

УДК 621.355: 621.3.024

РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ПОСТОЯННЫМ И АСИММЕТРИЧНЫМ ТОКАМИ**Г. П. Сметанкин, Ю. Б. Радкевич*, Ю. И. Обьедков*, С. С. Матекин, А. С. Бурдюгов, Т. В. Плохова**

*Всероссийский научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт электровозостроения (ОАО «ВЭЛНИИ»), Новочеркасск, Россия
ЗАО «НИИХИТ-2», Саратов, Россия

E-mail: nvo@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2010 г.

Представлены результаты формирования никель-кадмиевых аккумуляторов (НКА) асимметричным и постоянным токами. Формирование аккумуляторов асимметричным током позволило сократить в полтора раза время технологического цикла ввода аккумуляторов в эксплуатацию по сравнению с режимом постоянного тока, при сохранении их эксплуатационных характеристик. Приведены сравнительные характеристики эксплуатационных параметров НКА. После испытаний, имитирующих условия эксплуатации аккумуляторов, разрядная емкость аккумуляторов, сформированных асимметричным током при разряде током эксплуатационного режима на 46–49 % выше аналогичной разрядной емкости аккумуляторов, сформированных постоянным током.

Ключевые слова: никель-кадмий, аккумуляторная батарея, асимметричный ток, заряд, восстановление ёмкости.

The results of nickel cadmium accumulators (NCA) formation with the asymmetric and constant currents are represented. Accumulators formation with the asymmetric current allowed to reduce one-half the time of technological cycle of placing these accumulators in service, comparing with the constant current mode, with maintenance of their operational characteristics. Comparative characteristics of NCA operational parameters are given. After tests imitating exploitation conditions of accumulators, charging capacity of accumulators formed with the asymmetric current at current charge of operational mode is 46–49% higher than similar charging capacity of accumulators formed with the constant current.

Key words: nickel-cadmium, storage battery, asymmetric current, charge, capacity recovery.

ВВЕДЕНИЕ

Безламельные никель-кадмиевые аккумуляторы (НКА) с плотной упаковкой электродов имеют высокую удельную энергоёмкость, а технология изготовления отдельных типов аккумуляторов обеспечивает им длительную сохранность заряда. В аккумуляторах, обладающих такими технико-эксплуатационными характеристиками, в качестве положительных электродов используются тонкие металлокерамические оксидноникелевые электроды (МК ОНЭ), в качестве отрицательных — тонкие прессованные кадмиевые электроды. Повышение требований по удельной энергоёмкости приводит к разработке конструкций вторичных источников питания с всё более плотной упаковкой электродов. В настоящее время в технологическом процессе изготовления НКА процесс формирования ёмкости и фазового состава активной массы остаётся одним из самых продолжительных и энергоёмких, а с повышением плотности упаковки электродов этот процесс ещё более затруднён и требует проведения дополнительных циклов формирования постоянным током. Поэтому остаётся актуальной разработка таких режимов формирования активной массы НКА, которые позволяют сократить технологический цикл формирования НКА при сохранении эксплуатационных характеристик.

Интенсификация электрохимических процессов за счёт увеличения плотности постоянного тока ограничивается, в частности неравномерностью распределения процессов по толщине и площади электрода.

Существующие технологические процессы формирования аккумуляторов постоянным током обуславливаются характером распределения тока и газообмена в пористых электродах в условиях плотной упаковки, что приводит к постепенному наращиванию разрядной ёмкости от цикла к циклу. При заряде асимметричным током более равномерное распределение тока и улучшение газообмена в электроде позволяет интенсифицировать процесс формирования.

При проведении исследований по формированию, восстановлению ёмкости и заряду аккумуляторов асимметричным током, а также по результатам испытаний имитационной модели поры МК ОНЭ был определён диапазон изменения параметров заряда асимметричным током. Форма асимметричного тока предполагает ведение заряда разнополярными импульсами с паузами между ними. Частота асимметричного тока находится в диапазоне от 3 до 20 Гц, скважность — в диапазоне от 0,06 до 0,15 и соотношение амплитуд разрядного импульса к зарядному — от 3 до 5 [1].

Исследование характера распределения тока по глубине электрода на модели поры ОНЭ [2–4] показало, что применение разрядного импульса улучшает распределение тока по глубине электрода, и при определённых параметрах зарядного и разрядного импульсов можно добиться, чтобы это распределение было оптимальным. Применение обратного импульса снижает перенапряжение электродов, что уменьшает газовыделение [5], делает это газовыделение более равномерным по площади электрода [6], снижает нагрев аккумулятора, что благоприятно сказывается на качестве формирования.

Сравнительные исследования эксплуатационных характеристик НКА, после проведения формирования постоянным и асимметричным токами представляет большой практический интерес. Поэтому целью настоящей работы является анализ разрядных характеристик НКА. Аккумуляторы формировались постоянным и асимметричным токами полученных при имитации условий эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования влияния режимов формирования постоянным и асимметричным токами на эксплуатационные характеристики НКА закрытого типа с МК ОНЭ и тонкими прессованными кадмиевыми электродами номинальной ёмкостью 22 А·ч. Представленные исследования были проведены совместно с разработчиками аккумуляторов с целью определения возможности сокращения продолжительности технологического цикла ввода аккумуляторов в эксплуатацию при сохранении их эксплуатационных характеристик. В табл. 1 представлены различные варианты режимов формирования аккумуляторов.

Для исследований были взяты двадцать свежих изготовленных аккумуляторов, разделённых на две группы, по десять аккумуляторов в каждой. Первый заряд обеих групп был проведён на оборудовании разработчика постоянным током согласно технологической карте формирования. Последующие циклы формирования аккумуляторов первой группы проводились режимом постоянного тока. Величина зарядного тока соответствует $0.5C_{ном}$. Аккумуляторы второй группы, начиная со второго цикла по пятый включительно, формировались асимметричным током со средним значением зарядного тока соответствующим $0.5C_{ном}$. Разряд аккумуляторов всех групп осуществляли постоянным током соответствующим $0.5C_{ном}$ до конечного напряжения 1 В на аккумулятор. После четвёртого цикла формирования асимметричным током аккумуляторы второй группы были разделены на две группы (2.1 и 2.2) по пять аккумуляторов в каждой. Аккумуляторы второй группы (2.1) были сняты с формирования, а формирование оставшихся аккумуляторов (2.2) осуществлялось асимметричным током до девятого цикла включительно. За время заряда газовыделение и нагрев аккумуляторов были незначительными, поэтому заряд проводили в одну стадию без перерыва на остывание. Между циклами проводили «выдержку» от 3 до 12 ч. При формировании аккумуляторов постоянным током в процессе заряда наблюдалось обильное газовыделение и нагрев аккумуляторов, поэтому заряд проводили с перерывами на остывание аккумуляторов. Между циклами также проводили «выдержку» от 24 до 36 ч.

После завершения формирования асимметричным током для аккумуляторов второй группы на оборудовании разработчика были проведены контрольные циклы с зарядом постоянным током соответствующим $C_{ном}$ и разрядом током, равным $3C_{ном}$, с последующим доразрядом током 12 А.

Таблица 1

Режимы формирования аккумуляторов

№ групп	Количество аккумуляторов	Режимы формирования			
		Зарядная ёмкость $C_{зар}/C_{ном}$	Число циклов		
			Постоянный ток	Асимметричный ток	Постоянный ток
1	10	По действующему техпроцессу	13	—	—
2.1	5	1.0; 1.5; 1.5; 1.5; 2.0; 2.3; 2.0; 2.0; 2.3	1	4	4
2.2	5	1.0; 1.5; 1.5; 1.5; 2.0; 2.0; 2.0; 2.0; 2.0; 2.3; 2.0; 2.0; 2.3	1	8	4

Далее для всех аккумуляторов второй группы были проведены циклы заряда постоянным током. Заряд проводили в течении 4 ч током, соответствующим $0.5C_{\text{ном}}$. Данные циклы проводились до стабилизации отдаваемой ёмкости выше уровня $1.17C_{\text{ном}}$. Уровень отдаваемой ёмкости $1.17C_{\text{ном}}$ задаётся разработчиком аккумуляторов и соответствует объёму заложенной в них активной массы. Всего было проведено два цикла. После достижения аккумуляторами заданного уровня ёмкости был проведён контрольный цикл. На этом формирование аккумуляторов было завершено.

Основными характеристиками исследуемых аккумуляторов являются разряд «стартерным» режимом и длительная сохранность заряда. Для определения отданной ёмкости после длительного хранения по завершению контрольного цикла для всех аккумуляторов первой и второй групп на оборудовании разработчика провели заряд на «отправку». Затем от каждого варианта 1, 2.1, 2.2 отобрали по три аккумулятора и поместили их на ускоренное хранение, имитирующее условия эксплуатации аккумуляторов. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1, 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе проведения экспериментов были получены значения разрядных ёмкостей каждого аккумулятора. Для удобства обработки результатов были рассчитаны отношения средних значений разрядной ёмкости в каждом зарядно-разрядном цикле для всех групп аккумуляторов к $C_{\text{ном}}$.

На рис. 1 представлены относительные данные по формированию аккумуляторов, усреднённые для каждой группы. Из графиков видно, что процесс формирования аккумуляторов асимметричным током проходит быстрее. Для выхода на номинальное значение разрядной ёмкости аккумуляторам второй группы, формируемым асимметричным током, потребовалось пять циклов формирования. Прирост разрядной ёмкости после пятого цикла составил для аккумуляторов второй группы варианта 1–7.3 %, варианта 2–5.1 % по отношению к аккумуляторам, формируемым режимом постоянного тока.

Одновременно с этим во второй группе аккумуляторов наблюдается эффект значительного прироста разрядной ёмкости после проведения контрольного цикла с зарядом постоянным током и разрядом током, значение которого соответствует $3C_{\text{ном}}$ при переходе к формированию этой группы аккумуляторов постоянным током. Этот эффект наблюдается как на аккумуляторах группы 2.1, после четырёх циклов формирования асимметричным

током, так и на аккумуляторах группы 2.2, после восьми циклов формирования с зарядом асимметричным током. Это хорошо видно из графиков, приведённых на рис. 2, на которых относительные значения разрядной ёмкости аккумуляторов второй группы сгруппированы по характеру проведённых циклов. Для наглядности пятый цикл группы 2.1 совмещён с десятым циклом группы 2.2.

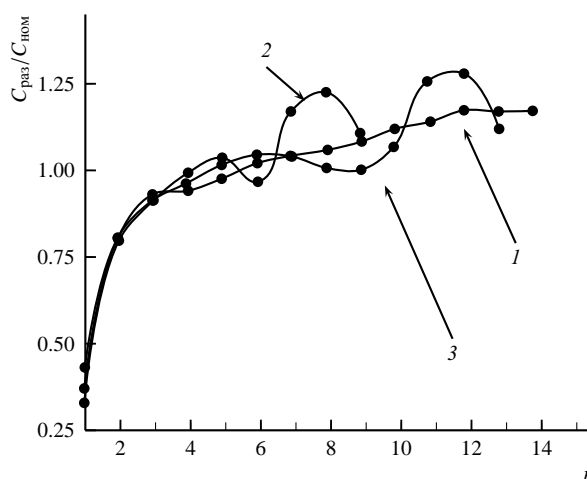


Рис. 1 Формирование аккумуляторов с МК ОНЭ номинальной ёмкостью 22 А·ч: 1 — постоянный ток, группа 1, 2 — асимметричный ток, группа 2.1, 3 — асимметричный ток, группа 2.2

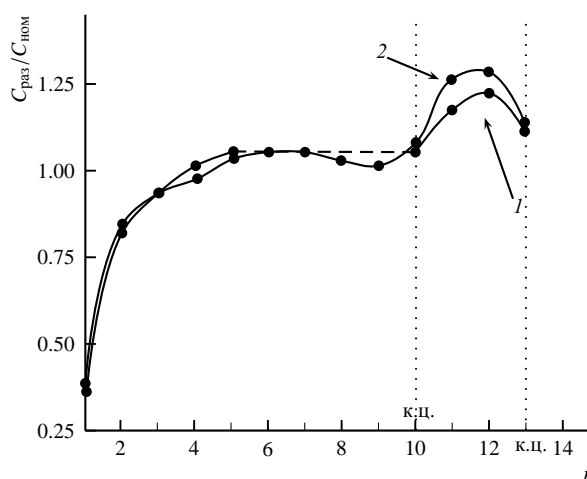


Рис. 2 Формирование аккумуляторов с МК ОНЭ номинальной ёмкостью 22 А·ч асимметричным током: 1 — группа 2.1, 2 — группа 2.2, к. ц. — контрольный цикл

Анализируя полученные данные, можно предположить, что для данного типа аккумуляторов разряд током, соответствующим $3C_{\text{ном}}$, проведённый в процессе формирования, способствует лучшему формированию структуры активной массы электродов.

Также необходимо отметить, что при сопоставимой сообщаемой ёмкости в каждом цикле

заряда аккумуляторов первой и вторых групп, в соответствии с данными, приведёнными в табл. 2, формирование асимметричным током даёт прирост разрядной ёмкости.

Таблица 2

Максимальные разрядные ёмкости по группам аккумуляторов

Группы аккумуляторов	1	2.1	2.2
Максимальная разрядная ёмкость (средние значения по группам), А·ч	26.2	27.1	28.4

Превышение максимальной разрядной ёмкости для аккумуляторов, формируемых асимметричным током, составило для группы 2.1 – 3.4 %, для группы 2.2 – 8.4 %. что свидетельствует о лучшей проработке структуры активной массы при формировании аккумуляторов асимметричным током.

С увеличением разрядного тока последнего контрольного цикла до значения, соответствующего $3C_{ном}$, разрядная ёмкость уменьшилась на 0.4 % для аккумуляторов группы 1, на 9.3 % для аккумуляторов группы 2.1 и на 12 % для аккумуляторов группы 2.2 (см. рис. 1). Таким образом, разрядные ёмкости всех групп аккумуляторов по завершении формирования вышли на один уровень. По окончании формирования на аккумуляторах проверялись эксплуатационные режимы. Результаты проверки эксплуатационного режима на отобранных аккумуляторах из разных групп представлены в табл. 3.

Приведённые в табл. 3 данные показывают, что аккумуляторы, сформированные асимметричным током, по своим разрядным характеристикам значительно превосходят аккумуляторы, сформированные постоянным током. Время разряда током 45 А аккумуляторов, сформированных асимметричным током, и аккумуляторов группы 2.1 – после восьми циклов формирования, и аккумуляторов группы 2.2 – после двенадцати циклов формирования, превышает время разряда аккумуляторов,

сформированных постоянным током. Этот показатель позволяет судить о том, что формирование асимметричным током не только сокращает длительность процесса формирования, но также приводит к улучшению эксплуатационных характеристик аккумуляторов.

Таким образом, применение асимметричного тока с коротким и мощным разрядным импульсом, обеспечивая равномерное распределение электрохимических процессов по объёму активной массы, создаёт условия для равномерного формирования фазовой структуры по объёму электродов, что снижает механические напряжения в электродах и исключает деформацию корпуса аккумулятора.

По результатам исследований, проведённых в данной работе, можно сделать следующие выводы.

1. Формирование аккумуляторов асимметричным током позволяет сократить время технологического цикла ввода аккумуляторов в эксплуатацию в 1.5 раза при сохранении эксплуатационных характеристик.

2. После ускоренного хранения разрядная ёмкость аккумуляторов, сформированных асимметричным током при разряде током 45 А на 46–49 % выше аналогичной разрядной ёмкости аккумуляторов, сформированных постоянным током.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сметанкин Г. П., Матекин С. С., Бурдюгов А. С. // Электрохим. энергетика. 2009. Т. 9, № 1. С. 40–43.
2. Кунаев В. М., Сушко В. Г., Фесенко Л. Н., Заглубоцкий В. М. // Химические источники тока. Новочеркасск: НПИ, 1981. С. 115–122.
3. Кудрявцев Ю. Д., Кунаев В. М., Сушко В. Г., Быстров А. А. // Химические источники тока. Новочеркасск: НПИ, 1983. С. 67–74.
4. Галушкин Н. Е., Кудрявцев Ю. Д. // Электрохимия. 1994 Т. 30, вып. 3. 1994. С. 383–387.
5. Фесенко Л. Н. Применение переменного тока в производстве окисно-никелевого электрода щелочного аккумулятора: Дис. ... канд. хим. наук Новочеркасск. 1974. 125 с.
6. 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.

Таблица 3

Результаты разряда аккумуляторов после ускоренного хранения

№ групп	Время разряда по режиму ($I_{разр.}=45$ А до 1,0 В), с	С по реж., А·ч	% превышения	$\sum C, А·ч$	С по реж./ $C_{ном}$
1	771	9.7	0	11.4	0,44
2.1	1137	14.2	46	17.2	0,65
2.2	1159	14.5	49	17.3	0,66