

УДК 621.355

«ЗАО «ЭЛЕКТРОТЯГА» — СЕГОДНЯ, ЗАВТРА, ПОСЛЕЗАВТРА»**Ю. Б. Каменев, В. Н. Леонов***ЗАО «Электротяга», г. Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 21.06.06 г.

Представлен анализ современного состояния разработок в области герметизированных свинцовых аккумуляторов (ГСА) в ЗАО «Электротяга» и перспективы развития их производства. Показано, что ГСА являются аккумуляторами нового поколения и для их проектирования требуется собственная научно-техническая база, включающая разработку: 1) новых активных и конструкционных материалов; 2) новых принципов конструирования, учитывающих специфику требований к герметичным системам; 3) новых стратегий заряда.

The state-of-the-art of the VRLA development at Electrottyaga Ltd. and the outlook of VRLA production are analyzed. VRLA are shown to be batteries of a new generation, so an own research basis is needed for their designing, including the development of: i) new active and construction materials; ii) new principles of design in view of special requirements to hermetic systems; iii) new charging strategies.

ЗАО «Электротяга» — день сегодняшний

Электрохимическая энергетика является одной из наиболее динамичных и перспективных отраслей современной техники. Сегодня химические источники тока являются неотъемлемой частью всех транспортных средств, электронной аппаратуры, военной, космической техники, автономных энергетических комплексов и т. д. Общий мировой рынок химических источников тока в 2004 г. составил 36 млрд долл. США.

Сегодня среди аккумуляторных систем первое место, с большим отрывом, занимает свинцово-кислотный аккумулятор, на долю которого приходится не менее 85% рынка вторичных источников тока. Но возникает естественный вопрос: способна ли свинцово-кислотная электрохимическая система в будущем сохранить свои позиции? Значимость этого вопроса проявляется особенно остро на фоне мифа об универсальном источнике тока, способном обеспечить все разнообразные запросы потребителей. За последние 50 лет на роль таких универсальных систем претендовали натрий-серный, никель-металлгидридный и литий-ионный аккумуляторы. Однако практика убедительно доказывает, что все перспективные системы в конечном счете занимают определенную нишу, где совокупность их характеристик дает им некоторые преимущества, но при этом они перестают претендовать на роль универсальных. *Это происходит потому, что для аккумуляторных систем существует закон постоянства производства характеристик.* Согласно этому закону любая электрохимическая система, имеющая выдающийся уровень каких-либо характеристик, всегда имеет параметры, по которым она будет уступать другим системам. Например, никель-водородные аккумуляторы имеют большой ресурс, но при этом

их саморазряд составляет 30% в сутки. Высокие удельные энергетические характеристики серебряно-цинкового аккумулятора сочетаются с низким сроком службы, а высокие энергетические характеристики литий-ионных аккумуляторов — с высокой стоимостью, низкой степенью безопасности эксплуатации. При оценке пригодности того или иного аккумулятора для тех или иных целей необходимо учитывать полный спектр потребительских свойств, включающий не только энергетические и ресурсные характеристики, но также скорость газовыделения, степень безопасности эксплуатации, экологичность производства, объем работ по обслуживанию, степень готовности отечественных производителей, доступность сырья и комплектации, стоимость. Такой подход позволяет получать объективную оценку той или иной аккумуляторной системы.

Выполненный нами комплексный анализ показывает, что *в ближайшие десятилетия свинцовый аккумулятор сохранит свои позиции в традиционных для него областях применения* — транспорт (автомобильный, железнодорожный, подводный, напольный), электростанции (атомные, тепловые), автономные энергетические комплексы (солнечные, ветровые, приливные), телефонные станции, военная техника и пр. Основными достоинствами свинцово-кислотных аккумуляторов являются их низкая стоимость и высокое качество энергии.

В настоящее время на основе ОКР «Волоколавец», проведенной научно-техническим центром, на ЗАО «Электротяга» освоено производство новых тяговых аккумуляторов большой емкости со сроком службы 6–7 лет, газовыделением и саморазрядом в конце срока службы 50 см³/мин и 0.5%/сут, соответственно наработкой более 300 циклов. Такие

результаты достигнуты за счет повышения коррозионной стойкости сплавов и защитных гальванических покрытий, снижения оплывания активных масс и образования свинцовой губки, уменьшения газовыделения. В этих аккумуляторах применены новые сплавы положительных токоотводов, новые сепараторы, ряд новых конструкционных решений. Результаты ОКР «Крепость» позволили создать новый погружной аккумулятор со сроком службы 4–5 лет и ресурсом 150 циклов. На предприятии разработан ряд стационарных аккумуляторов с максимальной емкостью 3000 А·ч, модернизированы тепловозные батареи. Проведена широкомасштабная модернизация производства, основанная на внедрении нового технологического оборудования ведущих зарубежных фирм:

- литейные автоматы фирмы «ХАДИ» (рис. 1);
- смесители для приготовления положительных паст фирмы «АЙРИХ» (рис. 2),
- смеситель для приготовления отрицательных паст фирмы «ОКСТМАТ»;
- мельницы для приготовления свинцовых порошков и бункеры-распределители порошка фирмы «CHLORAID» (рис. 3, 4);
- намазочные машины фирмы «МАС» (рис. 5);
- сушильные печи фирмы «МАС» (рис. 6);
- участок приготовления кислоты фирмы «КАЛСТРОМ» (рис. 7).

ЗАО «Электротяга» — день завтрашний

В настоящее время во всем мире активно идет процесс замены традиционных открытых свинцово-кислотных аккумуляторов на герметизированные. Если учитывать объем производства свинцовых аккумуляторов, то масштабность этого процесса огромна и исчисляется миллиардами долларов. На этом фоне поразительным выглядит тот факт, что в России до настоящего времени нет ни одного предприятия, выпускающего герметизированные свинцовые аккумуляторы.

Главной причиной этого является отсутствие научно-технической базы, необходимой и достаточной для разработки герметизированных свинцовых аккумуляторов. Сегодня научно-технические центры России занимаются в основном литий-ионными аккумуляторами, о чем может свидетельствовать хотя бы тот факт, что на последней конференции по фундаментальным проблемам электрохимической энергетики (г. Саратов, 2005 г.) свинцовому аккумулятору были посвящены 2% докладов, а литиевым источникам тока почти 70%. При этом необходимость организации производства в России литий-ионных аккумуляторов не обоснована, так как в России нет

предприятий, изготавливающих изделия, потребляющие такие источники тока (сотовые телефоны, ручной инструмент, плееры, ноутбуки и т. д.). В то же время потребность в свинцовых герметизированных аккумуляторах огромна и существует реальная производственная база.

Применение свинцово-кислотных герметизированных аккумуляторов позволит:

- увеличить срок службы аккумуляторов до 20 и более лет и значительно снизить расходы потребителей на комплектование различных объектов аккумуляторными батареями (АБ);
- исключить газовыделение из аккумуляторов и повысить безопасность эксплуатации АБ;
- сократить объем оборудования, обслуживающего АБ (исключить системы дожигания водорода, кондиционирования помещений, перемешивания электролита);
- исключить обслуживание аккумуляторов в составе АБ (*анализ показывает, что затраты на обслуживание АБ часто соизмеримы с их начальной стоимостью*);
- исключить ограничения по пространственной ориентации аккумуляторов, а также требования по крену и дифференту;
- снизить саморазряд аккумуляторов и увеличить интервал между зарядами для аварийно-резервных АБ;
- исключить требования по размещению АБ и кислотозащищенности помещений для АБ.

Понимая перспективность применения свинцовых герметизированных батарей, руководство ЗАО «Электротяга» считает стратегическим направлением предприятия на ближайшие пять лет переход его на выпуск стационарных, тяговых и погружных аккумуляторов в герметизированном исполнении. С этой целью были выполнены ряд НИР и создана необходимая научно-техническая база для проектирования герметизированных аккумуляторов различных типов и назначений. В настоящее время выполняются ОКР по созданию герметизированных аккумуляторов большой емкости, стационарных и погружных аккумуляторов. Планируется, что уже через 3–5 лет предприятие освоит выпуск всех перечисленных изделий.

Герметизированный свинцово-кислотный аккумулятор является аккумулятором нового поколения, так как для его проектирования требуется собственная научно-техническая база, включающая разработку: 1) новых активных и конструкционных материалов; 2) новых принципов конструирования, учитывающих специфику требований к герметичным системам; 3) новых стратегий заряда.

Оптимизация работы герметизированного свинцового аккумулятора существенно отличается от работы открытого аккумулятора. Если для последнего

важно оптимизировать протекание основных токообразующих процессов, то для герметизированного аккумулятора, наряду с той же задачей, необходимо также организовать протекание достаточно большого числа вторичных реакций таким образом, чтобы минимизировать газовыделение, потерю воды электролитом и создать условия для герметизации аккумулятора.

Разработка современного свинцово-кислотного герметизированного аккумулятора требует решения 4-х основных проблем:

1) создать условия в аккумуляторе, обеспечивающие эффективное протекание замкнутого кислородного цикла, когда выделяющийся на положительном электроде кислород практически полностью восстанавливается на отрицательном электроде.

В настоящее время эта проблема успешно решена и эффективность кислородного цикла составляет практически сто процентов. В условиях заряда относительно большими токами иногда даже применяют мероприятия по снижению эффективности кислородного цикла;

2) минимизировать скорость выделения водорода на отрицательном электроде и создать условия для окисления водорода на внешних, по отношению к электродному блоку, устройствах.

Реализация в свинцовом аккумуляторе замкнутого водородного цикла, по аналогии с кислородным циклом, сегодня не решена из-за крайне низкой скорости окисления водорода на положительном электроде;

3) организовать эффективный теплоотвод из аккумулятора.

Острота вопроса обеспечения оптимального теплового баланса в герметизированном свинцовом аккумуляторе связана как с появлением нового экзотермического процесса — восстановления кислорода, так и со снижением теплоемкости аккумулятора и невозможностью применения традиционных и эффективных методов его охлаждения. Особенно эта проблема проявляется в аккумуляторах большой емкости, так как, условно говоря, тепловыделение пропорционально размеру аккумулятора в третьей степени, а теплоотвод — только во второй;

4) разработка мероприятий по повышению ресурса свинцового аккумулятора.

Основными причинами, ограничивающими ресурс свинцового аккумулятора, являются: 1) коррозия положительных токоотводов, 2) потеря контакта активной массы и токоотвода (оплывание), 3) образование свинцовой губки и, как следствие этого, появление коротких замыканий, 4) рост газовыделения, 5) необратимая сульфитация активных масс.

На схеме, приведенной на рис. 8, представлены мероприятия, направленные на снижение скорости выделения водорода. Видно, что эта проблема может быть решена комплексно как за счет снижения скорости выделения водорода, так и за счет повышения эффективности его окисления.

Скорость выделения водорода может быть существенно снижена в результате:

— исключения из состава активных и конструктивных материалов элементов с низким перенапряжением выделения водорода (Sb, Cu, Ag, As, Mn, Ni, Co);

— применения добавок, повышающих перенапряжение выделения водорода на отрицательном электроде;

— оптимизации соотношения активных масс;

— оптимизации стратегии и режима заряда.

Поглощение водорода может быть осуществлено за счет:

— повышения окислительной способности положительной активной массы;

— окисления водорода на дополнительных электродах;

— применения каталитических устройств для рекомбинации кислорода и водорода;

— использования абсорбентов водорода.



Рис. 8. Мероприятия по снижению перенапряжения выделения водорода и по повышению эффективности его окисления

Очевидно, что наиболее эффективными следует считать мероприятия, направленные на снижение скорости выделения водорода, а не мероприятия,

связанные с окислением уже выделившегося в аккумуляторе газа, так как первые устраняют причину, а вторые борются со следствием негативного явления.

Основным источником элементов с низким перенапряжением водорода являются главным образом сплавы положительных токоотводов, содержащие сурьму, серебро, мышьяк, которые, переходя в раствор в результате растворения положительного токоотвода, могут осаждаться на отрицательном электроде и существенно повышать скорость выделения водорода.

В настоящее время для изготовления положительных токоотводов герметизированных свинцовых аккумуляторов применяются малосурьмяные или бессурьмяные сплавы.

Однако простое исключение или значительное уменьшение содержания сурьмы в сплаве приводит к:

- к снижению его механических характеристик — прочности, динамики старения, ползучести;
- уменьшению жидкотекучести;
- появлению склонности к трещинообразованию при литье;
- снижению коррозионно-механической прочности и увеличению роста токоотводов;
- снижению удельных емкостных характеристик положительных активных масс;
- росту контактного сопротивления на границе токоотвод/активная масса;
- повышению степени оплывания положительных активных масс;
- повышению изменения уровня электролита в процессе заряда или разряда.

Все эти негативные эффекты получили специальный термин — «эффект отсутствия сурьмы». Снижение содержания сурьмы в сплаве необходимо компенсировать дополнительным легированием. На практике малосурьмяные сплавы легируют мышьяком, оловом, серебром, селеном, медью, кадмием. Однако наиболее перспективным является одновременное легирование оловом и селеном. *Добавка мышьяка недопустима при использовании аккумуляторов в замкнутых объемах из-за сильной токсичности арсина; легирование серебром снижает эффективность заряда; добавка кадмия, из-за его высокой летучести, создает большие экологические проблемы на стадиях изготовления аккумуляторов и их утилизации.*

Нами был проведен комплексный анализ влияния концентраций сурьмы и олова, а также кальция и олова на основные, практически значимые характеристики свинцового сплава: 1) предел прочности;

2) предел текучести; 3) твердость и динамику старения; 4) ползучесть (склонность материала к пластической деформации при статических нагрузках, меньших предела прочности); 5) жидкотекучесть; 6) склонность к трещинообразованию при литье; 7) коррозионную стойкость; 8) проводимость контактного коррозионного слоя; 9) скорость оплывания положительной активной массы; 10) стоимость.

Все сплавы ранжировались по каждому параметру, и рассчитывался критерий качества сплава как сумма мест при ранжировании с учетом коэффициента значимости каждого параметра. Такая методика позволила определить оптимальный состав сплава свинец-сурьма-олово и сплава свинец-кальций-олово. Добавка селена в незначительных концентрациях в малосурьмяные сплавы позволяет повысить стойкость сплава к трещинообразованию при литье.

В настоящее время широко ведется поиск добавок, способствующих снижению скорости выделения водорода на отрицательном электроде. Известно, что свинец относится к металлам с высоким перенапряжением выделения водорода (1.52–1.56 В). Однако в процессе работы аккумулятора на поверхности отрицательного электрода могут формироваться фазовые примеси металлов с невысоким значением перенапряжения выделения водорода, например, сурьма (0.9 В), медь (0.8 В). Таким образом, эффективная добавка должна обладать селективной адсорбцией: адсорбироваться на вредных примесях и повышать на них перенапряжение выделения водорода, но при этом не адсорбироваться на свинце и не влиять на кинетику основных токообразующих процессов. Известно ингибирующее действие на процесс выделения водорода ароматических альдегидов, которые характеризуются четко выраженной полярностью с высоким дипольным моментом, что предопределяет их повышенную адсорбционную способность. Последняя, в свою очередь, зависит от группы замещения, которая определяет распределение электронов между бензольным кольцом и этой группой. Проведенное исследование показало (рис. 9, 10), что 2-гидросибензальдегид ($C_7H_8O_2$) значительно снижает скорость выделения водорода на сурьме и меди, но при этом практически не влияет на поведение свинца.

На скорость газовой выделения и, соответственно, потерю воды электролитом большую роль оказывает соотношение активных масс (САМ) в герметизированном аккумуляторе. На рис. 11 показана зависимость потерь веса герметизированных аккумуляторов от соотношения веса положительной и отрицательной активных масс (ПАМ и ОАМ), из которой следует, что потери веса максимальны в диапазоне соотношения активных масс 0.95–1.05. При соотношении активных масс (САМ) меньше 0.9 потери веса существенно снижаются и составляют менее

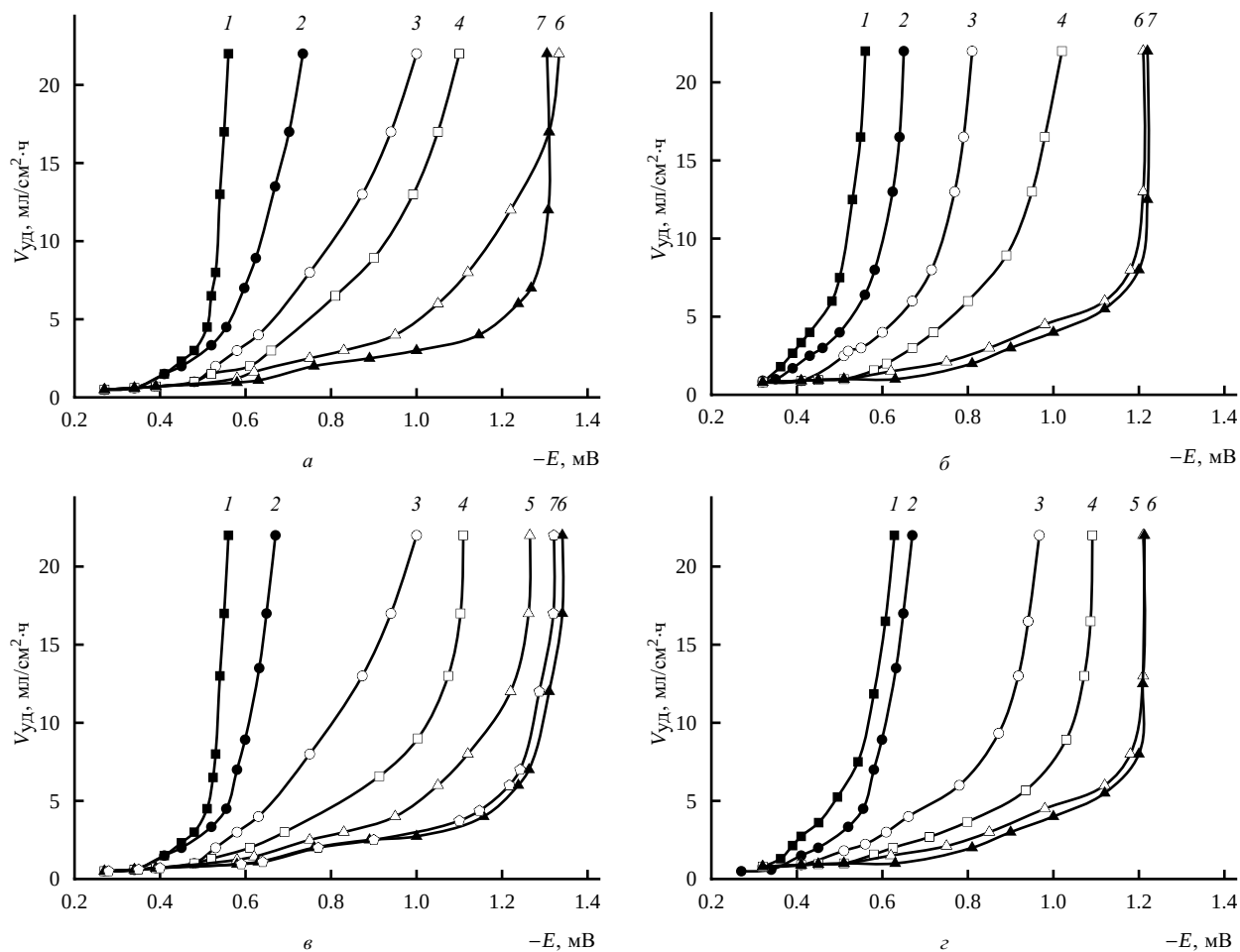


Рис. 9. Зависимость удельной скорости выделения водорода на сурьме (*a*, *б*) и меди (*в*, *г*) от потенциала поляризации в растворе 5M H_2SO_4 с добавками 2-МБ (*a*, *в*) и 2-ГБ (*б*, *г*). Концентрация добавок (г/л): 2-МБ: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.17; 4 – 0.34; 5 – 0.65; 6 – 0.83; 7 – 1.30; 2-ГБ: 1 – 0; 2 – 0.23; 3 – 0.47; 4 – 0.58; 5 – 0.70; 6 – 0.88; 7 – 1.17

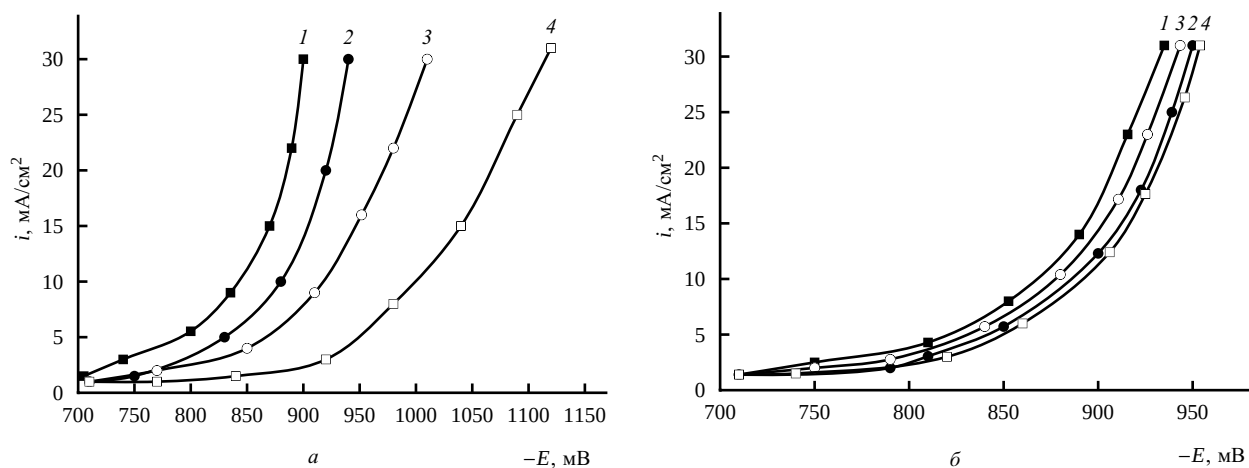


Рис. 10. Поляризационные кривые, полученные на пористом свинцовом катоде в растворе 5M H_2SO_4 с добавками 2-МБ (*a*) и 2-ГБ (*б*). Концентрация добавок (г/л): 2-МБ: 1 – 0; 2 – 0.01; 3 – 0.09; 4 – 0.9; 2-ГБ: 1 – 0; 2 – 0.1; 3 – 0.1; 4 – 0.8

10% от потерь веса при соотношении активных масс, равном 1.0. С другой стороны, при увеличении соотношения активных масс выше 1.10 потери веса также снижаются и составляют менее 40% от потерь веса при соотношении активных масс, равном 1.0. Понятно, что потери веса определяются в первую очередь эффективностью кислородного цикла, которая, в свою очередь, зависит от степени окисленности отрицательной активной массы. Известно, что пленка сульфата свинца, образующаяся при разряде на поверхности отрицательной активной массы, является барьером для диффузии молекул кислорода и при степени ее окисленности выше 30% эффективность кислородного цикла минимальна. При этом снижается деполяризация отрицательного электрода и возрастает скорость выделения водорода, определяющего во многом необратимые потери воды в аккумуляторе.

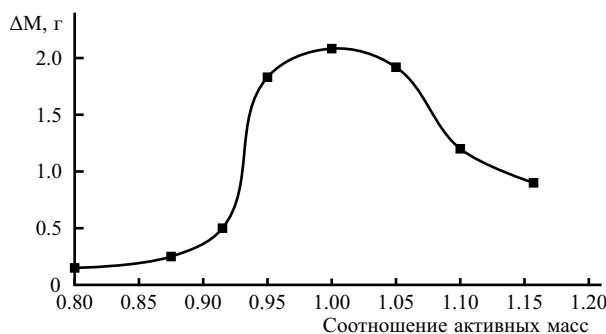


Рис. 11. Зависимость суммарных потерь электролита от соотношения активных масс в аккумуляторе

При высоком содержании положительной активной массы ($M_{\text{ПМ}}/M_{\text{ОМ}} > 1.1$) в конце заряда, когда на положительном электроде начинает заметно выделяться кислород, отрицательная активная масса заряжена полностью, что создает оптимальные условия для восстановления кислорода и торможения процесса выделения водорода. При значительном избытке отрицательной активной массы ($M_{\text{ПМ}}/M_{\text{ОМ}} < 0.85$) снижается степень окисленности отрицательной активной массы при разряде, и к моменту начала выделения кислорода на положительном электроде она превышает критическое значение и не тормозит процесс восстановления кислорода. Следует отметить, что по мере циклирования аккумуляторов влияние соотношения активных масс снижается за счет роста потерь воды электролитом и формирования дополнительных газовых каналов в сепараторе, что повышает эффективность кислородного цикла.

Полученные результаты позволяют рекомендовать величины соотношения активных масс для циклируемых герметизированных аккумуляторов, требующих избытка положительной активной массы, и аварийно-резервных аккумуляторов, использующих обычно избыток отрицательной активной массы.

Практика эксплуатации герметизированных свинцовых аккумуляторов показывает, что одной из основных причин, снижающих срок их службы, является использование неоптимального режима заряда, что приводит к необратимым потерям воды, осушению сепаратора и систематическому недозаряду активных масс.

Важно понимать, что заряд герметизированного аккумулятора существенно отличается от заряда обычных аккумуляторов. Так, если в открытом аккумуляторе оба электрода заряжаются независимо друг от друга, то в герметизированных аккумуляторах кислород, выделяющийся в процессе заряда на положительном электроде, восстанавливается на отрицательном электроде и деполяризует последний. Степень деполяризации отрицательного электрода определяется как скоростью выделения кислорода на положительном электроде, то есть величиной тока заряда, так и скоростью переноса его на отрицательный электрод. Последняя зависит от конструктивных особенностей аккумулятора: степени электролитозаполнения, степени сжатия электродного блока, а также от степени «старения» аккумулятора. При значительной деполяризации отрицательного электрода будет иметь место недозаряд отрицательной активной массы. Длительный перезаряд, при неправильно выбранном токе, лишь усугубит ситуацию за счет увеличения газового объема в сепараторе и, как следствие этого, повышения эффективности кислородного цикла и деполяризации отрицательного электрода. Поэтому ток перезаряда должен быть выбран из условий необходимости обеспечения определенной поляризации отрицательного электрода, обеспечивающей протекание зарядных процессов и минимальной продолжительности перезаряда с целью ограничения потерь воды. В настоящее время предлагаются различные стратегии заряда, основанные на использовании как зарядов при постоянном токе или напряжении, так и на применении пульсирующих токов. Нами были предложены алгоритмы зарядов для циклируемых и аварийно-резервных свинцовых герметизированных аккумуляторов, с максимальным учетом специфики их работы.

Одной из важных задач при проектировании герметизированного свинцового аккумулятора большой емкости является оптимизация теплоотвода и обеспечение температуры аккумулятора ниже предельно допустимой ($50-60^{\circ}\text{C}$). В этой связи интерес представляет использование медных основ в составе отрицательного токоотвода. Медь, имеющая теплопроводность в десять раз большую, чем свинец ($\text{Cu} = 326 \text{ ккал/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град}$, $\text{Pb} = 29.9 \text{ ккал/м}\cdot\text{ч}\cdot\text{град}$), может эффективно отводить тепло вдоль отрицательного электрода к холодильникам, расположенным в борнах. Важно отметить, что дополнительное тепло

в герметизированных свинцовых аккумуляторах выделяется именно на отрицательных электродах в результате реакции восстановления кислорода. Однако использование меди требует надежной ее защиты от контакта с кислотой. В противном случае медь может стать причиной увеличения скорости выделения водорода. Нами было разработано 2-слойное защитное покрытие на меди, гальванически осаждаемое из нитрилотриацетатного (НТА) электролита. Такой электролит обладает высокой рассеивающей способностью и экологически безвреден. Была подтверждена высокая эффективность такого покрытия. На рис. 12 показаны структура поверхности гальванических осадков из сплава и слоя свинца, полученные в новом нитрилотриацетатном и стандартном борфтористоводородном (БФВ) электролитах.

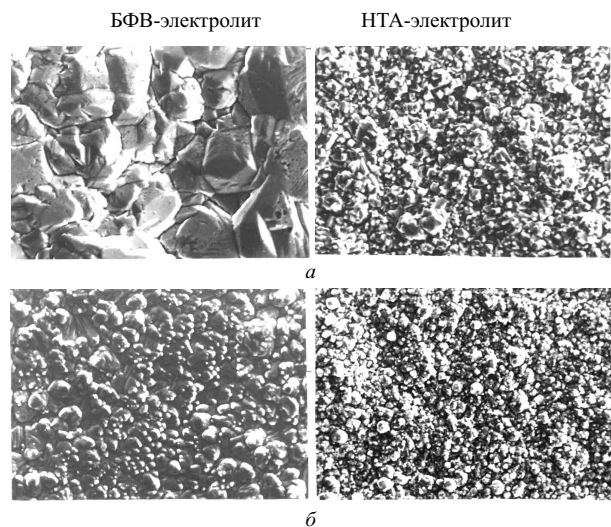


Рис. 12. Структура гальванических покрытий: а — свинцовое покрытие; б — покрытие сплавом свинец-олово-цинк

Как указывалось выше, срок службы свинцовых аккумуляторов определяется скоростью коррозии положительных токоотводов, а также оплыванием положительной активной массы.

Вопрос о выборе сплавов был рассмотрен ранее. Дополнительно можно отметить важную роль контактного коррозионного слоя, образующегося на границе токоотвод/активная масса. Если, при выборе состава сплава, не учитывать данный параметр, то срок службы аккумулятора может составить не более 20–30 циклов. Важность этого параметра определяется тем, что весь ток, генерируемый активной массой, проходит через поверхность токоотвода, площадь которого в 10^6 раз меньше поверхности активной массы. Поэтому любые изменения проводимости границы токоотвод/активная масса будут значительно влиять на разрядные характеристики аккумулятора. Особенно это проявляется при снижении содержания сурьмы в сплаве, которая способствует повышению проводимости оксидов на поверхности токоотвода,

замедляет скорость восстановления диоксида свинца до малопротяженных оксидов свинца. И наконец, сурьма способствует формированию в коррозионном слое аморфных «гель-зон», снижающих внутреннее напряжение в слое в результате протекания реакций перехода диоксида свинца в сульфат. Такие напряжения приводят к образованию трещин в коррозионном слое и повышению его сопротивления. Нами исследовалось влияние различных легирующих добавок на проводимость коррозионного слоя малосурьмяных и бессурьмяных сплавов. Методика эксперимента состояла в том, что на электродах из различных сплавов формировались коррозионные пленки, а затем при потенциостатической поляризации в раствор вводили 2-валентные ионы железа, которые окислялись на поверхности электрода. Скачок тока при этом характеризовал проводимость коррозионного слоя. Было показано, что повышение сопротивления коррозионного слоя, в результате снижения содержания сурьмы в сплаве, может быть эффективно компенсировано введением в состав сплава олова.

Увеличение срока службы герметизированного свинцового аккумулятора может быть обеспечено различными способами:

- использованием активных масс, полученных из паст, содержащих 4-х основной сульфат свинца (4ООС);
- использованием поверхностно-активных добавок, формирующих прочные электродные пасты;
- обеспечением сжатия активной массы положительного электрода.

На рис. 13 показана структура пасты из 4-х основного сульфата свинца и активной массы, полу-

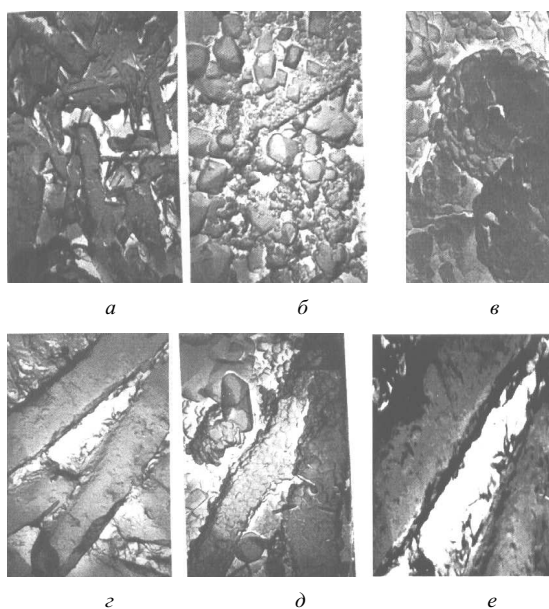


Рис. 13. Структура паст из $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (а, б, в) и $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ (г, д, е) в процессе формирования

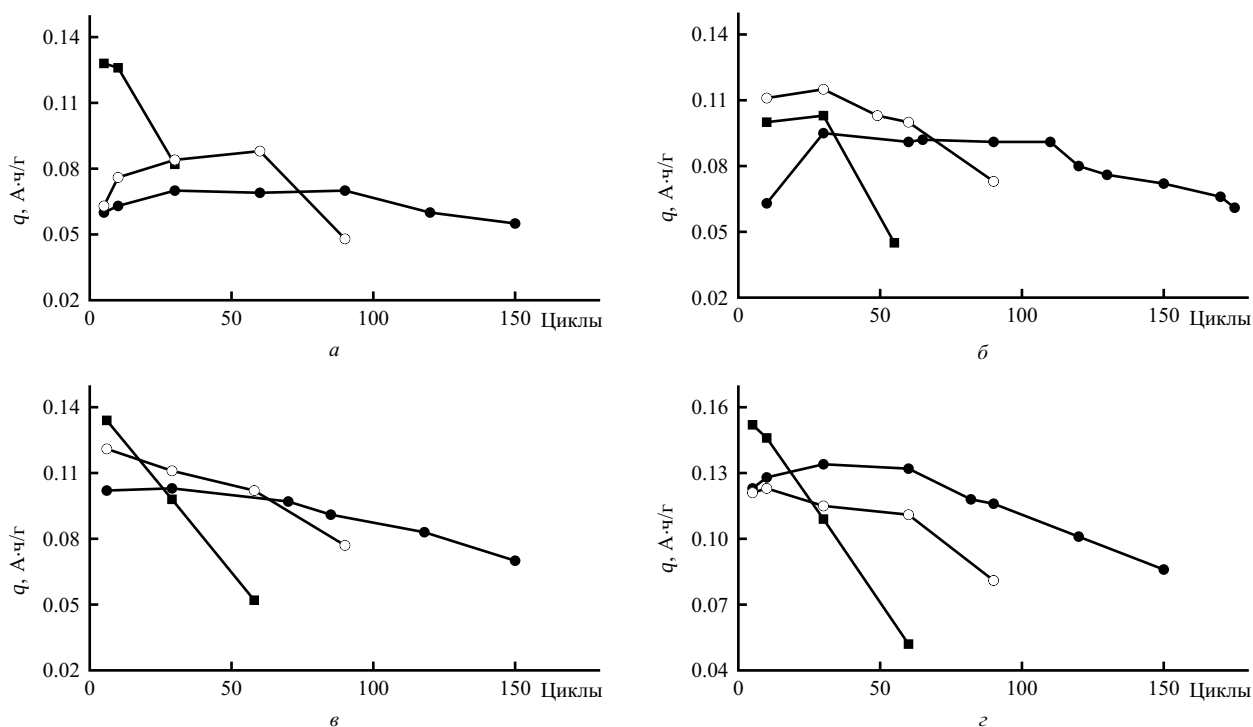


Рис. 14. Зависимость удельной ёмкости опытных и серийных активных масс от количества циклов при 1-(а), 5-(б), 10-(в) и 50-ти часовом (г) режимах разряда. ○ — серийная акт. масса; ■ — акт. масса из 30СС; ● — акт. масса из 40СС

ченной из такой пасты. Видны крупные кристаллы сульфатов и агломератов диоксида свинца. Такие пасты и активные массы обладают высокой прочностью и обеспечивают повышенный срок службы аккумуляторов.

На рис. 14 показаны результаты испытаний аккумуляторов (номинальная ёмкость — 140 А·ч) с такими активными массами, из которых видно, что срок службы увеличен почти в два раза по сравнению с серийными аккумуляторами.

Прочные структуры активных масс можно получать, используя поверхностно-активные добавки в процессе приготовления электродных паст. Адсорбируясь с разной степенью на различных гранях растущих кристаллов сульфата свинца, они могут способствовать формированию кристаллов призматической формы, придающих пасте повышенную прочность. На рис. 15 показано влияние фуллерен-содержащих композиций и нанотрубок на структуру электродных паст, подтверждающее сделанное выше предположение, а на рис. 16 показано, как использование ПАВ на стадии приготовления паст приводит к заметному росту срока службы аккумуляторов.

Препятствовать оплыванию положительной активной массы можно за счет ее сжатия, что становится возможным в герметизированных свинцовых аккумуляторах с иммобилизованным электролитом, в которых используется сепаратор в виде нетканного стекломата, имеющего высокую степень упругости

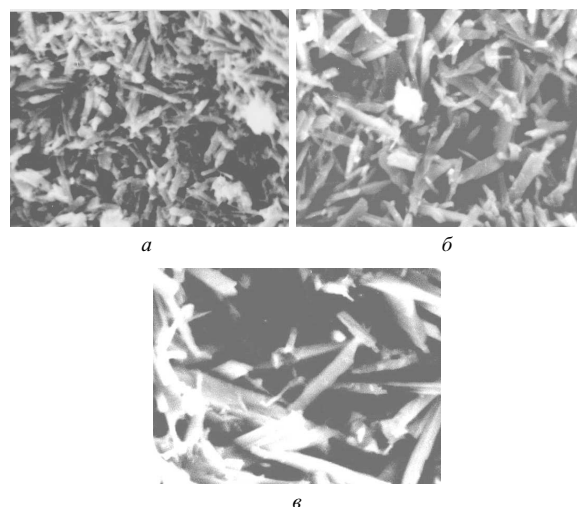


Рис. 15. Структура паст активной массы: а — серийная, б — с добавкой нанотрубок, в — с добавкой фуллеренов

и хороший контакт с поверхностью электрода. На рис. 17 показано влияние степени сжатия электродного блока на ресурс аккумуляторов и потери воды при циклировании. Видно, что зависимость разрядной ёмкости и ресурса аккумуляторов носит экстремальный характер с максимумом в диапазоне 20–30%. Очевидно, что низкой степенью сжатия электродного блока не обеспечивается требуемый для исключения оплывания положительной активной массы контакт сепаратора с электродами. При слишком высокой степени сжатия отрицательную роль играют изменение структурных характеристик сепаратора — по-

ристость, размер пор и т. д. Кроме того, при высокой степени сжатия возможна потеря упругих свойств сепаратора из-за ломки его волокон.

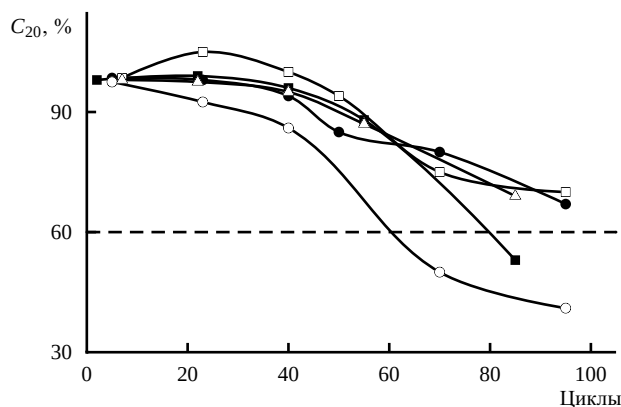


Рис. 16. Изменение ёмкости аккумуляторов с активными массами, содержащими нанотрубки и фуллерены, в процессе циклирования, %: нанотрубки: ○ — 0, ● — 0,001, □ — 0,1, ■ — 0,5; фуллерены: △ — 0,1

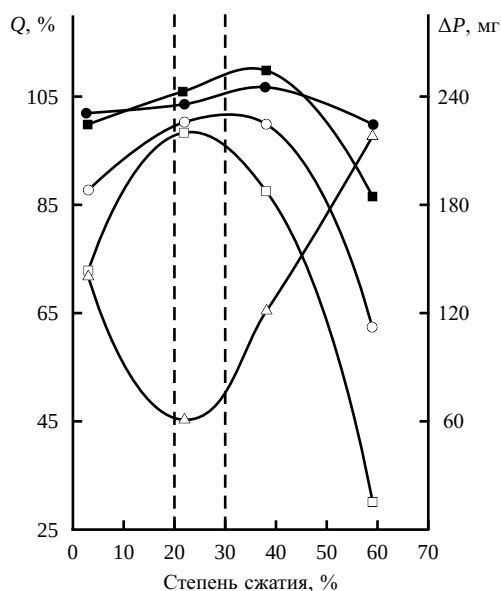


Рис. 17. Зависимость ёмкости и суммарных потерь веса аккумуляторов от степени сжатия электродного блока. Номер цикла: 33 (●), 75 (■), 94 (○), 114 (□). Суммарные потери воды — △

Зависимость потерь воды аккумулятором от степени сжатия блока также носит экстремальный характер с минимумом в диапазоне 20–30%. Можно полагать, что при низкой степени сжатия блока и неплотного контакта сепаратора и электрода имеет место рост толщины слоя жидкости на границах сепаратор/электрод. Это существенно тормозит скорость переноса кислорода в зону реакции. При высокой степени сжатия блока снижается средний радиус пор сепаратора что затрудняет формирование в нем газовых каналов для переноса кислорода между электродами и снижает эффективность кислородного цикла.

Кроме сказанного, нами были рассмотрены такие важные вопросы, как:

- выбор материала бака, обеспечивающего как достаточную прочность, теплопроводность, так и газопроницаемость;

- выбор материала сепаратора, способного стабильно удерживать необходимое количество кислоты, легко формировать газовые каналы для транспорта кислорода, обеспечивать требуемое давление на электроды в блоке, исключать прорастание, быть стойким к воздействию кислоты;

- состав сплава для борнов, обеспечивающего качественное сцепление с электродами;

- вопросы конструкции герметизированных аккумуляторов — узлы уплотнения токовыводов, клапаны, системы охлаждения;

- вопросы технологии изготовления;

- требования по чистоте материалов;

- вопросы безопасности эксплуатации.

Таким образом, разработанная нами научно-техническая база позволяет создать ряды герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторов различных типов и назначений на уровне зарубежных аналогов. Однако «догнать» зарубежные фирмы — трудная, но промежуточная задача.

ЗАО «Электротяга» — день послезавтрашний

НТЦ ЗАО «Электротяга» уже сегодня проводит предварительные научно-исследовательские работы, направленные на создание научного задела для разработки качественно усовершенствованного свинцового аккумулятора, понимая, что достигнутый мировой уровень не является предельно достижимым и существуют пути повышения потребительских характеристик герметизированного свинцового аккумулятора.

Основными недостатками герметизированного аккумулятора следует считать:

- неполную его герметизацию из-за крайне низкой эффективности замкнутого водородного цикла;

- снижение удельных энергетических характеристик по сравнению с наливными аккумуляторами из-за нестехиометрического соотношения активных масс;

- низкий коэффициент использования активных масс (50–60%) из-за блокировки пор активной массы продуктами разрядных реакций.

Все эти недостатки носят достаточно принципиальный характер и исключение их возможно только на основе фундаментального исследования процессов, проходящих в свинцовом аккумуляторе, и поиска принципиально новых технических решений.

В свинцово-кислотном герметизированном аккумуляторе замкнутый кислородный цикл, включающий реакции выделения кислорода на положительном электроде, перенос и восстановление его

на отрицательном электроде, имеет эффективность на уровне 95–98%. Так как скорость восстановления кислорода лимитируется скоростью его диффузии, то эффективная реализация кислородного цикла была осуществлена за счет формирования в межэлектродном зазоре газовых каналов. Такие каналы обеспечивают перенос кислорода по механизму газовой диффузии, скорость которого на 10^6 раз выше скорости диффузии молекулярного кислорода в электролите.

Однако реализация замкнутого водородного цикла, когда весь выделившийся на отрицательном электроде водород окисляется на положительном электроде, до настоящего момента не осуществлена. Согласно литературным данным, скорость окисления водорода (при расчете на истинную поверхность электрода) на три порядка ниже скорости восстановления кислорода. При этом процесс ионизации водорода лимитируется активационными процессами, несмотря на то, что разность равновесных потенциалов $\text{ErPbO}_2/\text{PbSO}_4$ и $\text{E}_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ составляет 1.74 В в 10 н растворе H_2SO_4 .

Для оценки принципиальной возможности реализации замкнутого водородного цикла в свинцовом аккумуляторе нами планируется проведение следующих работ:

- выбрать и проверить эффективность добавок в положительную активную массу с целью снижения перенапряжения окисления молекулярного водорода. (Выполненные в НТЦ ЗАО «Электротяга» предварительные исследования показали, что добавка фуллерена в активную массу положительного электрода в отдельных случаях способствует росту скорости окисления водорода, однако эффект этот не стабилен и требует детальной проверки);

- исследовать эффективность использования дополнительных электродов с целью окисления на них водорода;

- исследовать эффективность принудительной подачи водорода в активную массу положительного электрода. (В работах Е. Хомской показано, что

при условии формирования в положительной активной массе газовых каналов и развитии поверхности, покрытой тонкой пленкой электролита, скорость окисления водорода может существенно возрастать (с обычных 10^{-1} – 10^{-2} мА/см² до 30–40 мА/см²). Однако необходимо проверить, связано ли такое возрастание тока с ростом скорости окисления водорода, либо водород катализирует процесс окисления кислорода. Работы с полупогружным электродом не подтвердили эффекта роста тока окисления водорода при формировании тонких пленок электролита в газовой водородной среде.) Максимальный коэффициент использования активных масс на уровне 50–60% существенно снижает удельные энергетические характеристики свинцового аккумулятора и является большим резервом повышения удельной емкости таких аккумуляторов. Однако указанная величина коэффициента использования является фундаментальной характеристикой свинцового аккумулятора и определяется объемными изменениями, происходящими в активных массах при разряде, приводящими к заполнению пор электродов сульфатом свинца. Таким образом, существуют два пути преодоления указанного барьера: 1) исключить образование сульфата свинца в качестве конечного продукта разрядной реакции; 2) принципиально изменить конструкцию электрода и отказаться от нанесения активных масс на токоотвод, приводящего к образованию поровых объемов. В первом случае возможно связывание ионов свинца путем их интеркаляции в специальные матрицы, во втором случае интерес представляет возможность использования циркулируемых через токоотводы активных масс.

Степень риска указанных фундаментальных научных направлений крайне велика, но потенциально возможный положительный эффект покрыл бы все издержки и позволил бы создать полностью герметичный свинцовый аккумулятор с удельными энергетическими характеристиками на уровне 70–80 Вт·ч/кг.