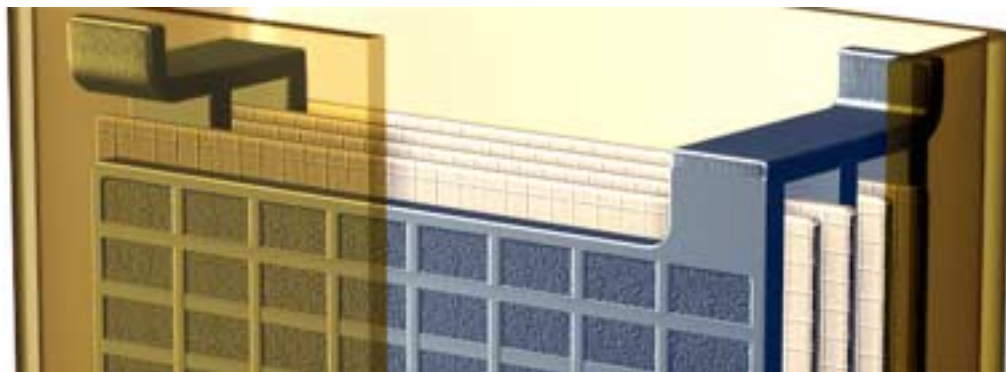


ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ НАКОПИТЕЛИ ЭНЕРГИИ



Доклад:

Информационные дни в Эрланге, 15 марта 1993

Тема:

Конструкторский уровень и технические границы применения герметичных батарей
Сравнение герметичных и герметизированных батарей

Д-р Дитрих Берндт

А/О ВАРТА Баттери научно-исследовательский центр
Gundelhabdt str. 72 6233 Kelkheim/Ts.

Разработано Д.Берндтом, АО VARTA Batterie

1. БАТАРЕИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Недостатком электрической энергии является то, что ее трудно накапливать. Количество энергии, непосредственно накапливаемое в конденсаторах, крайне незначительно для общего потребления энергии. В целом, для накопления, необходим переход в другие формы энергии, это касается также электрохимических накопителей энергии, которые используют энергию емкости химических реакций для накопления и возврата энергии. Такие накопители называются «гальваническими элементами» или «батареями».

Различают два основных типа электрохимических накопителей энергии:

– батареи первичных элементов, которые разряжаются только один раз и не могут заряжаться вновь. Только химическая энергия связи может преобразовываться в электрическую, обратная реакция, новый за-

ряд, невозможен (заряд происходит только один раз – при изготовлении).

– батареи вторичных элементов, которые могут вновь заряжаться посредством подачи электрической энергии. Они являются промежуточными накопителями электрической энергии.

Граница между батареями первичных и вторичных элементов условна. Есть целый ряд систем, которые преимущественно применяются как батареи первичных элементов, хотя при определенных ограничениях они могут вновь заряжаться.

Далее в докладе подробно рассматриваются батареи вторичных элементов. Однако общие принципы действуют одинаково для батарей первичных и вторичных элементов. Для батарей первичных элементов не рассматриваются вопросы, связанные с зарядом.

2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ АККУМУЛЯТОР

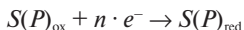
Основой батареи является электрохимический аккумулятор. посредством включения нескольких аккумуляторов собирается батарея. (На практике мы часто называем отдельные аккумуляторы батареями; см. ДИН 40729 – термины и определения).

Принцип электрохимического аккумулятора заключается в следующем. Положительный и отрицательный электроды погружаются в электролит, на обоих электродах идут химические реакции, при этом присоединяются и отдаются электроны. Обе реакции на электродах образуют реакцию в аккумуляторе (см. рис. 1).

Электроны, освобождаются в результате реакции:



на отрицательном электроде они перемещаются в виде тока через электроприемник, образуют реакцию:



и снова поступают на положительный электрод. Благодаря этому энергия, освобождающаяся при химическом превращении, может частично использоваться как электрическая. Запас энергии аккумулятора хранится в активном материале электродов. Наряду с активным материалом необходим ряд пассив-

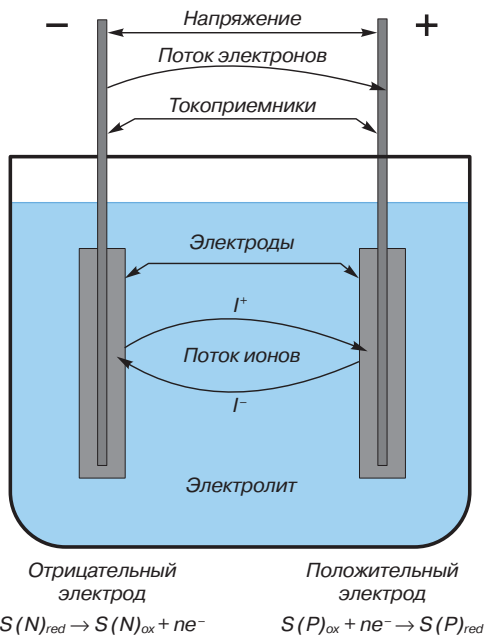


Рис. 1. Устройство электрохимического аккумулятора

ных компонентов, которые механически поддерживают активный материал, подводят ток и разделяют электроды.

2. 1. ПРОЦЕССЫ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ АККУМУЛЯТОРЕ

Процессы, которые активизируются во всех электрохимических накопителях энергии, можно разделить на три группы, как показано в табл. 1.

Параметры равновесия (термодинамические параметры) описывают состояние покоя системы, при которой все реакции находятся в состоянии равновесия. Для электрохимического аккумулятора, как минимум, возможно отсутствие тока. Параметры равновесия представляют собой верхнее граничное значение условий работы аккумулятора. При увеличении нагрузки уменьшается количество энергии, отдаваемой аккумулятором.

Кинетические параметры связаны с ходом химических реакций, которые состоит из ряда простых реакций. Они видны, когда протекает ток который изменяет параметры равновесия.

Граничные условия определяющие протекание реакции в аккумуляторе связаны с необ-

Таблица 1.

<i>Процессы протекающие при электрохимических реакциях</i>		
<i>Параметры равновесия</i>	<i>Кинетические параметры</i>	<i>Граничные условия</i>
<i>Термодинамика реакции в аккумуляторе</i>	<i>Ход реакции на электроде, пропускающем ток</i>	<i>Определяются на основе необходимого разделения реакции в аккумуляторе на реакции на 2-х электродах</i>

ходимостью разделять реакцию в аккумуляторе на реакции на двух электродах, как показано на рис. 1. Только после этого обмен электронами, связанный с реакциями, может проходить в виде тока через электроприемник вне аккумулятора, и, таким образом, энергия реакции (частично) может быть использована как электрическая. В противном случае, реакция в аккумуляторе проходила бы как чисто химическая реакция, и выделяемая энергия выделялась бы исключительно в виде тепла.

2.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Если химическая или электрохимическая реакция проходит в условиях равновесия, то освобождающееся или используемое при этом количество энергии описывается через термодинамические характеристики:

- энтальпия¹ ΔH : зарядная энергия емкости в импульсе реакции (теплота, выделяемая при реакции) (кДж)
- свободная энтальпия ΔG : часть ΔH (кДж), преобразуемая в электрическую энергию.
- энтропия² ΔS : характеризует часть химической энергии (в Дж/К), которая преобразуется в тепло. Произведение $T \cdot \Delta S$ (обычно выражается в Дж; T – температура в градусах Кельвина) является обратимым тепловым эффектом. Оно описывает количество теплоты, которое обратимо освобождается или используется в реакциях. При из-

менении направления реакции, это количество теплоты выделяется с противоположным знаком (в отличие от необратимых тепловых эффектов, таких, как джоулево тепло, которое всегда приводит к потере энергии).

Данные характеристики связаны между собой следующим соотношением:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Согласно этой формуле электрохимическое накопление энергии связано с термодинамически обусловленными (обратимыми) тепловыми эффектами, если ΔG и ΔH различны, т.е. если доля связанной энергии, преобразуемой в электрическую энергию, больше или меньше, чем теплота, выделяемая при реакции (что является обычным явлением). По сравнению с другими Формами преобразова-

Таблица 2.

Реакция разряда* в свинцовом аккумуляторе и ее термодинамические характеристики	
Уравнение реакции	$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
Термодинамические характеристики при 25°C	Энтальпия реакции $\Delta H = -85,1 \text{ ккал} = -360 \text{ кДж}$
	Свободная энтальпия реакции $\Delta G = -88,8 \text{ ккал} = -371 \text{ кДж}$
	Энтропия реакции $\Delta S = 9,34 \text{ кал/град} = 39,5 \text{ Дж/град}$
Стандартное напряжение равновесия	$E_o = -\Delta G / nF = -372,1 / 2 \times 96,500 = 1,928 \text{ В}$ ($\dim[a_{H^+}] = \dim[a_{HSO_4^-}] = 1 \text{ моль/литр}$)
Обратимый тепловой эффект	$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; $T \Delta S = 11,6 \text{ кДж}$ ($T = 293^\circ \text{ К}$); $T \Delta S / \Delta G = -3,11\%$
Масса исходных веществ на один цикл	$207,2 + 239,2 + 2 \times 97,00 + 2 \times 1,008 = 642,4 \text{ г}$
Количество преобразованного электричества	$2 \times 96500 \text{ А сек} = 53,61 \text{ А час}$
Количество накапливаемой энергии	$53,61 \times 1,92 / 0,6424 = 160,23 \text{ Вт час/кг}$

* При заряде реакции идет в обратном направлении и при этом меняются знаки термодинамических характеристик.

¹ ЭНТАЛЬПИЯ (гр. enthalpo нагреваю) – однозначная функция H состояния термодинамической системы при независимых параметрах энтропии S и давлении p , связана с внутренней энергией U соотношением $H = U + pV$, где V – объем системы. При постоянном p изменение энтальпии равно количеству теплоты, подведенной к системе, поэтому энтальпию часто называют тепловой функцией или теплосодержанием. В состоянии термодинамического равновесия (при постоянных p и S) энтальпия системы минимальна.

² ЭНТРОПИЯ (гр. entropia поворот, превращение) (обычно обозначается S) – функция состояния термодинамической системы, изменение которой S в равновесном процессе равно отношению количества теплоты Q , сообщенного системе и отведенного от нее, к термодинамической температуре T системы. Неравновесные процессы в изолированной системе сопровождаются ростом энтропии, они приближают систему к состоянию равновесия, в котором S максимальна. Понятие «энтропия» введено в 1865 г. Р. Клаузиусом. Статистическая физика рассматривает энтропию как меру вероятности пребывания системы в данном состоянии (принцип Больцмана).

Таблица 3.

Реакция разряда* никель-кадмиевого аккумулятора и ее термодинамические характеристики	
Уравнение реакции	$2NiOOH^{**} + Cd + 2H_2O^- \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$
Термодинамические характеристики при 25°C	Энтальпия реакции $\Delta H = -276$ кДж
	Свободная энтальпия реакции $\Delta G = -247$ кДж
	Энтропия реакции $\Delta S = -97$ Дж/град
Стандартное напряжение равновесия	$E_o = -\Delta G/nF = 1,3$ В
Обратимый тепловой эффект	$T\Delta S = \Delta H - \Delta G = -29$ кДж ($T = 293^\circ$ K); $T\Delta S/\Delta G = +11,7\%$
Масса исходных веществ на один цикл	183 + 112 + 295 г
Количество преобразованного электричества	2 x 96500 А сек = 53,61 А час
Количество накапливаемой энергии	53,61 x 1,3 / 0,295 = 236 Вт час/кг

* При заряде реакция идет в обратном направлении и при этом меняются знаки термодинамических характеристик.
** Состав зависит от потенциала электрода: {u NiO₂; v NiOOH} {H₂O; KOH}

нии энергии, например, в тепловых электрогенераторах, обратимые тепловые эффекты в электрохимических накопителях энергии намного меньше, поэтому их эффективность высока.

Исходя из термодинамических характеристик можно рассчитать данные равновесия реакции, например:

- напряжение аккумулятора при равновесии;
- накапливаемое количество энергии в Вт час/кг.

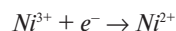
Как показано в табл. 2 и табл. 3 для свинцовых и никель-кадмиевых аккумуляторов знаки в уравнениях реакций указаны для реакции разряда. При заряде знаки меняются на противоположные. ΔH и ΔG при разряде отрицательны, так как аккумулятор отдает энергию. Они становятся положительными при заряде, т.к. для заряда необходима энергия, которая поступает в аккумулятор.

ΔH – производимая теплота, если (в условиях равновесия) энергия реакции полностью преобразуется в теплоту. Значения в табл. 2 показывают, что в свинцовом аккумуляторе разница между ΔH и ΔG мала, и значение ΔG немного больше. Это означает, что при разряде производится немного больше электроэнергии, чем это соответствует теплоте, выделяемой при реакции. Аккумулятор работает как «тепловой насос», дополнительно происходит превращение теплоты аккумулятора и окружающей среды в электроэнергию.

В уравнении это выражается отрицательным знаком обратимого теплового эффекта $T\Delta S$. Однако эффект невелик и составляет только 3% преобразованной энергии, так, что он заметен как охлаждение аккумулятора только при разрядах малыми токами, в противном случае, эффект перекрывается (см. рис. 15) необратимыми процессами (выделение джоулева тепла). При заряде свинцового аккумулятора этот эффект повышает теплоотдачу и означает дополнительные затраты энергии.

Напряжение аккумулятора при равновесии, рассчитанное из ΔG , представляет собой максимальное значение, которое достигается в том случае, если в аккумуляторе нет тока, т.е. если все реакции находятся в состоянии равновесия. Если в электрохимическом аккумуляторе проходят побочные реакции, например, разложение воды, измеренное напряжение покоя не точно соответствует значению равновесия.

Уравнение реакции никель-кадмиевого аккумулятора, приведенное в табл. 3, приблизительно, оно построено из предположения, что на положительном электроде перезаряд с двухвалентного до трехвалентного иона никеля



является ядерной реакцией. Действительное значение степени окисления гидроксида никеля зависит от условий заряда аккумулятора и может быть выше или ниже этого значения,



Рис. 2. Механизм электрохимических реакций никельгидридного аккумулятора

также возможно четырехвалентное состояние ионов (Ni^{4+}) (см. рис. 2). Поэтому нельзя дать точные значения по термодинамике, как для свинцовых аккумуляторов. Вследствие этого, расчетное напряжение в аккумуляторе необходимо рассматривать как ориентировочное.

Обратимый тепловой эффект в никель-кадмиевом аккумуляторе составляет примерно 11% преобразованной энергии и

тем самым намного больше, чем в свинцовом аккумуляторе.

В никель-кадмиевом аккумуляторе, благодаря обратимому тепловому эффекту при разряде, освобождается дополнительное тепло, которое добавляется к теплоте, создаваемой проходящим током (джоулево тепло). Интенсивная реакция ведет к мгновенному освобождению энергии обратимого теплового эффекта таким образом, что за короткое время вы-

Таблица 4.

Системы электрохимических аккумуляторов								
Система	Свинец/ кислота	Никель/ кадмий	Никель/ мет-гидрид	Натрий/ сера	Na/NiCl ₂ «Zebra»	Li/FeS «LAIS»	Zn/Br	LiC/Mn ₂ O ₄ «Swing»
+ Электрод	PbO ₂	NiOOH ⁺⁺	NiOOH ⁺⁺	S	NiCl ₂	FeS	Br	Li _x MnO ₄
- Электрод	Pb	Cd	H ₂ ^{****}	Na	Na	Li(Al)	Zn	Li _x C
Электролит	H ₂ SO ₄ разб.	КОН разб.	КОН разб.	β - Al ₂ O ₃	β - Al ₂ O ₃ NaAlCl ₄	LiF, LiCl, LIS, KX ^{**} , MgO	ZnBr + полибром. комплекс	Органи- ческий
Рабочая темп., °С	-10...+55	-40...+55	-40...+55	+300	+300	+450	+30...+70	+20
Напряжение покоя, В	2*	1,3*	1,3*	2,1	2,6	1,35	1,82	3,5
Удельная емкость, Вт час/кг	161	240	300	795	719	560	438	> 450
	20...40	20...55	50...60	80...100	90...100	90...100 ^{***}	60...70	< 100
Удельная емкость, Вт час/л	60...100	40...60	100...150	< 150	< 150	< 200 ^{***}	< 70	< 200

* Напряжение покоя зависит от плотности электролита. ** KX означает соединение калий-галоген. *** Данные лабораторных исследований.
**** Поглощается соответствующими сплавами. ++ Содержит ионы Ni³⁺ и Ni⁴⁺

деляется большое количество тепла, которое может привести к недопустимо высоким температурам в аккумуляторе.

Удельную энергию, накапливаемую в системе, можно подсчитать исходя из веса материала необходимого для реакции как это показано в табл. 3 и табл. 4. Следует иметь в виду, что компоненты реакции рассчитаны на 100% использование. Поэтому значения удельной накапливаемой энергии, указанные в таблице, представляют собой верхнюю границу, которая на практике может быть достигнута только частично.

В свинцовых аккумуляторах невыгодные последствия имеет большой атомный вес свинца. Для цикла $2 \cdot 96500$ А сек ($= 2F = 53,6$ А час) необходимо затратить 207,2 г свинца

(*Pb*), 239,2 г (*PbO*₂) и 196 г серной кислоты ($H_2SO_4 = HSO_4^- + H^+$). Таким образом, исходя из термодинамики процесса, можно накопить 160,9 Вт час/кг энергии. Сравнение с соответствующими данными по другим аккумуляторам см. табл. 4.

В никель-кадмиевых аккумуляторах расход материала на цикл меньше, однако, низкое напряжение при равновесии (65% по сравнению со свинцовыми аккумуляторами) отрицательно сказывается на накоплении энергии. Расчетное значение удельной энергии никель-кадмиевых аккумуляторов составляет 236 Вт час/кг, что на 47% выше по сравнению со свинцовыми аккумуляторами. На практике получаемые значения приблизительно одинаковы для обеих систем (см. табл. 4).

2.3. ВЫБОР ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

Для выбора «идеальных» электрохимических систем с высокой способностью накопления на основе термодинамических параметров используются следующие критерии выбора:

- химическая энергия связи компонентов реакции, т.е. их химическое родство должно быть как можно больше, чтобы получить высокий показатель для ΔG и напряжения в аккумуляторе.
- компоненты реакции должны иметь наименьший атомный вес, в то время как удельная накапливаемая энергия (Вт час/кг) должна быть наибольшей. Это может быть достигнуто в том случае, если ион замещается большим количеством электронов.

Требования к тепловому эффекту системы: обратимый тепловой эффект должен быть небольшим, чтобы тепловые эффекты при заряде и разряде оставались как можно меньше.

В табл. 5 представлен набор химических элементов, которые выбраны по первым двум критериям. Верхний ряд – водород и легкие металлы, выбраны для отрицательных электродов ($S(N)$ на рис. 1), в левой колонке выбраны галогены для положительных электродов ($S(P)$ на рис. 1), которые имеют наибольшее химическое родство с элементами верхнего ряда.

Фтор является самым легким галогеном (молярный вес 38 г в сравнении с 207 г у свинца), литий (Li) – самый легкий щелочной ме-

Таблица 5.

Возможности аккумулярования комбинаций электродов, Вт час/кг				
+	–			
	H ₂	Li	Na	Mg
F ₂	4100 (3,06 В)	6270 (6,07 В)	3588 (5,62 В)	4690 (5,45 В)
Cl ₂	1000 (1,36 В)	2520 (3,99 В)	1830 (3,99 В)	1732 (3,08 В)
Br ₂	354 (1,07 В)	1116 (3,62 В)	941 (3,61 В)	755 (2,59 В)

*В скобках указаны напряжения при равновесии

талл (молярный вес 6,9 г). Такая комбинация дала бы, если бы ее можно было осуществить, электрохимическую систему с наивысшими возможностями накопления энергии (6,3 кВт час/кг) и приблизилась бы к жидкому топливу. Например, бензин аккумулирует энергию 10 кВт час/кг.

Сравнение комбинаций с хлором (Cl_2) и бромом (Br_2), в качестве положительного электрода электрохимической системы, позволяет определить влияние молекулярного веса компонентов. Химическое сходство электрохимических ячеек, образованных хлором (Cl_2) или бромом (Br_2) обусловлено почти одинаково большими напряжениями при равновесии. Молярный вес Cl_2 и Br_2 , составляет 70,9 и 159,8 г соответственно. Поэтому в комбинации с бромом удельная энергия составляет только половину значения электрохимической системы по сравнению с хлором.

3. ТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

На практике достижимы лишь определенные значения удельной накапливаемой энергии в электрохимических системах. Табл. 4 иллюстрирует практически достижимые параметры электрохимических накопителей. Ниже будут подробно описаны технические достижения для большинства из них (вплоть до системы "LAIS" и системы $Li-C/Mn_2O_4$).

Свинцово-кислотные или свинцовые и никель-кадмиевые батареи используются более 100 лет. Они, как и прежде, являются самыми распространенными заряжаемыми батареями. В никель-металл-гидридных и никель-гидридных батареях в качестве отрицательного электрода используется водород, однако, он не аккумулируется в форме газа, а связывается специальными сплавами. Никельгидридная батарея выступает как конкурент герметичной никель-кадмиевой батареи и, вероятно, скоро займет прочное место на рынке.

Натрий-кислотная (Na/S^-), натрий-никельхлоридная ($Na/NiCl_2^-$) и литий-сульфид-железная батареи работают при температурах около 300°C, поэтому их называют «высокотемпературными батареями». Высокая температура обеспечивает достаточную проводимость. Натрийкислотные и натрийникельхлоридные батареи содержат твердый электролит, который одновременно является разделителем между электродами. Он представляет собой оксид алюминия, содержащий ионы натрия (Na^+), которые при таких температурах могут проходить через оксид и обеспечивают достаточную проводимость.

Приведенная в табл. 4 цинк-бромидная батарея имеет конструкцию отличную от «классической» (рис. 1). Активный материал отрицательного электрода (цинк) только в заряженном состоянии представляет собой твердый электрод. В разряженном состоянии он находится в виде бромида цинка ($ZnBr_2$) в ем-

кости, которая отделена от самого элемента. Возле положительного электрода активный материал находится в виде раствора (в заряженном состоянии как Br_2 , а в разряженном – как бромид цинка ($ZnBr_2$)). Токоотвод представляет собой углепластиковую смесь.

Положительный электрод напоминает электрод топливного элемента. На нем осуществляется превращение химической энергии в электрическую, а аккумулярование активного вещества (цинка) осуществляется в отдельной емкости.

Система $Li-C/Mn_2O_4$ использует в качестве отрицательного электрода литий связанный с углеродом (графитом). Благодаря этому удается обойти проблему изменения формы электродов при повторном заряде.

Удельная запасаемая энергия, рассчитанная из уравнения термодинамики реакции, доказывает преимущества высокотемпературных батарей. Но даже самые высокие значения удельной запасаемой энергии в 70 раз меньше, чем теоретически возможный максимум 6300 Вт час/кг для системы литий-фтор. Очевидна также большая разница между данными термодинамики отдельных систем и тем, что достигается на практике.

Возможность аккумулярования энергии, подсчитанная на основе данных по термодинамике электрохимических реакций, представляет собой только условный критерий выбора системы в качестве накопителя энергии. Вычисленные данные являются верхней границей, которая может быть достигнута в промышленном изделии только частично. Только в случае выполнения многих граничных условий электрохимическая система может частично стать батареей. Некоторые из этих условий будут представлены в следующих разделах и объяснены причины различий между теорией и практикой.

Для практического применения важной характеристикой батареи является энергия, накапливаемая в единице объема (см. табл. 4). Ограничения на протекание электрохимических реакций накладывают конструктивные особенности батарей, т.о. данные удельной объемной энергии представляют интерес для конкретной конструкции аккумулятора. Следует иметь в виду, что расчетные значения необходимо рассматривать как ориентировочные.

4. КОНСТРУКЦИЯ БАТАРЕИ

Расхождение между теоретической и получаемой на практике возможностью накопления энергии определяется большей частью тем, что в основе расчета с помощью данных по термодинамике лежит химическая реакция в аккумуляторе. При этом учитывается только масса веществ непосредственно принимающих участие в реакции, которые должны использоваться на 100%. Для пространственного разделения электрохимической реакции на электродах необходим ряд конструктивных элементов аккумулятора, которые обеспечат техническую возможность изготовить батарею. Важно помнить, что активный материал электродов можно использовать не полностью. Рис. 3 объясняет это на примере свинцового аккумулятора:

Правая шкала на рис. 3 отражает удельную энергию (Вт час/кг) отдельных элементов свинцового аккумулятора, на левой стороне шкалы обратных значений – вес батареи в один киловатт-час (кг/кВт час).

В нижней части рисунка приведено уравнение реакции. Каждые 6 килограммов веса активных компонентов реакции позволяют запастись емкостью 1 кВт час, а удельная энергоемкость составляет 161 Вт час/кг. Однако с чистой серной кислотой свинцовый аккумулятор работать не может, т.к. она не обладает необходимой электропроводностью, кроме того, повышенная концентрация серной кислоты приводит к усиленному образованию сульфата. В качестве электролита в свинцовых аккумуляторах используется разбавленная серная кислота (35% H_2SO_4). Электролит необходимо иметь в избытке для того, чтобы при полном разряде аккумулятора вместо электролита не осталась чистая вода, которая вызывает нежелательные химические реакции (из-за повышенной растворимости свинца) и ухудшает электропроводность так, что повторный заряд становится невозможным. В результате разбавления кислоты необходи-

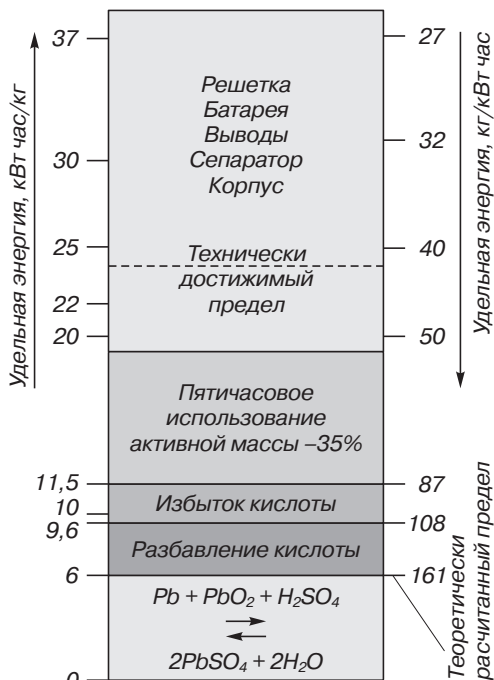


Рис. 3. Составляющие удельной энергии аккумуляторов

мым количеством воды и необходимости иметь избыток электролита удельный вес возрастает до 11,5 кг/кВт час, а аккумулированная энергия сокращается до 87 Вт час/кг

Дальнейшее увеличение веса обусловлено тем, что активный материал не может использоваться на 100%, т.к. в процессе реакций различные субстанции растворяются или осаждаются. Как следствие, частично блокируются токопроводящие связи между частицами или уменьшаются до такой степени, что уменьшение напряжения при достаточной плотности тока будет слишком большим. С другой стороны, активный материал будет об-

волакиваться нерастворимым сульфатом свинца ($PbSO_4$). Все это приводит к тому, что в разряженном электроде остается значительная доля свинца и диоксида свинца. На практике в аккумуляторных батареях для тяговых электродвигателей в химической реакции используется 35%...50% активного материала.

Дополнительный вес возникает и в результате разделения реакции на двух электродах в соответствии с рис. 1. Необходимые для этого токосъемники, а также сепараторы, которые устанавливаются между пластинами для предотвращения короткого замыкания, имеют определенный вес. Следует также учесть вес корпуса аккумулятора. Таким образом, вес обычных аккумуляторных батарей для тяговых электродвигателей, используемых в транспортных средствах, достигает пример-

но 25...30 Вт час/кг. Компановка в аккумуляторные ящики или другие конструкции ведет к дальнейшему уменьшению этой величины. Автомобильные стартерные аккумуляторы обладают удельной энергией до 45 Вт час/кг. Свинцовые аккумуляторы для стационарного использования имеют, в основном, низкую удельную энергоемкость. Для них вес не играет решающей роли, а важны параметры, которые обеспечивают длительную эксплуатацию, например, избыток кислоты и увеличенная поверхность токосъемника положительного электрода.

В других системах, приведенных в табл. 4, граничные условия, например высокая рабочая температура, приводят к еще большим расхождениям между теоретическим количеством энергии, рассчитанным по данным термодинамики и практическим результатам.

5. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Пока в аккумуляторе протекает ток, действительны кинетические параметры указанные в табл. 1, затем реакция должна проходить с соответствующей скоростью. На каждую ампер-секунду запасаемой энергии процесс перезаряда $S_{\text{red}} \rightarrow S_{\text{ox}} + e^-$ или $S_{\text{ox}} + e^- \rightarrow S_{\text{red}}$ должен происходить $6,24 \cdot 10^{18}$ раз в секунду ($6,24 \cdot 10^{18} = 1/1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл). Эту реакцию перезаряда, которая непосредственно ведет к изменению заряда частиц, называют «проходящей» реакцией. Эти реакции всегда являются только частью общей реакции. Дальнейшие этапы реакции, например, транспортные процессы, должны предшествовать перезаряду или следовать за ним; т.к. электрохимическое преобразование может осуществляться только там, где имеются одновременно компоненты реакции и электроны. Наиболее медленный этап имеет решающее значение для скорости протекания реакции. Поэтому для определения кинетических параметров необходимо знать ход реакции.

Зависимость кинетических параметров от хода реакции ведет в целом к тому, что внешние воздействия, такие как ток, напряжение и температура, по-разному влияют на реак-

цию заряда и разряда, режим разряда батареи отличается от режима ее заряда.

Прохождение тока через батарею мешает равновесию; т.к. «проходящие» реакции, как и движение ионов, принудительно должны перемещаться для этого в определенном направлении, а это возможно только через дополнительные изменения потенциалов (избыточные напряжения) и ведет к изменению концентрации компонентов реакции. Отклонения от равновесия приводят к ухудшению рабочих параметров по сравнению со значениями при равновесии.

При прохождении тока происходит изменение внутреннего сопротивления электродов и электролита, которое при разряде уменьшает напряжение на выводах аккумулятора, а при заряде повышает его, тем самым, ухудшая рабочие параметры. Внутреннее сопротивление часто нельзя отделить от кинетически обусловленного сопротивления в электрохимическом аккумуляторе. Разница напряжений, вызванная, в основном, током, т.е. избыточным напряжением плюс падением напряжения на внутреннем сопротивлении в цепи и электролите называется поляризацией. (Эффект поляризации и избыточного напряжения учитывается не всегда).

5. 1. ХОД РЕАКЦИИ

Решающее воздействие на кинетические параметры оказывает последовательность реакций на электродах. Поэтому для точного определения кинетических параметров необходимо знать этапы протекания реакции. В качестве примера на рис. 4 и рис. 2 дана последовательность реакций на электродах в свинцовых и никель-кадмиевых аккумуляторах.

На отрицательном электроде свинцового аккумулятора при разряде атомы свинца из электрода поступают в раствор как двухвалентные положительно заряженные ионы (Pb^{2+}). Они могут находиться в сернокислотном электролите только в небольшом количестве, большая часть растворенного материала сразу же образует сульфат свинца ($PbSO_4$). Участие в реакции ионов SO_4^{2-} в процессе разряда требует довольно быстрого их поступления в раствор. Поэтому скорость диффузии ионов SO_4^{2-} как кинетический параметр имеет большое значение.

Еще более существенным является влияние транспортных процессов во время заряда. Проходящая реакция может идти только там, где имеются электроны. Это невозможно на поверхности непроводящего электричество сульфата свинца ($PbSO_4$). Сульфат свинца должен как можно быстрее растворяться перед реакцией заряда, а ионы Pb^{2+} диффундировать к свободной поверхности электродов, как показывают стрелки на рис. 4. На положительном электроде протекание реакции аналогично. В качестве «компонента» в реакции еще участвует вода.

На обоих электродах свинцового аккумулятора реакция идет через фазу растворения, т.е. материал, участвующий в реакции на электродах; поступает сначала в раствор и потом снова осаждается как новое химическое соединение. Таким образом, в течение ампер-секунды в аккумуляторе преобразуются 8 г материала.

Кинетические параметры в любом случае ведут к снижению рабочих показателей электрохимического накопителя энергии по сравнению с данными при равновесии. В качестве

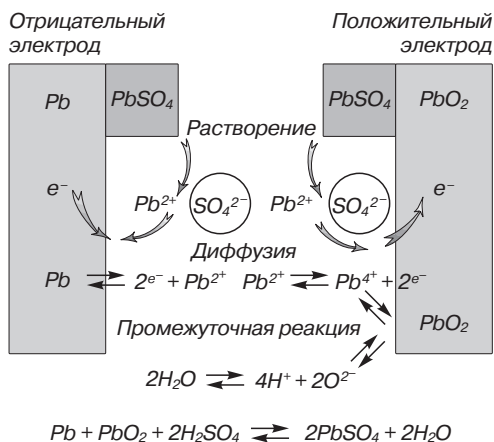


Рис. 4. Ход реакций заряда и разряда свинцового аккумулятора

ве примера на рис. 5 показан спад отбираемой емкости на примере тягового аккумулятора с трубчатыми пластинами.

При увеличении тока разряда снижается напряжение разряда и уменьшается отдаваемый аккумулятором заряд. Это объясняется кинетическими параметрами, которые более

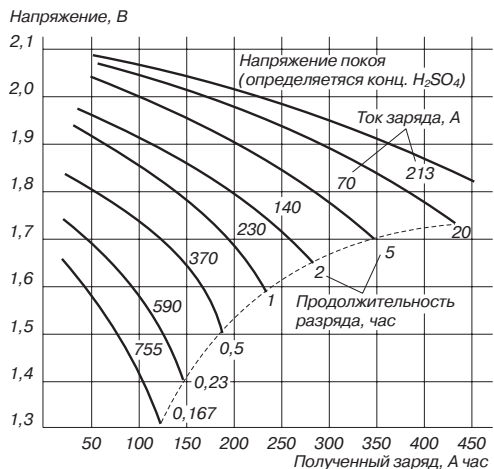


Рис. 5. Разрядные характеристики свинцового аккумулятора с трубчатыми пластинами

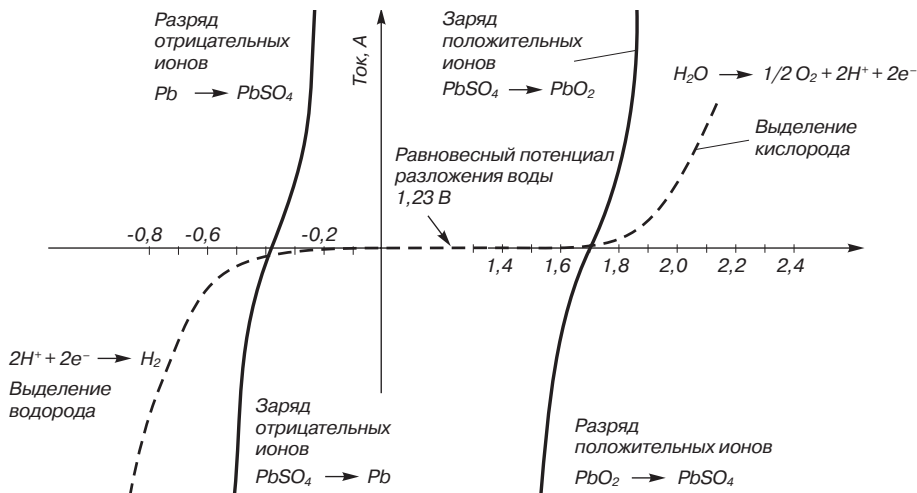


Рис. 6. Графики разряда-заряда свинцового аккумулятора

заметны при увеличении тока и, тем самым, при увеличении скорости реакции (см. рис. 6). Снижение напряжения при разряде также усиливается падением напряжения, которое происходит во всех токопроводящих частях и растет с увеличением тока разряда.

Пунктирная кривая, которая находится над всеми кривыми, показывает кривую разряда при установившемся равновесии. Падение напряжения в этом случае обусловлено снижением концентрации кислоты при продолжающемся разряде. Отличие пунктирной и действительной кривой разряда обусловлено кинетическими параметрами.

Отрицательный электрод никель-кадмиевого аккумулятора, электрод выполнен из кадмия, реагирует по соответствующей схеме, в соответствии с механизмом растворения. По-другому проходит реакция на положительном электроде никель-гидроксида. Здесь ионы никеля перезаряжаются в кристаллической решетке, как показано на рис. 2.

Для сохранения электрической нейтральности материала электрода (в противном случае пространственный заряд сразу остановит процесс) в кристаллическую решетку должно поступить столько протонов (ионы H^+), сколько поступило отрицательных зарядов. Во время заряда эти протоны снова покидают кристаллическую решетку. Скорость движения ионов H^+ в электроде является самым

важным кинетическим параметром, активный материал должен иметь большую поверхность (40...60 м²/г), иначе ограниченная глубина проникновения положительных ионов преждевременно прекратит реакцию.

Ход этой реакции показывает, что нет точно определенных состояний «заряжен» и «разряжен», как в свинцовом аккумуляторе, состояние заряда (степень окисления) никель-гидроксидного электрода может многократно меняться. От потенциала электродов зависит какая степень окисления электрода установится. Полный заряд достигается только при относительно высоких потенциалах, он частично теряется, если электрод продолжает заряжаться при более низком потенциале.

Это имеет важные последствия на практике. Таким образом, заряд никель-кадмиевого аккумулятора сложнее, чем свинцового аккумулятора.

Полный заряд достигается только при достаточно высоком напряжении аккумулятора, а не при напряжении постоянного подзаряда.

Во время эксплуатации с напряжением постоянного подзаряда снижается емкость (от 10 до 20%). Для поддержания или восстановления полной емкости необходим уравнительный заряд.

Снижение емкости должно компенсироваться увеличением размера никель-кадмиевого аккумулятора (приблизительно на 30%).

5.2. РАСТВОРЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ, ПАССИВАЦИЯ

Когда реакция на электродах проходит через фазу растворения, растворимость продуктов реакции играет большую роль. Если продукт чувствителен к разряду, то во время разряда электрод продолжает растворяться и теряет тем самым свою структуру. Это приводит к проблемам при повторном заряде, т.к. осаждение металла происходит в основном там, где он имеет наибольшую концентрацию. Сила тяжести сосредотачивает ионы металла в нижней части батареи. В результате этого нижняя часть электрода утолщается см. рис. 7.

Примером может служить электрод из цинка, который по этой причине применяется только в батареях, которые вторично не заряжаются (первичные элементы) или заряжаются в ограниченном объеме. В цинк-бромном аккумуляторе эта проблема не возникает, т.к. цинк осаждается в результате относительно быстро протекающего растворения, поэтому

сила тяжести не имеет значения. В батарее LAIS (см. табл. 4) при высокой температуре литий находится в жидком состоянии, поэтому в процессе эксплуатации этот процесс не наблюдается. В батарее $Li-C/Mn_2O_4$ (см. табл. 4) литий не используется при заряде, более того, ионы лития оседают на графите, который сохраняет свою форму при заряде и разряде. Таким образом, электрод нечувствителен к циклам заряд-разряд.

При незначительной растворимости продуктов реакции на поверхности электродов образуется поверхностный слой. В экстремальном случае, когда этот слой очень плотный и не проводит электрического тока, реакция на электродах может полностью прекратиться. Электрод «пассивируется», как показано рис. 7. Такие слои часто используются в технике. Для защиты поверхностей от коррозии (например, алюминий с оксидной пленкой).


Исходное состояние	Реакция при разряде	После разряда	Повторный заряд
	Продукт реакции поступает в раствор		
	Продукт реакции дает пассивирующий непроводящий осадок		

Рис. 7. Схема влияния растворимости продуктов электрохимических реакций на работу аккумулятора

Для электрода такая пассивация означает невозможность электрохимической реакции.

В свинцовой батарее при разряде на обоих электродах образуется сульфат свинца ($PbSO_4$), который малорастворим — 10^{-3} грамм на литр. Покрывающий поверхность пластины слой уже через короткое время мог бы остановить разряд, если бы активный материал не был бы пористым веществом с очень большой поверхностью (прибл. $5 \text{ м}^2/\text{г}$ у оксида свинца и $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ у «активного» свинца). Осаждение сульфата свинца происходит в основном внутри пористой массы электрода, поэтому ее форма при перезаряде изменяется незначительно. При многократных перезарядках сепаратор выполняет формообразующую функцию для сохранения исходной формы электрода.

6. НЕЖЕЛАТЕЛЬНЫЕ ПОБОЧНЫЕ РЕАКЦИИ

Электрохимические реакции идут тогда, когда это позволяют термодинамические параметры. Если потенциал электрода выше потенциала материала этого электрода при равновесии, то не избежать растворения этого металла, это означает, что этот процесс прекратится с образованием пассивного слоя, как показано на рис. 7.

Нежелательные побочные реакции представляют проблему для большинства электрохимических накопителей энергии, т.к. имеющиеся в аккумуляторе вещества или проникающий воздух реагируют с электрохимической системой и могут выступать как

возмущающие воздействия. Для нормального функционирования батареи необходим минимум возмущающих воздействий, чтобы их можно было не учитывать в условиях нормальной эксплуатации, и они не ухудшали работу батареи.

Далее рассматриваются два примера таких нежелательных побочных реакций и возможности их преодоления, например:

- коррозия, т.е. постепенное разрушение деталей химическими или электрохимическими реакциями.
- выделение водорода и кислорода в аккумуляторах с водным электролитом.

6.1. КОРРОЗИЯ

Электрохимические накопители энергии основаны на использовании химических реакций. Они содержат химически активные вещества. Вследствие этого возможны нежелательные реакции, которые ведут к разрушению деталей.

6.1.1. Коррозия в свинцовых батареях

Коррозия материала решетки в положительном электроде свинцовой батареи неизбежна и ограничивает ее срок службы, если она не выходит из строя по другой причине. Рис. 8 иллюстрирует ситуацию на границе между решеткой и активным материалом.

Слева на рисунке показан активный материал из пористого диоксида свинца (PbO_2), поры которого заполнены серной кислотой. Между ним и свинцом решетки находится плотный слой из диоксида свинца, который возник в результате коррозии находящегося под ним материала решетки. Это плотный слой, обладающий достаточной электропроводностью. Таким образом, промежуточный слой не препятствует протеканию электрохимических реакций в активном материале.

Так как свинец (Pb) и диоксид свинца (PbO_2) не могут находиться в непосредственном соприкосновении, между ними лежит еще один слой с менее окисленным материалом, отмеченный на рисунке как PbO_x . Экспериментально в этом слое обнаружен PbO_2 . Граница между фазами нестабильна, т.е. слой PbO_2/PbO_x плавно переходит в материал решетки диффузией. Частично слои нарушаются из-за различных термических коэффициентов расширения решетки и оксидного слоя и возникающих механических напряжений. В образующихся промежутках начинает создаваться новый оксидный слой. В целом процесс коррозии развивается одинаково. Контрольная величина, данная на рис. 8, показывает, что процесс идет очень медленно. Поэтому при соответствующем исполнении положительной решетки стационарные батареи обеспечивают срок службы более 15 лет,

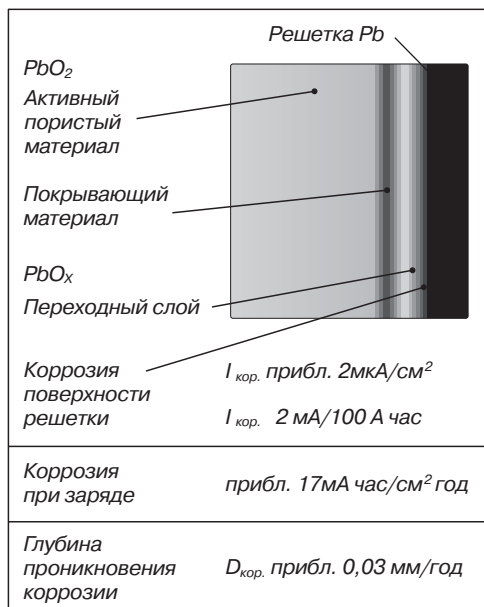


Рис. 8. Структура положительной пластины свинцового аккумулятора

прежде чем заметно возрастет их внутреннее сопротивление вследствие прогрессирующей коррозии решетки.

Для постоянного возобновления покрывающего слоя необходим антикоррозионный ток подзаряда в пределах 2 мА на каждые 100 А час номинальной емкости. Если свинцовая батарея остается продолжительное время незаряженной, то промежуточный слой растет за счет покрывающего слоя PbO_2 ($PbO_2 + Pb \rightarrow 2PbO$), и это может привести к тяжелым коррозионным повреждениям, т.к. оксид свинца (PbO), взаимодействуя с кислотой, образует сульфат свинца ($PbSO_4$).

6.1.2. Внешние воздействия

Коррозия является электрохимическим процессом, который может ускоряться под воздействием изменений потенциала электродов и температуры. С увеличением потенциала электродов на 0,3 В скорость коррозии

увеличивается в 10 раз. Если (средняя) температура возрастает на 10°C , коррозия удваивается в соответствии с правилом, действующим для химических процессов. Если оба параметра будут иметь плохие значения, коррозия решетки приведет к повреждению аккумулятора.

6.1.3. Рост решетки

Коррозионные процессы вызывают рост решетки. Разница объемов между металлом и продуктами его коррозии (для Pb , PbO , $PbSO_4$ составляет соответственно: 1; 1,26; 2,64) приводит к механическому напряжению между материалом решетки и коррозионным слоем. При мягких решетках это может привести к росту длины стержней решетки.

Особенно критичной становится ситуация, если коррозия идет не линейно на поверхности решетки, а вдоль границ зерен активного материала, проникая внутрь материала решетки. Рост объема, связанный с коррозией, нарушает структуру решетки. Этот вид коррозии повышает предрасположенность к росту решетки. Крупнозернистые сплавы, например, сплавы – свинец/кальций больше склонны к этому виду коррозии.

6.1.4. Металлы для токопроводящих элементов

Свинец может использоваться для решетки и соединителей, которые связаны с отрицательным электродом, т.к. в нормальном режиме постоянного подзаряда потенциал электрода и связанных с ним элементов находится ниже величины равновесия свинцо-

во/сульфатсвинцового электрода, то свинец как металл стабилен. Такие металлы как медь, обладающие лучшей электропроводностью, должны покрываться свинцом, т.к. в противном случае на отрицательном электроде усиливается выделение водорода.

На положительных электродах такие проводники необходимо покрывать свинцовым слоем, который настолько массивен, что не разрушается за время эксплуатации аккумулятора.

6.1.5. Коррозия в других типах батарей

В никель-кадмиевых батареях практически нет проблем с коррозией на материале подложки и на проводниках (из никеля), поэтому такие батареи могут храниться длительное время в заряженном или разряженном состоянии.

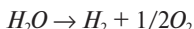
Коррозия материала сепаратора из полиамида приводит к повышенному саморазряду элемента в результате образования ионов нитрата (NO_3^-).

Если для улучшения проводимости активного материала используется графит, то его постепенное окисление повышает содержание в электролите карбоната (K_2CO_3), который ухудшает электропроводность и может привести к необходимости замены электролита.

В высокотемпературных батареях, например, в натрий-кислотной батарее коррозия представляет потенциальную опасность на твердом электролите, корпусе и проводниках, т.к. высокая температура при эксплуатации способствует реакции коррозии.

6.2. РАЗЛОЖЕНИЕ ВОДЫ

Для всех систем батарей, электролит которых содержит воду, реакция разложения воды является побочной реакцией, которая может вызвать помехи, т.к. из-за нее может измениться объем электролита, его состав и концентрация. Это реакция разложения воды на водород и кислород согласно уравнению



При этом на положительном электроде выделяется кислород, а на отрицательном электроде – водород.

Равновесный потенциал такой реакции $U_0 = 1,23$ В, т.е., пока напряжение в элементе выше 1,23 В, вода в электролите разлагается в соответствии с приведенным выше уравнением, причем в зависимости от значения потенциалов электродов, будут выделяться водород и кислород в разных объемах (см. рис. 5).

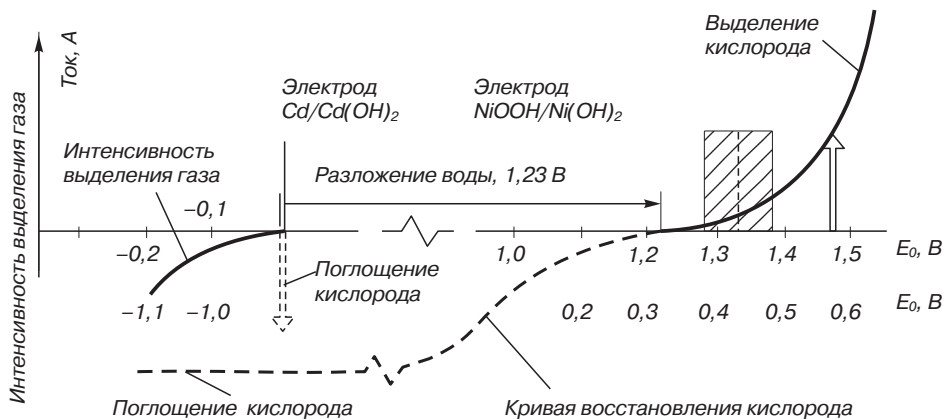
Проблема разложения воды особо критична для свинцовых батарей, т.к. напряжение при равновесии батарей этой системы составляет 2 В, т.е. намного выше 1,23 В. Скорость

реакции разложения электролита в свинцовой батарее иллюстрирует рис. 6.

На горизонтальной оси отложены потенциалы электродов: справа для положительного, слева – для отрицательного электрода. Вертикальная ось показывает плотность тока, которая эквивалентна скорости, с которой проходит соответствующая реакция. Отрицательный (катодный) ток означает получение электронов (заряд электрода *Pb* и выделение водорода), положительный (анодный) ток – передачу электронов (заряд электрода *PbO₂* и выделение кислорода).

Если кривая напряжения тока очень крутая, то большой ток протекает уже при небольших отклонениях от равновесного потенциала; если кривая пологая, то реакция вблизи равновесного потенциала идет очень медленно и необходимо больше избыточное напряжение для достижения более высокой скорости.

Такие реакции называют сильнозаторможенными. Отклонение от равновесного потенциала называют избыточным напряжением.

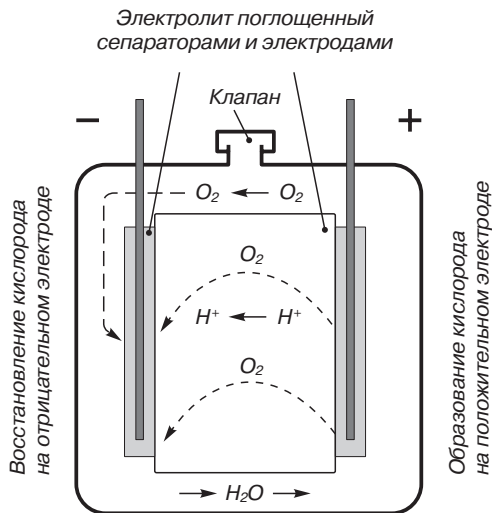


E_0 – электродный потенциал

Верхняя шкала относительно водорода в растворе

Нижняя шкала относительно нормального водородного электрода

Рис. 9. Графики разряда-заряда никель-кадмиевого аккумулятора



Реакция на отрицательном электроде

Реакция на положительном электроде

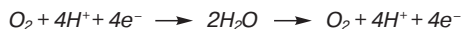


Рис. 10. Циркуляция газа в герметизированном свинцовом аккумуляторе

ем. Большое избыточное напряжение, при котором происходит выделение водорода и кислорода, позволяет заряжать свинцовую батарею. Кривые напряжения имеют вид ступенной функции, поэтому, при увеличении напряжения заряда может значительно возрасти выделение газа.

Рис. 6 показывает, что выделение водорода и кислорода в свинцовой батарее нельзя полностью исключить. Обе реакции идут также при равновесном потенциале обоих электродов, т.е. при отключенном элементе. Затем на обоих электродах устанавливается смешанный потенциал, при котором разряд отрицательного электрода, выделение водорода или разряд положительного электрода и выделение кислорода уравниваются друг друга.

Ток, при котором идут обе реакции, является током саморазряда. Реакции саморазряда, вызванные выделением водорода или кислорода, идут на обоих электродах независимо друг от друга. Решающее значение для само-

разряда комплектной батареи имеет саморазряд в результате выделения водорода на отрицательном электроде, т.к. саморазряд положительного электрода в результате выделения кислорода меньше в 4...10 раз.

В никель-кадмиевых батареях положение иное, т.к. равновесный потенциал электрода кадмия несколько выше (положительнее), чем равновесный потенциал выделения водорода.

Для реакции заряд-разряд на рис. 9 указаны только равновесные потенциалы; кривые напряжения аналогичны тем, которые показаны на рис. 6. Равновесный потенциал электрода никельгидроксида изображен широкой полосой, т.к. он варьируется в этих пределах (см. раздел 5.1.).

Для электрода никельгидроксида при неподключенном элементе устанавливается смешанный потенциал и выделяется кислород, как показано выше для свинцовой батареи. На кадмиевом электроде, напротив, не происходит выделения водорода, здесь нет саморазряда. Это основное отличие кадмиевой от свинцовой батареи и вследствие этого никель-кадмиевые батареи могут изготавливаться полностью герметичными, а свинцовые батареи нет.

6.2.1. Внутренняя циркуляция кислорода

Внутренняя циркуляция кислорода имеет большое значение для батарей с водосодержащим электролитом: он позволяет изготовить полностью герметичные никель-кадмиевые батареи и герметизированные свинцовые батареи. В первом случае потери воды полностью отсутствуют, а во втором случае во время всего срока службы вода не доливается.

Внутренняя циркуляция кислорода представляет собой последовательность реакций, в результате которых кислород (O_2), образующийся на положительном электроде, восстанавливается снова на отрицательном электроде как ионы O_2 . Процесс проиллюстрирован на рис. 15. В герметизированных аккумуляторах электролит удерживается сепаратором и электродами.

Кислород, образующийся в результате избыточного заряда или как побочная реакция

при заряде на положительном электроде в результате окисления ионов O_2 , связывается на отрицательном электроде, т.е. появляющийся в результате реакции избыточный заряд положительного электрода нейтрализуется на отрицательном электроде¹. Ток избыточного заряда не вызывает в аккумуляторе существенных химических изменений, за исключением небольших изменений концентрации, т.к. на положительном электроде высвобождаются положительные ионы водорода (H^+), а на отрицательном разряжаются. Вследствие возникающего концентрационного градиента положительные ионы двигаются от положительного к отрицательному электроду, а образующаяся на отрицательном электроде вода движется к положительному электроду, как показано на рис. 10.

Если внутренняя циркуляция кислорода должна иметь определенный ток избыточного заряда, то он должен поступать довольно быстро. Редукция на отрицательном электроде проходит очень быстро. (Она известна как «сгорание» отрицательных электродов свинца, если такие электроды во влажном состоянии попадают на воздух).

Диффузия кислорода проходит очень медленно, если он растворен в электролите, в 100 раз медленнее по сравнению с диффузией в газообразном состоянии. Поэтому внутренняя циркуляция кислорода в аккумуляторах с жидким электролитом проходит настолько медленно, что в целом она не заметна. Если ее нужно ускорить, необходимо обеспечить прямое поступление газообразного кислорода на поверхность отрицательного электрода, чтобы растворенному кислороду приходилось преодолевать на поверхности только тонкую увлажненную пленку. Это достигается использованием «связанного» электролита.

6.2.2. «Связанный» электролит

Для удержания электролита существует два метода:

- пропитка электролитом ваты из тонких волокон. При щелочном электролите никель-кадмиевой батареи вата изготавливается из пористого полиамида, а в свинцовой батарее из стеклянных волокон, т.к. стекловата хорошо удерживает серную кислоту. Тонкие волокна стекловаты (размером в несколько мкм) образует пористую систему, капиллярные силы которой удерживают электролит. Крупные поры остаются при этом пустыми, если электролит соответственно дозируется или потерял часть воды в результате электролиза. Через незаполненные поры и другое свободное пространство в аккумуляторе возможно упомянутое выше движение газа.
- желирование электролита путем добавления SiO_2 . Этот метод применяется только для свинцовых батарей. К соответствующему раствору сернокислого электролита добавляется примерно 6% мелкодисперсного SiO_2 . Получаемая в результате интенсивного перемешивания масса образует тиксотропный (tixotrop) гель², который используется при заполнении батареи в качестве электролита. При застывании геля образуется много пор, которые способствуют движению газообразного кислорода.

Структура пор, которую имеет стекловата, отсутствует у геля. Желеобразный электролит ведет себя как пористая система, поры которой на порядок меньше, чем в стекловате.

Используются оба вида «связывания» электролита. Общим при их применении является то, что батарея не содержит свободного электролита, как показано на рис. 10. Здесь электролит в форме блока.

Стекловата в батареях выполняет одновременно функции сепаратора, препятствуя росту дендритных кристаллов свинца в направле-

¹ Реакцию на отрицательном электроде, показанную на рис. 15, часто называют рекомбинация, т.к. поляризованные ионы кислорода снова образуют с ионами водорода воду (рекомбинируют). Этот процесс не следует путать с рекомбинацией газообразных водорода и кислорода с образованием воды без каталитически эффективных контактов. Если в аккумуляторе возникает газообразный водород, его нельзя удалить внутренней циркуляцией кислорода, т.к. он не может реагировать с ионами O_2 .

² Гель [лат. gelu мороз; лед] – однородный коллоидный студень, имеющий некоторые свойства твердых тел.

нии от отрицательного к положительному электроду, что могло бы привести к короткому замыканию. При желеобразном электролите для разделения электродов используется обычный сепаратор. Из-за использования обычного сепаратора внутреннее сопротивление батарей с желеобразным электролитом немного выше, а в экстремальных условиях они не обеспечивают больших токов разряда.

Более сильное связывание кислоты желеобразным электролитом имеет то преимущество, что менее ощутима сила тяжести. Разница в концентрации, которая наблюдается при циклической работе с жидким электролитом (разделение электролита), можно полностью не учитывать. Поэтому при циклической нагрузке и при высоких конструкциях элементов батарей желеобразный электролит имеет преимущества.

Высокие аккумуляторы с сепараторами из стекловаты производитель рекомендует использовать их в стационарном режиме «лежа», чтобы ограничить высоту сепаратора.

6.2.3. Газовая рекомбинация в никель-кадмиевой батарее

В герметичной никель-кадмиевой батарее протекает цепь реакций внутренней циркуляции кислорода, которую иллюстрирует рис. 10.

Рис. 11 поясняет процесс образования и компенсации избыточного заряда:

- На положительном электроде выделяется кислород пропорционально току избыточного заряда, т.е. ионы OH^- , которые являются составной частью электролита, превращаются в газообразный кислород (O_2).
- На отрицательном электроде этот кислород снова преобразуется в ионы OH^- ; тем самым связывая образовавшийся кислород.

Т.к. восстановление кислорода проходит при положительных потенциалах (см. рис. 9), то при этом потенциал отрицательного электрода не перемещается в отрицательном направлении (не происходит поляризация электрода). Поэтому водород не выделяется.

Рис. 11 отражает ситуацию, если нет побочных реакций, например, коррозии подложки положительного электрода и выделения водорода на отрицательном электроде.

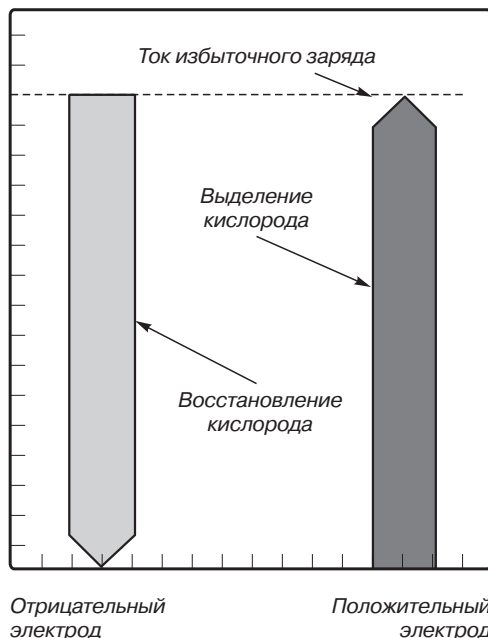


Рис. 11. Циркуляция газа в герметичном никель-кадмиевом аккумуляторе

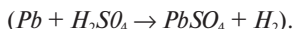
Реакция коррозии на подложке положительного электрода незначительна и ее можно не учитывать (см. раздел «герметичные батареи»). Это одно из замечательных свойств никель-кадмиевой батареи. Водород не выделяется до тех пор, пока отрицательный электрод остается с равновесным потенциалом, т.е. не смещается к более отрицательным значениям.

Возможность избежать выделения водорода связана с условиями, которые достигаются применением определенных конструктивных решений и рекомендаций по заряду. Отрицательный электрод аккумулятора изготавливается всегда с избытком, т.е. его размеры изначально избыточны, вследствие чего он всегда остается недозаряженным, что и препятствует снижению потенциала электрода и не допускает выделения водорода. Зарядный ток не должен превышать максимальную скорость внутренней циркуляции кислорода. При превышении зарядного тока аккумуляторы могут вздуваться.

6.2.4. Герметизированная свинцовая батарея

Герметизированная свинцовая батарея также использует внутреннюю циркуляцию кислорода, как и газонепроницаемая никель-кадмиевая батарея, но процесс имеет существенные различия:

Выделение водорода в свинцовой батарее неизбежно, т.к. равновесный потенциал электрода свинец/сульфат свинца электроположительнее, чем равновесный потенциал выделения водорода (см. рис. 6). Даже при отключенной батарее водород выделяется со скоростью, которая определяется саморазрядом отрицательного электрода



При избыточном потенциале, например, в режиме постоянного подзаряда потенциал электрода смещается к отрицательным значениям, поэтому реакция образования $PbSO_4$ не идет, а водород образуется из ионов H^+ содержащихся в электролите воде ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).

Необходимо учитывать коррозию положительной решетки как побочную реакцию в свинцовой батарее. Путем преобразования материала решетки в активный материал (PbO_2) происходит связывание кислорода из электролита на положительном электроде.

Выделение водорода и коррозия решетки являются причиной потери воды. При избыточном заряде герметизированной свинцовой батареи вместо процессов, соответствующих рис. 11 происходят процессы изображенные на рис. 12.

На рис. 12 не выдержан масштаб. В действительности 95...99% избыточного зарядного тока расходуется на внутреннюю циркуляцию кислорода.

На отрицательном электроде нельзя избежать выделения водорода. Минимально оно соответствует саморазряду при разомкнутых выводах, таким образом, и в режиме постоянного подзаряда должна быть небольшой сдвиг поляризации в сторону отрицательного потенциала, чтобы достичь состояния полного заряда. На практике выделение водорода несколько выше, что на рис. 12 обозначено как «дополнительное выделение водорода».

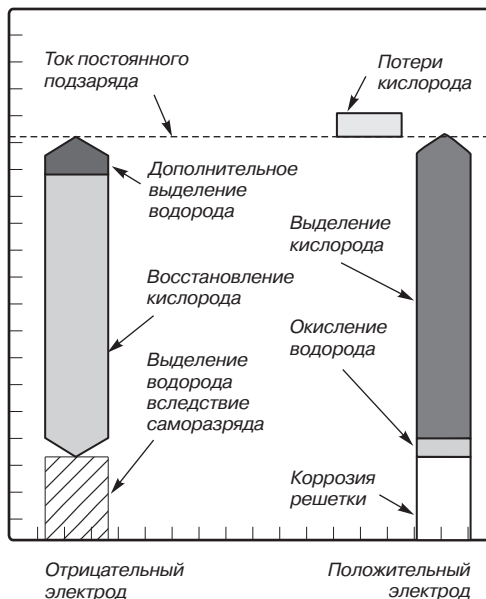


Рис. 12. Газообразование в свинцовом аккумуляторе при избыточном заряде

Образовавшийся водород должен покинуть аккумулятор почти полностью, т.к. внутренняя циркуляция водорода, в результате которой водород на положительном электроде снова поляризуется до состояния H^+ , в обычных свинцовых батареях проходит (без вспомогательных электродов) так медленно, что она незаметна. Поэтому на рис. 12 поляризация водорода на положительном электроде изображена как небольшой блок.

На положительном электроде часть зарядного тока расходуется на коррозию решетки (порядок величин $1...3 \text{ mA}/100 \text{ A}$ час, см. рис. 8). При номинальных напряжениях тока постоянного подзаряда коррозионный ток приблизительно равен току саморазряда отрицательного электрода, как показано на рис. 12. В свинцовых аккумуляторах можно пренебречь потреблением тока на окисление водорода, тогда как в герметичных никель-кадмиевых батареях он играет заметную роль. Часть тока, проходящего через положительный электрод, расходуется на выделение кислорода, который покидает аккумулятор вместе с выделившимся водородом.

Из-за неизбежности протекания побочных реакций выделения водорода и коррозии решетки следует:

1. Герметизированный свинцовый аккумулятор должен иметь клапан, который периодически открывается и выпускает газ при нормальных условиях эксплуатации. (В английском названии "Valve Regulated Lead Acid Battery" подчеркивается это свойство герметичных свинцовых батарей. В соответствии с устройством аккумулятора стравливаемый из свободного объема аккумулятора газ преимущественно состоит из водорода.
2. Выделение водорода и коррозия решетки ведут к постепенной потере воды. Поэтому потеря воды неизбежна в герметизированных свинцовых батареях. В результате этого, прежде всего, изменяются объем и концентрация электролита. Это приводит к увеличению сопротивления электролита и

тем самым к повышению внутреннего сопротивления батареи. При нормальных условиях эксплуатации потери воды настолько малы, что электрические параметры батареи в течение предусмотренного срока службы меняются незначительно, т.е. такие изменения допустимы. Изменения внутреннего сопротивления могут возникнуть при перегрузках батареи.

3. Выделение водорода и коррозия решетки, а тем самым потери воды резко возрастают при повышении рабочей температуры и напряжения заряда. Поэтому старение герметизированных свинцовых аккумуляторов в значительной степени определяется условиями эксплуатации. При неблагоприятных условиях, например, при высокой температуре и высоком напряжении избыточного заряда потери воды могут привести батарею к преждевременному выходу из строя.

7. РЕЖИМ ЗАРЯДА

При заряде подводимая энергия изменяет направление электрохимической реакции и поступает в батарею. Допустимое число зарядов, как и срок службы батареи, зависит не только от их конструкции и вида нагрузки, но и от способа заряда. Поэтому батарею и зарядное устройство необходимо рассматривать как единое целое, отвечающее условиям применения.

Процесс заряда не может быть определен однозначно. В свинцовых и никель-кадмиевых батареях при заряде происходит усиленное электролитическое расщепление воды в результате неизбежного повышения напря-

жения в аккумуляторе. Способ заряда является компромиссом между высоко эффективным зарядом при низком напряжении и быстрым, но менее эффективным зарядом. Исходя из этого существует несколько способов заряда, которые соответствуют как типу батареи, так и специальным условиям эксплуатации.

Процесс заряда, в значительной степени, определяется тремя параметрами:

1. Ток заряда.
2. Напряжение заряда.
3. Температура батареи.

7.1. СВИНЦОВАЯ БАТАРЕЯ

При заряде неизбежны побочные реакции, поэтому кинетические параметры реакций определяются зарядным током. Величина зарядного тока обуславливает часть энергии, которую аккумулирует батарея и которая при последующем разряде может быть возвращена. Ток заряда не является фиксированной величиной, он зависит, в основном, от степени заряженности батареи. В качестве примера на рис. 13 представлены две кривые заряда одной свинцовой батареи. Заряд при более высоком напряжении сокращает процесс заряда (заштрихованный отрезок) и ведет к увеличению разложения воды (повышенный ток постоянного подзаряда).

При заряде разряженной батареи начальный ток заряда ограничивается зарядным устройством (горизонтальный отрезок кривой на рис. 13). Когда достигается верхний предел напряжения заряда, ток начинает падать. Уменьшение тока происходит до порога, соответствующего току постоянного подзаряда, т.е. току, расходуемому на побочные реакции (выделение газа, внутреннюю циркуляцию кислорода).

Рис. 13 иллюстрирует процесс заряда аккумулятора. При повышенном напряжении: заряд идет дольше, т.к. более высокое зарядное напряжение (2,40 В) будет достигнуто позд-

нее. При этом уменьшение тока в конце заряда происходит быстрее. Заштрихованный отрезок иллюстрирует увеличение заряда (на 31 А час), которое достигается повышением напряжения заряда. Спустя 10 часов батарея полностью заряжена, кривая тока проходит горизонтально, и ток влияет только на выделение водорода и кислорода. Побочные реакции при напряжении подзаряда 2,40 В на элемент проходят быстрее (при увеличении напряжения на 170 мВ примерно в 6 раз), поэтому после 24 часов заряд на 48 А час больше, чем номинальная емкость 200 А час.

При зарядном напряжении 2,23 В на элемент после 24 часов аккумулятор еще не накопит полный заряд, а только 196 А час, из которых небольшая часть (не более 1 А час) потеряна в результате выделения водорода и кислорода.

При напряжении 2,4 В на элемент батарея согласно графика рис. 13 заряжается быстрее при больших потерях воды, т.е. менее эффективно. Какой будет эффективность реакции заряда на практике, зависит от условий заряда, т.к. более быстрый заряд требует всегда большего напряжения аккумулятора, что ведет к усилению побочных реакций. Очевидно, что необходимое время заряда является критичной величиной для выбора наиболее эффективного способа заряда.

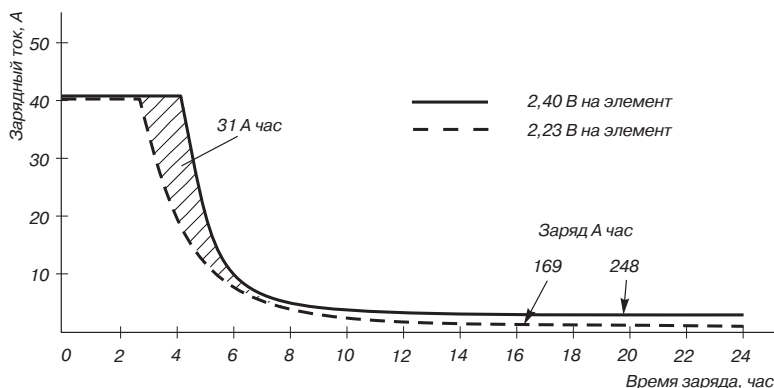


Рис. 13. Кривые заряда герметизированной свинцовой батареи

7.2. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИИ ЗАРЯДА

Эффективность реакции заряда, которая, в основном, определяет степень эффективности электрохимического накопителя энергии, описывается коэффициентом отдачи, равным отношению отданной при разряде емкости в А час к затраченному количеству электричества. Обратная величина называется коэффициентом заряда.

Если нет побочных реакций, как, например, в натрий-сернокислотной батарее, то коэффициент отдачи в А час составляет 100% и имеет коэффициент заряда, равный 1.

Коэффициент отдачи (А час)

$$\eta_{\text{А час}} = \frac{\text{возвращаемый заряд, А час}}{\text{получаемый заряд, А час}}$$

$$\alpha_{\text{А час}} = \frac{\text{получаемый заряд, А час}}{\text{возвращаемый заряд, А час}}$$

Коэффициент заряда (Вт час)

$$\eta_{\text{Вт час}} = \frac{\text{возвращаемая энергия, Вт час}}{\text{получаемая энергия, Вт час}}$$

$$\alpha_{\text{Вт час}} = \frac{\text{возвращаемая энергия, Вт час}}{\text{получаемая энергия, Вт час}}$$

Коэффициенты отдачи и заряда имеют смысл только при процессах заряда ограниченных временем. Они теряют свое значение при более длительном заряде, например, при постоянном подзаряде, если сам процесс заряда закончился, а ток используется только для предотвращения побочных реакций. Ко-

Таблица 6.

Коэффициенты заряда и отдачи аккумуляторов		
Система	Свинец	Никель-кадмий
$\eta_{\text{А час}}$	0,8...0,96	0,7...0,85
$\alpha_{\text{А час}}$	1,04...1,2	1,2...1,4
$\eta_{\text{Вт}}$	0,65...0,8	0,6...0,75
$\alpha_{\text{Вт}}$	1,2...1,5	1,4...1,65

эффициент заряда может быть в этом случае бесконечным, в то время как коэффициент отдачи приближается к нулю (см. рис. 13).

В любом случае получаемая от батареи энергия является важным параметром, т.е. отношение энергии заряда и разряда как функция тока и напряжения.

Из-за разницы напряжения при заряде и разряде $\eta_{\text{Ач}}$ всегда меньше, а $\alpha_{\text{Ач}}$ всегда больше чем $\eta_{\text{Втч}}$ и $\alpha_{\text{Втч}}$ соответственно. В табл. 6 даны типичные значения коэффициентов для свинцовых и никель-кадмиевых батарей¹.

Данные, приведенные на табл. 6, справедливы для полного перезаряда при номинальных токах и способе заряда, который обеспечивает полный заряд при незначительном избыточном заряде.

Коэффициент отдачи, выраженный в ват-часах или коэффициент заряда равны 100% или 1, и в том случае, когда нет побочных реакций, которые потребляют часть энергии заряда. На рис. 14 это показано на примере кривых разряда и заряда натрий-сернокислой батареи. В этой системе батарей нет побочных реакций, поэтому полученное и отданное количество энергии одинаково. При балансе энергии необходимо учитывать в качестве дополнительных параметров на-

¹ Все четыре коэффициента зависят не только от зарядного и разрядного тока, но и от состояния заряженности батареи в начале заряда и достигнутой степени заряда, т.к. аккумулялирование заряда снижается пропорционально степени заряженности батареи. Так можно получить высокий коэффициент отдачи (небольшой коэффициент заряда), если после длительного разряда батарея заряжается только частично, в то же время коэффициент отдачи снижается, если батарея полностью заряжена.

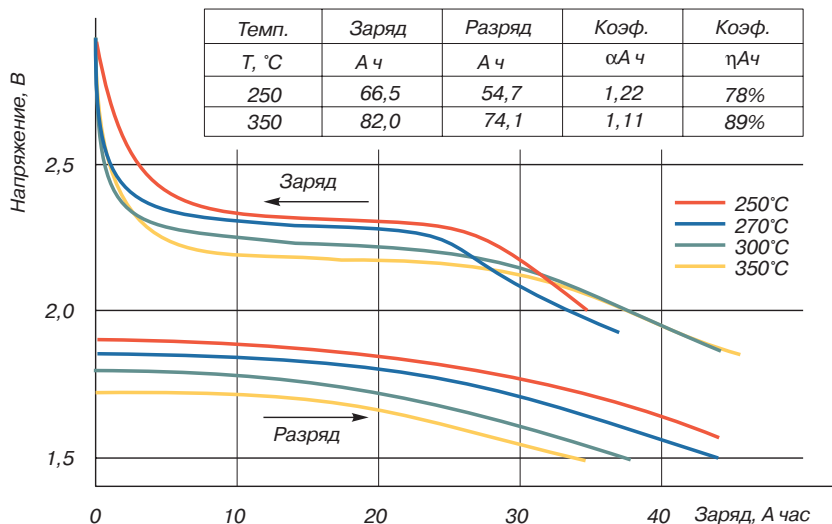


Рис. 14. Кривые разряда и заряда натрий-сернокислой батареи

пряжение заряда и разряда, которые различны в таких системах. Пространство между кривой заряда и разряда показывает потери энергии при цикле заряд-разряд. Таблица на рисунке содержит соответствующие данные для наиболее благоприятной и наиболее неблагоприятной пары изображенных кривых. Так при 350°C степень эффективности составляет 89%, а коэффициент заряда – 1,11, в то время как при 250°C достигается степень эффективности составляет 78%, что соответствует коэффициенту заряда 1,22. Несмотря на

то, что отданное и полученное количество энергии равны, необходимо использовать на 22% больше энергии для нагревания батарей. Сравнение с табл. 6 показывает, что эти значения в пользу свинцовых и никель-кадмиевых батарей, т.к. нет расхода тока на нагревание.

Сравнение коэффициентов отдачи электрохимических накопителей энергии показывает, что промежуточное аккумулирование электрической энергии всегда связано с потерями минимум 10...20% энергии.

8. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ

При электрохимическом накоплении энергии неизбежны потери, которые проявляются в виде тепла:

- выделение тепла происходит в период между получением и возвратом энергии;
- выделение тепла может ограничивать режим заряда батареи большими токами или ее быстрого разряда;
- выделение тепла может вызвать опасное состояние батареи (Thermal runaway).

Вопросы выделения тепла имеют большое значение для различных условий применения батарей. При этом возможно протекание двух процессов:

- обратимого теплового эффекта, связанного с химической реакцией. Этот эффект может быть положительным или отрицательным, т.е. превращение энергии может потребовать (эффект теплонасоса) или высвободить дополнительную теплоту. Обратимый тепловой эффект при заряде аналогичен тепловому эффекту при разряде с противоположным знаком, поэтому в целом потеря энергии не происходит.
- выделение джоулева тепла, происходящее всегда с потерей энергии энергии, пропорциональной падению напряжения ΔU , которое вызвано прохождением электрического тока i .

Теплоотдача при протекании электрохимических реакций в водном электролите выражается следующими уравнениями.

Количество джоулева тепла выделяемого на участке электрической цепи, Вт:

$$Q_{\text{дж.}} = i \cdot \Delta U \cdot \Delta t, \text{ где}$$

i – ток в цепи, А;
 ΔU – падение напряжения, В;
 Δt – интервал времени.

Для электрохимической батареи уравнение перепишется в виде:

$$Q_{\text{дж.}} = i \cdot (U - U_0) \cdot \Delta t, \text{ где}$$

U – напряжение на клеммах аккумулятора в период времени Δt , В;
 U_0 – напряжение на клеммах аккумулятора при равновесии, В.

Общее количество выделяемого тепла составит:

$$Q_{\text{общ.}} = Q_{\text{дж.}} + Q_{\text{о.т.э.}}$$

$$Q_{\text{общ.}} = i \cdot (U - U_0) \cdot \Delta t + T \cdot \Delta S, \text{ где}$$

$Q_{\text{о.т.э.}} = T \cdot \Delta S$ – обратимый тепловой эффект, Дж.

Падение напряжения, вызванное током, является в электрохимическом аккумуляторе отклонением от уравновешенного состояния, вызванное током. Это означает, что при увеличении поляризации возрастает теплота потерь реакции заряда и разряда. Обратимый тепловой эффект может уменьшить полученную в целом теплоту или увеличить ее. При разрядах большими токами он играет, в основном, подчиненную роль. При разряде батареи в целом можно не учитывать побочные реакции, при этом верно уравнение:

$$Q_{\text{дж.}} = \Delta U \cdot i = i^2 \cdot R_i,$$

где R_i – внутреннее сопротивление батареи¹.

Если при неизменном напряжении аккумулятора параллельно идут различные реакции, например, реакция заряда, разложения воды и внутренняя циркуляция кислорода, то для оценки выделяемого тепла следует учи-

¹ Внутреннее сопротивление батареи всегда связано с разрядом. Оно является величиной, которая зависит от различных параметров, в том числе от состояния заряженности батареи. Данные, указываемые в таблицах, если нет других примечаний, относятся к полностью заряженным батареям.

тывать разницу напряжений покоя протекающих реакций.

Дифференциальная форма основных уравнений теплоотдачи при протекании электрохимических реакций в водном электролите.

Выделяемое при заряде тепло, Вт:

$$\frac{dQ}{dt} = i \cdot (U - U_n), \text{ где}$$

i – ток, А;

U – напряжение на клеммах аккумулятора, В;

U_n – «тепловое» напряжение, $U_n = U_0 \cdot T \cdot \Delta S$,

(для свинцовой батареи

$U_n = 0,84 - 0,07$ (В),

а для никель-кадмиевой

$U_n = 1,30 + 0,14 = 1,44$ В).

Для процесса разложения воды $U_n = 1,48$ В:

$$\frac{dQ}{dt} = i \cdot (U - 1,48 \text{ В}).$$

Для процесса внутренней циркуляции кислорода $U_n = 0$:

$$\frac{dQ}{dt} = i \cdot U.$$

Общее выделяемое тепло составляет сумму джоулевого тепла и обратного теплового эффекта. Последний можно оценить как тепловой эквивалент равновесного напряжения¹ и подставить в уравнение (см. табл. 2) вместо U_0 :

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Таким образом, тепловой эквивалент равновесного напряжения эквивалентом энтальпии реакции ($U_n = -\Delta H/nF$, где n – число зарядов участвующих в реакции, F – число Фарадея).

Тепловой эквивалент равновесного напряжения является расчетной величиной, его нельзя измерить как напряжение, но он необходим для расчета теплового баланса. Если тепловой эквивалент меньше U_0 , как в случае со свинцовой батареей, то выделение тепла при разряде меньше, что следует из знака разности $U - U_0$. При разряде очень малыми токами (меньше, тока десятичасового разряда), напряжение разряда может превышать напря-

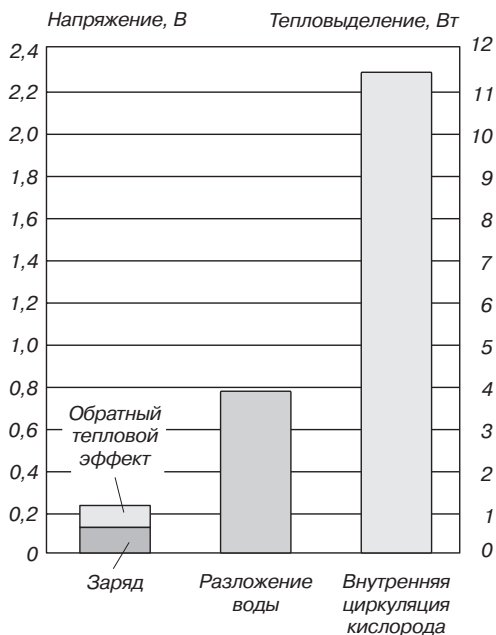


Рис. 15. Зависимость теплового эффекта в аккумуляторе от напряжения заряда

жение теплового эквивалента. Далее наблюдается небольшое охлаждение, однако, эффект незначительный.

При заряде, напротив, напряжение теплового эквивалента выше U_0 и, соответственно, увеличивается тепловыделение.

В никель-кадмиевых батареях ситуация противоположная: при разряде выделяется тепло, если равновесное напряжение было бы на 0,14 В выше, в то же время при заряде теплоотдача наблюдается только тогда, когда напряжение аккумулятора выше 1,44 В. Т.к. обратимый тепловой эффект никель-кадмиевой батареи значительно выше, чем свинцовой батареи (-11% по сравнению с 3% преобразованной энергии), при разряде наблюдается охлаждение.

В связи с обратимым тепловым эффектом смесь кислорода и водорода, возникающая

¹ Тепловой эквивалент равновесного напряжения является следствием термодинамической связи между энтальпией (H) и свободной энтальпией (G)

при разложении воды, получает на 20% больше энергии, чем мощность определяемая произведением тока и равновесного напряжения ($i \cdot 1,23$ В). Это означает, что энергия заряда газовой смеси при разложении имеет величину, соответствующую напряжению 1,48 В.

При внутренней циркуляции кислорода на положительном и отрицательном электродах идут одинаковые реакции, только в противоположных направлениях. Следовательно, равновесное напряжение аккумулятора и обратимый тепловой эффект равны нулю. Поэтому вся электрическая энергия, потребляемая внутренней циркуляцией кислорода ($i \cdot U(i)$), преобразуется в аккумуляторе в тепло.

Что касается тепловыделения, то вклад отдельных реакций не одинаков. Это показано

на рис. 15 для реакций, идущих при заряде свинцовых батарей.

Левая колонка показывает тепловыделение при заряде. При незначительной поляризации 0,15 В (2,27...2,12) выделение джоуле-ва тепла составляет 0,75 Вт. Обратимый тепловой эффект увеличивает количество тепла выделяемого при заряде.

Если тот же ток расходуется на разложении воды, то теплоотдача значительно выше, т.к. теперь разница напряжений по сравнению с тепловым эквивалентом равновесного напряжения 1,48 В велика, напряжение поляризации для этой реакции составляет 0,79 В, а тепловыделение реакции составит 3,95 Вт, т.е. увеличится в четыре раза по сравнению с реакцией заряда. При избыточном заряде свинцовой батареи выделяется значительно больше тепла, чем при самом заряде¹.

¹ Реакции, ведущие к нагреванию аккумулятора при избыточном заряде: потеря воды, при избыточном заряде и механический износ активного материала в результате усиленного образования пузырьков газа