

УДК 621.355.2

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИИ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В РЕЖИМЕ ПОСТОЯННОГО НЕДОЗАРЯДА И ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ЗАРЯДА

Ю. Б. Каменев, Н. И. Чунц, В. Н. Леонов, Г. А. Штомпель

Научно-технический центр ЗАО «Электротяга», г. Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lushina@mail.wplus.net

Поступила в редакцию 06.09.10 г.

Показана возможность эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда. Изучено влияние такого режима на характеристики свинцово-кислотных аккумуляторов.

Ключевые слова: свинцово-кислотный аккумулятор, высокоскоростной заряд, постоянный недозаряд, обратимая сульфатация.

Lead-acid batteries exploitation possibility in partial state of charge mode is demonstrated. Influence of this mode on characteristics of lead-acid batteries is studied.

Key words: lead-acid battery, high-rate charge, partial state of charge, reversible sulfation.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных недостатков свинцово-кислотного аккумулятора является длительность его заряда (10–15 ч). В работах [1, 2] было отмечено, что длительность заряда определяется главным образом зарядом от 90 до 100%-ной степени заряженности, что связано с крайне низкой эффективностью использования тока на этом этапе заряда. На практике существуют два пути исключения этого недостатка:

1) ускорение заряда на последней стадии за счёт применения импульсных режимов заряда;

2) эксплуатация аккумуляторов в режиме частично заряженного состояния (Partial State of Charge - PSoC).

В работах [3–5] показана высокая эффективность использования пульсирующего асимметричного тока в процессе заряда. Длительность заряда до 100%-ной степени заряженности может быть снижена до 3 ч при одновременном уменьшении газовой выделения, образования аэрозолей кислоты, коррозии положительного токоотвода.

Работа свинцового аккумулятора в условиях постоянного недозаряда, по мнению авторов [6, 7], приводит к ускоренной деградации аккумулятора, связанной главным образом с сульфатацией отрицательной активной массы.

Целью настоящей работы явился анализ результатов испытания свинцово-кислотных аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда и высокоскоростного заряда для оценки их деградации и факторов, влияющих на неё. Подтверждение возможности эксплуатации свинцовых аккумуляторов в таких условиях позволит значительно сократить

время заряда и расширить их эксплуатационные возможности.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

В качестве объекта исследования были испытаны 3 аккумулятора с номинальной ёмкостью 8000 А·ч. После проведения начальных циклов и подтверждения номинальной ёмкости аккумулятора испытывались путём чередования серии циклирования с постоянным недозарядом, контрольного цикла и, при необходимости, лечебных циклов.

Серия циклирования с постоянным недозарядом включала в себя 30 циклов с зарядом до 80% и разрядом до 40%. Заряд проводился одноступенчатым гальваностатическим режимом током $0.23C_{ном}$, а разряд – током $0.015C_{ном}$. После каждой серии проводили нормальный заряд с перезарядом (120%) и контрольный разряд током $0.2C_{ном}$ до конечного напряжения 1.60 В.

При снижении ёмкости на контрольном разряде ниже 80% номинальной ёмкости проводили лечебный цикл, включающий 4-ступенчатый гальваностатический заряд с перезарядом, разряд током $0.02C_{ном}$ до конечного напряжения 1.80 В и повторный заряд с перезарядом. После каждого лечебного цикла проводили контрольный разряд.

В процессе циклирования измерялись плотность и уровень электролита, напряжение, потенциалы положительных и отрицательных электродов относительно кадмиевого электрода сравнения (электрода I рода с потенциалом -0.4 В относительно н.в.э.).

Исходная плотность кислоты составляла 1.290 г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ
И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показано изменение относительной ёмкости аккумуляторов на контрольных разрядных циклах после проведения серий циклирования с постоянным недозарядом (СЦПН) и последующих (при необходимости) лечебных циклов. Видно, что после 5-ти СЦПН ёмкость резко снизилась и достигла критического значения (80% $C_{ном}$). Проведенный лечебный цикл повысил ёмкость до 100% $C_{ном}$. После 6-ти СЦПН ёмкость снизилась до 93% $C_{ном}$ и выросла после лечебного цикла до 110% $C_{ном}$. После 7-ми СЦПН ёмкость на контрольном цикле достигла примерно 81% $C_{ном}$. Последовательное проведение двух лечебных циклов повысило ёмкость на контрольном разряде до 100% $C_{ном}$. После 9-ти СЦПН ёмкость снизилась до 63% $C_{ном}$. Проведение лечебного цикла повысило ёмкость на контрольном разряде до 85% $C_{ном}$. После 10-ти СЦПН ёмкость достигла 81% $C_{ном}$, но после проведения двух лечебных циклов снизилась до 72% $C_{ном}$. Таким образом, общее количество циклов с постоянным недозарядом составило 300 циклов.

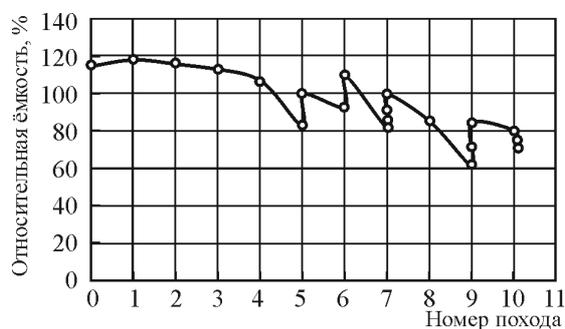


Рис. 1. Изменение относительной ёмкости аккумуляторов на контрольных 5-ти часовых разрядах после 1–10-ти СЦПН и лечебных циклов (среднее значение по трем аккумуляторам)

Характер кривой зависимости ёмкости от числа проведенных СЦПН показывает, что циклирование в режиме постоянного недозаряда способствует деградации аккумуляторов, что проявляется в снижении их ёмкости на контрольных разрядах. Однако до 10-го похода деградация аккумуляторов носила обратимый характер, и их ёмкость возрастала после проведения лечебных мероприятий. После 10-го похода деградация аккумуляторов стала необратимой.

Осмотр электродов после испытаний показал, что причиной ограничения срока службы стало оплывание положительной активной массы

(ПАМ) и образование коротких замыканий через свинцовую губку, образующуюся в результате восстановления частиц диоксида свинца на отрицательном электроде. Состояние отрицательной активной массы (ОАМ) удовлетворительное. Содержание сульфата свинца в активной массе отрицательного электрода составило 14–23%.

Таким образом, испытание аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда в пределах 10-ти СЦПН приводит к сульфатации отрицательной активной массы, характер которой является обратимым, и после проведения лечебных циклов ёмкость в большой степени восстанавливается.

На рис. 2 показано изменение плотности электролита в конце зарядов после СЦПН и лечебных циклов. Плотность кислоты измерялась после корректировки уровня электролита. Кроме того, на рисунке представлены значения плотности электролита после СЦПН и до корректировки его уровня в аккумуляторе.

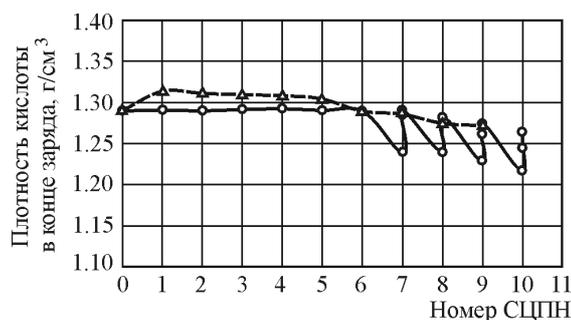


Рис. 2. Изменение плотности электролита в конце заряда с перезарядом после СЦПН и лечебных циклов (среднее значение по трем аккумуляторам). Плотность кислоты до (Δ) и после (○) корректировки уровня электролита

Видно, что плотность электролита в конце заряда практически не изменялась в течение 1–6-й СЦПН, оставаясь на исходном уровне 1.290 г/см³. После проведения 7-й СЦПН плотность кислоты в аккумуляторах в конце заряда составила в среднем 1.245 г/см³. После проведения 1-го лечебного цикла плотность кислоты возросла до 1.287 г/см³, а после 2-го лечебного цикла – до 1.291 г/см³. После 9-ти СЦПН плотность кислоты в аккумуляторах в конце заряда составляла в среднем 1.235 г/см³. После 1-го проведенного лечебного цикла плотность возросла в среднем до 1.260 г/см³, а после проведения 2-го лечебного цикла плотность кислоты составила 1.275 г/см³, что указывает на незначительную необратимую сульфатацию ОАМ. После 10-ти СЦПН плотность кислоты снизилась до 1.225 г/см³, а после двух проведенных лечебных циклов составила 1.260 г/см³. Таким образом, полученные резуль-

таты позволяют говорить о том, что при циклировании с постоянным недозарядом имеет место сульфатация ОАМ, но характер её имеет высокую степень обратимости.

На рис. 3 показано изменение потенциала отрицательного электрода в конце заряда.

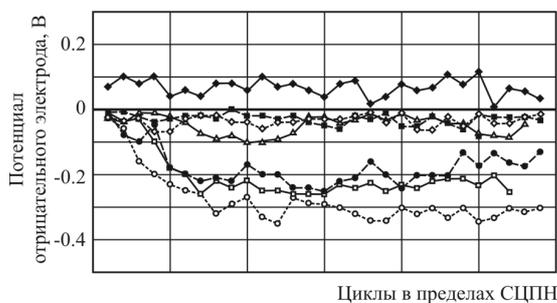
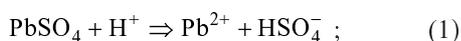


Рис. 3. Изменение потенциала отрицательного электрода в конце заряда при циклировании в рамках 1-й (○), 3-й (□), 4-й (●), 6-й (▲), 7-й (■), 8-й (◇), 9-й (◆) СЦПН

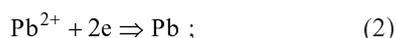
При заряде на отрицательном электроде протекают следующие реакции:

1) химическая реакция растворения сульфата свинца:



2) диффузия ионов свинца к металлической поверхности;

3) перенос электронов от металлической поверхности к ионам Pb^{2+} с образованием свинца (электрохимическая реакция восстановления свинца):



4) поверхностная диффузия атомов свинца и встраивание их в кристаллическую решётку свинца;

5) электрохимическая реакция выделения водорода:

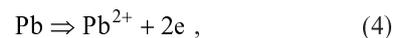


Реакция выделения водорода обычно протекает после завершения заряда ОАМ. Но если процесс заряда активной массы затруднен, то выделение водорода возможно и на ранних стадиях [1].

На рис. 3 видно, что на первых циклах СЦПН потенциал отрицательного электрода находится на уровне -0.02 В, что близко к равновесному потенциалу Pb/PbSO_4 . Известно [8], что поляризация отрицательного электрода составляет 50 мВ в широком диапазоне токов. Такое значение потен-

циала отрицательного электрода в конце заряда указывает на отсутствие как затруднений при проведении зарядного процесса, так и на отсутствие выделения водорода. Однако по мере циклирования происходит сдвиг потенциала отрицательного электрода до значений $-0.25 \div -0.30$ В, что связано с появлением кинетических затруднений процесса заряда ОАМ.

При разряде на отрицательном электроде протекают следующие процессы:



Первая стадия (4) является электрохимической и скорость её протекания зависит от наличия электрического контакта между зоной реакции и токоотводом. Вторая стадия (5) – химическая, и скорость её зависит от концентрации кислоты. Если разряд проводится малым током, как в настоящей работе ($0.015C_{\text{ном}}$), то диффузия успевает переносить кислоту в глубь электрода и процесс разряда идёт равномерно по его толщине с образованием крупных кристаллов сульфата свинца и поровой структуры, не препятствующей переносу кислоты в объёме электрода.

Согласно зонной теории Д. Павлова [1] распространение реакции заряда определяется диффузией ионов HSO_4^- , H^+ и Pb^{2+} . Процесс заряда начинается от поверхности токоотвода и отрицательной активной массы, контактирующей с ним. Далее процесс вытесняется на поверхность электрода, так как там имеет место наиболее низкая концентрация кислоты и, следовательно, большая скорость химической реакции (1). Внутри электрода диффузия кислоты тормозит выравнивание её концентрации. Учитывая то, что в настоящей работе использовали высокий ток заряда ($0.23 C_{\text{ном}}$), следует ожидать формирования на поверхности электрода плотного слоя кристаллов свинца, обусловленного высокой скоростью образования центров кристаллизации. Такой слой будет тормозить диффузию кислоты из электрода в объём электролита. Рост концентрации кислоты, с одной стороны, будет снижать скорость химического растворения сульфата свинца, а с другой стороны, увеличит адсорбцию ионов на поверхности свинца. Последнее будет тормозить стадию (4). Таким образом, имеет место снижение эффективности использования зарядного тока, что приводит к увеличению доли тока, идущего на выделение водорода и накоплению сульфатов свинца в объёме электрода. На первых циклах это проявится незначительно, и потенциал отрицательного электрода

будет близок к равновесному $Pb/PbSO_4$. На последующих же циклах плотность зарядного тока возрастет за счёт накопления сульфата свинца, и начнётся выделение водорода, о чём свидетельствует отрицательное значение потенциала отрицательного электрода.

В процессе циклирования аккумуляторов потенциал отрицательного электрода в конце заряда в пределах СЦПН, а также после проведения лечебных циклов сдвигается в положительную сторону (рис. 3, 4).

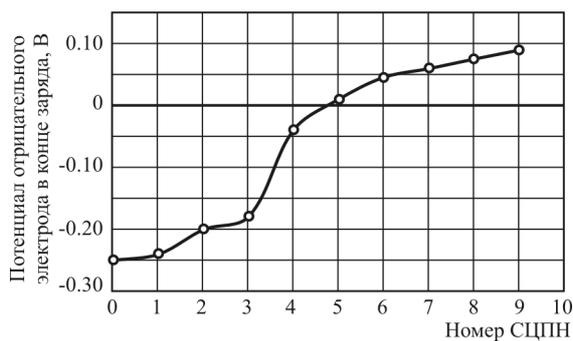


Рис. 4. Значения потенциала отрицательного электрода в конце заряда после 1–9-ти СЦПН и проведения лечебных циклов (среднее значение по трем аккумуляторам)

Это связано с тем, что в аккумуляторе имеет место перенос сурьмы из положительного электрода в результате коррозии токоотвода в ОАМ. Сурьма на поверхности ОАМ значительно снижает перенапряжение выделения водорода, что и приводит к сдвигу потенциала отрицательного электрода в положительную сторону.

На рис. 5 показано изменение потенциала положительного электрода в конце заряда после проведения 1–10-ти СЦПН. Видно, что в интервале 1–4-й СЦПН потенциал положительного электрода несколько возрастал, а в интервале 5–10-й СЦПН снижался.

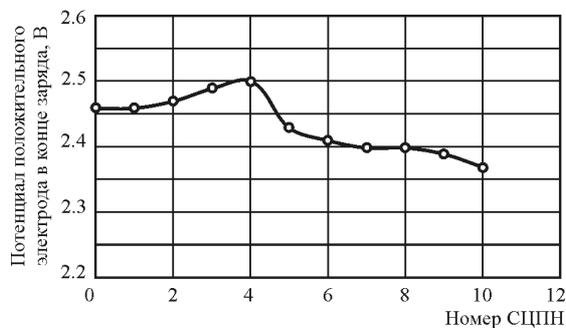


Рис. 5. Значение потенциала положительного электрода в конце заряда после проведения СЦПН (среднее значение по трем аккумуляторам)

Экстремальность любой зависимости свидетельствует о действии как минимум двух факторов. В данном случае изменение потенциала можно связать с изменением реакционной поверхности положительной активной массы. Изменение поверхности в условиях гальваностатического заряда изменяет плотность тока и соответствующим образом поляризацию электрода. Можно предположить, что в течение первых СЦПН в условиях циклирования с постоянным недозарядом шло накопление в ПАМ сульфата свинца. Это приводит к снижению реакционной поверхности, росту плотности тока и сдвигу потенциала электрода в положительную сторону. При этом возрастает доля зарядного тока, идущего на выделение кислорода. Интенсивно выделяющийся кислород способствует осыпанию положительной активной массы. Примерно к 5–6-й СЦПН в аккумуляторах было отмечено появление шлама в электролите. Агломераты диоксида свинца представляют собой достаточно прочно связанный каркас. Осыпанию в первую очередь подвержены мелкие кристаллы $PbSO_4$ на поверхности диоксида свинца в смеси с мелкими кристаллами PbO_2 , потерявшими электрический контакт с агломератами активной массы. Осыпание таких кристаллов приводит к увеличению суммарной реакционной поверхности, ранее заблокированной инертными сульфатами свинца, снижению плотности тока и уменьшению поляризации положительного электрода.

Другим механизмом снижения потенциала положительного электрода является образование коротких замыканий, появление которых также связано с образованием шлама. Частицы шлама, осыпавшиеся с поверхности положительного электрода, попадают на отрицательный электрод и восстанавливаются до губчатого свинца. При определённом развитии этого процесса образуются короткие замыкания между разноименными электродами. Процесс этот начинается через определённый промежуток времени, развивается и определяет непрерывное снижение потенциала положительного электрода от цикла к циклу.

На рис. 6 показано изменение уровня электролита в конце заряда в пределах 1–10-й СЦПН.

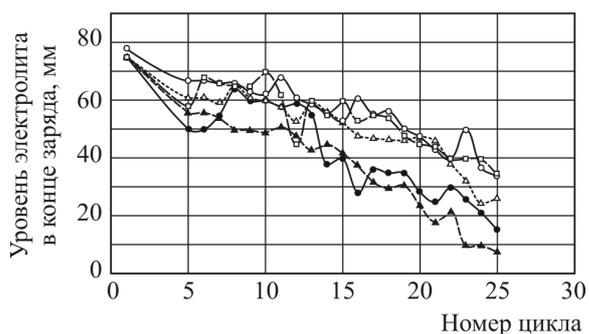


Рис. 6. Изменение уровня электролита в конце заряда при циклировании в пределах 1-й (○), 2-й (□), 4-й (Δ), 6-й (●) и 9-й (▲) СЦПН

Видно, что 1) в пределах одной СЦПН уровень электролита непрерывно снижается; 2) уровень электролита снижается также от серии к серии. Необратимый процесс снижения уровня электролита, имеющий накопительный характер, связан с потерей аккумулятора воды в результате её разложения. Можно рассчитать долю зарядного тока, идущего на разложение воды (K_i), обеспечивающего отмечаемое при испытании снижение уровня электролита по уравнению

$$K_i = \frac{\Delta h \cdot n_1 \cdot d(\text{H}_2\text{O})}{I_3 \cdot \tau_3 \cdot N \cdot n_2} \cdot 100\%, \quad (6)$$

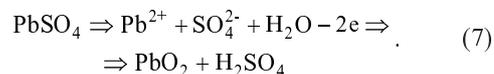
где Δh – изменение уровня электролита за СЦПН; n_1 – объём электролита, соответствующий изменению его уровня на 1 мм; $d(\text{H}_2\text{O})$ – плотность воды, I_3 и τ_3 – ток и длительность заряда, N – число зарядов в пределах СЦПН, = 0.34 г/А·ч.

Расчёт показал, что доля зарядного тока ($I_3 = 0.23 C_{\text{ном}}$), идущего на разложение воды в пределах 1–9-й СЦПН увеличивается от 9 до 15%. Увеличение скорости разложения воды связано с затруднением процесса заряда, вызванного сульфатацией ОАМ.

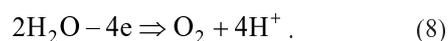
Как отмечалось выше, процесс заряда отрицательного электрода протекает по схеме, включающей стадии химического растворения сульфата свинца и электрохимического восстановления ионов свинца. Скорость первой определяется концентрацией кислоты, а скорость второй зависит от наличия контакта ионов свинца и электропроводящей поверхности. В условиях интенсивного заряда и ограниченной скорости диффузии кислоты наибольшей скоростью заряда будут обладать поверхностные участки отрицательного электрода, так как на этих участках концентрация кислоты ниже и, следовательно, скорость растворения на них сульфата свинца будет выше, чем на внутрен-

них участках электродов. При этом во внутренний слоях отрицательных электродов возможно выделение водорода по реакции (3).

Заряд положительного электрода также проходит через последовательные стадии:



Параллельно с зарядной реакцией протекает реакция выделения кислорода



Торможение диффузии кислоты из положительного электрода при высокой скорости заряда будет способствовать «выдавливанию» процесса заряда в поверхностные слои электродов.

Преимущественное протекание процессов заряда положительных и отрицательных электродов в поверхностных слоях будет способствовать частичной сульфатации ПАМ и ОАМ во внутренних слоях электродов.

Потеря воды электролитом должна приводить к росту его плотности, что и было отмечено при измерении плотности электролита непосредственно после проведения СЦПН без корректировки уровня электролита на контрольном заряде (см. рис. 2). Результирующим действием циклирования в условиях постоянного недозаряда является снижение плотности кислоты, что указывает на развитие процесса сульфатации в условиях циклирования с постоянным недозарядом.

Однако на рис.1 видно, что деградация активной массы, связанная с частичной сульфатацией электродов, не носит необратимого характера. При проведении лечебных циклов ёмкость аккумуляторов в значительной степени восстанавливается.

Обратимость сульфатации ОАМ может быть обусловлена непрерывностью циклирования аккумуляторов. Известно, что необратимая сульфатация ОАМ свинцово-кислотных аккумуляторов связана с рекристаллизацией кристаллов сульфата свинца и увеличением их объёма. В соответствии с законом Томпсона упругость растворения кристаллов (P) обратно пропорциональна их радиусу (r)

$$\ln P = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r}, \quad (9)$$

где σ – поверхностное натяжение, ρ – удельный вес, M – молекулярная масса.

По уравнению (9) следует, что в период стоянки аккумулятора между разрядом и зарядом будет протекать процесс перекристаллизации кристаллов сульфата свинца. Мелкие кристаллы, имеющие более высокое значение упругости растворения, будут растворяться, а перешедшие в раствор ионы превысят значение упругости растворения для крупных кристаллов и будут осаждаться на их поверхности. Всё это будет смещать кривую распределения кристаллов сульфата свинца по радиусам в сторону увеличения последних. В работе [9] на основе электронно-микроскопического исследования показано, что даже непродолжительная выдержка разряженной ОАМ в условиях разорванной цепи (10 мин) приводит к заметному росту размеров кристаллов сульфата свинца и сглаживанию их граней. В работе [10] на основе вольтамперметрических измерений нами было показано, что увеличение длительности выдержки разряженной ОАМ в диапазоне 0–17 ч приводит к снижению эффективности заряда от 100 до 48 %.

Растворимость $PbSO_4$ крайне низкая и при концентрации кислоты 10–40% составляет $2.028 \cdot 10^{-8}$ моль/л. При разряде протекает процесс окисления свинца с образованием Pb^{2+} , скорость которого определяется величиной разрядного тока. При этом концентрация Pb^{2+} находится на уровне, превышающем упругость растворения самых мелких кристаллов сульфата свинца. В этом случае процесс сдвигается в сторону образования сульфата свинца и рекристаллизации не происходит.

При заряде идёт процесс восстановления Pb^{2+} до свинца, что снижает концентрацию Pb^{2+} ниже уровня упругости растворения крупных кристаллов $PbSO_4$. Таким образом, и в этом случае не происходит рекристаллизации сульфатов свинца.

Сказанное позволяет предполагать, что эксплуатация аккумуляторов в режиме постоянного недозаряда не будет приводить к необратимой сульфатации, связанной с рекристаллизацией кристаллов сульфата свинца, если заряды и разряды

проводить непрерывно, исключая паузы, в течение которых ОАМ находится в разряженном состоянии. В этом случае сульфатация ОАМ должна носить обратимый характер и устраняться после проведения нормального заряда или проведения лечебных циклов. Результаты проведенных испытаний в режиме постоянного недозаряда подтверждают сделанное предположение.

ВЫВОДЫ

Испытание аккумуляторов в условиях постоянного недозаряда показало, что в процессе циклирования имеет место сульфатация активных масс. Однако проведение лечебных циклов восстанавливает ёмкостные характеристики аккумуляторов, что указывает на обратимость характера сульфатации. Условием обратимости сульфатации ОАМ в условиях циклирования с постоянным недозарядом является непрерывность проведения зарядов и разрядов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rand D. Valve-Regulated Lead-Acid Batteries.* Amsterdam; Boston; London: Elsevier, 2004.
2. Каменев Ю. Б., Лушина М. В., Васина И. А. // *Электротехн. энергетика.* 2008. Т. 8, №3. С. 146–151.
3. *Lam L.T., Orgum H., Lim O.V. // J. Power Sources.* 1995. Vol. 53. P. 215–226.
4. *James M., Jock G., Martin R., Jeremy N. // J. Power Sources.* 2006. Vol. 162. P. 878–883.
5. *Kim S., Hong W. // J. Power Sources.* 2000. Vol. 89. P. 93–101.
6. *Moseley P. // J. Power Sources.* 2004. Vol. 127. P. 27–32.
7. *Catherino H., Feres F. // J. Power Sources.* 2004. Vol. 129. P. 113–120.
8. *Fernandez M. // Batteries Energy.* 2007. Vol. 15. P. 101–114.
9. *Yamaguchi Y., Shiota M. // J. Power Sources.* 2001. Vol. 102. P. 155–161.
10. Каменев Ю. Б., Чунц Н.И., Балущкина С. Р. // *Электротехн. энергетика.* 2010. Т. 10, №2. С. 71–78.