ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Том 13 № 2 2013

Решением Президиума ВАК Министерства образования и науки РФ журнал включён в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых рекомендуется публикация основных результатов диссертационных исследований на соискание учёной степени доктора и кандидата наук

СОДЕРЖАНИЕ

Галперин В. А., Кицюк Е. П., Кулова Т. Л., Скундин А. М., Тусеева Е. К.
Особенности деградации кремниевых электродов при циклировании **59**

Телегина О. С., Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Компан М. Е., Третьяченко Е. В., Горшков Н. В., Ковнев А. В.
Изучение электрохимических и электрофизических свойств полититаната калия, интеркалированного AgI, методом импедансной спектроскопии **64**

Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А., Скачков Ю. В.
Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 2. Гальваностатический заряд **70**

Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А.
Ускоренный метод заряда свинцово-кислотного аккумулятора. 3. Импульсный заряд **77**

Жук А. З., Илюхина А. В., Илюхин А. С., Клейменов Б. В., Нагаяма М.
Температурная зависимость поляризационных и коррозионных характеристик различных сплавов алюминия в щелочном электролите **83**

Федотов Д. Б., Ялюшев Н. И., Мафтей А. Н.
Опыт применения литий-тионилхлоридных источников тока в ракетно-космической технике **90**

Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н., Галушкин Д. Н.
Обобщённая модель зависимости ёмкости никель-кадмиевых аккумуляторов от тока разряда **96**

Галкин В. В., Ланина Е. В., Шельдешов Н. В.
Зависимость электрохимических характеристик литий-ионного аккумулятора в исходном состоянии и после деградации от структурных параметров положительного электрода **103**

Сведения об авторах **113**

ISSN (электронная версия) 1680-9505

Электронная версия журнала представлена на сайте: http://www.sgu.ru/massmedia/energetica

Она содержит общую информацию о журнале: правила оформления рукописей статей, условия подписки, а также содержание каждого номера с краткими аннотациями статей на русском и английском языках

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА

Том 13 № 2 2013

CONTENTS

Galperin V. A., Kitzyuk E. P., Kulova T. L., Skundin A. M., Tusseeva E. K.
Silicon electrodes degradation at cycling **59**

Telegina O. S., Goffman V. G., Gorokhovsky A. V., Kompan M. E., Tretyachenko E. V., Gorshkov N. V., Kovnev A. V.
The study of the electrochemical and electrical properties of the potassium polytitanate intercalated by AgI using impedance spectroscopy **64**

Kamenev Yu., Shtompel G., Skachkov Yu.
Accelerated charge method of the lead-acid batteries. 2. Constant current charge **70**

Kamenev Yu., Shtompel G.
Accelerated charge method of the lead-acid batteries. 3. Pulse charge **77**

Zhuk A. Z., Ilyukhina A. V., Ilyukhin A. S., Kleymenov B. V., Nagayama M.
Temperature dependence of polarization and corrosion characteristics of different aluminum alloys in alkaline electrolyte **83**

Fedotov D. B., Jalushev N. I., Maftei A. N.
Experience of application of sources of the current of system lithium-tionilhlorid in the space-rocket technics **90**

Galushkin N. E., Yazvinskaya N. N., Galushkin D. N.
Generalized model of capacitance from discharge current dependence in nickel-cadmium batteries **96**

Galkin V. V., Lanina E. V., Sheldeshov N. V.
Dependence of the electrochemical characteristics of lithium-ion battery in the initial state and after Degradation of the structural parameters of the positive electrode **103**

Information about the Authors **113**

ISSN (electronic version) 1680-9505

The URL of the electronic version of the journal is: http://www.sgu.ru/massmedia/energetica

It contains general information: detailed submission instructions, subscription conditions, tables of contents with abstracts in Russian and English

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 59–63

УДК 541.136.5

ОСОБЕННОСТИ ДЕГРАДАЦИИ КРЕМНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ

В. А. Галперин, Е. П. Кицюк, Т. Л. Кулова[1], А. М. Скундин[1], Е. К. Тусеева[1]

НПК «Технологической центр», Москва, Россия
[1]*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

E-mail: askundin@mail.ru
Поступила в редакцию 22.05.13 г.

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных сформулирован закон деградации кремниевых электродов при их циклировании. Показано, что ёмкость электрода Q на n-м цикле может быть вычислена из соотношения $Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2/2)$, где Q_0 — начальная ёмкость, k и β — эмпирические константы.
Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, кремниевые электроды, деградация.

On basis of analysis of literature data as well as of own experimental results we suggest some regularity for degradation of silicon electrodes upon cycling. It was shown that an electrode capacity Q at n-th cycle can be calculated from equation $Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2/2)$, where Q_0 is initial capacity value, k и β are empiric constants.
Key words: lithium-ion batteries, silicon electrodes, degradation.

ВВЕДЕНИЕ

Стабильность циклической работы является одной из важнейших технических характеристик аккумуляторов. При работе аккумулятора протекают разнообразные необратимые процессы, приводящие к постепенному снижению ёмкости. Обычно производители гарантируют некоторое значение ресурса, т. е. количество циклов заряда-разряда (в оговорённых условиях), после которого ёмкость аккумулятора снижается до определённой величины. Для литий-ионных аккумуляторов многие фирмы-производители гарантируют сохранение 80% первоначальной ёмкости после 500—1000 циклов заряда-разряда на полную глубину при номинальном токе. Поскольку деградация аккумулятора определяется несколькими разными процессами, в том числе потерей активного вещества на каждом электроде (за счёт его растворения, растрескивания и отслаивания, потери контакта отдельных фрагментов активного вещества с токоотводом и т. п.), образованием пассивных плёнок, обладающих заметным омическим сопротивлением (которое может увеличиваться при циклировании), различными структурными изменениями в электродах, изменениями в электролите и т. п., количественная зависимость ёмкости аккумулятора от номера цикла может быть очень сложной. Даже изменение ёмкости отдельных электродов по мере циклирования может подчиняться разным закономерностям.

В самом общем виде можно рассматривать изменение ёмкости электрода Q с изменением номера цикла n как мгновенную скорость деградации электрода dQ/dn[1] (очевидно, что $dQ/dn < 0$). При циклировании электрода возможны два случая: монотонное и немонотонное изменение Q. Немонотонная зависимость Q от n (содержащая локальные экстремумы) нередко встречается в эксперименте и связана, чаще всего, с некоторыми резкими изменениями на электроде. Для количественного анализа более удобна ситуация с монотонным изменением ёмкости по мере циклирования. В этом случае возможны три варианта:

постоянство скорости деградации, т. е.

$$dQ/dn = \text{ const и } d^2Q/dn^2 = 0, \quad (1)$$

ускорение деградации, т. е.

$$d^2Q/dn^2 < 0, \quad (2)$$

замедление деградации, т. е.

$$d^2Q/dn^2 > 0. \quad (3)$$

Различие характера изменения скорости деградации при циклировании связано с различием в механизме деградации. Как правило, вариант (1) реализуется при циклировании отрицательных электродов на основе углеродных материалов, вариант (2) характерен для электродов на основе феррофосфата лития, вариант (3) часто реализуется при циклировании электродов на основе кремния. В настоящей работе исследуется характер снижения ёмкости при циклировании электродов с кремнием.

[1]Хотя количество циклов — величина дискретная, при большом значении n вполне можно оперировать дифференциальной формой представления зависимостей Q от n.

© ГАЛПЕРИН В. А., КИЦЮК Е. П., КУЛОВА Т. Л., СКУНДИН А. М., ТУСЕЕВА Е. К., 2013

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики изготовления электродов и измерений их электрохимических характеристик подробно описаны в [1]. По большей части исследуемые электроды состояли из синтезированного на подложке массива многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и слоя кремния, нанесённого на массив нанотрубок. Подложки были изготовлены из листов нержавеющей стали толщиной 100 мкм и площадью 1.5 см^2. На предварительно подготовленные подложки наносили диффузионно-барьерный слой (200 нм Ta/W) и каталитический слой для роста МУНТ (30 нм TiN/5 нм Ni). Слои металлов наносили магнетронным напылением в атмосфере аргона (при остаточном давлении в камере $5 \cdot 10^{-5}$ Торр и давлении Ar $7 \cdot 10^{-3}$ Торр), при комнатной температуре. Далее на подложках методом плазмо-стимулированного химического парофазного осаждения (ПС ХПО) в установке «Plasmalab System 100» фирмы «Oxford Instruments» были выращены МУНТ диаметром 40–50 нм. Синтез МУНТ проводили в протоке этилена при температуре 680°C, после предварительных отжигов, требуемых для формирования капель катализатора определённого размера и разрежённого расположения на поверхности подложки — окисления в кислороде при 280°C и восстановления в водородно-аммиачной среде при 450°C [2]. Для улучшения адгезии, управляемости роста МУНТ и качества массива применялась триодная система с управляющим электродом из нержавеющей сетки, на которую подавалось смещение –52 В на время синтеза. После синтеза массива МУНТ на него магнетронным методом наносился слой аморфного кремния толщиной 400 нм, параметры нанесения оставались неизменны.

Процессы внедрения и экстракции лития исследовали гальваностатическим методом в герметичных тефлоновых трёхэлектродных ячейках. Сушка, сборка электродов и заполнение электролитом производились в атмосфере аргона. Площадь видимой поверхности аморфного кремния на электродах составляла 1.5 см^2. Перед измерениями к образцам был приварен токоподвод из никелевой фольги на нерабочую часть образца. Вспомогательный электрод и электрод сравнения были изготовлены из лития марки ЛЭ-1, накатанного на никелевую сетку с приваренным к ней токоподводом из никелевой фольги. Электроды были разделены сепаратором, в качестве которого использовалась пористая полипропиленовая плёнка толщиной 25 мкм. В качестве электролита использовали 1М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1 : 1 : 1, в массовом соотношении). Содержание воды в электролите, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру на установке 684 KF-Coulometr («Metrohm», Switzerland), составляло 50 ppm. Гальваностатические зарядно-разрядные кривые регистрировали с помощью многоканальной компьютеризированной установки для циклирования УЗР 0,03А-10В (ООО «Бустер», Санкт-Петербург). Потенциалы на графиках указаны относительно литиевого электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена типичная картина изменения ёмкости электрода по мере циклирования.

Как видно, скорость деградации в этом случае, действительно, снижается по мере циклирования ($d^2Q/dn^2 > 0$). Если бы снижение ёмкости электрода при циклировании было связано только с уменьшением количества активного вещества, то можно было бы ожидать, что скорость снижения ёмкости dQ/dn будет пропорциональна оставшейся ёмкости

$$dQ/dn = kQ. \tag{4}$$

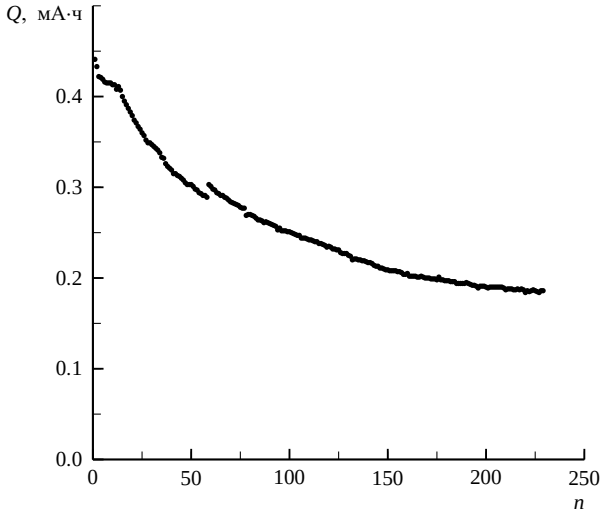


Рис. 1. Изменение при циклировании ёмкости образца № 1 (подложка — нержавеющая сталь, толщина слоя УНТ 12 мкм, толщина слоя кремния 400 нм)

В этом случае можно было бы ожидать простой логарифмической зависимости ёмкости от номера цикла:

$$\ln Q = kn - \ln Q_0 \tag{5}$$

или

$$\ln q = kn, \tag{5'}$$

где $q \equiv Q/Q_0$, а Q_0 — ёмкость перед началом циклирования, т. е. Q при $n = 0$. (Конечно, нельзя

прямым экспериментом определить Q при $n = 0$, для оценки Q_0 следует экстраполировать экспериментальную зависимость Q от n на $n = 0$, учитывая при этом особенности первых циклов, связанные с наличием повышенной необратимой ёмкости.) Однако при циклировании электродов на основе кремния уравнение (5) соблюдается очень редко. Для примера на рис. 2 приведены данные рис. 1, перестроенные в координатах $\ln Q$, n.

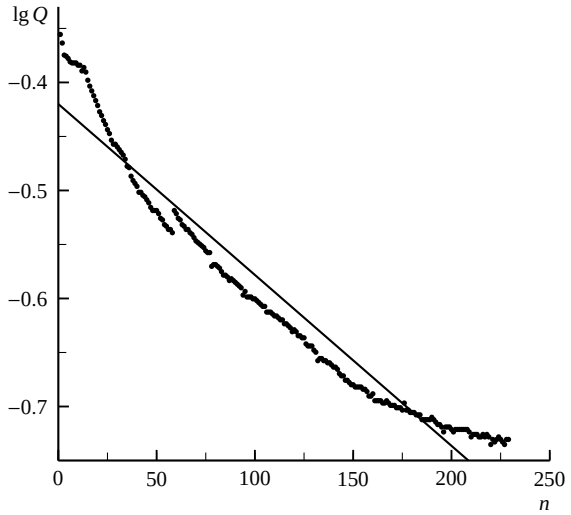


Рис. 2. Зависимость Q от n по данным рис. 1 в полулогарифмических координатах. Прямая проведена по методу наименьших квадратов

Нелинейность зависимости $\ln Q$ от n (или $\ln q$ от n) означает, что производная этой зависимости не постоянна. В качестве первого приближения можно принять, что существует линейная зависимость

$$d \ln q / dn = k + \beta n, \qquad (6)$$

где β — подгоночный параметр. Физический смысл этого параметра не вполне определён, но можно полагать, что он связан, например, с известным явлением «самозалечивания» электродов, приводящим к некоторому замедлению деградации.

Если выражение (6) справедливо, то зависимость ёмкости электрода от номера цикла выражается уравнением

$$Q = Q_0 \exp(kn + \beta n^2/2). \qquad (7)$$

(Для определения констант k и β следует по экспериментальным данным построить зависимость $\ln q$ от n и воспользоваться методом наименьших квадратов.) Для случая, изображённого на рис. 1 и 2, $k = -0.00739$ и $\beta = 0.0000315$. На рис. 3 приводится сопоставление экспериментальных данных по рис. 1 с расчётом по уравнению (7).

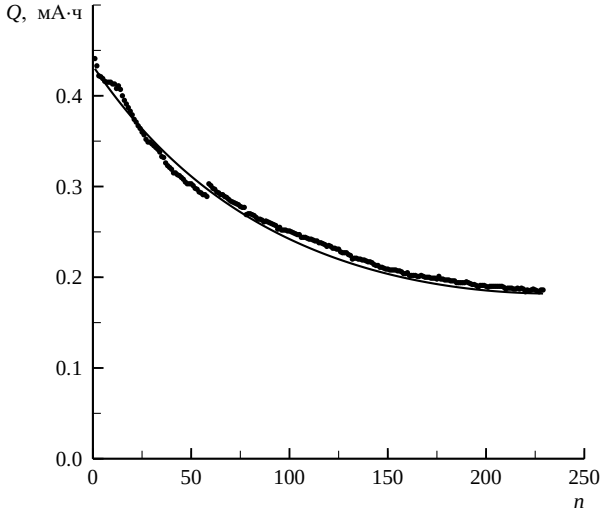


Рис. 3. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) значений ёмкости для электрода № 1

В целом совпадение расчётных данных с экспериментальными можно считать удовлетворительным или, по крайней мере, приемлемым. Ниже приведены аналогичные сопоставления расчёта с экспериментом для других электродов, исследованных в рамках настоящей работы. На рис. 4 показаны данные для электрода № 2, где на подложке из нержавеющей стали был нанесён подслой МУНТ толщиной 3 мкм и поверхностный слой аморфного кремния толщиной 400 нм. В этом случае $k = -0.0092$ и $\beta = 0.000046$. При тестировании электрода № 2 было несколько перерывов, что отражается на разрывах в экспериментальной кривой.

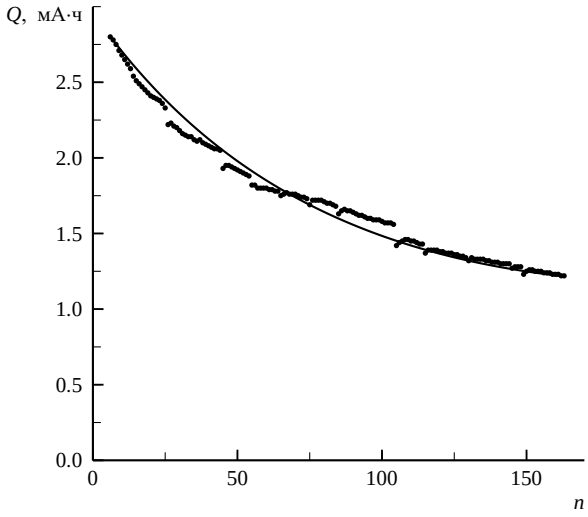


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 2

На рис. 5 показаны соответствующие данные для электрода № 3 (подложка из нержавеющей стали, слой МУНТ толщиной 12 мкм и слой кремния

толщиной 400 нм; после нанесения кремния заготовка была подвергнута очистительной обработке в водороде). В этом случае абсолютная скорость деградации была заметно больше, чем для электродов № 1 и № 2, и тестирование проводили только до 41-го цикла. Для электрода № 3 $k = -0.00794$ и $\beta = 0.0002407$.

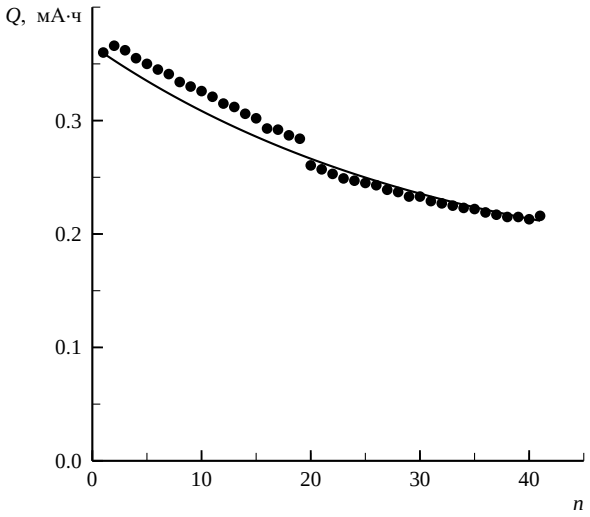


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 3

На рис. 6 представлены данные для электрода № 4, у которого поверхностный слой кремния толщиной 400 нм был нанесён по подслою из титана толщиной 30 нм, призванного улучшить адгезию. В этом случае $k = -0.01941$ и $\beta = 0.0001132$.

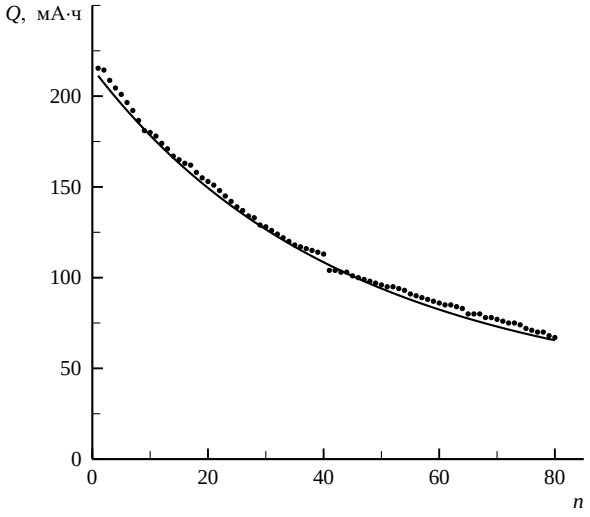


Рис. 6. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода № 4

Справедливость уравнения (7) подтверждается также многими литературными данными. На рис. 7 приведены данные из одной из самых ранних работ по применению аморфного кремния в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов [3]. В этой работе плёнка кремния толщиной 1.2 мкм была осаждена методом химического вакуумного осаждения (CVD) из силана SiH_4 на подложку из пористого никеля. Была зарегистрирована очень большая скорость деградации таких электродов и приведены данные только по 18 циклам. Однако и здесь можно отметить вполне приемлемое совпадение экспериментальных и расчётных данных.

На рис. 8 приведены аналогичные данные по недавней работе [4]. Эти данные относятся к электроду, изготовленному из кремниевого порошка с зернистостью 20 меш.

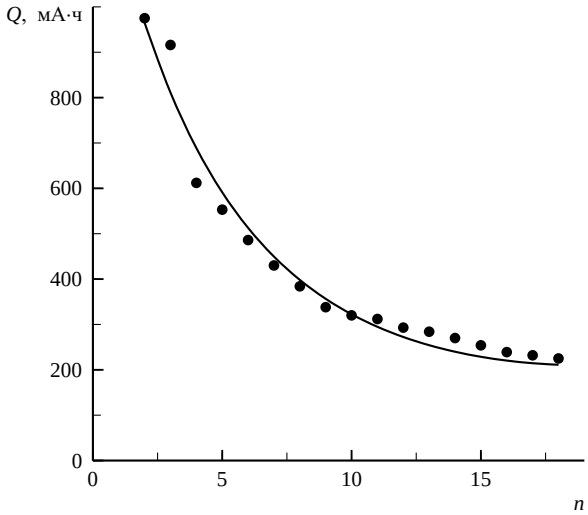


Рис. 7. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода из работы [3]

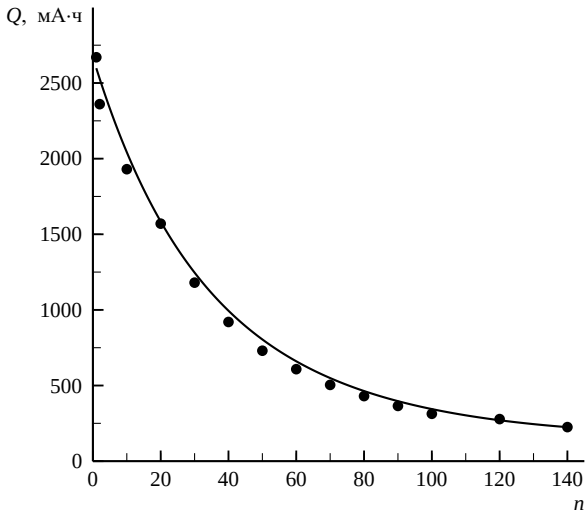


Рис. 8. Сопоставление экспериментальных (чёрные точки) и расчётных (сплошная кривая) данных для электрода из работы [4]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нельзя утверждать, что выведенная выше закономерность снижения ёмкости кремниевых электродов литий-ионных аккумуляторов при их циклировании будет выполняться во всех без исключения случаях. Однако она описывает важную и часто встречающуюся в практике ситуацию, когда деградация электродов связана с потерей активного вещества при циклировании, но при этом действую факторы, приводящие к некоторому замедлению деградации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12–08–12014-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галперин В. А., Кицюк Е. П., Скундин А. М., Тусеева Е. К., Шаман Ю. П., Скорик С. Н.* // Изв. вузов. Электроника. 2013. № 4. С. 38–43.

2. *Галперин В. А., Павлов А. А., Шаман Ю. П., Шаманаев С. В., Шулицкий Б. Г.* // Инновационные технологии. / под ред. проф. С. В. Булярского, Ульяновск: УлГУ. 2010. № 3. С. 196–202.

3. *Bourderau S., Brousse T., Schleich D. M.* // J. Power Sources. 1999. Vol. 81–82. P. 233–236.

4. *Rousselot S., Gauthier M., Mazouzi D., Lestriez B., Guyomard D., Roui L.* // J. Power Sources. 2012. Vol. 202. P. 262–268.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 64–69

УДК 546.56

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИТИТАНАТА КАЛИЯ, ИНТЕРКАЛИРОВАННОГО AgI, МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

О. С. Телегина, В. Г. Гоффман, А. В. Гороховский, М. Е. Компан[1], Е. В. Третьяченко, Н. В. Горшков, А. В. Ковнев

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., Россия
[1]*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: vdoff@rambler.ru
Поступила в редакцию 05.03.13 г.

Синтезирован новый композиционный материал на основе полититаната калия и ионного проводника иодида серебра с экстремально высокой диэлектрической проницаемостью. Исследованы импедансные и диэлектрические характеристики полученного материала.
Ключевые слова: титанаты калия, интеркалирование, проводимость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, время релаксации.

The new composite material on the basis of polytitanates of potassium and the ionic conductor of iodide of silver with extremely high dielectric permeability is synthesized. Impedance and dielectric characteristics of the received material are investigated.
Key words: potassium polytitanates, interkalirovaniye, properties, conductivity, dielectric permeability, tangent of angle of dielectric losses, relaxation time.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоёмкие накопители электрической энергии (суперконденсаторы) на основе конденсаторов с твёрдым или полимерным электролитом — это новый и перспективный вид устройств для накопления, хранения и транспортировки электрической энергии. Применение таких накопителей увеличивает энергетическую эффективность генерирующих мощностей за счёт выравнивания суточных нагрузок, систем автономного электропитания жилищ и электро- и гибридного транспорта, городского освещения и широкого спектра радиоэлектронных устройств. Создание накопителей энергии на принципе накопления энергии в двойном электрическом слое имеет существенные преимущества по сравнению с химическими аккумуляторами и батареями. Они имеют большой ресурс работы, мало зависят от температуры, имеют более высокие мощности и в соответствии с теоретическими расчётами могут иметь в 5–10 раз более высокие удельные энергетические характеристики.

Для создания высокоёмких конденсаторов на основе диэлектриков нужны материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, превосходящие титанат бария в сотни и тысячи раз. Одним из таких материалов может быть полититанат калия (ПТК), представляющий собой слоистые нанокристаллы чешуйчатой формы, имеющие толщину 20–80 нм и эффективный диаметр 200–800 нм. За счёт изменения условий синтеза возможно получение частиц полититаната калия различного размера, в форме индивидуальных кристаллов или их агломератов; при этом мольное отношение TiO_2/K_2O в полититанате регулируется в широких пределах (от 3.8 до 6.6). Кристаллическая структура самих частиц полититаната калия построена из слоёв, сформированных титан-кислородными октаэдрами (структура лепидокрокита), сгруппированных в двойные цепи и состоящих из трёх- и четырёхзвенных фрагментов [1]. Отрицательный заряд титан-кислородных полианионов компенсируется катионами K^+ и H_3O^+, расположенными в межслойном пространстве. Кроме того, в этом пространстве могут также располагаться и молекулы воды [2]. На микро- и макроуровне частицы полититаната калия имеют квазиаморфный характер, и их химический состав может быть представлен формулой K_2O-$n$$TiO_2$-$m$$H_2O$, где n = 2÷11, а m =0.1÷1.0. Большие расстояния между слоями титанкислородных полианионов в полититанате калия позволяют легко проводить интеркаляцию в его структуру даже крупноразмерных органических молекул и ионов, в частности, он легко интеркалируется ионами серебра и молекулами йодида серебра.

Целью настоящей работы является разработка материалов с высокой диэлектрической проницаемостью на основе полититанатов калия [1] и исследование их электрохимических и электрофизических свойств.

© ТЕЛЕГИНА О. С., ГОФФМАН В. Г., ГОРОХОВСКИЙ А. В., КОМПАН М. Е., ТРЕТЬЯЧЕНКО Е. В., ГОРШКОВ Н. В., КОВНЕВ А. В., 2013

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные порошки ПТК были синтезированы в соответствии с методикой [3] в расплаве солей при обработке порошка оксида титана (анатаз 99%, средний размер частиц 7 мкм) в солевом расплаве. Реакционную смесь, содержащую TiO_2 (15 мас.%) и расплав, состоящий из КОН по ГОСТ 24363–80 (15 мас.%) и KNO_3 по ГОСТ 4217-77 (масс. 70 мас.%), выдерживали в тигле в муфельной печи при температуре 500°С в течение 2 ч. Полученный продукт 4 раза промывали дистиллированной водой, взятой к содержимому тигля в соотношении 20 : 1 и отфильтровывали с помощью бумажного фильтра Whathman № 40. Полученный титанат калия (ТК) представлял собой аморфное вещество, имеющее мольное соотношение $TiO_2 : K_2O = 3.93$.

Интеркалирование ТК йодидом серебра проводили по растворной технологии. На конечном этапе полученный коллоидный раствор отстаивался, сливалась вода, осадок сушили в шкафу при температуре 50°С в течение 4–5 ч, затем полученный материал растирали в мелкодисперсный порошок, из которого прессовали таблетки размером: $d = 12$ мм, $l = 0.8 \div 1.1$ мм при давлении ~500 МПа с помощью гидравлического пресса ПРГ. На полученные образцы наносили контакты в виде серебросодержащей пасты — контактола К13, и сушили при комнатной температуре.

Определение электрохимических и электрофизических параметров проводилось методом импедансной спектроскопии на переменном токе в диапазоне частот от 50 Гц до 2 МГц с амплитудой измерительного сигнала 10 мВ, при температурах от −26 до +150°С с шагом 5 или 10 градусов с выдержкой при каждой температуре не менее 10 мин до установления равновесия. Проводимость, тангенс угла диэлектрических потерь, действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости определяли на основе экспериментальных зависимостей, полученных с помощью импедансметров Z2000 и Z350 по двухэлектродной схеме. Экспериментальные данные обрабатывались с помощью программ Zveiw, OriginPro и SAI.

Морфологические исследования проводили на электронном сканирующем микроскопе Phenom proX. Объектами исследования были таблетки компактированного ТК, интеркалированного йодидом серебра. Полученные изображения (рис. 1) чётко фиксируют светлые зёрна йодистого серебра со средним размером ~0.5–2 мкм, причём видны как отдельные зёрна, так и кластеры, состоящие из нескольких десятков зёрен. Кластеры и зёрна равномерно распределены в объёме матрицы полититаната калия.

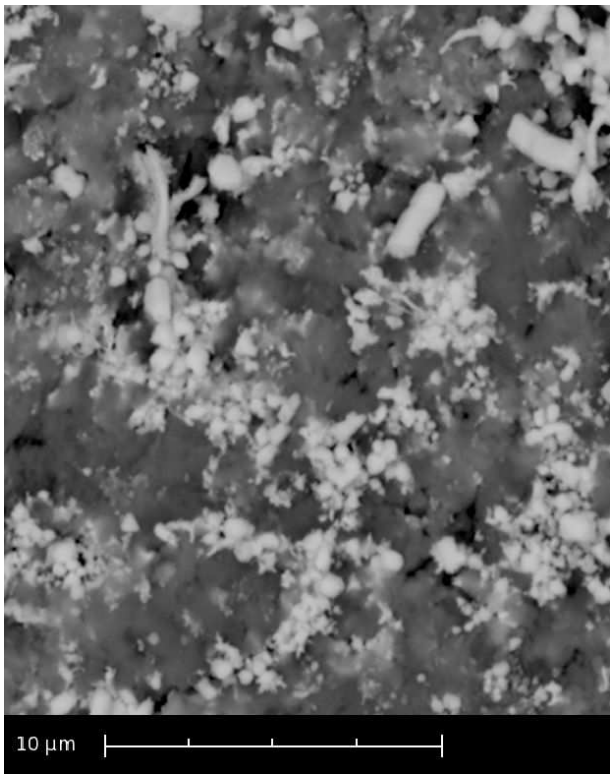


Рис. 1. Электронная фотография композита титаната калия, интеркалированного йодидом серебра. Светлые зёрна — йодид серебра

Термогравиметрические исследования (DSC Q600) зафиксировали два этапа потери массы при нагревании титаната калия. Первый этап потери 10.7% массы, очевидно, относится к потере адсорбционной воды при температурах 60–400°С (рис. 2), Второй этап потери массы начинается при температуре 450°С и продолжается до 600°С с потерей 1.8%. Второй этап связан с потерей кристаллизационной воды.

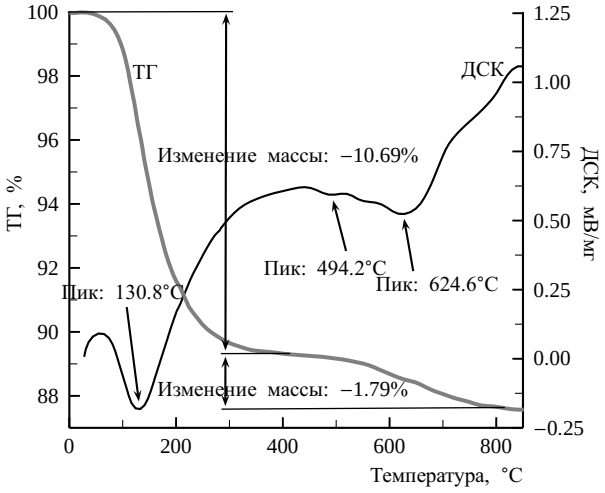


Рис. 2. Термограмма интеркалированного титаната калия

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены типичные экспериментальные годографы импеданса титаната калия для различных температур. Графики зависимостей $Z'' = f(Z')$, где Z'' и Z' — мнимая и реальная составляющие импеданса как функции от частоты, имеют форму дуги на высоких частотах и линейные участки при низких частотах. Объёмное сопротивление определялось экстраполяцией высокочастотной дуги на бесконечно большую частоту до пересечения с осью реальных сопротивлений [4]. Вычисленные значения ионной проводимости для разных температур удовлетворительно описываются уравнением Аррениуса (рис. 4)

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right),$$

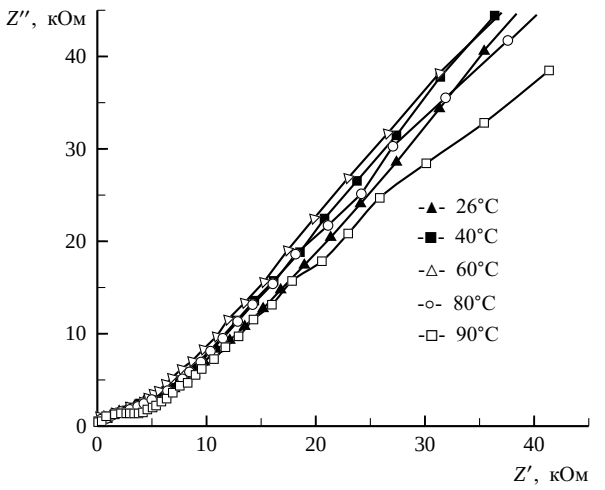


Рис. 3. Годографы импеданса интеркалированного титаната калия

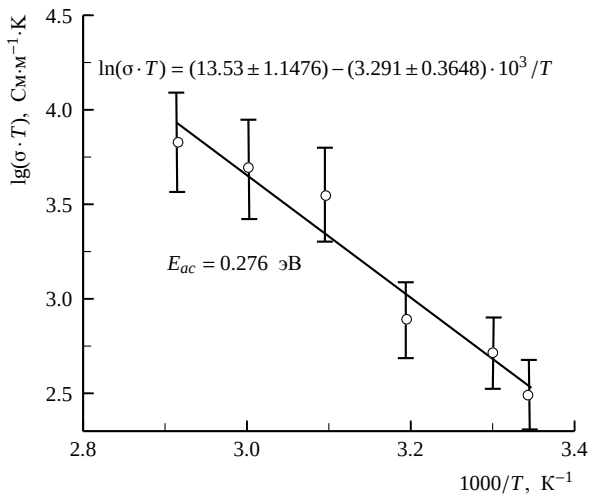


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости. Энергия активации — 0.276 эВ

где энергия активации проводимости $E_a = 0.27$ эВ. Для чистого, базового титаната калия энергия активации проводимости меняется от 0.17 до 0.10 эВ в зависимости от содержания адсорбционной воды [5]. Высокое значение энергии активации для интеркалированного ТК относительно базового может объясняться возникновением барьерных эффектов между кластерами йодида серебра и матрицей ТК.

Для оценки величины dc-проводимости при различных температурах были построены зависимости $\sigma' = f(\lg f)$. В области низких частот эти зависимости имеют линейный характер и экстраполяция их на инфранизкую частоту (0.1 Гц) позволяет определить значения σ' от температуры. Анализ полученных результатов показал, что электропроводность на постоянном токе допированного титаната калия при комнатной температуре составляет $\sigma_{dc} \sim 2 \cdot 10^{-6}$ См/м. Температурная зависимость σ_{dc} хорошо описывается зависимостью (рис. 5)

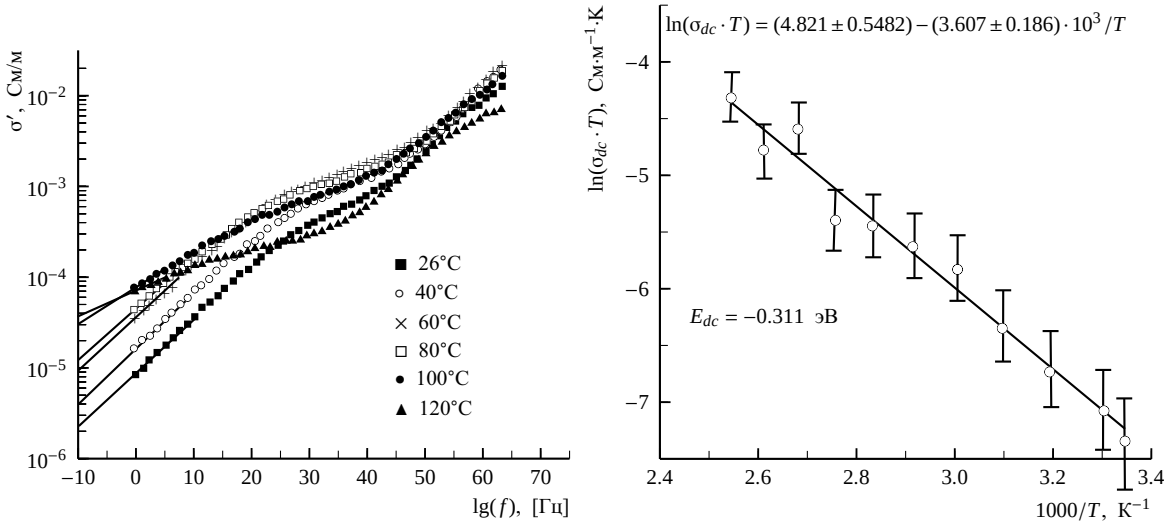
$$\sigma_{dc} T = \sigma_{dc0} \exp\left(-\frac{E_{dca}}{kT}\right),$$

где σ_{dc0} — аппроксимированное значение σ_{dc} на нулевую температуру, E_{dc} — энергия активации носителей заряда постоянного тока, которая составляет 0.311 эВ.

Найденные значения σ_{dc} позволяют определить комплексную удельную проводимость σ^*_{ac}, обусловленную только диэлектрической поляризацией [6] $\sigma^*_{ac} = (\sigma' - \sigma_{dc}) + j\sigma''$ на определённых фиксированных частотах. Аналогично, вычисляем мнимую составляющую диэлектрической проницаемости ε''_{dp}, обусловленную только диэлектрической поляризацией [7] по соотношению

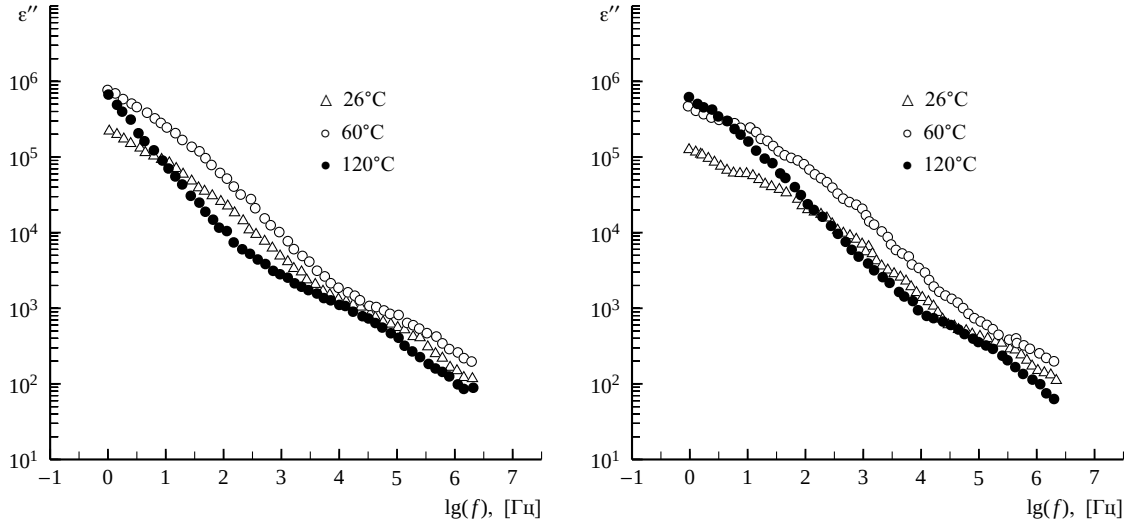
$$\varepsilon''_{dp} = \varepsilon'' - \frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0 \omega}.$$

Частотные зависимости действительной ε' и мнимой ε''_{dp} составляющих диэлектрической проницаемости при разных температурах приведены на рис. 6. В частотных зависимостях диэлектрической проницаемости обычно выделяются два плато [8]. Первая область при низких частотах, характеризуемая экстремально высокими значениями ε', является следствием формирования области пространственного заряда вблизи электродов. Второе плато соответствует диэлектрической проницаемости исследуемого материала и при максимальных частотах достигает предельно низких значений ε_∞. Для базового титаната калия наблюдаются оба плато [9]. Для интеркалированного йодистым серебром титаната калия низкочастотное плато, видимо, находится в области более низких частот и нами не наблюдалось. Следует отметить общую тенденцию увеличения поляризуемости материала с увеличением температуры.



а *б*

Рис. 5. *dc*-проводимость: *а* — частотная зависимость; *б* — температурная зависимость (энергия активации 0.311 эВ)



а *б*

Рис. 6. Частотные зависимости диэлектрических проницаемостей ε′ (*а*) и ε″ (*б*)

Спектры тангенса диэлектрических потерь, полученные из соотношения

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''_{dp}}{\varepsilon'},$$

представлены на рис. 7. На первом графике (рис. 7, *а*) наблюдается один максимум при частотах 60–550 Гц, что свидетельствует об одном механизме релаксации. Учитывая высокую ионную составляющую проводимости, определяемую при первом цикле температурных измерений, и количество адсорбционной воды в компактированной таблетке в количестве 10.7%, можно отнести широкий резонансный пик tg(δ) к переносу протонов по абсорбционной воде. Нагревание образцов выше 100°C приводит к смещению и разделению широкого пика на два (рис. 7, *б*). Повторные температурные измерения фиксируют уже только два пика на частотах 16–35 Гц и 200–450 кГц (рис. 7, *в*), что соответствует двум релаксационным процессам. Учитывая, что в титанате калия остаётся ещё около 1.8% кристаллизационной связанной воды, то один из пиков можно отнести к структурированной воде и релаксационным процессам, обусловленным переносом протонов. Природа второго пика, видимо, связана с присутствием в матрице титаната калия йодистого серебра. Следует отметить, что в чистом, базовом титанате калия после прогрева

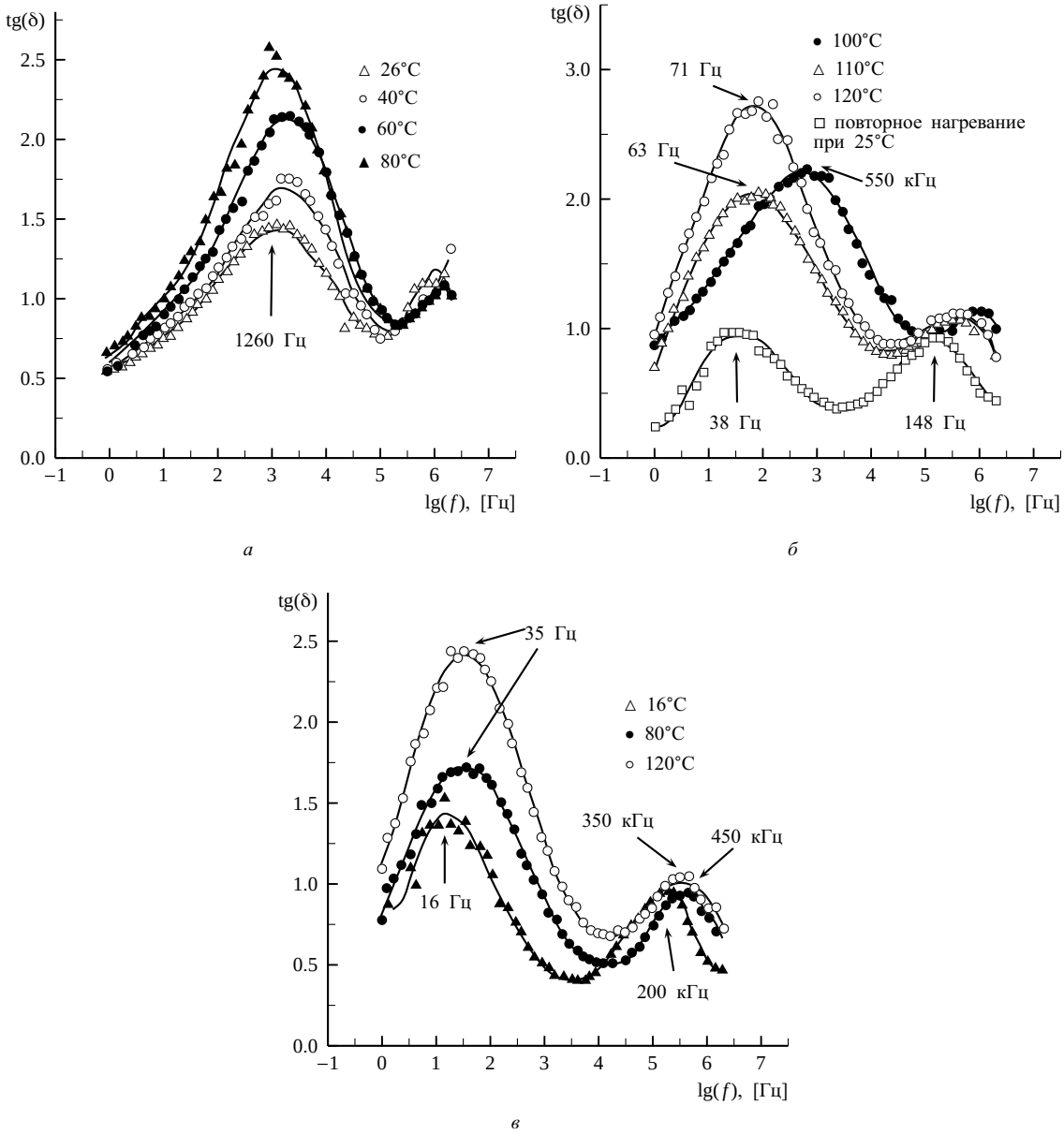


Рис. 7. Тангенс диэлектрических потерь: *а* — 1-й цикл при температуре до 80°C; *б* — 1-й цикл при температуре выше 100°C; *в* — 2-й цикл температурных измерений от 26 до 120°C

присутствует только один пик [10]. Высокая диэлектрическая проницаемость на низких частотах и релаксационные пики тангенса потерь, видимо, связаны с Дебаевской релаксацией [11].

Для анализа указанного эффекта были построены частотные зависимости мнимой ε'' от действительной ε' составляющих диэлектрической проницаемости при разных температурах в координатах Коула-Коула (рис. 8, *а*) для первого релаксационного пика. Аппроксимировали полученные зависимости формулой

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{\left(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}\right)^\beta},$$

которая при условии $0 < \alpha < 1$, $\beta = 1$ является формулой Коула—Коула [12], а при условии $\alpha = 0$, $0 < \beta < 1$ — формулой Девидсона—Коула [13]. Из результатов аппроксимации были определены параметры: $\beta = 1$, τ — время релаксации и α, изменяющаяся в интервале $0 < \alpha < 1$. Величина параметра $\alpha > 0$ свидетельствует об отличии диэлектрического спектра ТК от дебаевского. Это может быть связано с аморфностью, разориентацией и со случайным окружением отдельных чешуек ПТК в таблетке. Выявлена закономерность, состоящая в том, что при увеличении температуры величина α уменьшается (рис. 8, *б*), т. е. с увеличением

температуры увеличивается степень упорядочения первоначально квазиаморфного титаната калия.

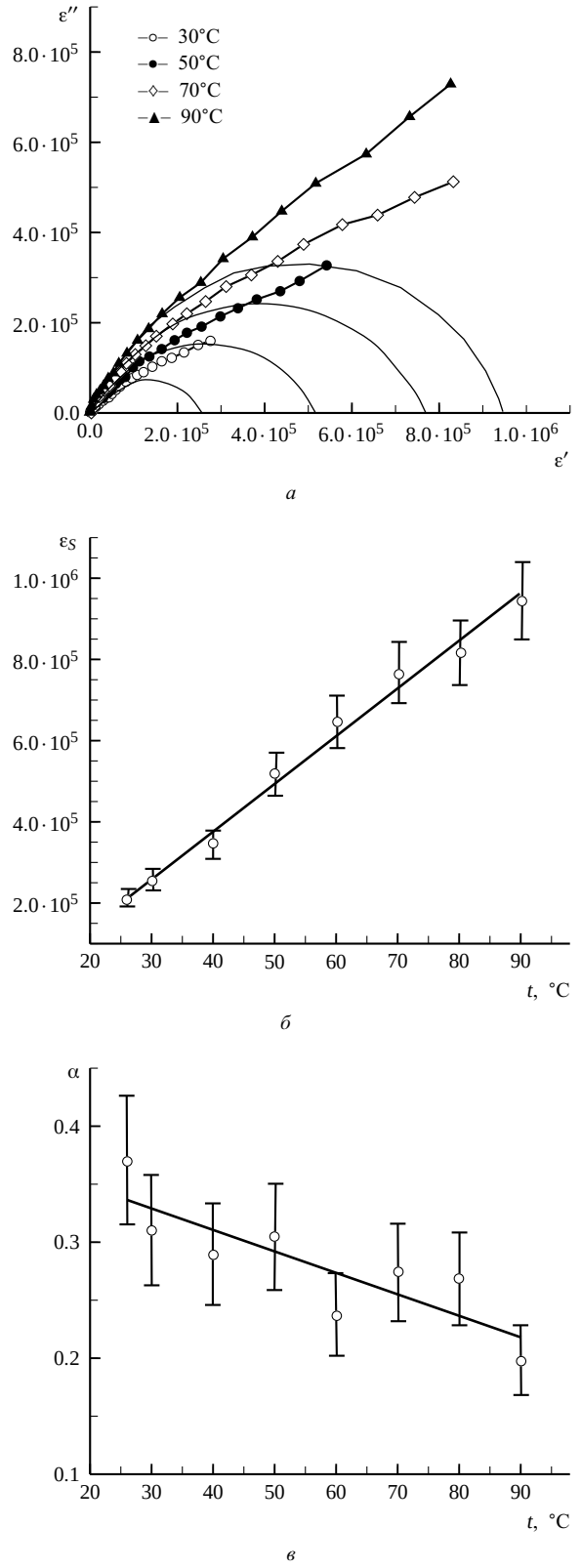


Рис. 8. Зависимость релаксационных параметров от температуры: *а* — диаграмма Коула-Коула для $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$; *б* — температурная зависимость ε_S; *в* — температурная зависимость α

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован полититанат калия, интеркалированный йодистым серебром и обладающий высокой диэлектрической проницаемостью, которая достигает на низких и инфранизких частотах величины $\sim 10^5$–10^7. Причём тангенс угла диэлектрических потерь может изменяться в пределах от 1 до 0.05. Низкие значения *dc*-проводимости и тангенса диэлектрических потерь позволяют предполагать высокую сохранность заряда, накопленного в суперконденсаторах, изготовленных на основе допированного полититаната калия. Высокая диэлектрическая проницаемость на низких частотах связана с дебаевской релаксацией. Из зависимости $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ определены времена релаксации.

На основании простых расчётов, учитывая $\varepsilon \sim \sim 10^7$, предполагается, что плоские керамические конденсаторы, изготовленные на основе допированного ПТК, при толщине рабочего слоя ~1 мкм смогут иметь удельную ёмкость ~0.1–0.01 Ф/см^2. Можно полагать, что за счёт уменьшения рабочего слоя ПТК, можно будет увеличить ёмкость на один-два порядка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Aguilar-Gonzalez M., Gorokhovsky A. V., Aguilar-Elguezabal A.* // Mater. Sci. Eng. B. 2010. Vol. 174, № 1–3. P. 105–113.

2. *Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A. V., Escalante-Garcia J. I.* // Book of Abstracts of VI Intern. Conf. «Solid State Chemistry». Prague, 2004. P. 88.

3. *Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A. V., Escalante-Garcia J. I.* // J. Amer. Ceram. Soc. 2008. Vol. 91, № 9. P. 3058–3065.

4. *Укше Е. А., Букун Н. Г.* Твёрдые электролиты. М.: Наука, 1977.

5. *Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Телегина О. С., Горшков Н. В., Третьяченко Е. В., Ковнев А. В.* // Вестн. СГТУ. 2013. № 2. С. 122–125.

6. *Остафийчук Б. К., Гасюк И. М., Кайкан Л. С., Угорчук В. В., Сулым П. О.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 18–25.

7. *Поплавко Ю. М.* Физика диэлектриков. Киев: Вища школа, 1980.

8. *Гнеденков С. В.,Синебрюхов С. Л.* // Вестн. ДВО РАН. 2006. № 5. С. 6–16.

9.*Гоффман В. Г., Гороховский А. В., Горшков Н. В., Третьяченко Е. В., Телегина О. С., Ковнев А. В.* // Вестн. СГТУ. 2011. № 4 (60). С.107–111.

10. *Турик А. В., Чернобабов А. И., Радченко Г. С., Турик С. А.* // ФТТ. 2004. Т. 46, № 12. С. 2139–2142.

11. *Радченко Г. С., Турик А. В.* // ФТТ. 2003. Т.45, № 9. С. 1676–1679.

12. *Пизерский А. Л., Чарная Е. В., Залесский В. Г., Лебедева Е. Л., Филиппов К. В.* // ФТТ. 2009. Т. 51, № 4. С. 670–674.

13. *Турик А. В., Радченко Г. С., Чернобабов А. И., Турик С. А., Супрунов В. В.* // ФТТ. 2006. Т. 48, № 6. С. 1088–1090.

УДК 621.355.2

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ЗАРЯДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА. 2. ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИЙ ЗАРЯД

Ю. Б. Каменев, Г. А. Штомпель, Ю. В. Скачков[1]

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия
[1]*ФГУП «1-й ЦНИИ МО РФ», Санкт-Петербург, Россия*

E-mail: lushina@mail.wplus.net
Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Рассмотрена стратегия ускоренного режима заряда свинцово-кислотных аккумуляторов, включающая гальваностатический заряд до 80%-ной степени заряженности и импульсный заряд до 100%. В работе изучены различные режимы одно — и двухступенчатого гальваностатического зарядов, и дана оценка влияния этих режимов на коэффициент эффективности заряда и разогрев аккумуляторов. Представлены данные, позволяющие обосновано выбрать режим первого этапа ускоренного заряда до 80%-ной степени заряженности.
Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, высокоскоростной заряд, коэффициент эффективности заряда, гальваностатический заряд.

Strategy of the accelerated mode of the charge of the lead-acid batteries, including constant current charge to 80% state-of-charge and a pulse charge to 100% is considered. Various modes one — and two-stage constant current charges are studied in this work, and the estimation of influence of these modes on effectiveness ratio of a charge and a heat-up of batteries is yielded. The data, which allows reasonably choose the mode of the first stage of the accelerated charge to 80% state-of-charge, are presented.
Key words: lead-acid battery, high-rate charge, charge effectiveness ratio, constant current charge.

Продолжение (см. 2012. Т. 12, № 2. С. 64–71).

ВВЕДЕНИЕ

Одним из недостатков свинцово-кислотного аккумулятора является значительная длительность его заряда. В работах [1, 2] отмечается, что заряд до 80%-ной степени заряженности аккумулятора может быть проведён достаточно быстро. Основное время заряда приходится на заряд от 80 до 100%, когда эффективность заряда не превышает 5–10%. Принципиально существуют два направления сокращения длительности заряда: за счёт ограничения конечной степени заряженности на уровне 80–90%; за счёт ускорения заряда при применении новых алгоритмов. В работах [3, 4] показано, что эксплуатация свинцовых аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда приводит к ускоренной их деградации, главным образом за счёт сульфатации отрицательной активной массы. В работах [5,6] была подтверждена возможность эксплуатации свинцовых аккумуляторов в условиях циклирования с постоянным недозарядом, что позволяет значительно сократить длительность их заряда.

В работе [7] нами был предложен режим ускоренного заряда, включающий этап гальваностатического заряда до степени заряженности 80% и этап заряда импульсным током. Было показано, что выбор тока гальваностатической ступени влияет не только на продолжительность гальваностатического заряда, но и на срок службы свинцовых аккумуляторов. При этом величина тока по-разному влияет на срок службы положительной (ПАМ) и отрицательной (ОАМ) активных масс. Так, в работах Д. Павлова с соавторами [8, 9] было показано, что рост зарядного тока значительно увеличивает срок службы ПАМ и снижает срок службы ОАМ.

Применение импульсного тока, по мнению авторов работ [10–12], позволяет значительно ускорить заряд до 100%-ной степени заряженности.

Настоящая работа посвящена изучению влияния режима гальваностатического заряда до 80%-ной степени заряженности на эффективность и длительность последнего.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одноступенчатый гальваностатический заряд

В работе использовали макеты свинцово-кислотных аккумуляторов с номинальной ёмкостью C_{20} равной 9–10 А·ч (СКА-10). Заряд проводили одноступенчатым постоянным током в диапазоне $0.5–1.5C_{20}$.

На рис. 1 показано изменение напряжения на макетах аккумуляторов в процессе одноступенчатого гальваностатического заряда токами $0.5C_{20}$; $0.8C_{20}$; $1.2C_{20}$ и $1.5C_{20}$. Заряд проводили после 10-часового разряда до конечного напряжения 1.80 В.

© КАМЕНЕВ Ю. Б., ШТОМПЕЛЬ Г. А., СКАЧКОВ Ю. В., 2013

При этом макеты получали (по расчёту) 80%-ной зарядной ёмкости.

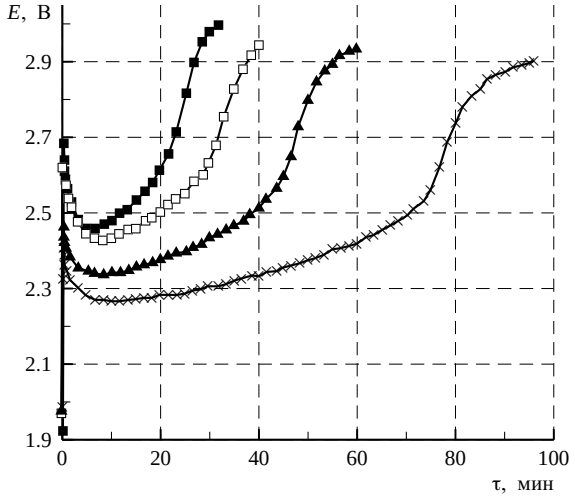


Рис. 1. Изменение напряжения в процессе одноступенчатого гальваностатического заряда в зависимости от тока заряда. Ток заряда: 0.5 (×), 0.8 (▲), 1.2 (□) и 1.5 C_{20} (■)

В процессе заряда кривая напряжение/время изменяется следующим образом:

1) после начала заряда напряжение резко возрастало; при этом величина скачка напряжения увеличивалась с ростом тока заряда (этап 1);

2) после скачка напряжение снижалось, достигая минимума (этап 2);

3) пройдя минимум, напряжение начинает возрастать со скоростью, зависящей от величины тока заряда (этап 3);

4) по мере проведения заряда происходит переход формы кривой изменения напряжение/время от выпуклой к вогнутой (этап 4);

5) далее напряжение стремится к некоторому постоянному значению, величина которого зависит от тока заряда (этап 5).

Известно, что напряжение ($E_{зар}$) в процессе заряда описывается уравнением

$$E_{зар} = E_{нрц} + \sum \Delta E + I_{зар} \cdot \sum R_{вн}, \qquad (1)$$

где $E_{нрц} = d + 0.84$ — напряжение разомкнутой цепи, d — плотность кислоты, численно выраженная в вольтах, ΔE — суммарная поляризация положительных и отрицательных электродов, $I_{зар}$ — ток заряда, $R_{вн}$ — суммарное внутреннее сопротивление.

Характер кривых $E_{зар}$-τ (см. рис. 1) может быть проанализирован с помощью уравнения (1). Начальный рост напряжения (этап 1) связан с высоким внутренним сопротивлением аккумулятора за счёт значительного содержания сульфата свинца в активных материалах и низкой концентрации кислоты. Кроме того, для начального момента заряда характерна высокая поляризация электродов из-за низкой контактной поверхности между разряженной активной массой и токопроводящими элементами электрода ($S_{конт}$), что определяет высокие значения плотности тока и поляризации соответственно. Из формулы (1) видно, что чем выше ток заряда, тем значительнее второй и третий члены уравнения (1) и, соответственно, выше $E_{зар}$.

По мере протекания заряда постепенно увеличивается величина $S_{конт}$, что снижает плотность зарядного тока и поляризацию электродов (ΔE). Кроме того, снижается внутреннее сопротивления макета за счёт уменьшения сопротивления активных масс и роста проводимости электролита в процессе заряда, связанного с повышением его концентрации. Все это приводит к наблюдаемому снижению напряжения в процессе заряда.

Далее, по мере протекания заряда, напряжение начинает возрастать. Так как рост напряжения происходит на фоне снижения сопротивления активных масс и электролита, то отмеченный факт следует связать с ростом $E_{нрц}$ и увеличением поляризации (ΔE). Рост $E_{нрц}$ определяется увеличением плотности кислоты в процессе разряда.

Рост поляризации положительного электрода определяется тем, что к началу этапа 3 завершено формирование диоксида свинца на поверхности разряженной активной массы. Дальше процесс распространяется в глубь агломератов положительной активной массы PbO_x, через слой PbO_2. Процесс заряда положительной активной массы идёт по твёрдофазному механизму по реакции $PbO_x \rightarrow PbO_2$. Скорость этого процесса зависит от скорости переноса кислорода в зону реакции. Упрощённо можно записать это схематично:

$$(2-x)H_2O = (2-x)O + 2(2-x)H^+,$$
$$PbO_x + (2-x)O = PbO_2. \qquad (2)$$

Учитывая то, что по мере заряда диффузионный путь переноса кислорода возрастает, для поддержания постоянной скорости заряда (постоянство зарядного тока) необходимо возрастание напряжения.

Рост поляризации отрицательного электрода имеет иной механизм. При заряде отрицательной активной массы протекают следующие процессы:

$$PbSO_4 \Rightarrow Pb^{+2} + SO_4^{2-},$$
$$Pb^{2+} + 2e \Rightarrow Pb. \qquad (3)$$

Первая стадия — химическая, скорость её зависит от концентрации серной кислоты. Вторая стадия — электрохимическая. Скорость процесса в целом определяется скоростью растворения сульфата свинца, растворимость которого снижается по мере роста концентрации кислоты при заряде. Таким образом, по мере заряда перенапряжение процесса восстановления сульфата свинца до губчатого свинца будет возрастать. Соотношение влияния различных факторов в итоге будет приводить к росту напряжения на этапе 3 заряда.

На этапе 4 происходит изменение характера кривой $E_{зар} - \tau$, что связано с перераспределением зарядного тока между токообразующим процессом и процессом выделения кислорода в пользу последнего.

И наконец, на последнем этапе напряжение постепенно стремится к постоянному значению. Выход на постоянное значение напряжения указывает на резкое снижение эффективности использования зарядного тока и расходование практически всего зарядного тока на процесс разложения воды, величина напряжения которого определяется плотностью тока на электродах.

Из рис. 1 видно, что длительность передачи макетам 80%-ной зарядной ёмкости при токах $1.5C_{20}$, $1.2C_{20}$, $0.8C_{20}$ и $0.5C_{20}$ составляет примерно 30, 40, 60 и 95 мин.

После проведения одноступенчатого гальваностатического заряда, для оценки фактического уровня заряженности, макеты разряжались током 20-часового режима. Полученные результаты позволили определить коэффициент эффективности заряда, значения которого даны в табл.1. Коэффициент эффективности заряда (КЭЗ) определялся как

$$КЭЗ = \frac{Q_{факт}}{I_1 \cdot \tau_1}, \qquad (4)$$

где $Q_{факт}$ — фактическая зарядная ёмкость, оцениваемая по результатам контрольного разряда, I_1, τ_1 —токи и длительности 1-й ступени заряда соответственно.

Таблица 1

Коэффициенты использования зарядного тока

Ток заряда, C_{20}	Фактическая ёмкость, %C_{20}	Переданная зарядная ёмкость, %C_{20}	Коэффициент эффективности заряда
1.5	59.7	79.5	0.76
1.2	64.8	80.1	0.81
0.8	67.0	80.0	0.83
0.5	70.3	80.0	0.88

Из табл. 1 видно, что по мере роста тока заряда в диапазоне $0.5 \div 1.5C_{20}$ коэффициент эффективности заряда снижается в диапазоне $0.88 \div 0.76$.

На практике принято использовать значение напряжение 2.45 В в качестве переходного, при достижении которого следует либо снизить ток гальваностатического заряда, либо перейти на заряд при постоянном напряжении. Выше этого значения напряжения в аккумуляторе начинается заметное газовыделение на электродах. Ранее проведённые нами бародинамические исследования [13] показали, что при напряжениях 2.40–2.45 В при гальваностатическом заряде имело место начало роста внутреннего давления в аккумуляторах, что подтверждает ранее сказанное.

Из рис. 1 следует, что минимальное напряжение при токах заряда $1.5C_{20}$ и $1.2C_{20}$ составляло примерно 2.45–2.48 В. При токах $0.8C_{20}$ и $0.5C_{20}$ зарядная ёмкость до достижения переходного напряжения 2.45В составляла 20.5 и 47.6% C_{20} соответственно.

Другой важной характеристикой процесса заряда является нагрев аккумуляторов. На рис. 2 показана зависимость роста температуры аккумулятора от тока заряда и его длительности. Температура измерялось на стенке аккумуляторов. Предварительные измерения показали, что температура стенки аккумулятора отличается не более чем на 1–2° от температуры электролита в нём.

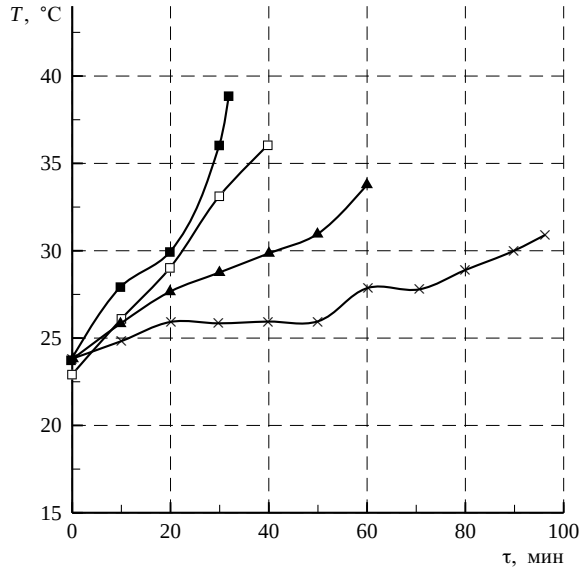


Рис. 2. Зависимость нагрева аккумуляторов в процессе заряда от величины зарядного тока и длительности заряда. Зарядный ток: 0.5 (×), 0.8 (▲), 1.2 (□) и $1.5C_{20}$ (■)

Из рисунка видно, что при токе заряда $1.5C_{20}$, к моменту достижения 80%-ной зарядной ёмкости, аккумулятор нагревается до 39°С ($\Delta T = 15°$), при

токе заряда $1.2C_{20}$ — до 36°С ($\Delta T = 12°$), при токе заряда $0.8C_{20}$ — до 34°С ($\Delta T = 10°$) и при токе заряда $0.5C_{20}$ — до 31С ($\Delta T = 7°$).

С целью подтверждения полученных на макетах результатов были проведены одноступенчатые гальваностатические заряды аккумуляторов 2СТ-140 (номинальная ёмкость 140 А·ч). На рис. 3 показано изменение напряжения в процессе такого заряда макетов СКА-10 и аккумуляторов 2СТ-140 токами 0.5 и $1.5C_{ном}$.

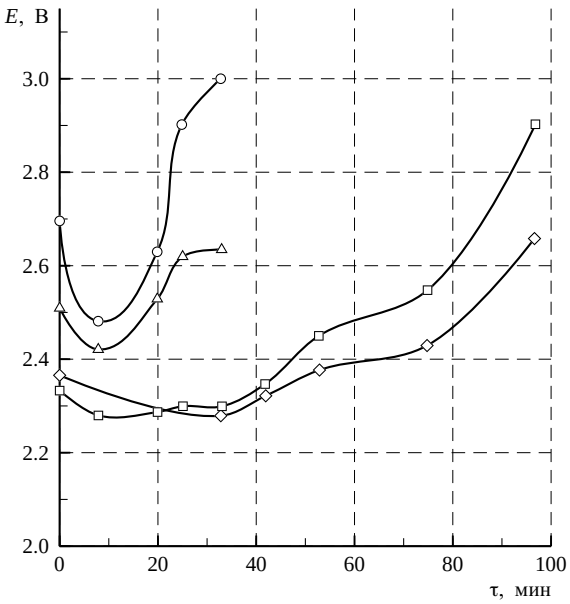


Рис. 3. Изменение напряжения в процессе заряда до 80%-ной степени заряженности макетов СКА-10 (○, □) и аккумуляторов 2СТ-140 (△, ◇) токами $1.5C_{20}$ (○, △) и $0.5C_{20}$ (□, ◇)

Видно, что характер рассматриваемых зависимостей качественно подобный, но отличен по количественным параметрам. Различия заключаются в том, что в конце заряда до 80% напряжение на макете СКА-10 при токе $1.5C_{20}$ равно 3 В, а на аккумуляторе 2СТ-140 — 2.63 В. На рис. 4 показано изменение температуры макета СКА-10 и аккумулятора 2СТ-140 в процессе заряда током 1.5 С до 80%-ной степени заряженности.

Видно, что макеты аккумуляторов СКА-10 имели значительно меньший разогрев в процессе заряда, чем аккумуляторы 2СТ-140. Известно, что разогрев аккумулятора определяется соотношением тепловыделения ($Q_{ген}$) и теплоотвода ($Q_{дисс}$), а также теплоёмкостью аккумулятора ($c_{p,акк}$) в соответствии с соотношением (5) [14]

$$dT = \frac{1}{c_{p,акк}}(dQ_{ген} - dQ_{дисс}). \qquad (5)$$

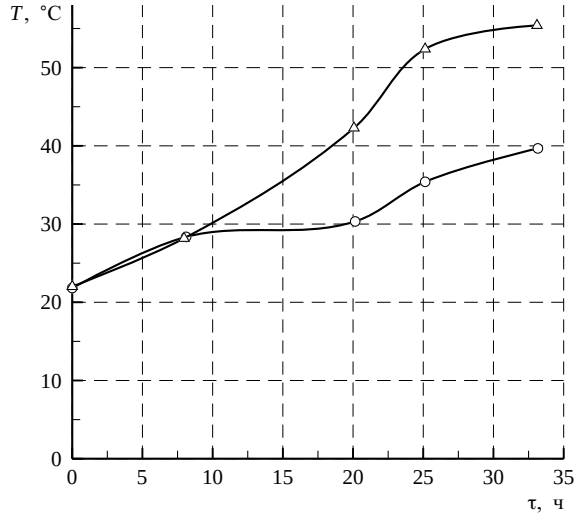


Рис. 4. Изменение температуры макета СКА-10 (○) и аккумулятора 2СТ-140 (△) в процессе заряда током $1.5C_{20}$ до 80%

При этом тепловыделение условно пропорционально объёму аккумулятора, т. е. третьей степени его размера, а теплоотвод, соответственно, поверхности аккумулятора, т. е. второй степени его размера. Больший разогрев аккумуляторов 2СТ-140 связан с меньшей величиной их относительной удельной поверхности, с которой происходит теплоотвод генерированного в аккумуляторе тепла. Из формулы (5) также видно, что разогрев аккумулятора зависит от теплоёмкости аккумулятора, которая определяется значениями теплоёмкости его компонентов. При этом теплоёмкость электролита значительно превосходит теплоёмкости других компонентов аккумулятора. Так, теплоёмкость свинца равна 128 Дж/кг·К, а кислоты 2900 Дж/кг·К. Аккумуляторы СКА-10 имели больший относительный запас кислоты. И наконец, тепловыделение зависит от внутреннего сопротивления аккумулятора.

Таким образом, меньший разогрев макетов СКА-10 связан с относительно большей площадью удельной поверхности, большим относительным запасом кислоты в аккумуляторе и меньшим внутренним сопротивлением.

В конце заряда на 80% большая часть тока расходуется на разложение воды, и напряжение определяется перенапряжением выделения кислорода и водорода на электродах. При больших токах заряда ($1.5C_{20}$) оно может быть значительным. Температура является деполяризатором реакций выделения кислорода и водорода. Рост температуры будет приводить к снижению напряжения при заряде.

В табл. 2 даны основные характеристики одноступенчатого гальваностатического заряда макетов СКА-10 до 80%-ной степени заряда.

Таблица 2

Основные характеристики одноступенчатого гальваностатического заряда макетов СКА-10

№	Ток заряда, C_{20}	Длительность, мин	Коэффициент эффективности заряда, %	Разогрев Δ, °C
1	1.5	31,4	76	15
2	1.2	40,0	81	13
3	0.8	60,0	83	10
4	0.5	95,7	88	7

Таким образом, заряд одноступенчатым гальваностатическим режимом до 80%-ной степени заряженности отличается относительно низким коэффициентом использования зарядного тока и значительным разогревом. Попытка улучшить эти параметры приводит к увеличению длительности заряда.

Двухступенчатый гальваностатический заряд

С целью повышения эффективности гальваностатического заряда рассмотрен 2-ступенчатый режим заряда токами на первой ступени 0.5 ÷ 1.5C_{20} до напряжения 2.45 В и далее током 0.5C_{20} до 80%-ной степени заряда.

На рис. 5 показано изменение напряжения при заряде макетов СКА-10 2-ступенчатыми гальваностатическими режимами:

1) 1.5C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80% (режим 1);
2) 1.2C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80% (режим 2);
3) 0.8C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80% (режим 3);
4) 0.5C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80% (режим 4).

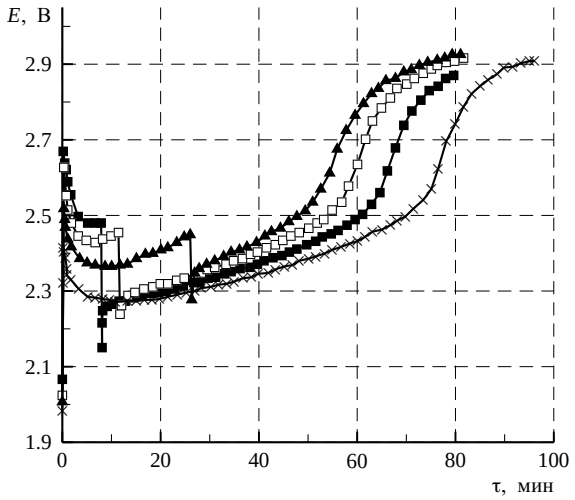


Рис. 5. Изменение напряжения при заряде 2-ступенчатыми гальваностатическими режимами: ■ — 1.5C_{20} до 2.45 В + + 0.5C_{20} до 80%; □ — 1.2C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80%; ▲ — 0.8C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80%; × — 0.5C_{20} до 2.45 В + 0.5C_{20} до 80%

В табл. 3 показаны значения ёмкости макетов СКА-10 при заряде их токами 0.5–1.5C_{20} до достижения напряжения 2.45 В в зависимости от величины тока заряда первой ступени, а также длительность такого заряда и уровень достигаемой относительной ёмкости. Из таблицы следует, что при увеличении тока заряда на первой ступени с 0.5 до 1.5C_{20} относительная зарядная ёмкость снижается с 52 до 20.6%.

После заряда макетов 2-ступенчатым режимом они были разряжены до конечного разрядного напряжения с целью оценки фактической зарядной ёмкости, полученной ими при заряде режимами 1–4 и оценки эффективности зарядов по указанным режимам. КЭЗ оценивался как

$$\text{КЭЗ} = \frac{Q_{\text{факт}}}{I_1 \cdot \tau_1 + I_2 \cdot \tau_2}, \qquad (6)$$

где $Q_{\text{факт}}$ — фактическая зарядная ёмкость, оцениваемая по результатам контрольного разряда, I_1, I_2, τ_1, τ_2 —токи и длительности 1-й и 2-й ступеней заряда соответственно. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 3

Характеристики 1-й ступени заряда

Ток заряда 1 ступени, C_{20}	Зарядная ёмкость до достижения 2.45 В, А·ч	Время заряда до достижения 2.45 В, мин	Полная зарядная ёмкость, А·ч	Относительная ёмкость 1 ступени заряда, %
1.5	1.90	8.2	9.2	20.6
1.2	2.14	11.6	9.2	23.3
0.8	3.62	27.0	10.2	35.5
0.6	5.10	50.0	10.2	50.0
0.5	5.27	62.0	10.2	52.0

Таблица 4

Эффективность зарядов по режимам 1–4

Режим заряда	Переданная зарядная ёмкость, %	Фактическая ёмкость, %	Коэффициент эффективности заряда
1	80.0	75.3	0.94
2	82.9	79.2	0.96
3	82.5	75.8	0.92
4	80.0	74.9	0.94

На основании полученных данных был проведён расчёт длительности 2-ступенчатых зарядов до 80%-ной степени заряженности. Данные расчёта представлены в табл. 5.

Таблица 5

Длительность зарядов по режимам 1–4

Режим заряда	Длительность 1 ступени заряда, ч	Длительность 2 ступени заряда, ч	Общая длительность заряда, ч
1	0.14	1.19	1.33
2	0.19	1.13	1.32
3	0.44	0.86	1.30
4	1.03	0.57	1.60

Из данных, приведённых в таблице, видно, что в пределах изменения тока первой ступени $(1.5 \div 0.8)C_{20}$ общая длительность заряда практически не изменяется. Однако при снижении тока первой ступени ниже $0.8C_{20}$ длительность заряда до 80% заметно увеличивается.

На рис. 6 показано изменение температуры макетов в процессе их заряда режимами 1 и 4. Видно, что изменение температуры мало зависит от режима заряда. Так, при заряде по режиму 1 температура макета возросла на 5°С. При этом основной разогрев произошёл на 1 ступени заряда (ток $1.5C_{20}$). При заряде по режиму 4 аккумуляторы повысили температуру на 7°С. Некоторое повышение конечной температуры макета, заряжаемого по второму режиму, может быть связано с большей длительностью заряда и/или повышенным сопротивлением макета.

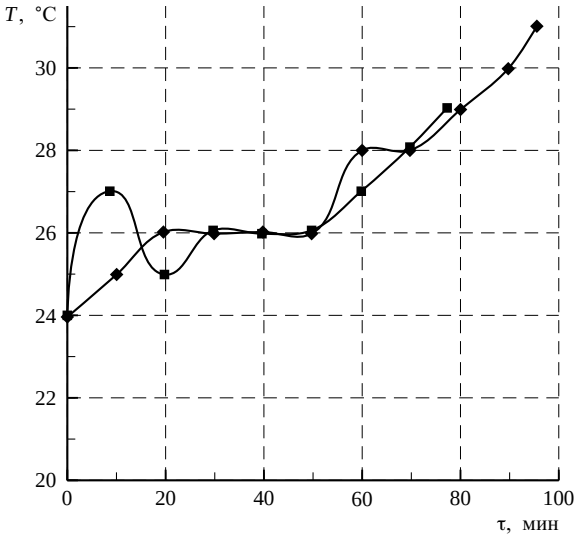


Рис. 6. Изменение температуры макетов в процессе заряда режимами 1 (■) и 4 (♦)

В табл. 6 даны основные характеристики 2-ступенчатого гальваностатического заряда макетов СКА-10 до 80%-ной степени заряда.

Таблица 6

Основные характеристики 2-ступенчатого гальваностатического заряда макетов СКА-10

Режим заряда	Длительность заряда, ч	Коэффициент эффективности заряда	Разогрев Δ, °С
1	1.33	0.94	5
2	1.32	0.96	5
3	1.3	0.92	6
4	1.60	0.94	7

Видно, что 2-ступенчатый режим заряда имеет преимущества перед одноступенчатым зарядом по таким параметрам, как коэффициент эффективности заряда и разогрев, что позволит иметь достаточно большой срок службы аккумуляторов и низкий уровень их обслуживания в процессе эксплуатации.

Ранее в работе [7] нами было показано, что наименьшим ресурсом обладали аккумуляторы, имевшие ток на первой ступени $1.5C_{ном}$, а наибольшим — аккумуляторы, имевшие ток на первой ступени $0.5C_{ном}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрен алгоритм ускоренного заряда свинцово-кислотного аккумулятора, включающего этап гальваностатического заряда до 80%-ной степени заряженности и этап заряда импульсным током до полного заряда аккумулятора.

Изучены различные режимы одноступенчатого и двухступенчатого гальваностатического зарядов и дана оценка влияния этих режимов на коэффициент эффективности заряда и разогрев аккумуляторов. Полученные данные позволяют сделать обоснованный выбор режима первого этапа ускоренного заряда до 80%-ной степени заряженности.

В последующих работах предполагается представить результаты по выбору параметров импульсного ускоренного заряда свинцовых аккумуляторов с 80 до 100%-ной степени заряженности.

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rand D.* Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2004.

2. *Ikeya T., Savada N., Takagi S.* // J. Power Sources. 2000. Vol. 91. P. 130–136.

3. *Moseley P. T* // J. Power Sources. 2004. Vol. 127. P. 27–32.

4. *Catherino H., Feres F.* // J. Power Sources. 2004. Vol. 129. P. 113–120.

5. *Каменев Ю. Б., Лушина М. В., Васина И. А.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 3. С. 146–151.

6. *Каменев Ю. Б., Чунц Н. И., Леонов В. Н., Штомпель Г. А.* // Электрохим. энергетика. 2011. Т. 11, № 1. С. 33–38.

7. *Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А., Чунц Н. И.* // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 2. С. 64–71.

8. *Pavlov D., Petkova G., Dimitrov M.* // J. Power Sources. 2000. Vol. 87. P. 39–56.

9. *Pavlov D., Petkova G.* // J. Power Sources. 2003. Vol. 113. P. 355–362.

10. *James M., Grumment J., Rowan M.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. P. 878–883.

11. *Lam L. T., Orgum H., Lim O. V.* // J. Power Sources. 1995. Vol. 53. P. 215–228.

12. *Kim S., Hong W.* // J. Power Sources. 2000. Vol. 89. P. 93–101.

13. *Kamenev Yu., Chunts N.* // J. Power Sources. 2002. Vol. 108. P. 58–63.

14. *Berndt D.* Maintenance-Free Batteries. New York : Research Studies Press Ltd. ; John Wiley & Sons Inc., 1997.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 77–82

УДК 621.355.2

УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ЗАРЯДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА. 3. ИМПУЛЬСНЫЙ ЗАРЯД

Ю. Б. Каменев, Г. А. Штомпель

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lushina@mail.wplus.net

Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Рассмотрена стратегия ускоренного режима заряда свинцово-кислотных аккумуляторов, включающая гальваностатический заряд до 80%-ной степени заряженности и импульсный заряд до 100%. В работе исследовано влияние на эффективность заряда и разогрев аккумуляторов основных параметров импульсного заряда: амплитуды и длительности зарядного импульса, длительности паузы, общей продолжительности импульсного заряда.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, высокоскоростной заряд, разогрев аккумуляторов, импульсный заряд.

Strategy of the accelerated mode of the charge of the lead-acid batteries, including constant current charge to 80% state-of-charge and a pulse charge to 100% is considered. Influence of key parameters of a pulse charge (amplitude and duration of charge pulse, duration of a pause, the general duration of a pulse charge) on the efficiency of a charge and a heat-up of batteries are studied in this work.

Key words: lead-acid battery, high-rate charge, heat-up of batteries, pulse charge.

Продолжение (см. 2013. Т. 13, № 2. С. 70–76).

ВВЕДЕНИЕ

Одним из существенных недостатков свинцово-кислотных аккумуляторов является длительность их заряда. При этом основное время затрачивается на заряд от 80 до 100%-ной степени заряженности аккумулятора, т. е. на заключительную стадию заряда. В работах [1–3] показано, что применение импульсного режима заряда значительно сокращает его продолжительность. Кроме того, снижение длительности последней ступени заряда в гальваностатическом режиме позволяет: 1) снизить скорость газовыделения на 20–30% и, соответственно, сократить потери воды; 2) увеличить разрядную ёмкость; 3) снизить выделение аэрозолей кислоты; 4) уменьшить скорость коррозии токоотводов; 5) снизить степень необратимой сульфатации электродов; 6) сократить расходы на обслуживание батарей.

По мнению авторов работ [1–3], положительный эффект от применения импульсного тока связан с его влиянием на структуру активных масс и степень её кристалличности. Кроме того, импульсный заряд позволяет снижать ионный дисбаланс в аккумуляторе и уменьшать температуру последнего.

При заряде постоянным током на последней ступени образуются крупные кристаллы активной массы, что снижает величину её поверхности. При пульсирующем токе потенциал электрода выше, что увеличивает скорость образования новых зародышей кристаллов и способствует измельчению структуры активной массы. Кроме того, во время паузы на поверхности кристаллов адсорбируются различные ионы, что повышает перенапряжение роста кристаллов и способствует формированию новых центров кристаллизации.

По данным Д. Павлова [4], при заряде активной массы в ней формируются как кристаллические, так и аморфные (гель) зоны. Последние во многом обеспечивают работоспособность активной массы за счёт их высокой протонной проводимости и снижения сопротивления контакта между агломератами активной массы. Длительный заряд при постоянном токе повышает степень кристалличности активной массы и нарушает оптимальное соотношение между кристаллическими и гель зонами.

В процессе импульсного заряда во время паузы диффузия оптимизирует распределение ионов в объёме электролита, что позволяет реализовывать повышенные плотности тока заряда. Во время паузы происходит диссипация тепла. Снижение температуры повышает перенапряжение выделения газов, снижает образование аэрозолей кислоты, уменьшает скорость коррозии токоотводов и, в конечном итоге, повышает срок службы аккумулятора.

В работе [5] нами был предложен алгоритм ускоренного заряда, включающий гальваностатический заряд до 80%-ной степени заряженности и последующий заряд импульсным током до полного заряда аккумулятора.

В настоящей работе рассмотрен импульсный заряд свинцового аккумулятора, имеющего 80%-ную начальную степень заряженности. Алгоритм импульсного заряда представлял собой чередование

© КАМЕНЕВ Ю. Б., ШТОМПЕЛЬ Г. А., 2013

зарядных импульсов и пауз. В работе исследовалось влияние амплитуды и длительности зарядного импульса, а также продолжительности паузы на эффективность процесса заряда.

1. МЕТОДИКА

В соответствии с предложенным алгоритмом ускоренного заряда после гальваностатического этапа, на котором аккумуляторы получают 80% зарядной ёмкости, проводили заряд импульсным током путём чередования зарядного импульса с паузой. В настоящей работе параметры импульсного заряда изменялись в следующих диапазонах: 1) амплитуда зарядного импульса ($I_{зи}$) : $0.1 \div 1.1C_{ном}$; 2) длительность зарядного импульса ($t_{зи}$) : $20 \div 1500$ мс; 3) длительность паузы ($t_{пауз}$) : $50 \div 2000$ мс.

Испытания проводили на макетах аккумуляторов с номинальной ёмкостью 8÷ А·ч. Размеры электродов 80×50×4.1 мм, счёт сборки 2(+)/3(−). Плотность кислоты 1.28 г/см^3. Испытания проводили при комнатной температуре.

Предварительно макеты циклировали для набора аккумуляторами ёмкости с целью установления её номинального значения. За номинальную ёмкость ($C_{ном}$) принималась ёмкость 10 часового разряда. При циклировании на набор ёмкости аккумуляторы заряжали 3 ступенчатым режимом заряда и разряжали до конечного напряжения 1.80 В. Всего проводили 10–20 подготовительных циклов до контрольного разряда, на котором определялась номинальная ёмкость.

После определения номинальной ёмкости проводили исследование влияния параметров $I_{зи}$, $t_{зи}$, $t_{пауз}$ и t (общее время заряда) на разрядную ёмкость аккумуляторов. При исследовании каждого из указанных параметров остальные параметры имели постоянное значение.

Общий алгоритм испытания включал:

1) заряд 3-ступенчатым гальваностатическим режимом: ток 1 ступени $0.5C_{ном}$, до напряжения 2.45 В; ток 2 ступени $0.2C_{ном}$, до напряжения 2.45 В; ток 3 ступени $0.05C_{ном}$, до напряжения 2.6 В (коэффициент перезаряда 1.06–1.12); общая длительность заряда примерно 5 ч;

2) 1-й контрольный разряд током $0.1C_{ном}$ до конечного напряжения 1.80 В.

3) заряд 3-ступенчатым гальваностатическим режимом (п.1);

4) разряд током $0.1C_{ном}$ на 20% (остаточная степень заряженности 80%);

5) заряд импульсным режимом с заданными параметрами $I_{зи}$, $t_{зи}$, $t_{пауз}$; время заряда 20–50 мин;

6) 2-й контрольный разряд током $0.1C_{ном}$ до конечного напряжения 1.80 В.

Для обеспечения представленного выше алгоритма испытаний были использованы автоматизированные зарядно-разрядные устройства АЗРИВК2-15А-18В и УЗРИ-5А-18В, а также импульсные потенциостаты ELINS P-150I.

Испытания при каждом наборе параметров проводили не менее 2–3 раз. Далее строили зависимость влияния каждого параметра на относительную разрядную ёмкость и выбирали его оптимальное значение. В процессе испытания проводились измерения напряжения на клеммах макета и температуры стенки аккумулятора. Предварительно было установлено, что в условиях испытаний температура стенки макета практически равна температуре электролита в аккумуляторе.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Влияние амплитуды зарядного импульса

В настоящей работе исследовалось влияние амплитуды зарядного импульса на эффективность заряда. Амплитуда зарядного импульса изменялась в диапазоне $0.1 \div 1.1C_{ном}$.Длительность зарядного импульса составляла 200 мс, длительность паузы — 50 мс, общее время заряда 20–50 мин.

На рис. 1 представлена зависимость относительной разрядной ёмкости аккумуляторов от амплитуды зарядного импульса. Видно, что зависимость $C = f(I_{зи})$ носит экстремальный характер.

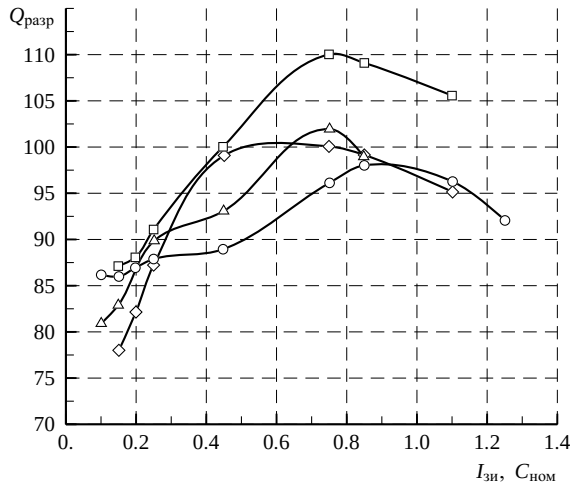


Рис. 1. Зависимость относительной разрядной ёмкости макетов от амплитуды зарядного импульса. Длительность импульсного заряда 20 (○), 30 (△), 50 (□) и 50 мин (ёмкость приведена к 20 °С) (◇). Параметры заряда: $t_{зи} = 200$ мс, $t_{пауз} = 50$ мс

Превышение разрядной ёмкости уровня 100% связано с разогревом аккумуляторов в процессе импульсного заряда. На рис.2 показано изменение температуры макетов в процессе импульсного заряда в зависимости от величины тока зарядного импульса. Известно, что разрядная ёмкость свинцового аккумулятора возрастает при росте его температуры. На рис. 1 показана зависимость относительной разрядной ёмкости макета от величины тока зарядного импульса при реальной температуре испытаний и та же зависимость после приведения ёмкости к 20°C. Видно, что после приведения разрядной ёмкости к 20°C её значение не превышает 100%.

Таким образом, было показано, что зависимость относительной ёмкости макета от величины тока зарядного импульса носит экстремальный характер с максимумом в диапазоне $0.7 \div 0.8 C_{\text{ном}}$. Это указывает на наличие, как минимум, двух факторов, противоположно влияющих на рассматриваемую зависимость. Для оценки зарядной ёмкости ($Q_{\text{зар}}$) можно записать

$$Q_{\text{зар}} = k \cdot I_{\text{зи}} \cdot t_{\text{зи}} \cdot \nu \cdot t, \qquad (1)$$

где k — коэффициент использования зарядного тока, определяющий долю зарядного тока, идущего на токообразующий процесс; $\nu = \frac{1}{t_{\text{зи}} + t_{\text{пауз}}}$ — частота импульсного тока, $I_{\text{зи}}$. Далее можно записать, что

$$Q_{\text{зар}} = k \cdot I_{\text{зи}} \cdot t \cdot t_{\text{зи}} \cdot \frac{1}{t_{\text{зи}} + t_{\text{пауз}}}. \qquad (2)$$

Из формулы (2) следует очевидный факт, что с ростом тока зарядного импульса зарядная ёмкость должна возрастать, что и наблюдается при $I_{\text{зи}}$, принадлежащем диапазону $(0 \div 0.75) C_{\text{ном}}$. Однако зависимость эта не линейна, так как не весь ток зарядного импульса идёт на заряд аккумулятора. Часть тока зарядного импульса идёт на процессы газовыделения ($I_{\text{газ}}$). Этот ток зависит от степени заряженности аккумулятора (θ) и величины тока импульсного заряда, т. е. $I_{\text{газ}} = F(\theta, I_{\text{зи}})$. В работе [6] показано, что в диапазоне 80–100%-й степени заряженности, т. е. в диапазоне импульсного заряда, эффективность заряда значительно снижается с ростом степени заряженности аккумулятора.

Для коэффициента использования тока можно записать, что $k = I_{\text{зар}}/I_{\text{зи}}$, где $I_{\text{зар}} = I_{\text{зи}} - I_{\text{газ}}(\theta, I_{\text{зи}})$ — ток, идущий непосредственно на заряд аккумулятора. Тогда

$$Q_{\text{зар}} = \frac{[I_{\text{зи}} - I_{\text{газ}}(\theta, I_{\text{зи}})] \cdot t_{\text{зи}} \cdot t}{t_{\text{зи}} + t_{\text{пауз}}}. \qquad (3)$$

Из формулы (3) следует, что зависимость зарядной ёмкости от параметров импульсного заряда носит сложный, неоднозначный характер. Это связано с тем, что ток, идущий непосредственно на заряд аккумулятора, зависит от: 1) степени заряженности аккумулятора; 2) величины тока зарядного импульса; 3) длительности зарядного импульса; 4) длительности паузы между зарядными импульсами. Таким образом, с ростом тока зарядного импульса, при достижении им определённого уровня, эффективность заряда должна снижаться по следующим причинам. Во-первых, с ростом тока заряда возрастает температура аккумулятора, как показано на рис. 2, что приводит к снижению перенапряжения газовых процессов и уменьшению эффективности использования зарядного тока. Во-вторых, с ростом тока заряда, при снижении запаса непрореагировавшей активной массы, происходит рост плотности зарядного тока и, соответственно, рост поляризации электродов.

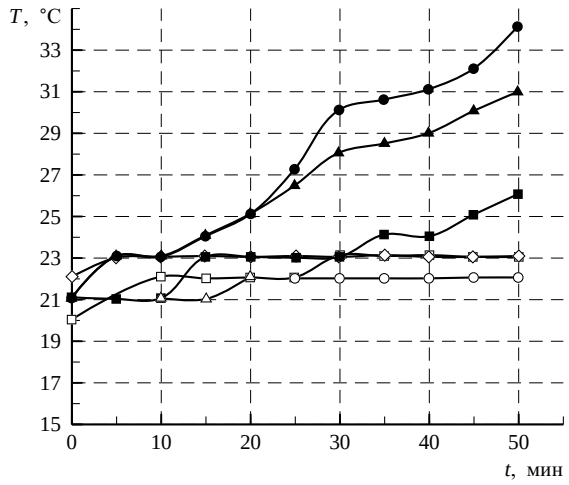


Рис. 2. Изменение температуры макета в процессе импульсного заряда при амплитуде зарядного импульса 0.10 (○), 0.15 (△), 0.20 (□), 0.25 (◇), 0.45 (■), 0.75 (▲) и 1.10 $C_{\text{ном}}$ (●). Параметры заряда: $t_{\text{зи}} = 200$ мс, $t_{\text{пауз}} = 50$ мс

На рис. 3 показано изменение напряжения аккумуляторов в процессе импульсного заряда в зависимости от тока зарядного импульса. Видно, что при малых токах ($0.1 \div 0.15 C_{\text{ном}}$) напряжение в процессе заряда изменяется незначительно в пределах 2.2÷2.4 В. При токе импульсного заряда $0.20 \div 0.25 C_{\text{ном}}$ напряжение растёт в пределах 2.3÷2.5 В в течение 30 мин. Затем происходит заметный рост напряжения с 2.5 до 2.8 В за 20 мин, т. е. скорость роста напряжения возрастает с 0.0067 до 0.015 В/мин. Рост напряжения указывает на возрастающую роль процесса газовыделения на электродах. При токе $0.45 C_{\text{ном}}$ напряжение быстро возрастает со средней скоростью 0.3 В/мин в течение примерно 20 мин и затем стремиться к постоянному значению но уровне 2.98 В. При токе $0.75 C_{\text{ном}}$, напряжение растёт в диапазоне 0–10 мин со скоростью 0.65 В/мин и достигает предельного

значения 3.06 В. И наконец, при токе $1.1C_{ном}$ напряжение достигает предельного значения 3.10 В через примерно 10 мин. Таким образом, чем выше ток заряда, тем быстрее макет выходит на режим работы, когда практически весь зарядный ток идёт на выделение водорода и кислорода.

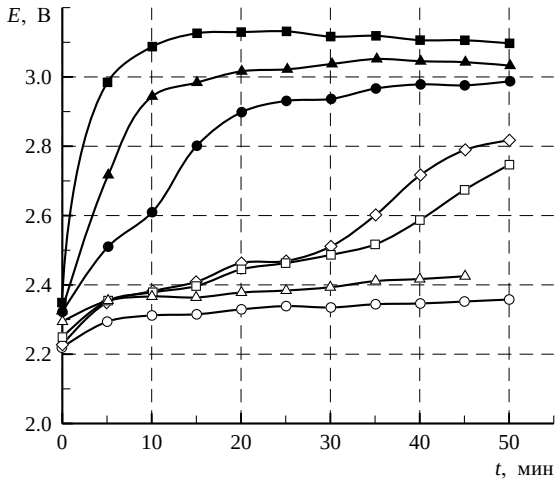


Рис. 3. Изменение напряжения в процессе импульсного заряда. Ток импульсного заряда: 0.10 (○), 0.15 (△), 0.20 (□), 0.25 (◇), 0.45 (●), 0.75 (▲) и 1.10 $C_{ном}$ (■). Параметры заряда: $t_{зи}$ = 200 мс, $t_{пауз}$ = 50 мс

Зависимость напряжения при достижении им постоянного значения как функции логарифма тока зарядного импульса, построенная для трёх значений тока 0.45, 0.75 и 1.10 $C_{ном}$, носит линейный характер, что подтверждает сказанное выше.

Таким образом, для импульсного режима заряда, когда $t_{зи}$= 200 мс, $t_{пауз}$ = 50 мс, зависимость времени импульсного заряда от величины тока зарядного импульса приблизительно соответствует: при $0.25C_{ном}$ — более 50 мин; при $0.45C_{ном}$ — примерно 20 мин; при $0.75C_{ном}$ — примерно 15 мин; при 1.1 °$C_{ном}$ — примерно 10 мин.

2.2. Влияние длительности зарядного импульса

Влияние длительности зарядного импульса изучалось при $I_{зи}$= $0.45C_{ном}$, $t_{пауз}$ = 50 мс. При этом длительность зарядного импульса изменялась в диапазоне 50–1500 мс.

Из уравнения (3) вытекает неявная зависимость зарядной ёмкости от длительности зарядного импульса. С одной стороны, с увеличением времени зарядного импульса должна возрастать длительность заряда, но, с другой стороны, при сохранении длительности паузы снижается количество зарядных импульсов за период заряда. В дифференциальной форме зависимость зарядной ёмкости от длительности зарядного импульса можно записать как

$$dQ_{зар} = I_{зар} \cdot \nu \cdot t \cdot dt_{зи}. \qquad (4)$$

Решая уравнения (4) при начальных условиях $t_{зи} = 0$, $Q_{зар} = 0$, получим:

$$dQ_{зар} = I_{зар} \cdot \frac{t}{t_{зи} + t_{пауз}} dt_{зи}, \qquad (5)$$

$$Q_{зар} = I_{зар} \cdot t \cdot \ln\left(t_{зи} + t_{пауз}\right) + c, \qquad (6)$$

$$Q_{зар} = I_{зар}(\theta, I_{зи}) \cdot t \cdot \ln\left(1 + \frac{t_И}{t_{пауз}}\right). \qquad (7)$$

Таким образом, из уравнения (7) вытекает, что с ростом длительности зарядного импульса зарядная ёмкость должна возрастать с постоянным замедлением скорости роста ($Q_{зар} = f(\ln t_{зи})$).

На рис. 4 представлена зависимость относительной разрядной ёмкости макетов от длительности зарядного импульса ($t_{зи}$) и продолжительности импульсного заряда (t). Видно, что разрядная ёмкость макетов непрерывно возрастает в диапазоне длительности зарядного цикла 50–1000 мс. Однако, при значительном увеличении длительности зарядного импульса (выше 1000 мс) наблюдается некоторое снижение разрядной ёмкости. Можно предположить, что такое снижение связано с уменьшением эффективности зарядного тока за счёт увеличения доли тока зарядного импульса, идущей на газовыделение

$$Q_{зар} = (I_{зи} - I_{газ}(\theta)) \cdot t \cdot \ln\left(1 + \frac{t_{зи}}{t_{пауз}}\right), \qquad (8)$$

где θ — степень заряженности аккумулятора.

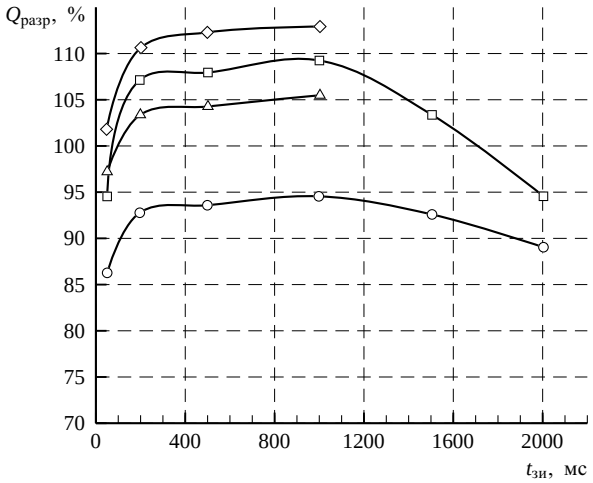


Рис. 4. Зависимость относительной разрядной ёмкости от длительности зарядного импульса. Параметры импульсного заряда: ○ — $I_{зи} = 0.45C_{ном}$, $t_{пауз}$ = 50 мс, t = 20 мин; △ — $I_{зи} = 0.45C_{ном}$, $t_{пауз}$ = 50 мс, t = 30 мин; □ — $I_{зи} = 0.45C_{ном}$, $t_{пауз}$ = 50 мс, t = 50 мин (макет 1); ◇ — $I_{зи} = 0.45C_{ном}$, $t_{пауз}$ = = 50 мс, t = 50 мин (макет 2)

На рис. 5 представлена зависимость изменения напряжения макета от длительности зарядного импульса и продолжительности импульсного заряда. Видно, что через определённый период заряда наступает момент, когда практически весь ток идёт на разложение воды, о чём свидетельствует постоянство напряжения во времени. На основании данных приведённых на рис. 5, может быть получена зависимость времени достижения постоянного напряжения разложения воды от длительности зарядного импульса. Такая зависимость позволяет определить длительность импульсного заряда как функцию длительности зарядного импульса. Так, для длительностей зарядного импульса 50, 200, 500 и 1000 мс последняя составляет 60, 35, 25 и 20 мин соответственно.

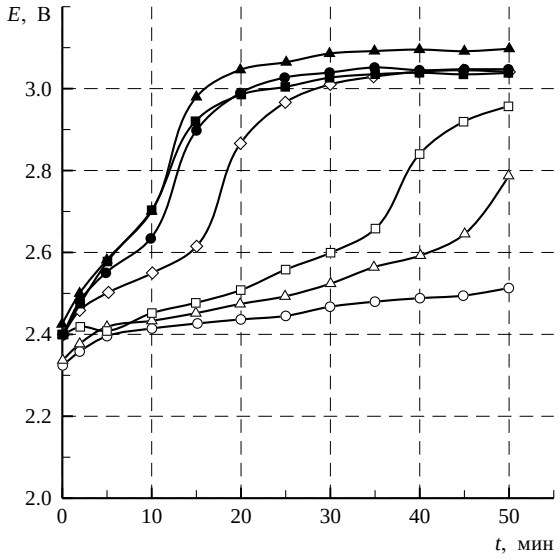


Рис. 5. Зависимость напряжения в импульсе заряда от длительности зарядного импульса. Длительность зарядного импульса: 20 (○), 35 (△), 50 (□), 200 (◇), 500 (●), 1000 (▲) и 1500 мс (■). Параметры заряда: $I_{зи} = 0.45C_{ном}$; $t_{пауз} = 50$ мс

На рис. 6 показана зависимость температуры аккумулятора в процессе заряда от длительности зарядного импульса и продолжительности импульсного заряда. Видно, что чем больше продолжительность импульсного заряда, тем значительнее рост температуры. Увеличение температуры, в свою очередь, приводит к снижению перенапряжения газовых процессов и уменьшению эффективности использования зарядного тока. Всё это в соответствии с уравнением (8), способствует снижению разрядной ёмкости из-за уменьшения зарядной ёмкости.

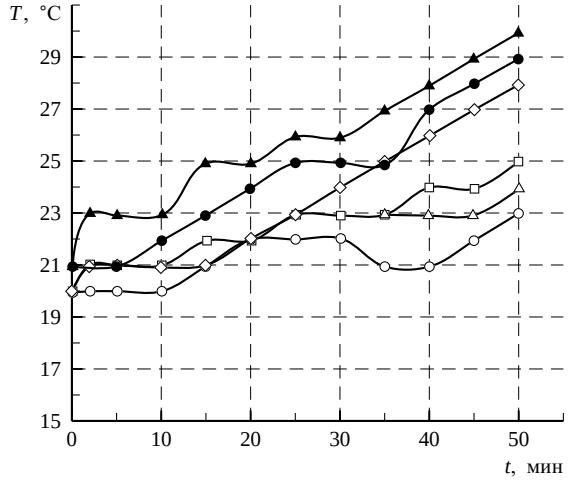


Рис. 6. Зависимость температуры макета в процессе заряда от длительности зарядного импульса и времени импульсного заряда. Длительность зарядного импульса: 20 (○), 50 (△), 200 (□), 500 (◇), 1000 (●), 1500 мс (▲). Параметры заряда: $I_{зи} = 0.45C_{ном}$; $t_{пауз} = 50$ мс

2.3. Влияние длительности паузы

Следует ожидать, что применение паузы при заряде должно повышать эффективность использования зарядного тока, что позволит повысить амплитуду тока зарядного импульса. Повышение эффективности использования зарядного тока связано с диссипацией тепла в паузе и охлаждением аккумулятора при заряде. Снижение температуры способствует росту перенапряжения газовых процессов, что повышает эффективность использования зарядного тока. Кроме того, при заряде постоянным током имеет место рост концентрации кислоты в положительном и отрицательном электродах в соответствии с реакциями (9):

$$\begin{aligned} &(+) \quad PbSO_4 + 2H_2O \Rightarrow PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^-, \\ &(-) \quad PbSO_4 + H^+ \Rightarrow Pb + HSO_4^-. \end{aligned} \qquad (9)$$

Диффузия кислоты при относительно больших зарядных токах не успевает снизить рост её концентрации, что приводит к снижению эффективности заряда положительной активной массы, так как для этой реакции оптимальным является использование разбавленной кислоты. Рост плотности кислоты приводит к повышению перенапряжения зарядных реакций, росту поляризации электродов и напряжения аккумулятора. При этом повышается скорость выделения кислорода и снижается эффективность заряда положительного электрода. При импульсном заряде во время паузы происходит снижение концентрации кислоты за счёт диффузионных процессов, что повышает эффективность последующего зарядного импульса и позволяет увеличить его амплитуду. Таким образом, выбор длительности паузы

является важным этапом оптимизации режима заряда.

На рис. 7 показана зависимость разрядной ёмкости от длительности паузы и продолжительности импульсного заряда. Следует учитывать, что увеличение паузы, с одной стороны, снижает температуру аккумулятора и концентрацию кислоты в зоне реакции, но, с другой стороны, снижает суммарную длительность зарядного процесса при постоянстве времени импульсного заряда. Из рис. 7 видно, что увеличение длительности паузы при постоянстве продолжительности заряда приводит к снижению степени заряженности макетов, что связано с уменьшением суммарной длительности заряда. Однако в области относительно невысоких длительностей паузы (0÷100 мс) была отмечена экстремальная зависимость $Q_{разр} = f(t_{пауз})$ с максимумом в области 50–100 мс. Очевидно, что в этом диапазоне, при величине используемого тока зарядного импульса 200 мс, и находится оптимальное значение продолжительности паузы.

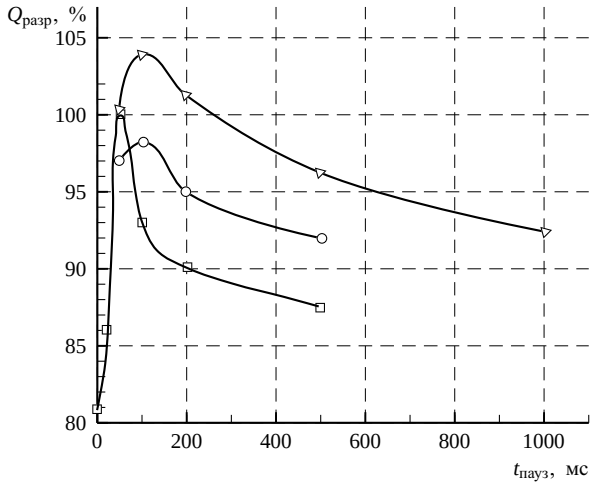


Рис. 7. Зависимость разрядной ёмкости от длительности паузы и продолжительности импульсного заряда. Параметры заряда: $I_{зи} = 0.45C_{ном}$; $t_{зи} = 200$ мс, $t = 20$ мин (○); $I_{зи} = 0.45C_{ном}$; $t_{зи} = 200$ мс, $t = 30$ мин (△); $I_{зи} = 0.80C_{ном}$; $t_{зи} = 200$ мс, $t = 10$ мин (□)

На рис. 8 представлена зависимость изменения температуры макета в процессе импульсного заряда от длительности паузы. Видно, что по мере увеличения продолжительности паузы разогрев аккумуляторов снижается, что должно приводить к повышению эффективности заряда.

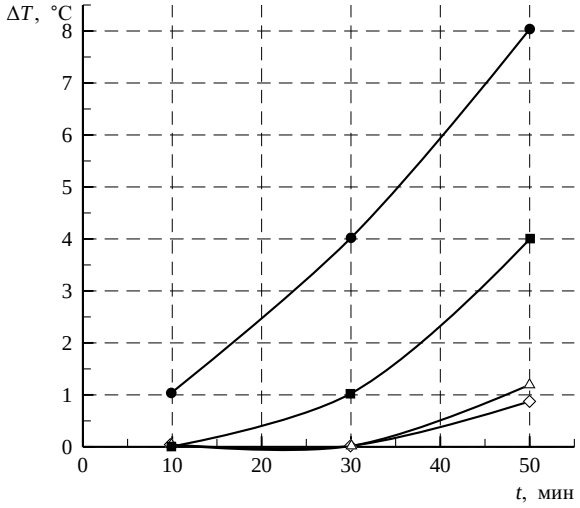


Рис. 8. Зависимость роста температуры макетов от длительности паузы и продолжительности импульсного заряда. Параметры заряда: $I_{зи} = 0.45C_{ном}$; $t_{зи} = 200$ мс. Длительность паузы: 0 (●), 100 (□), 500 (△) и 2000 мс (◇)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс заряда частично заряженных (80%) свинцовых аккумуляторов импульсным током, представляющим собой чередование зарядных импульсов и пауз.

Изучено влияние на эффективность заряда и разогрев аккумуляторов основных параметров импульсного заряда, таких как амплитуда и длительность зарядного импульса, длительность паузы, общая продолжительность импульсного заряда.

В следующей статье будет рассмотрен импульсный заряд асимметричным током.

Продолжение следует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *James M., Grumment J., Rowan M.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 162. P. 878–883.

2. *Lam L. T., Orgum H., Lim O. V.* // J. Power Sources. 1995. Vol. 53. P. 215–228.

3. *Kim S., Hong W.* // J. Power Sources. 2000. Vol. 89. P. 93–101.

4. *Rand D.* Valve-Regulated Lead-Acid Batteries. Amsterdam ; Boston ; London : Elsevier, 2004.

5. *Каменев Ю. Б., Штомпель Г. А., Чунц Н. И.* // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 2. С. 64–71.

6. *Vechy S. L.* // Absolute Technology, professional papers / GNB Industrial Battery Company, GB-3819, REV 9/98. P. 41–49.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 83–89

УДК 621.352; 544.6

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И КОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК РАЗЛИЧНЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ЩЕЛОЧНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

А. З. Жук, А. В. Илюхина, А. С. Илюхин, Б. В. Клейменов, М. Нагаяма[1]

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия
[1]*ООО «Ниссан Мотор», Канагава 237–8623, Япония*

E-mail: 666Zhuk@ihed.ras.ru
Поступила в редакцию 26.04.13 г.

Алюминий является одним из наиболее энергоёмких материалов, на основе которого разработаны воздушно-алюминиевые электрохимические генераторы с удельной энергией более 300 Вт·ч/кг. Такие генераторы могут рассматриваться в качестве перспективного источника энергии для электромобиля, поскольку помимо высокой энергоёмкости они обладают рядом преимуществ, а именно возможностью организации замкнутого по алюминию производственного цикла и использования тепла, выделяющегося при работе генератора, для отопления салона электромобиля.

Работа воздушно-алюминиевых генераторов наиболее эффективна при использовании сплавов алюминия с индием в щелочном электролите с добавками солей олова в качестве ингибитора коррозии, однако остаётся мало изученным вопрос о влиянии температуры на процесс анодного и коррозионного растворения алюминия в этих условиях и о величине максимальной удельной мощности. В настоящей стае исследуется влияние температуры на процесс анодного растворения алюминия и его сплавов при максимально достижимой плотности тока.

Ключевые слова: алюминиевые аноды, воздушно-алюминиевый электрохимический генератор, поляризационные кривые, коррозионные кривые.

Aluminum is one of the most energy-intensive materials, which is the base for the air-aluminum electrochemical generators (AA ECG) with a specific energy of 300 W·h/kg. Such generators can be considered as a promising source of energy for electric vehicle due to their advantages such as high energy, the possibility of organizing a closed cycle of aluminum production and use of heat generated by the AA ECG for heating the interior of the electric vehicle.

The operation of AA ECG is most effective when aluminum alloys with indium in an alkaline electrolyte (with the addition of tin salts as a corrosion inhibitor) are used. The subjects of temperature influence on the anodic dissolution and aluminum corrosion and maximum power density are still not enough studied. This article is devoted to the study of the temperature effect on the anodic dissolution of aluminum and its alloys at the maximum achievable current density.

Key words: aluminum anodes, air-aluminum electrochemical generator, polarization curves, corrosion curves.

ВВЕДЕНИЕ

Решение проблемы создания экологически чистых транспортных средств определяется успехами в области разработки электрохимических источников энергии, обладающих высокой удельной энергоёмкостью. Воздушно-алюминиевый электрохимический генератор (ВА ЭХГ) со щелочным электролитом может рассматриваться как весьма перспективный источник энергии для электромобилей. Его удельная энергия сопоставима с удельной энергией воздушно-водородных топливных элементов с учётом массы системы хранения водорода и значительно выше, чем у литий-ионных аккумуляторов.

Используемый в качестве энергоносителя алюминий является самым распространённым в природе металлом, характеризующимся весьма высоким энергетическим потенциалом [1]. Продукты электрохимического окисления алюминия (гидроксоалюминаты и гидроксид) легко включаются в цикл Байера, широко используемый в промышленности при производстве этого металла [1, 2].

Дополнительным преимуществом электромобиля, оснащённого воздушно-алюминиевым ЭХГ, является возможность адаптации его работы к условиям холодного климата. Электрический КПД воздушно-алюминиевого электрохимического генератора составляет 45–50%, остальная часть энергии алюминия выделяется в виде тепла с достаточным для обогрева салона потенциалом (рабочая температура ЭХГ составляет 50–70°С). Кроме того, поскольку электролитом и основным теплоносителем воздушно-алюминиевого генератора является водный раствор щёлочи, электромобиль можно оснастить простой системой предпускового подогрева, например электрической, питаемой от внешней сети.

В свете проблемы создания воздушно-алюминиевого источника энергии для электромобилей представляется весьма существенным вопрос о максимально достижимой мощности подобного источника, в частности о максимальных значениях анодного тока при приемлемых значениях потенциала, и влиянии на эти предельные значения температуры, при которой происходит электрохимическая реакция.

© ЖУК А. З., ИЛЮХИНА А. В., ИЛЮХИН А. С., КЛЕЙМЕНОВ Б. В., НАГАЯМА М., 2013

В настоящее время известно достаточно большое количество работ, посвящённых исследованиям алюминия и его сплавов в качестве энергоносителя для воздушно-алюминиевых полутопливных элементов [3–5]. Установлено, что характеристики анодов определяются составом применяемого алюминия и электролита. Наибольшие значения анодных токов при умеренной степени поляризации были получены в щелочных электролитах с концентрацией 4–8 моль/л. В качестве щелочного электролита использовались водные растворы NaOH или KOH. Использование раствора NaOH представляется предпочтительным, так как в этом случае продукты реакции наиболее просто включаются в промышленный Hall-Heroult процесс [6].

К настоящему времени исследовано значительное количество анодных материалов, изготовленных из алюминия различной чистоты, а также его сплавов с такими металлами, как Ga, In, Sn, Zn, Mg, Ca, Pb, Hg, Mn и Tl. Высокие значения анодного потенциала и тока были получены в опытах с алюминием высокой чистоты [6]. Отмечалось, что увеличение количества примеси в чистом алюминии с 0.001% (содержание Al 99.999%) до 0.05% (содержание Al 99.95%) снижает фарадеевский КПД анода приблизительно на 4% (с 95.6 до 91.2%).

Легирование алюминия чистотой 99.99–99.8% добавками индия обеспечивает высокую электрохимическую активность анода при фарадеевском КПД не менее 90% [7], который возрастает до 94–95% при введении в щелочной электролит ингибирующих добавок на основе станнатов или цитратов.

Использование в качестве анодов технических сплавов алюминия с большим содержанием примесей нецелесообразно, так как электрохимическая реакция сопровождается значительной коррозией, что приводит к резкому снижению фарадеевского КПД [8].

В щелочных растворах в большинстве случаев ток коррозии падает с ростом анодного тока, т. е. имеет место положительный дифференц-эффект [9].

В ряде работ указывается, что при сохранении потенциала на приемлемом для практического использования уровне (не менее 1 В) и при умеренной коррозии (фарадеевский КПД в токовом режиме не менее 90%), ток поляризации алюминиевого анода в щелочном электролите может достигать величин 350–600 мА/см^2 [5, 9–11].

Информации о систематических экспериментальных исследованиях влияния температуры на анодные поляризационные кривые алюминиевых сплавов авторам обнаружить не удалось.

Целью данной работы являлось исследование влияния температуры в интервале 20–60°C на активность анодов, изготовленных из алюминий-индиевых сплавов и алюминия различной чистоты, а также определение максимальных значений тока при приемлемых значениях потенциала анода, достижимых для этих материалов при использовании в качестве электролита водного раствора 8M NaOH с добавками 0.015M $Na_2SnO_3{\cdot}2H_2O$ в качестве ингибитора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемыми образцами являются образцы чистого алюминия и алюминиевые сплавы следующих составов:

— Al (A99) + 0,41% In (образец № 1),

— Al (A99) + 0,21% In + 0,23% Sn (образец № 2),

— Al (A99) + 0,45% In (образец № 3),

— Al (A99) + 0,45% In с дополнительной прокаткой (образец № 4),

— Al (A995) + 0,41% In (образец № 5),

— Алюминий А99 (99,99%, ГОСТ 11069-2001) (образец № 6),

— Алюминий А995 (99,995%, ГОСТ 11069-2001) (образец № 7).

Образцы № 1, 2 изготавливались в ОИВТ РАН по следующей технологии:

а) индукционная плавка алюминия с индием на воздухе;

б) литьё сплава в металлическую изложницу с получением плоского слитка и его последующей гомогенизацией при высокой температуре;

в) фрезеровка всех граней слитка и прокатка (сначала горячая (при температуре 420°C) до 10 мм толщиной, потом холодная (при комнатной температуре 18–20°C) до 4 мм).

Образцы № 3–5 изготавливались в ООО «НТЦ «Металлкомпозит» по технологии, аналогичной технологии ОИВТ РАН.

Подробный химический состав образцов представлен в таблице.

Измерения проводили на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Поляризационные и разрядные кривые измерялись в изготовленной авторами ячейке *1* с помощью потенциостата Parstat 2273 *2* с усилителем KEPCO Power amplifier, позволяющим задавать ток до 20 А. Программа измерений задавалась на компьютере, на котором сохранялись и результаты.

Исследуемый анод *3* представляет собой пластинку или диск, который зажимается в ячейке, разделяя собой электролит с одной стороны и воду из термостата с другой. В ячейке можно закреплять аноды толщиной от 1 до 10 мм. В качестве

Состав образцов

№ образца	Основа — Al. Содержание других элементов, мас. %												
	In	Sn	Ti	B	Fe	Si	Zn	Mn	Mg	Cu	Zr	Ga	Другие
1	0.41	0.00002	0.00006	0.0007	0.0034	0.0072	0.0045	0.0001	0.00004				
2	0.21	0.23	0.00005	0.0006	0.0034	0.0074	0.0046	0.0001	0.00004				
3	0.45	0.00004	0.00004	0.0005	0.0032	0.0072	0.0045	0.0001	0.00003				
4	0.45	0.00004	0.00004	0.0005	0.0032	0.0072	0.0045	0.0001	0.00003				
5	0.41	0.00002	0.00006	0.0007	0.0034	0.0073	0.0046	0.0001	0.00004				
6	0.01–0.06	0.01–0.1			0.1	0.1	0.01–0.1			0.01	0.01–0.1		
7			0.001		0.0015	0.0015	0.001	0.001	0.001	0.001		0.003	0.001

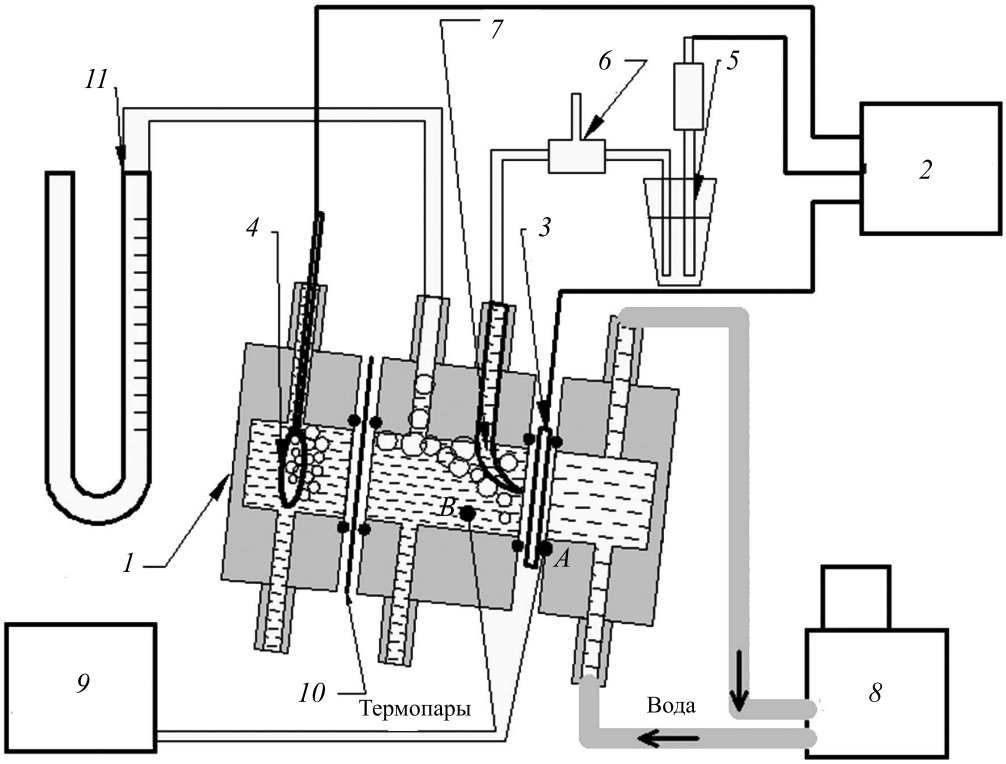


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* — ячейка; *2* — потенциостат; *3* — анод; *4* —ПЭ; *5* —ЭС; *6* — солевой мостик; *7* — капилляр Луггина; *8* — термостат; *9* — блок измерения температуры; *10* — мембрана; *11* — измерение объёма H_2

вспомогательного электрода использовалась никелевая сетка. Потенциал анода измеряли относительно Ag|AgCl электрода сравнения *5*, который соединяется с ячейкой через солевой мостик *6* и подводится к поверхности анода с помощью капилляра Луггина *7*. Потенциал анода пересчитывался относительно стандартного водородного электрода (НВЭ).

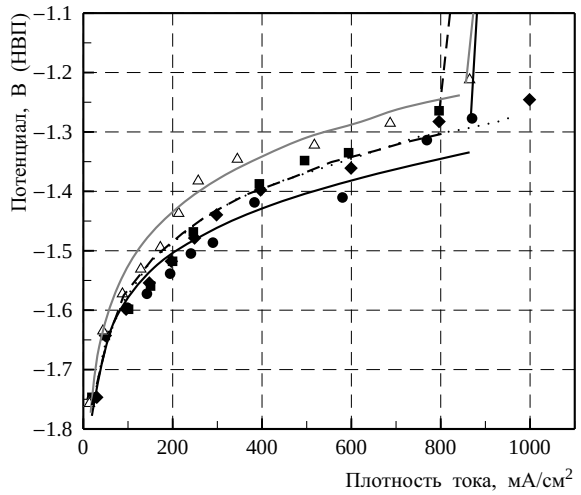
С обратной стороны анод подогревается водой из термостата *8* до необходимой температуры. Во избежание коррозии анода с тыльной стороны и предотвращения попадания электролита в воду термостата в случае сквозного растворения анода она защищалась с помощью тонкой полимерной плёнки. Температура во время эксперимента измерялась двумя термопарами. Одна прижималась к аноду в точке *A*, другая помещалась в электролит в точке *B* (см. рис. 1). Показания температуры определялись с помощью прибора ИРТ-4 *9* и передавались на компьютер.

Анализ микроструктуры исследуемых сплавов проводили с помощью лабораторного металлографического инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT: окуляры W-PL 10x/23, PL 16x/16, объективы 1,25x/2,5x/5x/10x/20x/50x/100x.

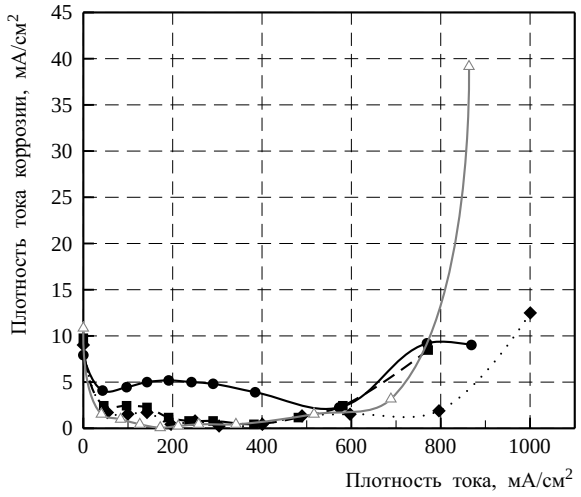
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Исследование анодных сплавов при 60°С

На рис. 2 представлены экспериментальные поляризационные и коррозионные кривые, полученные при изучении алюминиевых сплавов, легированных практически одинаковым количеством индия (0.41–0.45%), но различного происхождения (образец № 1 изготовлялся в ОИВТ РАН, образцы № 3–5 — в ООО «НТЦ «Металлокомпозит» по аналогичной технологии).



а



б

Рис. 2. Поляризационные (*а*) и коррозионные (*б*) кривые образцов близкого состава, но разного происхождения, при 60°С в 8М NaOH + 0.015М Na_2SnO_3. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ♦ — образец № 3 (А99+0,45In); ■ — образец № 4 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In)

Исследованные образцы № 1, 3, 4 и 5 близки по поляризационным и коррозионным характеристикам. Алюминиевые аноды, содержащие практически одинаковое количество индия (№ 3 и № 4), имеют близкие поляризационные кривые. Анод № 5 (0.41% In) поляризуется в большей степени, что может быть связано с содержанием индия. Поляризационные кривые образца № 1 с таким же содержанием индия (0.41% In) сравнимы с таковыми для образцов № 3 и № 4, что, по-видимому, можно объяснить более мелкозернистой структурой материала анода (образца № 1), подтверждаемой микрофотографиями.

Скорость коррозии сравниваемых образцов (см. рис. 2, *б*) невелика и не превышает 10 мА/см^2 (кроме образца № 5 при токе > 800 мА/см^2). Характер коррозионной кривой также повторяется для всех образцов. В отсутствие тока коррозия достаточно велика и при нарастании анодного тока падает, т. е. имеет место положительный дифференц-эффект. При достижении больших токов (больше 600 мА/см^2) коррозия начинает расти, что характерно для отрицательного дифференц-эффекта. Изменение механизма коррозии может объясняться, во-первых, сильным локальным разогревом поверхности анодов. Во-вторых, тем, что при интенсивном растворении из-за неоднородности поверхности алюминий может выкрашиваться в электролит в виде небольших частиц, которые окисляются в щелочном электролите уже только химически, с выделением водорода.

На рис. 3 представлены поляризационные и коррозионные характеристики различных анодных сплавов и чистого алюминия при температуре 60°С в щёлочно-станнатном электролите. Для всех образцов потенциал при плотностях тока в диапазоне 0–800 мА/см^2 оказывается отрицательнее –1.2 В (SHE). В области высоких плотностей тока (> 800 мА/см^2) для всех сплавов имеет место предельный ток, обусловленный пассивацией.

Из рис. 3, *а* видно, что при 60°С аноды № 6 и № 7, изготовленные из чистого алюминия, поляризуются в меньшей степени, чем аноды № 1 и № 3 легированные индием. Видимо, при повышении температуры роль легирующей добавки снижается.

В отличие от анода № 7 анод № 6 характеризуется высокой скоростью бестоковой коррозии, которая (см. рис. 3, *б*), линейно падает при нарастании анодного тока (положительный дифференц-эффект). Причиной высокой скорости бестоковой коррозии образца № 6 может быть более высокое, чем в образце № 7, содержание железа и кремния (см. таблицу), что согласуется с литературными

данными о том, что наибольшее влияние на коррозионное растворение алюминия имеют примеси железа, меди и кремния [6]. Недостаточно очищенный от железа и кремния алюминий можно использовать в качестве анодов ВА ЭХГ только при высоких плотностях рабочего тока и если ВА ЭХГ не будет находиться без нагрузки длительное время.

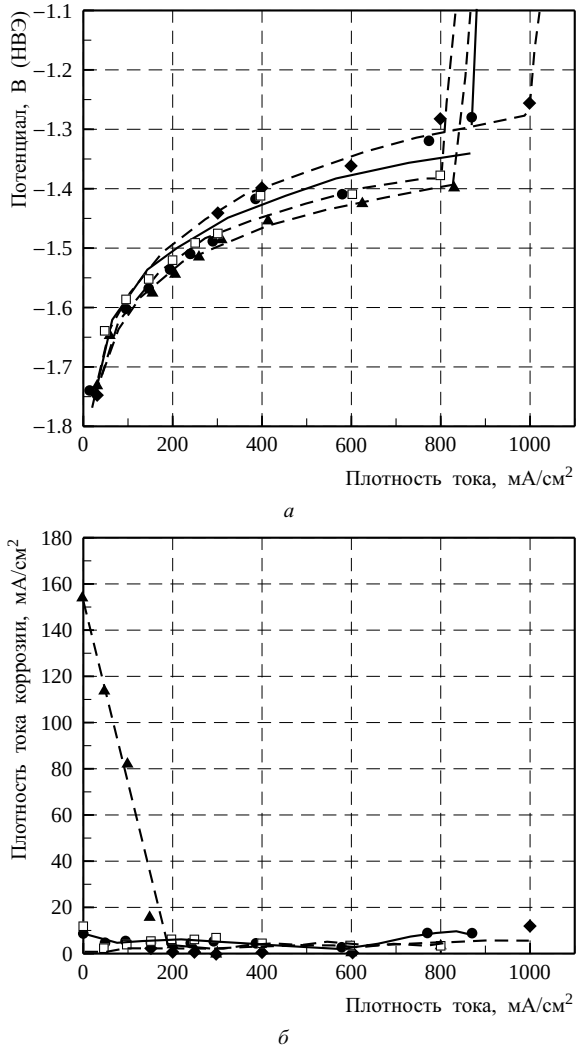


Рис. 3. Поляризационные (*а*) и коррозионные (*б*) кривые алюминиевых анодных сплавов при 60°С в 8М NaOH + 0.015М Na_2SnO_3. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ♦ — образец № 3 (А99+0,45In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995)

Скорость коррозии остальных образцов (№ 1, 3 и 7) не превышала 10 мА/см^2, что при рабочем токе 300 мА/см^2 соответствует фарадеевскому КПД 96%.

2. Исследование анодных сплавов при 40°С

На рис. 4, *а* приведена серия поляризационных кривых, измеренных при 40°С в щёлочно-станнатном электролите, из которых следует, что поляризационные характеристики анодных сплавов при данной температуре отличаются от характеристик, достигнутых при 60°С, а именно при 40°С сплавы, содержащие индий, характеризуются в 2–3 раза большим предельным током, чем чистый алюминий. Это может объясняться тем, что при 40°С активация индием существенно влияет на скорость реакции, а при 60°С оказывается более существенным влияние температуры.

Помимо высокой поляризуемости, образцы чистого алюминия при 40°С отличаются более высокой коррозией, чем алюминий-индиевые сплавы (см. рис. 4, *б*). Отсюда следует, что аноды из чистого алюминия нецелесообразно применять при пониженных температурах.

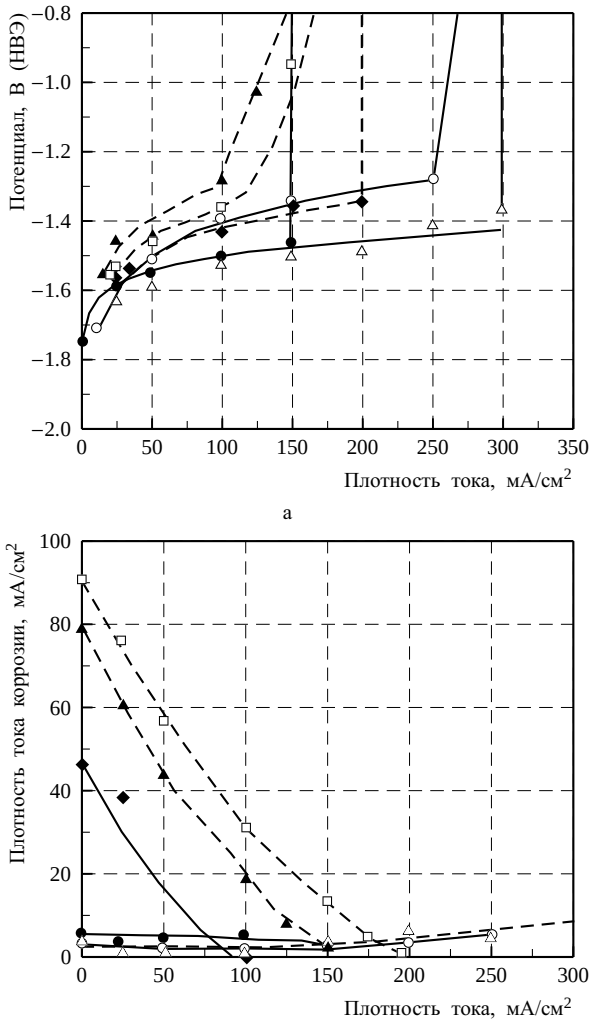


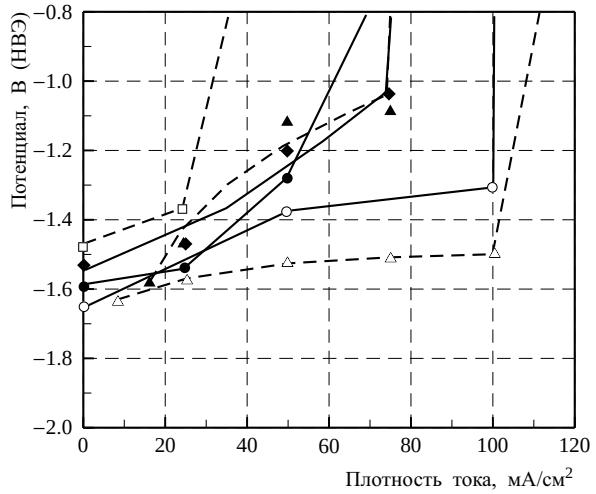
Рис. 4. Поляризационные (*а*) и коррозионные (*б*) кривые разных анодных материалов при 40°С в 8М NaOH + 0.015Na_2SnO_3. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ○ — образец № 2 (А99+0,21In+0,23Sn); ♦ — образец № 3 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995).

Обращает на себя внимание то, что у образца № 3 при 40°С как бестоковая, так и коррозия под током (см. рис. 4, *б*) была выше, чем при 60°С (рис 3, *б*).

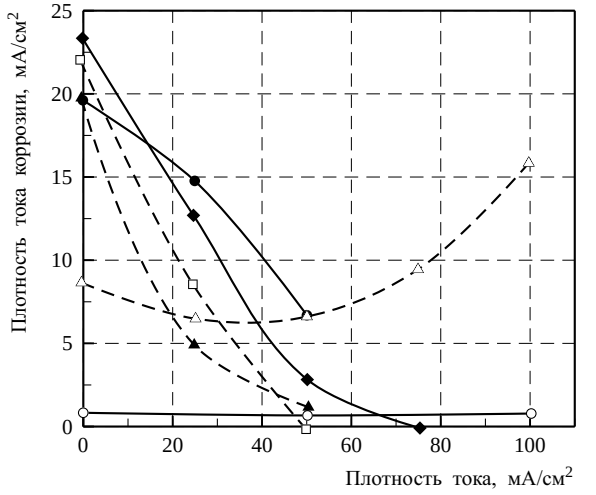
Таким образом, из представленных результатов следует, что при температуре 40°С в щёлочно-станнатном электролите максимальное значение плотности тока, которое можно достичь для чистого алюминия, составляет 120–150 мА/см^2, а для легированных индием образцов — 250–300 мА/см^2.

3. Исследование анодных сплавов при 25°С

На рис. 5 приведены поляризационные и коррозионные кривые исследованных образцов при 25°С.



а



б

Рис. 5. Поляризационные (*а*) и коррозионные (*б*) кривые разных анодных материалов при 25°С в 8М NaOH + 0.015Na_2SnO_3. ● — образец № 1 (А99+0,41In); ○ — образец № 2 (А99+0,21In+0,23Sn); ♦ — образец № 3 (А99+0,45In); △ — образец № 5 (А995+0,41In); ▲ — образец № 6 (А99); □ — образец № 7 (А995)

Видно, что при 25°С предельный ток для всех исследованных анодов не превышает 100 мА/см^2. Образцы № 2 и № 5 поляризуются в меньшей степени, чем остальные. Скорость коррозии всех образцов при 25°С ниже, чем при 40 и 60°С.

Анализ полученных экспериментальных данных алюминий-индиевых сплавов при разных температурах (см. рис. 3, *а*, 4, *а*, 5, *а*) показал, что приемлемая плотность тока (300 мА/см^2) для использования анодов в ВА ЭХГ достигается для некоторых сплавов (например, для образца № 5) уже при температуре 40°С.

Исследование влияния температуры на поляризационные характеристики чистого алюминия (образец № 7) показало, что использование анода из чистого алюминия в ВА ЭХГ возможно только при температуре 60°С.

Рис. 6 иллюстрирует зависимость предельного тока образцов чистого алюминия (образец № 7) и алюминий-индиевого сплава (образец № 5) от температуры, которая хорошо описывается экспоненциальной кривой. Логично предположить, что предельный ток пропорционален скорости растворения $Al(OH)_3$ в NaOH, которая, в свою очередь, зависит от температуры экспоненциально, как любая химическая реакция.

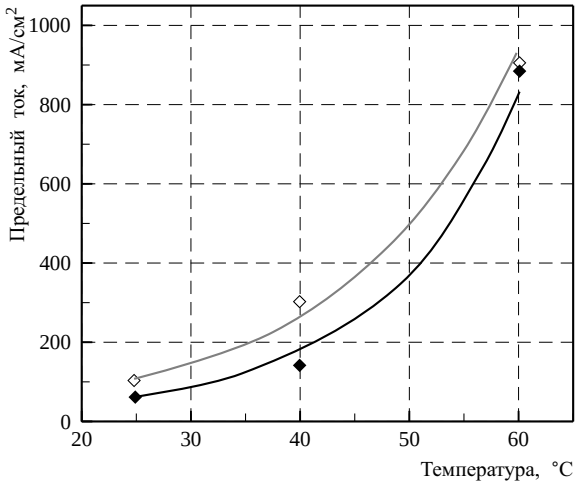


Рис. 6. Зависимость предельного тока анодов от температуры в 8М NaOH + 0.015М Na_2SnO_3. ◇ — образец № 5 (А995+0,41In); ♦ — образец № 7 (А995)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работ по разработке анода высокой мощности для ВА батареи были получены следующие основные результаты.

При всех температурах наблюдается монотонный сдвиг потенциала в положительную сторону

с увеличением плотности тока до достижения предельного тока, при котором наблюдается резкий сдвиг потенциала в положительную сторону, что свидетельствует о резком изменении состояния поверхности анода (пассивации его продуктами окисления, которые не успевают растворяться в электролите). Наиболее чётко предельный ток наблюдается при 40 и 60°C. С ростом температуры предельный ток экспоненциально возрастает.

Установлено, что при 60°C все исследуемые образцы (и сплавы, и чистый алюминий) характеризуются высокой плотностью мощности (более 0.3 Вт/см^2) и высоким фарадеевским КПД (более 95%). Однако чистый алюминий должен иметь низкое содержание железа и кремния, которые усиливают коррозию.

При 40°C существенное влияние, помимо температуры, оказывают также легирующие добавки. Так, аноды из сплава алюминия, содержащего индий не более 0.45 мас. %, в 8M NaOH с добавкой 0.015M Na_2SnO_3 в качестве ингибитора, поляризуются в меньшей степени, чем аноды из чистого алюминия. Максимально достижимая плотность мощности не превышает 0.3 Вт/см^2.

При низких температурах (25°C) все исследованные анодные сплавы обеспечивают низкую плотность мощности (менее 0.1 Вт/см^2), что недостаточно для применения в ВА ЭХГ. Малый предельный ток может объясняться низкой скоростью растворения продуктов окисления алюминия в электролите.

Таким образом, совокупность полученных данных свидетельствует о том, что для получения приемлемой для ВА ЭХГ разрядной плотности мощности (не менее 0.3 Вт/см^2) необходим разогрев электролита до температуры не менее 40°C. Предпочтительным материалом анода является алюминий, легированный индием. Электролит должен содержать ингибитор коррозии — станнат натрия (8M NaOH + 0.015M Na_2SnO_3).

Авторы выражают благодарность за помощь в обсуждении статьи кандидату технических наук Е. И. Школьникову, кандидату технических наук С. Д. Севруку, кандидату химических наук А. А. Фармаковской.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 16.526.12.6002 от 10.05.2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang S., Knickle H.* // J. Power Sources. 2002. Vol. 112. P. 162–173.

2. *Жук А. З., Клейменов Б. В., Фортов В. Е., Шейндлин А. Е.* Электромобиль на алюминиевом топливе. М.: Наука, 2012.

3. *Li Q., Bjerrum N. J.* // J. Power Sources. 2002. Vol. 110. P. 1–10.

4. *Shkolnikov E. I., Zhuk A. Z., Vlaskin M. S.* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. P. 4611–4623.

5. *Egan D. R., Ponce de Leon C., Wood R. J. K., Jones R. L., Stokes K. R., Walsh F. C.* // J. Power Sources. 2013. URL: http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.141.

6. *Doche M. L., Novel-Cattin F., Durand R., Rameau J. J.* // J. Power Sources. 1997. Vol. 65. P. 197–205.

7. *Kapali V., Iyer S. V., Balaramachandran V., Sarangapani K. B., Ganesan M., Kulandainathan M. A., Mideen A. S.* // J. Power Sources. 1992. Vol. 39. P. 263–269.

8. *Zhuk A. Z., Sheindlin A. E., Kleymenov B. V., Shkolnikov E. I., Lopatin M. Y.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 157. P. 921–926.

9. *Жук А. З., Клейменов Б. В., Школьников Е. И., Берш А. В., Григорьянц Р. Р., Деньщиков К. К., Ларичев М. Н., Мазалов Ю. А., Мирошниченко В. И., Шейндлин А. Е.* Алюмоводородная энергетика. М.: ОИВТ РАН, 2007.

10. Pat. 4751086 USA, Int. Cl.4 H 01 M 4/58, H 01 M 4/88, C 22 C 21/00. Aluminium anode alloy / Jeffrey P.W. (CA), Halliop W. (CA), Smith F.N. (CA). – №.06/888779; filed 22.07.1986, date of patent 14.06.1988. — 4 p.: no drawings.

11. Pat. 5004654 USA, Int. Cl.5 H 01 M 4/24, H 01 M 4/46. Aluminium batteries / Hunter J.A. (UK), Scamans G.M. (UK), O'Callaghan W.B. (CA), Wycliffe P.A. (CA). – №.07/389619, filed 04.08.1989, date of patent 02.04.1991. — 8 p.: 1 drawing sheet.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 90–95

УДК 621.351.1

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ЛИТИЙ-ТИОНИЛХЛОРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА В РАКЕТНО-КОСМИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ

Д. Б. Федотов, Н. И. Ялюшев[1], А. Н. Мафтей[1]

ЗАО инженерная фирма «Орион-ХИТ», Новочеркасск, Россия
[1]ФБОУ ВПО ЮРГТУ (НПИ), Новочеркасск, Россия

E-mail: fedotov_db@rambler.ru
Поступила в редакцию 04.06.13 г.

В статье представлен опыт применения химических источников тока электрохимической системы литий — хлористый тионил и батарей на их основе в бортовых системах электроснабжения современной и перспективной ракетно-космической техники России.
Ключевые слова: космический аппарат, блок выведения, химический источник тока, литий-тионилхлорид, батарея.

In article experience of application of chemical sources of a current of electrochemical system lithium — tionilchloride and batteries on their basis, in onboard systems of electrosupply of modern and perspective space-rocket technics of Russia is presented.
Key words: space vehicle, deducing block, chemical source of a current, lithium-tionilhlorid, battery.

Анализ статистики эксплуатации ракетно-космической техники (РКТ) показывает, что происходит непрерывный рост количества ежегодных запусков космических аппаратов. За последнее десятилетие количество пусков ракет космического назначения в мире увеличилось на 38 % (в 2001 г. — 58 шт., в 2011 г. — 80 шт.) [1]. Такой рост использования РКТ неизбежно связан с постоянным развитием источников электроэнергии для неё (как по количественным, так и по качественным характеристикам). Требования, предъявляемые к источникам тока (ИТ), соответствуют назначению РКТ.

Назначение и условия эксплуатации различных видов РКТ значительно отличаются друг от друга. По этим характеристикам технику условно можно разделить на две группы:

1) космические аппараты (искусственные спутники земли, межпланетные станции, грузовые и пилотируемые корабли и т. д.);

2) средства выведения, которые, в свою очередь, можно разделить на:

— ракеты-носители — выведение космических аппаратов (КА) и блоков выведения на околоземные (опорные) орбиты;

— блоки выведения (разгонные блоки, космические буксиры) — выведение КА на солнечно-синхронные, геостационарные, геопереходные, высокоэллиптические, отлётные и другие орбиты.

Для КА требуются ИТ, способные длительно работать на орбите, для ракет-носителей (РН) необходимы ИТ с максимальной удельной мощностью и возможностью отработки всех предстартовых операций на штатных ИТ, а не от наземного оборудования. Для блоков выведения критичным является масса и, как следствие, ИТ должен обладать максимальной удельной энергией. Обобщённо критерии выбора ИТ по основным эксплуатационным характеристикам представлены в таблице.

Критерии оценки применимости источников тока для РКТ

Параметры ИТ	КА	РН	Блок выведения
Удельная энергия	0	–	+
Удельная мощность	0	+	–
Срок сохранности заряда	+	–	–
Необходимость технического обслуживания в процессе эксплуатации (наземной подготовки)	0	0	+
Циклируемость	+	–	–

Примечание. «+» — значение параметра решающее, «0» — значение параметра оценочное, «–» — значение параметра некритично.

© ФЕДОТОВ Д. Б., ЯЛЮШЕВ Н. И., МАФТЕЙ А. Н., 2013

В системах электроснабжения РКТ применяются химические источники тока двух типов — первичные и вторичные (аккумуляторы).

Среди аккумуляторов наибольшее распространение занимали серебряно-цинковые, никель-кадмиевые, никель-водородные. В последнее десятилетие на РН и КА все больше распространение получают литий-ионные аккумуляторные батареи.

Среди первичных химических источников тока (ХИТ) литиевые элементы и батареи имеют наиболее высокие достигнутые характеристики по перечисленным в таблице параметрам [2–4], поэтому они нашли применение в каждом из видов РКТ. Например, литиевые элементы и батареи производства фирмы SAFT (Франция) применяются во всех видах ракетно-космической техники, среди которых литий-тионилхлоридные ИТ применяются для блоков выведения [5].

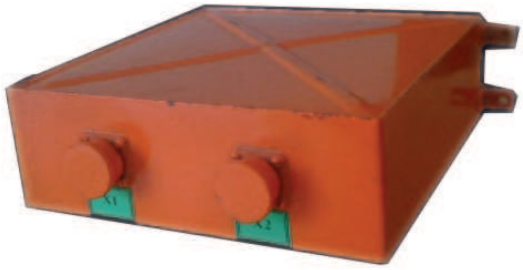
Рассмотрим опыт использования литий-тионилхлоридных элементов и батарей для различных видов РКТ, уделив основное внимание ИТ производства ИФ «Орион-ХИТ» (г. Новочеркасск).

Применение литий-тионилхлоридных ИТ для КА

К ИТ, применяемым для данного вида РКТ, в основном относятся фотоэлектрические преобразователи (ФЭП), так называемые солнечные батареи, и вторичные ИТ — аккумуляторные батареи (никель-водородные, никель-кадмиевые, никель-металлогидридные, в последние годы всё большее применение находят литий-ионные). При этом описанные ИТ (ФЭП и аккумуляторная батарея) работают на КА, дополняя друг друга (в буферном режиме). При наличии солнечной энергии электропитание в основном осуществляется от ФЭП, а аккумуляторная батарея в это время подзаряжается. При заходе КА в тень электропитание осуществляется от аккумуляторной батареи. Однако используют и другие схемы построения системы электроснабжения (СЭС) КА. Одной из таких схем является установка в СЭС дополнительных первичных ИТ системы литий — хлористый тионил. Необходимость установки такого ИТ обусловлена возможностью долгого нахождения КА без солнечной энергии, недостаточностью ёмкости аккумуляторных батарей для определённых режимов работы КА (маневрирование, посадка и др.).

Впервые в СССР литий-тионилхлоридные ХИТ были применены на КА в 1982 г. НПО им. С. А. Лавочкина использовало элементы CSC 93 и BCX72 производства США в эксперименте по «воздухоплаванию» в атмосфере Венеры. Они обеспечивали питание радиопередатчиков аэростатных зондов, передававших в течении 46 часов информацию об атмосфере Венеры. В дальнейшем литий-тионилхлоридные ИТ производства ИФ «Орион-ХИТ» применялись на КА НПО им. С. А. Лавочкина по программам «Фобос» в 1988 г. (батарея 11ТХЛ-200), «Интербол» в 1995 г. и «Марс-96» (батарея 10ER20S-24), «Фобос-грунт» в 2011 г. (батареи 10ER20P-22 и 9ER14PS-20). Перечисленные ИТ использовались для выполнения узконаправленных задач. К примеру, по программе «Интербол» батарея в течение пяти лет осуществляла питание научной аппаратуры КА при заходе в «солнечную тень», а по программе «Фобос» и «Фобос-грунт» батареи должны были обеспечить электроэнергией научную аппаратуру во время зависания КА над спутником Марса (программа «Фобос») и во время посадки на поверхность спутника (программа «Фобос-грунт»).

В 1996 г. батарея 9ER20S-4 (рис. 1) успешно проходит испытания в РКК «Энергия» и применяется как основной источник энергии служебных систем модуля «Природа» при выводе его на орбиту и стыковке со станцией «Мир».



Напряжение разомкнутой цепи — 32.8 В;
Номинальное напряжение — 30.5 В;
Номинальная ёмкость — 40 А·ч;
Масса — 6 кг

Рис. 1. Батарея 9ER20S-4 и её технические характеристики

Более 170 таких батарей общей ёмкостью около 7000 А·ч обеспечили возможность трёхкратного причаливания и стыковку модуля со станцией, полностью заменив общепринятую связку ФЭП-аккумуляторная батарея. Замена ИТ модуля «Природа» была вызвана необходимостью обеспечения возможности повторных заходов на стыковку. В противном случае, при маневрировании, вследствие значительных габаритов модуля, могли быть повреждены панели ФЭП орбитальной станции.

Начиная с 1993 г. для аппаратов серий «Фотон» и «Бион» (разработчик ГНПРКЦ «ЦСКБ Прогресс») предприятием ЗАО НПФ «ИТАЛ-ВС» (г. Химки) разработаны и эксплуатируются литий-тионилхлоридные батареи 8ТХЛА-250, 8ТХЛА-250У [6]. Отметим особенности данных батарей:

1) для набора необходимой ёмкости изготавливаются единичные элементы ёмкостью более 250 А·ч, которые соединяются между собой последовательно для набора необходимого напряжения;

2) данные батареи являются наливными, т. е. перед их эксплуатацией требуется специальная подготовка (заливка электролитом).

В настоящее время в ЗАО ИФ «Орион-ХИТ» проводятся работы по применению литий-тионилхлоридных ИТ в проектах «Луна-Ресурс» и «Луна-Глоб» для обеспечения электропитания КА в режиме посадки. Разрабатывается ИТ для двигателей мягкой посадки перспективного корабля нового поколения и двигателей системы аварийного спасения космонавтов.

Основные проблемы, выявленные в процессе эксплуатации литий-тионилхлоридных ИТ в составе КА, заключаются в следующем. Во-первых, свойство пассивации литиевого электрода в процессе хранения оказывает как положительный эффект — обеспечивает длительную сохранность заряда, так и отрицательный — обусловливает наличие «провала» напряжения при включении ИТ после длительного хранения, т. е. кратковременного (1–10 с) снижения напряжения до уровня, находящегося ниже допустимой по техническим требованиям границы. Данный эффект показан на рис. 2 на примере батареи 9ER20S-4. Во-вторых, отсутствуют методы диагностирования остаточной ёмкости литий-тионилхлоридных ИТ в процессе эксплуатации. Например, батарея 10ER20S-24 обеспечивала электроэнергией аппаратуру КА «Интербол» в течении 5 лет. Однако определить время, которое данный ИТ смог бы ещё работать в составе КА, не представлялось возможным, так как затруднительно было определить уже отданную ёмкость ХИТ. Знание величины остаточной ёмкости батарей позволило бы более оптимально вести расход электроэнергии в течение текущего сеанса и планировать эксперимент на последующее время.

Указанные проблемы к настоящему времени в той или иной степени решены. Для снижения влияния пассивации литиевого электрода подобраны определённые режимы предварительного включения ИТ на нагрузку до штатной работы, в процессе которого происходит разрушение пассивной плёнки, и отработаны технологические процессы, снижающие пассивацию литиевого электрода.

С целью прогнозирования остаточной ёмкости ИТ в состав батарей вводятся платы телеметрии, которые передают на Землю информацию о состоянии ИТ (уровень напряжения, температура ИТ, ток, потребляемый от ИТ, а также ёмкость, отданная во внешнюю цепь). Зная исходную ёмкость ИТ, можно прогнозировать остаточную ёмкость батарей. Однако описанные выше решения лишь частично сглаживают проблемы, выявленные для литий-тионилхлоридных ИТ при применении в КА. Задачи улучшения сохранности мощности, повышения удельной энергии и совершенствования методов прогнозирования остаточной ёмкости остаются актуальными и по настоящее время, а их решение позволит расширить применение литий-тионилхлоридных ИТ в составе КА.

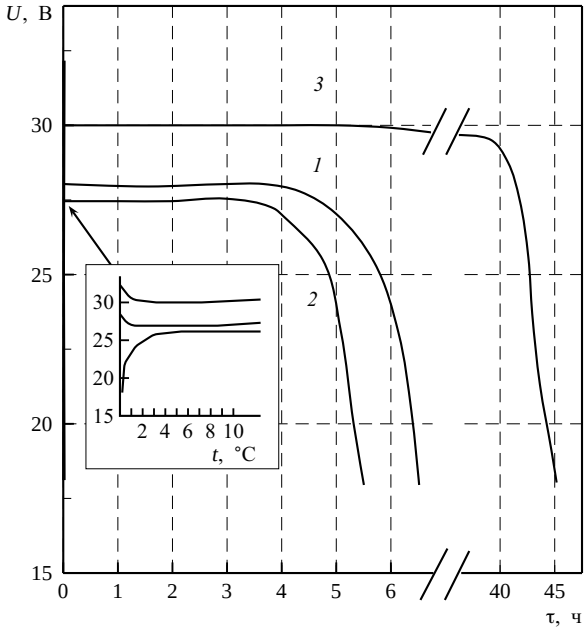


Рис. 2. Зависимость напряжения батареи 9ER20S-4 от тока разряда и времени хранения. Ток разряда: *1*, *2* — 5 А; *3* — 1 А. Срок хранения: *1*, *3* — 1 месяц; *2* — 3 года. Температура — 20°С

Применение литий-тионилхлоридных ИТ для РН

Основным требованием к ИТ, применяемым в ракетах-носителях космического назначения, является высокая удельная мощность. Данное обстоятельство связанно с тем, что длительность работы РН невелика и составляет 10–15 мин, при этом токи нагрузки всех служебных систем РН высоки и могут достигать 1 кА. Исходя из описанного требования к ИТ, для РН изначально применялись серебряно-цинковые, никель-кадмиевые и тепловые батареи. Данные типы батарей применяются и в настоящее время (семейство РН «Союз», РН «Протон-М», РН «Зенит»). Наряду с описанными традиционными ХИТ, для РН стали применяться батареи на основе литиевых ХИТ — литий-ионных аккумуляторов, литий-диоксид серных и литий-тионилхлоридных элементов. На зарубежных ракетах-носителях традиционные ИТ уже давно вытесняются

литиевыми ХИТ [5]. В нашей стране этот процесс находится на начальном этапе — проводятся научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы по разработке литиевых ХИТ для РН.

Применение литий-тионилхлоридных ИТ на РН затруднено двумя основными факторами. Во-первых, раствор электролита на основе хлористого тионила обладает более низкой электропроводностью, чем электролиты традиционных (водных) ХИТ и литиевых с органическими апротонными электролитами. Во-вторых, пассивная плёнка, образующаяся на литиевом электроде при взаимодействии с раствором электролита, значительно снижает мощность источника тока. Во время хранения скорость процесса пассивации литиевого электрода замедляется, но полностью не прекращается [4]. Таким образом, снижение мощности батарей на основе элементов системы литий—тионилхлорид, вследствие влияния описанных факторов, не позволило на более ранней стадии применять их для РН. Однако в процессе модернизации и отработки технологии элементов системы литий—тионилхлорид к настоящему времени удалось создать элементы с повышенными мощностными характеристиками и сохранностью мощности.

Первым опытом использования в нашей стране литий-тионилхлоридных ИТ в РН было применение батареи 10ER14PS-2 (рис. 3) для системы безопасности РН «Днепр», а батарея 9ER14P-4 была применена для системы телеметрии РН «Штиль» и «Волна».

Напряжение разомкнутой цепи — 36.5 В;
Номинальное напряжение — 34 В;
Номинальная ёмкость — 7.0 А·ч;
Масса — 2 кг

Рис. 3. Батарея 10ER14PS-2 и её технические характеристики

Наряду с описанными выше недостатками, у литий-тионилхлоридных ИТ постоянной готовности есть неоспоримое преимущество, заключающееся в сравнительно высоком уровне достигнутой удельной энергии (250–350 Вт·ч/кг). Данный параметр позволяет все предстартовые операции с РН проводить на штатном комплекте бортовых батарей и отказаться от применения для этих целей наземного электрооборудования, что значительно удешевляет и упрощает операции по подготовке РН к пуску.

Указанные обстоятельства приводят к заключению, что применение литий-тионилхлоридных батарей для РН перспективно при условии решения проблемы повышения мощности и улучшения её сохранности.

Применение литий-тионилхлоридных ИТ для блоков выведения (разгонных блоков)

Блоки выведения (далее — разгонные блоки (РБ)) — это группа РКТ наиболее требовательная к массе всех служебных систем, установленных на них. Данное обстоятельство связано с тем, что меньшая масса оборудования позволяет выводить большую массу КА или вывод КА осуществлять на более высокие орбиты. Также делается возможным более точное выведение за счёт большего количества включений двигательной установки при большем запасе топлива. Исходя из приведённых требований и описанных преимуществ, наиболее приемлемым ИТ для РБ являются батареи на основе элементов системы литий — хлористый тионил.

До появления литиевых источников тока на РБ в основном использовались серебряно-цинковые ИТ. Порядок работы с ними был сложен и затруднён необходимостью их заряда и технического обслуживания. При этом срок хранения в заряженном состоянии таких батарей редко превышал 30 суток. Масса серебряно-цинковых батарей в 2–3 раза больше, чем у современных литиевых источников тока для РБ.

Источники тока системы серебро—цинк применялись на первых поколениях РБ серии DM разработки и производства РКК «Энергия». Для повышения характеристик РБ серии DM в проекте «Морской старт» произведена разработка бортовых батарей на основе элементов системы литий - хлористый тионил взамен ИТ системы серебро—цинк. В марте 1999 г. осуществлён первый запуск КА по программе «Морской старт». Модернизированный РБ DM-SL обеспечивался электроэнергией от литиевых батарей 9ER14P-24 и 9ER20P-28 (рис. 4). Первая батарея служит для обеспечения работы аппаратуры модуля РБ, вторая — для энергообеспечения систем и агрегатов приборного отсека РБ.

Напряжение разомкнутой цепи — 32.8 В;
Номинальное напряжение — 31 В;
Номинальная ёмкость — 280 А·ч;
Масса — 38.5 кг.

Рис. 4. Батарея 9ER20P-28 и её технические характеристики

В настоящее время в России эксплуатируются и разрабатываются десять РБ и лишь два из них — «Бриз-М» и «Бриз-КМ» — обеспечиваются электропитанием от батарей на основе системы литий—фторуглерод (ФУЛ-150М). Остальные РБ обеспечиваются электропитанием за счёт литий-тионилхлоридных батарей. Назовем некоторые из них.

1. РБ «Фрегат» и РБ «Фрегат-СБ» (НПО им С. А. Лавочкина) — батареи 9ER14PS-20, 9ER20P-16, 9ER20P-5. К настоящему моменту осуществлено 37 запусков космических аппаратов с использованием данных РБ, из них РБ «Фрегат» — 35 шт., «Фрегат-СБ» — 2 шт. [1]. Типовые зависимости напряжения и температуры батарей 9ER14PS-20 (ХИТ 1 и ХИТ 2) при выводе межпланетной станции «Марс-Экспресс» в июне 2003 г. представлены на рис. 5–8. В процессе работы напряжение батарей не опускалось ниже 27 В даже при разряде током около 20 А (рис. 7), температура батарей не превышала 70°С, хотя средний ток разряда ХИТ 1 был выше 12 А (рис. 6).

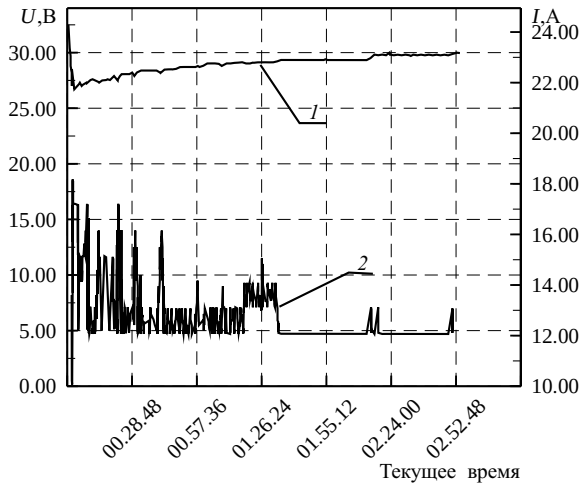


Рис. 5. Графики изменения напряжения и тока батареи 9ER14PS-20 (ХИТ 1) при выводе межпланетной станции «Марс-Экспресс»: *1* — напряжение; *2* — ток

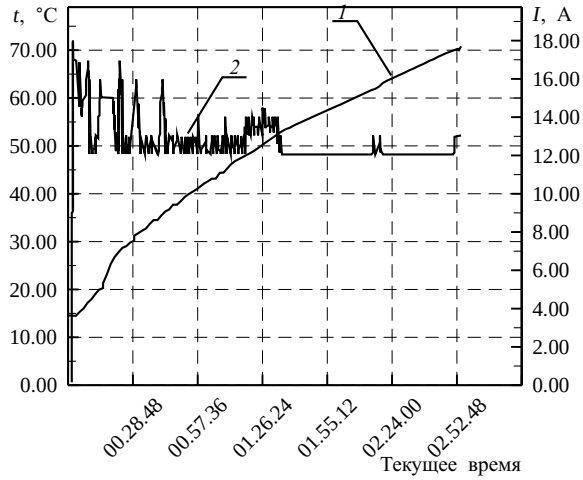


Рис. 6. Графики изменения температуры и тока батареи 9ER14PS-20 (ХИТ 1) при выводе межпланетной станции «Марс-Экспресс»: *1* — температура; *2* — ток

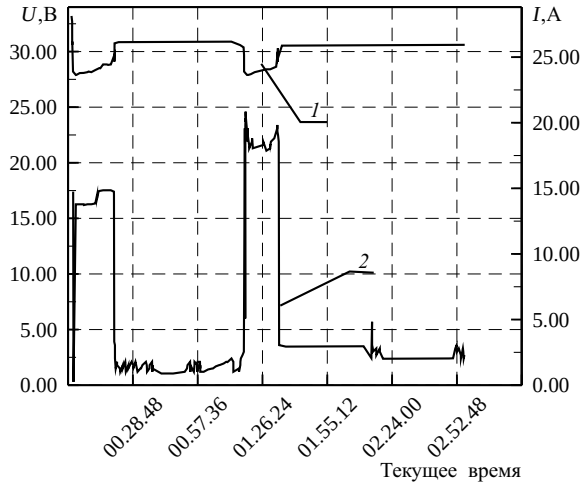


Рис. 7. Графики изменения напряжения и тока батареи 9ER14PS-20 (ХИТ 2) при выводе межпланетной станции «Марс-Экспресс»: *1* — напряжение; *2* — ток

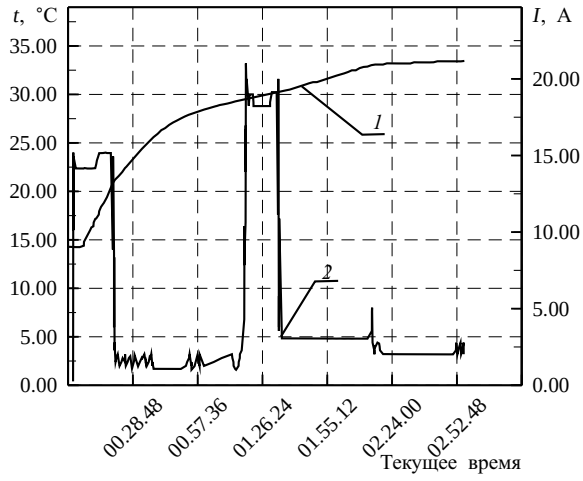


Рис. 8. Графики изменения температуры и тока батареи 9ER14PS-20 (ХИТ 2) при выводе межпланетной станции «Марс-Экспресс»: *1* — температура; *2* — ток

2) РБ DM-SL, РБ DM-SLB, РБ 11С861–03 (РКК «Энергия») — батареи 9ER14P-24, 9ER14PS-24, 9ER20P-28, 9ER20P-20. К настоящему моменту осуществлено 40 запусков космических аппаратов с использованием данных РБ [1]. Типовые зависимости напряжения батарей 9ER20P-28 и 9ER14P-24 при выводе КА Sicral-1B в апреле 2009 г. представлены на рис. 9, 10. Как показывают приведённые данные, батареи в состоянии работать при токах нагрузки до 77 А при приемлемом для РБ уровне напряжения.

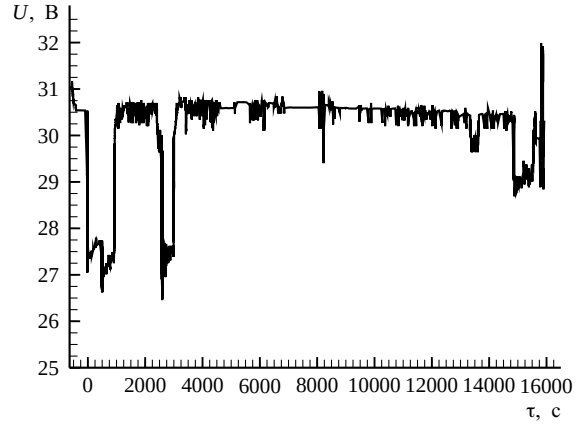


Рис. 9. Графики изменения напряжения батареи 9ER14P-24 при выводе космического аппарата Sicral-1B. Токи нагрузки 40–77 А

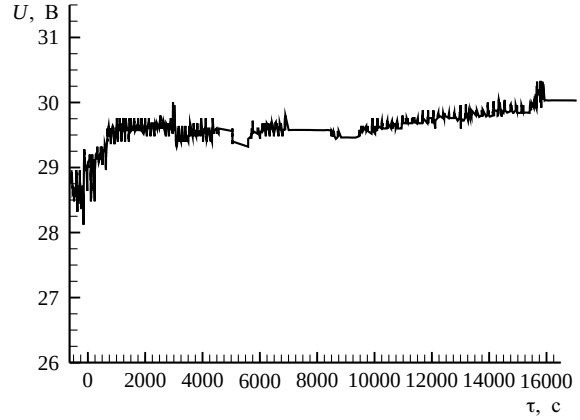


Рис. 10. Графики изменения напряжения батареи 9ER20P-28 при выводе космического аппарата Sicral-1B. Токи нагрузки 16–22 А

Описанные батареи, эксплуатировавшиеся на первых образцах РБ серий «Фрегат» и «DM», имели удельную энергию 225–250 Вт·ч/кг. Благодаря проведённым модернизациям значение удельной энергии данных батарей за последние 5 лет увеличено до 280–300 Вт·ч/кг.

По результатам ОКР, проведённой в интересах ГНПРКЦ «ЦСКБ Прогресс», разработана батарея 9ER20PSB-12 (рис. 11), удельная энергия которой достигает 320 Вт·ч/кг. При этом сохранены все показатели надёжности и безопасности батареи, заданные требованиями к РКТ нормативной документации. В настоящее время батареи проходят подготовку к лётным испытаниям в составе блока выведения «Волга».

Напряжение разомкнутой цепи — 32.8 В;
Номинальное напряжение — 31 В;
Номинальная ёмкость — 150 А·ч;
Масса — 14,5 кг

Рис. 11. Батарея 9ER20PSB-12 и её технические характеристики

Как показал опыт эксплуатации литий-тионилхлоридных батарей в составе РБ, они полностью удовлетворяют требованиям данного вида РКТ как по надёжности, так и по энергетическим характеристикам. При последующем модернизировании и улучшении эксплуатационных характеристик батареи на основе электрохимической системы литий — хлористый тионил займут доминирующие позиции в системе электроснабжения РБ и могут вытеснить все существующие на данный момент электрохимические системы.

Проведённый анализ опыта применения, возможностей и перспективных областей применения литий-тионилхлоридных ИТ в РКТ показал, что они весьма успешно используются во всех описанных видах РКТ. Наиболее освоенной областью применения литий-тионилхлоридных батарей в РКТ являются разгонные блоки. В процессе последующей модернизации и улучшения ряда параметров литий-тионилхлоридных ИТ следует ожидать расширения применения данных батарей и в других видах РКТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цитируется по сайту: Markus Bax, Betriebs Gesellschaft mbH, www.space.skyrocket.de, дата обращения 20.02.2012 г.

2. *Коровин Н. В., Скундин А. М.* Химические источники тока: справочник. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.

3. *Кромптон Т.* Первичные источники тока: пер с англ. М.: Мир, 1986.

4. *Кедринский И. А., Дмитренко В. Е., Грудянов И. И.* Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992.

5. Цитируется по сайту: SAFT, Specialty Battery Group, www.saftbatteries.com, дата обращения 23.04.2013 г.

6. *Гуртов А. С., Ивков С. В., Миненко С. И., Пушкин В. И., Фомакин В. Н., Харагезов Е. И.* // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XII Междунар. конф./ под ред. В. В. Галкина; Кубанский гос. ун-т. Краснодар, 2012. С. 68–72.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 96–102

УДК 541.136.5

ОБОБЩЁННАЯ МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ ЁМКОСТИ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ОТ ТОКА РАЗРЯДА

Н. Е. Галушкин, Н. Н. Язвинская, Д. Н. Галушкин

Южно-Российский государственный университет экономики и сервиса, Шахты, Ростовская область, Россия

E-mail: galushkinne@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.13 г.

Показано, что для никель-кадмиевых аккумуляторов существует глобальное эмпирическое соотношение $C(i)$, описывающее зависимость ёмкости, отдаваемой данными аккумуляторами при различных токах разряда, справедливое для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда (H, M, L). Данное глобальное соотношение $C(i)$ может быть описано — обобщёнными уравнениями Пейкерта, уравнением Коровина–Скундина, интегралом вероятности, уравнением пористого электрода с достаточной для практики точностью. Наиболее простой вид из этих соотношений имеет обобщённое уравнение Пейкерта $C = C_m/(1+(i/I_{C/2})^{3.6})$.

Ключевые слова: аккумулятор, никель-кадмиевый, эмпирические уравнения, ёмкость, ток разряда.

For nickel-cadmium batteries of stationary application, a global empiric correlation $C(i)$ describing the dependency of released capacitance by the batteries at different discharge currents was suggested, which is true for batteries of any capacitance and any mode of discharge (H, M, L). The global correlation $C(i)$ can be described by generalized Peukert's equation, Korovin-Skundin's equation, probability integral, and porous electrode equation with accuracy sufficient for practical application. This correlation is most easily described by the generalized Peukert's equation $C = C_m/(1+(i/I_{C/2})^{3.6})$.

Key words: battery, nickel-cadmium, empiric equations, capacitance, discharge current.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время получено множество эмпирических соотношений, описывающих изменение ёмкости аккумуляторов при различных токах разряда. Однако, как правило, параметры, входящие в эти соотношения, зависят от множества факторов: ёмкости аккумулятора, режима его разряда, типа электродов и т. д. Поэтому для каждого конкретного аккумулятора надо находить все эти эмпирические параметры, что очень неудобно при их практическом использовании. Кроме того, данные соотношения очень сильно отличаются друг от друга. Поэтому целью этой работы является получение соотношений, в которые входили бы только параметры с ясным физическим смыслом или фундаментальные константы, не зависящие ни от ёмкости аккумуляторов, ни от режимов их разряда. Данное исследование продолжает исследования, начатые в работах [1–4].

Рассмотрим наиболее известные эмпирические соотношения для расчёта отдаваемой аккумулятором ёмкости при различных токах разряда, а именно соотношения:

— Пейкерта [5]

$$C = \frac{A}{i^n}, \tag{1}$$

— Либенова [6]

$$C = \frac{A}{1+B\cdot i}, \tag{2}$$

— Агуфа [7]

$$C = a0 + \frac{a1}{i} + \frac{a2}{i^2} + \frac{a3}{i^3} + \ldots, \tag{3}$$

— Коровина–Скундина [8]

$$C = \frac{A}{i^n} th\left(\frac{i^n}{B}\right), \tag{4}$$

где C — отдаваемая ёмкость, i — ток разряда. Уравнения (1)–(3) были получены применительно к кислотным аккумуляторам, но в настоявшее время они используются для определения ёмкости и других аккумуляторов [9]. Существует много других формул и методов расчёта отдаваемой ёмкости [10, 11]. Однако, как правило, они являются или частными случаями соотношений (1)–(4) или их комбинациями.

Обобщим уравнение Пейкерта так, чтобы оно не приводило к противоречию при малых токах разряда. Получим соотношение

$$C = \frac{A}{1+B\cdot i^n}. \tag{5}$$

Эмпирическое уравнение (4) также является одним из обобщений уравнения Пейкерта, так как при больших токах разряда оно переходит в уравнение Пейкерта, а при малых токах стремится к константе.

© ГАЛУШКИН Н. Е., ЯЗВИНСКАЯ Н. Н., ГАЛУШКИН Д. Н., 2013

Процесс разряда аккумуляторов является фазовым переходом, а фазовые переходы часто описываются интегралом вероятности [3, 4].

$$C(i) = \frac{A}{2} \cdot erfc\left(\frac{i - i_0}{\sigma}\right). \qquad (6)$$

Поэтому проанализируем и эту зависимость.

В работах [12–15] было показано, что одной из причин уменьшения отдаваемой аккумулятором ёмкости при увеличении тока разряда является уменьшение глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода. Причём, чем больше ток разряда, тем более круто убывает ток разряда по глубине пористого электрода, и тем меньшая часть активного вещества электрода участвует в процессе разряда. При этом отдаваемая аккумулятором ёмкость уменьшается по закону:

$$C = \frac{C_m \cdot (1 - Ai^n)}{1 + B \cdot H(i)}, \qquad (7)$$

$$H(i) = \exp\left(-\frac{D}{i}\right) + \sqrt{\frac{\pi i}{D}} erfc\left(\frac{D}{i}\right).$$

В уравнениях (1)–(7) A, B, D, n, $i0$, σ, $a0$, $a1$, $a2\ldots$ — эмпирические константы, C_m — максимальная ёмкость аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах использовались аккумуляторы фирмы SAFT стационарного применения.

Разряд аккумуляторов выполнялся до напряжения 1 В, так как при более низких напряжениях, как правило, не работают внешние устройства, подключённые к данному аккумулятору, поэтому отдаваемая ёмкость при этих, более низких напряжениях, не имеет практического значения. Заряд аккумуляторов выполнялся в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

Перед изменением разрядного тока, чтобы исключить взаимное влияние одного исследуемого зарядно-разрядного цикла на другой (через всевозможные остаточные явления, эффект «памяти» и т. д.), проводились от одного до трёх контрольно-тренировочных циклов. Ёмкость аккумулятора, полученная после каждого контрольно-тренировочного цикла, сравнивалась с первоначальной ёмкостью. Если полученная ёмкость отличалась более чем на 10 %, выполнялись дополнительные контрольно-тренировочные циклы. Тем самым обеспечивались одинаковые начальные условия для всех исследуемых зарядно-разрядных циклов. Контрольно-тренировочные циклы выполнялись в соответствии с инструкцией по эксплуатации исследуемых аккумуляторов.

При каждом токе разряда проводились три зарядно-разрядных цикла. Если разрядная ёмкость не сильно различалась в этих циклах (не более 5 %), то в качестве экспериментальной разрядной ёмкости при исследуемом токе разряда бралось среднее значение. В противном случае снова выполнялись контрольно-тренировочные циклы по методике, описанной выше, и эксперимент повторялся заново. Разряд выполнялся при постоянных токах разряда от $0.1C_n$ (C_n — номинальная ёмкость аккумулятора) до токов разряда, при которых отдаваемая аккумулятором ёмкость была близка к нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 1–3, где результаты нормированы на максимальную ёмкость аккумуляторов. Данная ёмкость находилась при токах разряда $0.1C_n$.

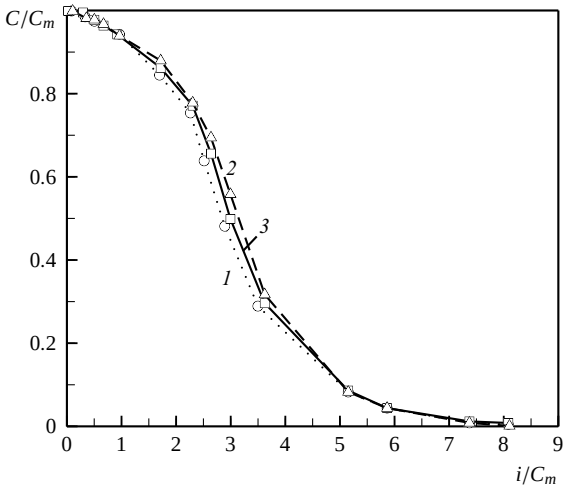


Рис. 1. Зависимости ёмкости аккумуляторов короткого режима разряда от токов разряда: *1* — аккумулятор SBH 8.3; *2* — аккумулятор SBH 49; *3* — аккумулятор SBH 118. C_m — максимальная ёмкость аккумуляторов

Опыт циклирования никель-кадмиевых аккумуляторов различных типов показывает, что даже при циклировании партии аккумуляторов одного типа и одной номинальной ёмкости найденные экспериментальные ёмкости отличаются друг от друга, как правило, на 4–6 %, а иногда и более. Это справедливо для аккумуляторов любых электрохимических систем, а не только никель-кадмиевых.

Таким образом, если нормировать экспериментальные данные на максимальную ёмкость исследуемого аккумулятора (найденную экспериментально), то тем самым исключаются из параметров соотношений (1)–(7) отмеченные выше случайные факторы.

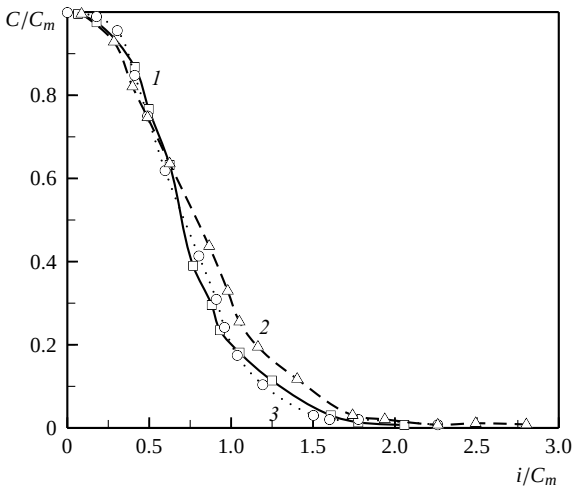


Рис. 2. Зависимости ёмкости аккумуляторов длинного режима разряда от токов разряда: *1* — аккумулятор SBLE 7.5; *2* — аккумулятор SBLE 47; *3* — аккумулятор SBLE 110. C_m — максимальная ёмкость аккумуляторов

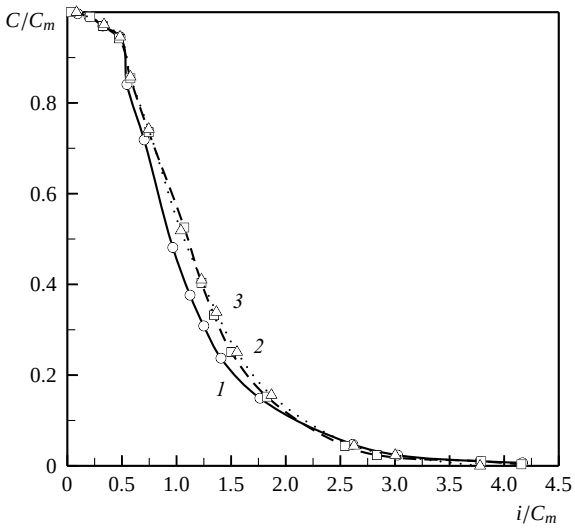


Рис. 3. Зависимости ёмкости аккумуляторов среднего режима разряда от токов разряда: *1* — аккумулятор SBM 11; *2* — аккумулятор SBM 43; *3* — аккумулятор SBM 112. C_m — максимальная ёмкость аккумуляторов

Для найденных экспериментальных данных (см. рис. 1–3) кривые совпадают в пределах статистической погрешности, так как их доверительные интервалы перекрываются, т. е. эти кривые тождественны.

Данный экспериментальный факт однозначно следует из того, что у всех исследуемых аккумуляторов (одного режима разряда) одни и те же электроды — одной толщины и ламельного типа. Различие в аккумуляторах различной ёмкости заключается только в площади электродов и в их числе. Таким образом, в нормированных координатах параметры любого аккумулятора должны быть эквивалентны параметрам аккумулятора единичной ёмкости с теми же электродами. Следовательно, все кривые на рис. 1–3 должны совпадать в пределах статистической погрешности, что и наблюдается в экспериментах.

Причём, как было отмечено выше, в случае деления характеристик аккумуляторов на их максимальную ёмкость (найденную экспериментально) во многом сглаживается разброс экспериментальных данных, связанный с изготовлением аккумуляторов.

Соотношения (1)–(3) не могут описать экспериментальных кривых рис. 1–3 на всём интервале изменения токов разряда. Для этих соотношений при уменьшении тока разряда отдаваемая аккумулятором ёмкость стремится к бесконечности, что лишено физического смысла. Кроме того, экспериментальные кривые вблизи нуля выпуклые, а соотношения (1)–(3) дают только вогнутые кривые (при положительных значениях всех констант). Поэтому сначала исследуем применимость соотношений (4)–(7) для описания зависимости ёмкости аккумуляторов от тока разряда.

Так как экспериментальные кривые для аккумуляторов одного режима разряда (в нормированных координатах) совпадают (см. рис. 1–3) в пределах статистической погрешности, то найдём средние оптимальные параметры для каждого из соотношений (4)–(7), используя экспериментальные данные сразу для всех аккумуляторов одного режима разряда по методу наименьших квадратов с применением процедуры оптимизации Левенберга—Маркардта. Результаты представлены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что уравнения (4)–(7) правильно отображают экспериментальные данные при любых токах разряда с относительной погрешностью как правило менее 7 %, что вполне достаточно для практических целей. То есть данные уравнения соответствуют природе электрохимических процессов разряда никель-кадмиевых аккумуляторов и, следовательно, являются наиболее фундаментальными из всех рассматриваемых (1)–(7).

Таким образом, для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения и одного режима разряда эмпирические уравнения Коровина—Скундина, обобщённое уравнение Пейкерта, уравнение пористого электрода и интеграл вероятности описывают изменение ёмкости аккумуляторов при различных токах разряда при одних и тех же параметрах независимо от ёмкости исследуемых аккумуляторов.

Однако эмпирические константы в соотношениях (4)–(7) различаются для аккумуляторов различных режимов разряда (см. табл. 1). Электроды аккумуляторов различных режимов разряда SBLE, SBM, SBH различаются, прежде всего, их толщиной (активная масса, материал ламели и т. д.

Таблица 1

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (4)–(7) для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения

Параметры уравнений	SBH	SBM	SBLE
Уравнение Коровина–Скундина (4)			
A	11.76	0.53	0.23
B	12.10	0.54	0.24
n	2.90	1.98	2.28
S	0.03	0.03	0.04
δ	4.57	5.67	7.94
Обобщённое уравнение Пейкерта (5)			
A	0.98	1.00	0.99
B	8.4E-3	0.91	3.17
n	4.35	3.07	3.51
S	0.02	0.02	0.03
δ	3.57	4.17	6.14
Интеграл вероятности (6)			
A	1.00	1.08	1.06
$i0$	1.75	0.86	0.54
σ	3.03	1.02	0.72
S	0.03	0.03	0.03
δ	3.94	6.12	6.46
Уравнение пористого электрода (7)			
A	0.07	0.18	0.36
B	110.03	8.67	17.56
D	16.51	2.91	2.64
n	1.22	1.37	1.40
S	0.01	0.02	0.03
δ	2.17	4.19	6.24

Примечание. S — среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек относительно оптимальной кривой, δ — относительная погрешность в процентах.

у всех аккумуляторов SBLE, SBM, SBH одинаковые). У аккумуляторов SBLE электроды наиболее толстые, а у аккумуляторов SBH — наиболее тонкие. Следовательно, можно найти зависимость эмпирических констант уравнений (4)–(7) от толщины электродов.

Однако для практического использования получившиеся соотношения, как нам кажется, будут малоперспективными, так как при эксплуатации конкретного аккумулятора не всегда просто узнать толщину его электродов или площадь их поверхности. Гораздо перспективней использовать подход, который был применён при первом обобщении эмпирических уравнений (4)–(7). То есть нормировать ток разряда на некоторое характерное для всех аккумуляторов SBLE, SBM, SBH значение. Можно нормировать ток разряда на ток, при котором эмпирические кривые рис. 1–3 имеют перегиб, но данные токи очень сложно найти практически. Поэтому будем нормировать ток разряда на ток, при котором ёмкость аккумуляторов в два раза меньше их максимальной ёмкости. Данный ток несложно найти практически для любых аккумуляторов.

Нормировка отдаваемой ёмкости и тока разряда аккумулятора на максимальную ёмкость сводит исследование данного аккумулятора к исследованию аккумулятора с единичной ёмкостью. Следовательно, в нормированных координатах все аккумуляторы должны иметь одну и ту же функцию $C(i)$ при условии, что электроды у них одинаковые. Если после этого нормировать ток разряда на ток, при котором отдаваемая ёмкость меньше максимальной в два раза, то мы сводим исследование данного аккумулятора к исследованию аккумулятора единичной ёмкости, который при токе разряда $i/I_{C/2} = 1$ отдаёт ёмкость, равную $C_m/2$. В таким образом нормированных координатах для любых аккумуляторов SBLE, SBM, SBH экспериментальные кривые $C(i)$ должны совпадать в пределах статистической погрешности эксперимента, по крайней мере, для электродов одного типа и одной технологии изготовления.

Проверим данные теоретические выводы экспериментально. На рис. 4 представлены экспериментальные данные из рис. 1–3 для аккумуляторов SBLE, SBM, SBH в дважды нормированных координатах. Кривые на рис. 4 совпадают в пределах статистической погрешности, так как их доверительные интервалы перекрываются, т. е. эти кривые тождественны.

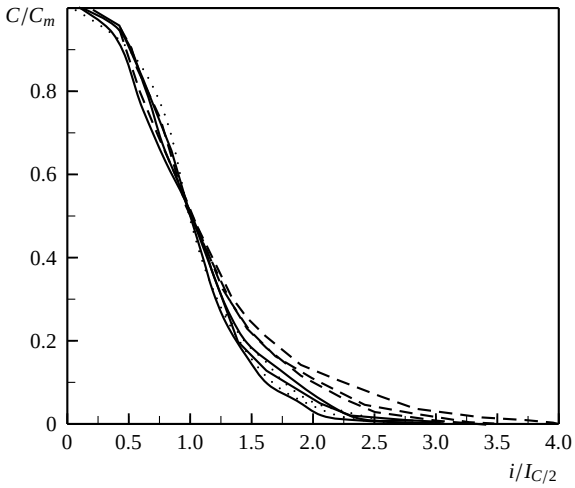


Рис. 4. Зависимости ёмкости аккумуляторов от токов разряда: сплошные линии — аккумуляторы SBLE (7.5, 47, 110); пунктирные линии — аккумуляторы SBM (11, 43, 112); точечные линии — аккумуляторы SBH (8.3, 49, 118). C_m — максимальная ёмкость аккумуляторов; $I_{C/2}$ — ток разряда при котором аккумулятор отдаёт ёмкость в два раза меньше максимальной ёмкости аккумулятора

Наибольшее отличие в экспериментальных данных на рис. 4 при относительных токах $i/I_{C/2}$ больше единицы. При этом данные для аккумуляторов с наиболее тонкими электродами SBH и данные для аккумуляторов с наиболее толстыми электродами SBLE очень хорошо совпадают, а данные для аккумуляторов с электродами промежуточной толщины наиболее сильно отличаются. Это не может быть закономерной тенденцией, так как нет никаких ни электрохимических, ни физических причин для экстремальной зависимости. Такое расхождение экспериментальных данных можно объяснить только статистическим разбросом.

Опыт циклирования аккумуляторов различных типов показывает, что даже при циклировании партии аккумуляторов одного типа (например, SBM 43) такой разброс данных, как на рис. 4, является обычным явлением.

Найдём оптимальные параметры (по методу наименьших квадратов) для соотношений (4)–(7) по экспериментальным данным рис. 4, отдельно для аккумуляторов различных режимов разряда (H, M, L). Результаты представлены в табл. 2. В последнем столбце табл. 2 найдены оптимальные параметры соотношений (4)–(7) с использованием одновременно всех экспериментальных кривых из рис. 4 для аккумуляторов различных режимов разряда (H, M, L).

Таблица 2

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (4)–(7) для аккумуляторов фирмы SAFT стационарного применения (экспериментальные данные нормированы на максимальную ёмкость аккумуляторов C_m и ток разряда $I_{C/2}$)

Параметры уравнений	SBLE	SBM	SBH	Средние значения
Уравнение Коровина–Скундина (4)				
A	0.46	0.50	0.50	0.50
B	0.48	0.51	0.52	0.51
n	2.34	2.03	2.94	2.38
S	0.04	0.03	0.03	0.04
δ	8.05	5.05	4.31	6.77
Обобщённое уравнение Пейкерта (5)				
A	0.99	0.99	0.97	0.98
B	1.09	0.99	0.96	0.99
n	3.58	3.13	4.41	3.64
S	0.03	0.02	0.02	0.03
δ	5.51	2.85	3.18	5.08
Интеграл вероятности (6)				
A	1.07	1.10	0.10	1.04
$i0$	0.72	0.84	0.58	0.72
σ	0.96	0.98	1.02	1.00
S	0.02	0.03	0.02	0.03
δ	4.88	5.23	3.83	5.40
Уравнение пористого электрода (7)				
A	0.26	0.19	0.24	0.25
B	20.43	10.41	117.29	27.17
D	3.80	3.05	5.59	4.17
n	1.36	1.31	1.21	1.28
S	0.03	0.02	8.2E-3	0.03
δ	5.51	3.21	1.37	4.96

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

Соотношения (4)–(7), найденные по экспериментальным данным для аккумуляторов любого режима разряда (H, M, L) и любой ёмкости (последний столбец табл. 2), имеют относительную погрешность 5–7 %. Это типичная относительная погрешность для любых эмпирических кривых аккумуляторов, полученных по экспериментальным данным.

Таким образом, данный факт экспериментально доказывает, что для никель-кадмиевых аккумуляторов существует глобальная эмпирическая зависимость $C(i)$, справедливая для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда. Наиболее просто данная зависимость выражается в виде обобщённого уравнения Пейкерта

$$C = \frac{C_m}{1 + \left(\frac{i}{I_{C/2}}\right)^{3.6}},$$

так как $A \approx B \approx 1$ (см. табл. 2), C_m — максимальная ёмкость аккумуляторов, $I_{C/2}$ — ток разряда, при котором аккумулятор отдаёт ёмкость в два раза меньшую его максимальной ёмкости C_m.

Теперь рассмотрим применимость уравнений Пейкерта (1), Агуфа (3), Либенова (2) для данных аккумуляторов. Соотношения (1)–(3) дают вогнутые кривые (при положительных значениях всех констант). Экспериментальные кривые вогнуты, только начиная от точки перегиба функции $C(i)$ и до бесконечности рис. 4. Проверим применимость соотношений (1)–(3) в данной области. Точка перегиба кривой $C(i)$ находится примерно при токе разряда $i = I_{C/2}$ (см. рис. 4). В интервале токов разряда от $i = I_{C/2}$ и до наибольших токов, используемых в наших экспериментальных исследованиях, уравнения Агуфа и Пейкерта хорошо соответствуют экспериментальным данным, относительная погрешность менее 7 % и 9 % соответственно (табл. 3). Поэтому только данную область можно считать областью применимости соотношений (1), (3).

Уравнение Либенова (2) было предложено для расчёта отдаваемой ёмкости при малых токах разряда [6], однако в этой области оно даже качественно не соответствует экспериментальным данным. В области малых токов разряда экспериментальные кривые выпуклые (см. рис. 4), а соотношение (2) создаёт вогнутые кривые. Уравнение Либенова имеет относительную погрешность предсказания 20 % (см. табл. 3). Таким образом, уравнение Либенова не может быть использовано для оценки ёмкости щелочных аккумуляторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для оценки ёмкости, отдаваемой никель-кадмиевыми аккумуляторами фирмы SAFT стационарного применения при всех возможных токах разряда, могут быть использованы следующие эмпирические соотношения:

— уравнение Коровина—Скундина

$$C(i) = C_m \frac{A}{(i/I_{C/2})^n} th\left(\frac{(i/I_{C/2})^n}{B}\right), \qquad (8)$$

$$A = 0.464, \quad B = 0.477, \quad n = 2.336;$$

Таблица 3

Оптимальные параметры эмпирических соотношений (1)–(3) для токов разряда от $i = I_{C/2}$ до наибольших токов, используемых в экспериментах

Параметры уравнений	SBLE	SBM	SBH	Средние значения
Уравнение Пейкерта (1)				
A	0.71	0.60	0.49	0.53
n	3.28	2.61	3.18	2.77
S	0.02	0.02	0.02	0.02
δ	6.64	7.03	6.38	9.07
Уравнение Либенова (2)				
A	–0.06	–0.15	–0.12	–0.17
B	–0.97	–1.17	–1.24	–1.32
S	0.03	0.04	0.04	0.05
δ	12.17	14.00	16.42	20.05
Уравнение Агуфа (3)				
$a0$	0.07	0.01	0.02	0.01
$a1$	–0.56	–0.20	–0.37	–0.27
$a2$	1.07	0.78	0.84	0.78
S	0.01	0.01	0.01	0.02
δ	5.56	4.97	2.03	7.02

Примечание. Усл. обозначения см. табл. 1.

— интеграл вероятностей

$$C(i) = C_m \frac{A}{2} \cdot erfc\left(\frac{(i/I_{C/2} - i_0)}{\sigma}\right), \qquad (9)$$

$$A \approx 1, \quad \sigma = 1, i_0 = 0.715;$$

— уравнение пористого электрода

$$C(i) = \frac{C_m \cdot (1 - A(i/I_{C/2})^n)}{1 + \cdot H(i/I_{C/2})}, \qquad (10)$$

$$A = 0.246, \quad B = 27.166, \quad D = 4.172, \quad n = 1.28,$$

где $H(i) = \exp\left(-\frac{D}{i}\right) + \sqrt{\frac{\pi i}{D}} erfc\left(\frac{D}{i}\right)$,

— обобщённое уравнение Пейкерта

$$C(i) = \frac{C_m \cdot A}{1 + \cdot (i/I_{C/2})^n}, \qquad (11)$$

$$A \approx 1, \quad B \approx 1, \quad n = 3.636.$$

Данные уравнения применимы для аккумуляторов любой ёмкости и любого режима разряда. Для практического использования этих уравнений достаточно знать о конкретном аккумуляторе только два параметра — C_m и $I_{C/2}$. Максимальную ёмкость аккумулятора C_m можно найти, разряжая аккумулятор малыми токами, обычно $i = 0.1C_n$. Ток $I_{C/2}$ можно найти по результатам ещё одного разряда (при достаточно больших токах разряда), так как в соотношениях (8)–(11) неизвестным остаётся только один параметр — $I_{C/2}$. Относительная ошибка при оценке ёмкости с помощью соотношений (8)–(11) составляет 5–7%, что вполне достаточно для практических целей.

Уравнение (10) было получено из анализа распределения тока по глубине пористого электрода при разряде аккумуляторов [12–14]. Уменьшение отдаваемой ёмкости аккумулятором в данном уравнении связано с уменьшением глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода при возрастании тока разряда и, следовательно, с уменьшением активной массы электрода, участвующей в процессе разряда. Так как данное уравнение экспериментально очень хорошо подтверждается, то это можно считать одним из доказательств того, что именно уменьшение глубины проникновения электрохимического процесса в глубь пористого электрода с ростом тока разряда является основной причиной падения ёмкости аккумуляторов.

Наиболее предпочтительным из соотношений (8)–(11), для практического использования, является обобщённое уравнение Пейкерта (11). С одной стороны это самое простое соотношение, как по виду, так и по числу используемых параметров. С другой стороны при сравнении соотношения (11) с экспериментальными данными оно даёт, как правило, самую меньшую относительную погрешность среди всех соотношений (8–11). Поэтому данное соотношение наилучшим образом отражает электрохимические процессы, происходящие при разряде никель-кадмиевых аккумуляторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н.* // Электрохим. энергетика. 2012. Т. 12, № 3. С. 147–154.

2. *Галушкин Н. Е., Галушкина Н. Н.* // Электрохим. энергетика. 2005. Т. 5, № 1. С. 43–49.

3. *Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н., Галушкина И. А.* // Фундаментальные исследования. 2012. № 11(5). С. 1180–1185.

4. *Галушкин Н. Е., Язвинская Н. Н., Галушкин Д. Н.* // Изв. вузов Сев.-Кавказ. региона. Техн. науки. 2012. № 6. С. 123–126.

5. *Peukert W.* // Elektrotechnische Zeitschrift. 1897. Vol. 18. P. 289.

6. *Liebenow C.* // Z. Electrochem. 1897. Vol. 4. P. 58.

7. *Агуф И. А.* // Сб. работ по ХИТ. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1968. С. 87–100.

8. *Коровин Н. В., Скундин А. М.* Химические источники тока: справочник. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.

9. *Варыпаев В. Н., Дасоян М. А., Никольский В. А.* Химические источники тока. М.: Высш. шк., 1990.

10. *Kaushik R., Mauston I. G.* // J. Power Sources. 1989. Vol. 28. P. 161.

11. *Doerffel D., Sharkh S. A.* // J. Power Sources. 2006. Vol. 155. P. 395.

12. *Galushkin N. E., Kudryavtsev Y. D.* // Russian Journal of Electrochemistry. 1994. Vol. 30, № 3. P. 344.

13. *Галушкин Н. Е.* Моделирование процессов распределения в пористом электроде при поляризации асимметричным переменным током: дис. ... канд. техн. наук. Новочеркасск, 1989. 199 с.

14. *Кудрявцев Ю. Д., Галушкин Н. Е.* // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 5. С. 605–606.

15. *Галушкин Н. Е., Фесенко Л. Н.* // Электрохимия. 1997. Т. 33, № 8. С. 924–929.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ЭНЕРГЕТИКА. 2013. Т. 13, № 2. С. 103–112

УДК 621.355

ЗАВИСИМОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА В ИСХОДНОМ СОСТОЯНИИ И ПОСЛЕ ДЕГРАДАЦИИ ОТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА

В. В. Галкин, Е. В. Ланина, Н. В. Шельдешов[1]

ОАО «Сатурн», Краснодар, Россия
[1]*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

E-mail: ikc@zit.kuban.ru
Поступила в редакцию 26.06.13 г.

Проведено изучение внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора, разработанного и изготовленного ОАО «Сатурн», как исходного, так и после длительного циклического ресурса методами импульсной хронопотенциометрии и электрохимического импеданса. Показано, что чем выше гексагональная упорядоченность материала и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора как исходного, так и ресурсного. Обнаружено также, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс.
Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, положительный электрод, структурные параметры, импульсная хронопотенциометрия, электрохимический импеданс.

The study of the internal resistance of the lithium-ion battery designed and manufactured by JSC «Saturn» as the original, and after a long cycle life by pulse chronopotentiometry and electrochemical impedance was carried out. It is shown that the higher the hexagonal ordering of the material and the closer the degree of cation mixing to the optimal value, the less polarization resistance of the battery as original, and after a long cycle life. It was found that the less the original polarization resistance of the battery, the more its cyclic life.
Key words: lithium-ion battery, positive electrode, structural parameters, pulse chronopotentiometry, electrochemical impedance.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важных задач при разработке литий-ионного аккумулятора является выявление аккумуляторов с потенциально низким циклическим ресурсом. Снижение ресурса может происходить как вследствие уменьшения удельной энергии, так и увеличения внутреннего сопротивления в процессе циклирования. Эти нежелательные процессы могут возникать в результате изменений активных материалов электродов [1–3], приводящих к деградации аккумулятора.

Для изучения структуры и морфологии активного материала применимы структурные методы исследования, для исследования электрохимических характеристик аккумулятора в целом — неразрушающие электрохимические методы исследования. Среди структурных методов распространены методы физического анализа — рентгенофазовый, сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия и многие другие [1, 2]. В качестве электрохимических методов исследования наиболее широко применяется гальваностатическое циклирование, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансометрия и хронопотенциометрия [1, 2]. Все эти методы используются для исследования литий-ионных аккумуляторов в области оптимальных эксплутационных параметров (температура, глубина разряда, напряжение заряда, напряжение разряда, скорость), которые хорошо изучены и оценены.

Известно [3, 4], что основной вклад во внутреннее сопротивление литий-ионного аккумулятора вносит положительный электрод (катод). Влияние макростуктурных параметров (размер частиц, их удельная поверхность) и микростуктурных параметров (определяемых рентгенофазовым анализом) положительного электрода литий-ионного аккумулятора на длительность циклического ресурса изучено в меньшей степени. Обнаружено, что материалы положительного электрода с хорошо образованной слоистой структурой обладают меньшей скоростью деградации [5–8], однако эта зависимость исследована на малом (менее 150) числе циклов. Так, электрохимические характеристики (удельная ёмкость, разрядная характеристика) положительных электродов $LiMO_2$ (M–Mn, Fe, Co, Ni) типа α-$NaFeO_2$ (пространственная группа $R3m$) в значительной степени зависят от степени идеальности кристаллической решётки, т. е. от микроструктуры, о которой можно судить по параметрам, определённым рентгенофазовым анализом [5, 6].

Другой электрохимической характеристикой аккумулятора является внутреннее сопротивление и его изменение во время циклирования [2, 3]. В [3, 4] показано, что внутреннее сопротивление и его составляющие (R_00, R_{SEI}, R_{ct}), определённые методом импеданса, возрастают с увеличением

© ГАЛКИН В. В., ЛАНИНА Е. В., ШЕЛЬДЕШОВ Н. В., 2013

номера цикла. Однако информация о зависимости исходного внутреннего сопротивления аккумулятора от структурных характеристик положительного электрода, а также зависимость ресурса аккумулятора от исходного сопротивления в настоящее время отсутствует. Кроме того, применение для положительного электрода материала с идеальной кристаллической структурой ещё не может гарантировать наименьшего внутреннего сопротивления аккумулятора, так как невозможно исключить технологические особенности и сбои при его изготовлении.

Расширяющаяся сфера применения литий-ионных аккумуляторов, например, в космических аппаратах и авиации, где необходимы высокие удельные характеристики и длительный ресурс, требует более углублённого изучения влияния микроструктурных параметров катода на деградацию характеристик аккумулятора при его циклировании.

Поэтому целями данной работы являлись выявление зависимости внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора, как исходного, так и после длительного циклического ресурса от структурных параметров положительного электрода, а также обоснование зависимости циклического ресурса аккумулятора от его внутреннего сопротивления и микроструктурных параметров положительного электрода.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для измерения спектров импеданса аккумуляторов без нагрузки использовали потенциостат/гальваностат/анализатор частотного отклика PARSTAT 2273 в диапазоне частот 10 мкГц ÷ 1 МГц и амплитуде переменного сигнала 5 мВ. Исследования хронопотенциометрических кривых аккумуляторов проводили с помощью импульса стабильного тока плотностью 0.005 А/см^2 длительностью 3–5 с в режиме разряда исследуемого аккумулятора при напряжении конца заряда ($U_{к.з}$) 3.8 В [10].

Для определения структурных параметров материалов применялся метод рентгенофазового анализа, который проводился в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург (дифрактометр Дрон-3М), в ОАО «НЗХК», г. Новосибирск, в ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» ООО «Два Тэта», г. Ростов-на-Дону (дифрактометр ARL'XTRA, фирма Thermo Scientific).

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования электрохимическими методами были использованы призматические литий-ионные аккумуляторы, разработанные и изготовленные в ОАО «Сатурн». При изготовлении электрохимических групп аккумуляторов в качестве материала отрицательного электрода применялся графит, а материалом положительного электрода служил кобальтат лития $LiCoO_2$ (LCO) разных производителей (табл. 1, рис. 1). В качестве электролита использовался 1M $LiPF_6$ в смеси растворителей EC:DMC. Таким образом, исследованиям были подвергнуты конструктивно идентичные аккумуляторы, отличающиеся только материалом положительного электрода. Дополнительно были исследованы электрохимические группы электродов аккумулятора после прохождения циклического ресурса, материалом положительного электрода которого служил образец *1* кобальтата лития.

Определение размера частиц и исследование с помощью растровой электронной микроскопии образцов материалов *1*, *2* и *4* были проведены в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, образца *3* — в НОЦ «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» — Центре коллективного пользования, г. Краснодар. Определение удельной поверхности проводилось на оборудовании ОАО «Сатурн» по методу БЭТ. Данные по характеристикам материалов представлены в табл. 1.

Таблица 1

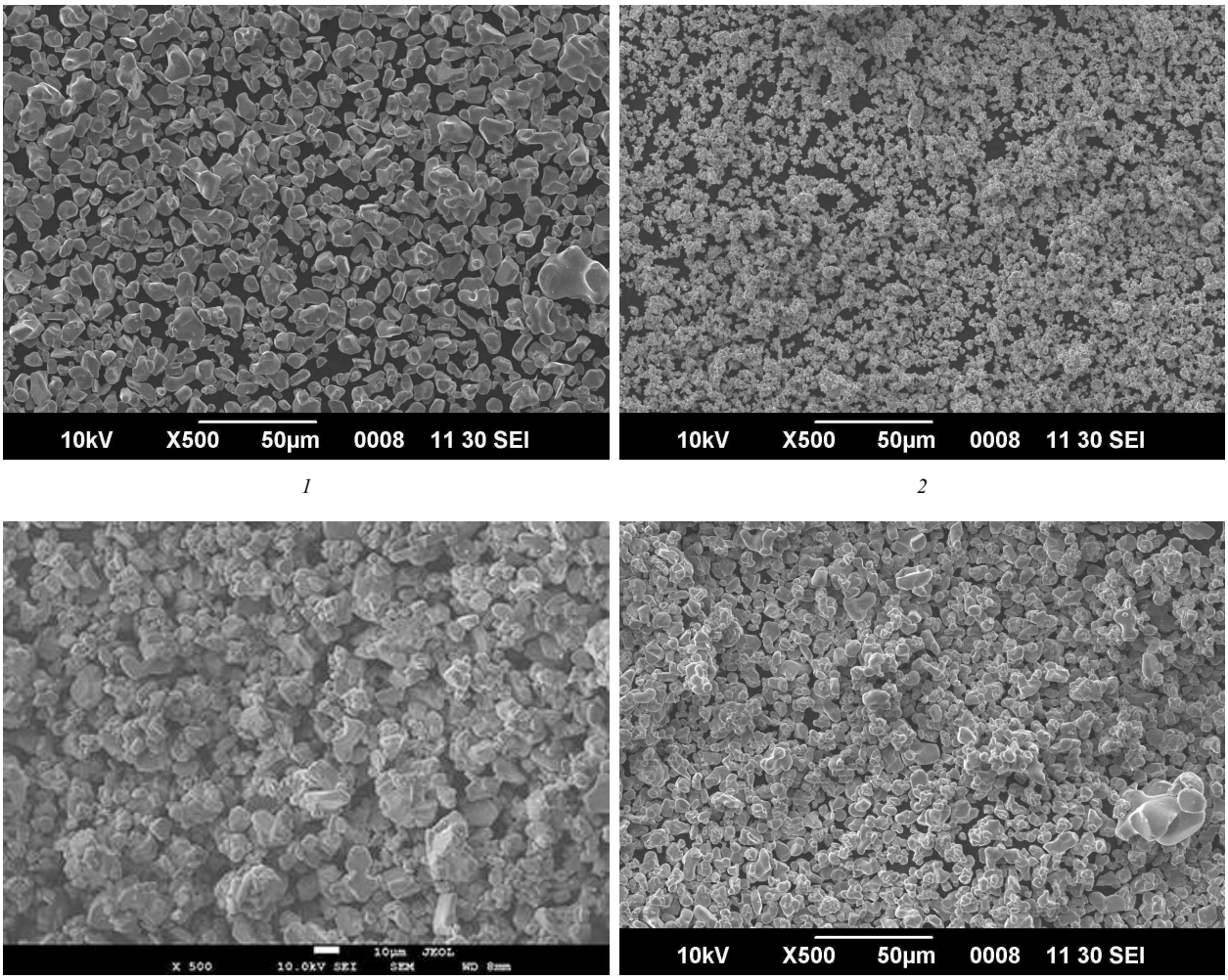
Характеристики кобальтата лития разных образцов материалов

Образец LCO	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м^2/г
1	8.7	0.23
2	4.9	0.83
3	4; 15	0.33
4	9.3	0.25

Измерение хронопотенциометрических кривых и годографов импеданса проводили как на аккумуляторах свежеизготовленных, так и прошедших циклический ресурс (от 200 до 1000 циклов). Циклическому ресурсу были подвергнуты аккумуляторы типа 1, 2 и 4. Критерием окончания ресурсных испытаний служило снижение ёмкости более чем на 35% от начальной ёмкости. Аккумулятор типа 3 был исследован после длительного хранения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди аккумуляторов, подвергнутых ресурсным испытаниям, можно выделить аккумулятор типа 1, циклический ресурс которого меньше по сравнению с аккумуляторами типа 2 и 4 (табл. 2).



1 *2* *3* *4*

Рис. 1. Микрофотографии образцов LCO

Таблица 2

Данные по объектам испытаний, подвергнутых ресурсным испытаниям

Характеристики	Тип аккумулятора		
	1	2	4
До циклического ресурса			
$C_{2.7В}$, А·ч	63.12	66.29	58.45
$W_{2.7В}$, Вт·ч	228.2	243.8	210.8
$U_{сред}$, В	3.616	3.678	3.606
После циклического ресурса			
$C_{2.7В}$, А·ч	40.71	55.27	37.32
$W_{2.7В}$, Вт·ч	135.1	203.6	129.6
$U_{сред}$, В	3.318	3.640	3.473
Ресурс, цикл	214	940*	910
Остаточная ёмкость, %	64.5	83.4	63.8
Остаточная энергия, %	59.2	83.5	61.5

*Циклический ресурс продолжается.

Для объяснения причин такой низкой ресурсоспособности аккумулятора был применён метод импульсной хронопотенциометрии.

Анализ данных, полученных методом хронопотенциометрии, осуществлялся графоаналитическим способом с применением линейной аппроксимации. На хронопотенциометрической кривой находили линейный участок *cd*, а затем аппроксимировали его уравнением прямой, используя метод наименьших квадратов. Экстраполяцией этой прямой на вертикальную прямую *ef*, соответствующую моменту включения импульса тока, находили скачок напряжения, соответствующий поляризационному перенапряжению (рис. 2, *а*).

Эту же величину можно найти и с помощью рис. 2, *б* по разнице хронопотенциометрической кривой и прямой, проведённой через участок *cd*. Использование в этом расчёте аппроксимации линейного участка *cd* уравнением прямой позволяет исключить вклад разряда аккумулятора в процессе измерения хронопотенциограммы в поляризационное перенапряжение.

Омический скачок в момент включения импульсного тока $\Delta U_{ом}$ определялся по разнице значений всего скачка напряжения и поляризационного перенапряжения.

По формулам (1) и (2) рассчитывали составляющие внутреннего сопротивления аккумулятора — омическое сопротивление в момент включения импульса тока и поляризационное сопротивление при данной силе тока:

$$R_{ом} = \frac{\Delta U_{ом}}{I_{имп}}, \quad (1)$$

$$R_{пол} = \frac{\Delta U_{пол}}{I_{имп}}, \quad (2)$$

где $R_{ом}$ и $R_{пол}$ — омическое и поляризационное сопротивления, $I_{имп}$ — сила тока импульса.

Омическое сопротивление включает в себя контактное сопротивление, сопротивление токоотводов, активных масс и электролита в момент включения импульса тока. Поляризационное сопротивление характеризует процессы, связанные с появлением концентрационных изменений на границе электрод — раствор.

Расчёт составляющих внутреннего сопротивления проводился для всех типов аккумуляторов. Для аккумуляторов типа 1 и 2 внутренние сопротивления были рассчитаны как до, так и после ресурсных испытаний, тогда как для аккумулятора типа 4 были получены только данные после ресурсных испытаний.

Следует отметить, что аккумулятор типа 1, имеющий аномально низкий циклический ресурс по сравнению с другими аккумуляторами, имеет наибольшее значение поляризационного сопротивления как до, так и после ресурсных испытаний. Тогда как для аккумулятора типа 2, имеющего наибольший циклический ресурс (940 циклов), исходное сопротивление примерно в пять раз меньше, чем у аккумулятора типа 1. В отличие от поляризационного сопротивления омическое сопротивление аккумуляторов практически не зависит от их циклического ресурса (табл. 3).

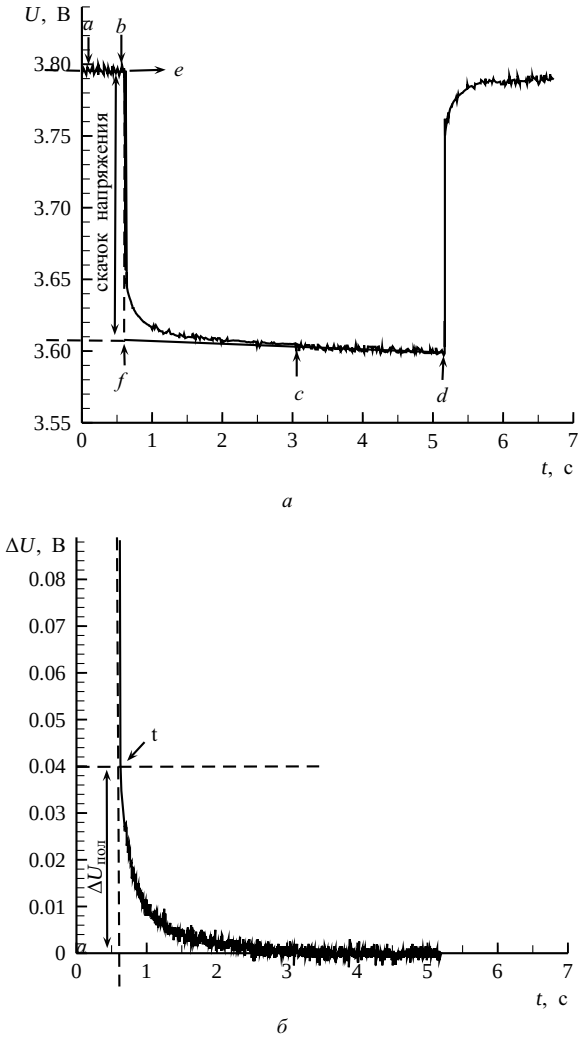


Рис. 2. Типичный вид хронопотенциометрической кривой *(а)* для исследуемого аккумулятора (тип 1) при напряжении конца заряда 3.8 В и плотности импульсного тока 0.005 А/см^2 и определение поляризационного перенапряжения *(б)*

В дополнение к хронопотенциометрическому исследованию был использован метод электрохимического импеданса. На рис. 3 представлен вид типичного спектра импеданса для исследуемых аккумуляторов, измеренного в отсутствие постоянного тока.

Таблица 3

Сопротивления аккумуляторов, определённые методом хронопотенциометрии

Характеристики	Тип аккумулятора					
	1		2		3	4
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный*
N, циклов	0	214	0	940	0	910
$R_{внут}$, мОм	4.59	7.74	3.89	3.76	4.16	6.90
$R_{ом}$, мОм	3.54	2.43	3.66	3.56	3.67	4.40
$R_{пол}$, мОм	1.05	5.31	0.22	0.33	0.49	2.50

*Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением.

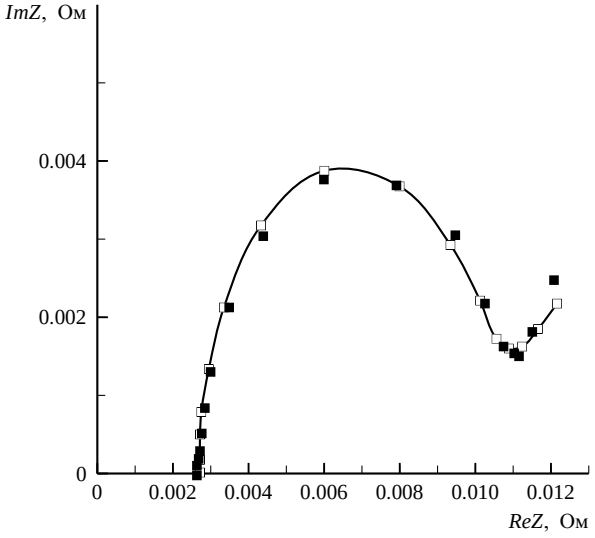


Рис. 3. Типичный спектр импеданса аккумулятора (тип 1): ■ — экспериментальные точки, □ — расчётная линия

Известно, что для литий-ионного аккумулятора спектр импеданса имеет вид двух чётко разделяющихся полуокружностей и наклонной линии под углом 45° [3, 4]. Принято считать, что первый полукруг в области высоких и средних частот характеризует процесс переноса иона лития через поверхностную плёнку, второй полукруг в области средних и низких частот — процесс переноса заряда, а наклонная линия в области низких частот характеризует процесс диффузии [3, 4]. Однако спектры импеданса исследуемых аккумуляторов содержат только одну полуокружность, вероятно, из-за того, что на высоких частотах вносит вклад индуктивность, возникающая из-за особенностей конструкции аккумуляторов. Поэтому для аппроксимации спектров импеданса применялась упрощённая эквивалентная схема и уравнение (3) [11]:

$$Z = R_{ом} + \frac{1}{j\omega C_{дэс} + \frac{1}{R_{пол} + (1-j)\frac{W}{\sqrt{\omega}}}}, \qquad (3)$$

где $R_{ом}$ и $R_{пол}$ — омическое и поляризационное сопротивления, $C_{дэс}$ — ёмкость двойного электрического слоя, W — импеданс Варбурга (рис. 4).

Из табл. 4 видно, что сопротивления аккумуляторов, полученные разными методами, имеют сопоставимые значения.

Для определения вклада положительного и отрицательного электродов во внутреннее сопротивление аккумулятора была проведена разборка ресурсного аккумулятора типа 1 и собраны три электрохимические группы электродов (катод–анод–катод) с литиевым электродом сравнения в мягком

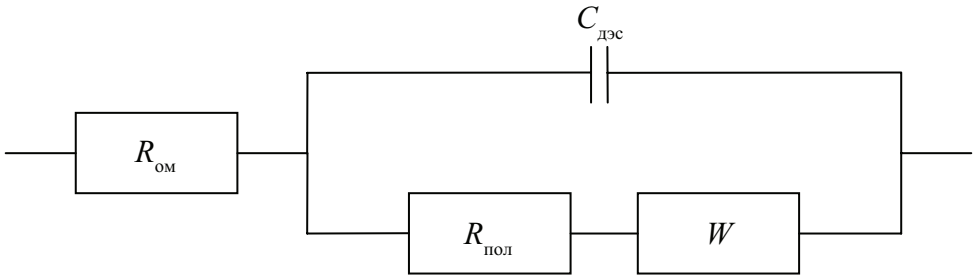


Рис. 4. Эквивалентная схема

Таблица 4

Сопротивления аккумуляторов, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии, мОм

Характеристики	Тип аккумулятора		
	1	3	4
	Ресурсный	Исходный*	Ресурсный**
Метод хронопотенциометрии ($U_{к.\ з.}$ = 3.8 В, i = 0.005 А/см^2)			
$R_{внут}$	7.74	3.55	6.90
$R_{ом}$	2.43	2.22	4.40
$R_{пол}$	5.31	1.33	2.50
Методом электрохимического импеданса ($U_{к.\ з.}$ = 3.8 В)			
$R_{внут}$	10.22	3.41	6.41
$R_{ом}$	2.70	2.10	4.06
$R_{пол}$	7.51	1.30	2.36

*Измерения проводились после хранения; **Измерения проводились после окончания циклического ресурса с последующим хранением.

корпусе[2]. Эти электрохимические группы были исследованы методами электрохимического импеданса и хронопотенциометрии.

Как видно из рис. 5, различия по напряжению хронопотенциометрических кривых для аккумулятора и электрохимической группы не превышают 0.03 В. Это означает, что характеристики группы близки к характеристикам аккумулятора в пересчёте на одну группу.

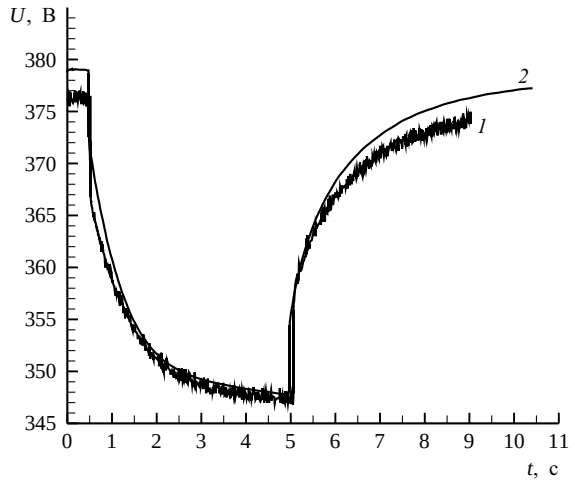


Рис. 5. Хронопотенциометрические кривые аккумулятора типа 1(*1*) и электрохимической группы (*2*)

Частотные спектры импеданса и хронопотенциометрические кривые электрохимических групп были обработаны тем же способом, что и для аккумулятора (табл. 5). Все значения сопротивлений были пересчитаны на сопротивление аккумулятора по формуле (4) и усреднены для трёх групп:

$$R_{акк} = \frac{R_{эл.гр}}{N}, \qquad (4)$$

где N — количество электрохимических групп в аккумуляторе.

Из данных, приведённых в табл. 5, видно, что основной вклад в сопротивление группы вносит катод, тогда как сопротивление анода на 1.5–2 порядка меньше. Это означает, что с достаточно высокой точностью результаты измерения характеристик аккумуляторов методом хронопотенциометрии и импедансметрии в данной работе определяются характеристиками катодов.

Результаты исследования аккумуляторов методом импульсной хронопотенциометрии позволяют оценить локализацию в электрохимической группе аккумулятора той области, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Процесс нарастания поляризационного напряжения после включения импульса тока происходит в течение одной (см. рис. 2, *б*) или нескольких первых секунд (см. рис. 5). Учитывая, что процесс нарастания $U_{пол}$ хорошо описывается экспоненциальной функцией, обозначим постоянной времени τ такое время, за которое поляризационное напряжение достигает значения, равного $U_{пол}(1 - e^1)$. Предположим, что процесс нарастания поляризационного напряжения контролируется диффузией ионов

[2]Разработка и изготовление конструкции электрохимической группы в мягком корпусе осуществлялась С. И. Щеколдиным, Е. А. Павленко, А. Н. Петровым.

Таблица 5

Сопротивления электрохимических групп, измеренные методами импеданса и хронопотенциометрии, мОм

	Электрохимическая группа	Катод	Анод
Метод хронопотенциометрии ($U_{к.\ з.}$ = 3.8 В, i = 0.004 А/см^2)			
$R_{внут}$	11.48	10.60	0.74
$R_{ом}$	3.41	2.86	0.14
$R_{пол}$	8.06	7.74	0.59
Методом электрохимического импеданса ($U_{к.\ з.}$ = 3.8 В)			
$R_{внут}$	13.20	12.22	0.71
$R_{ом}$	3.09	2.66	0.41
$R_{пол}$	10.11	9.56	0.30

лития в некоторой области длиной L (характеристическая диффузионная длина). Тогда постоянная времени τ, коэффициент диффузии ионов лития D_{Li^+} и длина L области, в которой происходят концентрационные изменения, связаны уравнением (5):

$$L = \sqrt{D_{Li^+}\tau}. \quad (5)$$

Используя литературные данные (табл. 6), можно оценить диффузионную длину и постоянную времени процесса формирования поляризационного напряжения (табл. 7).

Диффузионная длина в фазе LCO (0.21–0.31 мкм) меньше размера гранул (4.9–9.3 мкм) кобальтата лития, использованного при изготовлении аккумуляторов (см. табл. 7). Диффузионная длина в фазе раствора (21–31 мкм), находящегося в порах сепаратора (см. табл. 7), также меньше толщины сепаратора (40 мкм). Это позволяет сделать вывод, что процесс нарастания поляризационного напряжения может определяться процессами, происходящими как в электролите, так и в тонком поверхностном слое активного материала.

Известное значение толщины плёнки на поверхности активного материала LCO (см. табл. 7) [12] позволяет оценить постоянную времени τ диффузионного процесса в плёнке. Расчёт показывает, что время установления концентрационного профиля в этой плёнке (1.5 мс) на 3 порядка меньше, чем постоянная времени, определяемая в эксперименте. Это означает, что плёнка на поверхности активного материала LCO не является областью, в которой происходят концентрационные изменения, приводящие к появлению переходного процесса на хронопотенциограмме после включения импульса тока.

Так как исследованные в данной работе аккумуляторы имеют разное поляризационное сопротивление и разную ресурсоспособность, была исследована взаимосвязь между этими характеристиками аккумуляторов и структурными параметрами разных образцов кобальтата лития.

Сопоставление табл. 1 и 3 показывает, что макроструктурные характеристики — размер частиц кобальтата лития и удельная поверхность — не влияют на поляризационное сопротивление и ресурс аккумулятора. Для того чтобы установить, влияют ли микроструктурные параметры на характеристики аккумуляторов, был проведён рентгенофазовый анализ 1, 2 и 4 исходных образцов материалов в ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург, ОАО «НЗХК», г. Новосибирск и образца 3 в ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет» ООО «Два Тэта», г. Ростов-на-Дону.

По данным рентгенофазового анализа, выявлены различия в кристаллической структуре образца кобальтата лития 1 и его несоответствие эталону $LiCoO_2$. При этом образцы кобальтата лития 2, 3 и 4 наиболее соответствуют эталону $LiCoO_2$.

Используя данные рентгенофазового анализа, предоставленные ИХТТ УрО РАН и ООО «Два Тэта», было рассчитано отношение интенсивностей I_{003}/I_{104} и R-фактор. Отношение интенсивностей I_{003}/I_{104} указывает на степень катионного смешения, и его оптимальным значением должно быть 1.2 [7, 8]. Также не следует исключать, что на отношение интенсивностей может влиять текстура порошка [14]. Для всех образцов LCO отношение I_{003}/I_{104} имеет значение больше, чем 1.2 (табл. 8). Следует отметить, что образец материала 1 имеет отношение, значительно превышающее оптимальное. Кроме того, R-фактор считается показателем гексагональной упорядоченности и чем меньше его значение, тем выше гексагональная упорядоченность [6–8].

Таблица 6

Коэффициенты диффузии ионов лития в областях электрохимической группы литий-ионного аккумулятора и толщина [12, 13]

Параметры	Значения
Коэффициент диффузии ионов лития D_{Li^+}, см^2/с	
в грануле LCO	≈10–9
в растворе электролита 1M $LiPF_6$, EC:DMC	≈10–5
в плёнке на поверхности активного материала LCO	1×10–9
Толщина плёнки на поверхности активного материала LCO, нм	40

Таблица 7

Результаты расчёта характеристической диффузионной длины области в аккумуляторе, в которой происходят концентрационные изменения

Характеристики	Тип аккумулятора					
	1		2		3	4
	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный	Исходный	Ресурсный
N, циклов	0	214	0	940	0	910
τ, с	0.56	0.78	0.65	0.66	0.98	0.43
L в фазе LCO, мкм	0.24	0.28	0.25	0.26	0.31	0.21
L в фазе электролита, мкм	24	28	25	26	31	21

Таблица 8

Данные рентгенофазового анализа образцов кобальтата лития

Характеристики	Тип аккумулятора					
	2	3	1	2	4	1
	Исходный	Исходный	Исходный	Ресурсный	Ресурсный	Ресурсный
N, циклов	0	0	0	940	910	214
I_{003}/I_{104}	1.2	2.2	5.3	1.2	1.7	5.3
R-фактор	0.76	0.64	1.38	0.76	0.71	1.38

Анализ зависимостей между результатами рентгенофазового анализа и поляризационным сопротивлением и ресурсоспособностью аккумуляторов (рис. 6) показывает, что аккумуляторы, изготовленные с применением кобальтата лития с близкими к оптимальным значениями I_{003}/I_{104} и R-фактора, имеют меньшее поляризационное сопротивление (см. рис. 6, *а–г*) и больший циклический ресурс (см. рис. 6, *д*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что поляризационное сопротивление как исходных, так и ресурсных литий-ионных аккумуляторов зависит от структурных параметров кобальтата лития, определённых методом рентгенофазового анализа. При этом, чем выше гексагональная упорядоченность материала и чем ближе степень катионного смешения к оптимальному значению, тем меньше поляризационное сопротивление аккумулятора. Обнаружено также, что чем меньше исходное поляризационное сопротивление аккумулятора, тем больше его циклический ресурс. Использование этой зависимости позволяет на начальной стадии испытаний выявить аккумуляторы с потенциально низким ресурсом, а поляризационное сопротивление использовать как параметр диагностики ресурсоспособности аккумулятора. Для

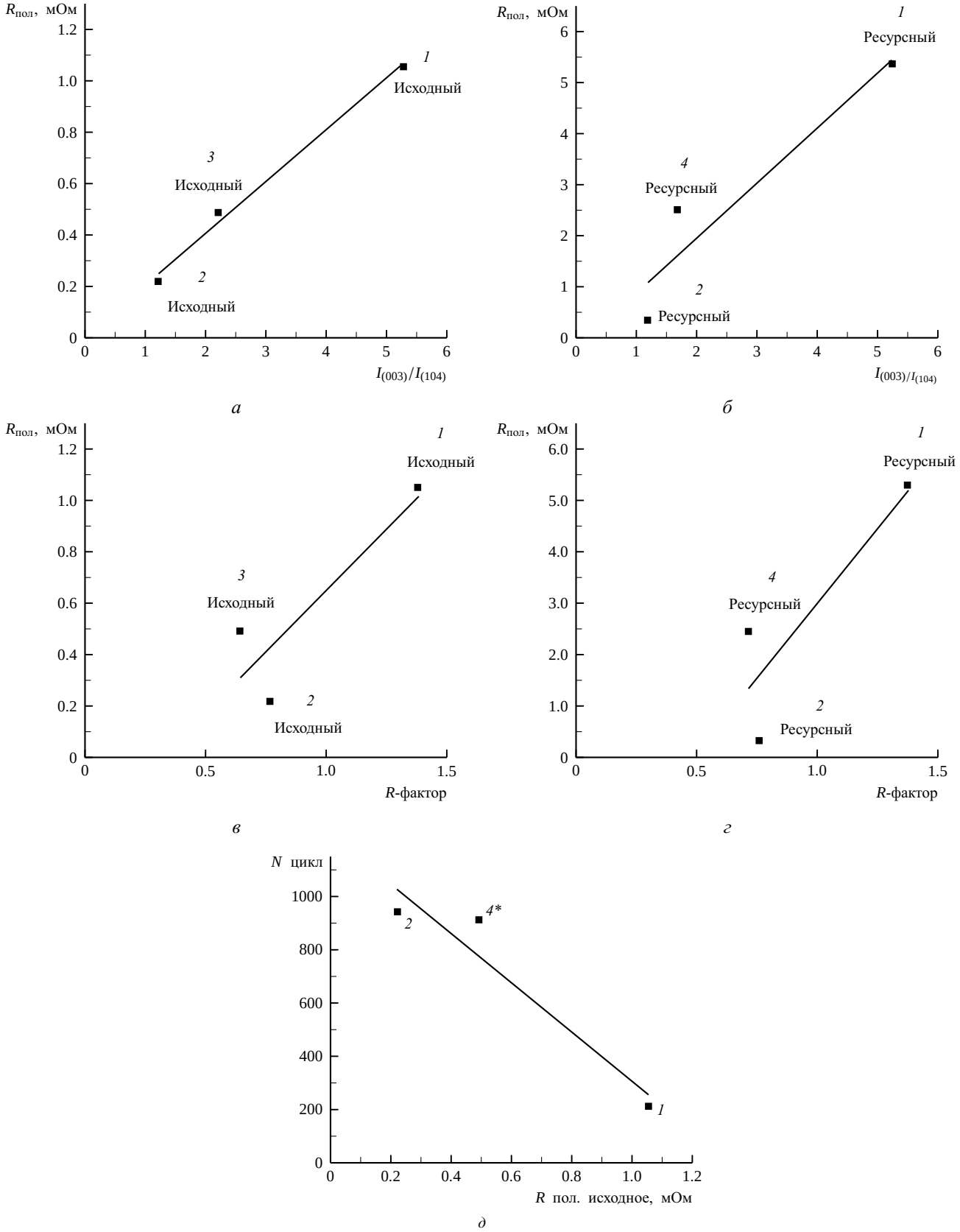


Рис. 6. Зависимость поляризационного сопротивления аккумулятора от соотношения интенсивностей и *R*-фактора для исходных (*а, в*) и ресурсных (*б, г*) аккумуляторов и зависимость количества циклов от исходного поляризационного сопротивления (*д*). * — исходное поляризационное сопротивление аккумулятора типа 4 принято равным исходному поляризационному сопротивлению аккумулятора типа 3 поскольку применённые в них образцы кобальтата лития близки по макро- и микроструктурным параметрам

увеличения ресурса литий-ионных аккумуляторов необходимо в технические условия для кобальтата лития включать требования максимального соответствия параметров I_{003}/I_{104} и R-фактора оптимальным значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кедринский И. А., Яковлев В. Г.* Li-ионные аккумуляторы. Красноярск : Платина, 2002.

2. *Walter A. van S., Scrosati B.* Advances in lithium-ion batteries. N.Y. : Kluwer Academic Publishers, 2002.

3. *Zhou J.* Lithium metal microreference electrodes and their applications to Li-ion batteries. Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2007.

4. *Zhang Y., Wang C.-Y.* // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. P. 527–535.

5. *Резвов С. А., Мухин В. В., Рожков В. В., Кулова Т. Л., Скундин А. М.* // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы X Междунар. конф. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. С. 168–170.

6. *Fey T.-K. G., Wang Z.-F., Lu C.-Z., Prem Kumar T.* // J. Power Sources. 2005. Vol. 146. P. 245–249.

7. *Hu C.-Y., Guo J., Du Y., Xu H.-H., He Y-H.* // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. P. 114–2120.

8. *Sulaiman M. A., Hasimah H., Azes N. I. A, Mat A., Sulaiman K. S.* // Solid State Science and Technology. 2010. Vol. 18, № 1. P. 424–436.

9. *Weijun G., Zechang S., Xuezhe W., Haifeng D.* // J. Automotive Safety and Energy. 2011. Vol. 2. № 2. P. 145–149.

10. *Сахно Е. В., Холодов Е. В., Шельдешов Н. В.* // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах : материалы XII Междунар. конф. Краснодар, 2012. С.198.

11. Графов Б. М., Укше Е. А. Электрохимические цепи переменного тока. М. : Наука, 1973.

12. *Dees D., Gunen E., Abraham D., Jansen A., Prakash J.* // J. of The Electrochemical Society 2008. Vol. 155, № 8. P. 603–613.

13. *Park M., Zhang X., Chung M., Less G. B., Sastry A.-M.* // J. Power Sources. 2010. Vol. 195. P. 26.

14. *Wang G. X., Zhong S., Bradhurst D. H., Dou S. X., Liu H. K.* // J. Power Sources. 1998. Vol. 76. P. 141–146.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Галкин Валерий Владимирович — канд. тех. наук, научный консультант ОАО «Сатурн», г. Краснодар., e-mail: ikc@zit.kuban.ru.

Галперин Валерий Александрович — старший научный сотрудник Института нанотехнологий микроэлектроники РАН. Служебный телефон: (495) 7703694, e-mail: v.galperin@tcen.ru.

Галушкин Дмитрий Николаевич — д-р тех. наук, заведующий лабораторией «Электрохимическая и водородная энергетика» Южно-Российского государственного университета экономики и сервиса, профессор кафедры «Математика и прикладная информатика» Новошахтинского филиала Южного Федерального университета, г. Шахты, Ростовская обл. Служебный телефон: (86362) 6-70-27, e-mail: dmitrigal@rambler.ru.

Галушкин Николай Ефимович — д-р тех наук, профессор, научный руководитель лаборатории «Электрохимическая и водородная энергетика» Южно-Российского государственного университета экономики и сервиса, профессор кафедры «Математика и прикладная информатика» Новошахтинского филиала Южного Федерального университета, г. Шахты, Ростовская обл. Служебный телефон: (86362) 6-70-27, e-mail: galushkinne@mail.ru.

Гороховский Александр Владиленович — д-р хим. наук, профессор Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: algo54@mail.ru.

Горшков Николай Вячеславович — канд. тех. наук, доцент Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: navigator03@rambler.ru.

Гоффман Владимир Георгиевич — д-р хим. наук, профессор Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: vgoff@rambler.ru.

Жук Андрей Зиновьевич — заместитель директора ОИВТ РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). Служебный телефон: +7 (495) 484-26-00, e-mail: 666zhuk@ihed.ras.ru.

Илюхин Алексей Сергеевич — младший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). Служебный телефон: +7 (495) 485-94-11, e-mail: ilyukhin@ihed.ras.ru.

Илюхина Анастасия Владимировна — заведующая лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). Служебный телефон: +7 (495) 485-96-11, e-mail: parmuzina@yandex.ru.

Каменев Юрий Борисович — д-р тех. наук, профессор, начальник лаборатории научных и патентных исследований научно-технического центра ЗАО «Электротяга», г. Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812)786-77-67, e-mail: lushina@mail.wplus.net.

Кицюк Евгений Павлович — младший научный сотрудник, Научно–производственный комплекс «Технологический центр» МИЭТ. Служебный телефон: (499) 7102202, e-mail: Hedgeshot@gmail.com

Клейменов Борис Владимирович — старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН). Служебный телефон: +7 (495) 485-81-81, e-mail: bkleymenov@ihed.ras.ru.

Ковнев Алексей Владимирович — аспирант Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: KovnevAV@mail.ru.

Компан Михаил Евегеньевич — д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник Физико-

технического института им. А. Ф. Иоффе., e-mail: kompan@mail.ioffe.ru.

Кулова Татьяна Львовна — заведующая лабораторией Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН. Служебный телефон (495) 952 1438, e-mail: tkulova@mail.ru.

Ланина Елена Владимировна — инженер-технолог ОАО «Сатурн», г. Краснодар. Служебный телефон 8–962–856–84–18, e–mail: sahnoelena@gmail.com.

Мафтей Александр Николаевич — аспирант ФБОУ ВПО ЮРГТУ (НПИ). Служебный телефон: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru.

Нагаяма Мори — ООО «Ниссан Мотор», Исследовательский центр Ниссан, г. Канагава, Япония. Служебный телефон: +81-46-567-5181, e-mail: nagayama-m@mail.nissan.co.jp.

Скачков Юрий Васильевич — д-р тех. наук, профессор, старший научный сотрудник ФГУП «1 ЦНИИ МО РФ», г. Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812)233-52-44, e-mail: lushina@mail.wplus.net.

Скундин Александр Мордухаевич — главный научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН. Служебный телефон: (495) 952 1438, e-mail: askundin@mail.ru

Телегина Оксана Станиславовна — аспирант Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: vgoff@rambler.ru.

Третьяченко Елена Васильевна — канд. хим. наук, доцент Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., e-mail: elena-sstu@yandex.ru.

Тусеева Елена Константиновна — научный сотрудник Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Служебный телефон: (495) 955 4593, e-mail: elenatusseeva@mail.ru.

Федотов Дмитрий Борисович — канд. тех. наук, начальник 221 отдела ЗАО ИФ «Орион-ХИТ». Служебный телефон: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru.

Шельдешов Николай Викторович — д-р хим. наук, профессор, Кубанский государственный университет, Краснодар. Служебный телефон: 8(861)2199573, e-mail: sheld_nv@mail.ru.

Штомпель Георгий Алексеевич — инженер-технолог лаборатории научных и патентных исследований научно-технического центра ЗАО «Электротяга», г. Санкт-Петербург. Служебный телефон: (812)786-77-67, e-mail: lushina@mail.wplus.net.

Язвинская Наталья Николаевна — канд. тех. наук, доцент кафедры «Информационные технологии в сервисе» Ростовского технологического института сервиса и туризма (филиала) Южно-Российского государственного университета экономики и сервиса, г. Шахты, Ростовская обл. Служебный телефон: (86362) 6-70-27, e-mail: galushkinne@mail.ru.

Ялюшев Николай Исмаилович — канд. тех. наук, доцент ФБОУ ВПО ЮРГТУ (НПИ). Служебный телефон: (8635) 24-32-70, e-mail: orion-hit@mail.ru.

Редактор *И.Ю. Бучко*
Обложка художников *А.З. Юзбашева, О.С. Кузнецова*
Корректор *Е.Б. Крылова*
Технический редактор В.*В. Володина*

Журнал «Электрохимическая энергетика» зарегистрирован Министерством Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций — свидетельство ПИ № 77-15569 от 20 мая 2003 г. Перерегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере массовых коммуникаций, связи и охраны культурного наследия в связи с изменением состава учредителей — свидетельство ПИ № ФС77-30820 от 27 декабря 2007 г.

Подписано в печать 25.06.13. Формат 60×84/8.
Усл. печ.л. 6,97(7,5). Тираж 250. Заказ 39

Типография Издательства Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.