

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторної роботи

«ЛУЖНІ АКУМУЛЯТОРИ»

з навчальної дисципліни

«Сучасні та перспективні хімічні джерела струму»

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія»,

освітній програми «Технічна електрохімія та хімічні технології

рідкісних розсіяних елементів»

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

Харків
НТУ «ХПІ»
2025

Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи «Лужні акумулятори» для здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія», освітній програми «Сучасні та перспективні хімічні джерела струму»/ уклад.: С. Г. Дерібо, В. П. Гомозов – Харків: НТУ «ХП», 2025. – 28 с.

Укладачі: С. Г. Дерібо

В. П. Гомозов

Рецензент Г. Г. Тульський

Кафедра технічної електрохімії

МЕТА РОБОТИ

Мета лабораторної роботи:

- ознайомитись з улаштуванням нікель-кадмієвого акумулятора циліндричної конструкції;
- ознайомитись з улаштуванням нікель-металгідридного акумулятора циліндричної конструкції;
- одержати зарядно-розрядні характеристики в різних умовах зарядження (заряду) і розрядження (розряду);
- розрахувати основні електричні параметри, що характеризують ХДС.

1. ОСНОВНІ ТЕОРЕТИЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

1.1. Конструкція та призначення складових частин ХДС

Хімічне джерело струму (ХДС) – це пристрій для безпосереднього перетворення хімічної енергії активних речовин в електричну енергію, що являє собою електрохімічну систему з розімкнутим електрохімічним колом:

(–) Анод / Розчин електроліту / Катод (+)

Електроди просторово розділені між собою. Генерування постійного електричного струму (розряд ХДС) відбувається при замиканні зовнішнього електричного кола на омичний опір.

У загальному випадку **електрод** ХДС являє собою активну масу, нанесену на струмовідвід.

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

Струмовідвід виконується з металу або графіту. Форма та конструкція визначається типом і призначенням.

Електроліт – розчин (розплав) солей, лугів, кислот та інших речовин, що забезпечує перебіг струмоутворюючої реакції. Основою розчину може бути вода або апротонні розчинники. Крім того, можуть бути використані тверді електроліти – речовини з високою іонною провідністю.

Сепаратор – пристрій, призначений для запобігання прямому контакту різнойменних електродів. Виготовляються сепаратори з діелектричних матеріалів. Електропровідність здійснюється за рахунок іонної провідності електроліту, що заповнює пори або проміжки в несучільному сепараторі. Крім цього, залежно від особливостей електродних процесів і фізико-хімічних властивостей активних мас, сепаратори можуть виконувати додаткові функції.

ХДС, що складається з однієї електрохімічної ячейки, називають **гальванічним елементом** або просто **елементом**.

Два і більше елементи, з'єднані між собою для спільного виробництва електричної енергії, називаються **батареею**.

1.2. Основні електричні та експлуатаційні характеристики ХДС

ЕРС являє собою різницю рівноважних потенціалів електродних реакцій, які відбуваються під час розряду та характеризує не стільки реальне джерело струму, скільки електрохімічну систему.

Напруга розімкнутого кола (НРК) – це різниця безструмових електродних потенціалів позитивного і негативного електродів при розімкнутому колі.

Тривалий час величини ЕРС і НРК ототожнювали, і термін НРК не застосовувався. Однак лише в окремих випадках $ЕРС = НРК$, частіше $НРК < ЕРС$.

Ця неідентичність пояснюється такими факторами:

- активна маса може мати нестехіометричний склад;

- безструмовий потенціал електрода може не бути рівноважним, тобто реалізується стаціонарний потенціал, менший за абсолютним значенням;
- склад електроліту відрізняється від теоретичного наявністю домішок та продуктів основних і побічних реакцій;
- величина НРК може стосуватись частково розрядженого ХДС.

Розрядна напруга являє собою різницю електродних потенціалів при замиканні кола на опір. Напруга ХДС залежить від значення розрядного струму. При постійному за величиною струмі напруга розряду, значною мірою, залежить від конструктивних і технологічних особливостей джерела струму, температури експлуатації та інших факторів. У загальному випадку для вивчення поведінки ХДС при різних режимах роботи досліджують поведінку розрядної і вольт-амперної кривих.

Розрізняють початкову $U_{\text{п}}$, кінцеву $U_{\text{к}}$ і середню $U_{\text{сер}}$ напруги, що характеризують конкретні умови розряду. Інтервал $U_{\text{п}} - U_{\text{к}}$ становить робочий діапазон напруги ХДС.

Номінальна напруга – умовна величина, близька до $U_{\text{п}}$; вона звичайно зазначається на торговій етикетці і служить споживачу за характеристику даного типу ХДС.

Повний внутрішній опір (ПВО). Він багато в чому визначає можливість використання даного джерела струму для розряду струмами значної величини. ПВО являє собою суму омичного і поляризаційного опорів:

$$R_{\text{ПВО}} = R_{\text{ом}} + R_{\text{пол}}. \quad (1.1)$$

Омічна складова включає опір електродів, електроліту і сепаратора. Поляризаційна частина зумовлена поляризацією електродів при протіканні струму. Наближений розрахунок ПВО у заданий момент часу може бути виконаний шляхом аналізу вольт-амперної кривої з використанням співвідношення:

$$R = \frac{E - U_n}{I_n}, \quad (1.2)$$

де E – напруга розімкнутого кола;

U_n, I_n – напруга і струм у момент часу n .

Розрядна ємність – кількість електрики, що ХДС віддає при заданому режимі розряду до напруги U_k . Одиницею виміру ємності є ампер-година. У загальному випадку розрядна ємність при розрядному струмі I за час τ визначається за формулою

$$Q = \int_0^{\tau} I \cdot d\tau. \quad (1.3)$$

Ємність ХДС залежить від внутрішніх (маси активних речовин, фізико-хімічних властивостей активної маси, конструкції ХДС) і зовнішніх факторів (значення розрядного струму, температури і т. д.).

Серед внутрішніх факторів визначальною є маса активної речовини. Залежність ємності від маси активної речовини підпорядковується закону Фарадея. Однак з ряду причин активна речовина при розряді використовується не повністю. Віддача за ємністю для окремого електрода називається **коефіцієнтом використання активної речовини**, закладеної в даний електрод. Він розраховується за співвідношенням фактичної і теоретичної ємностей джерела струму:

$$k = \frac{Q_{\phi}}{Q_T} \cdot 100\%, \quad (1.44)$$

де Q_T – теоретична ємність, що повинна забезпечити кількість закладеної в електрод активної речовини (теоретична ємність обчислюється на підставі закону Фарадея); фактичну ємність Q_{ϕ} знаходять експериментально.

Серед зовнішніх факторів першорядне значення має швидкість розряду. Залежно від розрядного струму практична ємність змінюється в

широких межах. Вплив сили струму на значення ємності визначається такими факторами:

- із зростанням струму збільшується пасивація електродів;
- підвищується концентраційна поляризація;
- зростають омичні втрати, що приводить до передчасного досягнення значення U_k .

Номінальна ємність – ємність, що 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-виготовлювачем. (Фактична ємність повинна бути вищою за номінальну).

Енергія ХДС – енергія, що віддається в зовнішнє коло при розряді до заданої напруги.

У загальному випадку енергія ХДС визначається як

$$W = \int_0^{\tau} U \cdot I \cdot d\tau. \quad (1.5)$$

Максимальна енергія, що одержується при повному розряді, називається енергозапасом ХДС. Для практичних цілей **розрядна енергія** обчислюється за формулою

$$W_{\phi} = Q_{\phi} \frac{\sum_{i=0}^n U_i}{n}. \quad (1.6)$$

Потужність ХДС – кількість енергії, що віддається в одиницю часу:

$$P = W / \tau = I \cdot U. \quad (1.7)$$

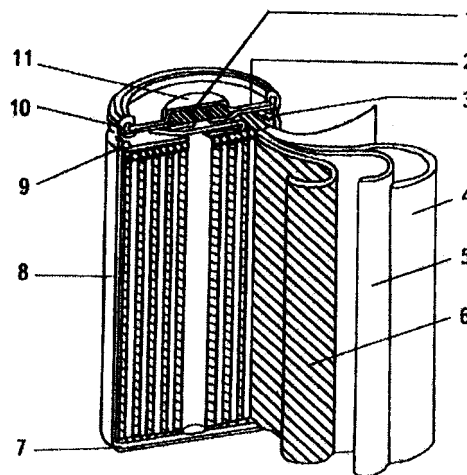
Для порівняння ХДС, що відрізняються розмірами, конструкцією або електрохімічною системою, користуються питомими характеристиками, які визначаються відношенням основних показників до маси або об'єму ХДС.

Для практичних цілей найбільш важливою характеристикою є питома енергія.

1.3 Конструкція й характеристики нікель-кадмієвих акумуляторів (Ni-Cd)

Лужні нікель-кадмієві акумулятори відрізняються великою різноманітністю конструкцій - розрізняють акумулятори призматичні, дискові й циліндричні. Останні, ємністю від 0,15 до 4,0 А·ч, мають розміри, що відповідають стандартному ряду циліндричних первинних джерел струму багатоцільового призначення, який затверджений МЕК.

Конструкція циліндричних акумуляторів представлена на рис. 1 1..



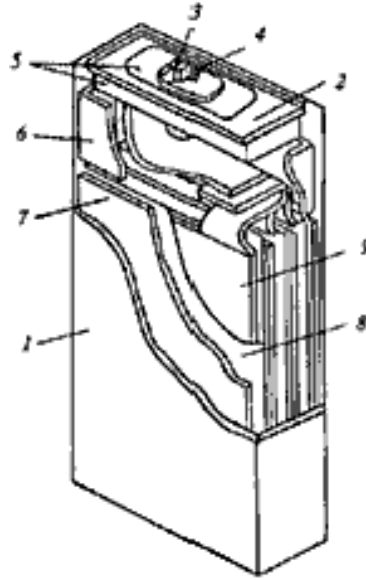
1 – запобіжний клапан; 2 – захисна кришка; 3 – ізоляційне пластикове кільце;
4 – негативний електрод; 5 – сепаратор; 6 – позитивний електрод; 7 – ізоляційна прокладка; 8 – корпус; 9 – контактна пружина; 10 – захисна пластикова оболонка;
11 – струмовідвід позитивного електрода

Рисунок 1 – Конструкція циліндричного акумулятора.

Акумулятори циліндричної конструкції мають найчастіше фольгові електроди, які туго спіралью скручені. Завдяки наявності тонких електродів із гранично розвиненою робочою поверхнею, акумулятори цього типу найбільшою мірою пристосовані до роботи в екстремальних умовах

експлуатації. Вони краще інших витримують короткі режими розряду й форсовані режими заряду.

На рис.2 наведена конструкція призматичного акумулятора. У ньому також застосовуються фольгові електроди, які являють собою паралельні пластини.



1 – корпус, 2 – кришка, 3 – ковпачок клапану, 4 – клапан, 5 – ізоляційна прокладка, 6 – ізолятор, 7 – негативний електрод, 8 – сепаратор, 9 – позитивний електрод

Рисунок 2 – Конструкція циліндричного акумулятора

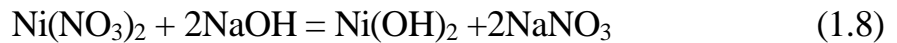
Фольгові електроди складаються з основи, пори якої заповнені активними речовинами. Основа являє собою нікелеву фольгу товщиною близько 0,05 мм, на поверхню якої нанесений нікелевий порошок. Вона призначена для утримання на електроді активної речовини й підведення до нього струму.

Технологія виготовлення основи складається з наступних операцій. Нікелевий порошок змішують із пороутворювачем, наприклад з вуглекислим амонієм або сечовиною. Отриману масу наносять на фольгу шляхом пресування. Потім основу піддають спіканню в атмосфері водню в електричній печі безперервної дії протягом 12 год. Температура на вході до пічі дорівнює приблизно 550°C, а на виході – приблизно 950°C.

Спечена основа має поруватість близько 80%. Вона готується однаково як для позитивних, так і для негативних пластин.

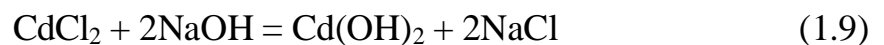
Заповнення активними речовинами пор позитивної основи здійснюють наступним чином.

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



Гідроксид 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 годин. 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 водним розчином хлористого кадмію. Взаємодія останнього з лугом у порах основи протікає згідно реакції:



Всі операції, починаючи від просочення й закінчуючи сушкою, повторюють 3–4 рази до одержання електродом необхідного приросту ваги. Вихідні речовини $\text{Ni}(\text{OH})_2$ й $\text{Cd}(\text{OH})_2$ переводять в активні речовини NiOOH й Cd шляхом електрохімічного формування (1 цикл заряд-розряд).

Формування позитивних і негативних пластин здійснюється роздільно із застосуванням холостих електродів. Пластини виймають із формувальних

ванн у зарядженому вигляді, відмивають від лугу 7-кратним промиванням дистильованою водою й сушать протягом 3–4 годин.

Герметичні акумулятори виготовляються 2 типів:

- без пристроїв для виходу газу;
- з клапанами, що випускають газ (коли тиск в акумуляторі досягає за будь-якою причиною величини, що загрожує розриву корпусу).

Перешкодою до герметизації нікель-кадмієвих акумуляторів звичайного відкритого типу є виділення газів при заряді. Кисень виділяється із самого початку заряду, а водень – приблизно із другої половини заряду.

Герметизація забезпечується наступним чином. Створюються умови, при яких газу, що виділяється, поглинаються усередині акумулятора.

1) Ємність негативного електрода роблять значно більшою за ємність позитивного електрода. При такому співвідношенні ємностей до моменту повного заряду позитивного електрода негативний електрод залишається частково недозарядженим і містить деяку кількість оксидів кадмію. У їх присутності, відповідно до загального правила черговості протікання електрохімічних процесів, водень на негативному електроді не виділяється, а процес відновлення полягає в розряді іонів кадмію:



2) 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 за хімічним механізмом, тобто при безпосередньому контакті реагуючих речовин, кисень доставляється до поверхні кадмію за допомогою процесу дифузії. Дифузія полегшується при

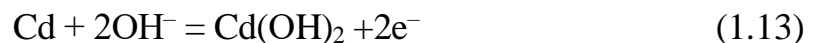
зменшенні кількості електроліту, застосуванні тканинної сепарації, зменшенні відстані між електродами, збільшенні ступеня відкриття поверхні кадмію та інших заходів. При невеликих зарядних струмах швидкість вищенаведеної реакції виявляється достатньою для запобігання утворення аварійного тиску газів, але збільшення зарядного струму може привести до деформації й розриву акумуляторів.

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

У таких акумуляторах процес взаємодії кисню з кадмієм протікає за електрохімічним механізмом. Таким чином процес відновлення кисню:



і процес окиснення кадмію:



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, що утворена кисневим і кадмієвим електродами, має вигляд: $\text{Cd} \mid \text{KOH} \mid \text{O}_2$
а сумарна реакція виражається рівнянням:



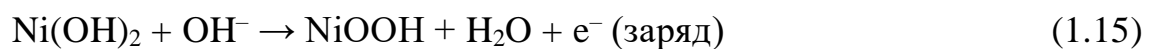
Перевагою взаємодії кисню з кадмієм за електрохімічним механізмом, у порівнянні з хімічним, є значне збільшення швидкості цієї реакції. Останнє пояснюється тим, що доставка кисню до активованого вугілля, завдяки його високорозвиненій поверхні, значно полегшується в порівнянні з доставкою до поверхні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

Електрохімічна система нікель-кадмієвого акумулятора в зарядженому стані: **Cd | KOH | NiOOH**

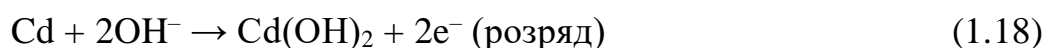
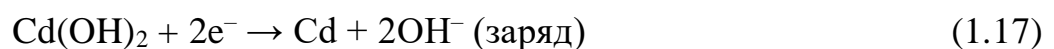
Електричні характеристики:

Напруга розімкнутого ланцюга	1,37 В
Номінальна напруга	1,20 В
Теоретична питома енергія	220 Вт·ч/кг
Практична питома енергія	50÷75 Вт·ч/кг
Кількість циклів заряд-розряд	більше 1000

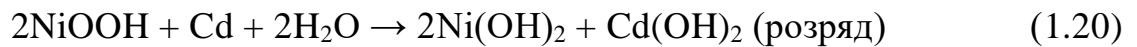
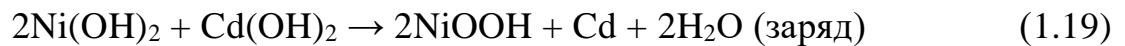
Основний процес, що відбувається на позитивному окисно-нікелевому електроді в циклі заряду-розряду акумуляторів, описується наступним чином:



На негативному кадмієвому електроді акумулятора реакції в циклі заряду-розряду акумуляторів, описуються реакціями:



Сумарні струмоутворюючі реакції в Ni-Cd акумуляторі мають вигляд:



Режими розряд-заряд для нікель-кадмієвих акумуляторів істотно відрізняються від режимів інших джерел струму. В той час, як батареї інших типів віддають перевагу частковому розряду і помірним струмам навантаження, оптимальними для Ni-Cd акумуляторів є швидкий заряд, повільний розряд і підзарядка імпульсами струму. Причому, Ni-Cd ХДС періодично необхідний **повний!** розряд. Якщо постійно зневажати цією умовою, відбувається погіршення характеристик батареї (на пластинах формуються великі кристали активної речовини, що значно знижує їх ємність, так званий “ефект пам'яті”).

Переваги Ni-Cd акумуляторних батарей:

1. Можливість швидкого й простого заряду, навіть після тривалого зберігання акумулятора;
2. Велика кількість циклів заряд-розряд (при правильній експлуатації – більше 1000 циклів);
3. Гарна працездатність і можливість експлуатації при низьких температурах;
4. Тривалі терміни зберігання при будь-якому ступені заряду;
5. Низька собівартість.

Недоліки Ni-Cd акумуляторних батарей:

1. Відносно низькі, в порівнянні з іншими типами акумуляторних батарей, питомі електричні характеристики;
2. Властивий цим акумуляторам “ефект пам'яті” й необхідність проведення періодичних робіт з його усунення;

3. Токсичність застосовуваних матеріалів (особливо кадмію), що негативно впливає на екологію (деякі країни навіть обмежують використання акумуляторів цього типу).

1.4 Конструкція й характеристики нікель-металгідридних (Ni-MH) акумуляторів

Розробка нікель-металгідридних (Ni-MH) акумуляторних батарей почалася в 50-70-х роках. У результаті був створений новий спосіб збереження водню в нікель-водневих батареях, які використалися в космічних апаратах.

У новому елементі водень накопичувався в сплавах певних металів. Сплави, що абсорбують водень в об'ємі, який в 1000 разів більше їх власного об'єму, були знайдені в 1960-х роках. Ці сплави складаються з двох або декількох металів, один з яких абсорбує водень, а інший є каталізатором, що сприяє дифузії атомів водню в решітку металу. Кількість комбінацій застосовуваних металів практично не обмежена, що дає можливість оптимізувати властивості сплаву. Для розробки Ni-MH акумуляторів треба було створення сплавів, які були б працездатні при малому тиску водню й кімнатній температурі. На цей час дослідження зі створення нових сплавів і технологій їх обробки продовжуються в усьому світі. Сплави нікелю з металами рідкоземельної групи можуть забезпечити до 2000 циклів заряду-розряду акумулятора при зниженні ємності негативного електрода не більш ніж на 30 %.

Перший Ni-MH акумулятор, у якому в якості основного активного матеріалу металгідридного електрода застосовувався сплав LaNi_5 , був запатентований Біллом в 1975 р. У ранніх експериментах із зазначеними сплавами не вдавалося одержати стабільні значення розрядної ємності Ni-MH акумуляторів. Тому серійне виробництво Ni-MH акумуляторів почалося тільки в середині 80-х років після створення сплаву La-Ni-Co , що дозволило

електрохімічно оборотно абсорбувати водень протягом більше 1000 циклів. З того часу конструкція Ni-MH акумуляторних батарей безупинно вдосконалювалася у бік збільшення їх питомих електричних характеристик.

Заміна негативного електрода дозволила підвищити в 1,3-2 рази кількість активної маси позитивного електрода, що і визначає ємність акумулятора. Тому Ni-MH акумулятори мають, у порівнянні з Ni-Cd джерелами струму, значно більш високі питомі енергетичні характеристики.

Успіх розповсюдженню нікель-металгідридних акумуляторних батарей забезпечили висока енергетична ємність і нетоксичність матеріалів, що використовуються при їх виробництві.

Конструкція Ni-MH акумуляторів

Нікель-металгідридні акумулятори за своєю конструкцією є повними аналогами Ni-Cd акумуляторів.

Позитивний електрод виготовляється так само, як і для нікель-кадмієвих ХДС.

Головним матеріалом негативного електрода, що визначає характеристики Ni-MH акумулятора, є воден-абсорбуючий сплав. Він може поглинати об'єм водню, який перевищує свій власний об'єм в 1000 разів.

Найбільше поширення одержали сплави типу LaNi_5 , у яких частина нікелю замінена марганцем, кобальтом й алюмінієм для збільшення стабільності та активності сплаву. Для зменшення вартості деякі фірми-виробники замість лантану застосовують міш-метал (Mm). Він являє собою суміш рідкоземельних елементів (лантану, церію, празеодиму, неодиму), співвідношення яких близько до співвідношення в природних рудах.

При зарядно-розрядному циклуванні має місце розширення й стиск на 15–25 % кристалічної решітки воден-абсорбуючих сплавів через абсорбцію й десорбцію водню. Такі зміни ведуть до утворення тріщин у сплаві внаслідок збільшення внутрішньої напруги. Утворення тріщин викликає збільшення площі поверхні, що піддається корозії при взаємодії з лужним електролітом.

Це є причиною поступового зниження розрядної ємності негативного електроду.

Внаслідок обмеженої кількості електроліту в акумуляторі існують проблеми, які пов'язані з перерозподілом рідкої фази. Корозія сплаву приводить до хімічної пасивності поверхні через утворення стійких до корозії оксидів і гідроксидів. Це підвищує перенапругу основної струмоутворюючої реакції металгідридного електрода. Утворення продуктів корозії відбувається із споживанням кисню й водню з розчину електроліту, що, у свою чергу, викликає зниження кількості електроліту в акумуляторі й підвищення його внутрішнього опору.

Для уповільнення небажаних процесів корозії сплавів, що визначають термін служби Ni-MH акумуляторів, застосовують (крім оптимізації складу й режиму виробництва сплаву) два основних методи. Перший метод полягає в мікрокапсулюванні часток сплаву, тобто в покритті їх поверхні тонким поруватим шаром (5–10 % за масою) нікелю або міді. Другий метод, що знайшов найбільш широке застосування, полягає в обробці поверхні часток сплаву в лужних розчинах з формуванням захисних плівок, які пропускають водень.

Практичне застосування в Ni-MH акумуляторах знайшла спечена конструкція негативного металгідридного електрода (порошок сплаву напресовується на нікелеву сітку й після цього спікається в атмосфері водню).

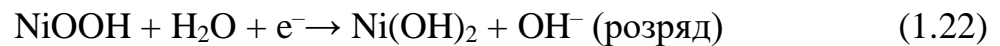
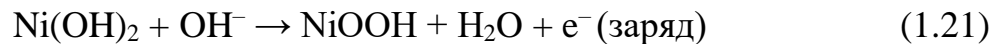
Електрохімічна система нікель-металгідридного акумулятора в зарядженому стані: $\text{MH}_{\text{abc}} \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}$

Електричні характеристики:

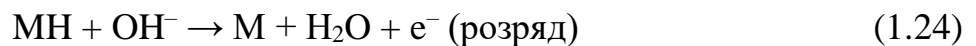
Напруга розімкненого ланцюга	1,30-1,35 В
Номінальна напруга	1,20 В
Теоретична питома енергія	300 Вт·ч/кг
Практична питома енергія	60÷120 Вт·ч/кг
Кількість циклів заряд-розряд	більше 1000

В Ni-MH акумуляторах позитивним електродом є оксидно-нікелевий (як й у нікель-кадмієвому ХДС), а електрод зі сплаву нікелю з рідкоземельними металами, що поглинає водень, використовується в якості негативного електрода.

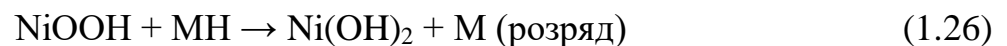
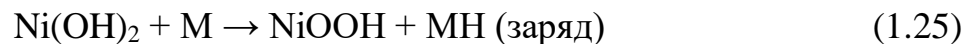
На позитивному оксидно-нікелевому електроді Ni-MH акумулятора при циклуванні перебігають реакції:



На негативному електроді метал з абсорбованим воднем перетворюється в металгідрид:



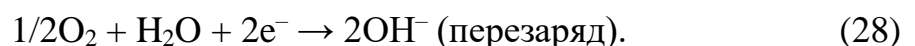
Сумарні реакції в Ni-MH акумуляторі при циклуванні:



Електроліт в основній струмоутворюючій реакції участі не приймає. Після надання 70–80 % ємності й при перезаряді на оксидно-нікелевому електроді починає виділятися кисень:



який відновлюється на негативному електроді:



Дві останні реакції забезпечують замкнений кисневий цикл. При відновленні кисню забезпечується ще й додаткове підвищення ємності металгідридного електрода за рахунок утворення групи OH^- .

Переваги Ni-MN акумуляторних батарей:

1. Більш високі питомі електричні характеристики;
2. Відсутність «ефекту пам'яті»;
3. Низька токсичність застосовуваних матеріалів;

Недоліки Ni-MN акумуляторних батарей:

1. Ni-MN акумулятори ефективно працюють у більш вузькому інтервалі робочих струмів, що пов'язано з обмеженою десорбцією водню металгідридного електрода при дуже високих швидкостях розряду;
2. Більш вузький інтервал робочих температур;
3. Підвищений саморозряд.

1.5 Методи заряду нікель-кадмієвих та нікель-метал-гідридних акумуляторів

Існуючі методи можна розділити на 4 основні групи:

- 1) повільний заряд – заряд постійним струмом величиною 0,1 А або 0,2 А на протязі приблизно 15 годин або 6–8 годин відповідно;
- 2) швидкий заряд – заряд постійним струмом, рівним $1/3$ А на протязі приблизно 3–5 годин;
- 3) прискорений або дельта V заряд – заряд з початковим струмом заряду, рівним за величиною номінальної ємності акумулятора. Напруга на акумуляторі постійно вимірюється. Час заряду приблизно 1–1,5 години;
- 4) 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 (рис. 1.3).

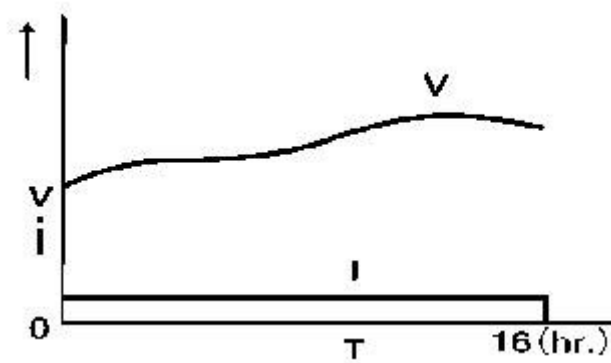


Рисунок 1.3 – Повільний метод заряду акумуляторів

При заряді напівпостійним струмом початкове значення струму встановлюється приблизно рівним $1/10$ А. По мірі 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 $1/10$ С – звичайно безпечний для будь-якого акумулятора.

При заряді постійним струмом значення струму величиною $1/10$ С підтримується протягом усього часу заряду (рис.3). Під час заряду спостерігається підвищення напруги на елементі акумулятора. По досягненні повного заряду й при перезаряді напруга починає зменшуватися.

Скорочення часу заряду в 2–2,5 рази можливо при збільшенні струму до $0,2$ С, але при цьому необхідно обмежити час заряду 6–8 годинами.

Метод швидкого заряду

Згідно методу швидкого заряду використовується струм заряду величиною від $0,3$ до $1,0$ С. Але при цьому можливий перегрів акумулятора, особливо при струмах заряду, близьких до 1 С. Для виключення перегріву й визначення моменту закінчення заряду акумулятора, в останній вбудовується термозапобіжник та термодатчик. Термодатчик призначений для виміру температури, зміна якої розглядається як критерій для припинення заряду. Треба звернути увагу на те, що при досягненні повного заряду температура елементів акумулятора різко зростає. Коли вона підвищиться на 10 градусів

Цельсія й більше стосовно навколишнього середовища, заряд необхідно припинити або перейти в режим повільного заряду. При будь-якому методі заряду у випадку, якщо застосовуються великі струми заряду, додатково потрібен запобіжний таймер.

Метод дельта V заряду.

Це найкращий й, мабуть, основний метод швидкого заряду 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 мить повного заряду буде короткочасно зменшуватися. Величина меншення невелика, приблизно 15–30 мВ на елемент для Ni-Cd (10–20 мВ для Ni-MH), 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 ступеня заряду акумулятора. Слід зазначити, що зарядні пристрої для великих акумуляторів високої ємності звичайно мають ще й таймери безпеки.

На рис.1.4 наведений графік заряду струмом величиною 1 С. Після досягнення повного заряду струм заряду зменшується до 1/30 ... 1/50 С для компенсації явища саморозряду акумулятора.

Існують електронні схеми, які розроблені спеціально для реалізації методу дельта V заряду. Реалізація заряду згідно цього методу складніше й дорожче, ніж інші, але дає добре відтворені результати. Однак слід звернути увагу на те, що метод дельта V заряду може не працювати, якщо в акумуляторі з кола послідовно з'єднаних елементів не працює хоча б один дефектний елемент. Це може привести до руйнування інших елементів.

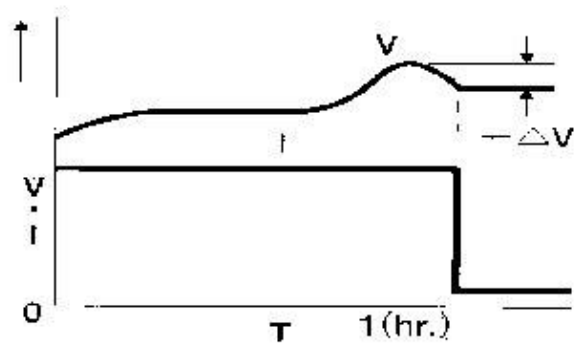


Рисунок 1.4 – Метод дельта V заряду акумуляторів

Реверсивний метод заряду

Реверсивний імпульсний метод заряду являє собою режим, при якому короткі імпульси розряду розподіляються між довгими зарядними імпульсами. Вважається, що такий метод заряду поліпшує рекомбінацію газів, що утворюються внаслідок перебігу реакцій (27, 28). Це дозволяє проводити заряд більшим струмом за менший час. Крім того, відновлюється площа активної поверхні робочої речовини акумулятора, усуваючи тим самим «ефект пам'яті».

На рис.1.5 схематично зображена тимчасова діаграма реверсивного методу заряду акумуляторів. Цифрою 1 позначений навантажувальний (розрядний) імпульс, а цифрою 2 – зарядний.

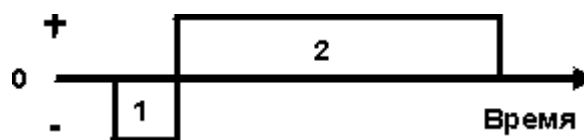


Рисунок 5 – Реверсивний метод заряду акумуляторів

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

2. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

З метою закріплення знань з даної теми далі (підрозд. 2.1) наведено перелік питань, на які студент повинен дати ґрунтовні відповіді. У прак-

тичній частині роботи (підрозд. 2.2) вміщено варіанти завдань для виконання розрахунків коефіцієнтів використання активних мас електродів, питомих характеристик акумуляторів (ємності та енергії) та інших параметрів при режимах заряду та розряду лужних ХДС та задачі для самостійного розв'язування.

У підрозділах 2.3 та 2.4 подано варіанти завдань і методичні вказівки до виконання лабораторної роботи.

2.1 Контрольні питання

1. Що таке хімічне джерело струму?
2. Яка різниця між ЕРС і НРК?
3. Що таке повний внутрішній опір та від чого він залежить?
4. Що таке розрядна ємність та від чого вона залежить?
5. Що таке енергія та потужність ХДС?
6. Що таке питома енергія та потужність ХДС?
7. Для якої мети можна використовувати питому енергію ХДС?
8. Як знайти фактичну ємність акумулятора?
9. Як виміряти повний внутрішній опір елемента ХДС?
10. Яким чином можна розрахувати теоретичну ємність ХДС?
11. Опишіть конструкцію лужного акумулятора циліндричної конструкції.
12. Опишіть конструкцію лужного акумулятора призматичної конструкції
13. Напишіть струмоутворюючі реакції при заряді та розряді нікель-кадмієвого акумулятора.
14. Напишіть струмоутворюючі реакції при заряді та розряді нікель-металгідридного акумулятора.
15. Опишіть технологію виготовлення позитивного та негативного електродів нікель-кадмієвого акумулятора.
16. Охарактеризуйте типи герметичних Ni-Cd акумуляторів. Яким чином забезпечується герметизація даного лужного акумулятора?

- 17.3 якою метою у герметичні акумулятори установлюють (поряд із кадмієвим) додатковий електрод з активованого вугілля?
18. Яке додаткове призначення негативного електроду в герметичному Ni-Cd акумуляторі?
19. Назвіть переваги та недоліки нікель-кадмієвих акумуляторних батарей.
20. Які особливості виготовлення та функціонування негативного металгідридного електроду в лужному акумуляторі?
21. Назвіть переваги та недоліки нікель-металгідридних акумуляторних батарей.
22. Опишіть методи заряду лужних акумуляторів.
23. В чому полягає сутність повільного методу заряду?
24. Метод швидкого заряду.
25. Чому метод дельта V заряду акумулятора вважається найкращим?
26. Реверсивний метод заряду

2.2. Практичні заняття

1. Електрод лужного акумулятора, у який запресовано 7,5 г позитивної активної маси, що складає із суміші $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$, графіту, розчинів $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і KOH , має розрядну ємність $Q_{\text{факт}} = 0,96$ А·ч. Розрахувати коефіцієнт використання гідроксида нікелю, якщо активна маса електроду містить 75,2 % $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$.

2. Негативний електрод лужного акумулятора, що має фактичну розрядну ємність $Q_{\text{факт}} = 2,5$ А·ч, містить 38,8 % кадмію й 39,2 % заліза. Яка повинна бути навіска активної маси для електроду, якщо при такому співвідношенні маси коефіцієнт використання кадмію становить 60 %, а заліза – 31 %? Яка частина кожного металу приймає участь у струмоутворенні?

3. Активна маса негативного електроду Ni-Cd акумулятора містить 78,5 % кадмію. Коефіцієнт використання кадмію при розряді 65 %. Яку кількість

активної маси повинен мати електрод, щоб його фактична ємність дорівнювала 2,6 А·ч. Напишіть струмоутворюючу реакцію.

4. Розрядна ємність оксидно-нікелевого електрода лужного акумулятора 1,5 А·ч. Позитивна активна маса, з якої зроблений електрод, містить 45,6 % нікелю в перерахуванні на метал. Коефіцієнт використання нікелю при розряді дорівнює 60 %. Яку кількість активної маси необхідно закласти в електрод?

5. Активна маса негативного електрода лужного акумулятора виготовлена при змішуванні 96 кг Cd, 112 кг Fe₂O₃ і 6,3 кг різних домішок. Скільки такої маси необхідно закласти в електрод, який повинен мати ємність $Q_{\text{факт}} = 30$ А·ч, якщо при такому складі активної маси коефіцієнт використання кадмію дорівнює 62 %, а заліза – 30 %?. Яка частина кожного металу приймає участь у струмоутворенні?

6. Лужний акумулятор має габарити 194x257x230 мм і масу 19,2 кг. При розряді струмом 7,0 А він проробив 10 годин при середній напрузі 6,0 В. Які питомі ємність і енергія при даному режимі розряду?

7. Заряд акумулятора НК-60 проводився протягом 6 год струмом 15 А при середній напрузі 1,65 В. Яка віддача акумулятора по струму й енергії, якщо його розряд струмом 7,5 А тривав 8 год 18 хв. при середній напрузі 1,18 В?

2.3. Варіанти завдань для виконання лабораторної роботи

Завдання 1. Вивчити вплив режиму розряду на розрядні характеристики нікель-кадмієвого акумулятора типу АА КР-6.

Завдання 2. Вивчити вплив режиму розряду на розрядні характеристики нікель-металгідридного акумулятора АА НР-6.

Завдання 3. Порівняти розрядні характеристики нікель-кадмієвого акумулятора та нікель-металгідридного акумулятора при розряді постійним струмом.

2.4 Методика виконання роботи

1. Одержати у викладача два заряджених акумулятори (залежно від завдання: АА КР-6 або АА НР-6).
2. Зважити кожний з точністю до 0,05 г, визначити лінійні розміри й обчислити об'єм з точністю до 0,01 см³.
3. Зібрати схему для розряду кожного акумулятора постійним струмом $I_p = 0,2-1,0$ А (завдання одержати у викладача).
4. Заміряти НРК кожного елемента.
5. Підключити акумулятори і провести розряд елементів до напруги $U_k = 1,0-0,8$ В (завдання одержати у викладача), реєструючи зміни напруги в процесі розряду. Результати вимірів занести в табл. 1.
6. По закінченні розряду розібрати схему.

Таблиця 1 – Результати вимірювань

τ , хв	$I_1 =$ А U_1 , В	$I_2 =$ А U_2 , В
0	НРК	НРК
1		
2		
5		
10		
....		
τ_n	U_k	U_k

2.5 Обробка результатів вимірювань та висновки

- 1) Для кожного акумулятора обчислити значення фактичної ємності Q_ϕ .
- 2) Для кожного акумулятора розрахувати значення енергії і потужності, а також їх питомі значення за масою й об'ємом.
- 3). Побудувати графіки $U = f(\tau)$, $R_{\text{ПВО}} = f(\tau)$.
- 4) На підставі розрахованих значень електричних характеристик Ni-Cd та Ni-MH акумуляторів, а також графічних побудов зробити висновки про енергоємність і коефіцієнт використання активних мас ХДС.

5) Провести порівняльний аналіз акумуляторів.

2.6 Оформлення роботи

Звіт повинен містити:

- назву роботи;
- мету роботи;
- завдання (один з варіантів);
- виклад теоретичного матеріалу;
- хід виконання роботи;
- дослідні та розрахункові дані, занесені у таблиці;
- графіки;
- одержані результати та висновки.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Гомозов В. П., Дерібо С. Г. Сучасні та перспективні хімічні джерела струму: конспект лекцій [Електронна версія]. – Харків: НТУ «ХП», 2024. 136 с.
2. Байрачний Б. І., Тульський Г. Г., Штефан В. В., Токарева І. А.; за ред. Байрачного Б. І. Технічна електрохімія : підручник : Ч.5 : Сучасні джерела струму, електроліз розплавів, електросінтез хімічних речовин. Харків: Вид-во «Підручник НТУ «ХП», 2016. 272 с.
3. Фроленкова С. В., Букет О. І., Васильєв Г. С., Бик М. В.. Технічна електрохімія 2: Хімічні джерела струму [Електронний ресурс]: підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія», спеціалізації «Електрохімічні технології неорганічних та органічних матеріалів» / КПІ ім. Ігоря Сікорського. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. 321 с.

Навчальне видання

Методичні вказівки
до виконання лабораторної роботи
«Лужні акумулятори»
з навчальної дисципліни «Сучасні та перспективні хімічні джерела
струму» для здобувачів спеціальності 161 «Хімічні технологія та інженерія»,
освітній програми «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних
розсіяних елементів»

Укладачі:

ДЕРІБО Світлана Германівна

ГОМОЗОВ Валерій Павлович

Відповідальний за випуск проф. Лещенко С.А.
Роботу до видання рекомендував проф. Тульський Г.Г.

В авторській редакції

План 2025 р., поз. 446

Підп. до друку Гарнітура Times New Roman.
Видавничий центр НТУ «ХП»,
вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
Електронна версія