

СПЕЦІАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКИ

УДК 541.136

В.А. Білогуров

ПОРІВНЯННЯ ОСНОВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ХІМІЧНИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ РІЗНИХ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ СИСТЕМ¹

У статті проаналізовано конструктивні особливості будови хімічних джерел струму. Увагу приділено фізико-хімічним відмінностям принципів роботи найбільш розповсюджених типів джерел струму. Проведено порівняльний аналіз технічних характеристик. Досліджено умови використання таких джерел струму при низьких та високих температурах. Надано рекомендації та застереження щодо можливих наслідків порушення правил експлуатації первинних та вторинних джерел струму, сформульовані критерії вибору потрібного джерела струму.

Ключові слова: хімічні джерела струму, первинні, вторинні джерела, ємність джерела струму, цикли заряд-розряд.

В статье проанализировано конструктивные особенности построения химических источников тока. Внимание уделено физико-химическим отличиям принципов работы наиболее распространенных типов источников тока. Проведен сравнительный анализ технических характеристик. Исследовано условия использования таких источников тока при низких и высоких температурах. Предложены рекомендации и предостережения о возможных последствиях нарушений правил эксплуатации первичных и вторичных источников тока, сформулированы критерии выбора нужного источника тока.

Ключевые слова: химические источники тока, первичные, вторичные источники, емкость источника тока, циклы заряд-разряд.

Paper analyzes the design features of the construction of chemical current sources. Attention is drawn to the physico-chemical differences in the operating principles of the most common types of current sources. A comparative analysis of technical characteristics is carried out. The conditions for using such current sources at low and high temperatures are investigated. Recommendations and warnings about possible consequences of violations of the rules of operation of primary and secondary current sources are suggested, the criteria for choosing the right source of current are formulated.

Keywords: chemical current sources, primary and secondary sources, the capacity of the current source, charge-discharge cycles.

Працівники правоохоронних органів, які відповідають за технічний супровід оперативно-технічних заходів, повинні забезпечити безперебійну роботу спеціальних

¹ Продовження в наступному номері.

пристроїв та не допустити їхньої відмови. Таке завдання ускладнюється тією обставиною, що спеціальні пристрої, як правило, мають малі розміри, вони повинні працювати не лише в кімнатних умовах, а в широкому температурному діапазоні, струм, який ними споживається, може мати вкрай нерівномірну величину. Отже, правильний вибір хімічного джерела струму стає першочерговою запорукою успішного виконання дорученого завдання.

Крім того, досить часто виникає завдання підібрати відповідне хімічне джерело струму (далі – ХДС) для забезпечення живлення певного пристрою та при цьому забезпечити його безперебійну роботу протягом заданого проміжку часу. Які параметри пристрою, умови оточуючого середовища та цінові показники потрібно враховувати, щоб рішення такого завдання було якомога ближчим до оптимального?

Предметом цієї статті є розгляд особливостей поширених вторинних і первинних джерел живлення, а також перспективних новинок, які нещодавно почали пропонувати виробники.

Наведемо визначення основних термінів, якими будемо оперувати.

Напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) – це напруга джерела струму без навантаження. Значення НРЛ визначається електрохімічною системою джерела струму.

Певним чином впливають на НРЛ концентрація електроліту, температура навколишнього середовища, ступінь розрядженості джерела струму.

Номинальна напруга (U_n) – умовна величина напруги джерела струму в середній частині його характеристики при розряді в номінальному (стандартному) режимі, що встановлюється нормативно-технічною документацією на джерело струму.

Варто зауважити, що в первинних джерелах струму номінальна напруга частіше характеризує початкову його величину. Напруга в середній частині розрядної характеристики звичайно нижча (залежить від її нахилу і величини навантаження).

Номинальна ємність (C_n) – ємність (кількість електрики), що віддається джерелом струму в зовнішній ланцюг при номінальному струмі розряду при 20 °С. Вимірюється в ампер-годинах (А/год.).

Для акумуляторів регламентується також струм заряду, після якого в розряді фіксується C_n і тривалість паузи між зарядом і розрядом при таких випробуваннях.

Номинальний (стандартний) струм заряду і розряду – струм, регламентований документацією на джерело струму. Записується в частках від номінальної ємності (наприклад, струм 0,1 С означає струм, рівний по величині десятій частці номінальної ємності).

Для практики важливою характеристикою є напруга джерела струму під навантаженням – робоча напруга ХДС. Вона менша НРЛ, тому що потенціали електродів при протіканні струму помітно відрізняються від потенціалів при розімкнутому ланцюзі і, крім того, відбувається спадання напруги на омичному опорі ХДС.

R – повний опір ХДС;

R_w – омичний опір, зумовлений опором металевих струмопровідних деталей електродів, їхніх активних мас і опором електроліту в порах електродів і сепаратора;

$R_{\text{пол}}$ – поляризаційний опір електродів.

При виборі хімічного джерела як автономного джерела енергії розглядаються моменти, зумовлені умовами експлуатації, до яких належать:

- режим розряду (безперервний, переривистий, імпульсний);
- характер навантаження (постійний струм, постійний опір, постійна потужність);
- режим роботи джерел струму, що перезаряджаються (циклічність, буферний режим, зберігання з періодичним підзарядом);
- характеристики джерел струму:
- необхідна потужність;
- електричні характеристики джерела струму (максимальна напруга на початку розряду, стабільність напруги при постійному навантаженні, кінцева розрядна напруга, стійкість характеристик при зміні режимів навантаження);
- конструктивні характеристики джерела струму (масогабаритні параметри, конфігурація, тип виводів);
- термін служби;
- параметри зберігання (умови, строк, припустима втрата ємності);
- вартість: первісна і повна для акумуляторів (за весь термін служби при великій кількості робочих циклів);
- спеціальні вимоги: надійність, стійкість до механічних навантажень, пожежна і вибухова безпека, зручність технічного обслуговування (наявність вбудованих пристроїв захисту джерела енергії від критичних станів хімічного джерела струму (ХДС), можливість заміни, зручність підключення до зарядного пристрою і режим заряду для джерел струму, що перезаряджаються);
- умовами навколишнього середовища:
- діапазон робочих температур і температур зберігання, вологість.

Інформація про характеристики та особливості хімічних джерел струму різних електрохімічних систем, первинних і вторинних, дозволяє порівняти їхні можливості, але тільки в першому наближенні.

Порівняння вартості джерел струму різних систем провести досить важко, оскільки їхня ціна визначається не тільки собівартістю виготовлення і рівнем контролю готової продукції, але й обсягом виробництва на певному підприємстві. Більше того, вартість виробів взагалі переважно залежить від ринкової кон'юнктури. Проте співвідношення цін джерел струму різних систем може бути оцінено приблизно.

Сольові марганцево-цинкові елементи найбільш дешеві зі всіх розглянутих герметичних джерел струму. Однак їхні енергетичні можливості значною мірою залежать від швидкості розряду, а напруга істотно змінюється протягом розряду. Крім того, строк їхньої придатності не перевищує 5 років з моменту випуску. Активна маса позитивного електроду складається з суміші діоксиду марганцю MnO_2 з графітом або ацетиленовою сажею і електролітом. При цьому технологія виробництва MnO_2 суттєво впливає на електричні характеристики елементів. Як анод використовують металевий цинк високого ступеня чистоти, як електроліт – водний розчин хлориду амонію NH_4Cl або хлориду цинку ZnCl_2 , або їхня суміш із деякими домішками, наприклад хлориду кальцію CaCl_2 .

Енергетичні показники елементів із хлоридноцинковим електролітом суттєво кращі: за умови навантаження їх середніми і підвищеними струмами вони можуть

забезпечити в 1,5 – 2 рази більший термін роботи. Також вони краще працюють при понижених температурах.

Поняття “номінальна ємність” рідко застосовується для характеристики марганцевоцинкових елементів через те, що їхня ємність значною мірою залежить від режимів і умов роботи. Головним недоліком цих елементів є значне зниження напруги протягом процесу розряду і суттєве зменшення ємності елемента при збільшенні струму розряду. Кінцева напруга розряду може бути в діапазоні 0,7–1,0 В. Крім того, має значення не тільки величина струму розряду, а й графік навантаження. При переривистому розряді сильними і середніми струмами працездатність елементів помітно подовжується порівняно з безперервним режимом роботи (на 10 – 20 % при використанні протягом 2–8 годин за добу). Але при малих розрядних струмах і багатомісячних перервах в роботі їхня ємність може знижуватися внаслідок саморозряду. Елементи працездатні в діапазоні температур від -20°C до $+60^{\circ}\text{C}$. Чим вища температура, тим вища провідність електроліту і менший внутрішній опір елементів. Водночас за таких умов збільшується і саморозряд елементів. А за низької температури знижується ємність, яка віддається. Слід зауважити, що виробники пропонують спеціальну серію морозостійких елементів із відкоригованою рецептурою електроліту, яка працездатна в діапазоні температур від -40°C до $+40^{\circ}\text{C}$. На працездатність сольових елементів суттєво впливає час їхнього зберігання з моменту виготовлення. Їхній саморозряд визначається, перш за все, корозією цинкового електроду (стаканчика), а також взаємодією активних мас позитивного електроду зі згущувачем електроліту. Під час зберігання він збільшується внаслідок висихання елемента. Залежно від рецептури активних мас, конструктивного виконання і розмірів елементів їхня збереженість визначається терміном від 1 до 3 років. На кінець гарантованого терміну збереження втрати ємності елемента можуть складати до 30–40 % від C_n .

При використанні елементів в апаратурі на кінцевій стадії розряду і після його закінчення може статись витікання електроліту, що пов'язане зі збільшенням активної маси позитивного електроду і витисканням з його пор електроліту. Особливо часто такий ефект спостерігається після розряду сильними струмами або після короткого замикання. У кінці розряду в результаті повільного розкладу діоксиду марганцю може також виділятися кисень, а в результаті корозії цинку – водень, що також сприяє збільшенню внутрішнього об'єму елемента.

Лужні марганцево-цинкові елементи (МЦ) розроблені пізніше, мають стабільніші електричні характеристики і забезпечують істотно більшу працездатність. Їхній термін зберігання в деяких виробників наблизився до 10 років. Тому навіть при більшій (у 2–5 разів) вартості в порівнянні із сольовими аналогами вони використовуються в тих же випадках все ширше. Лужні елементи МЦ почали виробляти близько 50 років тому. Однією з перших їхній промисловий випуск освоїла компанія DURACELL (США).

Як анод у цих елементах використовується цинк високого ступеня чистоти у вигляді порошку, що дозволяє істотно збільшити поверхню реакції. Електроліт – концентрований розчин КОН з добавками ZNO інколи LiOH, який загущується природними або полімерними сполуками.

На початку процесу розряду відбувається окислення цинку з утворенням цинкату ZnO_2^{2-} (або $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$). Після насичення розчину електроліту цинкатою починається вторинний процес – реакція $\text{Zn} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$ з подальшим

розкладанням гідроксиду цинку на ZnO і H_2O . На другій стадії в елементі встановлюється баланс виділення і поглинання іонів OH^- і луг не витрачається, тому для його роботи досить малої кількості електроліту, який заповнює тільки пори електродів і міжелектродний простір.

Порошковий цинковий електрод забезпечує значне збільшення коефіцієнта використання активного матеріалу в порівнянні з сольовими елементами. При безперервному розряді середніми і підвищеними струмами лужні елементи МЦ забезпечують ємність (більшу до 7–10 разів), ніж сольові елементи тих же габаритів. Лужні елементи краще працюють і при низьких температурах: при $-20^\circ C$ віддають таку ж ємність, як сольові в режимі безперервного розряду при кімнатній температурі. Швидкість саморозряду лужних елементів МЦ нижча: після 1 року зберігання при $+20^\circ C$ або 3 місяців при $+50^\circ C$ втрати ємності становлять $\approx 10\%$ від початкової ємності.

Марганцево-цинкові елементи випускаються найчастіше в циліндричному виконанні. Їхні розміри відповідають типорозмірному ряду, напрацьованому Міжнародною електротехнічною комісією (МЕК) з метою уніфікації габаритних розмірів циліндричних первинних джерел струму. Проте слід звернути увагу на деяку неузгодженість у стандартах різних країн. Найбільш поширені типорозміри – R03, R6, R14 і R20.

Конструкція марганцево-цинкових елементів, сольового і лужного, показана на рис. 1.

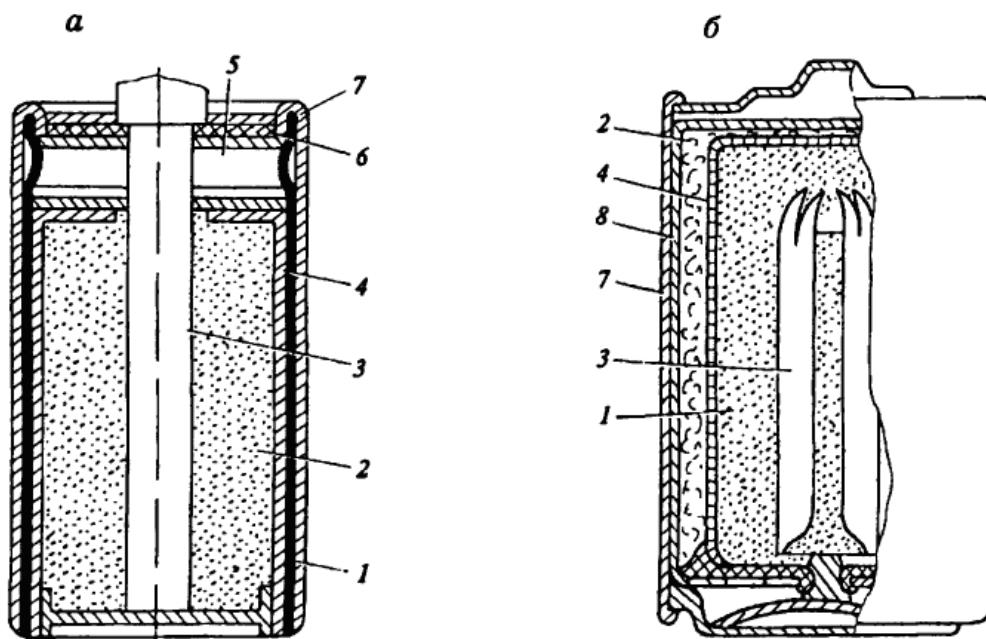


Рис. 1. Будова циліндричних марганцево-цинкових елементів з сольовим (а) і лужним (б) електролітом

У сольових елементів корпус, виготовлений із цинку, є мінусовим електродом. Позитивним електродом 2 слугує брикет зі спресованої активної маси, зволожений електролітом, у центрі якого розташований струмопровід 3 – вугільний стрижень, просочений сумішами на основі парафіну для зменшення втрат води з електроліту. Зверху струмопровід затиснутий металевим ковпачком. Електроліт

у сепараторі 4 – загушений. В елементах є газова комора 5, в яку поступають гази, що виділяються при розряді і саморозряді. Зверху розташовують прокладку 6, яка ізолює активну масу позитивного електроду від цинкового стакану. Для зменшення вірогідності протікання в результаті пітингової корозії тонкостінної цинкової склянки елемент поміщають у футляр 7, картонний або полімерний, інколи додатково використовується футляр із білої жерсті. У цьому випадку дно і верх елемента також закривають білою жерстю.

У лужних елементах цинк у вигляді порошку розміщують у центральній частині елемента, а активну масу позитивного електроду підпресовують до внутрішньої стінки сталевих нікельованого корпусу 8, який слугує струмовідводом позитивного полюса. Через щільнішу активну масу і використання сталевих корпусу лужні елементи при тих же габаритах, зазвичай, важчі сольових на 25–50 %.

При конструюванні апаратури, використовуючи МЦ елементи як джерела живлення, слід пам'ятати, що сольові і лужні елементи мають різну полярність корпусу: в сольових він є мінусовим полюсом, в лужних – позитивним.

При однакових розмірах сольових і лужних елементів тривалість роботи останніх при однаково малих струмах у 2,5 разів більша, а при великих – у 4–5 разів.

Взагалі ефективність використання енергії, яка є в запасі в елементі, істотним чином залежить від режиму його роботи під навантаженням. Пристрої, в яких використовуються МЦ елементи, як правило, вимагають певного рівня потужності від джерела живлення. При розряді на постійний опір синхронно зі зниженням напруги елементів відбувається зменшення струму розряду, а потужність $P = I \times U = U^2 \times R$ падає пропорційно квадрату зниження напруги, і в кінці розряду джерела зменшується до 0,8 В, струм повинен зрости до 125 мА. На початковій стадії розряду струми більші, що і призводить до суттєвого скорочення часу роботи джерела живлення в порівнянні з розрядом при постійному струмі 125 мА. При розряді з постійною потужністю середній струм менший за 125 мА, тому пристрій працює довше.

МЦ елементи використовуються в різноманітних пристроях – від вимірювальної техніки до побутових приладів.

У цій частині статті було представлено особливості будови та роботи двох типів сольових та лужних МЦ елементів. У наступних частинах розглянемо джерела струму на основі інших типів елементів та технологій і проведемо порівняння характеристик.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока : Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации : справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб. : Химиздат, 2005. – 264 с.
2. Коровин Н.В. Химические источники тока : справочник / Н.В. Коровин, А.М. Скундин. – М. : Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
3. Комптон Т. Вторичные источники тока / Т. Комптон ; перевод с английского А.Г. Колесника, Р.П. Соболева ; под ред. Ю.А. Мазитова. – М. : Мир, 1985. – 301 с.
4. Хрусталева Д.А. Аккумуляторы / Д.А. Хрусталева. – М. : Изумруд, 2003. – 224 с.

Отримано 27.01.2017

Рецензент Марченко О.С., к.т.н.