

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 проанализированы конструктивные особенности построения химических источников тока. Внимание уделено физико-химическим отличиям принципов работы наиболее распространенных типов источников тока. Проведен сравнительный анализ технических характеристик. Исследованы 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.

У цій частині статті порівнюємо характеристики первинних джерел струму (марганцево-цинкових, літієвих) та вторинних (нікель-кадмієвих, нікель-металгідридних, свинцево-кислотних, літій-іонних).

Основні параметри герметичних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем, а саме робоча напруга, типова ємність, діапазон робочих температур, питома енергія, коефіцієнт віддачі по ємності, строк зберігання, строк роботи, кількість циклів заряд-розряд наведені в таблиці 1.

Продовження. Початок у попередньому номері, закінчення в наступному номері.

Таблиця 1

Особливості герметичних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем [1, с. 19]

Характеристики	Первинні джерела струму		Вторинні (що перезаряджаються) джерела струму			
	Марганцево-цинкові	Літійові	Нікель-кадмієві	Нікель-метал-гідридні	Свинцево-кислотні	Літій-іонні
Робоча напруга, В	1,2-1,25	1,5-3,6	1,2	1,2	2,0	3,6
Типова ємність, А/год.	0,06-20	0,02-11	0,03-20	0,05-13,5	0,7-20	0,4-6
Діапазон робочих температур, °С	-20-+50	-60-+70	-20-+60	-10-+40	-15-+50	-20-+60
Питома енергія:						
вагова, Втгод/кг	До 90	250-600	30-60	40-80	25-50	100-180
об'ємна, Втгод/дм ³	100-200	400-1100	100-170	150-240	55-100	250-400
Форма кривої розряду	Похила	Плоска	Плоска	Плоска	Похила	Плоска
Коефіцієнт віддачі по ємності, %	–	–	60-90	60-90	80-85	90-100
Працездатність:						
строк зберігання, роки	2-8	5-10	5	1	1	1
строк роботи, роки	–	–	До 10	–	До 12	До 2
кількість циклів	–	–	500-1000	500	200	500-1000
Особливості експлуатації	Бажані низькі навантаження та переривчастий режим розряду	Можливий безперервний режим розряду. Звичайно низько струмовий. Елементи звичайно низько-струмові, але існують і сильно струмові, для струмів до 0,5 С	Струми розряду до 3-8 С. Можливий швидкий заряд. При неглибокій циклічності періодично потрібний до розряд до 1В	Струми розряду до 3-8 С. Можливий швидкий заряд. За частих перезарядках періодично потрібний до розряд до 1В	Значне зниження ємності при збільшенні струму розряду і низькій температурі. Бажаний буферний режим роботи	Циклічність з різною глибиною розряду. Заряд протягом не менше 4-5 годин. Необхідний захист від перезаряду, перерозряду сильних струмів

У першій колонці таблиці 1 представлені узагальнені характеристики не всіх первинних джерел струму з водним електролітом, а тільки широко розповсюджених марганцево-цинкових елементів, галузь використання яких часто збігається з галуззю застосування джерел струму інших систем, що розглядаються.

При інтенсивному використанні апаратури як автономні джерела живлення часто вибирають не дешеві лужні елементи, а лужні акумулятори зі стабільною робочою напругою.

Вартість їх вища, але акумулятори витримують сотні циклів заряджання – розряджання без істотного зниження розрядних характеристик, а зменшення глибини розряду збільшує кількість робочих циклів до тисяч. Заряд цих акумуляторів після вичерпання запасеної ємності може бути здійснений з різною швидкістю (від 16 год. до 1 год.), деякі типи можуть бути заряджені за 15 хв. Це дозволяє вибрати зручний режим експлуатації в кожному конкретному випадку.

При зберіганні у розрядженому стані лужні акумулятори не втрачають працездатності протягом тривалого періоду, нікель-кадмієві – до 10 років, нікель-металгідридні – протягом 1 року.

Нікель-металгідридні акумулятори мають вищі енергетичні характеристики в порівнянні з нікель-кадмієвими. Однак варто звернути увагу на вузький

температурний діапазон експлуатації нікель-металгідридних акумуляторів, які до того ж мають трохи більший саморозряд і більш чутливі до перегріву, що призводить до необхідності вбудовування в батареї елементів захисту. Вартість однієї А/год нікель-металгідридних акумуляторів на 30-50 % вища, ніж у нікель-кадмієвих. Але значне збільшення їхніх питомих характеристик і можливість забезпечити екологічну чистоту, що стало дуже важливим при жорсткості екологічних вимог у Європі, викликало розширення їхнього виробництва і використання. Розробка нікель-металгідридних (Ni-MH) акумуляторів почалася кілька десятиліть тому при бурхливому розширенні ринку портативної апаратури.

У цих акумуляторах як позитивний електрод використовується окисно-нікелевий електрод (ОНЕ), а замість негативного кадмієвого електрода – електрод зі сплавів нікелю з металами рідкоземельної групи, здатних до адсорбції водню і десорбції його при зміні полярності. Заміна негативного електрода дозволила збільшити в 1,3–2 рази закладку активних мас позитивного електрода, що і визначає ємність акумулятора. Тому Ni-MH акумулятори мають у порівнянні з Ni-Cd значно вищі питомі енергетичні характеристики.

Залежно від сплаву, з якого виготовлено негативний електрод, напруга розімкнутого ланцюга (НРЛ) Ni-MH акумулятора звичайно перебуває в діапазоні 1,32–1,35 В, тобто практично дорівнює НРЛ нікель-кадмієвого акумулятора.

Сплави, що адсорбують водень в об'ємі в 1000 разів більше власного об'єму, були винайдені в 1960-х роках. Вони складаються із двох або декількох металів, один із яких адсорбує водень, а інший є каталізатором, що сприяє дифузії атомів водню в решітку. Кількість можливих комбінацій металів, які використовуються, практично не обмежена, що дає можливість оптимізувати властивості сплаву.

Для розробки Ni-MH акумуляторів потрібно було створити сплави, працездатні при малому тиску водню за кімнатної температури.

В наш час робота зі створення нових сплавів і методів обробки триває в усьому світі. Сплави нікелю з металами рідкоземельної групи здатні забезпечити до 2000 циклів заряду-розряду акумулятора при зниженні ємності негативного електрода не більше ніж на 30 %.

Переваги і недоліки нікель-металгідридних акумуляторів

Нікель-металгідридні акумулятори випускаються в таких же корпусах, як і нікель-кадмієві, тому тиск, що розвивається в джерелах струму обох систем при перезаряді і перерозряді, однаковий. Конструкція позитивних електродів і склад електроліту також ідентичні. Але завдяки підвищеній закладці активних мас ОНЕ ємність Ni-MH акумулятора значно зростає.

Істотне збільшення питомих енергетичних характеристик – не єдина перевага Ni-MH акумуляторів перед Ni-Cd акумуляторами. Відмова від кадмію означає також перехід до екологічно чистішого виробництва. Легше вирішується і проблема утилізації використаних акумуляторів. Ці переваги Ni-MH акумуляторів визначили швидке зростання обсягів їхнього виробництва у всіх провідних світових акумуляторних компаній у порівнянні з Ni-Cd акумуляторами.

У Ni-MH акумуляторів відсутній “ефект пам'яті”, властивий Ni-Cd акумуляторам через утворення нікелату в негативному кадмієвому електроді. Однак ефекти, пов'язані з перезарядом окисно-нікелевого електрода, залишаються.

Зниження розрядної напруги, що спостерігається при частих і довгих перезарядках, так само, як і в Ni-Cd акумуляторів, може бути усунуте при періодичному здійсненні декількох розрядів до одного вольту. Такі профілактичні заходи досить проводити один раз на місяць.

Однак нікель-металгідридні акумулятори програють нікель-кадмієвим за багатьма експлуатаційними характеристиками:

- ефективно працюють у більш вузькому діапазоні робочих струмів, що пов'язане з обмеженою десорбцією водню металгідридного електрода при надзвичайно високих швидкостях розряду;

- мають більш вузький температурний діапазон функціонування: більшість з них непридатні при температурі нижче -10°C і вище $+40^{\circ}\text{C}$, хоча в деяких серіях акумуляторів коректування рецептур забезпечило розширення температурних границь;

- у процесі заряду Ni-MH акумуляторів виділяється більше теплоти, ніж при заряді Ni-Cd акумуляторів, тому з метою запобігання перегріву батареї з Ni-MH акумуляторів у процесі швидкого заряду і/або значного перезаряду в них встановлюють термозапобіжник або термореле, які розміщують на стінці одного з акумуляторів у центральній частині батареї;

- мають підвищений саморозряд, що визначається неминучістю реакції водню, розчиненого в електроліті, з позитивним оксидно-нікелевим електродом (однак завдяки використанню спеціальних сплавів негативного електрода, вдалося досягти зниження швидкості саморозряду до величин, близьких до показників для Ni-Cd акумуляторів);

- небезпека перегріву при заряді одного з Ni-MH акумуляторів батареї, а також переполюсування акумулятора з найменшою ємністю при розряді батареї зростає з неузгодженістю характеристик акумуляторів у результаті тривалого циклування; тому розробка батарей більш ніж з 10 акумуляторів не рекомендується всіма виробниками;

- втрати ємності негативного електрода, які є в Ni-MH акумуляторі при розряді нижче 0 В, безповоротні, що висуває більше жорсткі вимоги до підбору акумуляторів у батареї і контролю процесу розряду, порівняно з випадком використання Ni-Cd акумуляторів; звичайно рекомендується розряд до 1 В/ак. у батареях невеликої напруги й до 1,1 В/ак. в батареї з 7–10 акумуляторів.

Деградація нікель-металгідридних акумуляторів визначається насамперед зменшенням при циклуванні сорбуючої здатності негативного електрода. У циклі заряду-розряду відбувається зміна об'єму кристалічних решіток сплаву, що призводить до утворення тріщин і наступної корозії при взаємодії з електролітом. Утворення продуктів корозії відбувається зі споживанням кисню і водню, в результаті чого знижується загальна кількість електроліту і збільшується внутрішній опір акумулятора.

Слід зазначити, що характеристики Ni-MH акумуляторів істотно залежать від сплаву негативного електрода і технології обробки сплаву для збільшення стабільності його складу і структури. Це змушує виробників акумуляторів уважно ставитися до вибору постачальників сплаву, а покупців акумуляторів – до вибору компанії-виробника.

Ефективність використання лужних акумуляторів у різних галузях техніки призвела до розробки різних серій для різних умов експлуатації: крім стандартних

акумуляторів випускаються джерела струму для роботи при підвищених струмах розряду або більших швидкостях заряду, для роботи при підвищеній температурі.

Створення акумуляторів, здатних до розряду струмами до 10 С (струм, який чисельно рівний 10 ємностям акумулятора) при можливості швидкого заряду, забезпечило їм нову галузь застосування – як джерела автономного живлення різних професійних інструментів.

Свинцево-кислотні акумулятори мають вищу робочу напругу, порівняно з лужними. Випускаються вони, як правило, у вигляді батарей із трьох або шести акумуляторів напруги 6 і 12 В. Акумулятори мають аварійний клапан, через який у небезпечних ситуаціях скидається надлишок газу. Тому для них правильніше використовувати термін “герметизований”. Вартість 1 А/год., що віддається свинцево-кислотними батареями, у кілька разів менша, ніж у лужних. Однак вони мають нижчі питомі енергетичні характеристики і значно менший ресурс при циклічності до вичерпання запасеної ємності. Ці батареї частіше використовуються для роботи в буферному режимі, при якому вони зберігають працездатність до 10–12 років. Великий досвід їхнього застосування в системах безперебійного живлення, телекомунікації, а також в охоронних і сигнальних системах, постійне вдосконалювання самих джерел струму дозволяють розраховувати на стабільність області їхнього використання в найближчі роки.

Багатозарядні алкалінові батареї замінюють деякі типи акумуляторних батарей для побутових електронних пристроїв. Обмежений термін служби компенсується зниженим саморозрядом, що дозволяє вважати ідеальним застосування в портативних пристроях.

Срібно-цинкові та срібно-кадмієві елементи і батареї

Теоретичне значення питомої енергії срібно-цинкового елемента (з урахуванням ваги лише активних матеріалів, без урахування ваги корпусу батареї, сепараторів та виводів) складає 440 Вт*год./кг. [3, с. 22].

Щодо питомої енергії в розрахунку на одиницю об'єму фірма Yardney надає показник 150–250 Вт*год./дм³, фірма Eagle-Picher – 80–415 Вт*год./дм³ для елементів та 55–262 Вт*год./дм³ для батарей.

Порівняльні дані для срібно-кадмієвої системи наведені в таблиці 2 [3, с. 22].

Таблиця 2

Порівняльні дані для срібно-кадмієвої системи

Теоретичне значення питомої енергії срібно-кадмієвого елемента 200 Вт*год./кг		
Фірма	Для елементів	Для батарей елементів
Eagle-Picher/Yardney	48 – 75 Вт*год./кг	18 – 51 Вт*год./кг
Eagle-Picher	24 – 73 Вт*год./кг	18 – 44 Вт*год./кг
Yardney	91 – 165 Вт*год./дм ³	Дані відсутні
Eagle-Picher	40 – 171 Вт*год./дм ³	24 – 122 Вт*год./дм ³

У цій частині статті було представлено найбільш важливі характеристики первинних та вторинних хімічних джерел струму різних електрохімічних систем. У наступній частині розглянемо джерела струму на основі інших типів елементів та технологій і проведемо порівняння їхніх характеристик, зокрема, літій-іонних. Також розглянемо заходи безпеки при експлуатації акумуляторів. Надамо інформацію про використання суперконденсаторів (іоністорів).

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. *Хрусталеv Д.А.* Аккумуляторы / Д.А. Хрусталеv. – М. : Изумруд, 2003. – 224 с.

Отримано 27.01.2017

Рецензент Марченко О.С., к.т.н.