

УДК 621.355.001.57

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ИХ ФИЗИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ**Г. П. Сметанкин, А. С. Бурдюгов, Т. В. Плохова***Всероссийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт электровозостроения (ОАО «ВЭЛНИИ»), Новочеркасск, Россия*

E-mail: velnii@novoch.ru

Поступила в редакцию 23.05.2011 г.

Раскрыт подход к выбору критерия завершения заряда формирочных циклов никель-кадмиевых аккумуляторов. Представлены результаты формирования физических моделей аккумуляторов с использованием выбранного критерия. Проведённые исследования показывают эффективность длительных, до стабилизации напряжения, зарядов при формировании ёмкости НК-аккумуляторов, что выражается в значительном сокращении числа заряд-разрядных циклов формирования и улучшении их разрядных характеристик.

Ключевые слова: асимметричный ток, никель-кадмиевый аккумулятор, ускоренное формирование.

Approach to the choice of charge termination criterion of nickel-cadmium accumulators forming cycles is described. The results of accumulators' physical models forming, using chosen criterion are represented. The research shows the effectiveness of prolonged — before voltage regulation — charges during nickel-cadmium accumulators capacity forming due to the considerable decrease in the number of charge-discharge forming cycles and improvement of their discharge characteristics.

Key words: asymmetrical current, nickel-cadmium accumulators, fast forming.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на возрастающую роль новых электрохимических систем, например, никель-металлогидридных и литий-ионных, никель-кадмиевые (НК) аккумуляторы благодаря своим уникальным характеристикам не теряют своей актуальности. Они по-прежнему широко используются в военной технике, на железнодорожном транспорте, в различных областях применения, где требуется длительный ресурс, большие токи разряда и работа в жёстких климатических условиях.

В настоящее время одной из проблем, возникающих при изготовлении НК аккумуляторов, является длительность процесса формирования ёмкости и фазового состава активной массы электродов (далее по тексту — формирование). Эта проблема особенно актуальна для аккумуляторов плотной сборки с металлокерамическими электродами, для которых число зарядно-разрядных циклов формирования достигает двадцати и более, что требует значительных затрат энергии и времени. Решение задачи сокращения времени формирования невозможно без создания и внедрения новых, более эффективных режимов заряда. Для её решения можно использовать различные способы:

- повышение плотности зарядного тока;
- использование специальных режимов заряда.

Хотя режим заряда постоянным током широко используется в технологических процессах производства аккумуляторов, он слабо поддаётся ин-

тенсификации, что обуславливается неравномерностью распределения электрохимических процессов по толщине и площади электрода.

Использование ускоренного заряда током повышенной плотности требует учёта специфики электрохимических процессов, протекающих на электродах при поляризации постоянным током. С увеличением плотности постоянного тока поляризация оксидно-никелевого электрода и объём выделившегося кислорода возрастают. Причём интенсивность газовыделения неравномерна по площади и высоте электрода. Следствием этого являются механическое напряжение и деформация электродов, которые могут приводить к разрушению сепарации и электродов и тем самым к сокращению срока службы или даже выходу аккумулятора из строя [1].

Известна перспективность применения асимметричного тока для целей формирования ёмкости НК аккумуляторов [2–9]. Так, результаты исследования, описанные в работе [2], доказали возможность интенсификации процесса формирования с применением режима заряда асимметричным током. Действие разрядного импульса снижает перенапряжение электродов, что способствует более равномерному распределению зарядной реакции по площади и глубине электрода, снижает нагрев аккумулятора [3].

Представленные в данной статье материалы явились развитием работ по разработке способов формирования при заряде асимметричным током закрытых НК аккумуляторов с металлокерамическими

оксидноникелевыми (МК ОНЭ) и тонкими пресованными кадмиевыми электродами, на примере физических моделей номинальной ёмкостью 0.5 А·ч, собранных из электродов аккумуляторов номинальной ёмкостью 22 А·ч. Проведённые исследования показали положительное влияние асимметричного тока на улучшение газообмена в пористом электроде. Действие обратного импульса существенно изменяет характер газовыделения, что делает возможным проведение длительного заряда на первом цикле формирования с целью создания условий для непрерывности процесса преобразования активной массы электродов аккумулятора без остановки этого процесса на отгазовку и охлаждение.

Однако возникает вопрос о научном обосновании критерия окончания заряда первого и последующих циклов формирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что при заряде химический источник тока получает большее количество электричества, чем отдаёт при разряде стандартным режимом, соответствующем его конструкции, условиям формирования и эксплуатации. Для получения максимального прироста разрядной ёмкости на первом и последующих зарядно-разрядных формирочных циклах (далее по тексту — циклах формирования) аккумулятору необходимо сообщать дополнительный заряд (далее по тексту — перезаряд). Критерий окончания заряда первого и последующих циклов формирования определяется из условия оптимизации величины перезаряда для отдельных типов аккумуляторов, позволяющей получить максимальный прирост ёмкости, с одной стороны, без необоснованного превышения времени заряда, с другой.

Для определения критерия окончания формирочного заряда была проведена серия экспериментов, направленная на изучение процесса формирования ёмкости НК аккумуляторов, процесс формирования ёмкости исследовался на физических моделях реальных аккумуляторов номинальной ёмкостью 22 А·ч с МК ОНЭ и тонкими пресованными кадмиевыми электродами. Для этого были изготовлены аккумуляторные ячейки номинальной ёмкостью ($C_{\text{ном}}$) 0.5 А·ч, собранные из трёх электродов: двух отрицательных и одного положительного электрода, закрытого микропористым сепаратором и помещённого между ними, в количестве девяти штук. После сборки ячейки были залиты электролитом плотностью 1.2 г/см³ с добавлением LiOH количестве 10 г/л и вакуумированы. Готовые ячейки были разделены на три группы, по три ячейки в каждой.

По технологической карте формирования исследуемых аккумуляторов заряд первого формирочного цикла проводят постоянным током, численно равным 0.5 $C_{\text{ном}}$ (0.25 А), до сообщения аккумулятору ёмкости, численно равной $C_{\text{ном}}$, после чего следует перерыв на отгазовку и остывание. С целью увеличения длительности заряда, ячейки всех трёх групп заряжались асимметричным током с выбранными параметрами: частота 4 Гц, соотношение амплитуд разрядного и зарядного импульсов 3, длительность зарядного импульса 220 мс, длительность разрядного импульса 20 мс, с паузами между ними 2 мс, которые позволяют получить наиболее равномерное распределение плотности тока по пористому электроду [4]. Среднее значение зарядного тока ($I_{\text{зар}}$) 0.28 А. Заряд проводили при нормальных климатических условиях, температура окружающего воздуха находилась в пределах 22–25°С.

На первом цикле ячейкам сообщалась зарядная ёмкость ($C_{\text{зар}}$), численно равная:

- для первой группы (ячейки № 1, 2, 3) — $C_{\text{зар}} = 2C_{\text{ном}}$;
- для второй группы (ячейки № 4, 5, 6) — $C_{\text{зар}} = 3C_{\text{ном}}$;
- для третьей группы (ячейки № 7, 8, 9) — $C_{\text{зар}} = 4.5C_{\text{ном}}$.

Величина разрядного тока ($I_{\text{разр}} = 0.2C_{\text{ном}}$) 0.10 А. Разряд проводился до конечного напряжения 1 В.

Влияние количества электричества, сообщённого при заряде, на разрядную ёмкость показано на рис. 1, где приведены зарядные и разрядные кривые,

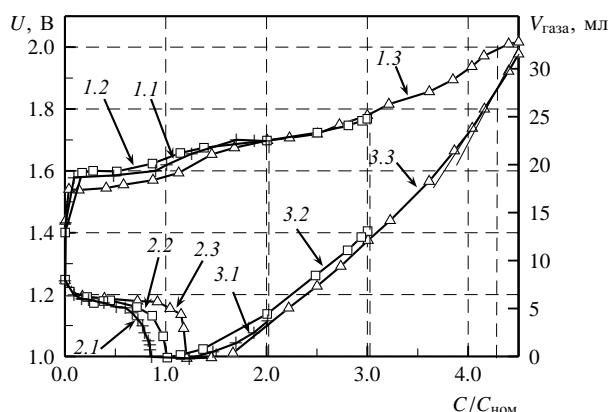


Рис. 1. Усреднённые по группам кривые первого цикла формирования ячеек групп № 1–3: 1 — зарядные кривые; 2 — разрядные кривые; 3 — кривые газовыделения

кривые газовыделения при заряде, построенные по данным первого цикла формирования (данные усреднены для каждой группы ячеек). Анализируя полученные графики, в частности, кривые заряда

ячеек всех трёх групп, можно увидеть, что при проведении первого цикла формирования напряжение на протяжении всего времени заряда плавно растёт. Ни после сообщения $2C_{\text{ном}}$ (окончание заряда ячеек первой группы), ни после сообщения $3C_{\text{ном}}$ (окончание заряда ячеек второй группы) стабилизации напряжения не наблюдалось. Только в конце заряда ячеек третьей группы, после сообщения $4.3C_{\text{ном}}$ ($2.15 \text{ А}\cdot\text{ч}$), отмечается тенденция к снижению скорости роста напряжения на аккумуляторных ячейках с последующей стабилизацией на максимальном уровне в конце заряда. Форма кривой заряда для негерметичных НК аккумуляторов определяется отрицательным электродом [10]. Стабилизация напряжения в конце заряда, связанная с завершением восстановления окиси кадмия и переходом на 100%-ный выход на нём водорода, свидетельствует о завершении процесса преобразования активной массы отрицательного электрода. Если обратить внимание на кривую газовыделения, можно увидеть, что этому же значению зарядной ёмкости соответствует увеличение угла наклона кривой газовыделения. Расчёт показал: после сообщения $2.15 \text{ А}\cdot\text{ч}$ зарядной ёмкости объём газа соответствует электролизу воды ($0.627 \text{ дм}^3/\text{А}\cdot\text{ч}$). Зарядный ток, начиная с этого момента, расходуется только на побочную реакцию, т. е. активная масса электродов полностью заряжена. Следовательно, перезаряд ячеек третьей группы позволил завершить процесс преобразования активной массы, в то время как процесс преобразования активной массы ячеек первой и второй групп был прерван. Полученные значения разрядной ёмкости показали качество заряда ячеек. В табл. 1 представлены результаты первого цикла формирования.

После первого цикла формирования ячейки второй и третьей групп вышли на номинальную ёмкость, однако разрядная ёмкость ячеек третьей

группы оказалась на 20 % больше. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что стабилизация зарядного напряжения и увеличение наклона кривой газовыделения могут быть выбраны в качестве критерия окончания первого формирующего заряда.

Понимание важности завершения процесса преобразования активной массы заряжаемых электродов делает необходимым дальнейшее отслеживание этого условия и определяет выбор критерия окончания заряда второго цикла ячеек второй и третьей групп, в качестве которого принято условие выхода на электролиз воды, отслеживаемое по стабилизации уровня зарядного напряжения и увеличению угла наклона кривой газовыделения. Для фиксации этого условия необходимо сообщение избыточной зарядной ёмкости. Ячейки первой группы продолжали формировать по карте формирования, предложенной производителями исследуемых аккумуляторов. На рис. 2 представлены зарядные и разрядные кривые, а также кривые газовыделения, полученные во время проведения вторых циклов формирования ячеек.

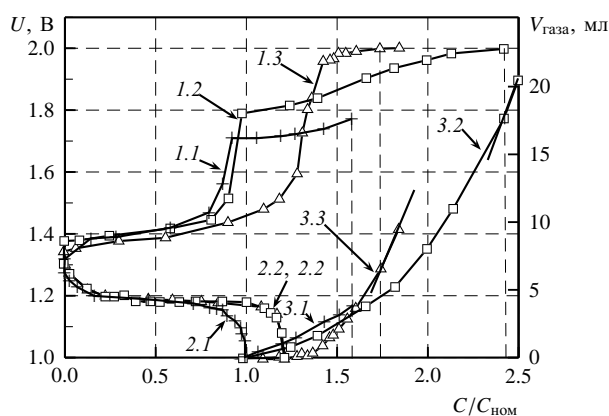


Рис. 2. Усреднённые по группам кривые второго цикла формирования ячеек групп № 1–3: 1 — зарядные кривые; 2 — разрядные кривые; 3 — кривые газовыделения

Таблица 1

Результаты формирования аккумуляторных ячеек № 1–9 после первого цикла

№ группы	№ ячейки	Заряд		Разряд				
		$I_{\text{зар}}, \text{ А}$	$C_{\text{зар}}/C_{\text{ном}}$	$I_{\text{разр}}, \text{ А}$	$C_{\text{разр}}, \text{ А}\cdot\text{ч}$	$C_{\text{ср}}, \text{ А}\cdot\text{ч}$	$\Delta C/C_{\text{ном}}$	$C_{\text{ср}}/C_{\text{ном}}$
1	1	0.28	2.0	0.1	0.42	0.42	0.84	0.84
	2				0.39			
	3				0.45			
2	4	0.28	3.0	0.1	0.55	0.52	1.04	1.04
	5				0.49			
	6				0.51			
3	7	0.28	4.5	0.1	0.66	0.60	1.20	1.20
	8				0.59			
	9				0.54			

Анализируя графики газовыделения, необходимо отметить, что ячейки второй группы вышли на электролиз воды после сообщения зарядной ёмкости, численно равной $2.4 C_{зар}/C_{ном}$, т. е. значительно позже выхода на электролиз ячеек третьей группы $1.7 C_{зар}/C_{ном}$. Следовательно, формирование активной массы электродов ячеек второй группы продолжилось на втором цикле. Это означает, что увеличение времени заряда первого цикла на 30 % ($3C_{ном}$ для ячеек второй группы и $4.5C_{ном}$ для ячеек третьей группы) сокращает общее время формирования на один зарядно-разрядный цикл, подтверждая важность проведения первого формирующего заряда до стабилизации напряжения. В табл. 2 представлены результаты второго цикла формирования.

Полученные разрядные ёмкости подтверждают завершение формирования ёмкости ячеек третьей группы после первого, а ячеек второй группы — после второго формирующего цикла.

Критерием окончания заряда третьего цикла формирования для ячеек второй группы выбрано условие стабилизации напряжения. Ячейки первой группы продолжали формировать по карте формирования, предложенной производителями исследуемых аккумуляторов. На рис. 3 представлены зарядные и разрядные кривые, а также кривые газовыделения,

полученные во время проведения третьего цикла формирования ячеек.

Анализируя кривые, представленные на рис. 3, можно говорить о совпадении условий начала стабилизации зарядного напряжения и увеличения угла наклона кривой газовыделения, т. е. и далее прослеживается тенденция стабилизации напряжения после выхода на электролиз воды.

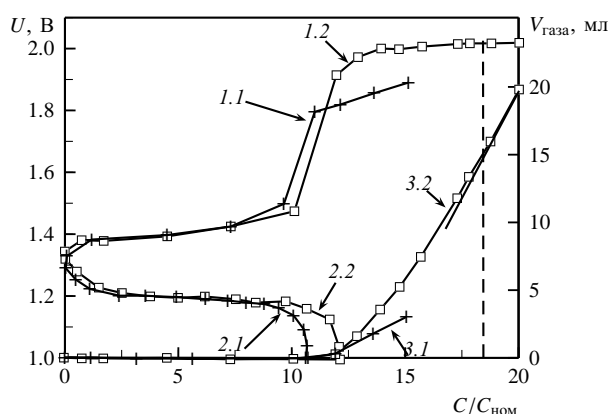


Рис. 3. Усреднённые по группам кривые третьего цикла формирования ячеек групп № 1, 2: 1 — зарядные кривые; 2 — разрядные кривые; 3 — кривые газовыделения

В табл. 3 представлены результаты третьего цикла формирования.

Таблица 2

Результаты формирования аккумуляторных ячеек № 1–9 после второго цикла

№ группы	№ ячейки	Заряд		Разряд				
		$I_{зар}, A$	$C_{зар}/C_{ном}$	$I_{раз}, A$	$C_{разр}, A \cdot ч$	$C_{ср}, A \cdot ч$	$\Delta C/C_{ном}$	$C_{ср}/C_{ном}$
1	1	0.28	1.3	0.1	0.50	0.50	0.16	1.00
	2		1.3		0.46			
	3		1.3		0.55			
2	4	0.28	2.5	0.1	0.67	0.61	0.20	1.22
	5		2.5		0.61			
	6		2.5		0.56			
3	7	0.28	1.8	0.1	0.65	0.61	0.02	1.22
	8		1.8		0.61			
	9		1.8		0.57			

Таблица 3

Результаты формирования аккумуляторных ячеек № 1–6 после третьего цикла

№ группы	№ ячейки	Заряд		Разряд				
		$I_{зар}, A$	$C_{зар}/C_{ном}$	$I_{раз}, A$	$C_{разр}, A \cdot ч$	$C_{ср}, A \cdot ч$	$\Delta C/C_{ном}$	$C_{ср}/C_{ном}$
1	1	0.28	1.5	0.1	0.51	0.53	0.06	1.06
	2				0.53			
	3				0.56			
2	4	0.28	2.5	0.1	0.66	0.61	0.02	1.22
	5				0.56			
	6				0.62			

Разрядные ёмкости ячеек второй группы подтверждают завершение процесса формирования после второго формирующего цикла.

После завершения формирования ячеек второй и третьей группы, ячейки первой группы продолжали формировать по карте формирования завода-изготовителя. В табл. 4 представлены усреднённые результаты дальнейшего формирования ячеек первой группы.

Значения разрядной ёмкости, представленные в табл. 4, показывают, что за семь циклов формирования ячейки первой группы так и не вышли на разрядную ёмкость, равную разрядной ёмкости ячеек второй и третьей групп.

ВЫВОДЫ

Проведённые исследования показывают эффективность формирования ёмкости НК-аккумуляторов при длительных, до стабилизации напряжения, зарядах, что выражается в значительном сокращении числа зарядно-разрядных циклов и улучшении их разрядных характеристик.

В табл. 5 представлена полная продолжительность процесса формирования для каждой группы ячеек.

Общее время формирования ячеек сокращено с 4.6 до 0.9 суток — экономия более чем в четыре раза, что наглядно показано на рис. 4.

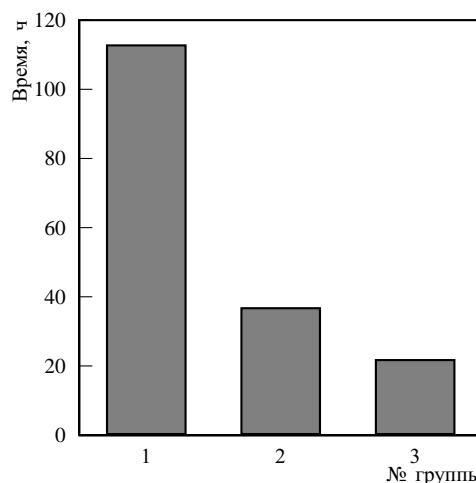


Рис. 4. Диаграмма общего времени, затраченного на формирование ячеек трёх групп

Таким образом, можно сделать вывод, что стабилизация зарядного напряжения, которая наблюдается для первого цикла формирования после сообщения аккумулятору от 2.5 до 5 $C_{ном}$, а на последующих циклах после сообщения 1.5 $C_{ном}$ может быть выбрана в качестве критерия завершения процесса преобразования активной массы электродов.

Таблица 4

Результаты формирования аккумуляторных ячеек первой группы

№ цикла	Заряд		Разряд			
	Сила тока, А	$C_{зар}/C_{ном}$	Сила тока, А	$C_{ср}$, А·ч	$\Delta C/C_{ном}$	$C_{ср}/C_{ном}$
4	0.28	1.5	0.1	0.56	0.06	1.12
5				0.56	0.00	1.12
6		1.7		0.57	0.02	1.14
7				0.56	-0.02	1.12

Таблица 5

Продолжительность формирования ячеек трёх групп

№ группы	№ цикла	$C_{зар}/C_{ном}$	$t_{зар}$, ч	$t_{отгазовка}$, ч	$C_{разр}/C_{ном}$	$t_{разр}$, ч	$t_{цикла}$, ч	$t_{форм}$, ч
1	1	2.0	3.3	8.0	0.8	4.1	15.4	111.5
	2	1.3	2.5	8.0	1.0	5.0	15.5	
	3	1.5	2.4	8.0	1.0	5.5	15.9	
	4	1.5	2.4	8.0	1.1	5.4	15.8	
	5	1.5	2.4	8.0	1.1	5.4	15.8	
	6	1.7	3.0	8.0	1.1	5.7	16.7	
	7	1.7	3.0	8.0	1.1	5.4	16.4	
2	1	3.0	5.6	8.0	1.02	5.1	18.7	37.1
	2	2.5	4.3	8.0	1.22	6.1	18.4	
3	1	4.5	8.2	8.0	1.20	6.0	22.2	22.2

Найденное техническое решение защищено патентом РФ на изобретение [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гриликес М. С., Позин Ю. М., Бондаренко О. И.* // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1966. С. 40–47.
2. Фесенко Л. Н. Применение переменного тока в производстве окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора : дис. ... канд. хим. наук / Новочеркасский пед ин-т, Новочеркасск, 1974. 125 с.
3. *Теньковцев В. В., Болдин Р. В., Акбулатова А. Д., Слободская Т. Д.* // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия. Ленингр. отд-ние, 1969. Вып. 4. С. 56–66.
4. *Матекин С. С.* Формирование и восстановление ёмкости никель-кадмиевых аккумуляторов и батарей : дис. ... канд. техн. наук / Новочеркасский пед ин-т, Новочеркасск, 2007. 158 с.
5. Пат. 2410800 Российская Федерация, МПК⁷Н 01 М 10/44. Способ ускоренного формирования и восстановления ёмкости закрытых никель-кадмиевых аккумуляторных батарей при помощи заряда асимметричным током.
6. Пат. 2313863 Российская Федерация, МПК⁷Н 01 М 10/44; Н 01 М 10/54. Способ ускоренного формирования и восстановления ёмкости герметичных никель-кадмиевых аккумуляторных батарей при помощи заряда асимметричным током.
7. Пат. 2313864 Российская Федерация, МПК⁷Н 02 J 7/10. Способ ускоренного формирования и восстановления ёмкости закрытых никель-кадмиевых аккумуляторных батарей при помощи заряда асимметричным током.
8. *Сметанкин Г. П., Матекин С. С., Бурдюгов А. С., Плохова Т. В.* // Электрохим. энергетика. 2008. Т. 8, № 3. С. 157–163.
9. *Сметанкин Г. П., Радкевич Ю. Б., Обьедков Ю. И., Матекин С. С., Бурдюгов А. С., Плохова Т. В.* // Электрохим. энергетика. 2010. Т. 10, № 2. С. 83–86.
10. *Багоцкий В. С., Скундин А. М.* Химические источники тока. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. 740 с.