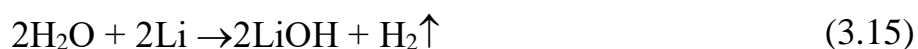
3.3. Елементи з літїєвими анодами

Ідея використання реакції виділення водню з води в якості катодної струмоутворюючої реакції досить приваблива. Джерело струму, побудоване за цим принципом, складається з анодів, що розчиняються, і інертних катодів для виділення водню. Конструкція проста – не потрібно ні порошкоподібних

реагентів, ні сепараторів та ін. Основний реагент (вода) – скрізь доступний, особливо при використанні джерела струму для живлення апаратури морської техніки.

Найбільш перспективним анодним матеріалом є літій ($E^0 = -3,056$ В, $k_{Li} = 0,259$ г/А·год) .

Практична реалізація джерел струму на основі системи літій-вода була здійснена після того, як було встановлено, що мимовільне розчинення літію у воді за реакцією:



припиняється після досягнення в приелектродному шарі концентрації $\text{LiOH} \geq 1,5$ М. У цей момент на поверхні електрода утворюється тонка плівка. Плівка, за даними електронно-мікроскопічних досліджень, однорідно-пориста. Пори в плівці заповнені електролітом, що забезпечує їй потрібну провідність. Сполука твердої фази плівки, що утворюється при анодному процесі, остаточно не ідентифікована. Однак виявлене, що на поверхні літію виникають при розчиненні мінімум дві морфологічні модифікації плівки: темно-сіра усередині й білий шар зверху. Рентгеноструктурний аналіз показує, що темно-сіра плівка являє собою твердий гідроксид літію з незначними кількостями гідратованого гідроксиду. Біла поверхнева плівка ідентифікується як моногідратний гідроксид літію із кристалічною структурою. Ймовірно, що плівка на літії в цілому являє собою тверду пористу фазу змінного хімічного складу, збагачену літієм убік металу, а водою – убік електроліту, тверда фаза плівки є електроізолятором. Загальна товщина пористої плівки оцінюється величиною $6 \div 9 \cdot 10^{-2}$ см. Встановлено, що 5 % об'єму плівки заповнене електролітом, що забезпечує іонну провідність. Пористість плівки на літії залежить від концентрації й температури електроліту. Чим вище концентрація лугу й нижче температура, тим більш щільна й менш пориста плівка утворюється на літії.

Електроопір плівки при цьому міняється в значно більшому ступені, чому її товщина ($0,33 \div 4,55 \text{ Ом/см}^2$).

Відсутність електронної провідності в матеріалі твердої фази плівки дозволяє використовувати оригінальний конструктивний принцип реалізації ХДС на цьому металі: катод можна притискати до анодної поверхні без погрози короткого замикання, тому що електроізолююча плівка, володіючи тільки іонною провідністю, виконує функції міжелектродного сепаратора.

Електрохімічна система:



Напруга розімкнутого кола – 2,2 В

Номінальна напруга – 1,8 В

Теоретична питома енергія – 8500 Вт·год/кг

Практична питома енергія – $400 \div 3000 \text{ Вт·год/кг}$

Одержання таких високих значень питомої енергії в реальних джерелах можливо, якщо маса літію, що запасається, суттєво перевершує вагу всіх інших елементів конструкції джерела. Тобто в ХДС великої ємності при відносно невисоких рівнях генерируємої потужності, коли омичні й поляризаційні втрати зведені до мінімуму, а коефіцієнт використання літію досягає максимальних значень.

Інертний катод (Me) виготовляють із дешевих матеріалів з низькою перенапругою реакції катодного виділення водню з води. Використовуються залізо, нікель і їх сплави. Для забезпечення відводу продуктів реакції (водень, гідроксид, тепло) катод виготовляють сітчастим або з наскрізними порами.

Струмоутворююча реакція водно-літійових елементів має вигляд:



Механізм корозійної реакції ідентичний струмоутворювальній і зумовлений роботою локальних мікрокатодів у літій. Тому корисний вихід енергії з літію залежить від ефективності й легкості протікання водневої реакції на зовнішньому катоді. Якщо забезпечити більш інтенсивне виділення водню на інертному катоді, то робота внутрішніх мікрокатодів на літій як би задавлюється, швидкість корозії падає, спостерігається позитивний диференц-ефект. Вважається, що досяжною є швидкість струмогенеруючого процесу до 90 % від загальної швидкості розчинення (коефіцієнт використання).

Електролітом служить вода (частіше морська). При першому запуску в неї додають деяку кількість LiOH. Після початку роботи концентрація лугу в розчині через реакцію (3.16) поступово зростає. З контуру циркуляції електроліту постійно видаляють частину концентрованого розчину й вводять у нього нові порції води. Регулюючи швидкість циркуляції, можна дуже точно регулювати стаціонарну концентрацію лугу поблизу електродів.

Типова вольт-амперна крива показана на рис. 3.5.

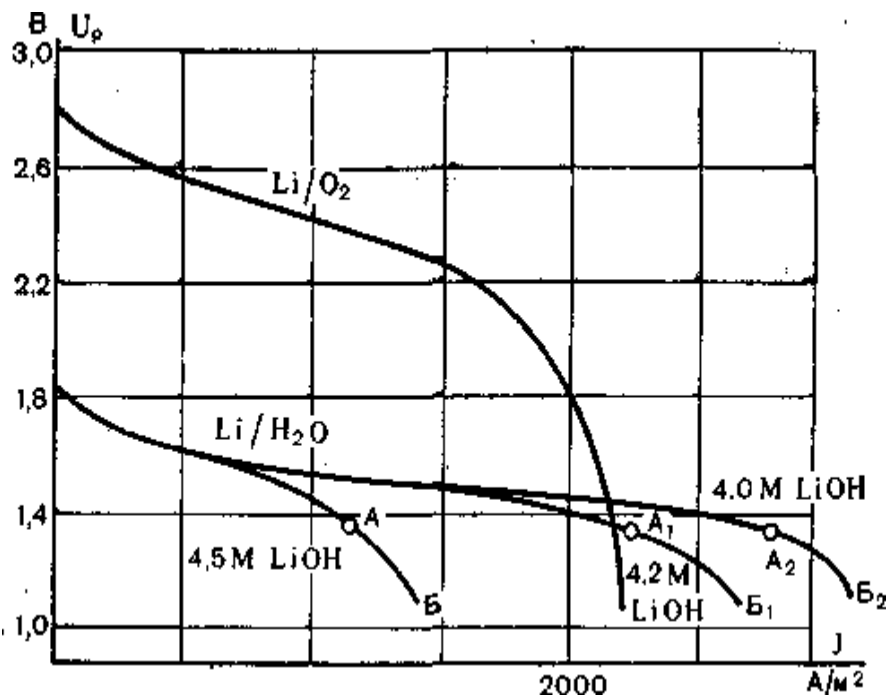


Рисунок 3.5. Вольт-амперні характеристики повітряно-літійових і водно-літійових елементів

Положення падаючої ділянки АБ залежить від концентрації LiOH. Максимальна ефективність (мінімальний вплив саморозряду) виходить, якщо робоча точка лежить поблизу точки А, тобто поблизу початку спаду U цих умов напруга розряду становить 1,1-1,4 В.

Розроблено автоматичне обладнання, яке при зміні щільності струму, температури або інших факторів впливають на швидкість циркуляції електроліту з метою встановлення оптимальної концентрації LiOH. Індикатором служить потенціал електрода, який є гарним показником ступеня пасивування електрода. З використанням таких систем можна працювати в інтервалі густин струму від 0,5 до 6,0 кА/м². Стаціонарна концентрація LiOH міняється при цьому в діапазоні від 4,5 до 3,5 моль/л. При ретельному регулюванні концентрації можна одержати коефіцієнт використання літію 50- 80 %.

Водно-літієві батареї розробляються для використання в різних морських обладнаннях: в електричних торпедах, буях, підводних апаратах.

Для наземного застосування, коли неможлива безперервна подача води, розробляють варіанти цієї системи із двома принциповими відмінностями:

а) використовується зовнішній окиснювач – кисень повітря;

б) відкритий циркуляційний контур, у який ззовні додається вода, замінюється замкненим контуром. Проблема видалення продукту реакції LiOH і регулювання його концентрації вирішується додаванням CO₂; при цьому надлишок LiOH перетворюється в малорозчинний карбонат літію.

Загальна стумоутворююча реакція здобуває порівняно простий вид:



Через меншу ефективність повітряного електрода щільності струму в повітряно-літієвому елементі не перевищують 1,5 кА/м². Пов'язане із цим зменшення потужності трохи компенсується більш високою напругою розряду, що становить 2,2-2,4 В. Напруга розімкнутого кола елементів дорівнює 3,4 В. Для установки в цілому (включаючи запас CO₂) можуть бути

отримані значення питомої енергії 300-350 Вт·год/кг. Розробка повітряно-літієвих батарей поки менш просунута, чим розробка водно-літієвих. Проводяться також роботи зі створення літієвих джерел струму з використанням у якості окиснювача перекису водню.

Конструкція водно-літієвих батарей

Залежно від потужності, яку необхідно одержати від джерела струму, виготовляють два типи конструкцій – з непроточним і із проточним електролітом.

З непроточним електролітом

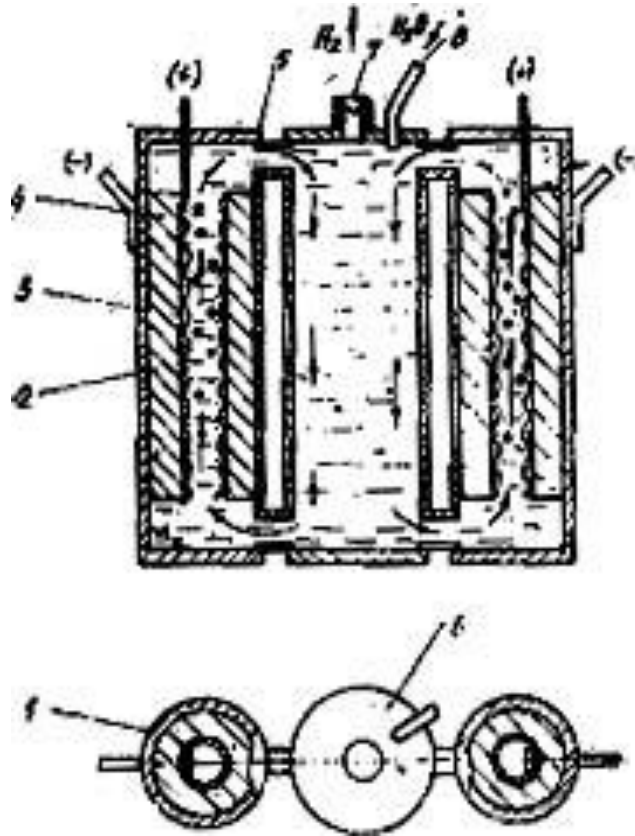
Корпус циліндричної форми, виготовлений зі сталі. струмовідводом позитивного електрода. Дно корпусу й кришка виготовлені з полістиролу. Струмовідвід негативного електрода виведений через дно. Анод являє собою тонку літієву фольгу. Катод виготовлений зі сталевий сітки. Катод розташований по обидві сторони анода. Обидва електрода згорнуті в спіраль. На кришці встановлений резервуар для подачі води з регулюючим вентиляем. Крім того, у кришці є отвір із клапаном для видалення водню й надлишку електроліту. Швидкість подачі води визначається термічним та електричним навантаженнями і забезпечує підтримання температури елемента в заданих межах. Якщо елемент занурений у воду, то резервуар для води не встановлюється, а необхідна швидкість подачі води забезпечується набором спеціальних капілярів у кришці.

Із проточним електролітом

Розробляються для генерування енергії в більш інтенсивних режимах розряду, тому що при цьому для забезпечення працездатності потрібен примусовий відвід тепла й продуктів реакцій (надлишок гідроксиду й водень) із зони реакції. Найбільш проста конструкція – з самовільною циркуляцією електроліту в групі елементів. На рис. 3.6. представлена група з двох елементів, що мають трубчасту конструкцію й розташованих вертикально.

Анод (2) кріпиться до внутрішньої поверхні корпусу (1). Сігчастий металевий катод (3), згорнутий у вигляді спіралі-трубки, міститься усередині

елемента по всій робочій поверхні анода. По мірі вироблення анода згорнута спіраллю сітка розкручується, що забезпечує її постійний контакт із робочою поверхнею. У процесі розряду відбувається розігрів електроліту (4) і виділення водню.



1 – корпус; 2 – анод; 3 - сітчастий катод; 4 – електроліт; 5 – трубка сполучна; 6 – резервуар охолодження; 7 – вихідний клапан ; 8 – трубка входна.

Рисунок. 3.6. Самопрокачувальний елемент

Розігрітий електроліт і водень піднімаються нагору й забезпечують рух електроліту. Потім електроліт з газом надходить по трубках (5) у резервуар (6), де водень видаляється із системи через клапан (7), а електроліт охолоджується. Свіжа вода надходить через трубку (8). Така система забезпечує простоту установки й економічність роботи, тому що відсутні втрати енергії на насоси.

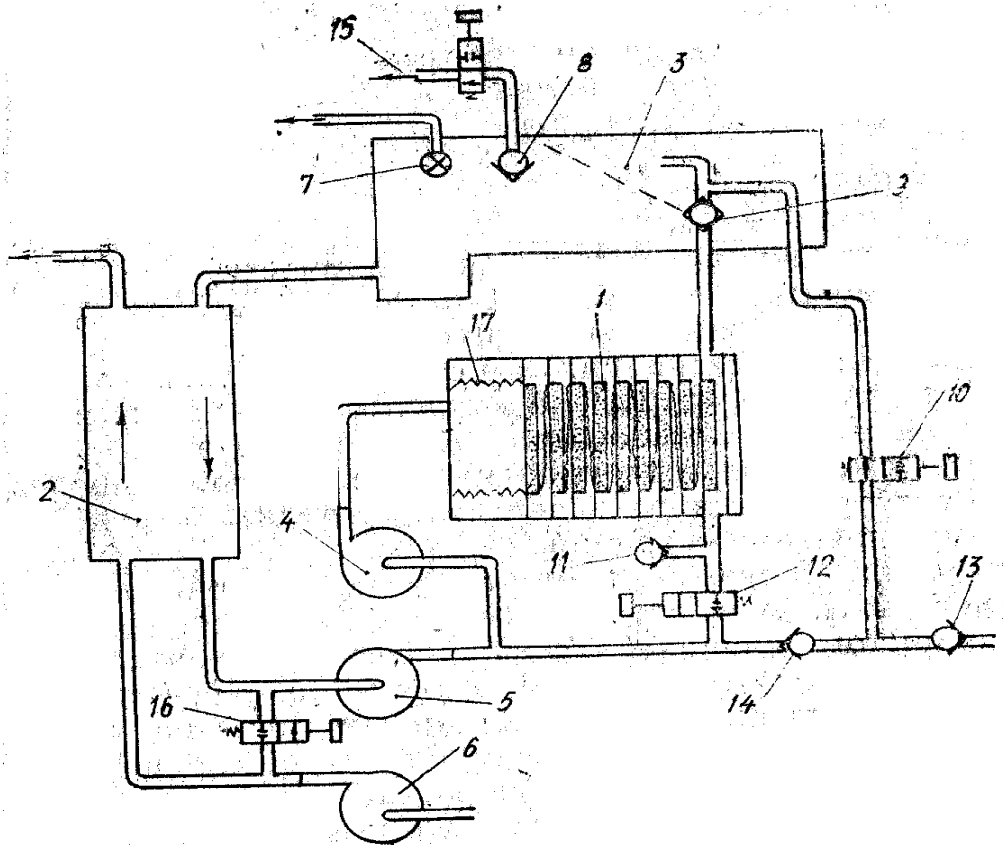
Могутніші установки мають складну конструкцію. У цілому ХДС системи літій-вода являє собою триконтурний агрегат, який містить у собі енергетичну систему, тобто безпосередній генеруючий силовий модуль, гідравлічну систему й систему автоматики й регулювання.

Силова система складається з одного або більш батарейних модулів (блоків), які набираються з необхідного числа біполярних електродів залежно від вимог по напрузі. Конструкція електродів і блоків передбачає максимально можливе зниження струмів витоку.

Електролітна система забезпечує насосну циркуляцію розчину гідроксида, підтримку необхідної температури електроліту, сепарування й скидання водню, розведення електроліту до необхідного рівня концентрації й скидання надлишку його із продуктами реакції, зберігання, або, у випадку потреби, готування початкового запасу електроліту, а також активацію ХДС і дезактивацію при плановій або аварійній зупинці. При необхідності може здійснюватися фільтрація твердої фази з потоку, наприклад, карбонатів, нерозчинних гідроксидів і інших сполук, що утворюються при використанні для розбавлення забортної морської води. На рис.3.7. представлено один з варіантів електролітної системи.

Найбільше ефективно впливає на вихідні характеристики концентрація електроліту. Тому для підтримки оптимального режиму роботи джерела струму на потрібному рівні вихідних характеристик найчастіше використовують регулювання концентрації, а всі інші параметри підтримують постійними. Для створення стабільного режиму роботи потрібно підтримувати концентрації й температури циркулюючого електроліту, а також видаляти із циркуляційного контуру газ-водень.

Збільшенням швидкості подачі розбавляючої води підвищують генеровану потужність за рахунок росту величини щільності струму при постійній контрольованій напрузі. Для зменшення потужності подачу води припиняють.



1 – силовий блок; 2 – теплообмінник; 3 – пускова ємність і газорідний сепаратор; 4 – натискаючий насос; 5 – електролітний насос; 6 – насос охолодження; 7 – клапан початкового скидання газу (аргону); 8 – спускний клапан водопроводу; 9 – наповнюючий клапан; 10 – пусковий байпасний клапан; 11 – спускний кран; 12 – пусковий клапан; 13 – погрузний забортний клапан; 14 – пусковий клапан; 15 – вихід LiOH/H₂; 16 – розбавляючий клапан; 17 – надавлювальний сифон

Рисунок 3.7. Електролітна система ХДС літій-вода

3.4 Джерела струму, активовані аміаком

Скраплений аміак являє приклад неводного, але не апротонного розчинника. Хімічні джерела струму, у яких електролітом служать розчини солей у рідкому аміаку, використовуються у вигляді резервних батарей, головним чином у військовій техніці.

Температура кипіння аміаку становить $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. При невеликому надлишковому тиску аміачні розчини забезпечують широкий температурний

інтервал працездатності джерел струму. Подібно воді, аміак у дуже незначному ступені дисоційований; продуктами дисоціації аміаку є іони NH_4^+ і MH_2^- . Іони амонію в рідкому аміаку є донорами протонів, так що солі амонію можуть розглядатися як кислоти.

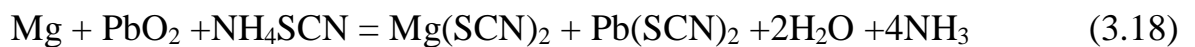
У якості електролітів – використовують розчини тіоціанатів калію й амонію. Ці розчини мають досить високу питому електричну провідність $20 \div 40 \text{ См/м}$ при температурах від -60 до $+20^\circ\text{C}$.

Свинцево-магнієвий елемент

Електрохімічна система:



Струмоутворююча реакція:



Напруга розімкненого кола $-2,95 \text{ В}$

Номінальна напруга $-2,60 \text{ В}$

Теоретична питома енергія $-223 \text{ Вт} \cdot \text{год/кг}$

Практична питома енергія $-15 \div 30 \text{ Вт} \cdot \text{год /кг}$

Тривалість роботи $-1 \div 2 \text{ хв.}$

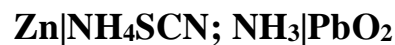
Елементи виготовляються тільки у вигляді батарей. Вони являють собою щільні блоки із пластин, що чергуються, анодного матеріалу, діафрагм із целюлози або спеціального паперу, просочених розчином NH_4SCN і ретельно висушених, і катодів. Рідкий аміак зберігається в окремій ампулі, укладеній разом з батареєю в герметичний контейнер. При активації ця ампула розбивається, рідкий аміак подається прямо в батарею під дією тиску пари аміаку.

Корпус батареї виготовлений з нержавіючої сталі. Негативний електрод являє собою пластину з магнію. Позитивний – пластина із нержавіючої сталі, на яку електрохімічно нанесений діоксид свинцю.

У розчинах солей амонію, магній сильно кородує з виділенням водню. У розчинах NH_4SCN з підвищенням його концентрації корозія вповільнюється.

Свинцево-цинковий елемент

Електрохімічна система:



Струмоутворююча реакція:



Напруга розімкненого кола – 1,90 В

Номінальна напруга – 1,60 В

Теоретична питома енергія – 217 Вт·год /кг

Практична питома енергія – 20÷40 Вт·год /кг

Тривалість роботи – кілька годин.

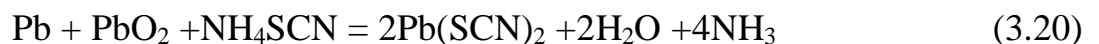
Конструкція батарей аналогічна системі Mg-PbO₂

Свинцевий елемент

Електрохімічна система:



Струмоутворююча реакція:



Напруга розімкненого кола – 1,10 В

Номинальна напруга – 0,80 В

Теоретична питома енергія – 203 Вт·год /кг

Практична питома енергія – 40÷60 Вт·год /кг

Тривалість роботи – до 48 годин.

Конструкція батарей аналогічна системі Mg-PbO₂

4. НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНІ ЕЛЕМЕНТИ ІЗ ТВЕРДИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

4.1. Елементи з електролітом RbAg_4J_5

У загальному випадку, на основі цього електроліту можна реалізувати таку систему:



При роботі елемента срібло розчиняється, іони Ag^+ мігрують через твердий електроліт і взаємодіють із іонами срібла.

Струмоутворююча реакція:



Основні недоліки елемента:

- накопичення продукту реакції в прикатодному просторіт викликає суттєве збільшення внутрішнього опору.
- йод здатний розчинятися в електроліті й дифундувати до анода, викликаючи його саморозряд і утворення пасивуючої плівки AgJ на аноді.
- досить високий тиск пар йоду викликає необхідність у застосуванні спеціальних методів герметизації елемента

У зв'язку із цим, на практиці використовують інші катодні речовини, зокрема полійодиди типу RbJ_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}_3$ і ін., що не мають подібних недоліків. Найбільш поширеним є елемент із катодом на основі RbJ_3 :

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкненого кола	0,67 В
Номінальна напруга	0,50 В
Теоретична питома енергія	53 Вт·год /кг
Практична питома енергія	5÷7 Вт·год /кг
Під час протікання струмоутворюючої реакції	



утворюються речовини з низьким опором – тому загальний опір системи в процесі розряду не збільшується.

Елементи допускають розряд високими густинами струмів – 500 А/м². При розряді малими струмами (~10 А/м²) – вони характеризуються пологою розрядною кривою і високим коефіцієнтом використання активних речовин (>90 %). Поляризація навіть при високих густинах струму носить в основному омичний характер, і обумовлена, в основному, опором електроліту. При низьких густинах струму елементи зберігають працездатність при температурах до –55 °С. Саморозряд системи – практично відсутній. Строк зберігання – до 10 років. У зв'язку із цим, область застосування таких елементів обмежена спеціальною технікою, де потрібне зберігання й експлуатація впродовж тривалого строку, у широкому температурному діапазоні (тобто такі елементи можуть використовуватися в якості резервних).

Конструкція елементів

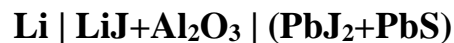
Елементи даної системи виготовляються плівкової й дискової конструкцій.

При виготовленні елементів плівкової конструкції на негативний електрод, виконаний з тонкої срібної фольги, напилюється шар електроліту. У якості позитивного електрода використовується тонка сітка з нікелю – струмовідвід, на яку напресована позитивна активна маса. До обох електродів приварюються вивідні клеми. Після цього елемент герметизується шляхом затягування в термоусадочну плівку.

При виготовленні елементів дискової конструкції корпус і кришка виконані з високолегованої сталі. У кришку запресована активна маса негативного електрода, що виготовляється з дрібнодисперсного порошку срібла (90 %) і електроліту (10 %). У корпус запресована активна маса позитивного електрода, що містить порошок PbI_2 (85 %), електроліт (10 %) і графіт (5 %). Між ними прокладена тонка пластина електроліту.

4.2 Елементи з літійовим анодом і твердим електролітом

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	2,1 В
Номінальна напруга	2,0 В
Теоретична питома енергія	853 Вт·год /кг
Практична питома енергія	500÷700 Вт·год /кг

При розряді на негативному електроді утворюються іони Li^+ , які мігрують через твердий електроліт і вступають у реакції зі складною речовиною катода:



Твердий електроліт, застосований у даній системі, має провідність порядку $10^{-5} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, що дозволяє розряджати елементи при густинах струму 10 мкА/см^2 при високому (>90 %) коефіцієнті використання активних мас.

Елементи даної системи використовуються для пристроїв захисту живлення енергозалежної пам'яті. Це обумовлене їхніми експлуатаційними характеристиками:

- Термін зберігання (експлуатації) більш 20 років.
- Широкий діапазон робочих температур від -40 до $+120$ °С.
- Саморазряд системи рівний 0.
- Відсутність газовиділення, корозії, витоків.
- Безпека експлуатації – ні коротке замикання, ні реверсування напруги не приводять до підвищення тиску або до хімічної реакції.

Конструкція елементів

Елементи даної системи виготовляються дискової конструкції.

Анод – пластина з літію високої чистоти

Катод – являє собою спресовану пластину, що містить йодистий свинець PbI_2 (45 %), сульфід свинцю PbS (45 %) і металевий свинець Pb (10 %).

Електроліт – суміш йодистого літію LiI (80%) і активованого оксиду алюмінію Al_2O_3 (20 %).

Усі компоненти ХДС укладаються в корпус, виконаний з нержавіючої сталі. На негативний електрод встановлюється кришка. У якості ізолятора використовується скло. Герметизація здійснюється шляхом зварювання елементів конструкції.

4.3. Термічно активовані хімічні джерела струму (теплові батареї)

Теплові електрохімічні батареї почали виготовляти з 1946 р. для застосування в обладнаннях, де потрібна більша миттєва потужність, короткий час роботи, висока питома енергія й строк придатності до 20 і більш років. Їх можна зберігати підключеними до навантаження. Теплові батареї містять електрохімічну систему, яка залишається інертною доти, поки не буде активована за допомогою нагрівання. Використовуваний у ХДС електроліт

являє собою суміш безводних солей, які проводять електричний струм тільки в розплавленому стані. Джерело тепла, яке можна пустити в хід за допомогою електричного або механічного запалу, є невід'ємною частиною теплової батареї. Коли батарею ініціюють, джерело тепла повиненно виділити достатню кількість енергії, щоб розплавити електроліт. Час активації – $0,1 \div 2,5$ с.

Розроблено кілька електрохімічних систем. У якості анодного матеріалу використовують метали – кальцій, магній. Катодами служать хромати кальцію, свинцю, оксиди – V_2O_5 , WO_3 . Електролітом служить евтектична суміш хлоридів літію й калію (61 % $LiCl$). Для підвищення механічної міцності й зниження усадки при плавленні в електроліт уводять загущуючі добавки – кремнезем, оксид кремнію, асбест, або заздалегідь просочують електролітом склотканину, яка служить матрицею. Електроліт у розплавленому стані має електропровідність порівнянну за величиною з водяними розчинами кислот і лугів. Однак, на відміну від водних систем, при протіканні струму не відбувається ні окиснення, ні відновлення компонентів електроліту, що дозволяє проводити розряд такими струмами, які неможливі для інших систем.

Найбільше широко використовувана система теплових елементів: кальцій-хромат кальцію.

Електрохімічна система

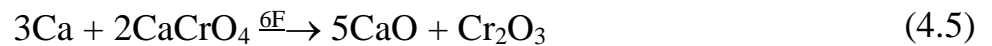


Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	3,2 В
Номінальна напруга	2,5 В
Теоретична питома енергія	872 Вт·год /кг
Практична питома енергія	$8 \div 30$ Вт·год /кг

Механізм електродних реакцій дуже складний. При розряді на негативному електроді утворюються іони Ca^{2+} , які мігрують через твердий електроліт і вступають у реакцію з речовиною катода. Крім того, при контакті з електролітом, що містять сіль літію, на кальцієвому електроді при робочій температурі може утворюватися рідкий інтерметалід CaLi_2 , що приводить до втрати ємності й погіршенню розрядних характеристик. Для запобігання цього явища на поверхню анода, що контактує з електролітом, наносять шар ацетату кальцію. На катоді відбувається відновлення CaCrO_4 з утворенням різних комплексних солей, що містять хром нижчої валентності.

Сумарна струмоутворююча реакція в першому наближенні може бути описана рівнянням:



Елементи даної системи звичайно використовуються в складі батарей. Теплові електрохімічні батареї мають набір характеристик, які дозволяють використовувати їх для спеціального застосування:

1. Практично миттєва активація: $0,1 \div 2,5$ с.;
2. Здатність розряджатися дуже великими струмами – до 7 кА/м^2 ;
3. Широкий температурний діапазон експлуатації: від -50 до $+100$ $^{\circ}\text{C}$.

Після активації елемент віддає номінальну ємність у зазначеному діапазоні температур.

4. Тривалість розряду – від 5 з до 10 хв. Розряд більш 15 хв, як правило, неможливий через остигання батареї й затвердіння електроліту.

5. Стійкість до механічних навантажень. Елементи зберігають працездатність після наступного набору навантажень:

– вібрація – прискорення $2g$, хаотичні коливання будь-якої орієнтації частотою $20 \div 2000$ Гц;

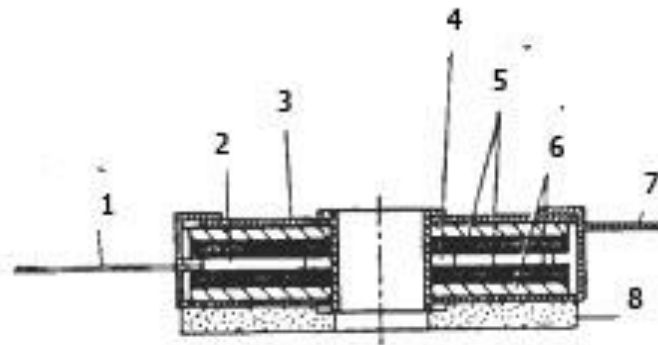
– прискорення – поздовжнє $60 g$, поперечне $30 g$;

– удари – прискорення 250 g, поздовжній удар тривалістю 15 мс, прискорення 100 g, поперечний удар тривалістю 1 мс.

Конструкція елементів і батарей.

Розрізняють чашковий (закритий) і дисковий (відкритий) варіанти конструкції елементів.

На рис. 4.1 показане обладнання елемента чашкової конструкції.



1 – вивід анодів; 2 – кальцій; 3 – кришка елемента; 4 – ізолююче кільце; 5 – тканина, просочена електролітом; 6 – катод; 7 – вивід катодів; 8 – нагрівальний елемент.

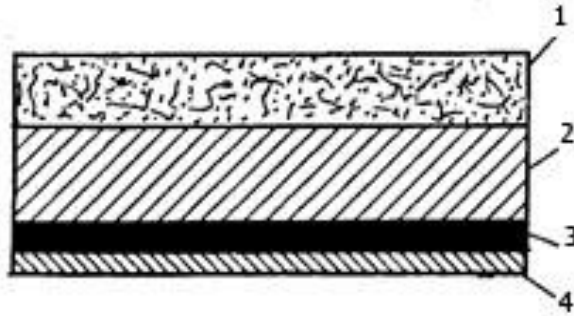
Рисунок 4.1. Тепловий елемент чашкової конструкції

Для даної конструкції характерно, що елемент містить один анод і два катода.

Анод являє собою пластину з металевого кальцію. Катод (деполяризатор) – пресовану пластину, що містить 85 % CaCrO_4 і 15 % електроліту. Між анодом і катодами прокладена склотканина, просочена електролітом. Корпус елемента являє собою плоску круглу «чашку» з отвором по осі для виходу газів, що утворюються при згорянні нагрівача. Він виготовлений з нікелю та служить стумовідводом позитивного електрода й використовується для міжелементних з'єднань. Джерелом тепла є суміш цирконію й хромату барію, яка при згорянні утворює ізолюючу керамічну масу.

Більш досконалою є таблеткова конструкція елементів, що не має індивідуального корпусу. Крім того, вдалося відмовитися й від окремого шару електроліту (рис.4.2). Замість нього й катода (деполяризатора)

використовується гомогенна пластина із суміші: електроліт, CaCrO_4 і зв'язуюче (т.зв. ДЕС-Пластина). ДЕС-Пластина виготовляється в такий спосіб. Спочатку готується евтектична суміш LiCl-KCl-CaCrO_4 . Потім до отриманої суміші додається дрібнодисперсний оксид кремнію (до 20 %). Отриману систему ретельно перемішують і пресують пластили необхідного розміру.



1 - тепла пластина (+); 2 - ДЕС-пластина (катод+електроліт); 3 – анод;
4 - струмовий колектор

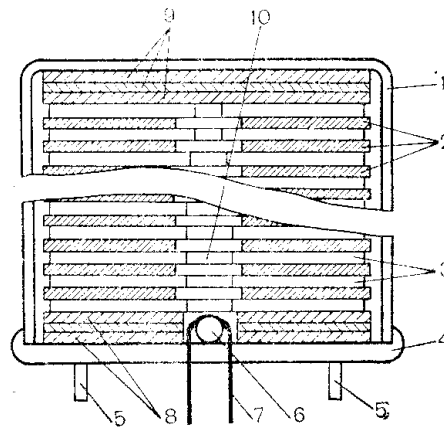
Рисунок 4.2. Тепловий елемент дискової конструкції

У якості джерела тепла використовується пластина із суміші Fe-KClO_4 з більшим вмістом заліза. Після згоряння вона стає електропровідною, забезпечуючи міжелементні з'єднання. У якості анода використовується кальцій, що має форму пластили. Анодним струмовідводом є залізний диск.

В обох випадках елементи збираються в батареї, які містяться в герметично закритий металевий корпус (рис.4.3). Електричні виводи батареї виконані за допомогою металоскляних гермоспаїв.

Батареї підвищеного напруги або підвищеної потужності комплектуються із секцій, кожна з якої оздоблена електричним пірозапалом для запалення суміші, що розігріває елементи батареї.

Параметри батарей, що залежать від розмірів, кількості й принципу складання елементів, різняться в широких межах. Виготовляються батареї на номінальну напругу від 20 до 450 В.



1 – корпус; 2 – теплові елементи; 3 – нагрівачі; 4 – кришка; 5 – струмовідводи; 6 – запальне обладнання; 7 – струмовідводи запального обладнання; 8, 9 – теплоізоляційні прокладки; 10 – запальвальний канал.

Рисунок 4.3. Схема батарей теплових елементів

Наприклад, найбільш мініатюрна 20-вольтова батарея (вага – 40 г, діаметр – 13 мм, висота 19 мм) – активується за 0,01 с і здатна розряджатися струмом до 5 А. Найбільша батарея (450 В, (вага – 20,4 кг, діаметр – 180 мм, висота 400 мм) – активується за 2,5 с і здатна розряджатися струмом до 1000А.

Подальше покращення питомих характеристик теплових батарей стало можливим шляхом застосування нової електродної пари *літій-дісульфід заліза*.

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	3,2 В
Номінальна напруга	2,5 В
Теоретична питома енергія	1280 Вт·год /кг
Практична питома енергія	60÷110 Вт·год /кг

При розряді на негативному електроді утворюються іони Li^+ , які мігрують через електроліт і вступають у реакції зі складною речовиною катода (у дві стадії):



Сумарна реакція:



На позитивному електроді відбувається відновлення FeS_2 до заліза.

Конструкція елементів і батарей

Для даної системи застосовується таблеткова конструкція елементів, що не має індивідуального корпусу. Компонентами елементу є:

-негативний електрод – диск із пористого електропровідного матеріалу, просочений металевим літієм;

– електроліт – диск із суміші електроліту й зв'язуючої речовини (SiO_2) електроліту, що додається для утримання електроліту, коли він перебуває в активному розплавленому стані;

– позитивний електрод – диск із FeS_2 (85 %) і електроліту (15 %).

Елементи укладені в корпус, чергуються із джерелами тепла - дисками із суміші порошку заліза і перхлорату калію. Після згоряння вони стають електропровідними, забезпечуючи міжелементні з'єднання. Конструкція батарей аналогічна батареям Ca-CaCrO_4 .

5. ЕЛЕМЕНТИ З НЕВОДНИМ ЕЛЕКТРОЛІТОМ

Для більшості первинних джерел струму різних систем в якості анодного матеріалу використовують цинк, який зручно поєднується з цілою низкою катодних активних речовин. Багаторічний досвід виробництва й експлуатації підтвердив безсумнівні техніко-економічні переваги подібних елементів і батарей. Однак завдання подальшого корінного підвищення питомих характеристик, розширення діапазону робочих температур, подовження терміну служби не можуть бути вирішені вдосконаленням і модернізацією традиційних ХДС. Потрібні джерела струму нового покоління, що використовують що використовують більш енергоємні електроди та їх масове виготовлення.

Найбільш перспективними серед них є літієві елементи й батареї. Літій відомий як сильний відновник, що володіє (серед металів) найбільш високою теоретичною питомою ємністю. Тому джерело струму з літієвим анодом повинно мати надзвичайно високі електричні й експлуатаційні характеристики. Однак втілити в реальну конструкцію літієву систему довго не вдавалося, оскільки у водяних розчинах літій активно реагує з іонами гідроксонію, піддаючись швидкому саморозряду.

Розв'язок проблеми – застосування апротонних електролітів, у яких літій стійкий і здатний анодно окислюватися із заданою швидкістю в умовах роботи гальванічного елемента. Апротонний електроліт являє собою неорганічну сіль літію, розчинену в органічному (рідше неорганічному) апротонному диполярному розчиннику (АДР). Практичне застосування знайшли деякі солі літію, які задовільно розчиняються в АДР і забезпечують розчину досить високу електричну провідність. До них відносять перхлорат і бромід літію, а також деякі літієві солі з комплексними аніонами, такі, як LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 . АДР мають ряд особливостей, які обумовили застосування їх у джерелах струму: мала рухливість водню в молекулі таких розчинників, здатність розчиняти органічні й неорганічні речовини,

включаючи газоподібні; наявність диполя, який викликає дисоціацію солей і утворення комплексів з неорганічними іонами. Такі властивості властиві, зокрема, деяким простим і складним, головним чином, циклічним ефірам. Часто використовують суміші АДР, що володіють оптимальним співвідношенням необхідних параметрів.

Розрядна реакція літєвого анода зводиться до іонізації літію:



Стандартний електродний потенціал чистого літію в літійвмісному електроліті на основі АДР становить $-2,89$ В. У реальному елементі поверхня літєвого електрода завжди покрита складною за сполукою фазовою плівкою із продуктів взаємодії літію із сіллю, розчинником і домішками. Її наявність значно впливає як на величину рівноважного потенціалу, так і на кінетичні закономірності електрода. Завдяки саме захисній плівці електродна поверхня підтримує стаціонарний стан і захищає анод від саморозряду, а її катіонна провідність зберігає здатність літію до розчинення з високою швидкістю (до 5 кА/м^2).

Відмінні риси літєвих елементів з органічним електролітом наступні:

- висока питома енергія.
- гарні низькотемпературні властивості. Внаслідок неводної природи електролітів, що використовуються у літєвих системах, електропровідність таких систем при низьких температурах суттєво вище, чим електропровідність систем, що раніше виготовлялися.
- великий строк придатності. Ще однією істотною перевагою систем на основі літію є їхня здатність до тривалого зберігання в стані готовності до роботи. Герметизація елементів, можлива внаслідок використання систем, що не виділяють гази в процесі розряду, захищає елементи від проникнення забруднень із навколишнього середовища й запобігає витоку електроліту з елементів. Ці особливості, в комбінації з відсутністю або дуже малими швидкостями реакцій саморозряду, уможливають збереження первинних

батареї літєвої системи в стані готовності до роботи протягом 5-10 років без необхідності створення спеціальних умов зберігання. Крім того, у більшості літєвих систем речовини, що утворюються в результаті реакції саморозряду, надалі не беруть участі у цій реакції й не збільшують її швидкість. Отже, літєві елементи можуть надійно працювати протягом декількох років у режимі переривчастого розряду в тих обладнаннях, де такий режим більш вигідний або необхідний за умовами експлуатації.

– Економічна ефективність. При масовому виробництві системи на основі літію зможуть безпосередньо конкурувати із системами на основі ртуті й срібла по такому показникові, як витрати на одну ват-годину. Порівняння по цьому показникові елементів літєвої системи з елементами лужних систем практично не показує помітної переваги перших, однак економія може бути виявлена, якщо зрівняти витрати в цілому на апаратурну систему, що використовує інші джерела живлення, з витратами на систему з літєвими батареями. Більш висока економічна ефективність останньої системи обумовлена наступними факторами. Система може містити більше корисне навантаження при використанні літєвих батарей внаслідок їхніх менших розмірів і (або) маси. Більш тривалого терміну служби можна досягти в разі використання батарей тих самих розмірів, але меншої маси. Стає можливою робота обладнань при низьких температурах. Більш тривалий термін придатності призведе до зменшення витрат на обслуговування, пов'язане із заміною батарей.

5.1. Джерело струму на основі системи літій-сульфід міді

Елемент літій-сульфід міді – один з перших літєвих джерел струму на основі апротонних розчинників.

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	2,15 В
Номінальна напруга	2,0 В
Теоретична питома енергія	1050 Вт·год /кг
Практична питома енергія	190-220 Вт·год /кг

Існує кілька теорій електровідновлення сульфідів міді в розчині апротонних розчинників.

Відповідно до однієї з них, CuS відновлюється відразу до металевій міді. У результаті катодної реакції катіон літію впроваджується в кристалічну решітку CuS так, що утворюється тернарна сполука CuSLi_x , яка потім розпадається на сульфід літію й металеву мідь.

Відповідно до іншої теорії, відновлення сульфідів міді відбувається у дві стадії:



Технологія виготовлення елемента на основі системи літій-сульфід міді

Елементи на основі системи літій-сульфід міді виготовляють дискової конструкції.

Негативний електрод являє собою пластину з літію, поміщену в кришку елемента.

Позитивний електрод являє собою спечену суміш порошків міді та сірки. Завдяки високій електронній провідності мідносульфідний електрод виходить методом простого спікання міді й сірки. Для цього порошок міді з розміром часток менш 50 мкм змішують із порошком сірки в стехіометричних кількостях і насипають на сталеву нікельовану сітку. Заготовку пресують при тиску 500 кг/см² і спікають при температурі 140⁰С протягом 15 год. Перед

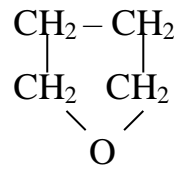
змішуванням порошок міді нагрівають на повітрі до 160-170⁰С и витримують при цій температурі 10-15 хвилин.

Крім того, можуть виготовляються катода з пастоподібного CuS зі зі сполучною речовиною з фторопласту.

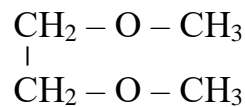
Позитивний електрод поміщений у корпус елемента.

У якості електроліту використовується 1М розчин LiClO₄ у суміші розчинника – тетрагідрофурану та диметоксітану в співвідношенні 7:3.

Тетрагідрофуран (ТГФ):



Диметоксітан (ДМЭ):



У якості сепаратора використовується неткані полімерні матеріали.

Герметизація елементів здійснюється шляхом завальцювання країв корпусу.

5.2. Джерело струму на основі системи літій-діоксид мангану

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	4,0 В
Номінальна напруга	3,0 В
Теоретична питома енергія	1140 Вт·год /кг
Практична питома енергія	220÷300 Вт·год /кг

Джерело струму на основі системи Li/MnO₂ відноситься до хімічних джерел струму із твердофазним окиснювачем.

Сумарна реакція на позитивному електроді описується наступною схемою:



Електрони, що надходять із зовнішнього кола, поглинаються електронною підсистемою кристалічної решітки діоксиду манганцю, понижуючи ступінь окиснення металу. Катіони літію, що поступають із розчину електроліту, десольватуються і вбудовуються у кристалічну решітку із розчину і компенсують заряд електронів. Діоксид манганцю є досить складною речовиною, яка існує у вигляді багатьох модифікацій і перехідних форм в залежності від модифікації діоксиду манганцю і значення x у рівнянні. Розглядаючи струмоутворюючу реакцію як окисно-відновну можна говорити про пониження ступеня окиснення манганцю із +4 до +3.

Елементи працездатні в широкому діапазоні температур, мають незначний саморозряд і тривалу схоронність.

Літій-діоксидномарганцеві елементи призначені для розряду струмом від декількох мікроамперів до декількох десятків міліамперів (потенційно ця верхня межа може бути підвищена). Елементи можна зберігати протягом шести років при кімнатній температурі, після чого вони ще містять 85 % первісної ємності. Припустиме підвищення температури до 70 °C, хоча тривале перебування при температурі вище 55 °C небажане. Система працездатна в інтервалі температур від +50 до -20 °C. При низьких температурах відбувається зменшення струму, при якому може бути відібрана повна ємність. Відмітними рисами цієї системи є також гарна збереженість і здатність працювати як на імпульсне навантаження, так і на навантаження з відбором дуже малого струму. Така комбінація властивостей відповідає

вимогам, пропонованим до джерел струму, використовуваним у багатьох обладнаннях, у тому числі в мікропроцесорах. Розглянуті елементи можуть забезпечувати енергоживлення в обладнаннях захисту пам'яті, в стаціонарних обладнаннях або служити в якості основних або допоміжних джерел енергії в портативних обладнаннях – калькулятори, електронний годинник, кінокамери, фотоапарати, вимірювальні інструменти, електронне устаткування.

Конструкція елементів

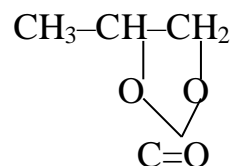
Літій-діокисно-манганцеві елементи випускаються в дисковому й циліндричному виконанні.

У якості позитивного електрода в елементах обох конструкцій використовується суміш гама- і бета-модифікацій діоксида манганцю. Для збільшення електропровідності катода й поліпшення розрядних характеристик елемента вводять добавки графіту або сажі. Попередня термообробка активної катодної маси також поліпшує розрядні характеристики й підвищує схоронність елемента.

Звичайні методи готування електродів полягають у змішуванні порошку оксиду манганцю (80-85% вага.) з електропровідною добавкою й зв'язуючим, у якості якого використовується фторопласт або поліетилен.

У якості електроліту в Li-MnO₂ елементах використовуються 1М розчин LiClO₄ у пропіленкарбонаті.

Пропіленкарбонат (ПК):



На рис.5.1. представлена схема елемента дискової конструкції:

Негативний електрод являє собою пластину з літію, поміщену в кришку елемента. Позитивний електрод являє собою активну масу, що запресована в корпус. Корпус і кришка виготовлені з нержавіючої сталі.

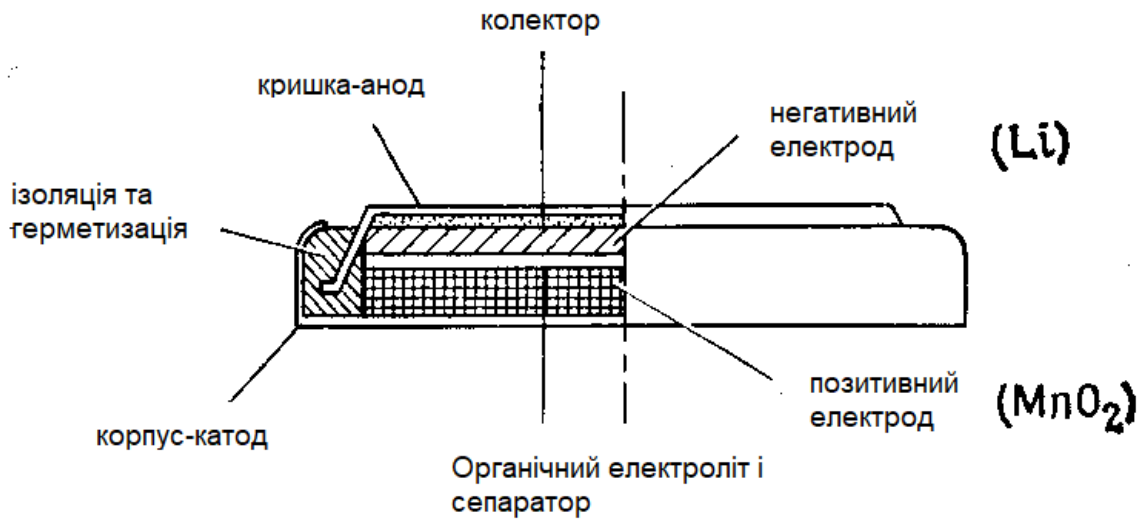


Рисунок.5.1. Конструкція Li-MnO₂ дискової конструкції

Циліндричні елементи (рис.5.2) виготовляються з електродами рулонного типу.

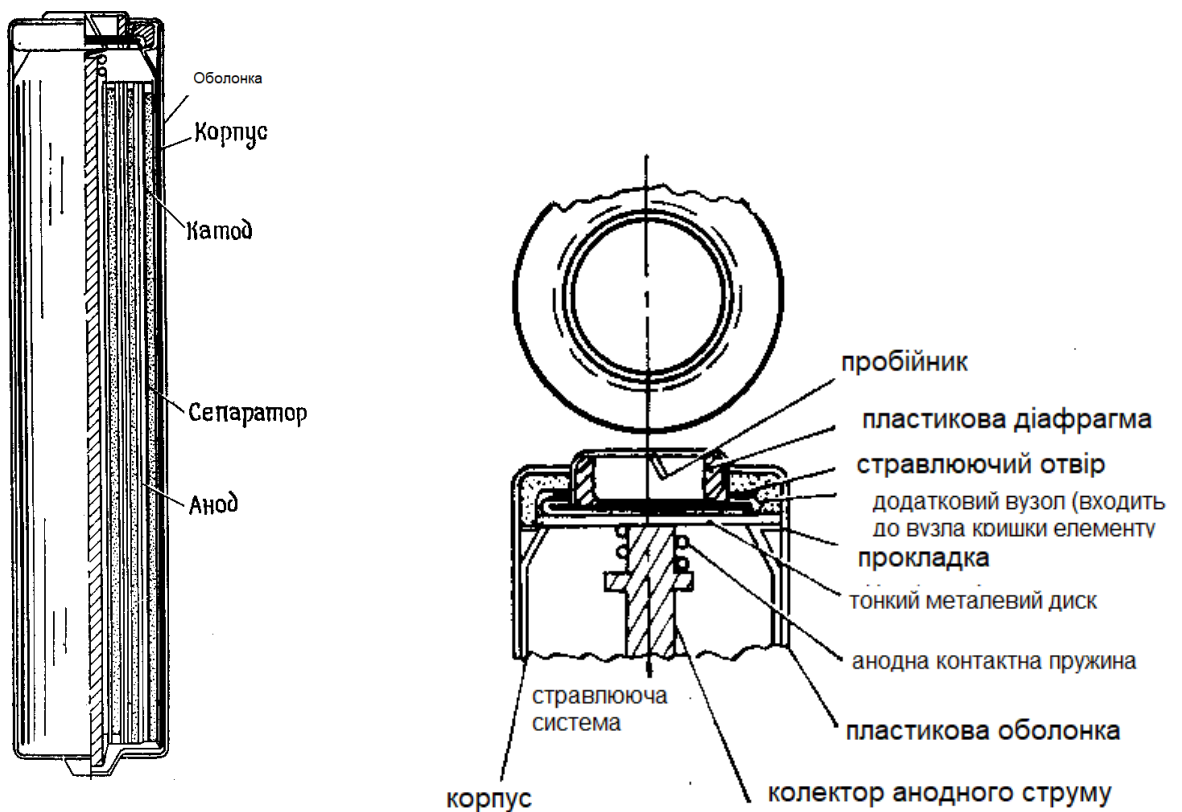


Рисунок. 5. 2. Конструкція Li-MnO₂ циліндричної конструкції

Негативний електрод виготовляється з тонкої літєвої фольги. Позитивний – шляхом пресування активної маси на струмовідвід з нікелевої, сталевий або алюмінієвої сітки методом сухого пресування або наноситься у вигляді пасти, виготовленої на органічному розчиннику. Електроди перекладені сепаратором із нетканого матеріалу полімерного матеріалу й згорнуті в рулон. Корпус виготовлений з нержавіючої сталі. Оскільки циліндричні елементи призначені для розряду більшими струмами, то в кришці передбачені запобіжні клапани, які спрацьовують при неправильних режимах експлуатації, наприклад при короткому замиканні або перегріві

5.3 Джерело струму на основі системи літій- поліфторвуглець

Поліфторвуглець $(CF_x)_n$ де $x=0,4-1,0$, має дуже високу питому ємність (0,86 А·год/г) і досить позитивним потенціалом стосовно літєвого електрода, тому він є досить перспективним матеріалом для джерел струму на основі апротонних розчинників.

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	4,5В
Номінальна напруга	3,0 В
Теоретична питома енергія	1430-2190 Вт·год /кг
Практична питома енергія	350(470 Вт·год /кг

Елемент літій-поліфторвуглець є хімічним джерелом струму із твердофазним окиснювачем – фторованим вуглецем. Фторвуглець отримують фторуванням штучного графіту, коксу, ацетиленової сажі у атмосфері фтору

250-450 °C впродовж 1 год. У фторвуглецю атоми фтору розміщуються між шарами графіту і ковалентно зв'язані із атомами вуглецю.

Катодна реакція зводиться до відновлення розподіленого в решітці графіту фтору до фторида за наступною схемою:



Конструкція й технологія виготовлення елемента

Існують елементи двох видів: дискові й циліндричні (конструкція аналогічна елементам Li- MnO₂).

Пропонується кілька способів виготовлення катодів із фтористого вуглецю.

1-й спосіб (для елементів дискової конструкції).

На пористу основу з титану у вигляді губки наносять суміш, що складається з CF_x, ацетиленової сажі й 2 %-ного водяного розчину арбоксиметилцелюлози в співвідношенні 10:1:5. У суміш додають метанол, а також змочують їм пористу основу. Пористість такого електрода становить 90%. У якості електроліту використовують 1М розчин тетрафторбората літію в γ-бутиролактоні.

2-й спосіб (для елементів циліндричної конструкції).

Катодна суміш має склад: поліфторвуглець, ацетиленова сажа, поліетиленфторид і фторид кадмію у співвідношенні 10:0,7:1:1. Суміш напресовують на нікелеву сітку, електролітом є розчин перхлорату літію (1моль/л) у пропіленкарбонаті, струм розряду 100 мА.

У процесі виготовлення катода перед формуванням вуглець активують при високій температурі хлористим амонієм, аміаком або парами води або ж у катодну масу додають силікати натрію.

На основі стрічкових електродів розроблена рулонна конструкція елемента. Негативний і позитивний електроди скручуються в рулон і разом з

ізолюючим чохлам із поліпропілена поміщують в суцільнотягнений корпус елемента, виготовлений з нержавіючої сталі. Зверху на рулон укладається притискна прокладка з фторопласту або поліпропілену, що має вигляд гребінки. У корпус вставляється кришка із двома борнами, ввареними в неї через скляні ізолятори. Через отвори в борнах протягуються струмовідводи від позитивного й негативного електродів. Кришка герметично скріплюється з корпусом лазерним зварюванням.

Після цього через отвори в борнах здійснюється вакуумне заливання елемента електролітом. Остаточна герметизація досягається шляхом лазерної заварки борнов. Для запобігання від механічних ушкоджень на місцях заварки борнов наварюють ковпачки різного діаметра: меншого діаметра на позитивний електрод, більшого – на негативний.

У якості електролітів використовують 1М розчини перхлорату або фторбората літію в сумішах: пропіленкарбоната з тетрагідрофураном 1:2

Крім апротонних розчинників органічної природи допускається застосування розчинників неорганічного типу (POCl_2 , SOCl_2 , POFCl_2 , SO_2Cl_2 та їх суміші). При каталітичному впливі поліфторвуглеця вони самі відновлюються на катоді, підвищуючи тим самим ємність елемента. Вихід за струмом досягає 142%.

Елементи $\text{Li}/(\text{CF}_x)_n$ характеризується малою питомою потужністю й обмеженою працездатністю при низьких температурах, причому зі зниженням температури характеристики погіршуються

5.4. Джерело струму на основі системи літій-діоксид сірки

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	2,95 В
Номінальна напруга	2,85 В
Теоретична питома енергія	384 Вт·год /кг
Практична питома енергія	300-330 Вт·год /кг

Елемент Li/SO₂ є джерелом струму з розчиненим рідким окиснювачем. У цій системі в якості електроліту-окиснювача використовується розчин діоксида сірки в органічних розчинниках: ацетонітрилі (АН) або пропіленкарбонаті (ПК). Для забезпечення електропровідності в електроліт додається галоїдна сіль літію LiBr.

У якості позитивного електрода в системі Li/SO₂ використовується високопористий вугільний електрод, що виконує роль провідника електронів, на поверхні якого відбувається процес відновлення діоксида сірки.

Сумарна електродна реакція, що протікає в елементі літій-діоксид сірки:



Тобто, розчинений сірчистий ангідрид відновлюється в апротонному розчиннику до аніона дітіоніта, який утворює осад з катіоном літію, присутнім в електроліті, і таким чином може блокувати поверхню негативного електрода.

Можливі продукти відновлення діоксида сірки - дітіонит, сульфід і елементарна сірка. Передбачається також, що електровідновлення діоксида сірки відбувається за наступними реакціями:



Стадія I являє собою повільну необоротну електрохімічну реакція, а стадія II - швидко хімічну реакцію, яка приводить до пасивації електрода.

Залежно від щільності струму нерозчинна фаза, що виділилася, може осаджуватися по всьому пористому катоду (при низькій щільності струму) або ж переважно на поверхні катода, зверненої до анода (при великій щільності струму).

Вивчення природи цього розрядного процесу показує, що електропровідність електроліту відіграє важливу роль у визначенні розрядної здатності системи як відносно швидкості, з якої іони літію можуть бути доставлені до катода, так і глибини, на яку реакція розряду може проникнути усередину катода.

Здатність системи літій – діоксид сірки працювати при високих швидкостях розряду відбувається за рахунок більших струмів обміну як анодних, так і катодних реакцій, а також за рахунок високої електропровідності електроліту, яка відносно мало міняється при зниженні температури. За високих швидкостей розряду зростають температура і тиск усередині елемента, тому необхідно застосовувати елементи зі стравлювальним пристроєм, що деактивує елемент істотно раніше, ніж буде досягнута температура плавлення літію. Пристрої, в яких елементи працюють при великих швидкостях розряду, повинні бути забезпечені засобом для відведення тепла.

Конструкція елемента

Дуже високі швидкості розряду елемента літій – діоксид сірки є причиною розігріву джерела струму, депасивації літійового анода й вибухонебезпечності елемента (внаслідок збільшення при роботі внутрішнього тиску). Тому найбільш оптимальними з погляду експлуатації є циліндричні джерела струму двох типів.

У першому – у циліндричній сталевий корпус по периферії запресовується кільцевий літійовий анод, а в центрі розташовується циліндричний пресований пористий вугільний катод, відокремлюваний від анода поліпропіленовим сепаратором. Така конструкція проста й технологічна у виготовленні, демонструє високі значення питомої енергії, але

низьку здатність до високошвидкісного розряду, тобто має низьку електричну потужність.

У другому варіанті використовуються електроди, згорнуті в рулон. Така конструкція більш складна у виготовленні, вимагає спеціального технологічного устаткування, однак з погляду електричних характеристик універсальна, тому що дозволяє одержувати як високі значення питомої енергії, так і потужності.

Конструкція літій-діоксидного елемента циліндричного типу зі спіральними електродами представлена на рис. 5.3.

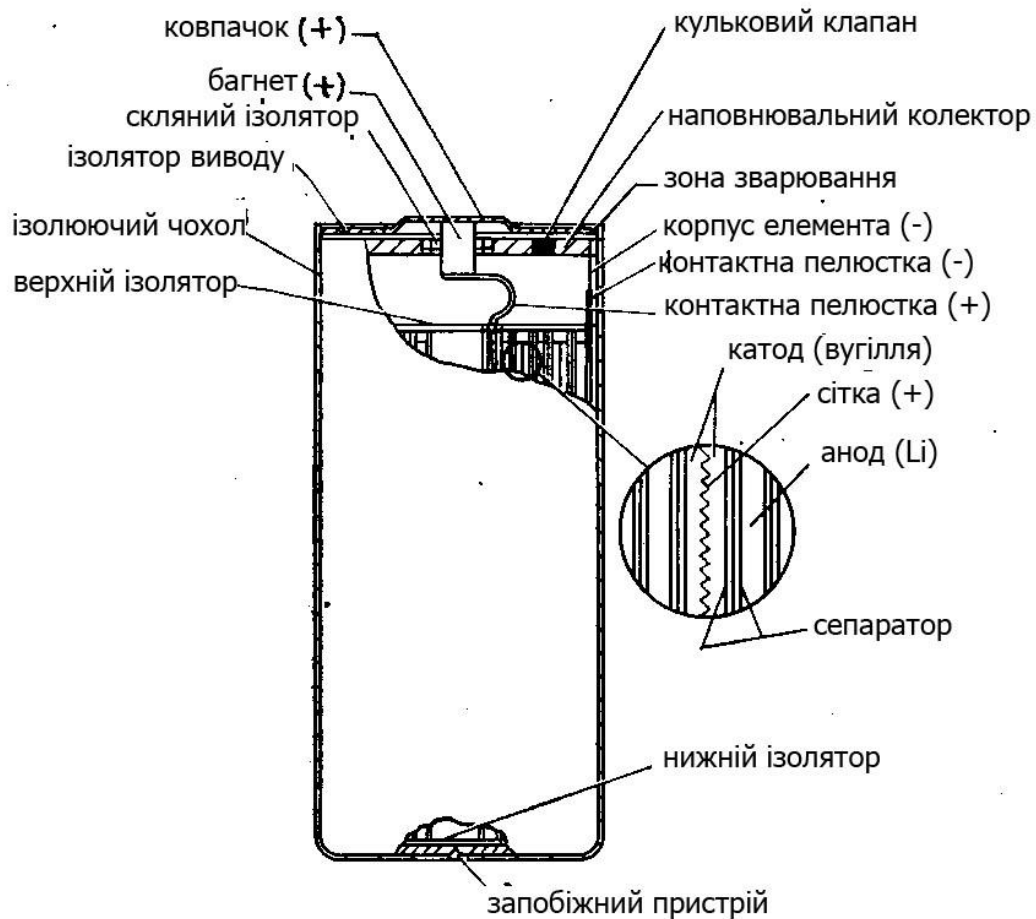


Рисунок 5.3. Конструкція елемента Li/SO₂ зі спіральними електродами

Літєвий анод виготовлений у вигляді прямокутної прокатоної стрічки (фольги). На одному кінці стрічки для електричного контакту з літєвим анодом приварюється смужка мідної фольги, яка також служить струмовідводом. Катод складається з алюмінієвої сітки, на яку нанесений високопористий вугільний шар. Для здійснення електричного контакту до алюмінієвої сітки приварюється танталовий струмовідвід. Із двох сторін вугільного катода розміщаються смужки мікропористого поліпропіленового сепаратора й разом з літєвим електродом звиваються в рулон.

Згорнутий рулон встановлюється в циліндричний сталевий корпус, покритий нікелем. Мідний струмовідвід з літєвого анода приварюється до корпуса. Струмовідвід з катода здійснюється через спай “танталовий стрижень-стекло-метал”, що встановлюється на кришці елемента. Танталовий струмовідвід з катода приварюється до танталового стрижня спаю, і верхня кришка герметично зварюється по периферії із циліндричним корпусом. Заповнення електролітом здійснюється через тимчасовий отвір у нижній частині корпуса, яке після цього заварюється.

Для запобігання елемента від розриву (або вибуху) при короткому замиканні або перегріві, коли внутрішній тиск досягає небезпечного рівня, у нижній частині корпуса елемента встановлюється запобіжний клапан. Спрацьовування його відбувається при температурі близько 105⁰С.

Технологія виготовлення елемента

При організації виробництва Li/SO₂ елементів основа технологічних процесів полягає в специфіці виготовлення негативного й позитивного електродів, готування електролітів і організації безперервного процесу згортання електродів у рулон.

Для виготовлення літєвих електродів використовується метод одержання стрічкових фольгових анодів за допомогою прокату. Основним фактором, що негативно впливає на поверхню літію, є вологість атмосфери. Тому існують наступні способи організації виробництва літєвих анодів:

1) одержання літєвої стрічки в спеціально обладнаних боксах в атмосфері осушених інертних газів – аргону або гелію;

2) прокат літїю в атмосфері звичайного повітря й так званих «сухих» кімнатах, у яких вологість повітря підтримується на рівні 2 %. У цих умовах оксидна літєва плівка виявляє захисну дію й захищає поверхню літїю від подальшого окиснення;

3) прокат літїю з одночасним формуванням на поверхні металу тонкої захисної плівки спеціального хімічного складу, що захищає поверхню від взаємодії з навколишнім середовищем і дозволяє проводити технологічні операції у звичайній атмосфері. При остаточному формуванні елементів ця плівка або видаляється, або забезпечує електрохімічну активність поверхні літїю, не виявляючи впливу на електричні характеристики елемента.

Вимоги при виготовленні позитивних електродів:

- 1) високорозвинена поверхня;
- 2) досить висока пористість (близько 80%);
- 3) низький електричний опір електроду;
- 4) гарні механічні властивості (еластичність, міцність і ін.).

Для формування стрічок позитивного електрода використовується прокатка або пастування. В обох випадках використовується суміш сажі із графітом (у якості зв'язуючих компонентів використовують тефлон, фторопласт або поліпропілен) і наноситься на металеву (алюмінієву) сітку.

Електроліт має наступний склад (об'ємні %):

– діоксид сірки	70-75
– ацетонітріл	17-22
– пропіленкарбонат	8-10
– LiBr – 1,8 моль/дм ³ готового розчину	

Особливості готування електролітів пов'язані з надзвичайно високою гігроскопічністю органічних розчинників. Присутність вологи в електроліті повинна бути мінімальною, тому перед готуванням електроліту

проводиться ретельне зневоднювання кожної з його складових частин. Для зневоднювання солей (LiBr) проводять термічне нагрівання з вакуумуванням.

Збезводнені складові частини електроліту змішують у спеціальних герметичних посудинах.

Останнім етапом технологічного процесу є заправлення зібраних елементів.

Електричні й експлуатаційні характеристики

Елементи характеризують високе значення робочої напруги й гарна стабільність розрядних кривих.

Одна з особливостей Li/SO₂ джерела струму – його здатність розряджатися в широкому діапазоні рівнів потужності – від високих густин струму (наприклад, при двогодинному розряді) до повільних розрядів протягом тривалого періоду (більш двох років) зі стабільною напругою при граничній потужності.

При зниженні температури до -40⁰C Li/SO₂-елементи віддають приблизно 50% енергії від її значення при кімнатній температурі.

Також елементи характеризуються стабільністю робочої напруги в широкому діапазоні температур (від -60 до +70⁰C) і високим відсотком використання ємності при гранично низьких температурах.

Елементи Li/SO₂ виділяються гарними характеристиками схоронності в широкому діапазоні температур. Більшість первинних елементів втрачає ємність внаслідок саморозряду, корозії анода, побічних хімічних реакцій і від втрат вологи. Оскільки Li/SO₂ елементи виготовляються в герметичному виконанні й процеси саморозряду обмежені утворенням на поверхні літійового анода захисної плівки, то втрати ємності в процесі зберігання елементів мінімальні. Причому швидкість втрати ємності вище в початковий період і значно зменшується в міру зростання часу зберігання (строк схоронності елементів – до 10 років).

Елемент Li/SO₂ має відносно низький внутрішній опір у порівнянні зі звичайними первинними елементами.

5.5 Джерело струму на основі системи літій- тіонілхлорид

Елементи Li/SOCl₂ характеризуються дуже високими енергетичними показниками в порівнянні з іншими літійовими джерелами струму з органічними й неорганічними електролітами. Елементи на основі системи літій – тіонілхлорид використовуються в тих же обладнаннях, для яких рекомендовано застосовувати систему літій - діоксид сірки, а також в обладнаннях, що працюють при високих температурах.

Електрохімічна система

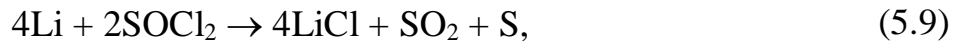


Електричні характеристики:

Напруга розімкненого кола	3,7 В
Номінальна напруга	3,5 В
Теоретична питома енергія	1510 Вт·год/кг
Практична питома енергія	620-660 Вт·год/кг

Елемент Li/SOCl₂ є джерелом струму з розчиненим рідким окиснювачем. У якості струмовідводу позитивного електрода в системі Li/SOCl₂ можуть бути використані скловуглецевий та пірографітовий електроди. Однак внаслідок пасивації катода продуктами розряду тіонілхлорида ємності гладких електродів обмежені, тому доцільно використовувати катоди із сильно розвитою поверхнею - пористі сажеві катоди, на поверхні яких і відбувається процес електровідновлення SOCl₂. Особливістю даного процесу є те, що пористі електроди забиваються продуктами відновлення тіонілхлорида, в основному осадом хлористого літію.

Сумарна електродна реакція:



тобто тїонїлхлорид вїдновлюється на вуглецевому електродї з утворенням осаду хлористого лїтїю, елементарної сїрки, яка поступово викристалїзовується з електролїту, і розчиненого в електролїті дїоксида сїрки, яка трохи пїдвищує тиск в елементї пїсля його розряду.

Вїдновлення тїонїлхлориду вїдбувається в кїлька стадїй:

– утворення бї-радикалу



який є дуже активною часткою й не стабїльним в електролїті;

– хїмїчні перетворення бїрадикала



причому S_2O є нестїйкою сполукою;

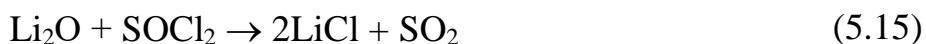
або термїчне розкладання S_2O



або полїмеризація S_2O



Таким чином, при електровїдновленнї тїонїлхлориду утворюється нерозчинний продукт - хлористий лїтїй, що приводить до пасивацїї катода. На початковому етапї (внаслїдок утворення оксиду лїтїю при взаємодїї металу з киснем) вїдбувається також хїмїчна взаємодїя оксиду з розчинником:



з утворенням хлориду й діоксида сірки.

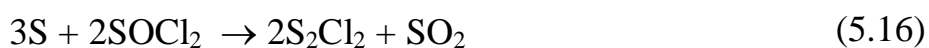
Процес електровідновлення тіонілхлорида на пористих сажових електродах характеризується більшими густинами струму й високою ефективністю катодів. Ці фактори визначають високу питому потужність елемента Li/ SOCl₂ і дуже високу питому енергію. Максимальна ефективна ємність пористих сажових електродів для процесу електровідновлення тіонілхлорида становить 2,4 А год/г вуглецю.

Конструкція елемента

Конструктивно елементи виконані у вигляді системи зі згорнутими в рулон стрічковими електродами, розділеними нетканим сепаратором зі скловолокна – тобто аналогічні розглянутим літій-діоксидним елементам. Основні відмінності є в застосовуваних матеріалах, що визначають корозійну стійкість елементів. Тіонілхлорид значно агресивніше інших елементів. При тривалому контакті він руйнує поліолефіни та каучуки, а також ряд звичайно використовуваних металів (мідь і алюміній). Тому в якості конструкційних матеріалів застосовуються нікель і нержавіюча сталь, у якості ізоляційних – скло й фторовані поліолефіни (наприклад, фторопласт).

Електроліт, використовуваний в елементах на основі системи літій – тіонілхлорид, являє собою 1,5 М розчин літійалюмінійхлорида (LiAlCl₄) у тіонілхлориді. Анод виготовлений у вигляді фольги із чистого літію, армованого тягнутою сіткою з нержавіючої сталі, а катод являє собою стрічку, отриману методом холодного пресування на тягнену сітку (80 % сажі та 20 % тефлону).

При розряді Li/SOCl₂ елементів високими густинами струму, а також при підвищених температурах в елементах може відбуватися значне газовиділення діоксида сірки (рівняння (5.15)). Також може протікати реакція



Додаткове газовиділення, якщо воно супроводжується значним тепловиділенням, приводить до різкого підвищення тиску й руйнуванню елемента. Тому елементи Li/SOCl₂ постачені запобіжними клапанами.

У великих тіонілхлоридних елементах великої ємності (1000А·год) для зниження тиску застосовуються хімічні поглиначі, що забезпечують або розчинення, або зв'язування газової фази, що утворюється.

При зберіганні Li/SOCl₂ елементів може відбуватися втрата ємності за рахунок безпосередньої взаємодії літієвого анода з електролітом-окиснювачем. Втрати ємності в Li/SOCl₂ елементах при тривалому зберіганні при температурі 72 °С у перші два місяці зберігання становлять 20 %, потім знижуються до 1 % у рік. Такий характер зміни саморозряду пов'язаний з ростом пасивної плівки на поверхні літієвого електрода.

Характерною рисою системи Li/SOCl₂ є провал напруги в початковий момент розряду після тривалого зберігання (особливо при підвищених температурах). Потім, протягом певного часу (кілька хвилин) напруга досягає робочого значення.

ВТОРИННІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

6. КИСЛОТНІ СВИНЦЕВІ АКУМУЛЯТОРИ

Кислотні свинцеві акумулятори є найпоширенішими серед вторинних хімічних джерел струму. Перший свинцевий акумулятор був запропонований Планте у 1860 р. У 80–х рр. минулого століття налагоджено промисловий випуск свинцевих акумуляторів. Свинцевий акумулятор – найбільш поширене вторинне ХДС. Він відрізняється дешевизною, надійністю в роботі, високою стабільною напругою.

Випускають три основних типи свинцевих акумуляторів: стаціонарні, стартерні і тягові. Стаціонарні акумулятори із ємністю від 40 до 5000 А·год використовують для живлення споживачів постійного струму на електричних станціях і підстанціях; для підтримання напруги в мережах постійного струму при пікових навантаженнях через підключення батарей паралельно перетворювачам (інверторам); у якості резерву електроенергії, там де не припустимі перерви у подачі струму; для обслуговування телефонних станцій; джерела безперебійного живлення. Стартерні батареї використовують для запуску двигунів і освітлення транспортних засобів; напруга таких батарей 6, 12 або 24 В (48 В – електровелосипед), ємність від 6 до 215 А·год. Тягові батареї ємністю від 40 до 1200 А·год використовують для енергозабезпечення електрокарів, електронавантажувачів, потягів для перевезення руди в шахтах. Крім того свинцеві акумулятори використовують для освітлення залізничних вагонів, для запуску дизелів тепловозів, для енергозабезпечення підводних човнів, у радіотехніці.

6.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції:



НРК – 2,1 В

$U_n - 2,0 \text{ В}$

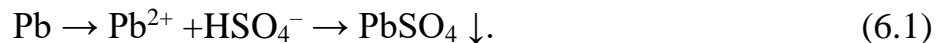
Теоретична питома енергія – $175 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$

Практична питома енергія – $30\text{-}35 \text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$

Кількість циклів заряд-розряд – $300\text{-}500$

Рівняння струмоутворюючого процесу лежить в основі теорії подвійної сульфитації, згідно якої саме сульфат свинцю є продуктом розрядної реакції на обох електродах. Підтвердженням такої теорії є фазовий аналіз початкових і кінцевих продуктів; точні вимірювання зміни концентрації сульфатної кислоти при заряді і розряді; співпадання експериментальних і розрахункових потенціалів; співпадання розрахованих і експериментальних температурних коефіцієнтів.

Розряд негативного електрода відбувається через проміжну стадію утворення двозарядних катіонів свинцю (за механізмом дифузії–осадження):



У цьому випадку на поверхні частинок свинцю після проходження певної кількості електрики Q формується пасивний шар PbSO_4 , що призводить до різкого зміщення потенціалу в позитивному напрямку. Величина Q (а отже й розрядна ємність електрода) зростає із ростом температури та зменшується із підвищенням концентрації сульфатної кислоти так, як і розчинність сульфату свинцю.

При осадженні сульфату свинцю із його пересичених розчинів у сульфатній кислоті відбувається як утворення нових центрів кристалізації, так і ріст уже утворених кристалів. Підвищення розчинності сульфату свинцю сприяє збільшенню швидкості росту кристалів, що призводить до утворення крупнокристалічного пористого шару сульфату свинцю. За цих умов для утворення суцільного пасивуючого шару необхідно значно більше реагуючої речовини.

Для боротьби із пасивацією негативного електрода до складу активної маси вводять депасиватор BaSO_4 та органічні розширювачі. Сульфат барію ізоморфний сульфату свинцю, тому частинки BaSO_4 слугують центрами кристалізації для PbSO_4 . Кристали PbSO_4 починають рости не на поверхні свинцю, а на поверхні кристалів сульфату барію і свинець повільніше покривається ізолюючим шаром. Органічні добавки, адсорбуючись на поверхні свинцю, перешкоджають утворенню нових центрів кристалізації, а сприяють росту більших кристалів.

На позитивному електроді відбувається реакція:



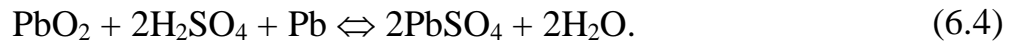
Діоксид свинцю у свинцевому акумуляторі може існувати у двох модифікаціях: $\alpha\text{-PbO}_2$ (орторомбічна структура) і $\beta\text{-PbO}_2$ (тетрагональна). Обидва оксиди – нестехіометричні сполуки; їх склад виражається формулою PbO_x , де $1,85 < x < 2,05$. Відновлення PbO_2 перебігає за твердофазним механізмом. При цьому утворюються проміжні оксиди PbO_n ($2 < n < 1,33$)



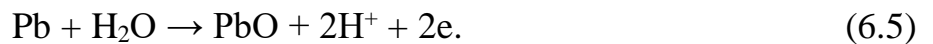
де активна маса у різні моменти розряду представляє собою твердий розчин, що вміщує іони Pb^{4+} , Pb^{2+} , O^{2-} у різному співвідношенні.

При взаємодії проміжних оксидів із сульфатною кислотою на поверхні електродів утворюється сульфат свинцю. Доказом твердофазного механізму є наявність проміжних оксидів PbO_n у структурі відновленого електрода та ізоморфність кристалів $\alpha\text{-PbO}_2$ після заряду кристалам PbSO_4 , що піддавались анодному окисненню. Із двох модифікацій оксиду свинцю $\alpha\text{-PbO}_2$ має меншу питому поверхню, ніж $\beta\text{-PbO}_2$, тому коефіцієнт використання α -модифікації у 1,5–3 рази нижчий. При циклуванні $\alpha\text{-PbO}_2$ поступово переходить у більш стійку β -модифікацію і ємність електрода зростає.

Сумарна струмоутворююча реакція:



При експлуатації свинцевих акумуляторів спостерігають негативні явища, які призводять до зменшення ємності і ресурсу: корозія решіток і опливання активної маси позитивного електрода; саморозряд негативного електрода; сульфатація пластин. Причиною корозії струмовідвідних решіток із свинцевих сплавів є термодинамічна нестійкість в умовах роботи позитивного електрода: частина свинцю кородує у місцях контакту із PbO_2 та кислотою. Крім того, при заряді відкрита частина анодної решітки може анодно окиснюватись:



У подальшому утворений PbO може вступати в реакцію із сульфатною кислотою із утворенням сульфату свинцю, а також взаємодіяти із атомарним киснем, що виділяється у кінці заряду:



Негативна дія цих процесів полягає у тому, що порушується контакт решітки із активною масою. Крім того, утворений діоксид свинцю має більший питомий об'єм, ніж свинець, що призводить до деформації решітки. Для боротьби з корозією у свинцеві решітки при відливанні додають легуючі компоненти (сурма, сірка, срібло), які сприяють утворенню мілко кристалічного свинцю та зменшують швидкість корозійних процесів.

Опливання активної маси позитивного електрода полягає у відділенні від пластини кристалів і зерен PbO_2 розміром менше 0,1 мкм; це спостерігається на початку і в кінці заряду. Вважається, що основною причиною цього є утворення при заряді суцільного шару сульфату свинцю (за понижених температур, підвищеної густини струму, при зростанні концентрації

сульфатної кислоти). У цьому випадку при заряді електрода утворюються дендрити діоксиду свинцю, що легко осипаються.

Опливанню сприяють домішки сульфату барію в активній масі позитивного електрода. Через ізоморфність цих солей, сульфат свинцю кристалізується на зовнішній стороні електрода, утворюючи друзи кристалів; при наступному розряді частинки діоксиду свинцю відвалюються. Тому попадання сульфату барію в активну масу позитивного електрода повинно бути виключене. Для боротьби із опливанням використовують щільне збирання електродів із сепарацією; інколи у активну масу вводять зв'язуючі (фторопласт, синтетичні волокна).

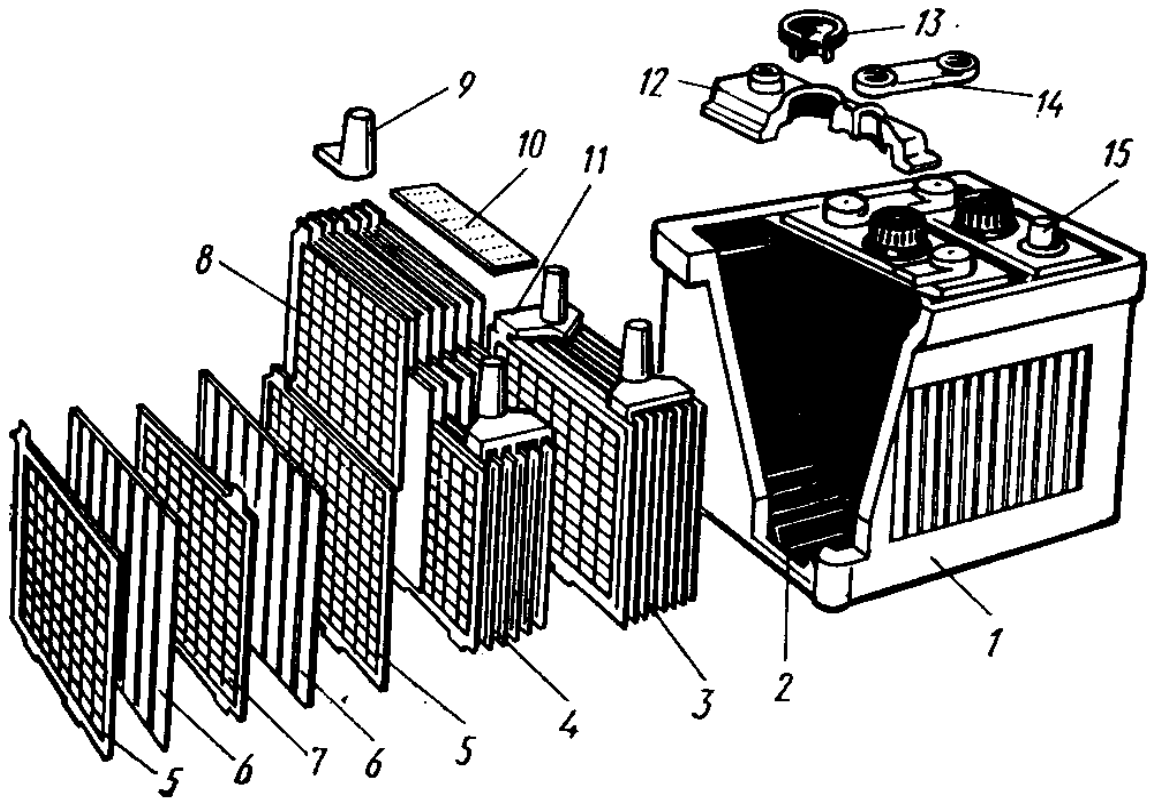
При зберіганні свинцевий акумулятор втрачає близько 0,1 % ємності на добу. Основною причиною саморозряду є корозія губчатого свинцю через наявність домішок у електроді та електроліті. До таких домішок належать метали із малою перенапругою виділення водню (Fe, Cu, As, Sb, Pt і ін.), що прискорюють корозію із водневою деполяризацією. Сурма і миш'як попадають в електроліт при руйнуванні решітки позитивної пластини, а потім катодно виділяються на негативному електроді. Шкідливими також є метали, що можуть утворювати іони змінної валентності

Для зменшення саморозряду необхідно використовувати чистий свинець, сірчану кислоту (електроліт готувати на дистильованій воді), підтримувати оптимальні режими експлуатації.

Сульфатація пластин проявляється в утворенні на електродах суцільної білої плівки сульфату свинцю – акумулятор не заряджається. Причиною цього явища є зберігання акумулятора у розрядженому стані. Тому акумулятор при його невикористанні рекомендується періодично заряджати.

6.2. Конструкція стартерного акумулятора

Обладнання практично всіх типів акумуляторів однаково й засноване на принципі банкової конструкції (рис. 6.1).



1 – моноблок; 2 – опорні призми; 3 – блок електродів; 4 – напівблок позитивних електродів; 5 – негативний електрод; 6 – сепаратор; 7 – позитивний електрод; 8 – напівблок негативних електродів; 9 – баретка; 10 – щиток; 11 – місток; 12 – кришка; 13 – пробка; 14 – перемичка; 15 – борн.

Рисунок 6.1 Конструкція стартерного акумулятора

Зазвичай банки з'єднані в батарею в одному моноблоці - посудині, виконаній із полістиролу або поліетилену. На дні комірок моноблока є опорні призми, на які спираються електроди і сепаратори. Простір між дном, опорними призмами й електродами слугує для накопичення шламу (активної маси електродів, що обпливає з плином часу), що запобігає замиканню шламом різнойменних електродів. Кожний з електродів являє собою решітку, відлиту зі свинцево-сурм'яного сплаву з нанесеної на нього активною масою. Однойменні пластини з'єднані між собою за допомогою містка, до якого приварений висновок (борн). Число негативних електродів на 1 більше чому позитивних, вони мають меншу товщину. Сепаратори виготовлені з

мікропористого кислотостійкого матеріалу - міпору, міпласту й ін. Звичайно сепаратори мають із однієї сторони ребристу поверхню, яка для кращого доступу до електроліту звернена до позитивного електрода. Розміри сепаратора більше розмірів електродів. Зверху над сепараторами встановлюється ебонітовий або пластмасовий перфорований щиток, що охороняє верхні краї сепараторів від механічних ушкоджень при вимірах температури, рівня й щільності електроліту. Кожен акумулятор закрито кришкою. У ній є три отвори: два крайні для висновків і середнє для заливання електроліту. У крайніх отворах запресовано свинцеві втулки. Отвір для заливання електроліту закривається різьбовою пробкою, що має вентиляційний отвір для виходу газів із працюючого акумулятора й відбивач для запобігання вихлюпування електроліту при експлуатації батареї.

Акумулятори з'єднуються послідовно за допомогою перемичок. При зварюванні борна з перемичкою одночасно зварюється верхня частина свинцевої втулки, запресованою у кришку, забезпечуючи надійне ущільнення отвору кришки в місці виходу борна.

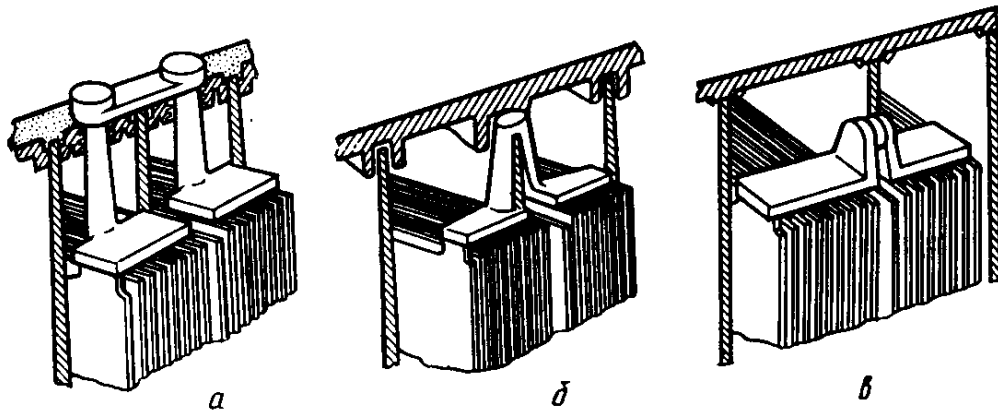
Існують також конструкції зі сполукою банок за допомогою укорочених штирів, зрушених до перегородок і зварених крізь отвір у стінці моноблока. У цьому випадку вся батарея закривається загальною кришкою.

6.3. Конструкція стаціонарного акумулятора.

У нашій країні випускають два типи стаціонарних акумуляторів. В акумуляторах традиційної конструкції серії З (стаціонарний) і СК (стаціонарний для коротких режимів розряду) використовуються поверхневі позитивні й коробчасті негативні електроди (пластини) (рис. 6.2).

Поверхневі пластини відливають із чистого свинцю у вигляді аркушів з рифленою поверхнею товщиною до 12 мм, що забезпечує ним тривалий термін служби (більш 10 років). Так само довговічні й коробчасті пластини.

Однак ці акумулятори, що не мають щільних кришок, незручні в експлуатації, а їх виробництво пов'язане з підвищеною витратою свинцю.



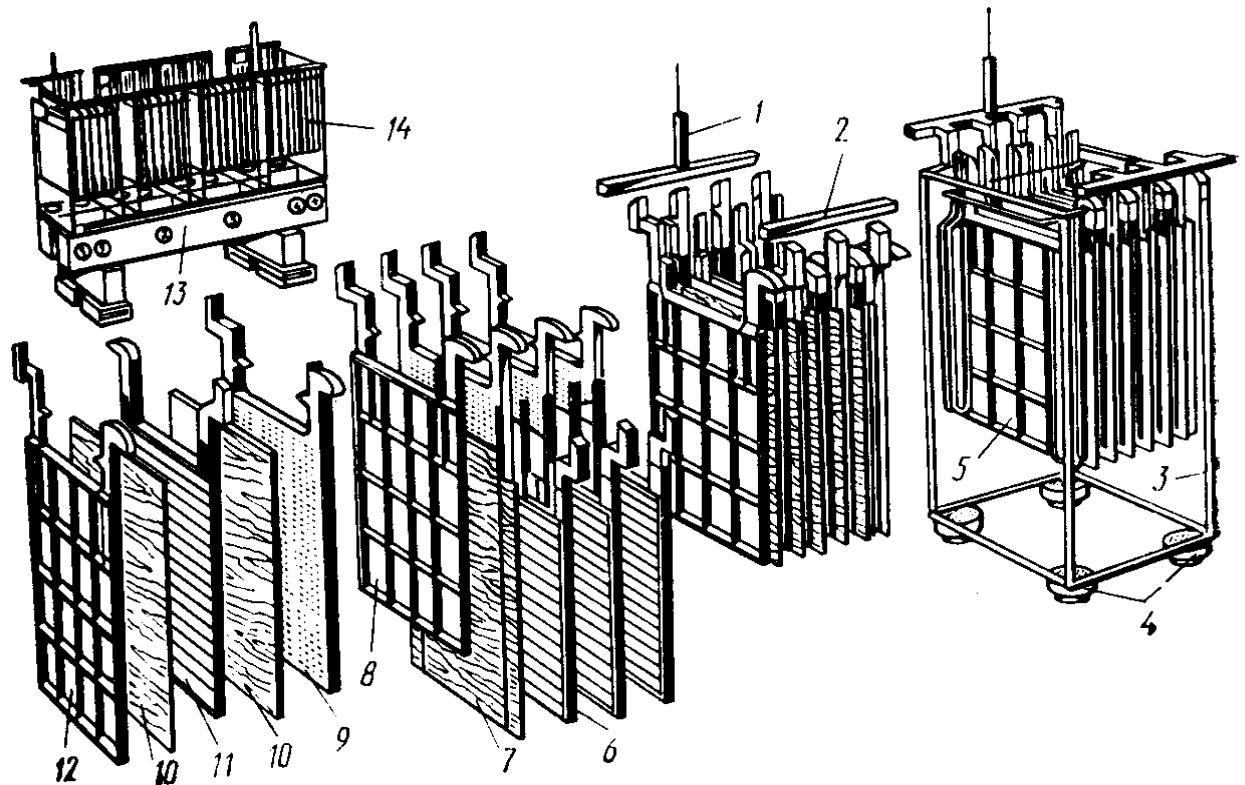
Способи сполуки акумуляторів у батареї: *а*-із зовнішнім розташуванням перемичок; *б*-через перегородку під загальною кришкою; *в*- через отвір у перегородці.

Рисунок 6.2 Конструкція стаціонарних акумуляторів

Стаціонарні акумулятори нової серії СН випускають у закритих баках, їх можна експлуатувати в-приміщеннях, де встановлені інші прилади й апарати (рис. 6.3).

У новій серії повністю усунуті всі недоліки акумуляторів з поверхневими й коробчастими пластинами. Витрата свинцю в них зменшена на 25-50 % за рахунок застосування намазаних пластин. Кришка, що щільно закривається, суттєво зменшує випар води й усуває необхідність частого доливання електроліту. Для позитивних електродів використані решітки товщиною 7 мм із діагональним розташуванням «жилок», для негативних електродів застосовані решітки товщиною 5 мм (середні пластини) і 3,4 мм (крайні пластини). Пластини стартерних батарей аналогічні по обладнанню, але значно тонші.

Сепаратори в акумуляторах СН складаються із трьох шарів. Перший шар зі скляного волокна прилягає до позитивного електрода й охороняє активну масу від опливання.



1, 2 – шини для сполуки пластин одного знака; 3 – корпус акумулятора; 4 – ізолятори;
 5 – блок пластин у посудині; 6, 7, 8 – комплекти пластин і сепараторів; 9 – негативна
 пластина; 10 – сепаратор; 11 – позитивна пластина; 12 – решітка негативної пластини;
 13 – стелаж; 14 – стаціонарна батарея

Рисунок 6.4. Стаціонарні акумулятори нової серії СН

Другий шар, виготовлений з перфорованого гофрованого вініпласту, збільшує міжелектродний зазор і забезпечує необхідний запас електроліту між електродами. Третій шар з міпора притиснутий до негативного електрода, перешкоджаючи оповзанню губчатого свинцю. Складання акумуляторів типу СН проводиться в скляних або ебонітових посудинах. Блок негативних пластин опирається на призми, позитивні пластини перебувають у підвішеному стані опираючись на уступи бічних стінок.

6.4. Технологія виробництва свинцевих акумуляторів

Основні технологічні операції.

Виробництво Pb акумуляторів містить у собі готування сплавів свинцю, виливок різних деталей, готування свинцевого порошку паст, намазку, сушіння, і формування пластин, складання акумуляторів.

1. Приготування сплавів і виливок елементів акумулятора

Сплав для виготовлення решіток акумулятора виготовляється зі свинцю марки 30, 31 і містить 8-12 % сурми Su_0 , Su_1 . Деталі кріплення – відливаються зі сплаву зі змістом сурми 3-6 %. Застосування сурм'яно-свинцевого сплаву обумовлене тим, що даний сплав має досить високу механічну й корозійну міцність і відмінними ливарними властивостями.

Приготування сплавів здійснюється в такий спосіб. Спочатку в казан завантажують свинець і нагрівають до 400 °C. Через 15 хв після початку плавлення з поверхні свинцю знімають нерозчинний шар окислів, температуру доводять до 450-500 °C и в казан завантажують необхідну кількість сурми. Потім через 15-20 хв знову знімають з поверхні шар окислів, після чого роблять визначення сполуки сплаву шляхом відбору проби й визначення температури її кристалізації. Якщо буде потреба сполука сплаву корегується додаванням у нього сурми або свинцю в потрібній кількості.

Готовий сплав передається на ливарні автомати.

2. Виготовлення свинцевого порошку.

Свинцевий порошок виготовляється в млинах різного типу зі свинцевих кульок або зі свинцевих брусків (чушок). Розмел відбувається за рахунок деформації й втомного руйнування металу по площинах скользіння кристалів свинцю. Важливу роль відіграють зовнішні умови: насамперед температура й вологість повітря, які сприяють окисленню свинцю з появою численних мікротріщин на поверхні металу. Регулюючи швидкість подачі повітря й температуру, а також число обертів млина, можна змінювати характеристики одержуваного свинцевого порошку.

Властивості свинцевого порошку

Якість свинцевого порошку характеризується вмістом у ньому оксиду свинцю, фракційною сполукою (дисперсністю), структурою (будовою) його зерен, насипною масою, вологоємністю й кольором порошку.

Вміст оксиду свинцю в порошку визначається хімічним шляхом і виражається у відсотках. Останнім часом виготовляють свинцеві порошки, що містять 65-72 % оксиду свинцю, які застосовують як для позитивних, так і для негативних пластин.

Насипна маса - маса одного кубічного сантиметра порошкоподібних матеріалів, що вільно засипаються в певну посудину. Насипна маса свинцевого порошку визначається за допомогою високого сталевого стаканчика об'ємом 25см^3 . Вона може бути від 1,5 до $2,6\text{ г/см}^3$.

Вологоємність, або вологоутримувальна здатність порошку, виражається кількістю води в мл, що пішли на 1 кг свинцевого порошку, коли приготована з нього водна паста з в'язкої суміші, що важко перемішується, переходить в еластичну, легко перемішувану.. Пробу роблять, перемішуючи шпателем 50 г свинцевого порошку у фарфоровій чашці й підливаючи воду з мірної бюретки.

Дисперсність (фракційна сполука порошку) визначається за допомогою набору сит, що полягають із чотирьох номерів сіток 028, 016, 008, 004. Переважаюча фракція порошку 50-80 мкм.

3. Виготовлення паст.

Для готування паст застосовуються свинцевий порошок, сульфатна кислота й вода. Вода, що застосовується в акумуляторній промисловості, повинна бути чистою й не містити зважених часток. Прожареного осаду повинне бути не більш 200 мг у літрі води. Зміст заліза – не більш ніж 7 мг/л.

Сутність процесу готування паст зводиться до змішування рецептурних кількостей свинцевого порошку, сульфатної кислоти й води, що здійснюється в періодично або безперервно діючих змішувачах (на 100 кг Рb-порошку додають 18-20 л сульфатної кислоти).

Для негативних паст крім перерахованих речовин у змішувач вводяться також розширювачі, (барій сульфатнокислий 0,6-1,0 % і розширник БНФ 0,25-0,35 %) і інгібітор корозії (α - оксинафтойна кислота 0,5 %).

Найпоширенішим є наступний спосіб перемішування паст зі свинцевого порошку в змішувачах періодичної дії. Спочатку засипають свинцевий порошок, потім включають мішалку й вливають воду або розчин слабкої сульфатної кислоти щільністю 1,07 г/см³, після перемішування протягом 5-10 хв заливають розчин сульфатної кислоти щільністю 1,4 г/см³. Заливання кислоти за два рази сприяє одержанню паст, що дають активні маси з більш високими ємнісними характеристиками. Наприкінці перемішування вливають коректувальну воду. Перемішування компонентів триває 20-30 хв.

Для кращого розподілу розширника по пасті його вносять у пасту повільно протягом 5-10 хв; сухий розширник вносять через сито. Кращий розподіл сухого розширника досягається застосуванням його суміші зі свинцевим порошком, що містять 10 % розширника. Ця суміш називається збагаченою й готується в окремому сухому лопатевому змішувачі.

4. Намазка пластин.

Нанесення пасти в решітку - пастування, або намазування, - проводиться на спеціальних намазувальних машинах великої продуктивності. Пластини товщиною менше 1 мм намазуються вручну.

5. Прокатка намазаних пластин.

Прокатка або пресування пластин після намазування необхідні для вирівнювання поверхні намазаних пластин, ущільнення вмурованої пасти з віджиманням вологи й поліпшення контакту між пастою й решіткою. У деяких випадках прокаткою створюється рівномірна бугристість поверхні пасти, утворена відбитком плетива прокладкової тканини. Останнє бажане для збільшення видимої поверхні електрода, що трохи поліпшує початкові електричні характеристики акумуляторів на коротких розрядах.

6. Сушіння свіжонамазаних пластин

Висушування майже всіх пористих матеріалів приводить до усадки - зменшенню об'єму матеріалу. Видалення вологи з мікропор матеріалу приводить до зближення часточок матеріалу друг до друга, зменшення пор і скороченню об'єму самого матеріалу, тобто до його усадки. Усадка пасти в решеті приводить до розтріскування пасти або до відриву й відходу від жилок решітки. У деяких випадках цього розтріскування не спостерігається. Тріщини й особливо відходи від жилок погіршують контакт між решіткою й активною масою й послабляють міцність її закріплення в решітці.

Відомі 3 способу запобігання пластин від розтріскування:

– витримка пластин без висушування при цеховій температурі протягом 2-3 доби, а потім сушіння при будь-яких умовах;

– короткочасна обробка пластин відразу після намазування в розчинах вуглекислих солей, сульфатної кислоти або її солей; після такої обробки пластини також можуть сушитися при будь-яких умовах;

– дуже повільне сушіння, що триває добу й більш. (не технологічний, практично не застосовується)

Витримування пластин без сушіння пасти роблять у камерах, що щільно закриваються, або на каркасах, на яких пластини тісно завішують і закутують вологими полотнами. У цих умовах випару вологи із пластин майже не відбувається.

Другий спосіб: використовують розчини вуглекислого амонію із щільністю в межах 1,03-1,06 г/см³. Тривалість обробки - від декількох секунд до 2-3 хвилин. На поверхні пасти в пластинах утворюється найтонший шар вуглекислого свинцю (10-30 мкм). Виходить він у результаті реакції між вуглекислим амонієм і окисом свинцю, що перебуває в пасті.



Аміак, що утворюється при реакції, видаляється з пасти у вигляді газу. Дослідження показали, що водна паста, приготовлена з вуглекислого свинцю, при сушінні практично усадки не дає й розтріскування не зазнає.

Режим сушіння пластин:

Процес сушіння пластин полягає у випарі вологи з пористого матеріалу й зміцненні умурованої пасти в решітці. Швидкість сушіння пористої пасти в пластинах залежить від наступних параметрів сушіння: температури (t), швидкості (v), і відносної вологості (ϕ) повітря.

На конвеєрних лініях виробництва свіженамазаних пластин застосовується в основному двустадійний спосіб сушіння. Він полягає в тому, що перша стадія сушіння здійснюється за можливо короткий проміжок часу 7-15 хв повітрям з високими параметрами ($t=90-140$ °С, $v=3-4$ м/с, ϕ до 30 %). На першій стадії сушіння паста повинна висушуватися на 30-55 %. У другій стадії сушіння відбувається за рахунок мимовільного окиснення металевого свинцю в пасті при температурі 30-50 °С при невеликому русі й підвищенні вологості ($\phi=70-100$ %) повітря. Друга стадія триває від 20 хв до 2,5 год. Чим триваліше друга стадія сушіння, тим повніше окислюється і зміцнюється паста в пластинах. Звичайно під час другої стадії сушіння в пластинах залишається 10-20 % вологи. Але це недосушування шкоди не приносить і якість пластин не погіршується.

7. Формування пластин

Формуванням акумуляторних пластин називається процес утворення на них електрохімічно активних мас. Процес формування намазаних пластин завершується утворенням діоксиду свинцю на позитивних пластинах і губчатого свинцю – на негативні. Для цього пластини, що підлягають формуванню, занурюють у ванни з електролітом, що містить розчин сульфатної кислоти щільністю 1,07-1,15 г/см³. Позитивні пластини приєднуються до позитивного полюса джерела постійного струму, а негативні – до негативного.

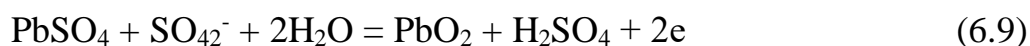
Електродні процеси при формуванні пластин можуть бути виражені наступними електрохімічними рівняннями:

– на негативному електроді



тобто сульфат свинцю відновлюється до металевого свинцю, який утворюється у вигляді свинцевої губки;

– на позитивному електроді



тобто сульфат свинцю окиснюється до діоксиду свинцю.

Наведені електродні процеси починаються на границі решітка - паста й поступово поширюються по всій масі пластини.

Формування буває спільне, роздільне й блокове. При спільному формуванні одночасно в одній посудині формуються пластини обох знаків заряду, при роздільному - пластини кожного знаку заряду формуються окремо із допоміжними електродами; для блокового формування пластини попередньо збираються в блоки із сепараторами. Спільне формування найпоширеніше, тому що в цьому випадку потрібні менша площа й витрата енергії.

На процес формування пластин істотний вплив виявляють концентрація й температура електроліту й щільність струму. Для формування застосовується електроліт з початковою щільністю 1,07-1,15 г/см³. Електроліт більшої щільності використовують для пластин, що мають більшу товщину. Застосування формовочного електроліту із щільністю вище чому 1,15 г/см³ небажане, оскільки збільшується газовиділення й помітне утрудняється переведення поверхневого шару сульфату в діоксид свинцю на позитивному електроді й у губчатий свинець - на негативному. При щільності менше

1,07 г/см³ помітно збільшується опір у порах активних мас і внаслідок цього утрудняється формування глибинних шарів паст.

Важливе значення для якості формування пластин має температура електроліту. При низьких температурах спостерігається відставання активної маси негативних електродів від решіток; іноді на цих пластинах, формованих у холодних електролітах, з'являються здуття (міхури). У позитивних пластин активна маса також виходить неміцної, спостерігається злущування пластини. Використання струму знижується, підсилюється газовиділення, тривалість формування збільшується. Мінімально припустимою температурою формувального електроліту є 10 °С. Максимальна температура не повинна перевищувати 60 °С, початкова температура електроліту 30 °С.

Тривалість процесу формування визначається щільністю струму: чим менше щільність струму, тим більше тривалість формування. Застосування низьких густин струму (0,1-0,2 А/дм²) забезпечує високий коефіцієнт використання електроенергії, але сильно подовжує процес формування. Установлене, що східчастий режим формування, при якому щільність струму в процесі формування знижується, дає кращі результати, чому формування при постійній щільності струму. Східчасте формування дозволяє краще використовувати електричний струм, зменшує газовиділення на пластинах, прискорює формування.

8. Сушіння відформованих пластин

Сушіння пластин роблять повітрям у багатозональних сушилках. При сушінні позитивних відформованих пластин для попередження конденсації води температуру повітря в першій зоні підтримують максимально великий - 180-200 °С, вологість мінімально можливої – не більш 20 % при швидкості 3-6 м/с. У другий і наступних зонах температуру повітря підтримують 130-150 °С, а в останній зоні, у якій пластини повністю досушують, 80-100 °С. У всіх зонах швидкість повітря повинна бути 3-6 м/с, а вологість – не більш 40 %.

Щоб негативні пластини сушити так само як позитивні необхідно запобігти окисненню губчатого свинцю повітрям. Застосування інгібіторів окиснення металевого свинцю при сушінні повітрям дозволяє одержати негативні пластини для батарей у сухозарядженому виконанні. У якості інгібіторів застосовують альфаоксинафтоїну кислоту, яку вводять в активну масу при виготовленні пластин, і борну кислоту (4-6 %), у розчині якої відформовані пластини спрацьовуються перед сушінням при температурі 40-80 °С не менш 3 хв. Відпрацьовування роблять витримкою пластин у ваннах.

9. Складання свинцевих акумуляторів.

Формовані пластини після сушіння надходять у складальний цех. Туди ж направляють інші напівфабрикати й деталі акумулятора: моноблок-посудини (у комплекті із кришками, пробками й прокладками), баретки, сепарацію, запобіжні щітки, заливальну мастику та ін. Складання складається з ряду послідовних операцій: разрубки технологічно здвоєних пластин на одинарні, зачищення ушков, пайки напівблоків з батарейкою, усунення патьоків сплаву, складання напівблоків у блок, вставки сепараторів у блок, вставка блоку в гніздо моноблока, накладки кришок вставки ущільнювачів зазору сполук (МЭС), напайки вивідних полюсів, заливання зазорів заливальною мастикою, лпавлення поверхні мастики, контролю на герметичність, короткі замикання й переполюсовку, вставка прокладок і вгвинчування пробок, упакування в папір і транспортування готових батарей на склад. До місць пайки деталей і заливання крашек мастикою підведене стиснене повітря й водень.

6.5 Експлуатація свинцевих акумуляторів

Зарядні характеристики

Нормальним зарядним током. для більшості кислотних акумуляторів є струм 10-годинного режиму. Форсовані режими заряду акумуляторів можна

застосовувати у виняткових випадках. Типова зарядна крива кислотного акумулятора представлена на рис 6.5.

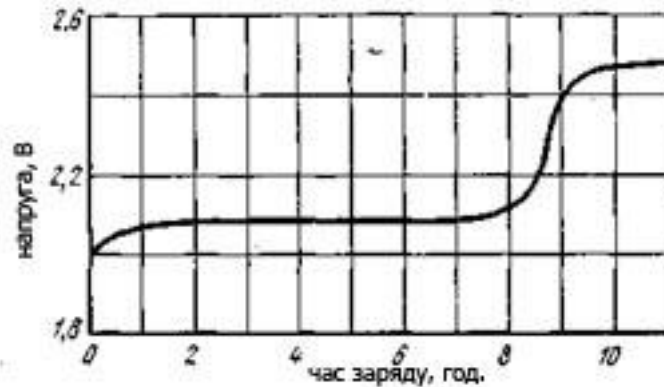
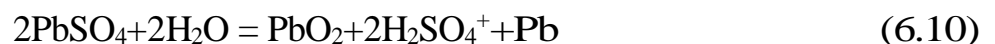


Рисунок 6.5. Типова зарядна крива кислотного акумулятора для 10-годинного режиму заряду

Різде підвищення зарядної напруги, спостережуване на початку заряду, відбувається внаслідок різкого збільшення концентрації електроліту в порах активних мас. Надалі напругу зростає повільніше, тому що більш концентрована сульфатна кислота дифундує з пор активних речовин у міжелектродний простір. До десятої години заряду ще більш різке, чому спочатку, збільшення напруги також пов'язане з підвищенням концентрації сульфатної кислоти в порах активних речовин. Це відбувається в результаті утруднення дифузії сульфатної кислоти, що утворилося в глибині пор, у міжелектродний простір.

На всіх трьох ділянках протікає основний процес заряду



На позитивному електроді відбувається утворення діоксида свинцю, на негативному — губчатого свинцю. Як видно з рівняння, у процесі заряду щільність електроліту повинна підвищуватися через утворення сульфатної кислоти. У процесі заряду на другому ступені зарядної кривій поряд із протіканням основної реакції відбувається електроліз води з виділенням на позитивному електроді кисню, а на негативному – водню. Цей процес може йти

до повного «википання» електроліту. Саме він і забезпечує сталість напруги (близько 2,5 В) наприкінці заряду.

Хоча з енергетичної сторони процес розкладання води є небажаним, однак з експлуатаційної точки зору, він служить одним з ознак закінчення заряду й, по-друге, сприяє перемішуванню електроліту. Останнє досить важливо, тому що, має місце при розряді акумулятора розшарування електроліту через нерівномірне навантаження на від ділові частини пластин приводить до утворення короткозамкнених концентраційних пар, що збільшують саморозряд електродів.

Ознаками закінчення процесу заряду кислотного акумулятора є інтенсивне газовиділення на обох електродах, сталість напруги на рівні 2,5 В и стабільність щільності електроліту протягом двох-трьох годин. У повністю зарядженого акумулятора щільність електроліту повинна відповідати щільності, прийнятої для цього типу акумулятора в даних умовах експлуатації.

У деяких випадках заряд акумуляторів рекомендується проводити ступінчастим режимом, головним чином для зниження газовиділення. За такого способу заряду при досягненні напруги акумулятора 2,4 В зарядний струм зменшують удвічі, переходять на другий ступінь заряду. Досягнувши на другому ступені напруги 2,4 В, знову знижують зарядний струм удвічі і переходять на третій ступінь; четвертий ступінь заряду зазвичай проводять при постійній нарузі. Характер зміни струму й напруги при чотириступінчастому заряді кислотного акумулятора представлено на рис 6.6.

При ступінчастих зарядах газовиділення і знос пластин (внаслідок механічного впливу бульбашок газу) малі і використання електроенергії набагато краще. Тому для великих акумуляторів трьох- і чотириступінчасті режими є основними. Величина струму першого ступеня зазвичай вказується в інструкції.

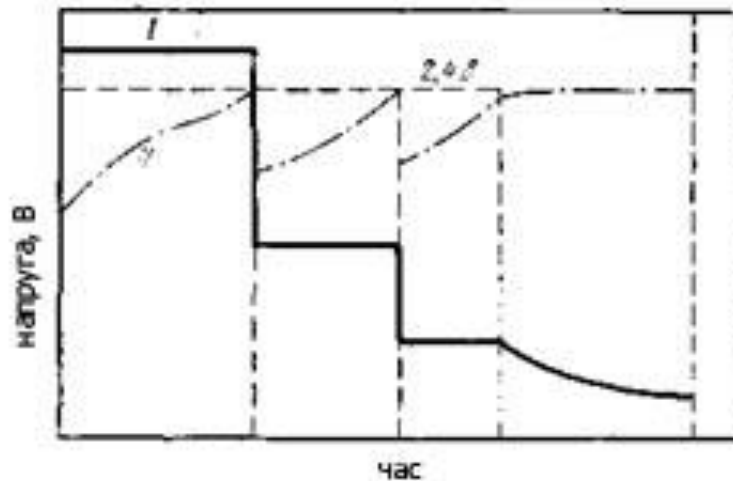
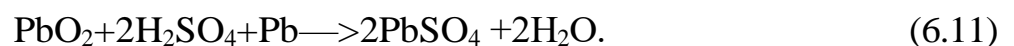


Рисунок 6.6 Характер зміни струму й напруги при чотириступінчастому заряді кислотного акумулятора

Розрядні характеристики

Нормальним розрядним струмом для свинцевих акумуляторів є струм 10-годинного режиму. Різке спадання напруги, спостережуване після підключення навантаження, пояснюється швидким зменшенням концентрації електроліту в порах активних речовин. Надалі напруга змінюється повільніше в результаті того, що концентрація сульфатної кислоти в порах активних речовин поповнюється за рахунок дифузії більш концентрованого розчину електроліту із глибини міжелектродного простору. Більш різке спадання напруги наприкінці розряду є наслідком погіршення умов дифузії електроліту вглиб пор через звуження перетину пор сульфатом свинцю, що утворювався. Цьому сприяє та обставина, що щільність сульфату свинцю значно менше щільності двоокиси свинцю. На всіх трьох ділянках розряду протікає основна струмоутворююча реакція.



Типова розрядна крива свинцевого акумулятора представлена на рис 6.7.

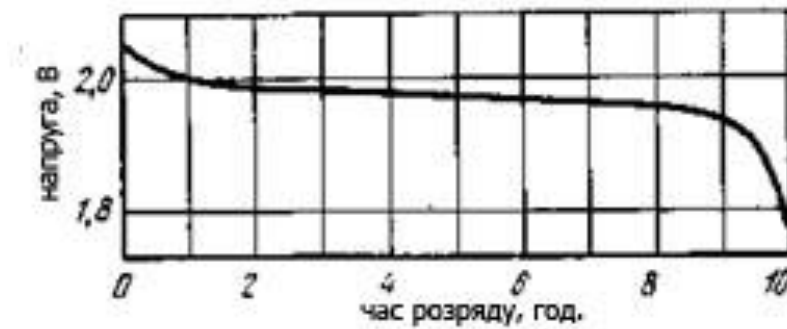


Рисунок 6.7 Типова розрядна крива свинцевого акумулятора при 10-годинному режимі

Таким чином, процес розряду супроводжується зменшенням концентрації сульфатної кислоти. Для кислотних акумуляторів шкідливі глибокі розряди.

Для кожного режиму розряду є нижча межа напруги, переступати яку не можна, оскільки занадто товстий шар сульфату свинцю, що утворюється, в порах активних речовин може значно утруднити наступний заряд акумуляторів. Зі збільшенням розрядного струму розрядна крива кислотного акумулятора зміщується у бік менших напруг, а його ємність зменшується.

Це пояснюється, по-перше, збільшенням концентраційної й хімічної поляризації, по-друге, зростанням величини спадання напруги на внутрішньому опорі, по-третє, зміною структури сульфату свинцю. Остання стає більш щільною і «як би ізолює» внутрішні шари активних мас від участі в електрохімічному процесі. Залежність ємності стартерних батарей від щільності розрядного струму представлена на рис 6.8.



Рисунок 6.8 Залежність ємності стартерних батарей від щільності розрядного струму

Термін служби

Термін служби акумуляторів залежить від їхнього типу й режиму експлуатації. Для стартерних акумуляторів він рівний декільком десяткам циклів, для деяких типів стаціонарних акумуляторів - більш тисячі циклів. Крива залежності ємності від числа циклів заряд -розряд кислотних акумуляторів має на початку деякий підйом, а до кінця деякий спад. Ріст ємності пояснюється більш глибоким формуванням активних мас, а спад - різними необоротними процесами, такими, як ущільнення структури електродів.

Працездатність при негативних температурах

При негативних температурах працездатність кислотних акумуляторів значно погіршується, по-перше, через зростання їх внутрішнього опору, по-друге, у результаті вповільнення дифузії електроліту в порпх активних мас.

При низьких температурах розряду ємність обмежується пасивацією негативного електрода. Температура відчутно впливає на хід розрядної кривої. Зниження температури приводить до зниження як ємності, так і розрядної напруги.

При зменшенні температури нижче $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ємність значно зменшується. Діапазон робочих температур обмежений температурою замерзання електроліту ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), з іншої – посиленням саморозрядом (за $+40\text{--}50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Віддача свинцевого акумулятора за ємністю складає $80\text{--}90\%$, за енергією $70\text{--}80\%$. Стартерний струм акумулятора відповідає потрібній ємності. Можливість роботи у стартерному режимі обумовлена малим внутрішнім опором.

Віддача свинцевого акумулятора за ємністю від температури представлена на рис. 6.9.

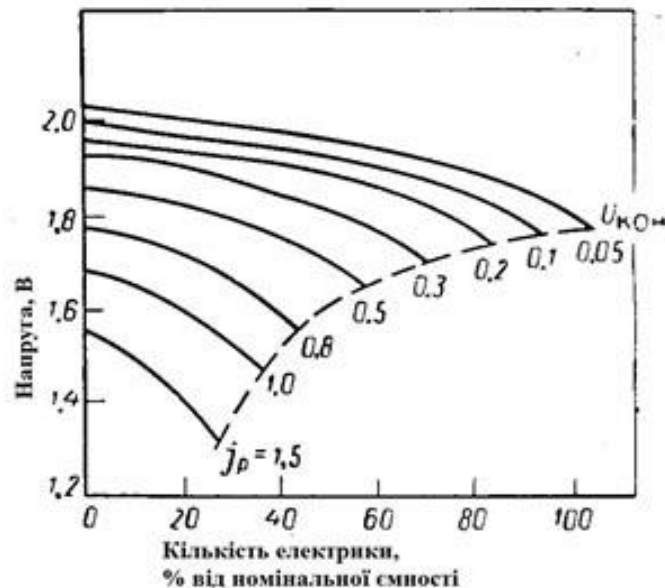


Рисунок 6.9. Віддача свинцевого акумулятора за ємністю від температури

Істотну роль при цьому відіграє й зміна внутрішнього опору акумулятора $R_{\text{пвн}}$, яке в зарядженому стані хоча й обчислюється тисячними частками Ом, але до кінця розряду різко збільшується. Зі зниженням температури питомий електричний опір електроліту зростає й при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ стає приблизно в 8 разів більшим, ніж при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Одночасно збільшується його в'язкість, утруднюється процес дифузії електроліту в пори активної маси, що підвищує концентраційну поляризацію електродів.

Для поліпшення працездатності кислотних акумуляторів при негативних температурах використовують електроліт підвищеної щільності. Підвищення

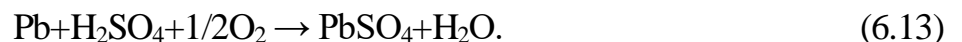
щільності електроліту при роботі при низьких температурах необхідно, крім того, і тому, що наприкінці розряду, коли концентрація сульфатної кислоти значно понизиться, електроліт може замерзнути. Замерзання електроліту - явище вкрай небажане. Воно може вивести акумулятор з ладу через деформації пластин і посудин, що відбуваються внаслідок об'ємних змін при утворенні кристалів льоду. Втрата ємності при знижених температурах, що не супроводжується замерзанням електроліту, є явище тимчасове. Після відігрівання акумулятор віддає ємність, що залишилася і при подальшій роботі поводить себе так само, як і до розряду на низькій температурі.

Саморозряд

Саморозряд кислотних акумуляторів обумовлений саморозрядом негативного електрода й відбувається в результаті його повільного розчинення в електроліті. Ця реакція супроводжується утворенням сульфату свинцю й водню:



Саморозряд негативного електрода може відбуватися також у результаті його окиснення киснем повітря:



Саморозряд свинцевого електрода зростає, якщо в нього потрапляють домішки, що знижують перенапругу виділення водню. Такою домішкою, наприклад, є залізо. Вміст заліза в кислоті не повинен перевищувати із цієї причини 0,01 %.

Сурма, що додається в решітки кислотних акумуляторів для підвищення їх міцності, також знижує перенапруга при виділенні водню й, отже, збільшує саморозряд свинцевого електрода. На губчатому свинці сурма катодно осаджується під час заряду акумулятора з електроліту, куди вона попадає в результаті анодного розчинення пластин позитивного електрода. При

циклюванні кількість осадженої на негативних електродах сурми збільшується, чому й пояснюється підвищений саморозряд старих пластин.

Саморозряд позитивного електрода зростає при наявності органічних домішок, які можуть попадати в електроліт з матеріалів сепараторів, посудин і ін. Дія цих домішок полягає у відновленні діоксида свинцю до PbO.

Великий вплив на саморозряд акумулятора виявляють домішки кислот до електроліту. Азотна, хлоридна й оцтова кислоти розчиняють решітки пластин обох полярностей, а також губчастий свинець. Хлоридна кислота до того ж діє й на активний матеріал позитивного електрода з утворенням газоподібного хлору:



Зберіганість

Кислотні акумулятори мають досить невелику схоронність. Негативною їхньою властивістю є обмежений строк зберігання навіть у сухому вигляді безпосередньо після виготовлення.

Припустимий строк зберігання свинцевих акумуляторів у сухому виді знаходиться у межах одного-трьох років залежно від типу акумулятора й застосованої сепарації. Невеликий строк зберігання в сухому виді пояснюється окисненням залишків металевого свинцю в активній масі негативного електрода й решіток обох полярностей киснем повітря. У присутності слідів кислоти, води й вуглекислого газу на поверхні електродів утворюється продукт взаємодії окисла свинцю із цими речовинами у вигляді білої маси, яка може щільно прилипати до сепараторів. Усе це сприяє тому, що акумулятор після тривалого зберігання в сухому виді практично виходить із ладу або не забезпечує гарантованих електричних характеристик. З електролітом зберігати акумулятори можна, навпаки, ***тільки в зарядженому стані*** щоб уникнути сульфатації. Неодмінною умовою нормального зберігання кислотних акумуляторів з електролітом є їх систематичне підзарядження, яке

проводиться один раз на місяць для невеликих акумуляторів струмом 10-годинного режиму, до появи ознак закінчення заряду протягом двох годин.

Особливості експлуатації

Однією із самих характерних рис експлуатації є можливість виникнення підвищеної сульфатації пластин. Вона полягає в утворенні великих кристалів сульфату свинцю, які при заряді погано перетворюються в первісні активні речовини.

Сульфатація пластин, як правило, викликається порушенням правил експлуатації. Причинами підвищеної сульфатації можуть бути:

- систематичні недозаряди акумуляторів,
- глибокі розряди,
- тривале перебування акумуляторів у розрядженому стані,
- зниження рівня електроліту нижче верхніх країв пластин,
- несвоєчасне проведення тренувальних циклів,
- підвищений саморозряд.

Електрохімічні ознаки сульфатованих акумуляторів наступні. При заряді початкова їхня напруга значна вище, а концентрація електроліту нижче, чим у справних акумуляторів. При цьому спостерігається передчасне газовиділення. При розряді такі акумулятори мають знижені напругу і ємність. Через великий внутрішній опір температура електроліту при розряді й заряді підвищена. Із усіх ознак підвищеної сульфатації найбільш показовим є форма зарядної кривої. Форма зарядної кривої при сульфатації акумулятора представлена на рис. 6.10.

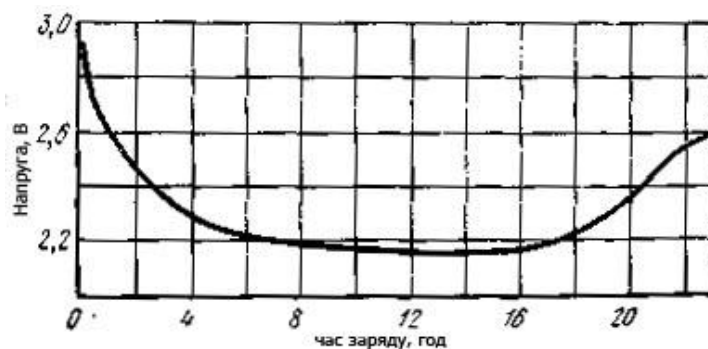


Рисунок 6.10 Форма зарядної кривої при сульфатації акумулятора

Сульфатації через підвищений саморозряд можна запобігти правильною експлуатацією акумулятора.

Якщо сульфатація допущена, її можна усунути за допомогою заряду малими струмами.

Якщо сульфатація не дуже велика, заряд можна вести у власному електроліті. При дуже важкій формі сульфатації застосовують заряд у дистильованій воді.

6.6 Необслуговувані (герметизовані) свинцево-кислотні акумулятори

При експлуатації свинцевих акумуляторів виникають наступні проблеми. Може відбутися зниження напруги через пасивацію (утворення неактивного шару особливого різновиду сульфату свинцю) негативного електрода. Для попередження пасивації до складу активної маси вводять сульфат барію й органічні добавки. Ці добавки також перешкоджають укрупненню часток свинцю.

Струмівідводи негативних електродів (решітки), що звичайно виготовляють зі сплавів свинцю із сурмою (2...12 % Sb), зазнають корозії з виділенням водню, що приводить до саморозряду акумулятора. Тому в активну масу додають сповільнювачі (інгібітори) корозії.

Активна маса позитивного електрода може обсіпатися («опливати») через погіршення зчеплення між частками порошку. Для зменшення осипання до складу активної маси вводять зв'язувальні речовини (фторопласт або волокнисті матеріали).

При зберіганні акумулятора в незарядженому стані й при систематичних недозарядках виникає так звана сульфатація, тобто перехід активного дрібнокристалічного сульфату свинцю в великокристалічний щільний неактивний сульфат.

Вода, що є основою електроліту, розкладає при експлуатації на водень і кисень. Тому, необхідно постійно корегувати сполуки електроліту.

Акумулятори можуть експлуатуватися тільки у вертикальному положенні.

Для усунення зазначених недоліків у середині 1970 років були розроблені й з'явилися в широкому продажі герметизовані свинцево-кислотні батареї. Однією з особливостей таких акумуляторів є наявність у нього клапана, що відкривається при підвищенні тиску усередині акумулятора до деякої межі.

Акумулятори можна умовно розбити на дві групи:

- призматичні великої ємності
- портативні невеликої ємності.

Призматичні акумулятор великої ємності звичайно називаються безухідними або акумуляторами, що необслуговуються – *valve-regulated lead acid (VRLA) batteries* (свинцево-кислотними акумуляторами з клапанами). Портативні акумулятори називають *seal* (герметичними) *lead-acid (SLA) batteries*.

Більш правильним слід вважати назву – «герметизовані», тому що через наявність клапана ці акумулятори не є повністю герметичними.

Сьогодні необслуговувані свинцево-кислотні батареї використовують в автомобілях, автокарах і як джерела резервного живлення при гарантованому енергопостачанні.

Однак у мобільній апаратурі вони застосовуються дуже рідко (причому в якості переносних батарей використовуються тільки елементи SLA-типу), хоча для стаціонарних приладів і в системах зв'язку як і раніше використовуються дуже широко, особливо там, де потрібна більша ємність і висока надійність роботи при значних перепадах температур.

Свинцеві акумулятори, що не обслуговуються, мають питому енергію до 35 Вт·год/кг, порівнянну з питомою енергією найкращих нікель-кадмієвих акумуляторів, за значно нижчої вартості.

Необслуговувані акумулятори мають такі конструктивні особливості:

- замість рідкого використано гелеподібний або матричний електроліт;

- сплав свинцю із сурмою для виготовлення решіток замінено безсурм'яним сплавом або чистим свинцем;
- змінено конструкцію решіток;
- змінено співвідношення активних мас різнойменних електродів.

Кожне із цих технічних удосконалень має своє обґрунтування.

Електроліт на основі сульфатної кислоти стає нерухливим (фіксованим) за допомогою кремнієвої кислоти або дрібнодисперсного діоксиду кремнію, здобуваючи тиксотропні властивості. Такий електроліт, зберігаючи високу електричну провідність сульфатної кислоти, у той самий час завдяки гелеподібному стану практично повністю усуває опливання активної маси позитивних електродів, стримує розбухання губчастого свинцю на негативних електродах. Для запобігання короткого замикання використовують пластмасові рамкові роздільники. (Такий електроліт звичайно позначають фірмовим знаком Gelcell).

Матричний електроліт – AGM (Absorption Glass Mat) – не містить гелеутворюючих добавок. Непроливальність електроліту досягається за рахунок абсорбції розчину сульфатної кислоти в порах щодо товстих мікропористих сепараторів, які заповнюють міжелектродний простір, а також у порах активних мас. (У цей час такий електроліт використовують усе частіше). По характеристиках AGM займають проміжне положення між гелевими батареями й батареями з рідким електролітом – вони безпечні більш, ніж останні, але менш, чим перші, і, що не менш важливо, практично позбавлено одного з найбільш неприємних недоліків гелевих батарей: необоротного збільшення внутрішнього опору батареї при недбалій експлуатації, коли в гелі, що використовується для фіксації електроліту, утворюються розриви через пухирці газу.

Оскільки герметизація свинцевого акумулятора вимагає мінімального газовиділення, свинцево-сурм'яні сплави для виготовлення струмоведучих деталей виявляються в цьому випадку непридатними, тому що наявність сурми помітно знижує як водневу перенапругу на негативному електроді, так

і кисневу перенапругу на позитивному електроді. Висока перенапруга виділення кисню й водню властиво сплаву Pb-Ca ($0,1 \div 0,2$ % Ca), що забезпечує низький саморозряд акумулятора й зниження властивого йому газовиділення в 5 раз у порівнянні зі звичайним Pb-Sn сплавом. Крім того, свинцево-кальцієвий сплав має високу корозійну стійкість, механічну міцність і невисоку вартість, а так само дозволяє обмежити зарядну напругу в межах $2,25 \div 2,30$ В на елемент при температурах заряду $20 \div 30$ °С. Ці значення напруг менше значень при яких починається газовиділення.

Недоліками такого сплаву є знижені ливарні властивості, нестабільність сполуки через підвищену окисність кальцію, високий перехідний електричний опір на границі решітка - діоксид свинцю.

Для подолання незадовільних ливарних властивостей довелося змінити конструкцію решіток. Тепер вони являють собою нетканні сітки. Окислюваність кальцію зменшують, легуючи сплав алюмінієм (0,05 %). Перехідний опір знижують, уводячи в електроліт добавку фосфорної кислоти.

У герметизованому акумуляторі негативні пластини повинні мати більш високу зарядну ємність, чим позитивні. У цьому випадку до моменту повного заряду позитивного електрода негативний електрод буде перебувати в недозарядженому стані, що практично виключає можливість розряду іона водню. Повна рекомбінація кисню й водню досягається тільки в замкненому об'ємі при відносно високому тиску. У такій системі досягається рівновага, за якої кисень, що електрохімічно утворюється на позитивному електроді, хімічно взаємодіє з губчастим свинцем на негативному електроді до утворення оксиду свинцю, який потім взаємодіє з сульфатною кислотою до утворення сульфату свинцю і води. Кисень вертається в систему у формі води, а зарядний струм витрачається на те, щоб перетворити сульфат свинцю в губчатий свинець. (Постійна наявність на поверхні негативного електрода

сульфату свинцю перешкоджає виділенню водню). Цей цикл без шкоди для всієї системи в цілому може повторюватися багаторазово.

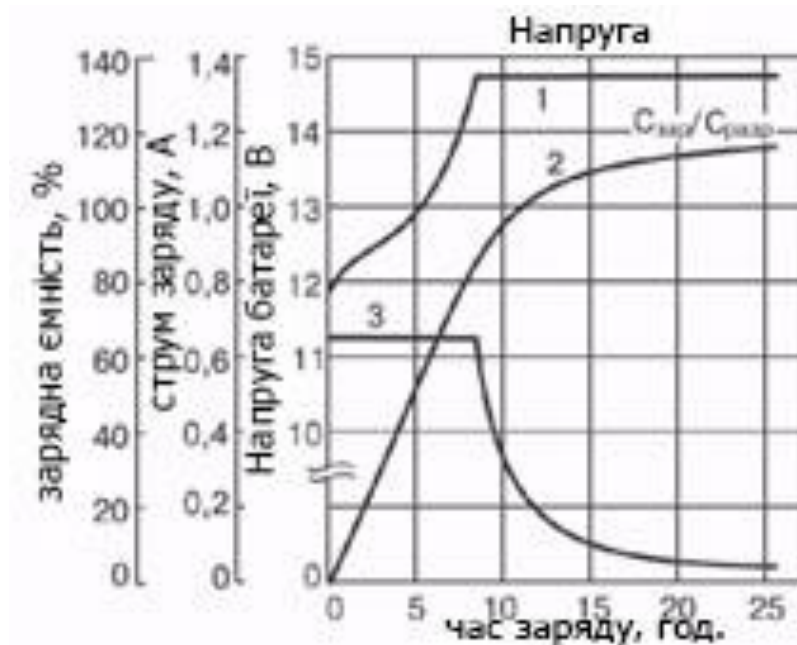
6.7. Експлуатація й експлуатаційні характеристики герметизованих акумуляторів

Батареї працюють у буферному режимі (за безперервного або періодичного підзарядження), у режимі циклювання і в змішаному режимі.

Заряд.

Герметизовані акумулятори не можуть заряджатися при постійному струмі, тому що при цьому відбувається підвищення температури, яке може досягти значень, при яких акумулятор вийде з ладу.

Зарядні криві необслуговуваних акумуляторів за комбінованого режиму заряду нормованим струмом $0,1C$ і за постійної напруги $2,45$ В на акумулятор представлено на рис 6.11.



1 – напруга, 2 – ємність, 3 – струм заряду

Рисунок 6.11 Зарядні криві необслуговуваних акумуляторів за комбінованого режиму заряду нормованим струмом $0,1C$ і за постійної напруги $2,45$ В на акумулятор

При роботі акумуляторів у режимі циклювання звичайно застосовується заряд при постійній напрузі $2,4 \div 2,5$ В на акумулятор. Прискорений заряд може бути проведений у кілька стадій зі зниженням напруги, наприклад при напругах 2,7; 2,55 і 2,35 В..

При роботі батареї в буферному режимі звичайно використовується комбінований спосіб заряду, при якому акумулятор спочатку заряджається при постійному струмі (нормоване значення струму 0,1С), а потім при постійній напрузі 2,23...2,275 В. Основний заряд відбувається протягом 8 год (до 90%). Для повного заряду потрібно $20 \div 25$ ч.

При зниженні температури підвищується зарядна напруга. Рекомендована напруга заряду герметизованого акумулятора при різних температурах представлено на рис. 6.12.

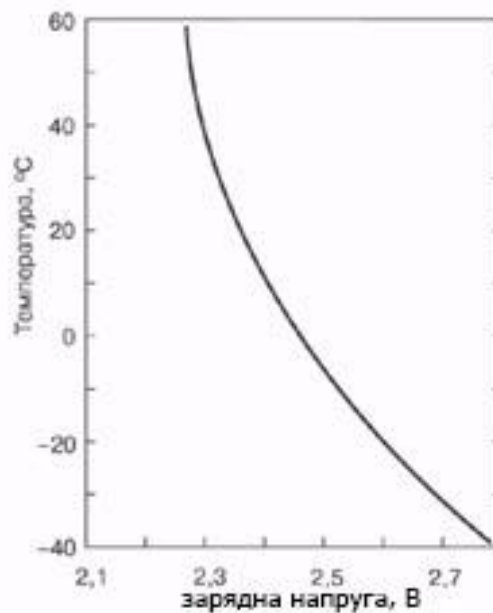


Рисунок 6.12. Рекомендована напруга заряду герметизованого акумулятора при різних температурах

Зберігання.

Внаслідок саморозряду ємність акумулятора при зберіганні зменшується, особливо при підвищених температурах, однак збережуваність заряду в герметизованого акумулятора вище, чим у вентильованих свинцевих

аккумуляторів. Вплив температури на залишкову ємність герметизованого аккумулятора при зберіганні після повного заряду представлено на рис.6.13.

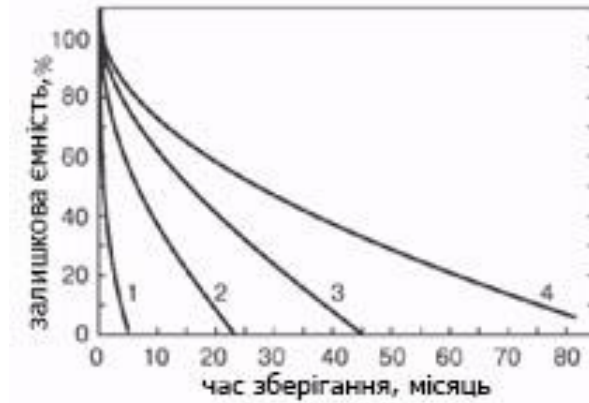


Рисунок 6.13 - Вплив температури на залишкову ємність герметизованого аккумулятора при зберіганні після повного заряду(температура (°C): 40 (1), 20 (2), 10 (3) і 0 (4))

Так при температурі 20°C втрати ємності в герметизованому аккумуляторі становлять 35÷40 % у рік, у той час як вентильований свинцевий аккумулятор за цей час повністю втрачає ємність. Максимальний час зберігання герметизованого аккумулятора між підзарядками в значній мірі залежить від температури (рис. 6.14).

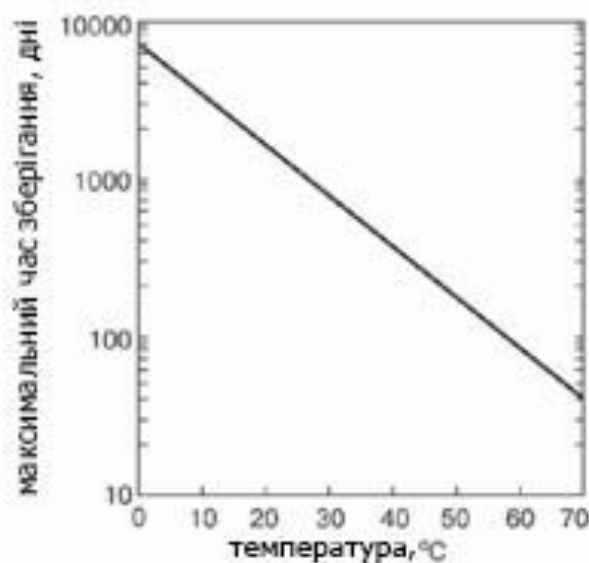


Рисунок 6.14. Вплив температури на тривалість зберігання герметизованого аккумулятора

Термін служби

Швидкість корозійних процесів у герметизированому акумуляторі, особливо в буферному режимі, вище, ніж у вентильованих акумуляторах. Під час роботи в режимі циклювання в герметизованого акумулятора термін служби визначається, насамперед, розпушенням активних мас. На його термін служби впливають деякі характерні для них явища, такі як висихання сепаратора при відкриванні клапана для скидання тиску й розшарування електроліту.

Наробіток (число циклів)

Залежить від глибини розряду й температури. Так, наробіток становить близько 200 циклів при глибині розряду 100 %, 500 циклів при глибині розряду 50 % і 1200 циклів при глибині розряду 30 %. Термін служби герметизированого акумулятора зменшується при збільшенні температури й струму розряду. Наприклад, при збільшенні температури з 20 до 50 °С термін служби акумулятора, що працює в буферному режимі, знижується з 5 років до одного року. Різко знижується термін служби при перезаряді герметизированого акумулятора. Наприклад, при збільшенні напруги підзарядки з 2,275 до 2,5 В батареї, що працює в буферному режимі, термін служби знижується в 5 і більш раз.

Термін служби акумуляторів різко скорочується при зберіганні їх у розрядженому стані. Термін служби батарей герметизированих акумуляторів залежить від однорідності характеристик акумуляторів. Наприклад, якщо один з акумуляторів має більш високий внутрішній опір, то він більше нагрівається й швидше деградує, викликаючи зниження терміну служби всієї батареї.

Переваги свинцево-кислотних акумуляторів:

- здатність витримувати більші імпульси струму навантаження;
- недорогі (у термінах вартості В/ч) і прості у виробництві; найбільш доступні й безпечні в експлуатації;

- добре розроблена, зріла, надійна й передбачувана технологія – при правильній експлуатації SLA-батареї працюють дуже довго;
- низька вартість експлуатації;
- самий слабкий саморозряд серед усіх широкодоступних акумуляторів, що перезаряджаються;
- не піддані «ефекту пам'яті»;
- при правильному обслуговуванні витримують велике число поверхневих (неглибоких) циклів заряду-розряду;
- допускається залишати акумулятор у зарядному обладнанні на плаваючому заряді протягом тривалого часу без усякої шкоди.

Недоліки свинцево-кислотних акумуляторів:

- найнижча енергетична щільність на одиницю ваги й об'єму в порівнянні з іншими системами;
- неприйнятний режим швидкого заряду (звичайний час від 8 до 16 год). При цьому, як ні парадоксально, SLA- акумулятори вельми добре заряджаються з чергуванням імпульсів розряду;
- витримують найменше число циклів зарядки/розрядки в порівнянні з іншими системами (у середньому від 200 до 500 циклів для сучасних акумуляторів). Причому переважніше поверхневий, а не глибокий розряд, термін служби безпосередньо пов'язаний із глибиною розряду;
- не можуть зберігатися у розрядженому стані (повна розрядка викликає утворення сульфатів і таку втрату ємності, після якої батареї не відновлюються);
- можуть застосовуватися тільки там, де глибока розрядка являє собою випадкове явище;
- мають невисокі низькотемпературні показники. Причому здатність віддавати великий струм у навантаження при низьких температурах суттєво зменшується;

– хоча свинцево-кислотний акумулятор має найвищу ємність при температурі більш 30 °С, але тривала експлуатація в таких умовах скорочує термін служби акумулятора;

– електролит і свинцеві пластини завдають шкоди навколишньому середовищу;

– при заряді слід дотримуватися обережності – може відбутися мимовільний вихід з-під контролю (небезпечний перегрів викликає кипіння кислоти, що може привести до опіків і отруєнню газами)

ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА ЛУЖНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

7. НІКЕЛЬ-ЗАЛІЗНІ АКУМУЛЯТОРИ

Лужні акумулятори посідають друге місце по масштабах промислового виробництва після свинцевих. Це обумовлене наступними факторами: великий ресурс - 2000-3000 циклів; висока механічна міцність, простота експлуатаційного обслуговування, більш короткий режим заряду, доступність і низька вартість сировини.

У цей час виготовляються лужні акумулятори декількох електрохімічних систем: нікель-залізні (НЗ), нікель-кадмієві (НК), срібно-цинкові (СЦ), срібно - кадмієві (СК).

Нікель-залізні акумулятори найпоширеніші в нашій країні. Основне використання - джерела харчування для електрокарів, рудничних електровозів, бортова мережа на ЖД-транспорті.

7.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції

Електрохімічна система:



НРК – 1,37-1,41 В

U_н – 1,3 В

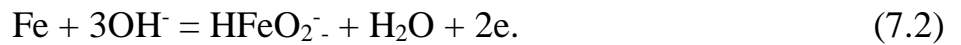
Теоретична питома енергія – 250 Вт·год/кг

Практична питома енергія – 28-32 В·год/кг

Активною речовиною негативного електрода є високопориста залізна губка. Під час розряду за рідиннофазним механізмом протікає реакція:



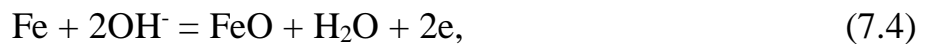
яка включає дві стадії. На першій відбувається окиснення заліза з утворенням у розчині ферит-іона



Оскільки розчинність ферита калію при кімнатній температурі мала, насичення їм приелектродного шару приводить до другої стадії - гідролізу з випаданням пухкого осаду гідроксида заліза



Розряд по рідиннофазному механізму ускладнюється окисненням активної поверхні заліза по реакції



у результаті чого відбувається пасивація електрода, яка підсилюється зі зниженням температури й збільшенням розрядного струму. Наявність ряду домішок (As, Sb, Mn, Mg) в електроліті або негативному електроді також приводить до пасивації заліза. Практично єдиний ефективний депасиватор - сульфід-іон. Міцно адсорбуючись на електроді, він активує поверхню заліза. Він здатний суттєво послабити, а в низці випадків і придушити вплив того або іншого пасивуючого чинника.

Залізний електрод здатний зазнати глибокого розряду з подальшим окисненням $\text{Fe}(\text{OH})_2$



Наявність в активній масі фази $\delta\text{-FeOOH}$ сприятливо впливає на глибину заряду залізного електрода. Тому чому глибше розряджений електрод, тем повніше відбувається процес електровідновлення до металевого заліза.

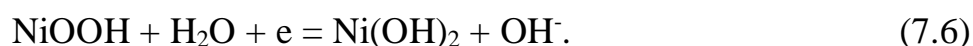
Процес заряду негативного електрода супроводжується побічною реакцією виділення водню, швидкість якої збільшується в міру зсуву фронту основної реакції в глибину електрода. Тому вихід за струмом заліза при заряді не перевищує 70 %.

Саморозряд негативного електрода обумовлений тим, що в лужному електроліті рівноважний потенціал залізного електрода на 0,05 В негативніше рівноважного потенціалу водневого електрода. Тому залізний електрод термодинамічно нестійкий і взаємодіє з водою за реакцією



Мимовільне окиснення заліза відбувається також під дією розчиненого у воді кисню. Сумарна втрата ємності залізного електрода становить 40-80% відсотків на місяць (залежно від чистоти заліза).

Розряд позитивного електрода описують рівнянням



У дійсності процес протікає по більш складному механізму й трактується як твердофазний з переходом протона з води в гідроксид з подальшою дифузією у твердій фазі. Реальний продукт розряду характеризується окисленістю нікелю в межах $\text{NiO}_{1.1}$ - $\text{NiO}_{1.4}$

Коефіцієнт використання активної маси позитивного електрода в найбільш сприятливих умовах досягає 80 %. Припинення розряду викликається різким зростанням омичної складової електродного потенціалу через дуже низьку провідність гідроксида нікелю. При заряді протікає реакція зворотна розряду, а процес зводиться до дифузії протонів у напрямку зон контакту зерна зі струмопровідною добавкою. Із часом електрична провідність твердої фази збільшується, що сприяє більш повному протіканню

зарядного процесу. Можливий утворення сполук нікелю зі ступенем окисленості перевищуючої стехіометричну.

Позитивний електрод меншою мірою, чому негативний, підданий отруєнню сторонніми іонами (Mg, Si, Fe). Добавки барію й особливо кобальту сприяють глибокому розряду, збільшують коефіцієнт використання активної маси.

Сумарна струмоутворююча реакція акумулятора



7.2 Конструкція Ni-Fe акумуляторів

НЗ акумулятор являє собою блок плоскопаралельних електродів, що поміщений у сталевий нікельований (поліетиленовий) корпус прямокутної форми (рис. 7.1).

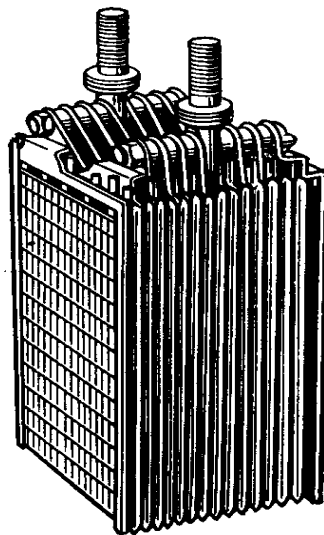


Рисунок 7.1. Конструкція НЗ-акумулятора

Електроди одного знаку зібрані в напівблоки. Електроди розділені між собою сепараторами, що представляють ебонітові палички, крупнопористі поліетиленові сітки, дірчастий вініпласт і т.ін. Борни виведені крізь кришку,

між ними розташований отвір для заливання електроліту, закритий пробкою із клапаном. У корпусі передбачений шламовий простір. Батареї комплектуються з окремих акумуляторів, розміщених у дерев'яних ящиках або ґратчастих каркасах, виконаних з інертного матеріалу.

Електроди можуть мати різну конструкцію:

- ламельні - активна маса укладена в сталеву перфоровану оболонку;
- безламельні – активна маса напресована на сталеву неткану сітку;
- спечені — активна маса нанесена в порах металевого або металокерамічного каркаса.

Найпоширенішою є ламельна конструкція:

Електродна пластина набирається з ламелей (плоских коробочок) шириною 13 мм і висотою 2,8 мм - для негативної пластини та 4,0 мм – для позитивної. Довжина ламелі залежить від розміру акумулятора. Перфорація прямокутної форми $0,35 \times 0,18$ мм займає 15-18 % поверхні електрода. Ламель виготовляють із двох сталевих стрічок товщиною 0,1 мм (для позитивних пластин стрічку нікелюють), одну з яких профілюють у формі жолоба, інша утворює кришку. Схема виготовлення ламелей НЗ-акумуляторів представлена на рис. 7.2.

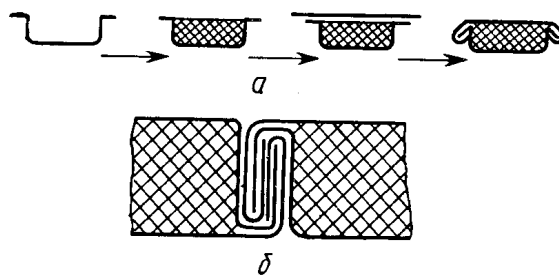


Рисунок 7.2 Виготовлення ламелей НЗ-акумуляторів

Ламелі розташовані в пластині горизонтальними рядами, щільно з'єднані одна з другою "у замок", скріплені по краях сталевими ребрами

струмовідводами. Зверху приварена контактна планка з вушком для складання пластин у напівблок.

7.3. Основи технології виробництва нікель-залізних акумуляторів

7.3.1 Готування активної маси позитивного електрода

Активна маса позитивних електродів Ni-Fe акумуляторів складається з гідрату закиси нікелю, до якого додані графіт – для збільшення електропровідності й гідроокис барію – для підвищення коефіцієнта використання нікелю при експлуатації акумуляторів.

Промисловий спосіб одержання гідрату закиси нікелю заснований на реакції обміну між сульфатнокислим нікелем і їдким натром



Процес утворення гідрату закиси нікелю повинен протікати в умовах надлишку луги у межах 1,7-3,8 грам-іонів OH⁻ на літр, тому що в кислому і нейтральному середовищах відбувається утворення основних і комплексних солей Ni(OH)₂SO₄ та [Ni(OH)₂]_m·[NiSO₄]_n. Ці солі важкорозчинні й випадають у реакторі разом з осадом гідрату закиси нікелю. Потрапляючи в позитивну масу, вони внаслідок неактивності нікелю, що втримується в них, знижують коефіцієнт використання нікелю в активній масі працюючого акумулятора.

Осадження гідрату закиси нікелю.

Для осадження застосовують наступні розчини:

- розчин сульфату нікелю щільністю 1,17-1,18 г/см³;
- розчин їдкого натру щільністю 1,29-1,30 г/см³;
- розчин їдкого барію щільністю 1,09-1,10 г/см³.

Розчин їдкого натру з відстійника подають у бак-мірник, де його підігрівають до 45-50 °С. Підігрітий розчин зливають у бак-реактор, який являє собою циліндричну посудину з конічним дном з нержавіючої сталі,

поставлений вертикальної рамною мішалкою, яка обертається зі швидкістю 20-25 об/хв.

Після зливання розчину лугу в реактор попадають із бака-мерника розчин сульфату нікелю, підігрітий до 45-50 °С, з розрахунку 3,4-3,7 см³ на 1 см³ лугу. Одночасно з розчином сульфатнокислого нікелю в реактор вливають розчин гідрату окиси барію, підігрітий до 70-80 °С. Кількість цього розчину (в см³) встановлюється з таким розрахунком, щоб вміст барію в готовому гідраті становив 1,7-2,3 % Ва/Ні. Зливання розчинів роблять при безперервному перемішуванні вмісту бака-реактора. У результаті зливання вихідних розчинів утворюється яскраво-зелений осад гідрату закиси нікелю й у ньому сіль барію. Час зливання розчину сульфату нікелю повинен бути не менш 15 хв, розчину барію – 5-7 хв. По закінченню зливання розчинів осад гідрату закиси нікелю перемішують не менш 25 хв.

У цей час застосовується модифікована технологія осадження гідрату закиси нікелю на графіті. Її відмінність від звичайної полягає в тому, що в розчин їдкого натру, який перебуває в реакторі, засипають графіт. Змочування графіту лугом щільністю 1,28-1,29 г/см³ роблять при перемішуванні вмісту реактора при температурі 45-50 °С. Приблизно через 10 хв послуг цього впливає звичайний порядок операцій осадження гідрату закиси нікелю, наведений вище.

Кількість графіту, внесеного в реактор, повинне відповідати рецептурі готової маси акумуляторів (16,5-18,5 %).

Маса, отримана осадженням гідрату закиси нікелю на графіті, має питому ємність більш високу в порівнянні з такою ж для звичайної маси.

Поліпшити характеристики акумулятора можна введенням активуючої домішки у масу позитивного електрода, що підвищує її питому ємність. Такою добавкою можуть служити сполуки кобальту. Цей спосіб дозволив підвищити коефіцієнт використання нікелю при розряді електрода з 60 до 70 % без зміни його конструкції. Саме так була значно збільшена ємність тягових акумуляторів при збереженні їх габаритів.

При цій технології спочатку готують розчин солі кобальту $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ з розрахунку 71 кг солі на 100 см^3 води. Цей розчин щільністю $1,27-1,30 \text{ г/см}^3$ і служить у якості активатора позитивної маси.

Далі проводиться змочування графіту в лузі (щільності $1,28-1,29 \text{ г/см}^3$) у реакторі, як зазначено вище. Після цього в реактор заливається приготовлений розчин солі кобальту з розрахунку 28 л на 65 кг графіту й потім уже розчин сульфатнокислого нікелю (щільності $1,16-1,17 \text{ г/см}^3$) з розрахунку 2400 л на 615 л лузі (приблизно 3,9 л на 1 л лузі). Наприкінці додається гідроокис барію згідно з вищеописаною технологією.

Надлишок їдкого натру в отриманій пульпі повинен бути $4-6 \text{ г/см}^3$. У готову анодну масу вводять додаткову кількість розчину солі кобальту з розрахунку $0,2-0,3 \%$ Со (до всієї кількості нікелю в масі).

Фільтрування гідрату закиси нікелю

Температура суспензії гідрату закиси нікелю перед фільтруванням повинна бути в межах $60-70 \text{ }^\circ\text{C}$. Суспензію гідрату закиси нікелю нагрівають у великому баку-збірнику з паровим змішувачем. Тривалість фільтрування на фільтр-пресі не менше 4 год з моменту включення діафрагмового насоса, причому після досягнення тиску $96,5-105,1 \text{ кПа}$ тривалість фільтрування повинна скласти не менш 3 год. Вологість відфільтрованого гідрату повинна бути не більш 59% , товщина коржу – $20-30 \text{ мм}$.

Перше сушіння гідрату закиси нікелю.

Сушіння гідрату закиси нікелю проводиться в обертових барабанних сушниках безперервної дії при температурі не більш $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Вологість висушеного гідрату закиси нікелю не повинна перевищувати в середньому 30% .

Відмивання гідрату закиси нікелю.

Висушений гідрат закиси нікелю шнеком подається з бункера в обертову центрифугу. Одночасно в барабан центрифуги подається вода зі швидкістю $15-20 \text{ л/хв}$. Після закінчення $1,5-2$ год з моменту завантаження центрифуги гідратом закиси нікелю потік подаваної води збільшують до $25-$

35 л/хв і продовжують відмивання. По ходу відмивання беруть проби продукту й визначають вміст у ньому сульфатів-іонів. Відмивання припиняють, коли вміст сульфатів-іонів складе не більш 1,7 % стосовно імісту нікелю в продукті. По закінченню відмивання подачу води в центрифугу припиняють і центрифугування гідрату закиси нікелю продовжують ще 30-45 хв із метою видалення зайвої води. Відмитий продукт надходить на друге сушіння.

Друге сушіння

Друге сушіння відмитого гідрату закиси нікелю проводиться в обертових барабанних сушилах. Режим сушіння: температура - 90-120 °С, 2-3 год. Вологість висушеного гідрату закиси нікелю не повинна перевищувати 7 %.

Приготування активної маси для позитивних електродів.

Застосовувані рецептури позитивної маси для лужних акумуляторів мають ряд відмінностей, обумовлених особливостями застосування анодної маси.

Вміст графіту в масі для всіх типів НЗ акумуляторів не спеціального призначення (розжарювальних, тягових, ліхтарних, шахтних) однаковий: 16,5-18,5 %.

Вихідними матеріалами для готування анодної маси є: гідрат закиси нікелю, графіт, гідрат окису барію (тільки для акумуляторів типу КН і ЗН) і розчин їдкою натру або їдкою калі. Усе компоненти суміші перемішують у мішалці. Застосовують періодично діючі мішалки й мішалки безперервної дії. Після змішування компонентів суміші готову масу з метою зниження питомого об'єму піддають однократній прокатці на вальцях. У висушену й розмелену нікелеву масу із сіллю кобальту (для тягових акумуляторів) вносять додаткову кількість розчину сульфатнокислого кобальту щільністю 1,27-1,28 г/см³ з розрахунку на 100 кг маси 7,5-7,8 л розчину (що становить 0,2-0,3 % Со/Ni). Вальцювання анодної маси дозволяє стандартизувати її питомий об'єм і підвищити використання нікелю до 80-90 % теоретичної

величини (при багаторазовому вальцюванні). Готова анодна маса повинна зберігатися в закритих бочках або дерев'яних ларях. Строк зберігання маси не більш одного місяця.

7.3.2. Приготування активної маси для негативних електродів

Залізна маса негативних електродів лужних акумуляторів виготовляється відновленням попередньо збагаченої (очищеної) залізної руди й штучного оксиду заліза, отриманого із сульфату або гідрату оксиду заліза. Природний оксид заліза (Fe_2O_3) для потреб акумуляторної промисловості одержують із криворізької мартитової руди "синька". Очищення руди від шкідливих домішок проводиться механічним збагаченням. Гравітаційним збагаченням називається метод поділу мінеральних зерен різної щільності, заснований на відмінності в русі цих часток у рідині в результаті спільної дії на них зовнішньої сили ваги.

Флотаційне збагачення руди.

Сутність процесу флотації полягає в тому, що в пульпі створюються умови, при яких одні тонкоподрібнені мінерали спливають на поверхню пульпи, а інші залишаються в нижніх її шарах. При цьому використовуються як природні властивості мінералів, так і змінені за допомогою хімічних реагентів. З методів флотації найпоширеніший пінний процес, коли частки мінералів відділяються з пухирцями повітря у вигляді піни. Для збагачення криворізької руди «синька» застосовується зворотна пінна флотація, тобто процес видалення з мінералізованої піною шкідливих домішок – силікатів і алюмосилікатів; у цьому випадку корисний мінерал – концентрат руди залишається на дні апарата, з якого роблять його розвантаження.

Одержання штучного оксиду заліза

Одержання штучного оксиду заліза із сульфату заліза починається з готування водного розчину сульфату: сульфат заліза розчиняють у воді, підігрітої до 55-65 °С. Зазначений розчин після фільтрації на рамковому фільтр-пресі повинен мати щільність не нижче 1,38 г/см³. Кристалізація сульфату заліза проводиться в баку-кристалізаторі шляхом поступового

зниження температури розчину до 17-23 °С. Охолодження розчину у кристалізаторі проводиться холодною водою, що циркулює в сорочці кристалізатора. Розчин разом із кристаліками сульфату заліза переводять у бак із несправжнім дном, покритим фільтруючою тканиною. Після цього приступають до центрифугування кристалів.

Перекристалізоване із залізного купоросу сульфатнокисле залізо піддають прожарюванню, яке роблять в обертових барабанах при 700-800 °С. Отриманий після прожарювання продукт складається з окису заліза, у якому міститься ще від 3 до 12 % сульфатів-іонів. Відмивання окису заліза від сульфату-іона роблять у центрифугах або баках. Відмивання здійснюють хімічно очищеною проточною водою, нагрітою до 70 °С, і продовжують доти, поки зміст сульфату-іона у воді не зменшиться до 0,3 %.

Висушений окис заліза розмелюють і просівають через сито із гніздами розміром 1,0×1,0 мм, і передають на відновлення.

Одержання штучного оксиду заліза по гідратному методу. У бак-розчинник ємністю 2,5 м³ заливають хімічно очищену воду, підігрівують її гострою парою, включають мішалку й завантажують залізний купорос. Розчинення роблять при безперервному перемішуванні й підігріві розчину пором до температури 60-65 °С. У бак з розчином залізного купоросу додається 20-25 кг хлористого амонію або 29-33 кг сульфату амонію для забезпечення необхідного значення рН розчину. Щільність розчину доводять до 1,25-1,26 г/см³ (при температурі 60-65 °С). Вміст заліза в розчині повинний бути 105-115 г/ см³. Отриманий гарячий розчин фільтрується на рамному фільтрі.

Окремо готують розчин лугу, щільність якого повинна бути 1,20-1,21 г/см³, що відповідає концентрації лугу 215-225 г/см³. Готовий розчин перекачують у бак-мірник. Розчин залізного купоросу подають у бак-мірник, нагрівають його гострою парою до 90 °С, після чого перекачують у бак-реактор.

По закінченню заливання лугу, яке триває не менш години, розчин продовжують інтенсивно перемішувати ще кілька годин при одночасній подачі гострої пари й повітря. Далі пульпа гідрату заліза зазнає фільтруванню на фільтр-пресах високого тиску.

Відфільтрований гідрат заліза надходить на прожарювання в обертових барабанах. Операцію сушіння й прожарювання гідрату проводять у різних зонах печі; температура печі в зоні сушіння становить 300-450 °С, а в зоні прожарювання 800-810 °С. Оксид заліза після сушіння піддають розмелу. Розмелений оксид заліза збирають у барабан місткістю 80-100 кг.

Готовий оксид заліза по своєму хімічному складу повинний відповідати наступним вимогам: заліза не менш 69 %, марганцю (до заліза) не більш 0,032 %.

Відновлення природнього й штучного оксиду заліза.

Відновлення оксиду заліза воднем.

Процес відновлення окиси заліза воднем протікає при температурі 570-650 °С за хімічною реакцією:



При температурі нижче 570 °С протікає процес:

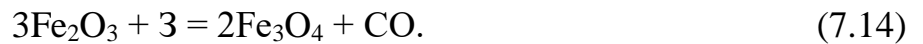


Для забезпечення необхідної швидкості процесу відновлення потрібно значний парціальний тиск водню в печі.

Відновлення оксиду заліза сажею.

Процес відновлення оксиду заліза до магнетиту (Fe_3O_4) протікає за реакціями:





З двох реакцій, що становлять процес відновлення, найбільш повільною є взаємодія двоокису вуглецю із сажею. Тому швидкість процесу відновлення окиси заліза визначається швидкістю взаємодії двоокиси вуглецю із сажею. На швидкість відновлення впливає температура, пористість часток відновлюваних окислів, тиск оксиду вуглецю, швидкість газового потоку і т.д. Процес відновлення оксиду заліза вуглецем значно уступає у швидкості водневому процесу.

Відновлення оксиду заліза металевим залізом.

Процес відновлення окиси заліза залізним порошком відбувається у дві стадії:

– спочатку внаслідок взаємодії металевого заліза з водяною парою (пара виходить із вологи, що втримується в оксиді заліза) утворюється водень



– потім водень реагує з оксидом заліза, утворюючи Fe_3O_4



У результаті відновлення виходить продукт, що складається в основному з Fe_3O_4 , тобто з електрохімічно активного оксиду заліза.

Виготовлення залізної електродної маси

Виготовлення залізної електродної маси складається з наступних етапів:

– дозування оксиду заліза у вигляді концентрату руди, штучного оксиду заліза й ряду добавок. Змішання їх у мішалці й вивантаження на стрічковий транспортер (на відновлення);

– подача суміші в піч безперервної дії і її відновлення;

- транспортування відновленого продукту на ділянку змішання;
- передача відновленого оксиду заліза й добавок на спеціальний змішувальний агрегат. Дозування й змішання складових частин активної маси. Затарювання готової маси в бочки.

7.3.3.Виготовлення ламелей і пластин

Виготовлення ламелі роблять на машинах, де стрічка, пройшовши між профільюючими роликками, спочатку набуває форми жолобка. У нього з бункера надходить активна маса. Пройшовши між іншою парою роликів, маса ущільнюється. Потім жолобок з масою накривається другою перфорованою стрічкою, що утворює кришку. Проходячи між наступною системою роликів краю верхньої стрічки загинаються й потім обжимаються із краєм дна, утворюючи замок. Вихідна з машини ламель ріжеться на відрізки, відповідні до ширини пластини акумулятора. Кінці ламелей обжимають, для запобігання висипання активної маси.

Кілька відрізків ламелі складають так, щоб їх загнуті краї зайшли один з іншою в замок, після чого ламелі зв'язані у вигляді смуги (ременя), проходять між гофрувальними валками й виявляються міцно зв'язаними між собою. З боків по місці відрізу на заготовку одягають два ребра із зігнутої в U-образну скобу сталевий стрічки товщинної 0.5 мм. на виступаючі кінці ребер і встановлюють контактну планку з отвором. Зібрану в такий спосіб пластину вальцюють. Виготовлення пластин здійснюється на потокових механізованих лініях.

7.3.4. Виготовлення сітчастого сепаратора й надягання його на електрод

Сітчастий поліетиленовий сепаратор одержують із поліетилена високого тиску методом екструзії на спеціальній установці. Являє собою панчоху, утворену поздовжніми і поперечними жилками круглого перерізу, бічні боки виконані у вигляді жолобчастих ребер, бічні сторони виконані у вигляді жолобчастих ребер Сепаратор одягається на негативні електроди. Вдягання його на електрод здійснюється автоматом.

7.3.5. Складання акумуляторів

Блоки пластин виготовляють двома способами. Для акумуляторів малих розмірів контактні планки приварюються до сталевого містка з борном. Для великих акумуляторів пластини кожного знака збирають за допомогою стяжного болта з гайкою. Болт проходить в отвори у вушках контактних планок. Для збереження відстані між пластинами на стяжний болт після кожної пластини одягають сталеве кільце. У місце одного з кілець на болт надітий борн, що має плоску голівку з отвором. Блоки пластин вставляють друг у друга. Отриманий блок установлюють у корпус із боку дна, яке потім приварюється газовим зварюванням. У тягових акумуляторів позитивні пластини ізолювані від корпусу вінілпластовими прокладками. Після перевірки на герметичність акумулятори відправляють на формування.

7.3.6. Формування ламельних акумуляторів

Акумулятори заливають електролітом – розчин їдкою калі щільністю 1,18-1,21 г/см³ і витримують 1 годину для просочення. Після чого вони одержують 1-3 зарядно-розрядних циклів (сила струму й тривалість залежить від типу акумулятора). Процес формування ведеться на стелажах, обладнаних різними обладнаннями, що полегшують транспортні і й заливальні роботи.

Після формування поверхня акумуляторів відмивається водою від лугу, сушиться й фарбується.

7.4. Характеристики НЗ акумуляторів

Ламельні НЗ акумулятори випускають у широкому діапазоні ємності від 8 до 1150 А·год.

В умовну позначку акумулятора можуть бути внесені наступні відомості: область переважного застосування (Т – тяговий), електрохімічна система (НЗ), конкретне призначення (Ш – шахтний, Ф – Ліхтарний), номінальна ємність в А·год, кліматичне виконання (В), категорія розміщення (2 – наземне або 5 – підземне шахтне). При позначенні батареї додається

число послідовне з'єднаних акумуляторів, наприклад: батарея 5НЗ-100, батарея ТНЗШ-550-В5.

За номінальну ємність акумулятора серії НЗ приймають ємність при 10-годинному розряді й температурі 20 °С до напруги 1,0 В, номінальним режимом тягових акумуляторів серії ТНЖ є 5-годинний розряд до напруги 0,8 В.

Свіжозаряджений НЗ акумулятор має значення НРК близько 1,48 В, яке в міру переходу позитивного електрода в рівноважний стан знижується до 1,35 В. Номінальна розрядна напруга – 1,2 В.

Розрядні характеристики ламельного НЗ акумулятора представлені на рис. 7.3.



1 – 0,01 C_{ном}; 2 – 0,125 C_{ном}; 3 – 0,5 C_{ном}; 4 – 1 C_{ном}

Рисунок 7.3. Розрядні характеристики ламельного НЗ акумулятора при температурі 20°C.

Розрядні характеристики демонструють характерну для ламельних акумуляторів залежність напруги і ємності від струмового навантаження. Головна причина зниження напруги і ємності – високий внутрішній опір, що посилюється пасивацією залізного електрода. Тому розряд струмом I₁, при якому кінцева напруга становить 0,5 В, є гранично припустимим.

З того ж приводу помітно погіршується працездатність НЗ акумулятора при зниженій температурі. Так, при –20 °С ємність при 10-годинному розряді рівна ~0,7 C_{ном} і при 5-годинному режимі близька 0,6 C_{ном}. Підвищення

температури електроліту вище $+45\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводить до скорочення терміну служби. Так, при систематичному перегріві електроліту до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ наробіток (ресурс) тягового акумулятора скорочується з 1000 до 500 – 400 циклів через зниження ємності позитивного електрода.

Саморозряд НЗ акумуляторів при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ становить від 50 до 80 % за місяць у залежності головним чином від чистоти активної маси залізного електрода.

7.5. Правила експлуатації НЗ акумуляторів

Основні правила експлуатації НЗ акумуляторів зводяться до проведення нормальних і посилених зарядів, контролю й корегуванню електроліту, своєчасній заміні сезонних електролітів, підтримці чистоти.

Нормальним зарядним режимом є заряд струмом I_4 протягом 6 год. Акумулятору повідомляється ємність $1,5 C_{\text{ном}}$ і, отже, кількість електрики, рівне $0,5 C_{\text{ном}}$, затрачається на побічний процес електролізу води. Періодично проводять посилений заряд тим же струмом протягом 10-12 год. Витрату води ($\sim 0,3$ г на 1 А·год перезаряду) компенсують, контролюючи рівень електроліту, який повинен бути вище блоку електродів на 25-30 мм для акумуляторів серії ТНЖ і на 10-15 мм для акумуляторів серії НЗ.

Склад й концентрацію робочого електроліту вибирають залежно від температури, при якій експлуатуються акумулятори. Застосовуються розчини КОН або NaOH з добавками (або без) LiOH.

Розчини КОН мають більш високу електричну провідність і тому при низькій температурі кращі. Однак при температурі вище $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ застосування цього електроліту неприпустимо – агломерація активної маси позитивного електрода при цьому прискорюється й акумулятор незворотно втрачає ємність, незважаючи на добавку гідроксида літію. Раз у квартал електроліт для корегування аналізують, визначаючи концентрацію лугу й карбонатів. Карбонати калію або натрію утворюються за рахунок поглинання C_2 з

повітря, а також при окисненні графіту в активній масі, особливо при підвищеній температурі. Ріст концентрації карбонатів знижує електричну провідність електроліту, а також погіршує заряджуваність залізного електрода, тому при досягненні концентрації 70 г/л електроліт слід замінити свіжим.

При строгому дотриманні правил експлуатації термін служби ламельних НЖ акумуляторів можна значно побільшити в порівнянні з гарантованим.

8. НІКЕЛЬ–КАДМІЄВІ АКУМУЛЯТОРИ

Технологія виготовлення акумуляторів на основі кадмію була запропонована ще в 1899 році, але необхідні матеріали були в той час дуже дорогі, тому їх застосування було обмежено лише спеціальною технікою. З 1947-го почалися дослідження герметичних нікель-кадмієвих (НК) акумуляторів, у яких газ, що виділяється під час заряду, рекомбінували усередині, а не випускалися назовні, як у попередніх варіантах. Ці вдосконалення зробили НК акумулятор герметичним і безпечним, і саме в такому виді він використовується й сьогодні.

З'явившись на широкому ринку нікель-кадмієві елементи живлення відразу стали надзвичайно популярними й знайшли застосування в багатьох областях: радіоприймачі/передавачі, біомедицинське устаткування, професійні відеокамери й різні інструменти з електричним приводом. Вони, як і раніше, досить дешеві, зручні у використанні й мають цілу низку гідностей. Фактично НК акумулятор - це єдиний тип батареї, який здатний працювати в досить жорстких умовах і витримує значні навантаження. Поява сучасних електрохімічних акумуляторів хоча й спричинило зменшення використання НК-батареї, але не привело до повного їхнього витиснення, а виявлені недоліки нових видів акумуляторів змушують знову повернутися до НК технологій

8.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого ланцюга – 1,37 В

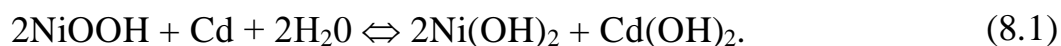
Номинальна напруга – 1,30 В

Теоретична питома енергія – 220 Вт·год/кг

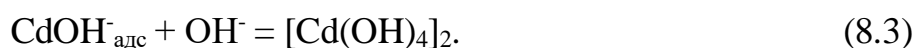
Практична питома енергія – 190÷220 Вт·год /кг

Кількість циклів заряд-розряд – більше 1000

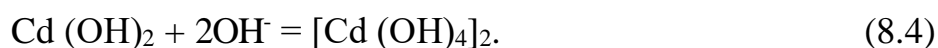
При розряді протікає сумарна реакція:



На негативному кадмієвому електроді розряд відбувається у дві стадії. На першій стадії розряду відбувається окиснення кадмію до гідроксиду, причому цьому передують утворення адсорбційного гідрокомплексу:



При цьому, поряд зі стійкої β -модифікацією утворюється активна нестійка модифікація α - $\text{Cd}(\text{OH})_2$, яка, скоріш за все, визначає швидкість розчинення гідроксиду з утворенням кадматного комплексу:



На другій стадії відбувається розпадання кадмат-іона за реакцією:



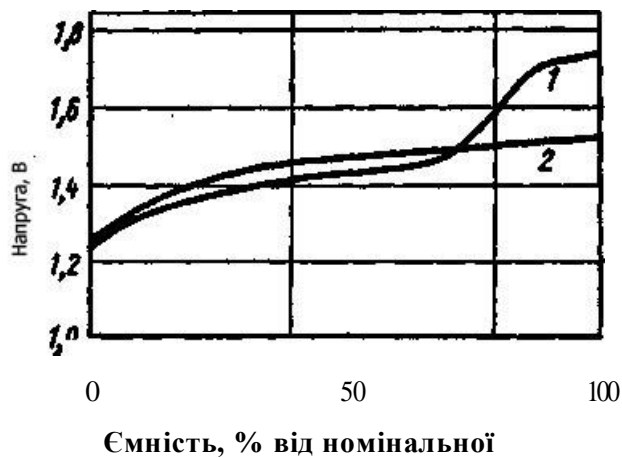
тому що розчинність тетрагідроксокадмата калію відносно невелика й становить $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а фактична концентрація значно вище через пересичення приелектродного шару.

Осад гідроксиду не компактний, і тому пасивацію кадмієвого електрода зв'язують із гальмуванням переносу іонів крізь пористий шар β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Пасивація кадмію підсилюється в міру росту розрядного струму й зниження температури.

При заряді первинною є реакція відновлення тетрагідроксикадмат-іона до кадмію, зменшення концентрації якого безупинно компенсується розчиненням гідроксида кадмію. Перенапруга електродної реакції невелика. Оскільки воднева перенапруга на кадмії значна, а рівноважний потенціал водневого електрода більш електронегативний, чим рівноважний потенціал кадмієвого електрода, заряд протікає ефективно зі 100 %-им виходом за струмом. Тільки після отриманням електроду близько 80 % зарядної ємності починається побічна реакція виділення водню. На малюнку показаний підйом напруги й горизонтальна верхня ділянка, що відповідає реакції електровідновлення води до водню.

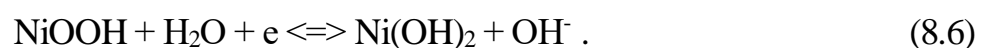
Зміна напруги при заряді НК акумулятора роєдставлена на рис. 8.1.



1 – відкритого (негерметичного); 2 – герметичного

Рисунок 8.1. Зміна напруги при заряді НК акумулятора

Розряд позитивного електрода описують рівнянням:



У дійсності процес протікає по більш складному механізму й трактується як твердофазний з переходом протона з води в гідроксид з

подальшою дифузією у твердій фазі. Реальний продукт розряду характеризується окисленістю нікелю в межах $\text{NiO}_{1.1}$ - $\text{NiO}_{1.4}$

Коефіцієнт використання активної маси позитивного електрода в найбільш сприятливих умовах досягає 80 %. Припинення розряду викликається різким зростанням омичної складової електродного потенціалу через дуже низьку провідність гідроксида нікелю.

При заряді протікає реакція зворотна розряду, а процес зводиться до дифузії протонів у напрямку зон контакту зерна зі струмопровідною добавкою. Із часом електрична провідність твердої фази збільшується, що сприяє більш повному протіканню зарядного процесу. Можливе утворення сполук нікелю зі ступенем окиснення, що перевищує стехіометричну.

8.2 Конструкція й характеристики НК акумуляторів

НК акумулятори відрізняються більшою різноманітністю конструкцій. Залежно від функціонально-конструктивних особливостей акумулятори ділять на ламельні й безламельні, а також на відкриті й герметичні. За формою корпусу розрізняють акумулятори призматичні, дискові й циліндричні.

Ламельні НК-акумулятори аналогічні ламельним НЗ акумуляторам. У вітчизняних зразках використовують тільки плосколамельні пластини, у закордонних – позитивні пластини трубчастої конструкції, негативні – плосколамельної.

Електродна пластина набирається з ламелей – плоских коробочок шириною 13 мм і висотою 2,8 мм для негативної пластини й 4.0 мм для позитивної. Довжина ламелі залежить від розміру акумулятора. Перфорація прямокутної форми $0,35 \times 0,18$ мм займає 15-18 % поверхні електрода. Ламель виготовляють із двох сталевих стрічок товщиною 0,1 мм (для позитивних пластин стрічку нікелюють), дну з яких профілюють у формі

жолоба, інша утворює кришку. Конструкція ламелі НК-акумулятора представлена на рис.8.2.

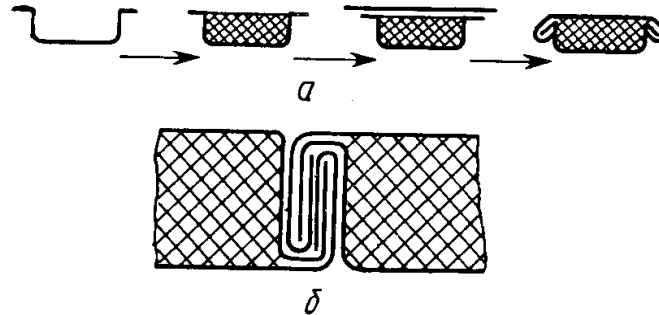


Рисунок 8.2 Конструкція ламелі НК-акумулятора

Ламелі розташовані в пластині горизонтальними рядами, щільно з'єднані одна з іншою "у замок", скріплені по краях сталевими ребрами струмо-відводами. Зверху приварена контактна планка з вушком для складання пластин у напівблок.

В Україні випускають ламельні НК-акумулятори номінальною ємністю від 13 до 125 А·год, їхня маса з електролітом від 0,75 до 6,60 кг. Номінальна ємність відповідає розряду струмом I_{10} до напруги 1,0 В, номінальна напруга 1,20 В.

Ємність акумулятора цієї серії при температурі $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ знижується до $0,6 C_{\text{ном}}$ і при $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ – не нижче $0,2 C_{\text{ном}}$. Саморозряд за місяць не перевищує 25% і надалі знижується повільніше: після півроку зберігання в зарядженому стані при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ зберігається ємність не менш $0,5 C_{\text{ном}}$. Загальний наробіток при циклуванні номінальним режимом становить не менше 1000 циклів. Питома енергія НК акумуляторів того ж порядку, що й ламельних НЗ (тобто не перевищує 25 Вт·год/кг), і помітно знижується з ростом струмового навантаження.

На рис.8.3 представлена конструкція негерметичного акумулятора з ламельними електродами.

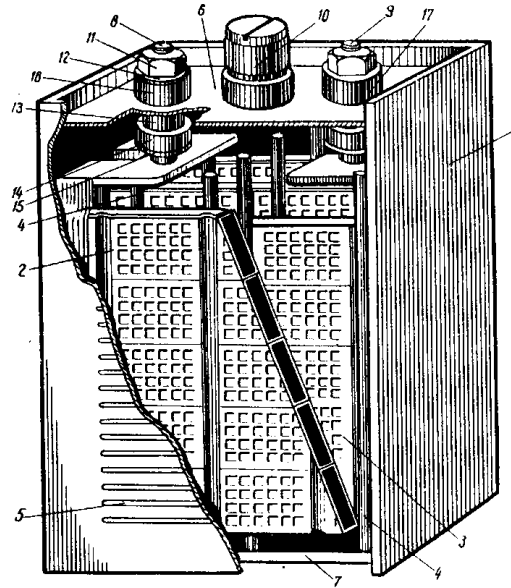


Рисунок 8.3 - Конструкція негерметичного акумулятора з ламельними електродами.

У сталеву нікельовану посудину 1 вставлений комплект позитивних 2 і комплект негативних 3 ламельних пластин. У якості сепараторів служать ебонітові палички 4. На стінці посудини нанесений гофр 5. До посудини приварені кришка 6 і денце 7.

У кришці є три отвори: одне для виведення позитивного борна 8, друге – для виведення негативного борна 9 і третє – для заливання електроліту. Останній закривається вентиляною пробкою 10. На борни одягнені сталеві гайки 11, шайби 12 і гумові сальники 13. Під кришкою ці сальники входять в ебонітові шайби 14, механічно посилені сталевими шайбами 15. Над кришкою позитивного електрода вони зажимаються сталевим ковпачком 16, а в негативного електрода – ебонітовим ковпачком 17, тому що негативний електрод повинен бути ізольований від провідної кришки. Позитивні пластини, будучи крайніми, від корпусу посудини не ізолюються. Вентильна пробка вгвинчується в горловину кришки. У центрі її розташований канал для виходу газу через два радіальні отвори, що закриваються еластичним гумовим кільцем. Між горловиною й пробкою поміщена ущільнювальна гума прокладка. Таке обладнання пробки забезпечує, з одного боку, герметичність

закриття, а з іншого – вихід газів при підвищенні тиску усередині акумулятора. У той же час воно перешкоджає проникненню повітря усередину посудини. Останнє небажане, тому що лужний електроліт має здатність поглинати вуглекислоту з повітря й утворювати карбонати, що знижують ємність акумулятора.

Батареї комплектуються з окремих акумуляторів, розміщених у дерев'яних ящиках або ґратчастих каркасах, виконаних з інертного матеріалу.

Позитивний електрод складається з одинадцяти пластин металокерамічної конструкції, а негативний електрод - з десяти. Вони поміщені в пластмасову посудину 1 із пластмасовою кришкою 2, яка приклеюється до посудини поліамідним клеєм. Сепараторна тканина 3 зигзагоподібно обертає позитивні й негативні пластини. У кришці кожного акумулятора є заливальний отвір 4, який закривається вентиляційною пластмасовою пробкою 5. Конструкція пробки передбачає можливість перекидання акумуляторів на 180°.

У безламельних акумуляторах застосовують електроди декількох конструкцій: металокерамічні, фольгові, пресовані, намазні (рис. 8.4).

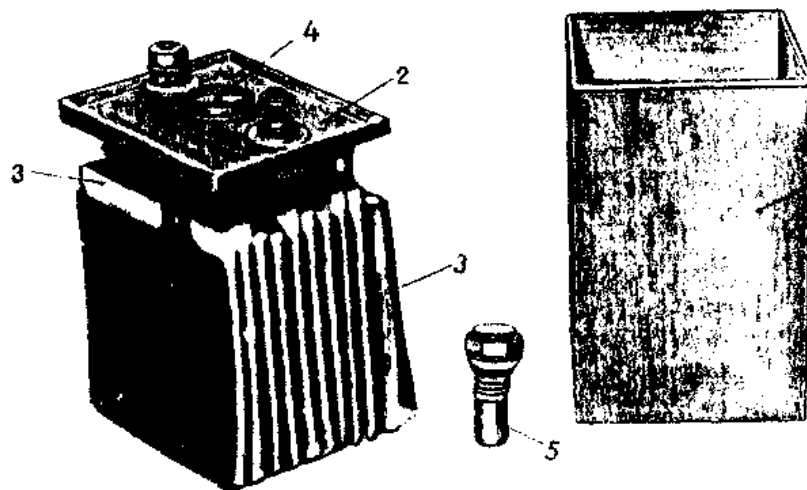


Рисунок 8.4 Конструкція безламельного негерметичного акумулятора

Металокерамічні електроди складаються з основи, пори якої заповнені активними речовинами. Основа являє собою пластину зі спеченого нікелевого порошку великої пористості. Вона служить для втримання на електроді активної речовини й підведення до нього струму.

Нікелевий порошок, застосовуваний для виготовлення основи, отримують із карбонілу нікелю по способу Монда. Цей спосіб полягає у впливі оксиду вуглецю, нагрітого до 230 °С и стислого під тиском 200 кг/см², на нікелеву руду. У результаті реакції виходить карбоніл нікелю Ni(CO)₄ – газоподібна токсична речовина, яка при нормальному тиску й температурі близько 250 °С розкладається на оксид вуглецю й металевий нікель:



Останній утворюється у вигляді тонкодисперсного порошку, щільність якого досить мала - порядку 0,5 г/см³.

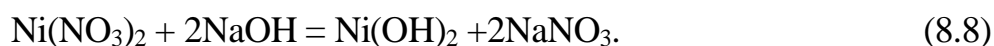
Технологія виготовлення основи складається з наступних операцій. Нікелевий порошок змішують із пороутворювачем, наприклад з вуглекислим амонієм або сечовиною. Отриману масу наносять на металеву сітку шляхом пресування або накаткою валками. Останній спосіб є більш досконалим, тому що дозволяє виготовляти більш тонкі пластини, порядку 1 мм і менш, і не вимагає дорогого й складного пресового устаткування.

Потім основу піддають спіканню в атмосфері водню в електричній печі безперервної дії в продовженні 12 год. Температура у входу в піч рівна приблизно 550 °С, а у виходу – приблизно 950 °С.

Спечена основа має пористість близько 80%. Вона готується однаково як для позитивних, так і для негативних пластин, але для останніх товщина її трохи менше. Наприклад, якщо товщина позитивної пластини рівна 2,4-2,8 мм, те негативної 1,9-2,3 мм.

Заповнення активними речовинами пор позитивної основи роблять у такий спосіб.

Основу просочують гарячим розчином азотнокислого нікелю протягом декількох годин. Потім виймають її з розчину й поміщають у кристаллизатор. Процес кристалізації солі нікелю в порах основи триває близько години. Після кристалізації пластини обробляють гарячим лугом протягом 2 годин для протікання реакції



Гідрат закису нікелю $\text{Ni}(\text{OH})_2$ залишається в порах основи, а луг і солі ретельно відмиваються дистильованою водою семиразовим промиванням. Після цього електроди сушать протягом 3 год. Описані операції повторюють 2-3 рази, доки електроди не покажуть необхідного приросту ваги.

Заповнення активними речовинами пор негативної основи складається з тих же операцій, що й позитивної, але основу просочують водяним розчином хлористого кадмію. Взаємодія останнього з лугом у порах основи протікає за реакцією



Усі операції, починаючи від просочення й закінчуючи сушінням, повторюють 3-4 рази до одержання електродом необхідного приросту ваги. Вихідні речовини $\text{Ni}(\text{OH})_2$ і $\text{Cd}(\text{OH})_2$ переводять в активні речовини NiOOH і Cd шляхом формування.

Формування позитивних і негативних пластин проводиться роздільно із застосуванням холостих електродів. Пластини виймають із формувальних ванн у розрядженому виді, відмивають від луку 7-кратним промиванням дистильованою водою й сушать протягом 3-4 год. Негативні пластини після цього просочують розчином солярного масла в бензині протягом 24 годин і знову сушать 2 години.

З описаного випливає, що заповнення пор металокерамічних електродів активними речовинами являє собою надзвичайно тривалий процес

8.3. Фольгові пластини

Фольгові пластини являють собою різновид металокерамічних пластин. Від останніх вони відрізняються тим, що нікелевий порошок наноситься не на металеву сітку, а на нікелеву фольгу товщиною близько 0,05 мм.

Нікелевий порошок у вигляді спиртово-лакової суспензії наноситься на фольгу або з пульверизатора, або методом «мокрої фільери». В останньому випадку стрічка простягається під бункером, що має калібровану щілину. З бункера виливається шар суспензії певної товщини, лімітованої висотою щілини. Успішні результати виходять також при нанесенні на фольгу суміші нікелевого порошку із сечовиною шляхом накатки валками. У цьому випадку відпадає необхідність у застосуванні клею БФ і спирту, крім того різко зростає продуктивність праці.

Надалі всі операції по виготовленню фольгових електродів, тобто спікання фольги з нікелевим порошком і заповнення пор основи активними речовинами, проводяться так само, як і для металокерамічних пластин.

Переваги фольгових електродів перед металокерамічними наступні. Фольгові електроди можна виготовити більш тонкими, ніж металокерамічні, наприклад товщиною 0,5-0,6 мм і менше. Внаслідок цього вони мають менший внутрішній опір і можуть розряджатися більшою щільністю струму й при більш низьких температурах. Крім того, фольгові електроди мають велику еластичність. Їх можна звертати в рулон для одержання акумуляторів циліндричної форми, які добре компануються.

До недоліків фольгових електродів слід віднести менший термін служби в порівнянні з металокерамічними.

Герметичні акумулятори виготовляються або без яких-небудь обладнань для виходу газу, або із пробками-клапанамі, що випускають газ, коли тиск в акумуляторі досягає за якимись причинами величини, що загрожує розриву посудини.

Перешкодою до герметизації НК акумуляторів звичайного відкритого типу є виділення газів при заряді. Кисень із поступово зростаючою швидкістю виділяється із самого початку заряду, а водень - приблизно із другої половини заряду.

Для герметизації застосовується метод створення умов, при яких газу, що виділяються, поглинаються усередині акумулятора. Один з таких способів полягає в тому, що ємність негативного електрода роблять значно більше ємності позитивного електрода.

При такому співвідношенні ємностей до моменту повного заряду позитивного електрода негативний електрод залишається частково недозарядженим і містить деяку кількість оксидів кадмію. У їхній присутності, згідно із загальним правилом черговості протікання електрохімічних процесів, водень на негативному електроді не виділяється й процес відновлення полягає в розряді іонів кадмію:



Кисень, що виділяється на позитивному електроді, поглинається активною масою негативного електрода й, вступаючи в реакцію з металевим кадмієм, регенерує оксиди кадмію:



Для здійснення цієї реакції, що протікає по хімічному механізму, тобто при безпосередньому контакті реагуючих речовин, кисень доставляється до поверхні кадмію за допомогою процесу дифузії. Дифузія полегшує при зменшенні кількості електроліту, застосуванні тканинної сепарації, зменшенні

відстані між електродами, збільшенні ступеня відкриття поверхні кадмію й іншими заходами. При невеликих зарядних струмах швидкість вищенаведеної реакції виявляється достатньою для запобігання утворення аварійного тиску газів, але збільшення зарядного струму може привести до деформації й розриву акумуляторів.

Для прискорення процесу взаємодії кадмію з киснем, у деякі типи герметичних акумуляторів уводять додатковий електрод, наприклад з активованого вугілля, який перебуває в електричному контакті з кадмієвим електродом.

У таких акумуляторах процес взаємодії кисню з кадмієм протікає по електрохімічному механізму, тобто йде процес відновлення кисню:



і процес окиснення кадмію:



Ці процеси просторово розділені.

Процес відновлення кисню відбувається на додатковому електроді з активованого вугілля. Останній має здатність поглинати велику кількість газоподібного кисню й переводити його в іонний стан, тобто утворювати кисневий електрод.

Електрохімічна система короткозамкненої пари, утвореної кисневим і кадмієвим електродами, має вигляд:



а результуюча реакція відповідає рівнянню:



Перевагою взаємодії кисню з кадмієм за електрохімічним механізмом, у порівнянні з хімічним, є значне збільшення швидкості цієї реакції. Останнє пояснюється тим, що доставка кисню до активованого вугілля, завдяки його високорозвиненій поверхні, значно полегшується в порівнянні з доставкою до поверхні кадмієвого електрода. Таким чином негативний електрод, крім своїх звичайних функцій, у герметичному акумуляторі виконує роль поглинача кисню. Конструкція герметичного НК акумулятора представлена на рис.8.5.

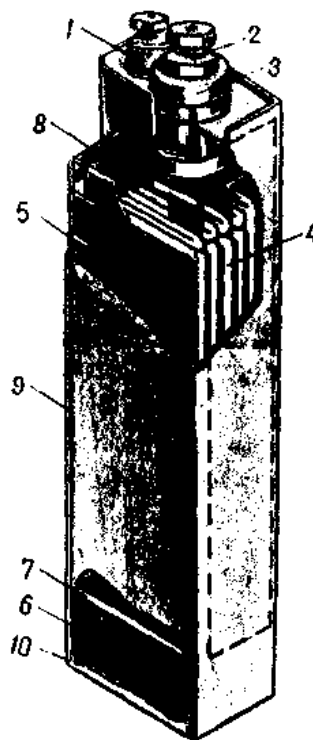


Рисунок 8.5 Конструкція герметичного НК акумулятора

Вивід негативного електрода 1 приварений до кришки акумуляторної посудини. Вивід позитивного електрода 2 ізолюваний від кришки ущільнювальною гумовою трубкою 3. Сепарація із хлоринової тканини 4 зигзагоподібно обгортає позитивні й негативні пластини. Прокладки з вініпласту 5 ізолюють краї позитивних пластин від торкання зі стінками посудини. Активоване вугілля 6 насипане у придонний простір акумулятора.

Прокладка із хлоринової тканини 7 відокремлює активоване вугілля від нижньої краї пластин.

8.4. НК акумулятори дискової конструкції

Акумулятори мають форму дисків і позначаються буквою Д (рис.8.6.).

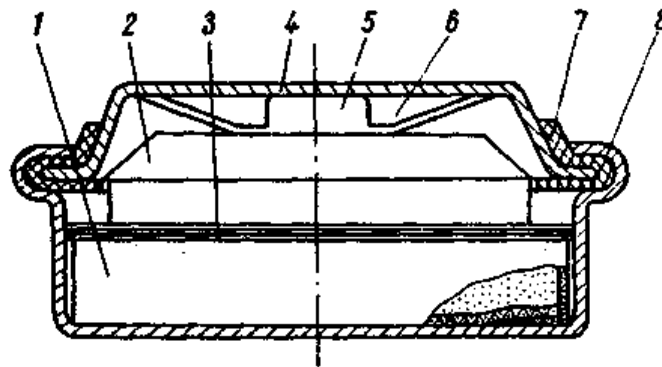


Рисунок 8.6 Конструкція дискового акумулятора

У дискових акумуляторах застосовують пресовані електроди, укладені в ламелі з нікелевої сітки, і рідше – металокерамічні. Так влаштовані дискові акумулятори серії Д номінальною ємністю від 0,025 до 0,55 А·год. Їхня конструкція у принципі не відрізняється від конструкції герметичних дискових джерел струму інших систем, хоча деякі характерні риси є (наприклад, наявність між кришкою й негативним електродом газового простору, утвореного плоскою контактною пружиною).

Позитивний електрод 1 і негативний електрод 2 являють собою брикети з активної маси, запресовані в нікелеву сітку товщиною 0,2 мм. Виключенням є негативний електрод акумулятора Д-0,2, що має безламельну пресовану конструкцію. У якості сепаратора 3 застосовується капронова тканина товщиною 0,08 см, складена в три шари. У сталеву нікельовану кришку 4 вставлена пластинчаста пружина 5, яка служить для забезпечення

електричного контакту електродів із кришкою й корпусом акумулятора, а також для створення газового простору 6. Ізоляційна прокладка 7 з вініпластової плівки товщиною 0,4 мм призначена для ізоляції кришки 4 від корпусу 8. Кришка є струмовідводом негативного електрода, а корпус - позитивного. Для здійснення герметизації кришка з ізоляційною прокладкою, що спирається на заплечики, завальцьовується разом зі стінкою корпусу

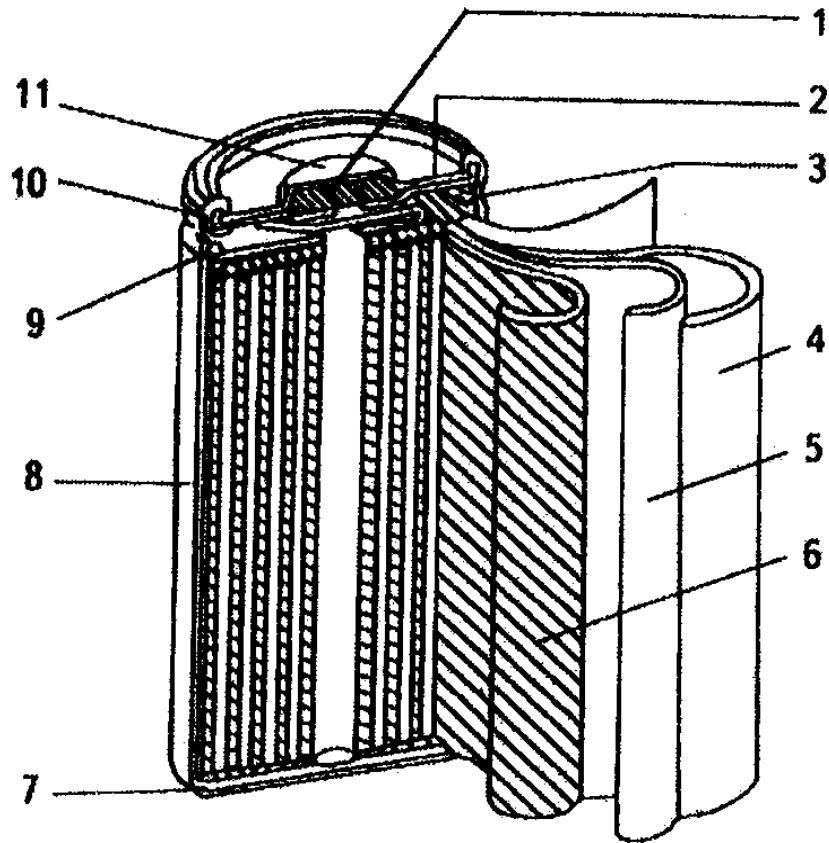
Акумулятори серії Д розраховані на тривалий ($I_{\text{ном}}=0,1 C_{\text{ном}}$) або середній ($I_{\text{ном}}=0,2C_{\text{ном}}$) режим розряду при температурі навколишнього середовища від -20 до 45 °С. Термін служби таких акумуляторів становить не менш двох років.

8.5. НК акумулятори циліндричної конструкції

Циліндричні акумулятори мають найчастіше спечені (фольгові) електроди, туго скручені спіралью. Завдяки наявності тонких електродів з гранично розвинутою робочою поверхнею акумулятори цього типу найбільшою мірою пристосовані до роботи в екстремальних умовах експлуатації, краще інших витримують короткі режими розряду й форсовані режими заряду.

В останнє десятиріччя був налагоджений промисловий випуск циліндричних акумуляторів рулонної конструкції зі спеченим позитивним і вальцьованим негативним електродами. Ці акумулятори ємністю від 0,15 до 4,0 А·год мають розміри, відповідні до стандартного ряду циліндричних джерел струму багатоцільового призначення, затвердженому МЕК. Конструкція циліндричних акумуляторів представлена на рис.8.7.

Вони розраховані на розряд у широкому діапазоні струмового навантаження й температури, постачені кульковими або іншими клапанами багаторазової дії, що виключають небезпечне підвищення тиску при порушенні режиму експлуатації.



1 – запобіжний клапан; 2 – захисна кришка; 3 – ізоляційне пластикове кільце; 4 – негативний електрод; 5 – сепаратор; 6 – позитивний електрод; 7 – ізоляційна прокладка; 8 – корпус; 9 – контактна пружина; 10 – захисна пластикова оболонка; 11 – струмовідвід позитивного електрода

Рисунок 8.7 Конструкція циліндричного акумулятора

Середній наробіток при циклуванні може досягати 1000 циклів, при цьому ознакою відмови вважається ємність нижче $0,6 C_{\text{ном}}$.

Розрядні характеристики герметичного НК-акумулятора та вплив температури на його розрядні характеристики представлено на ри. 8.8, 8.9.



1 – 1 $C_{ном}$; 2 – 2 $C_{ном}$; 3 – 3 $C_{ном}$; 4 – 4 $C_{ном}$

Рисунок 8.8 Розрядні характеристики герметичного НК-акумулятора при температурі 20°C і розрядному струмі



1 - 20°C; 2 - 0°C; 3 – мінус 10°C; 4 – мінус 20°C

Рисунок 8.9 Вплив температури на розрядні характеристики герметичного НК-акумулятора при струмі $C_{ном}$ і температурі

8.6. Методи заряду НК-акумуляторів

Існуючі методи можна розділити на 4 основні групи:

– повільний заряд – заряд постійним струмом величиною 0,1 С або 0,2 °С протягом приблизно 15 або 6-8 годин відповідно.

– швидкий заряд – заряд постійним струмом, рівним 1/3 С впродовж приблизно 3-5 годин.

– прискорений або дельта V заряд – заряд з початковим струмом заряду, рівним величині номінальної ємності акумулятора, при якому постійно вимірюється напруга на акумулятора й заряд закінчується після того, як акумулятор повністю заряджений. Час заряду приблизно 1-1,5 год.

– реверсивний заряд – імпульсний метод заряду, при якому короткі імпульси розряду розподіляються між довгими зарядними імпульсами.

Повільний метод заряду.

При такому методі можливо кілька варіантів: заряд напівпостійним струмом і заряд постійним струмом.

При заряді напівпостійним струмом початкове значення струму встановлюється приблизно рівним $1/10$ А. У міру продовження заряду це значення зменшується. Час заряду приблизно 15-16 годин. Практично метод реалізується зарядом через струмозадаючий резистор від джерела постійної напруги. Повільний заряд струмом в $1/10$ А – звичайно безпечний для будь-якого акумулятора.

При заряді постійним струмом значення струму величиною $1/10$ А підтримується протягом усього часу заряду. (рис.8.10)

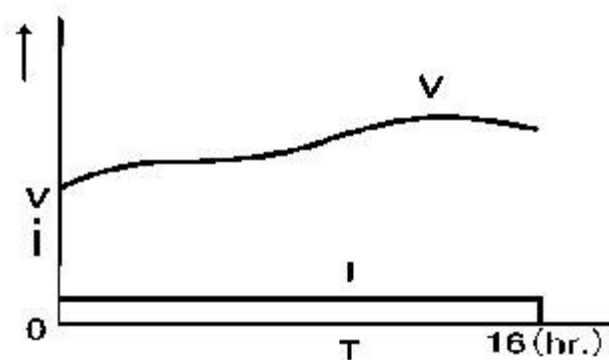


Рисунок 8.10.- Повільний метод заряду НК акумуляторів

Під час заряду спостерігається підвищення напруги на елементі акумулятора. По досягненню повного заряду й при перезаряді напруга починає зменшуватися.

Скорочення часу заряду в 2-2,5 рази можливо при збільшенні струму до 0,2 А, але при цьому необхідно обмежити час заряду до 6-8 год.

Метод швидкого заряду.

Різновидом повільного заряду є метод швидкого заряду, при якому використовується струм заряду величиною від 0,3 до 1,0 А. Але при цьому можливий перегрів акумулятора, особливо при струмах заряду, близьких до 1 А. Для виключення перегріву й визначення моменту закінчення заряду акумулятора, в останній вбудовується термозапобіжник і термодатчик. Термодатчик використовується для виміру температури, зміна якої розглядається як критерій для припинення заряду. Справа в тому, що при досягненні повного заряду, температура елементів акумулятора різко підвищується. І коли вона підвищиться на 10 °С й більш стосовно навколишнього середовища, заряд необхідно припинити, або перейти в режим повільного заряду. При будь-якому методі заряду у випадку, якщо застосовуються більші струми заряду, додатково потрібен запобіжний таймер.

Метод дельта V заряду.

Це найкращий і, мабуть, основний метод швидкого заряду НК акумуляторів (рнс. 8.11).

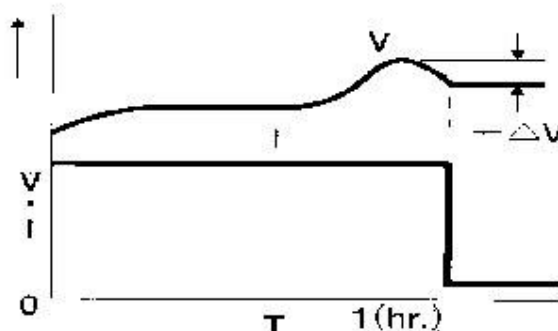


Рисунок 8.11 Метод дельта V заряду НК акумуляторів

Сутність методу полягає у вимірі зміни напруги на акумуляторі для визначення (фіксування) моменту повного заряду й необхідності його припинення.

Якщо вимірювати напругу на виводах акумулятора під час заряду постійним струмом, то можна помітити, що напруга спочатку повільно підвищується, а в точці повного заряду буде короткочасно зменшуватися. Величина зменшення невелика, приблизно 15-30 мВ на елемент для NiCd, але явно виражена. Цей невеликий спад напруги й приймається за критерій припинення заряду.

Крім того, метод дельта V заряду майже завжди супроводжується виміром температури, що забезпечує додатковий критерій оцінки ступені заряду акумулятора (а для вірності зарядні обладнання для більших акумуляторів високої ємності звичайно мають крім цього й таймери безпеки). Графік заряду зі струмом завбільшки 1 С. Після досягнення повного заряду, струм заряду зменшується до $1/30 \dots 1/50$ А для компенсації явища саморозряду акумулятора.

Існують електронні схеми, розроблені спеціально для реалізації методу дельта V заряду. (наприклад MAX712 і MAX713). Реалізація заряду по цьому методу складніше й дорожче, чим інші, але дає добре відтворювані результати. У той же час слід зазначити, що в акумуляторі з хоча б одним поганим елементом з ланцюжка послідовно з'єднаних, метод дельта V заряду може не працювати й привести до руйнування інших елементів.

Реверсивний метод заряду.

Використовуються реверсивні імпульсні методи заряду, при якому короткі імпульси розряду розподіляються між довгими зарядними імпульсами. Вважається, що такий метод заряду поліпшує рекомбінацію газів, що виникають у процесі заряду, і дозволяє проводити заряд більшим струмом за менший час. Крім того, відновлюється площа активної поверхні робочої речовини акумулятора, усуваючи тим самим "ефект пам'яті".

Схематично (рис.8.12) зображена тимчасова діаграма реверсивного методу заряду НК акумуляторів.

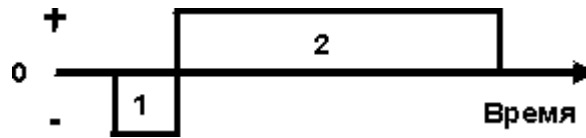


Рисунок 8.12 Реверсивний метод заряду НК акумуляторів

Цифрою 1 позначений навантажувальний (розрядний) імпульс, а цифрою 2 - зарядний.

Величина зворотного імпульсу навантаження визначається у відсотках від струму заряду в діапазоні від 5 до 12 %. Оптимальне значення 9 %.

Переваги НК акумуляторів:

- швидко й просто заряджаються навіть після тривалого зберігання - струм заряду може перевищувати номінальний в 2-3 рази. Кращий імпульсний (реверсивний) метод заряду – акумулятор менше нагрівається й більш ефективно заряджається в порівнянні зі стандартним методом заряду постійним струмом. Крім того, метод дозволяє зменшити кількість кристалічних утворень в елементах акумулятора, що підвищує ефективність і продовжує строк його експлуатації (приблизно на 15-20 %);

- витримують велику кількість циклів заряду/розряду (при правильному обслуговуванні – більш 1000 циклів);

- демонструють гарні експлуатаційні показники, витримують високі навантаження й здатні віддавати великий струм;

- витримують тривалі строки зберігання (при дотриманні умов експлуатації й при періодичному обслуговуванні);

- безпечні при експлуатації й пробачають помилки при перезарядженні;

- навіть якщо вони експлуатувалися неправильно, то легко відновлюють зниження ємності (від 60 до 70 % акумуляторів, визнаних

негідними, можуть бути відновлені для повноцінної експлуатації). Відновлення акумулятора відбувається шляхом циклів «тренування» або по спеціальному алгоритму в професійних зарядних обладнаннях - аналізаторах акумуляторів. До циклу відновлення прибігають у тому випадку, коли тренувальні цикли не допомагають;

- мають прийнятні низькотемпературні показники до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (у тому числі дозволяють перезаряджати їх при низьких температурах);

- економічні – найнижча вартість на цикл роботи;

- доступні на ринку в широкому діапазоні розмірів, параметрів і експлуатаційних показників;

Недоліки НК акумуляторів:

- відносно низька питома енергоємність у порівнянні з іншими технологіями (більші габарити й вага при тій же ємності в порівнянні з акумуляторами інших типів);

- необхідність періодичного обслуговування для усунення «ефекту пам'яті» – для відновлення функцій НК акумулятори потрібно періодично «тренувати», доводячи до повної розрядки. Фактично, НК акумулятори – це єдиний тип акумуляторів, які виконують свої функції краще, якщо періодично зазнають повного розряду;

- для НК-Акумуляторів шкідливо перебувати в зарядному обладнанні протягом декількох днів;

- містять отрутні метали (особливо кадмій), складні для утилізації (через це деякі країни обмежили використання НК акумуляторів);

- мають відносно високий саморозряд (до 10 % протягом перших 24 год і до 20 % у перший місяць після заряду) – необхідно перезаряджати після тривалого зберігання

9. СРІБНО-ЦИНКОВИЙ АКУМУЛЯТОР

Срібно-цинкові акумулятори (СК) являють собою перший вдалий варіант лужного акумулятора із цинковим анодом. Основні відмінності, які дозволили створити акумулятор:

- використання полімерного матеріалу, що набухає, у якості сепаратора;
- різке обмеження об'єму електроліту, що забезпечує роботу цинкового електрода тільки на вторинному процесі.

9.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції:

Електрохімічна система:



Характеристики:

НРК – 1,84 В

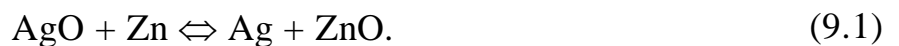
U_н – 1,5 В

Теоретична питома енергія – 525 Вт·год /кг

Практична питома енергія – 80-140 Вт·год/кг

Струмоутворюючі реакції:

Сумарна струмоутворююча реакція



При розряді негативного електрода анодна реакція багатоступенева та може бути описана схемою



Тобто, анодне розчинення цинку в лужних електролітах супроводжується утворенням цинкатних розчинів з підвищеною (проти рівноважної) концентрацією цинкату. Утворення пересичених цинкатних розчинів в умовах обмеженого об'єму електроліту приводить до розкладання цинкатного комплексу. Оксид цинку, що випадає в осад, характеризується пухкою структурою, завдяки чому пасивація поверхні не настає.

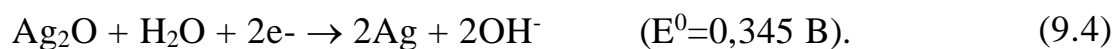
Заряд негативного електрода протікає за рідкофазним механізмом. Первинним є процес електровідновлення тетрагідроцинкат-іона до металевого цинку. Через схильність цинку до дендритоутворення структура активної маси виходить розгалуженою й електрохімічно активною. Для того, щоб цей процес був локалізований у порах і не виходив за межі пластини, використовують тісне складання електродів з мінімальним вільним об'ємом електроліту. А якщо ні, то дендрити цинку проростають крізь сепаратор і викликають коротке замикання електродів.

Мимовільне розчинення цинку в лузі – одна з основних причин втрати ємності срібно-цинкового акумулятора при його тривалому зберіганні в зарядженому стані. Виділення водню, що супроводжує цьому процесу, утрудняє конструювання герметичного джерела струму. Швидкість саморозряду залежить, головним чином, від перенапруги виділення водню на цинковому електроді. При цьому першорядну роль відіграють домішки металів з низькою перенапругою виділення водню. Найбільш шкідливі домішки нікелю, миш'яку, сурми й особливо заліза, зміст якого не повинен перевищувати 0,0005 % в активній масі й 0,003 г/л в електроліті. Уведення в цинковий електрод металевої ртуті методом амальгамації різко знижує швидкість саморозряду. Оптимальний вміст ртуті 2 %.

Розряд позитивного електрода протікає по складному механізму. На першій стадії процесу потенціалвизначальною є реакція

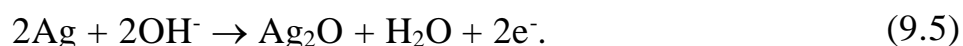


Після того, як поверхня зерен активної речовини покривається тонким шаром оксиду срібла (I), потенціал-визначальною стає реакція

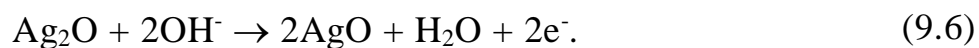


Хоча ємність електрода, як і раніше, визначається фазою оксиду срібла (II). При цьому потенціал електрода знижується приблизно на 0,25 В. Східчастий характер катодної хронопотенціальної кривій визначає розрядну характеристику СЦ акумулятора, на який чітко виділяються дві ступені напруги – при 1,85 і 1,55 В.

Заряд срібного електрода протікає також двоступенево. На початковому етапі срібло окислюється до оксиду срібла (I):



Цієї реакції відповідає нижня площадка на зарядній кривій. Однак Ag_2O є напівпровідником з питомою електричною провідністю $\sim 10^6$ См/м, тому після утворення оксидної плівки (її товщина ~ 20 монослоїв Ag_2O) настає пасивація електрода. Потенціал підвищується приблизно на 0,3 В до значення, що відповідає наступному анодному процесу – утворенню оксиду срібла (II) по сумарній реакції



Цей процес при заряді є переважним і відповідає $\sim 70\%$ повідомлюваної електроду ємності, що впливає зі співвідношення верхньої й нижньої площадки зарядної кривій рис.9.1. До кінця заряду в електроді залишається до 4% металевого срібла, що утворює струмопровідний каркас, а також деяка кількість Ag_2O .



Рисунок 9.1 Зміна напруги срібно-цинкового акумулятора при заряді (1) і розряді (2) струмом $0,1 C_{ном}$

Коефіцієнт використання активної маси срібного електрода становить від 80 до 60% залежно від режиму розряду, а віддача по ємності близька 100%. Закінчення заряду чітко фіксується новим підйомом напруги до площадки, що відповідає процесу електроокиснення води до кисню.

9.2 Конструкція й технологія виготовлення акумуляторів

Пластини

Пластини мають дві типові конструкції із сітчастою й дротовою основами. До першої відносяться пластини, що мають металеві сітки, наприклад з міді або заліза, нікельовані або посріблені, а також з чистого срібла (а). До другої конструкції відносяться пластини, що мають срібний дротик, зігнутий у вигляді петель (б). Активні маси наносять на основу шляхом намазки або пресування (рис. 9.2).

У якості вихідного матеріалу для одержання активної маси позитивного електрода звичайно використовують срібний порошок або оксид срібла. У першому випадку навіску срібного порошку засипають у прес-форму із вкладеною в неї основою й пресують під тиском близько 600 кг/см^2 .

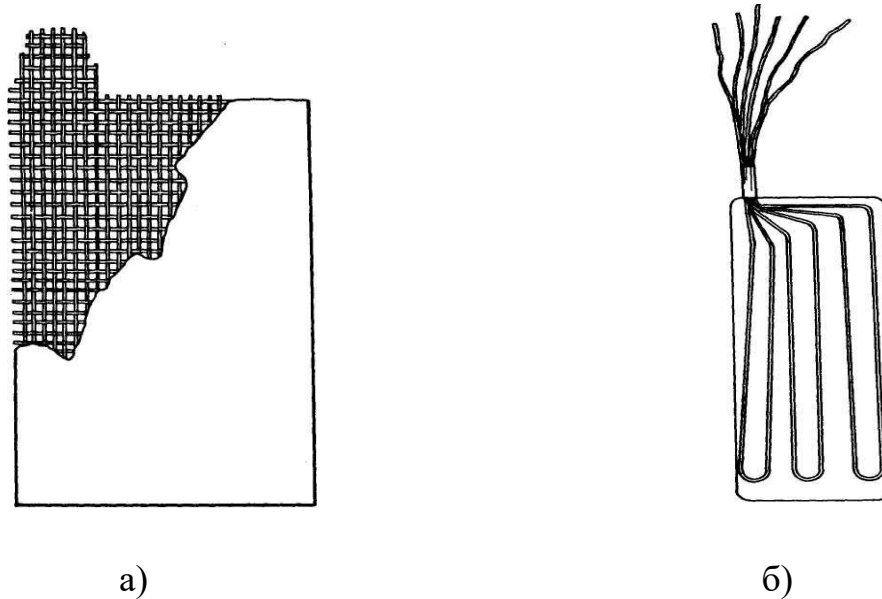


Рисунок 9.2. Конструкція пластин срібно-цинкового акумулятора: а – металева сітка; б - срібний дротик

Для деяких типів акумуляторів спресовані пластини піддають термічній обробці при температурі близько $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ із метою збільшення їх механічної міцності.

У другому випадку з порошку Ag_2O готують пасту, зволожену розчином їдкого калію, яку намазують на основу, пресують і сушать. В обох випадках активна речовина AgO утворюється у процесі формування позитивного електрода в лужному розчині. Технологія виготовлення пластин по першому способу простіше, ніж по другому, але максимально припустима розрядна щільність струму в пастированих електродах вища, тому що пористість їх більша.

Вихідна маса негативного електрода складається з 75 % оксиду цинку й 25 % металевого цинкового порошку. Останній додається для надання електроду необхідної електропровідності.

Із цих порошоків виготовляють пасту, зволожену водяним розчином полівінілового спирту, з розрахунку 0,6 % сухого спирту до суміші порошоків. Пасту намазують на основу, загортають у конверт із лугостійкого паперу, підсушують, пресують під тиском близько 600 кг/см^2 , а потім формують.

Можливо також виготовлення негативних електродів із цинкової перфорованої, гофрованої фольги. Технологія таких електродів значно простіше, чим пастированих, але максимально припустима розрядна щільність струму менша.

Для зменшення саморозряду негативних електродів їх амальгамують, уводячи до складу пасти HgO або занурюючи фольгу в розчин сулеми.

Діафрагми

Діафрагми, або сепаратори, що застосовуються в срібно-цинковому акумуляторі, призначені для ретельного поділу анодного і катодного просторів. Такий поділ необхідний для зменшення саморозряду системи. Крім того, воно є обов'язковим для забезпечення зворотної роботи акумулятора протягом багатьох циклів.

Необхідність цієї вимоги пояснюється наступними явищами, що відбуваються в процесі заряду акумулятора з недостатньо ретельною сепарацією: колоїдні розчини окислів срібла, що досяглися негативного електрода, катодно відновлюються у вигляді найтонших срібних ниток, спрямованих до позитивного електрода, а іони цинку відновлюються у вигляді дендритів, що також ростуть у напрямку до анода. Усе це може привести до короткого замикання акумулятора вже на перших циклах його роботи.

Основні вимоги, що висуваються до сепарації срібно-цинкових акумуляторів, зводяться до таких: вона має бути стійкою щодо концентрованих лугів і сильного окисника, яким є окис срібла, та мати малий опір і опір, а саме: бути стійкою щодо концентрованих лугів та сильного окиснювача, яким є окис срібла. У цей час цим вимогам найбільше відповідає гідратцелюлозна плівка – целофан. Ця сепарація, на противагу звичайно застосовуваної для інших акумуляторів, не має відкритих наскрізних пор. У лугах вона набухає й збільшує свою товщину в 2-3 рази. Така сепарація перешкоджає перемішуванню електроліту, а перенос іонів через неї відбувається лише під впливом електричного

поля, що виникає в працюючому акумуляторі. Набрякання плівки ущільнює акумуляторний блок і перешкоджає опливанню активної маси негативного електрода. Об'єм вільного електроліту в акумуляторі досить незначний. Електроліт перебуває в набряклій діафрагмі й у порах пластин.

Звичайно в гідратцелюлозну плівку загортають негативні пластини. Безпосереднє зіткнення целофану з позитивною пластиною небажане, тому що він може окислитися як оксидом срібла, так і киснем, що виділяються при заряді акумулятора. Внаслідок цього позитивний електрод обертають у лугостійку тканину із синтетичних смол, наприклад у капрон, нейлон і інші матеріали. Ця додаткова сепарація також перешкоджає проникненню колоїдних розчинів срібла до негативного електрода.

Корпус

Корпус акумулятора являє собою прямокутні ємності із прозорої пластмаси, виготовлені з поліамідної смоли або полістиролу методом лиття під тиском. Прозорість необхідна для спостереження за рівнем електроліту, який у будь-якому стані акумулятора, розрядженому або зарядженому, не повинен бути вище верхньої й нижче нижньої чорти, нанесених на корпусі. Обидві риси розташовані нижче верхньої крайки пластин, що при щільному складанні акумулятора перешкоджає визначенню рівня електроліту загальновідомим способом – за допомогою скляної трубки. Внаслідок цього рівень електроліту може бути обмірюваний лише візуально.

Дві сусідні негативні пластини 1 загорнено в загальний целофановий аркуш 2, який потім згинають по лінії a-b . Між негативними пластинами міститься позитивна пластина 3, що поміщена в капроновий чохол. Число пластин в акумуляторному блоці залежить від типу акумулятора (рис.9.3).

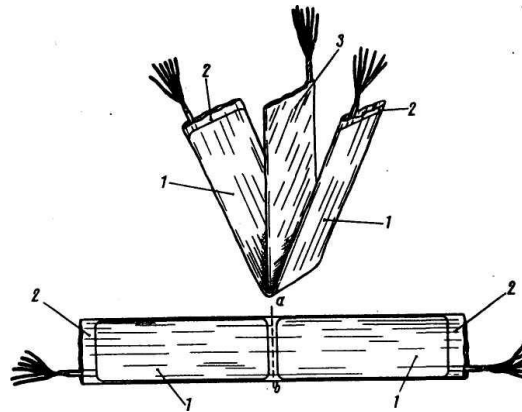


Рисунок 9.3. Схема складання акумуляторного блоку

Акумуляторний блок складається із сімнадцяти позитивних пластин 1 і вісімнадцяти негативних пластин 2.

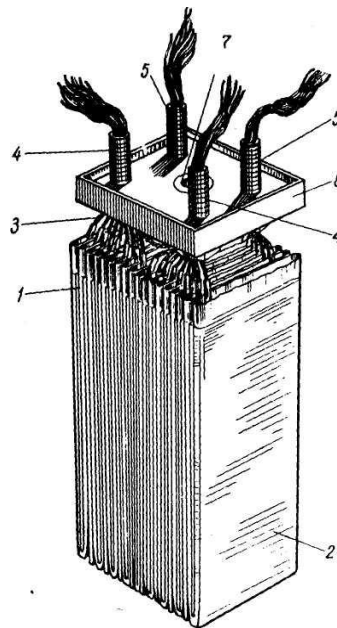


Рисунок 9.4. Конструкція акумуляторного блоку.

Пластини обох полярностей мають однакову конструкцію. В якості основи пластин застосований срібний дріт, зігнутий петлями. Дріт від кожної пластини збирають у пучки 3 і просмикують через наскрізні різьбові борни 4 і 5. Тому що акумулятор призначений для роботи більшими струмами, то на

кожну полярність доводиться по два борна. Після протягання дротиків через порожні борни, надлишок їх відрізається й зверху запаюється. У кришці акумулятора є отвір для пробки-клапана.

Акумуляторний блок 1 поміщено в литу пластмасову посудину 2 з герметично приклеєною кришкою 3. У центрі кришки розташований знімний газовідвідний клапан 4. Клапан одночасно служить пробкою, що закриває отвір для заливання електроліту. На кришці перебувають порожні борни 5, до яких зсередини підведені дротові струмовідводи електродів 6. Акумулятори, призначені для роботи більшими струмами, мають по два борни на кожну полярність. Пластини мають основу зі срібного дроту, зігнутого у вигляді петель, і целофанову сепарацію.

9.3. Характеристики срібно-цинкового акумулятора

Як можна побачити (рис.9.5), при збільшенні нормованого струму розряду j_p від 0,08 до 2,0 ємність акумуляторів міняється дуже мало.

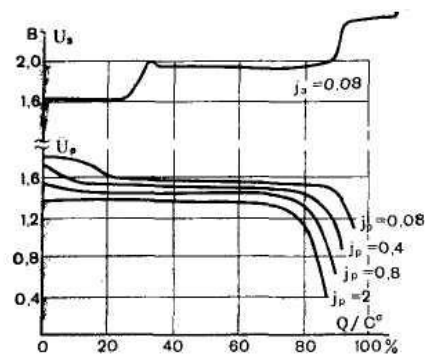


Рисунок 9.5. – Зарядна й розрядні криві срібно-цинкового акумулятора при кімнатній температурі.

Зниження енергії, що віддається, обумовлене тільки деяким зниженням напруги розряду. Якщо $j_p > 2,0$, тривалість розряду обмежується в основному перегрівом акумулятора. У переривчастому режимі ємність залишається високою. При j_p близько 0,1 помітне зниження ємності через

пасивацію цинку починається тільки при температурі $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ й нижче (рис.9.6).

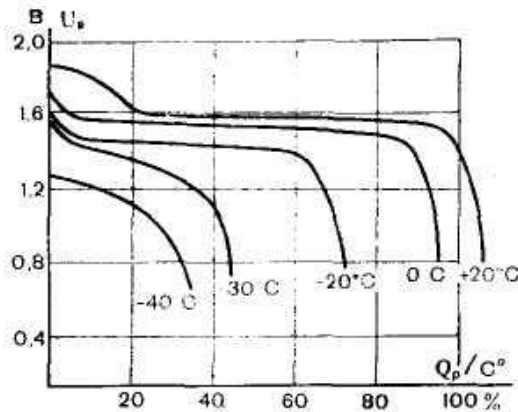


Рисунок 9.6. Розрядні криві срібно-цинкових акумуляторів при струмі, що відповідає $j_p = 0,1\text{ A}$, і різних температурах

Висока питома енергія (до $130\text{ Вт}\cdot\text{год}/\text{кг}$ і до $300\text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^3$) обумовлена гарним використанням активних речовин, малою масою електроліту й струмовідводів. Коефіцієнт використання срібла становить $60\div 70\%$. Активна маса негативного електрода вводиться з невеликим надлишком для того, щоб зберегти деяку кількість металевого цинку після розряду (для забезпечення електронної провідності маси) і деяку кількість оксиду цинку після заряду (щоб зменшити ймовірність росту цинкових дендритів).

Саморозряд.

Втрата ємності зарядженого акумулятора при кімнатній температурі становить $2\text{-}4\%$ на місяць, головним чином через корозію цинку. Для зменшення корозії в активну масу вводять деяку кількість ртуті. Можливий також невеликий саморозряд позитивного електрода. Він пов'язаний з тим, що іони срібла в розчині відновлюються сепаратором: внаслідок цього їхня концентрація знижується й розчиняються додаткові кількості оксиду срібла (в основному Ag_2O). Крім того, відбувається повільне розкладання AgO з перетворенням в

Ag₂O і виділенням кисню, а також взаємодія AgO з металевим сріблом в електроді:



У результаті цієї останньої реакції ємність електрода не зменшується, але при зберіганні акумулятора поступово скорочується й потім зовсім зникає верхній розрядний ступінь.

Ресурс і термін служби.

Ресурс срібно-цинкових акумуляторів коливається залежно від конструктивного варіанта й умов експлуатації від 30 до 200 зарядно-розрядних циклів, а термін служби від 6 місяців до 2 років. Основними причинами, що обмежують ці параметри, є переміщення маси цинкового електрода й поступове руйнування сепаратора із втратою їм захисних функцій. Руйнування сепаратора пов'язан в основному з окисненням органічного матеріалу іонами срібла. Спочатку руйнуються шари, що примикають до срібного електрода, потім поступово й інші. Додатковим фактором є окиснення киснем, що виділяється при перезаряді. Проводяться інтенсивні роботи зі створення нових плівкових матеріалів для сепараторів.

Експлуатаційні особливості.

Для срібно-цинкових акумуляторів можливо й навіть краще зберігання в повністю розрядженому стані, тому що при цьому в електродах немає оксиду срібла, який міг би розчинитися. Небезпечний перезаряд через збільшення ймовірності утворення і зростання цинкових дендритів, а також унаслідок окислення сепаратора киснем, що виділяється. Тому заряд припиняють після досягнення кінцевої напруги 2,0÷2,05 В (при $j_3 \approx 0,1$). Бажане при заряді батареї постійно контролювати напругу кожного окремого акумулятора.

10. МЕТАЛОГАЗОВІ АКУМУЛЯТОРИ

Металогазовими називаються акумулятори, у яких один електрод є газовим, а другий – твердофазним. Було запропоновано такі системи акумуляторів: кисень-кадмій, срібло-водень і нікель-водень. Остання система виявилася найбільш вдалою. Перший акумулятор, заснований на цій системі, було створено в СРСР у 1964 р.

10.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції

Електрохімічна система

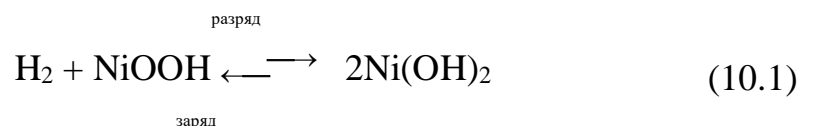


Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	1,32 В
Номінальна напруга	1,30 В
Теоретична питома енергія	382 Вт·год/кг
Практична питома енергія	40÷65 Вт·год/кг
Кількість циклів заряд/розряд	200÷300

В якості позитивного електроду використовували позитивний електрод від нікель-кадмієвих герметичних акумуляторів, що вирізняється хорошою оборотністю. Негативним електродом є водневий електрод на основі платиного або іншого каталізатора, що застосовується для паливних елементів.

Струмоутворювальна реакція в акумуляторі має вигляд:



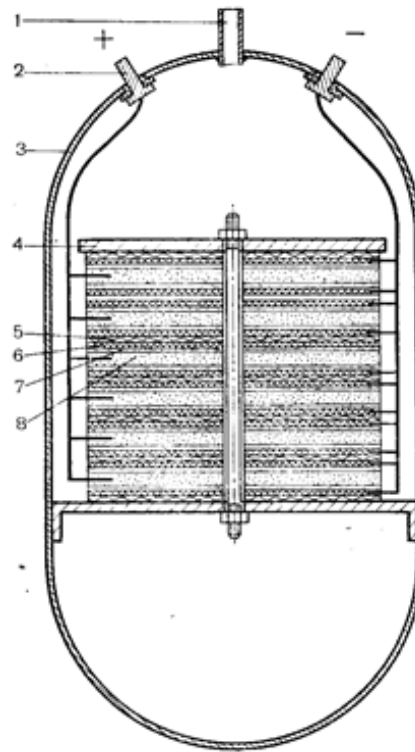
При розряді водень витрачається і його тиск зменшується. Під час заряду виділяється водень, який накопичується в акумуляторі під тиском. Особливістю роботи водневого електрода є те, що він працює за змінного тиску газу - на початку розряду він максимальний, а наприкінці - мінімальний. Акумулятор допускає перезарядження. Після остаточного заряду на позитивному електроді починається процес виділення кисню, який надходить на водневий електрод і там каталітично з'єднується з воднем з утворенням води. Тиск при цьому не зростає і лише спостерігається підвищення температури.

Нікель-водневий акумулятор є одним з небагатьох ХІТ, які під час експлуатації в складі батарей не бояться перерозряду і переполюсовки. Обмежувачем ємності при розряді роблять позитивний електрод; при його повному розряді в балоні залишається деякий залишковий тиск водню (зазвичай 0,4-0,6 МПа). При перерозряді позитивного електрода на ньому починається катодне виділення водню і відбувається переполюсовка акумулятора. Кількість водню, що утворюється на катоді, відповідає водню, що вступає в реакцію на аноді; таким чином, тиск газу далі не змінюється. Виділення водню на оксиднонікелевому електроді не спричиняє його псування.

Розрядні характеристики акумулятора досить стабільні при середній напрузі 1,25 В.

10.2. Конструкція металогазового акумулятора

Блок електродів поміщений у герметичний сталевий корпус циліндричної або сфероїдної форми з гермовиводами, який одночасно є і накопичувачем водню (рис. 10.1). Оскільки водень мало взаємодіє з оксиднонікелевим електродом, то можна не вживати спеціальних заходів для просторового поділу водню і позитивного електрода.



1 - штуцер; 2 - струмовідвід; 3 - корпус; 4 - кінцева плита; 5 - воднева камера;
6 - водневий електрод; 7 - сепаратор; 8 - оксиднонікелевий електрод

Рисунок 10.1 Конструкція акумулятора

Як водневий електрод спочатку застосовували спечену нікелеву основу з нанесеним платиновим каталізатором (30 г/м^2). Пізніше почали виготовляти електроди з так званого «нікелю Ренея» – нікелю, що має високу пористість і каталітичну активність.

Як позитивний зазвичай застосовують оксиднонікелевий електрод зі спеченою основою (такий самий, як у герметичних нікель-кадмієвих акумуляторах).

Електролітом служить 30% розчин КОН. Для полегшення доступу і відводу газу застосовується не вільний рідкий, а матричний електроліт. Розчин КОН перебуває в порах азбестової або іншої матриці-електролітоносія, а також у порах електродів. Оскільки загальний об'єм рідини обмежений, то частина пор у матриці та електродах не заповнена рідиною. Завдяки цьому виключено витікання електроліту з пористих тіл і не

виникає небезпека утворення рідинних з'єднань між сусідніми елементами батареї.

Залежно від того, що важливіше - економія маси або об'єму, нікель-водневі акумулятори можуть бути розраховані на максимальний тиск у зарядженому стані від 3,5 до 10 МПа. За нижчого тиску загальний об'єм доволі великий і середня густина акумулятора (відношення сумарної маси до об'єму) близька до 1 т/м^3 . За вищого тиску використовують товстостінніші і важчі балони, але об'єм зменшується; при цьому середня густина наближається до 2 т/м^3 .

10.3 Характеристики нікель-водневих акумуляторів

У літературі описані нікель-водневі акумулятори ємністю від 10 до 60 А·год. Напруги розряду і заряду цих акумуляторів приблизно на 0,02 В вищі, ніж у нікель-кадмієвих. Середня напруга розряду дорівнює $1,22 \div 1,26 \text{ В}$, кінцева – близько 1,1 В. Кінцева напруга заряду становить $1,55 \div 1,58 \text{ В}$. Акумулятор допускає розряд щільністю струму до 1 кА/м^2 (іноді й більше). Питома енергія розроблених зразків коливається від 40 до 65 Вт·год/кг (більш низьке значення відповідає варіанту високого тиску, більш високе - варіанту низького тиску).

Зручним для експлуатації акумуляторів є те, що за допомогою вимірювання тиску газу в балоні легко визначити ступінь зарядженості акумулятора.

Хоча безпосередня взаємодія водню із зарядженим оксидно-нікелевим електродом сповільнена, вона все ж таки відбувається і призводить до доволі суттєвого саморозряду: $6 \div 12 \%$ на добу.

Фактором, що знижує ресурс, є корозія спеченої нікелевої основи позитивного електрода, під час якої споживається вода. Внаслідок цього поступово зменшується кількість розчину в матриці та збільшується

внутрішній опір. Корозія посилюється під час заряду, коли внаслідок концентраційної поляризації рН розчину в порах електрода падає; особливо велика вона під час перезарядження. Висихання матриці можна сповільнити шляхом використання електродів і матриці з великим об'ємом пор, просочених електролітом, а також шляхом правильного підбору капілярної структури цих середовищ, що збільшує «буферну ємність» системи. З використанням цих, а також і інших заходів у теперішній час досягнуто ресурсу в кілька тисяч зарядно-розрядних циклів. При частковому розряді на 30 % ємності ресурс становить понад 10 тис. циклів.

Основними перевагами нікель-водневих акумуляторів є герметичність, простота і надійність в експлуатації, високий ресурс і термін служби при відносно високих питомих характеристиках. Вони знайшли застосування в різних штучних супутниках Землі, призначених для тривалої роботи протягом 3÷5 років (супутники зв'язку та ін.).

11. НІКЕЛЬ-МЕТАЛГІДРИДНІ (NiMH) АКУМУЛЯТОРИ

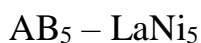
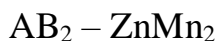
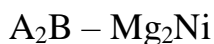
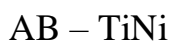
11.1 Сучасний стан розвитку NiMH-акумуляторів

Пізніше було розроблено новий варіант акумулятора, в якому в балон закладають речовину, здатну поглинати значні кількості водню, так що водень не накопичується до високих тисків. У цьому випадку стаціонарний тиск газу не перевищує 0,6 МПа і зменшується об'єм газової камери. Оскільки потрібні значні кількості поглинача, середня густина збільшується до 3 т/м³.

Нові метал-гідридні сполуки, досить стійкі для застосування в акумуляторах, були розроблені в 1980 р. Починаючи з кінця вісімдесятих років, NiMH акумулятори постійно поліпшувалися, головним чином за щільністю запасаної енергії. Їхні розробники зазначали, що для NiMH-технології є потенційна можливість досягнення ще більш високих щільностей енергії. Розроблені сплави дають змогу поглинати водень у кількостях, що в 1000 разів перевищують власний об'єм.

Використовують сплави двох металів, один з яких (А) поглинає водень екзотермічно, а другий (В) - ендотермічно, що дає змогу отримувати матеріал, здатний абсорбувати та виділяти водень за нормальних температури і тиску.

Звичайно використовують кілька типів таких сплавів:



Склад сплаву розроблено таким чином, щоб отримати матеріал, стабільний протягом великої кількості циклів заряд-розряд. Інші важливі властивості сплаву включають в себе:

1. Добре зберігання водню для досягнення високої щільності енергії та ємності акумулятора.

2. Термодинамічні властивості, які підходять для оборотної абсорбції-десорбції.

3. Низький рівноважний тиск водню

4. Висока електрохімічна активність

5. Сприятливі кінетичні властивості для високої продуктивності.

6. Висока стійкість до окислення

7. Стабільність під час повторних циклів заряджання/розряджання в лужному електроліті.

Нині використовують складніші сплави. Наприклад, $TiNi_{0,6}Fe_{0,1}Mn_{0,1}Cr_{0,1}Co_{0,1}$.

Для сплаву $LaNi_5$ замість La використовується так званий міш-метал (природна суміш рідкоземельних металів), що дало змогу істотно здешевити матеріал електрода. Крім того, замість чистого нікелю застосовують його сплав. Отже, одна з найпопулярніших рецептур має вигляд:



Сьогодні NiMH-акумулятори є оптимальними за співвідношенням «ціна-ємність» для більшості застосувань і досить надійними джерелами енергії. Основні сфери застосування - мобільні телефони та портативні комп'ютери.

Сучасні батареї на основі NiMH пропонують вищу щільність енергії порівняно з НК (від 40 до 60 %), можуть використовуватися в портативних системах більшої потужності та не мають деяких негативних якостей, притаманних НК, – вони не містять шкідливих компонентів, а також менш схильні до «ефекту пам'яті».

Акумулятори NiMH набувають дедалі більшої популярності (особливо в найпоширеніших форматах елементів AA і AAA), з кожним роком збільшується їхня ємність. Якщо ємність перших акумуляторів формату AA не перевищувала 700÷800 мА·год, то тепер подібними параметрами володіють

маленькі акумулятори ААА, а для найпопулярнішого формату АА немає сенсу купувати елементи, що мають ємність, меншу 2000÷2300 мА·год.

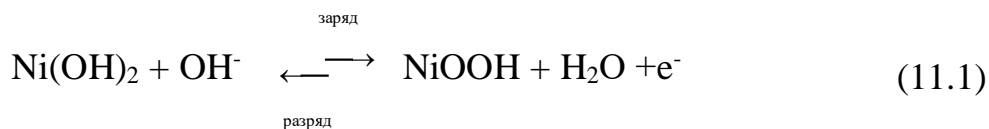
11.2 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції

Електрохімічна система

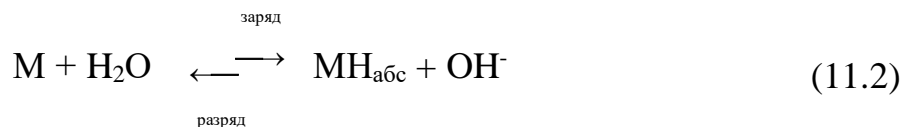


Струмоутворюючі реакції:

– на позитивному електроді:



– на негативному електроді:



Сумарна реакція:



яку схематично можна представити таким чином (рис. 11.1):

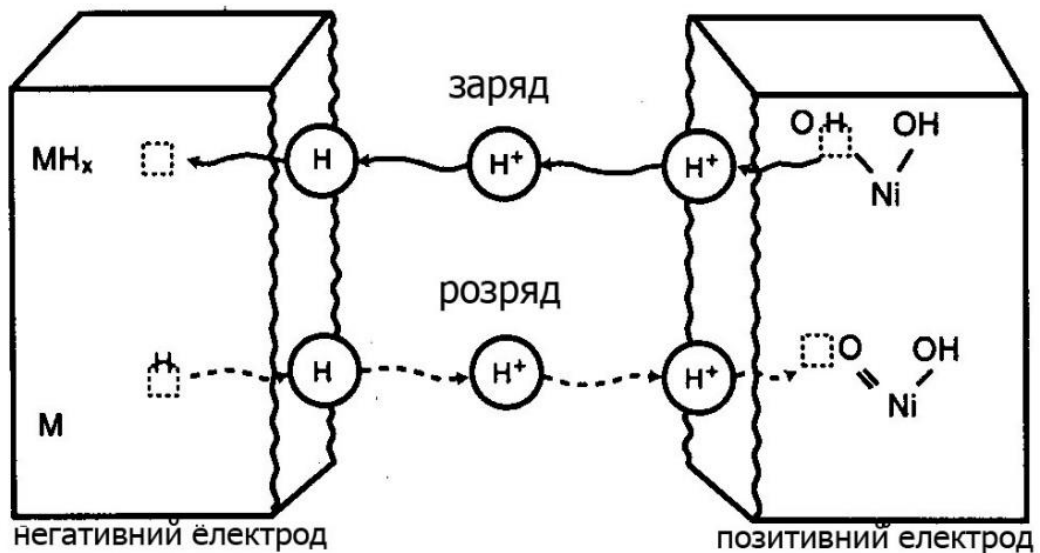
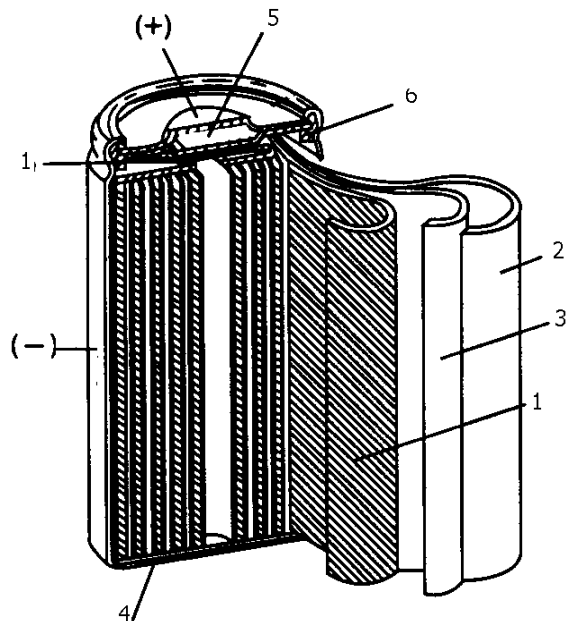


Рисунок 11.1 Схема заряду - розряду NiMH-акумулятора

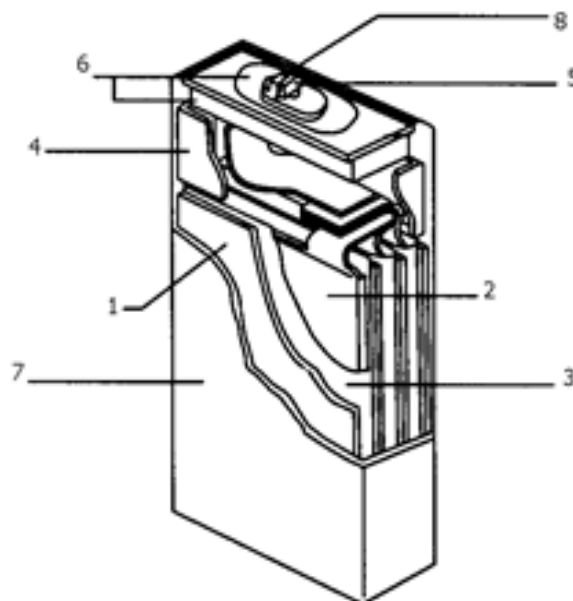
Таким чином, основний принцип функціонування NiMH-акумулятора полягає в перенесенні протонів від позитивного електрода до негативного під час заряджання і зворотний процес під час розряджання. Електроліт не бере участі у струмоутворюючих реакціях. Електрохімічні процеси відбуваються на межі розділу електрод-електроліт, з подальшим твердофазним перенесенням протонів углиб твердого тіла.

11.3 Конструкція NiMH- акумуляторів

Зараз випускаються акумулятори циліндричної та призматичної конструкції (рис.11.2, 11.3).



1 – позитивний електрод; 2 – негативний електрод; 3 – сепаратор; 4 – ізолювальна прокладка; 5 – запобіжний клапан; 6 – вузол герметизації
Рисунок 11.2 NiMH-акумулятор циліндричної конструкції



1 – позитивний електрод; 2 – негативний електрод; 3 – сепаратор; 4 – ізолююча прокладка;
5 – запобіжний клапан; 6 – вузол герметизації; 7 – корпус; 8 – кришка
Рисунок 11.3 NiMH-акумулятор призматичної конструкції

11.4 Характеристики NiMH-акумуляторів

Сучасні NiMH-акумулятори мають питому ємність $60 \div 120$ мА·год, і до 1000 циклів заряд/розряд.

NiMH-акумулятори, як правило, вважаються працездатними до температур близько -20 °С, коли при малому струмовому навантаженні вони здатні забезпечити до 90 % від своєї номінальної ємності, однак при великому навантаженні при такій низькій температурі варто розраховувати всього лише на 40 % від повної ємності. За температур близько 0 °С і малих струмах розряду ці акумулятори можуть забезпечити близько 95 % від своєї ємності при кімнатній температурі і близько 90 % від повної ємності при великих струмах.

Незважаючи на значне зниження ємності за великих навантажень при низьких температурах, у разі невисокого споживання електроенергії ці акумулятори вважаються цілком працездатними при низьких температурах.

Методи заряду НК-акумуляторів

Існуючі методи можна поділити на 2 основні групи:

– повільний заряд - заряд постійним струмом величиною 0,1 А або 0,2 А протягом приблизно 15 або 6-8 годин відповідно.

– прискорений або дельта V заряд – заряд з початковим струмом заряду, що дорівнює величині номінальної ємності акумулятора, за якого постійно вимірюється напруга на акумуляторі і заряд закінчується після того, як акумулятор повністю заряджений. Час заряду приблизно 1,5-2 години.

Переваги нікель-металгідридних акумуляторів:

– забезпечують 40-50-відсоткову перевагу в питомій енергоемності порівняно з NiCd;

– мають значний потенціал для збільшення енергетичної щільності;

– менш схильні до «ефекту пам'яті» – цикли заряджання можуть бути як завгодно короткими, а повне розрядження потрібне не часто;

- недорогі;
- доступні в широкому діапазоні розмірів, параметрів і експлуатаційних показників.

Недоліки нікель-металгідридних акумуляторів:

– витримують меншу кількість циклів зарядки/розрядки порівняно з NiCd. Причому краще поверхневий, а не глибокий розряд, а термін служби безпосередньо пов'язаний з глибиною розряду;

– погано витримують пікові навантаження:

оптимальний режим роботи при навантаженні від $1/5$ до $1/2$ номінального струму;

– обмежений термін служби – якщо неодноразово протягом циклів роботи повторюються високі пікові навантаження, то експлуатаційні показники починають погіршуватися після $200 \div 300$ циклів і час роботи до повного розрядження поступово знижується; експлуатаційні показники сильно погіршуються, якщо зберігати ці батареї за високих температур. При температурах, близьких до $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, можна зберегти більше половини заряду;

– складніший алгоритм заряджання – ці акумулятори сильно нагріваються в процесі заряджання великими струмами, тому потрібне ретельне регулювання напруги і триваліший час заряджання, ніж у NiCd-акумуляторів.

12. ЛІТІЙ ІОННИЙ АКУМУЛЯТОР (ЛІА)

Високі питомі характеристики первинних літійєвих джерел струму, досягнуті в реальних виробках, стимулювали активний пошук можливостей розробити на основі літійєвого електрода вторинне джерело струму (аккумулятор). Попередні розрахунки обіцяли фантастичний прорив у вагових й об'ємних питомих характеристиках акумуляторів, якби це завдання вдалося вирішити.

Першою перешкодою, що виникла на шляху такого рішення, з'явилося катодна поведінка літію. Існування на металевому літії поверхневого шару з неоднорідними за площею властивостями забезпечує переважне перенесення через цей шар до поверхні та розряд іонів літію «каналами провідності», ділянками з найменшим опором перенесенню.. Це можуть бути й домени, і розлами кристалічної решітки й, нарешті, просто випадкові ділянки з більшою кількістю дефектів. Потім вступає в дію ефект протікання електродного процесу по шляху найменшого опору. Переважне осадження літію на даній ділянці з досить малою площею створює умови спрямованого росту осаду саме в даному місці. У результаті замість компактного й більш-менш рівного осадження металу, починається утворення дендритів, вусів й інших неоднорідностей, що приводить у підсумку до одержання мшистого осаду металевого літію. Деякі нитки металу, що з'єднують об'єм осаду з материнською основою, швидко «перестригаються» корозійним процесом, і шистий осад перешкоджає електронному зв'язку з літійєвою основою. Подібні процеси мають місце й при осадженні літію не на літійєву основу, а підкладки з інших металів, зокрема, з нікелю або нержавіючої сталі.

Ще в ранніх роботах по літійєвих джерелах струму було помічено, що при електролізі розчину солей літію в пропіленкарбонаті на вуглецевому електроді відбувається якийсь електродний процес при потенціалах багато більше позитивних, чим потенціал виділення літію. Тоді ж було висловлене припущення, що цей процес може бути пов'язаний з інтеркаляцією літію у

вуглець (від латинського *intercalarius* – вставний, додатковий), а сполуки, що утворюються, – інтеркалатами. Відповідно, зворотний процес витягу інтеркалованих атомів, молекул зветься деінтеркалацією.

На початку дев'яностих років минулого сторіччя з'явився акумулятор, що реалізував процес інтеркалації/ деінтеркалації на електродній парі вуглець/літій кобальт оксид. При цьому був використаний неупорядкований неграфітизований вуглець. Звідси починається сучасна історія літій-іонного акумулятора (Li-Ion).

Найбільше часто застосовуваними в цей час активними речовинами Li-Ion є вуглець (як матеріал негативного електрода) й літій кобальт оксид (як матеріал позитивного електрода). Саме з такими матеріалами Li-Ion акумулятор і був виведений на ринок.

12.1 Електрохімічна система. Струмоутворюючі реакції

Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого ланцюга	3,7 В
Номінальна напруга	3,60 В
Теоретична питома енергія	570 Вт·год/кг
Практична питома енергія	100÷180 Вт·год/кг
Кількість циклів заряд/розряд	1000

Основна реакція, що має місце в Li-Ion акумуляторі, може бути записана наступним чином:



Рівняння записане в такий спосіб: ліва частина рівняння відповідає розрядженому стану, а права - зарядженому. Оскільки Li-Ion акумулятор виготовляють у розрядженому стані, отже, у лівій частині рівняння розташовані вихідні речовини, а в правій частині - активні матеріали, що забезпечують накопичення й зберігання заряду в акумуляторі й віддачу їм енергії.

12.2 Механізм роботи літій-іонного акумулятора

В основі роботи електродів Li-Ion акумулятора полягає принцип впровадження-витягу іонів літію з матриці, що володіють певною структурою. Такі матриці виступають у якості «хозяїна», що надає вільні простори своєї структури «гостеві», яким є іон літію. При цьому гість – іон літію Li^+ , при здійсненні заряду акумулятора одночасно впроваджується в одну з матриць й іде з іншої. При розряді – здійснюється зворотний процес. Це стало основою для первісної назви роботи подібних структур «крісло-качалка». Середовищем, через яку відбувається перенос іона літію, є електроліт (рис. 12.1).

З цієї схеми видно, що процес не обмежується переносом тільки іона літію. Одночасно, у тім же напрямку відбувається перенос електрона, так що збиток позитивного заряду (Li^+) на катоді компенсується відходом електрона, а прибуток позитивного заряду (Li^+) на аноді - приходом електрона.

Як позитивний електрод Li-Ion акумуляторів у цей час використовують літеровані оксиди перехідних металів загальної формули $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$, де $\text{M} = \text{Co}$, Ni , Mn та інші метали. Раніше всіх запропонований і дотепер має найбільше застосування літій кобальт оксид - LiCo_2 . Негативним електродом служить та або інша форма вуглецю.

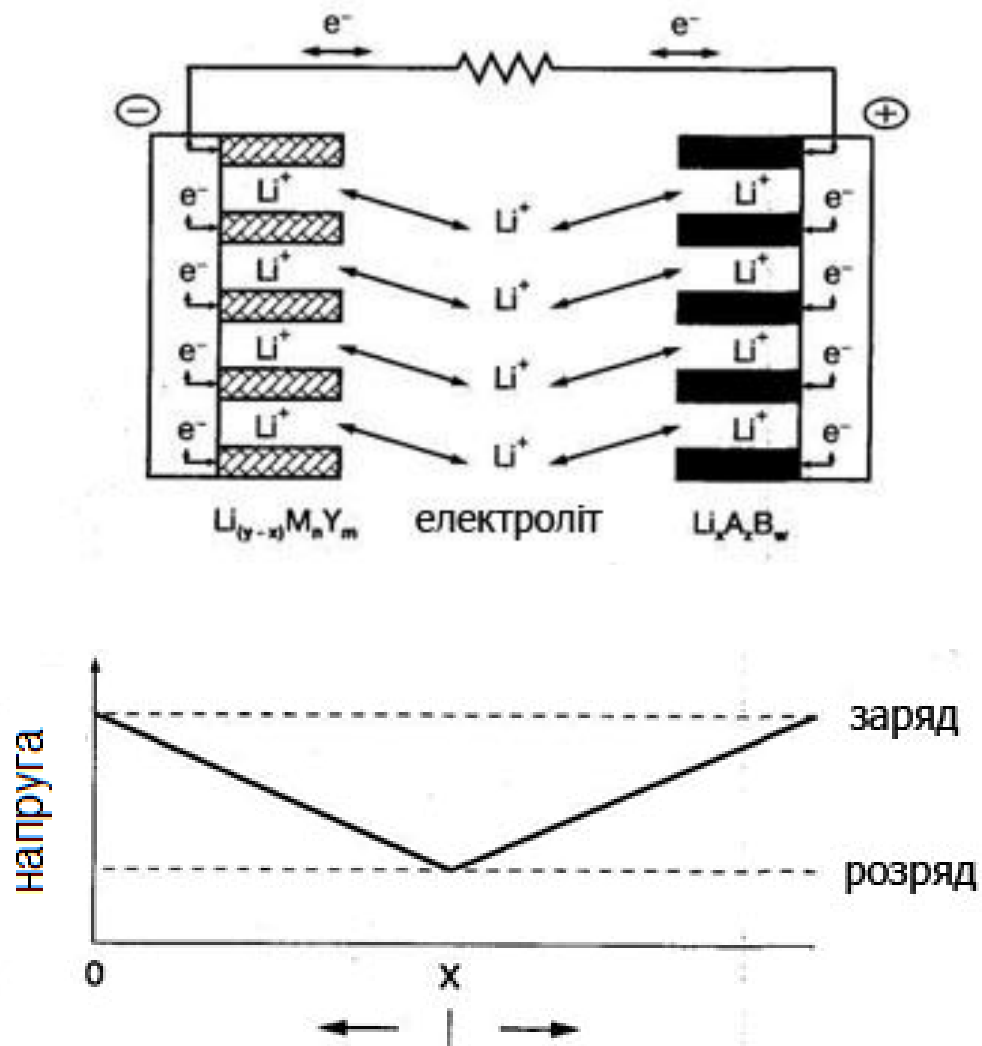
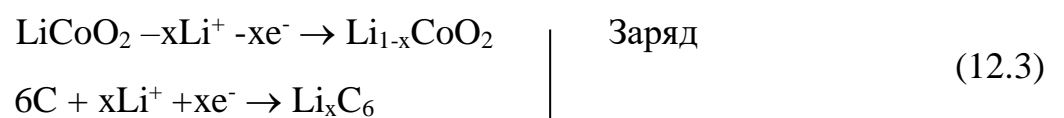


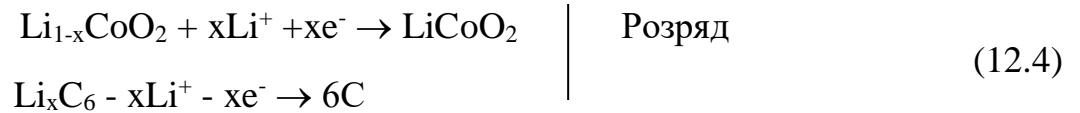
Рисунок 12.1. Модель акумулятора «крісло-качалка» й ідеалізовані профілі напруг заряду-розряду

Виходячи із цього, можна написати загальне рівняння реакцій, що протікають в Li-іонному акумуляторі:



або в іоному виді:





При заряді іон літію залишає матрицю літій кобальт оксиду й впроваджується у вуглецеву матрицю. При розряді відбувається зворотний процес. Середовищем, через яке відбувається перенос іонів літію від електрода до електрода, служить утримуючий іон літію рідкий електроліт. Перенос електронів здійснюється по зовнішньому струмопроводу, що з'єднує обидва електроди. При зовнішній простоті загальної схеми роботи Li-іонного акумулятора, є певні теоретичні й практичні складності у його реалізації. Структурна схема процесів заряду-розряду Li-Іон акумулятора представлена на рис. 12.2.

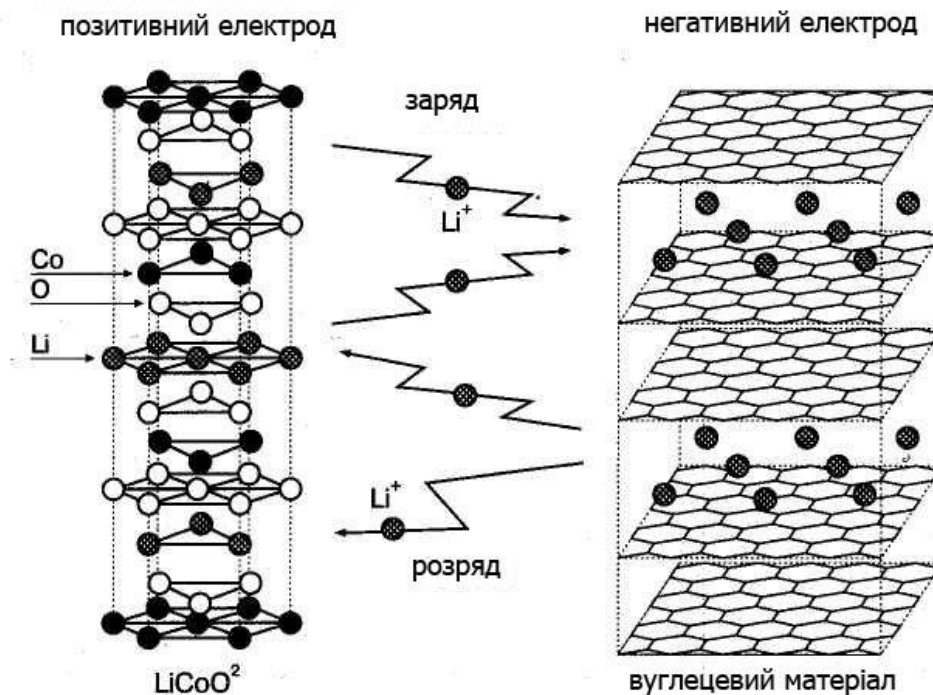


Рисунок 12.2. Структурна схема процесів заряду-розряду Li-Іон акумулятора і просторового розміщення іонів літію в матрицях електродних матеріалів

Структура матриці негативного електрода та, або інша форма вуглецю здатна розміщати у своїх порожнечах досить об'ємні частки. Такою часткою може з'явитися сольватований іон літію. У цьому випадку процес інтеркалації супроводжується розривом міжвуглецевих зв'язків і руйнуванням структури вуглецю-хозяїна. У зв'язку із цим потрібно попередити коінтеркалацію сольватів, створити умови, у яких іон літію перед інтеркалацією скидає сольватну оболонку.

Вуглець є напівпровідником з високою концентрацією носіїв заряду, так що на його поверхні перебуває досить висока концентрація електронів для того, щоб могли відбуватися процеси відновлення тих або інших компонентів електроліту. Цю можливість використовують для того, щоб попередити процес інтеркалації сольватованого іона літію. Сполуку електроліту підбирають таким чином, щоб при його відновленні утворювалися нерозчинні в електроліті продукти, що володіють властивостями твердого електроліту. Ці продукти формують на поверхні вуглецевої матриці шар, що володіє переважно іонною й дуже малою електронною провідністю. Утворення такого шару дозволяє вирішити обидві проблеми й мінімізувати процес електролітичного розкладання електроліту, обмеживши його першим зарядом акумулятора, і попередити інтеркалацію сольватованих іонів.

12.3 Перший цикл заряду літій-іонного акумулятора

Літій-іонні акумулятори збирають у розрядженому стані. Вихідними матеріалами для виготовлення електродів служать та або інша форма вуглецю й літій метал оксид. Ці матеріали стійкі в умовах навколишнього нас середовища й тому не вимагають спеціальних запобіжних заходів під час поводження з ними протягом значної частини технологічного циклу. Тільки на кінцевій стадії виробництва, коли компоненти ретельно висушені й приготовлені до герметизації в корпусі виробу, потрібно ретельно оберігати їх від повторного зволоження.

Зібраний виріб може зберігатися у розрядженому стані як завгодно довго. Для приведення акумулятора в робочий стан його необхідно зарядити. Можна сказати, що перший цикл заряду є передпродажною підготовкою літій-іонного акумулятора. Цей цикл істотно відрізняється від всіх наступних циклів заряду-розряду механізмом явищ, що відбуваються в його ході, і тому повинен бути розглянутий окремо.

У першому зарядно-розрядному циклі має місце істотне перевищення кількості електрики, витраченої на заряд, над розрядною ємністю. Зарядна ємність у першому циклі перевищує розрядну на 200-300 мА·год/г. Таку різницю називають необоротною втратою ємності. У другому й всіх наступних циклах значення зарядної й розрядної ємності практично рівні.

Необоротна втрата ємності має місце при першому циклі й на позитивному електроді. Однак її величина для більшості катодних матеріалів істотно менша, ніж для негативного електрода. У зв'язку із цим, надалі основна увага приділяється процесам, що мають місце на негативному електроді.

Потенціал незарядженого вуглецевого електрода не має певного значення й представляє випадкову величину, що залежить від сукупності окислювально-відновних властивостей поверхні вуглецю й сполуки розчину. Значення потенціалу свіжовиготовленого вуглецевого електрода може приймати величину як 2 В, так й 3 В. Потенціал літій метал оксидного електрода має фіксовану величину, що залежить від природи використаного металу в оксиді, близькості вмісту літію до співвідношення 1 Моль Li на 1 Моль оксиду металу, активності іонів літію в електроліті.

Електродний потенціал Li_xCO_2 при $x=1$ близький до 3,8 В (Li⁺/Li). Таким чином, напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) зібраного Li-Ion акумулятора є випадковою величиною й може мати значення від 0,8 до 2,0 В.

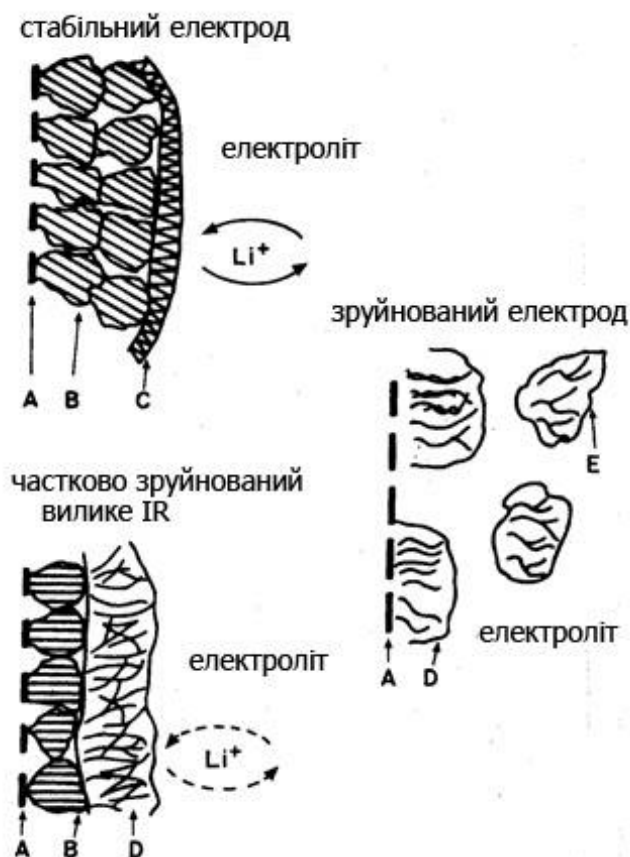
У зарядженому стані потенціал позитивного електрода (LiCoO₂) досягає значень 4,6-4,7 В, а потенціал негативного електрода (Li_xC₆) здобуває значення, близькі до 0 В. Таким чином, у ході першого заряду потенціал

вуглецевого електрода зміщається на 2-3 В, поки не досягне кінцевого, близького до нульового значення. Потенціал оксидного електрода змінюється менш значно на 0,6-0,7 В.

Розглянемо явища, що мають місце при поляризації вуглецевого електрода в першому циклі заряду. Розчин електроліту містить у собі ряд електрохімічно активних речовин. Ними є компоненти розчину, розчинники й розчинені солі, а також неминучі домішки (зокрема, сліди води й кисню). Електрохімічна поведінка розчинників (складних ефірів вугільної кислоти, звичайно етиленкарбонату й диметилкарбонату) вивчено досить докладно у зв'язку із проблемою стійкості металевого літію в електролітах на основі цих й інших апротонних диполярних розчинників (АДР). Відомо, що одним із продуктів відновлення цих сполук в електроліті є карбонат літію, що формує на поверхні електрода з будь-якого матеріалу, у тому числі й на вуглеці, непористий, міцно зчеплений з поверхнею шар. Його звичайно називають міжфазним твердим електролітом (МТЕ), (solid electrolyte interface – SEI) (рис. 12.3).

Подальше поводження вуглецевого електрода визначається величиною й співвідношенням електронної й іонної провідності матеріалу цього шару.

Карбонат літію (принаймні в тонкому поверхневому шарі) є типовим твердим електролітом, тобто має досить значну іонну провідність при досить малій електронній провідності. Можна сказати, що цей шар має властивості діелектрика (ізолятора) і твердого електроліту. У випадку металевого літію цей шар здатний забезпечити струми анодного розчинення літію (за рахунок іонної провідності) порядку десятків міліампер, при струмах корозії (за рахунок електронної провідності) порядку часток мікроампера, тобто іонна провідність поверхневого шару в десять тисяч разів більше електронної.



А - сітка (колектор струму), В - активні частки графіту, З - компактний шар, що пасивує, D - матриця злуцтованого графіту й поверхневих часток, E - частки, складені з вугільного пилу й продуктів відновлення розчину

Рисунок 12.3 Схематичний опис трьох випадків графічних електродів в електролітах

Цілком зрозуміло, що утворення цього шару призводить до відсіченню процесу переносу електрона від електрода до електроактивних речовин у розчині. Процес електролітичного відновлення компонентів розчину припиняється, і для забезпечення протікання струму через комірку залишається можливим тільки перенесення іона літію через шар у вуглецеву матрицю.

Аналогічні процеси мають місце при відновленні солей з утворенням хлориду й фториду літію, що володіють подібними з карбонатом літію властивостями, а також при відновленні ряду електроактивних добавок електроліту. Молярне співвідношення електроактивних речовин (на 1

Моль солі доводиться приблизно 10 Молей розчинника) забезпечує перевагу процесу відновлення розчинника, так що продукти відновлення солей мають підлегле значення.

Кисню в розчині мало (порядку 3-10 %) і його роль у процесі утворення шару на вуглецевому електроді зневажливо мала. (Слід зазначити, що у випадку металевого літію кисень відіграє істотну роль у пасивації металу оксидом літію, що також є твердим електролітом.)

Інша справа – вода. Продукт відновлення води, гідроксид літію, властивостями ізолятора не володіє. Його електронна провідність порівнянна з іонної. Цей факт пояснює наявність конкретних вимог у виробництві, як первинних літійєвих джерел струму, так і літійєвих акумуляторів, до рівня вологості в кінцевому виробі – зібраному елементі. Цей рівень не повинен перевищувати 10^{-2} % і забезпечується ретельним сушінням всіх компонентів виробу перед зборкою й проведенням кінцевих операцій в осушених боксах.

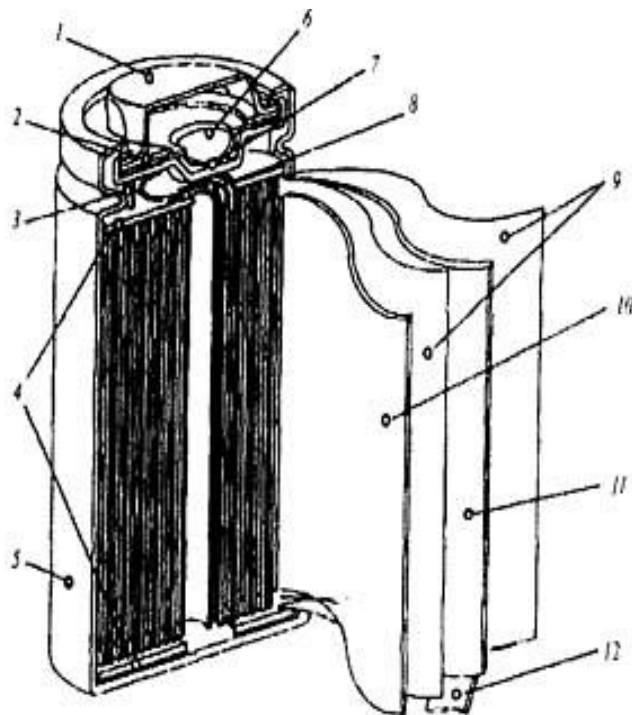
Тобто, основним явищем, що має місце в першому циклі заряду літій-іонного акумулятора, є формування на поверхні негативного (вуглецевого) електрода шару продуктів відновлення розчинника, що володіє властивостями твердого електроліту. Наявність цього шару забезпечує протікання у всіх наступних циклах заряду і розряду акумулятора перенесення заряду через кордон розділу негативний електрод/електроліт тільки іонами літію і як єдине явище - процес інтеркаляції/деінтеркаляції іона літію.

Однак цим явищем значення заряду, що утвориться в першому циклі, поверхневого шару не обмежується. У поверхневому шарі відбувається необоротне зв'язування іона літію, що приводить до втрати ємності. Крім того, значна частина іонів літію втримується в об'ємі вуглецевих часток. Тобто існує механізм утримання іона літію в масі (об'ємі) електродного матеріалу. Причиною цього явища може бути зв'язування літію у вигляді хімічних сполук з кисневими, гідроксидними й водневими групами, що входять у структуру вуглецю. Внаслідок цього в першому циклі на заряд витрачається кількість електрики, що перевищує оборотну ємність вуглецевої

матриці. Наявність такої втрати доводиться компенсувати, закладаючи в позитивний електрод надлишок активної речовини в кількості, обумовленій значенням величини необоротної втрати ємності. Чим більше ця величина, тим нижче питомі характеристики даного зразка літій-іонного акумулятора. Таким чином, якість матеріалу негативного електрода визначається, крім величини питомої зворотної ємності, також і значенням необоротної втрати ємності.

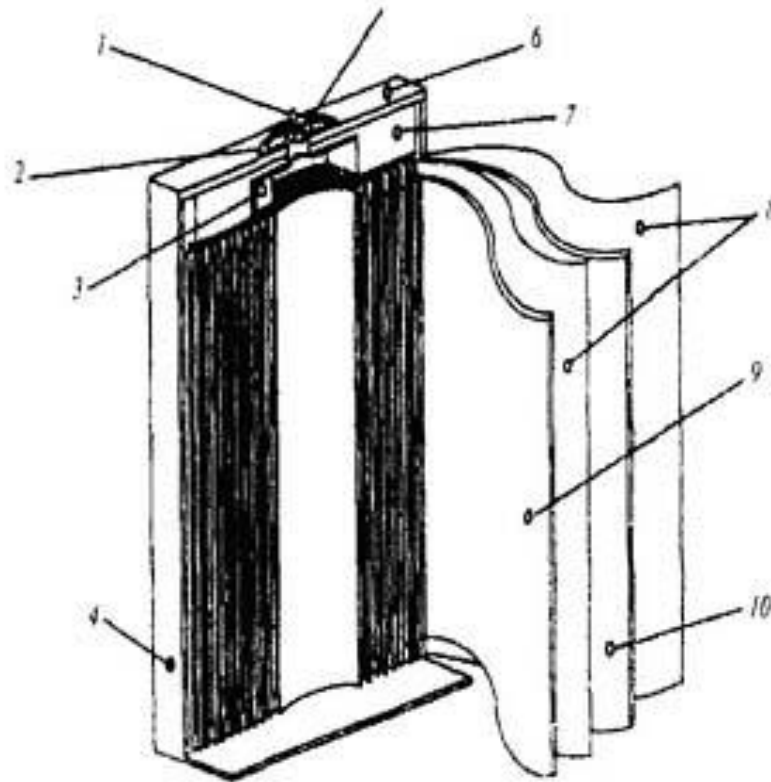
12.4 Конструкція ЛА

ЛА акумулятор виготовляють циліндричної й призматичної конструкцій (рис.12.4,12.5):



1 – позитивний контакт; 2 – пристрій позитивного температурного коефіцієнта;
3 – ущільнення; 4 – ізолюючі прокладки; 5 – корпус; 6 – клапан; 7 – струмовий переривник;
8 – позитивний струмознімач; 9 – сепаратор; 10 – позитивний електрод; 11 – негативний електрод; 12 – негативний струмовідвід

Рисунок 12.4 Внутрішня конструкція циліндричного ЛА в розрізі



1 – негативний контакт; 2 – ущільнення; 3 – струмовий колектор; 4 – алюмінієвий корпус (позитивний контакт); 5 – газовий випускний вентиль; 6 – верхня герметизуюча кришка; 7 – ізолююча плата; 8 – сепаратор; 9 – позитивний електрод; 10 – негативний електрод

Рисунок 12.5 Внутрішня конструкція призматичного ЛІА в розрізі

У своїй структурі літій-іонний акумулятор має тришарову стрічку, згорнуту в рулон. Три шари включають позитивний електрод (зроблений з літій кобальт оксиду як головного активного інгредієнта), негативний електрод (зроблений з вуглецю як головного активного інгредієнта) та шар сепаратора.

Акумулятор обладнаний рядом пристроїв, що забезпечують безпеку. У число їх входить клапан анти спалаху, що випускає газ, якщо внутрішній тиск перевищує певне значення, чим запобігає вибух акумулятора.

Внутрішній пристрій літій-іонного акумулятора повинен забезпечувати однорідний розподіл щільності струму уздовж і впоперек електродних структур. Щоб реалізувати можливість високошвидкісного розряду ЛІА, використовуються електроди з великою площею поверхні. Пориста структура

й комбінація провідних вуглецевих добавок повинні забезпечувати гарний контакт між частками активного матеріалу, що проводить вуглець, і струмовідводом, що є необхідною умовою для повного використання активних матеріалів і високої ефективності при потужнострумових режимах роботи ХІТ. Для зв'язування електродної структури використовується сполучний компонент, звичайно такий полімер, як полівініліденфторид (ПВДФ), розчинений в N- метилпіролідоні (НМП) і диметилформаміді (ДМФ). Сполучний полімер повинен мати деяку гнучкість, щоб амортизувати об'ємні зміни, які відбуваються в активних матеріалах при циклах розряд-заряд. Добавки, що вводять у покриваючу суспензію, можуть значно поліпшувати контакт активної маси зі струмовим колектором. Для цих же цілей, а також для захисту від корозії застосовують покриття фольги колектора провідним вуглецем.

Зовнішні сталеві корпуси-стаканчики попередньо очищають і нікелюють. Електроди повинні точно підходити у відведений для них простір із щільним приляганням до корпуса. Ємність елемента визначається кількістю активного матеріалу, нанесеного на підкладку-струмознімач (колектор). Кількість активного нанесеного матеріалу (у $\text{мг}/\text{см}^2$) визначається конструкцією комірки й загальною площею поверхні електрода. Таким чином, ємність комірки заданого розміру визначається геометричною площею поверхні й товщинами покриттів електродів, струмових колекторів і сепаратора. Збільшення геометричної площі електродів знижує поляризаційний опір, обумовлений уповільненою кінетикою електродної реакції, що приводить до падіння робочої напруги, а також зменшує втрати напруги в сепараторі. Для збільшення реакційної поверхні шляхом поширення зони реакції з поверхні в глиб об'єму анода й катода застосовуються пористі електродні структури.

Електроліт для ЛА повинен мати широкий інтервал стабільності по напрузі (вікно стабільності) з малою реакційною здатністю або відсутністю такої аж до 5 В по літєвому електроду. Це служить мірою безпеки у випадку

виходу з ладу електронної схеми контролю напруги. У таких випадках комірка, що входить до складу батареї ЛПА, може виявитися під значно більшою високою напругою, чим та, що рекомендується. Для гарної роботи елемента потрібна провідність електроліту принаймні $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, щоб забезпечити високий струм розряду з мінімальним тепловиділенням і втратою напруги. Тонкий сепаратор з великою геометричною електродною площею також скорочує омичні втрати.

Загальним правилом є використання тонких електродів, щоб одержати високу швидкість розряду й здатність ХІТ до ефективного заряджання. Після вибору внутрішньої конструкції елемента можуть бути визначені розміри, матеріали й сполука електродів. Визначальними є такі конструкції літійєвих акумуляторів, які стійкі до порушення умов експлуатації без розкриття або саморуйнування. Безпечна робота означає, що жодного металевого літію не може утворитися в комірці в процесі будь-якого з нею поводження – правильного чи неправильного. Металевий літій осаджується у формі дендритів, які приводять до внутрішнього короткого замикання в осередку. Первинна можливість або неможливість осадження літію задається співвідношенням ємностей негативного й позитивного електродів в елементі. Баланс активних мас в елементі та методологія заряду, що включає постійний контроль напруги, – ось основи запобігання осадженню літію.

Встановлено, що негативний електрод повинен мати приблизно на 10 % більшу придатну для використання ємність, чим позитивний електрод. У цьому випадку катод визначає загальну ємність елемента, що запобігає можливості виділення металевого літію через вичерпання інтеркаляційної ємності анода. Якщо все ж таки металевий літій осадився на поверхню електрода, він буде реагувати з електролітом, що може ініціювати тепловий розгін ХІТ. Реальне співвідношення ємностей є компроміс між бажанням одержати найвищу ємність комірки й забезпечити її безпека.

Явище теплового розгону може відбуватися через неконтрольований заряд, а також електричне або фізичне порушення комірки. Часто його

причиною служить внутрішнє коротке замикання, що приводить до нагрівання комірки через виділення енергії усередині виробу. Якщо комірка короткозамкнена, реагенти всередині неї здатні нагріти її до дуже високих температур (+450 °C).

Доки температура елемента нижче 120 °C, він залишається в стабільному стані. Однак при температурі вище 120 °C розчинники, що входять до складу електроліту, енергійно реагують із активним матеріалом катода й генерують додаткове тепло. Вище 250 °C кисень, що утворився при розкладанні катодних оксидів, може реагувати з органічними розчинниками електроліту. Ці реакції автокаталітичні й не можуть бути зупинені, якщо вони вже почалися, приводячи в результаті до неконтрольованого теплового розгону.

Для забезпечення безпеки, крім перерахованих вище мір, у конструкцію ХІТ уводять додаткові спеціальні елементи. По-перше, використовують відсікаючий сепаратор. Звичайно – це мікропористий поліетилен, у якому відбуваються фазові перетворення при температурі близько 120 °C – пори в сепараторі закриваються, і внутрішній опір елемента різко зростає, що є ефективним способом припинити роботу джерела струму. Далі, у конструкцію ЛА обов'язково включають пристрої безпеки: пристрій позитивного температурного коефіцієнта (ППТК) і струмовий переривник (СП). Вони звичайно вбудовуються усередину корпусу комірки у верхню герметизуючу кришку. ППТК працює таким чином, що змінює свій електричний опір і при заданій температурі (або струмі) зупиняє тепловий розгін, не даючи йому розвинути до небезпечних меж. СП встановлений з тією ж метою, що й ППТК. Він розриває електричний ланцюг між катодним струмоznіманням і позитивним відводом, коли внутрішній тиск в комірни досягає заданої величини. Цей пристрій активується тиском пар розчинника. Нарешті, при ще більш високих тисках, чим ті, на які розрахований СП, спрацьовує клапан, що випускає пари розчинника в зовнішню атмосферу й зупиняючий роботу комірки.

12.5 Характеристики ЛІА

Сучасні ЛІА мають високі питомі характеристики: 100-180 Вт·год/кг й 250-400 Вт·год /л. Робоча напруга – 3,5-3,7 В.

Якщо ще кілька років назад розроблювачі вважали досяжною ємність Li-ion акумуляторів не вище декількох ампер-годин, то зараз більшість причин, що обмежують збільшення ємності, переборено й багато виробників стали випускати акумулятори ємністю в сотні ампер-годин.

Сучасні малогабаритні акумулятори працездатні при струмах розряду до 2 А, потужні – до 10-20 А. Інтервал робочих температур: від -20 до +60 °С. Однак багато виробників уже розробили акумулятори, працездатні при -40°С. Можливе розширення температурного інтервалу в область більше високих температур.

Саморозряд ЛІА становить 4-6 % за перший місяць, потім – істотно менше: за 12 місяців акумулятори втрачає 10-20 % ємності. Втрати ємності в Li-ion акумуляторів у кілька разів менше, ніж у нікель-кадмієвих акумуляторів, як при 20 °С, так і при 40 °С. Ресурс - 500-1000 циклів.

12.6 Заряд літій-іонних акумуляторів.

ЛІА заряджаються в комбінованому режимі: спочатку при постійному струмі (у діапазоні від 0,2 до 1 А) до напруги 4,1-4,2 В (залежно від рекомендацій виробника), далі при постійній напрузі. Перша стадія заряду може тривати близько 40 хв, друга стадія довше. Більше швидкий заряд може бути досягнутий при імпульсному режимі.

У початковий період, коли тільки з'явилися літій-іонні акумуляторні батареї, що використовували графітову систему, було потрібно обмеження напруги заряду з розрахунку 4,1 В на елемент. Хоча використання більше високої напруги дозволяє підвищити енергетичну щільність, окисні реакції, що відбувалися в елементах такого типу при напругах, що перевищують поріг

4,1 В, приводили до скорочення їхнього терміну служби. Згодом цей недолік ліквідували за рахунок застосування хімічних добавок, і в цей час ЛІА можна заряджати до напруги 4,20 В. Припустиме відхилення напруги становить лише біля $\pm 0,05$ В на елемент.

Літій-іонні акумуляторні батареї промислового й військового призначення повинні мати більший термін служби, чим батареї для комерційного використання. Тому для них гранична напруга кінця заряду становить 3,9 В на елемент. Хоча енергетична щільність (кВт·год/кг) у таких батареях нижче, але підвищений термін служби при невеликих розмірах і малій вазі, й більш висока в порівнянні з батареями інших типів енергетична щільність ставлять ці батареї поза конкуренцією.

При заряді ЛІА струмом 1 А час заряду становить 2-3 год. ЛІА досягає стану повного заряду, коли напруга на ньому стає рівним напрузі відсікання, а струм при цьому значно зменшується й становить приблизно 3 % від початкового струму заряду (рис. 12.6).

При підвищенні струму заряду ЛІА час заряду істотно не скорочується. Хоча при більш високому струмі заряду напруга на батареї наростає швидше, етап підзарядки після завершення першого етапу циклу заряду триває довше.

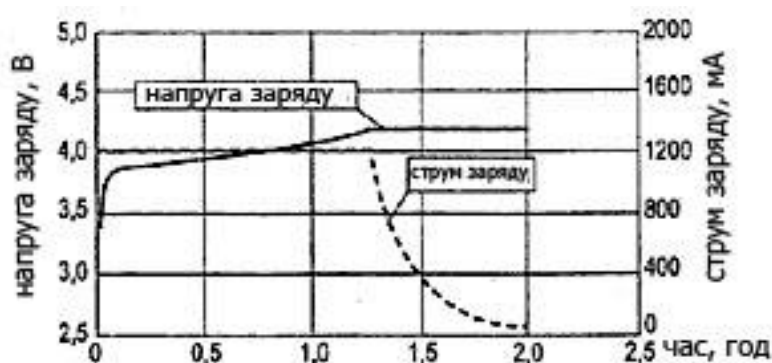


Рисунок 12.6 -Залежність напруги й струму від часу при заряді ЛІА

У деяких типах зарядних пристроїв для заряду літій-іонної акумуляторної батареї потрібен час 1 год і менше. У таких зарядних пристроях етап 2

виключений, і батарея переходить у стан готовності відразу після закінчення етапу 1. У цій крапці літій-іонна батарея буде заряджена приблизно на 70 %, і після цього можлива додаткова підзарядка (рис.12.7).



Рисунок 12.7 Залежність напруги й струму від часу при заряді ЛІА

ЕТАП 1 - Через акумулятор протікає максимально припустимий струм заряду, поки напруга на ньому не досягне граничного значення.

ЕТАП 2 - Максимальна напруга на акумуляторі досягнуто, струм заряду поступово знижується доти поки він повністю не зарядиться. Момент завершення заряду настає коли величина струму заряду знизиться до значення 3 % від початкового.

ЕТАП 3 - Періодичний компенсуючий заряд. Проводиться під час зберігання акумулятора, орієнтовно через кожні 500 годин зберігання.

Отже, ЛІА мають низьку стійкість до перезаряду. На негативному електроді на поверхні вуглецевої матриці при значному перезаряді стає можливим осадження металевого літію (у вигляді дрібно роздробленого мшистого осаду), що володіє великою реакційною здатністю до електроліту, а на катоді починається активне виділення кисню. Виникає погроза теплового розгону, підвищення тиску й розгерметизації. Тому заряд ЛІА можна вести

тільки до напруги, що рекомендує виробник. При збільшеній зарядній напрузі ресурс акумуляторів знижується.

Безпечній роботі ЛІА повинна приділятися серйозна увага. У ЛІА комерційного призначення є спеціальні пристрої захисту, що запобігають перевищення напруги заряду вище певного граничного значення. Додатковий елемент захисту забезпечує завершення заряду, якщо температура батареї досягне 90 °С. Найбільш досконалі за конструкцією батареї мають ще один елемент захисту - механічний вимикач, що спрацьовує при збільшенні внутрікорпусного тиску батареї. Вбудована система контролю напруги налаштована на дві напруги відсічення - верхню й нижню.

Є й виключення - літій-іонні акумуляторні батареї, у яких пристрої захисту взагалі відсутні. Це батареї, до складу яких входить марганець. Завдяки його наявності, при перезаряді реакції металізації анода й виділення кисню на катоді відбуваються настільки повільно, що стало можливим відмовитися від застосування пристроїв захисту.

Схоронність ЛІА.

Всі літійєві акумулятори характеризуються досить гарною схоронністю. Втрата ємності за рахунок саморозряду 5-10 % на рік.

Наведені показники варто розглядати як деякі номінальні орієнтири. Для кожного конкретного акумулятора, наприклад, розрядна напруга залежить від струму розряду, рівня розрядженості, температури; ресурс залежить від режимів (струмів) розряду й заряду, температури, глибини розряду; діапазон робочих температур залежить від рівня вироблення ресурсу, припустимих робочих напруг і т.п.

До ***недоліків ЛІА*** варто віднести чутливість до перезарядів і перерозрядів, через це вони повинні мати обмежники заряду й розряду.

Типовий вид розрядних характеристик ЛІА зображений на рис. 12.7 й 12.8.

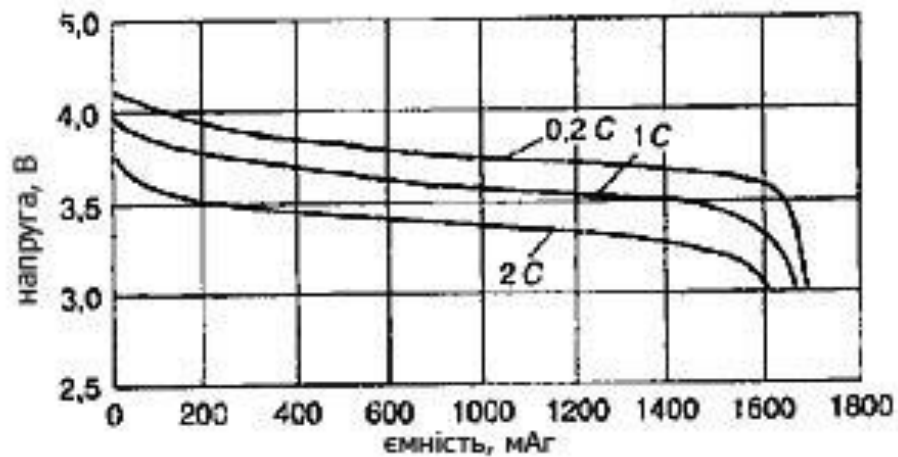


Рисунок 12.7. Розрядні характеристики ЛА при різних струмах розряду

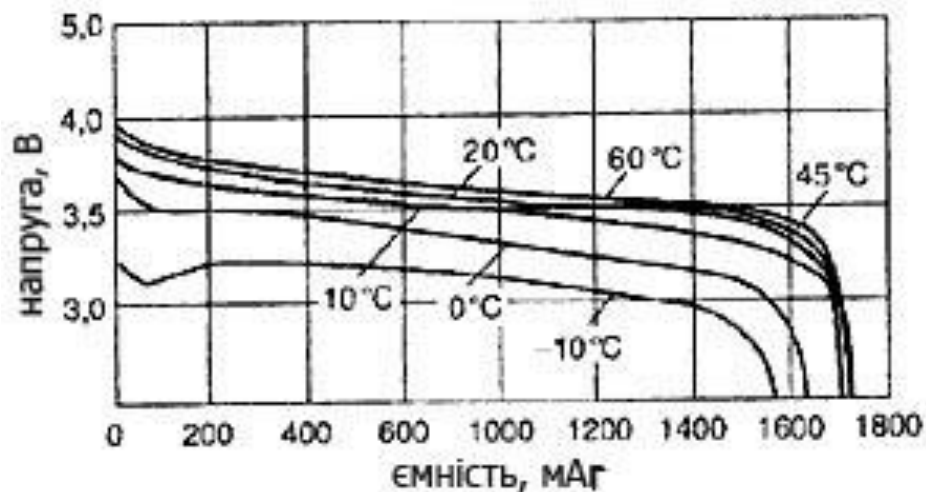


Рисунок 12.8 - Розрядні характеристики ЛА при різній температурі

З рисунків видно, що з ростом струму розряду розрядна ємність акумулятора знижується незначно, але зменшується робоча напруга. Такий же ефект з'являється при розряді при температурі нижче 10 °С. Крім цього, при низьких температурах має місце початкове просідання напруги.

Що стосується експлуатації ЛА взагалі, то, з огляду на всі конструктивні та хімічні способи захисту акумуляторів від перегріву і вже усталене уявлення про необхідність зовнішнього електронного захисту акумуляторів від перезарядження, можна вважати проблему безпеки експлуатації акумуляторів

вирішеною. Водночас нові катодні матеріали часто забезпечують ще більшу термічну стабільність ЛА.

12.7 Безпека літій-іонних акумуляторів.

При розробці ЛА, як і при розробці первинних літійєвих елементів, питанням безпеки зберігання й використання приділялася особлива увага. Всі акумулятори мають захист від внутрішніх коротких замикань (а в окремих випадках - і від зовнішніх коротких замикань). Ефективним способом такого захисту є застосування двошарового сепаратора, один із шарів якого виготовляється не з поліпропілену, а з матеріалу, аналогічного поліетилену. У випадку короткого замикання (наприклад, через проростання дендритів літію до позитивного електрода) за рахунок локального розігріву цей шар сепаратора підплавляється й стає непроникним, запобігаючи, таким чином, подальшому проростанню дендритів.

Пристрої захисту літій-іонних акумуляторних батарей

Літій-іонні акумуляторні батареї комерційного призначення мають найбільший захист серед всіх типів батарей. Як правило в схемі їхнього захисту використовується ключ на польовому транзисторі, що при досягненні на елементі батареї напруги 4,30 В відкривається й тим самим перериває процес заряду. Крім того, наявний термозапобіжник при нагріванні батареї до 90 °С від'єднує ланцюг її навантаження, забезпечуючи в такий спосіб її термальний захист. Але й це не все. Деякі акумулятори мають вимикач, що спрацьовує при досягненні граничного рівня тиску усередині корпусу, рівного 1034 кПа (10,5 кг/м²), і розриває ланцюг навантаження. Існує й схема захисту від глибокого розряду, що стежить за напругою акумуляторної батареї й розриває ланцюг навантаження, якщо напруга знизиться до рівня 2,5 В на елемент.

Внутрішній опір схеми захисту акумуляторної батареї мобільного телефону у включеному стані становить 0,05-0,1 Ом. Конструктивно вона складається із двох ключів, з'єднаних послідовно. Один з них спрацьовує при

досягненні верхнього, а іншої - нижнього порога напруги на батареї. Загальний опір цих ключів фактично створює подвоєння її внутрішнього опору, особливо якщо батарея складається всього лише з одного акумулятора. Батареї харчування мобільних телефонів повинні забезпечувати більші струми навантаження, що можливо при максимально низькому внутрішньому опорі батареї. Таким чином, схема захисту являє собою перешкоду, що обмежує робочий струм ЛІА.

У деяких типах батарей, що використовують у своєму хімічному складі марганець і складаються з 1-2 елементів, схема захисту не застосовується. Замість цього в них встановлений лише один запобіжник. І такі батареї є безпечними через їхні малі габарити й невелику ємність. Крім того, марганець доволі терпимий до порушень правил експлуатації батареї. Відсутність схеми захисту зменшує вартість батареї, але привносить нові проблеми.

Зокрема, користувачі мобільних телефонів можуть використати для підзарядки їхніх батарей позаштатні зарядні пристрої. При використанні недорогих зарядних пристроїв, призначених для підзарядки від мережі або від бортової мережі автомобіля, можна бути впевненим, що при наявності в батареї схеми захисту, вона відключить її при досягненні напруги кінця заряду. Якщо ж схема захисту відсутня, відбудеться перезаряд батареї й, як наслідок, її необоротний вихід з ладу. Цей процес звичайно супроводжується підвищенням нагріванням і роздуттям корпусу батареї.

Механізми, що приводять до зменшення ємності ЛІА

При циклюванні літій-іонних акумуляторів серед можливих механізмів зниження ємності найбільше часто розглядаються наступні:

- руйнування кристалічної структури катодного матеріалу (особливо LiMn_2O_4);
- розшарування графіту;
- нарощування пасивуючої плівки на обох електродах, що приводить до зниження активної поверхні електродів і блокуванню дрібних пор;
- осадження металевого літію;

– механічні зміни структури електрода в результаті об'ємних коливань активного матеріалу при циклюванні.

Дослідники розходяться в думці, який з електродів перетерплює більші зміни при циклюванні. Це залежить як від природи обраних електродних матеріалів, так і від їхньої чистоти. Тому для ЛіА вдається описати тільки якісно зміну їх електричних й експлуатаційних параметрів у процесі експлуатації.

Звичайно ресурс комерційних ЛіА до зниження розрядної ємності на 20 % становить 500-1000 циклів, але він значно залежить від величини граничної зарядної напруги (рис. 12.9).

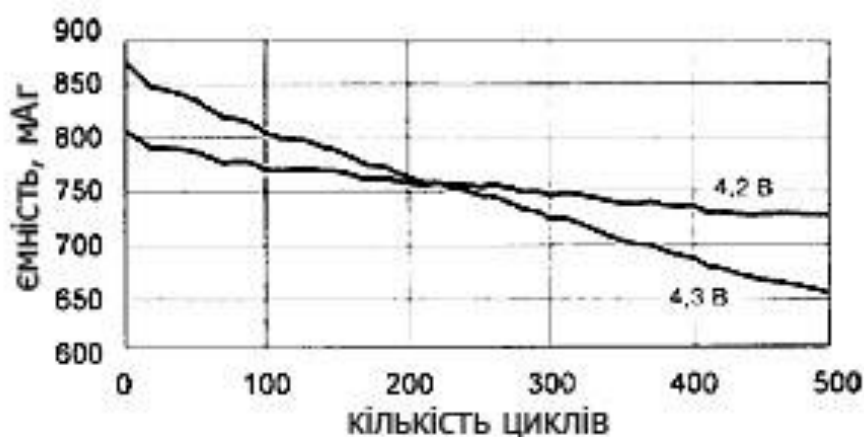


Рисунок 12.9 Зміна ємності ЛіА при різній граничній напрузі заряду

Зі зменшенням глибини циклювання ресурс підвищується. Спостережуване підвищення терміну служби зв'язують зі зменшенням механічних напруг, що викликані змінами об'єму електродів впровадження, які залежать від ступеня їх зарядженості.

Підвищення температури експлуатації (у межах робочого інтервалу) може збільшити швидкість побічних процесів, що зачіпають границю розділу електрод-електроліт, і трохи підвищити швидкість зменшення розрядної ємності із циклами.

12.8 LiFePO₄ акумулятори

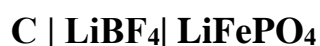
У результаті пошуків найкращого матеріалу для катода сучасні ЛІА перетворюються в ціле сімейство хімічних джерел струму, що помітно розрізняються друг від друга як енергоємністю, так і параметрами режимів заряду-розряду. Це, у свою чергу, вимагає істотного збільшення інтелектуальності схем контролю, які до теперішнього часу стали невід'ємною частиною акумуляторних батарей і пристроїв, що живлять - у протилежному випадку можливе ушкодження (у тому числі необоротне) як батарей, так і пристроїв. Завдання ускладнюється ще й тим, що розроблювачі намагаються максимально повно використати енергію акумуляторів, домагаючись підвищення часу автономної роботи при мінімально займаному джерелом живлення об'ємі й вазі. Це дозволяє досягти істотних конкурентних переваг. При використанні катодів з нових матеріалів розроблювачі акумуляторів далеко не відразу досягають тих же конструкційних й експлуатаційних характеристик, що й у випадку з більше традиційними катодами.

Так, наразі найбільшої популярності набуває катодний матеріал на основі LiFePO₄.

Вперше LiFePO₄ був запропонований у 1996 році як катод для літій-іонного акумулятора замість LiCoO₂. Цей матеріал коштує значно менше, менш токсичний і більш термостійкий.

Електроліт - тетрафторборат літію (LiBF₄), розчинений в органічному розчиннику - пропіленкарбонаті (ПК).

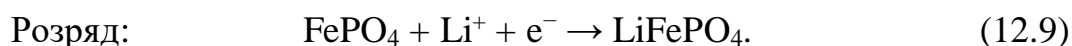
Електрохімічна система



Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого кола	3,65 В
Номінальна напруга	3,20 В

Теоретична питома енергія	490 Вт·год/кг
Практична питома енергія	90÷160 Вт·год/кг
Кількість циклів заряд/розряд	3000



Термін зберігання: до 15 років

Саморозряд при кімнатній температурі: 3-5 % на місяць

Діапазон робочих температур при розряді: від -20 °С до +55 °С; при заряді: від 0 °С до 40 °С.

LiFePO₄ акумулятори походять від літій-іонних, проте мають низку суттєвих відмінностей:

LiFePO₄ забезпечує більш тривалий термін служби, ніж інші літій-іонні катоди;

На відміну від інших літій-іонних, LiFePO₄ акумулятори, як і нікелеві, мають дуже стабільну напругу розряду. Напруга на виході залишається близько до 3,2 В під час розряду, поки заряд акумулятора не буде вичерпано повністю. І це може значно спростити або навіть усунути необхідність регулювання напруги в ланцюгах, але ускладнити контроль заряду акумулятора, що залишився.

У зв'язку з постійною напругою 3,2 В на виході, чотири акумулятори можна з'єднати послідовно для отримання номінальної напруги на виході в 12,8 В, що наближається до номінальної напруги свинцево-кислотних акумуляторів із шістьма комірками. Це, поряд з гарними характеристиками безпеки LFP-акумуляторів, робить їх потенційною заміною для свинцево-кислотних акумуляторних батарей у багатьох галузях, таких як автомобілебудування і сонячна енергетика. З цієї ж причини можливе використання 3,2 В LiFePO₄ акумуляторів стандартного типорозміру

14500/10440 замість пари гальванічних елементів або акумуляторів типорозмірів AA/AAAA 1,5В, для чого використовується один LiFePO_4 акумулятор, а замість другого елемента застосовується аналогічних розмірів вставка-провідник.

Використання фосфатів дає змогу уникнути витрат кобальту та екологічних проблем, зокрема, у разі потрапляння кобальту в навколишнє середовище при неправильній утилізації.

має вищий піковий струм (при стабільній напрузі й пікову потужність), ніж у LiCoO_2 .

Питома щільність енергії (енергія / об'єм) нового акумулятора LFP приблизно на 14 % нижча, ніж у нових літій-іонних акумуляторів.

LiFePO_4 акумулятори мають нижчу швидкість розряду, ніж свинцево-кислотні або літій-іонні. Оскільки швидкість розряду визначається у відсотках від ємності акумулятора, то більш висока швидкість розряду може бути досягнута в більш ємних акумуляторах (більше ампер-годин). Однак можуть бути використані LiFePO_4 елементи з високим струмом розряду (мають вищу швидкість розряду, ніж свинцево-кислотні батареї, або LiCoO_2 тієї ж потужності).

Через повільніше зниження щільності енергії, через деякий час експлуатації, LiFePO_4 елементи вже мають більшу щільність енергії, ніж LiCoO_2 та інші літій-іонні.

LiFePO_4 елементи повільніше втрачають ємність, ніж літій-іонні (LiCoO_2 [літій-кобальт оксидні], LiMn_2O_4 [літій-марганцева шпінель]).

Однією з важливих переваг, порівняно з іншими видами літій-іонних акумуляторів, є термічна і хімічна стабільність, що істотно підвищує безпеку батареї.

Схильні до ефекту Пойкерта (нездатність віддати повну ємність при великих струмах розряду), як і інші хімічні джерела струму. Однак вплив ефекту Пойкерта на LiFePO_4 акумулятори є мінімальним, за рахунок чого,

ємність під час розряду в певний проміжок часу (при маркуванні позначається: C1, C5, C10, C20 і т. д.) змінюється незначно.

Морозостійкість. Наприклад, для акумулятора ANR26650M1-B виробника A123 Systems заявлено температурний діапазон $-30\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ для роботи і $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ для зберігання.

Значно знижується зарядний струм. Значно знижується зарядний струм за негативної температури елемента з катодом LiFePO_4 .

12.9. Виробництво літій-іонних акумуляторів і батарей

Цей тип акумулятора активно застосовується як буферний накопичувач енергії в системах автономного електропостачання з використанням вітрогенераторів і сонячних батарей, а також у складській техніці (транспортувальники палет, підбирачі замовлень, комплектувальники, штабелери, навантажувачі вилкові електронавантажувачі, буксирувальні тягачі), підлогомих машинах, водному транспорті, гольфкарах, електровелосипедах, електроскутерах, електромобілях і електробусах.

Виробництво літій-іонних акумуляторів і батарей – вельми складний і відповідальний процес. Кожна стадія цього процесу має свої власні характеристики та потенційні проблеми. Устаткування і деталі технології можуть відрізнятися у різних виробників, причому у всіх виробників саме ці тонкощі виготовлення ХІТ захищені патентами. Однак, основні операції у всіх випадках одні й ті самі.

Технологія виробництва літій-іонних акумуляторів включає в себе кілька операцій і може бути представлена схемою (рис.12.7).

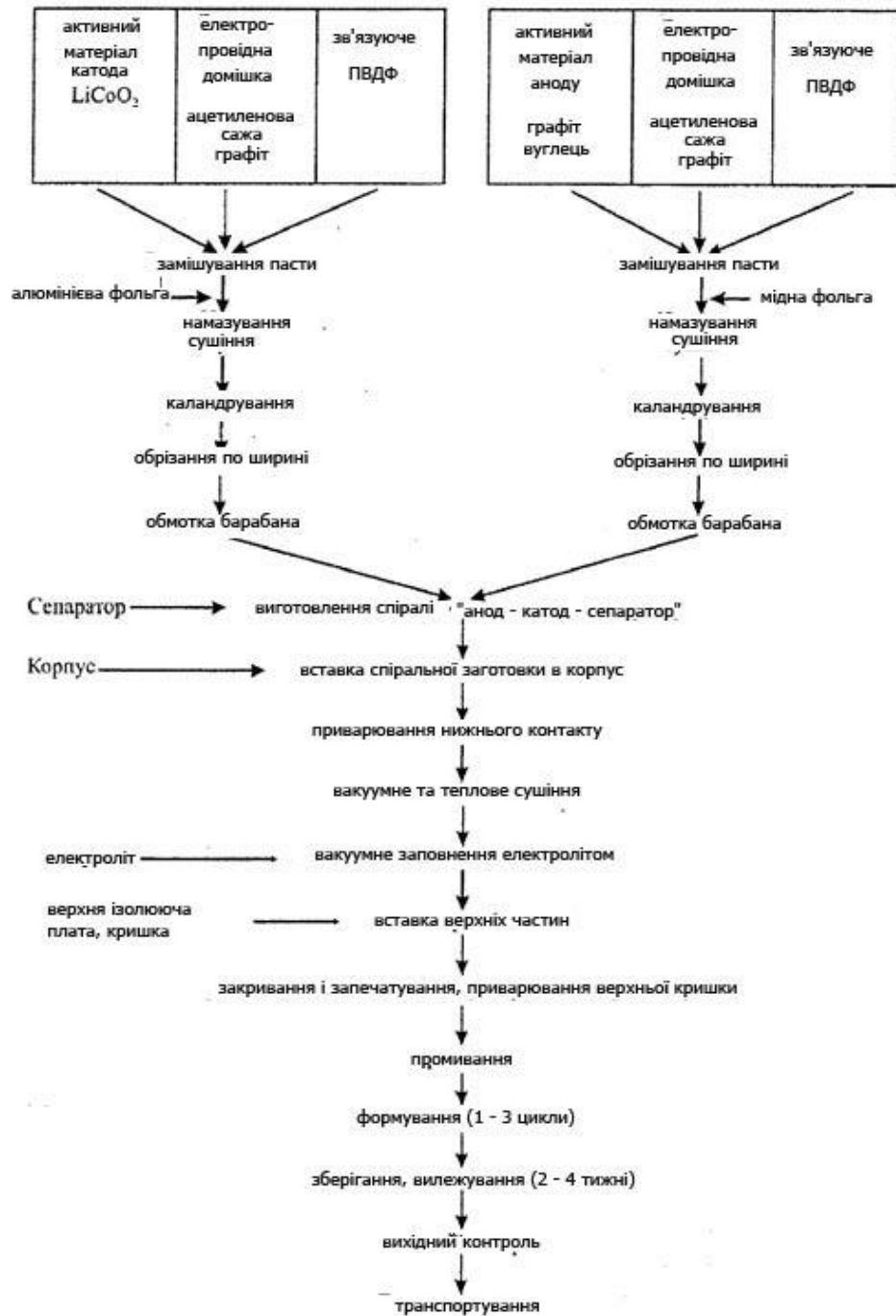


Рисунок 21.7 Технологічна схема виготовлення LiFePO₄ акумуляторів

Першою стадією операції нанесення покриттів є підготовка сухої суміші активних матеріалів та електропровідної добавки. Мета сухого перемішування - покрити неелектропровідні частинки активного матеріалу тонким шаром провідного вуглецю. Це покриття забезпечує хороший

електричний контакт частинок зі струмовим колектором і дає можливість повного використання всіх частинок у суміші.

В окремому контейнері розчиняють сполучний полімер у відповідному розчиннику.

Суху суміш і розчин полімеру в розчиннику потім з'єднують разом, у результаті чого утворюється покривна суспензія. Співвідношення матеріалів і їхні кількості, що завантажуються, визначаються конструкцією комірки і розміром міксера. Перед тим як додати розчинник і сполучну речовину, суху суміш активного матеріалу і провідного вуглецю інтенсивно перемішують. Можна використовувати додаткові добавки розчинника, щоб підігнати в'язкість суспензії до необхідної.

Після операції змішування готову суспензію поміщають у запаяні контейнери, які слугують резервуаром і засобом транспортування.

Точні кількості покривного розчину перекачуються з контейнера до покривної голівки за допомогою шестеренчастого насоса (або іншого подібного прецизійного насоса) для запобігання потрапляння повітря в вихідний потік рідини.

Після нанесення покриття його прокочують через валки (каландрують) для ущільнення і калібрування з метою отримання точно заданої товщини шару, потім виконується операція поздовжнього обрізання стрічки для підгонки її ширини до конкретної конструкції комірки. Можуть знадобитися два або три проходи через каландрувальні валки, перш ніж буде досягнута необхідна товщина. Якщо покриття товсте і дуже пористе, його ущільнення за один прохід через валки може призвести до отримання електродів з неоднорідною пористістю. Необхідний контроль остаточної товщини електродів, щоб на стадії складання готова електродна спіральна конструкція за розмірами відповідала внутрішньому діаметру корпусу.

На готових стрічкових електродах має бути чітко визначена кількість активного матеріалу (в $\text{мг}/\text{см}^2$). Товщина покриття безперервно вимірюється в декількох установках з електронно-променевими контрольними приладами;

їхня робота заснована на поглинанні пучка електронів матеріалом покриття. Контрольний прилад може бути керованим, для того щоб сканувати товщину покриття не тільки уздовж, а й поперек стрічки, забезпечуючи безперервний контроль кількості матеріалу в кожній точці покриття. Це дає змогу запровадити безперервний зворотний зв'язок із контрольною панеллю для корекції в режимі он-лайн кількості матеріалу, що наноситься на даний момент. Також можливо вимірювати кількість матеріалів і товщину покриття пробиванням зразка до і після операції прокатки. Однорідність товщини і складу покриття є найкритичнішим фактором, від якого залежить успішне проведення подальших стадій складання та забезпечення гарної працездатності елемента.

Збірка комірки

У більшості ЛІА, як циліндричних, так і призматичних, використовується спіральна конструкція (електродна збірка скручена в рулон).

Операція намащування проводиться так, щоб на стрічці виходило переривчасте покриття, ділянки якого точно відповідають необхідній заданій довжині, ширині та товщині спіралі. Намотувальні машини працюють в автоматичному режимі, споживаючи з окремих котушок стрічки анода, катода і сепаратора.

Складальні операції починаються з приварювання контактних петельок (пелюсток) на непокріті ділянки фольги. Потім намотувальна машина обрізає смужки до необхідної довжини і скручує комбінацію «анод-катод-сепаратор» у тугу спіраль або рулон («рулет»). Намотувальна машина автоматично компенсує збільшення діаметра збірки під час скручування, забезпечуючи постійний натяг у спіралі. Для призматичних комірок застосовують еліптичну завивку, яка є більш складним і повільним процесом. Будь-які відхилення і нерегулярності в операціях намотування призводять до появи між сепаратором і електродами зазору, який може бути причиною поганої роботи, укороченого циклічного життя або проблем з безпекою елемента.

Операції намотування вельми складні і вимагають високого рівня точності та застосування автоматичного контролю.

Після намотування, перед поміщенням готової електродної спіралі (бобіни) в корпус її перевіряють на внутрішні короткі замикання. Видалення потенційно бракованих комірок на ранніх виробничих стадіях є більш економічним і запобігає подальшим витратам на роботу з ними. Бобина вставляється в корпус так, щоб корпус забезпечував постійний тиск на неї, стискаючи анод і катод разом і запобігаючи появі будь-яких зазорів між ними. Деякі виробники додатково вставляють всередину сердечник для стабілізації центру спіралі.

Усі без винятку операції виконуються в сухій кімнаті або в сухому боксі. Вода, абсорбована в активних матеріалах, має бути видалена нагріванням і вакуумуванням перед виконанням операції заповнення комірки електролітом.

Кількість електроліту відміряється прецизійним насосом, заповнення комірки відбувається під вакуумом таким чином, щоб електроліт дістався і повністю заповнив усі доступні пори в сепараторі та електродних структурах. Прецизійний насос відміряє точну кількість електроліту, необхідну для хорошої роботи осередку; цю кількість зазвичай попередньо визначають методом проб і помилок. Електроліт у ЛА є нерозхідним (одне й те саме число іонів Li входить і залишає електроліт під час заряду і розряду).

Після заповнення комірки електролітом вона запечатується при контрольованому тиску за допомогою полімерного газового клапана або прокладки, які розміщують між корпусом елемента і його верхньою кришкою. Полімерний газовий клапан контролює внутрішній тиск, утримуючи його в межах еластичності полімеру. Якщо межа еластичності перевищена, цілісність герметизації порушується. Кожен виробник використовує свої оригінальні механічні конструкції для герметизації комірки, але кінцевий результат значною мірою однаковий.

Після того як герметизація закінчена, комірки відмивають зовні, поміщають у зовнішній кожух і маркують. Їм присвоюють серійний номер, за яким можна відстежити дату виготовлення та ідентифікувати всі компоненти комірки (матеріали електродів, електроліт, сепаратор тощо). У номері комірки міститься також інформація про її ємність і напругу, яка використовується пізніше під час складання комірок у батарею.

Готові елементи заряджаються перший раз (це процес формування). Перед формуванням у всіх комірок ще раз мають бути виміряні напруга і внутрішній опір, щоб відбракувати короткозамкнені осередки. Умови першого заряду важливі принаймні з двох причин:

1) на аноді утворюється твердоелектролітний шар SEL, який захищає електрод від мимовільної взаємодії з електролітом у процесі нормальної роботи комірки;

2) при цьому забезпечується хороший електричний контакт між активним матеріалом і електролітом.

Після формування комірки можуть бути залишені на продовження циклування протягом одного-двох або більше циклів. Межі діапазону напруг під час заряду і розряду встановлюються виробником. Після формування або циклування вимірюють напругу і ємність елементів і зберігають ці відомості для подальшого процесу відбирання комірок.

Період зберігання елементів становить у різних виробників від двох тижнів до одного місяця. Після зберігання знову вимірюється напруга комірок. Різниця в напрузі на початку і наприкінці періоду зберігання використовується, щоб вибракувати комірки з «м'якими» або «мікроскопічними» внутрішніми короткими замиканнями.

13. ЛІТІЙ-ІОННІ ПОЛІМЕРНІ АКУМУЛЯТОРИ (ЛПА)

ЛПА, що виробляються в даний час, використовують пластифікований гель-електроліт з хорошою провідністю при кімнатній температурі. В них органічний рідкий електроліт утримується полімером, таким як ПВДФ (полівініліденфторід) або акрилат. Ці плівки полімерного електроліту сухі на дотик, але можуть містити від 30 до 50 % рідкого розчинника.

В органічний електроліт були введені полімерні прекурсори та ініціатори полімеризації. Далі цей електроліт використовували в нормальній операції заповнення комірки, а в технологію додали нову стадію: після герметизації комірку нагрівали до 60-80°C. Нагрівання активує реакцію полімеризації, під час якої *in situ* утворюється пластифікований електроліт. За такого підходу можна використовувати наявне виробниче обладнання за мінімуму нових інвестицій.

13.1 Процес виробництва літій-полімерного акумулятора:

Процес виробництва літій-полімерного акумулятора представлено на рис.13.1).

a – нанесення катодного покриття на струмовий колектор:

1 – алюмінієвий струмовий колектор (рулон фольги, обрізаної по ширині);

2 – катодна матриця;

3 – полімерний електроліт;

4 – світловідтвердження (полімеризація);

5 – виготовлений готовий електродний матеріал змотується в бобіну для подальшого використання у виробничій лінії;

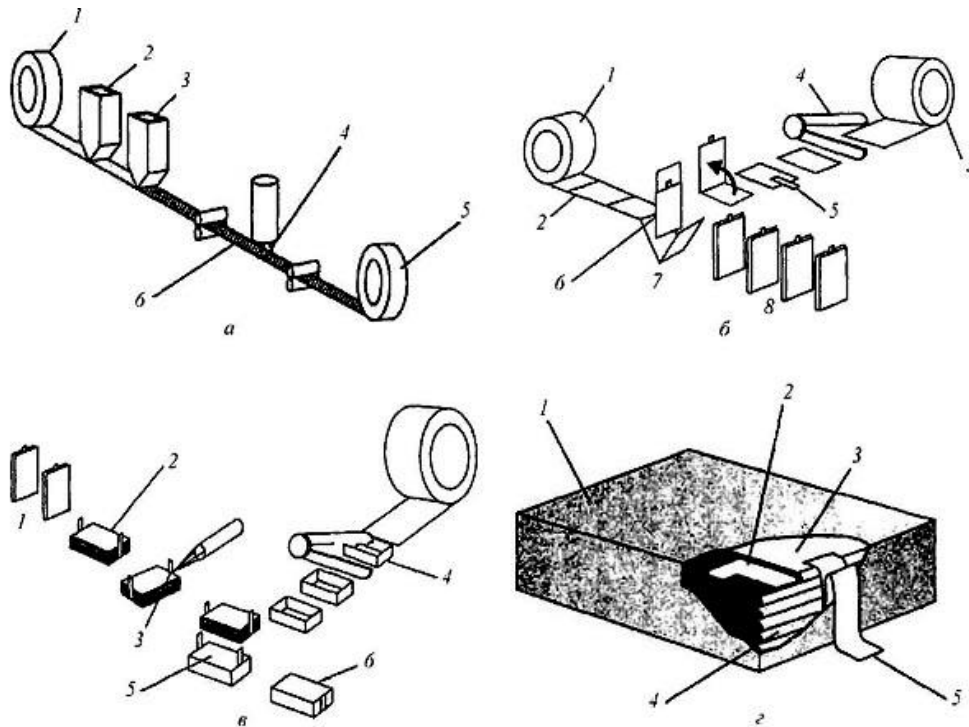


Рисунок 13.1 Процес виробництва літій-полімерного акумулятора

б – автоматизоване складання біелемента:

- 1 – катодний полімерний ламінат;
- 2 – насічки на катодній стрічці;
- 3 – літєва фольга;
- 4 – нарізування анодів за розміром;
- 5 – приєднання комутаційної пелюстки;
- 6 – складання катода в «книжку»;
- 7 – аноди вставляють всередину «книжки»;
- 8 – готові біелементи;

в – складання акумулятора з біелементів, приєднання струмових колекторів і заварювання осередку:

- 1 – вихідні біелементи;
- 2 – біелементи зібрано в стопку, вирівняно, їхні комутаційні пелюстки правильно розташовано;
- 3 – комутацію закінчено;
- 4 – формування оболонок;

5 – біелементну збірку поміщено в кожух;

6 – елемент герметично запаяно;

2 – розріз ЛПА в м'якій упаковці:

1 – герметично запаяний шорсткий тонкостінний кожух;

2 – анод з літєвої фольги з мідним струмовим колектором;

3 – катодно-електролітний ламінат;

4 – біелемент (товщина значно перебільшена);

5 – зовнішній нікелевий контакт.

У виробництво полімерних акумуляторів було впроваджено нову концепцію: зовнішнє пакування в легковажну металізовану полімерну плівку. Це м'яке пакування (як протилежність металевим корпусам) є ключовою перевагою полімерних комірок. Вона призводить у результаті до більш низької ваги і ціни, оскільки ця плівка значно легша, ніж сталеві або алюмінієві стаканчики, що використовуються в традиційних конструкціях джерел струму. Вона також скорочує тривалість фази розробки в розвитку виробництва нового продукту. Застосування полімерного електроліту дає змогу створювати тонкі конструкції та забезпечує більшу варіабельність форми батареї. Такі батареї добре підходять для портативних комп'ютерів (ноутбуків), їм можна надавати криволінійної форми при використанні в ергономічних стільникових телефонах.

Основним елементом конструкції полімерної комірки є одинична комірка (біелемент). Реальною перевагою цього варіанта виготовлення комірок є те, що індивідуальні електроди внутрішньо пов'язані один з одним разом з утворенням інтегральної одиниці. Не потрібно ніякого зовнішнього тиску корпусу, щоб забезпечити необхідний контакт між електродами. Внутрішньо зв'язана структура «анод-сепаратор-катод» позбавляє необхідності застосовувати міцні металеві корпуси, як це робиться в осередках спіральної конструкції з рідким електролітом, що робить полімерні ІТ менш чутливими до струшування і вібрації. Загалом розмір капітальних

інвестицій у виробництво ЛПА менший, ніж відповідна вартість для рідкоелектролітних ЛПА.

Технологія виробництва полімерних комірок починається з відливання електродної збірки, як описано вище. Електродні плівки відливають на прокладку замість намазки на фольгу струмового колектора. Стрічки з литтям калансують, обрізають по ширині, намотують на котушку і подають у машину для виготовлення біелемента. Тобто тут використовується та сама послідовність операцій, як і в разі звичайних циліндричних і призматичних акумуляторів спіральної конструкції. Далі йде обрізання електродної стрічки до потрібної довжини й автоматичне укладання в стопку після ламінування - так виходить біелемент.

Біелементна збірка ламінується гарячим зварюванням разом зі струмовими колекторами з розтягнутого металу. Використання розтягнутої (несуцільної) металевої фольги є кращим, оскільки це полегшує процес екстракції літію з матеріалу. Після гарячого зварювання боки упаковки підрівнюються і згинаються до необхідної форми. У цьому процесі передбачається використання пластифікатора, такого як дибутилфталат (ДБФ), що входить до складу полімерного розчину. Його призначення - забезпечувати гнучкість електродної заготовки при маніпуляціях. Перед формуванням електрохімічно активний ДБФ має бути повністю видалений.

Після складання і формування полімерний акумулятор піддається тим самим процедурам зберігання, вимірювання напруги та опору, нанесення маркування і відбраковування за встановленими критеріями, як і всі інші ЛПА. Осередки з м'якою оболонкою більш чутливі до утворення всередині них газу і можуть роздуться. Тому полімерні комірки з м'якою упаковкою можуть бути розкриті після формування для видалення газу, що утворився, а потім повторно запаяні.

Переваги ЛПА

Велика щільність енергії на одиницю маси: до 265 Втч/кг;

Низький саморозряд;

Товщина елементів від 1 мм;
Можливість отримувати дуже гнучкі форми;
Слабо виражений ефект пам'яті;
Незначний перепад напруги в міру розряду.

Діапазон робочих температур літій-полімерних акумуляторів досить широкий: від -20 до $+40$ °С.

Недоліки ЛПА

Акумулятори пожежонебезпечні в разі перезарядження та/або перегріву. Для боротьби з цим явищем всі побутові акумулятори забезпечуються вбудованою електронною схемою, яка запобігає перезарядженню і перегріванню внаслідок занадто інтенсивного заряду. З цієї ж причини вимагають спеціальних алгоритмів зарядки (зарядних пристроїв).

Кількість робочих циклів – 800-900, за розрядних струмів у 2 А до втрати ємності у 20 %.

Під впливом заряду літій-полімерні та літій-іонні акумулятори знижують ємність залежно від температурного режиму.

Глибокий розряд повністю виводить з ладу літій-полімерний акумулятор. Оптимальні умови зберігання Li-poly акумуляторів досягаються при 40 %-му заряді від ємності акумулятора. Літієві акумулятори старіють, навіть якщо їх не використовують.

Навчальне видання

СУЧАСНІ ТА ПЕРСПЕКТИВНІ ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ

Конспект лекцій

для здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія»,
освітній програми «Технічна електрохімія та хімічні технології
рідкісних розсіяних елементів»
денної та заочної форм навчання

Укладачі ГОМОЗОВ Валерій Павлович

ДЕРІБО Світлана Германівна

Відповідальний за випуск доц. Лещенко С. А.

Роботу до видання рекомендував проф. Лаврова І.О.

В авторській редакції

План 2025 р., поз. 448

Підп. до друку Гарнітура Times New Roman.

Видавничий центр НТУ «ХПІ»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.

Електронне видання