

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»



ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ

Лабораторний практикум

*Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавра
спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка»
за освітньою програмою «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2022

Перетворення та акумулювання енергії відновлюваних джерел : лабораторний практикум [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студентів денної форми навчання за освітньою програмою підготовки «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії» спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка». Укладачі: Бudyко В.І., Козачук О.В. – електронні текстові дані (1 файл: 16,595 Мбайт).–Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022. – 80с.

Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 6 від “24” червня 2022 р.)

за поданням Вченої ради Факультету електроенерготехніки та автоматики (протокол № 9 від 23.05.2022 р.)

Електронне мережне навчальне видання

ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА АКУМУЛЮВАННЯ ЕНЕРГІЇ ВІДНОВЛЮВАНИХ ДЖЕРЕЛ ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Укладачі: *Будько Василь Іванович*, докт. техн. наук., доцент, завідувач кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА
Козачук Оксана Володимирівна, асистент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Відповідальний редактор *Кириленко В.М.*, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри відновлюваних джерел енергії, ФЕА

Рецензент *Бур'ян С.О.*, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри автоматизації електромеханічних систем та електроприводу, ФЕА

У початковому посібнику подані основні теоретичні положення та порядок виконання лабораторних робіт при перетворенні енергії відновлюваних джерел та її акумулюванні в різних типах акумуляторів енергії. Приведені методи, засоби та технології перетворення та акумулювання енергії. Використано результати фундаментальних та прикладних наукових досліджень в сфері гідроенергетики та інформаційно-статистичні дані.

Посібник призначений для студентів-здобувачів ступеня бакалавр, які навчаються за освітньо-професійною програмою «Нетрадиційні та відновлювані джерела енергії» спеціальності 141 «Електроенергетика, електротехніка, електромеханіка» на факультеті електроенерготехніки та автоматики КПІ ім. Ігоря Сікорського.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2022

ЗМІСТ

Загальні методичні вказівки з лабораторних робіт.....	4
Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №1, №2, №3.....	7
Лабораторна робота №1. Дослідження електричних параметрів марганцево-цинкових первинних елементів з сольовим електролітом...	18
Лабораторна робота №2. Дослідження електричних параметрів марганцево-цинкових первинних елементів з лужним електролітом.....	25
Лабораторна робота №3. Дослідження електричних параметрів марганцево-цинкових первинних літієвих елементів.....	33
Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №4, №5.....	40
Лабораторна робота №4. Дослідження робочих параметрів свинцево-кислотних акумуляторних батарей в режимі розрядження.....	49
Лабораторна робота №5. Дослідження робочих параметрів свинцево-кислотних акумуляторних батарей в режимі зарядження.....	51
Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №6, №7.....	55
Лабораторна робота №6. Дослідження робочих параметрів нікель-кадмієвих лужних акумуляторів в режимі розрядження.....	61
Лабораторна робота №7. Дослідження робочих параметрів нікель-кадмієвих лужних акумуляторів в режимі зарядження.....	63
Лабораторна робота №8. Дослідження робочих параметрів металогідридних акумуляторних батарей.....	67
Лабораторна робота №9. Дослідження робочих параметрів літієвих акумуляторних батарей.....	75

ЗАГАЛЬНІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ З ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Мета виконання даного циклу лабораторних робіт - закріплення теоретичних знань в галузі використання хімічних джерел енергії, перетворення та акумулювання енергії, отриманої за рахунок відновлюваних джерел з метою максимального використання генеруючого устаткування, формування уявлення про можливості і специфіку їх застосування у системах енергопостачання на основі відновлюваних джерел енергії.

Задачі циклу: ознайомити студентів з принципами роботи хімічних джерел енергії, методами їх випробування і визначення їхніх характеристик у відповідності з державними стандартами; сформувати вміння та навички організації і проведення випробувань та вимірювань, реєстрації, аналізу і оцінки одержаних результатів.

Процес виконання лабораторної роботи включає самостійну підготовку до роботи, підготовку протоколу на лабораторну роботу, допуск до виконання лабораторної роботи, проведення експериментальних досліджень у відповідності з методичними вказівками, обробку результатів, формулювання висновків, оформлення звіту та захист виконаної лабораторної роботи.

При підготовці до роботи студенти зобов'язані заздалегідь ознайомитися з даними методичними вказівками, вивчити необхідні теоретичні відомості, виконати в письмовому вигляді протокол лабораторної роботи та завдання на самостійну роботу і підготувати відповіді на контрольні запитання. В результаті підготовки студенти повинні розуміти мету роботи, її задачі, знати фізичну суть явищ, що досліджуються, принцип роботи обладнання і засоби вимірювання, методику розрахунків та характер очікуваних результатів. Особливу увагу слід звернути на знання термінології, без якої неможливе чітке засвоєння навчального матеріалу. Якість теоретичної підготовки та виконання самостійного завдання контролює викладач на початку заняття. ***Студенти, підготовка яких не відповідає викладеним вимогам, до виконання лабораторної роботи не допускаються.*** Такий підхід диктується тією

обставиною, що лабораторні роботи часто виконуються до викладу відповідного матеріалу на лекціях.

Під час лабораторної роботи студенти, при необхідності, повинні підготувати устаткування до роботи при відключеному живленні. Після перевірки рівня підготовки студентів, готовності устаткування і правильності з'єднань викладач дає дозвіл на вмикання устаткування і виконання роботи. В залежності від спеціальності, згідно з відповідною робочою навчальною програмою, деякі завдання з лабораторних досліджень за вказівкою викладача можуть бути пропущені. Викладач постійно контролює хід роботи і правильність отриманих результатів.

Рукописний звіт про роботу повинен містити мету роботи; завдання, короткі теоретичні відомості, основні визначення, принципову чи структурну схему установки; алгоритм та формули для чисельних розрахунків; перелік проведених досліджень з вказівкою необхідних відомостей про досліджені матеріали, умови дослідження, використане обладнання та прилади, конфігурацію електродів, параметри схеми і т.п.; результати досліджень у вигляді таблиць та графіків; аналіз результатів; загальні висновки по роботі з рекомендаціями відносно практичного використання досліджених пристроїв і отриманих результатів, короткий конспект з питань, які входять до завдання на самостійну підготовку. Використання обчислювальної техніки при оформленні звіту допускається тільки за узгодженням з викладачем.

Текст звіту слід оформляти на листах формату А4 або у звичайному учнівському зошиті. Графіки краще викреслювати на міліметрівці, стежачи за раціональним вибором масштабу, чіткістю нанесення експериментальних точок та правильністю апроксимації експериментальних даних.

Рисунки, таблиці, графіки, схеми слід виконувати у відповідності з ЄСКД, а умовні позначення у відповідності з державними стандартами та нормативною документацією, прирівнюючи звіт з лабораторної роботи до звіту з науково-дослідної роботи.

При обробці експериментальних даних та формулюванні висновків слід аналізувати фізичну суть закономірностей, що спостерігаються, та можливість їхнього використання в інженерній роботі по спеціальності. В процесі розрахунків потрібно використовувати міжнародну систему одиниць і контролювати правильність результатів за порядком величин. Студенти повинні вміти пояснити одержані результати та обґрунтувати свої висновки при захисті лабораторної роботи.

Зміст висновків повинен бути узгоджений з метою роботи і завданнями на проведення окремих досліджень. У висновках необхідно описати об'єкт, методи, устаткування та прилади, які були використані в роботі, охарактеризувати можливі похибки експериментальних даних, сформулювати й пояснити на основі теоретичних відомостей основні закономірності, виявлені при проведенні досліджень, навести відповіді на питання, поставлені у методичних вказівках при формулюванні завдання на самостійну роботу та порядку виконання окремих досліджень, дати рекомендації з практичного використання досліджених приладів і отриманих результатів.

При захисті лабораторної роботи студенти повинні знати визначення основних понять, явищ, фізичних величин та технічних параметрів пристроїв, які досліджуються у даній роботі; фізичні основи відповідних явищ та закономірності впливу зовнішніх факторів на перебіг цих явищ; перелік найбільш характерних технічних параметрів досліджуваних пристроїв та процесів, порядок їхніх величин; основні фактори, які впливають на характеристики і параметри матеріалів, а також закономірності цих впливів; можливості практичного використання досліджених приладів та ефектів.

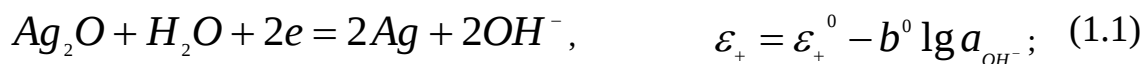
Інструктаж з техніки безпеки студенти повинні пройти на першому занятті. Інструктаж проводить викладач або відповідальний за техніку безпеки при роботі в даній лабораторії. Після ознайомлення з інструкцією кожний студент повинен зареєструватися у контрольному журналі чи листі проведення інструктажу з техніки безпеки.

Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №1, №2, №3.

Хімічними джерелами струму називають пристрої, в яких хімічна енергія просторово розділених окисно-відновних реакцій перетворюється в електричну. Електрична енергія виникає при замиканні електродів ХДС на зовнішній опір (навантаження) завдяки перетворенню активних речовин, певний запас яких створюється в електродах при виготовленні ХДС.

За характером роботи ХДС розрізняють первинні джерела струму, активні речовини яких використовуються однократно; вторинні ХДС, або акумулятори, в яких використані при розряді активні речовини можуть бути регенеровані шляхом заряду від зовнішнього джерела постійного струму; паливні елементи, або електрохімічні генератори, для безперервної роботи яких необхідно забезпечити підвід відповідних активних речовин до електродів ХДС.

Як будь-яка електрохімічна система, ХДС характеризується електрорушійною силою (ЕРС) – різницею, яку визначають, рівноважні потенціали, відповідних реакцій, що протікають на електродах даного джерела струму. Так, при роботі срібно-цинкового гальванічного елемента, що описується наступною електрохімічною схемою $Zn / KOH / Ag_2O$ та структурно предсталений на рис. 1.1 струмоутворюючі процеси і рівноважні потенціали для позитивних (+) та негативних (-) електродів можуть бути записані рівняннями:



Після складання окремих електродних реакцій отримуємо сумарну струмоутворюючу реакцію: $Ag_2O + Zn = ZnO + 2Ag$. Оскільки рівноважний потенціал електроду визначається за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \lg \frac{na_{ox}}{na_{red}}, \quad (1.3)$$

де E – рівноважний потенціал електроду, В;

E^0 – стандартний рівноважний потенціал, В;

R – постійна газова стала,

то електрорушійна сила даного ХДС буде становити:

$$E = \varepsilon_+ - \varepsilon_- = E^0 + \frac{b^0}{2} \cdot \lg \frac{a^2_{OH^-}}{a^2_{OH^-}} = EPC^0, \quad (1.4)$$

де EPC^0 - різниця стандартних потенціалів позитивного та негативного електродів, що називають стандартною ЕРС.

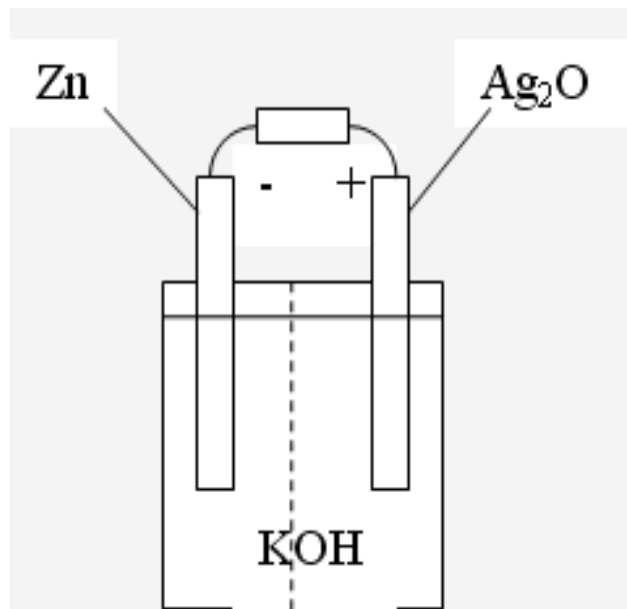


Рис. 1.1 – Схема первинного срібно-цинкового елемента

Таким чином, ЕРС ХДС залежить від природи й активності учасників струмоутворюючого процесу та від температури і не залежить від міжелектродних відстаней, розмірів електродів та інших конструкційних параметрів ХДС.

ЕРС можна розрахувати за зменшенням термодинамічного потенціалу:

$$E^0 = - \frac{\Delta G^0}{zF}, \quad (1.5)$$

або за зміною ентальпії струмоутворюючої реакції (рівняння Гіббса-Гельмгольца):

$$E = -\frac{\Delta H}{z \cdot F} + T \cdot \frac{\Delta E}{\Delta T}, \quad (1.6)$$

де z – число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції;

F – постійна Фарадея (96500 Кл, або 26,8 А*год),

$$\frac{\Delta E}{\Delta T}$$

– температурний коефіцієнт ЕРС (В/К), який можна визначити за зміною ентропії струмоутворюючого процесу:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{\Delta S}{z \cdot F}, \quad (1.7)$$

Для характеристики ХДС звичайно застосовують близьку до ЕРС напругу розімкненого кола $U_{p.k}$ (або напругу розірваного ланцюга $U_{p.l}$), що відповідає різниці стаціонарних потенціалів електродів непрацюючого ХДС і яка залежить також від ступеня розрядженості ХДС на момент виміру $U_{p.k}$.

Напруга на клеммах працюючого ХДС залежить від електричного струму, що проходить крізь електрохімічну систему та ілюструється за допомогою вольт-амперних кривих (рис. 1.2).

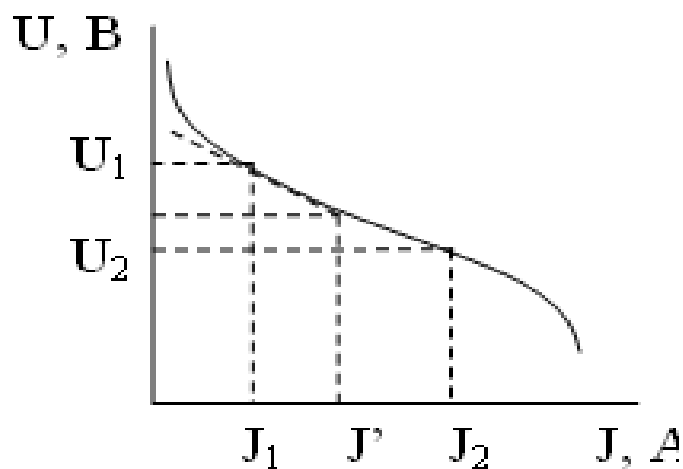


Рис. 1.2 – Вольт-амперна характеристика первинного хімічного елементу

Напруга при розряді завжди менша, а при заряді (акумулятора) U_z - більша $U_{p.к}$ на падіння напруги за рахунок омичних втрат $Jr_{ом}$ і поляризації позитивного (ΔE_+) та негативного (ΔE_-) електродів при роботі ХДС у нерівноважних умовах.

Спрощено це може бути виражено лінійними рівняннями:

$$U_p = U_{p.к} - [J_p r_{ом} + (\Delta E_+ + \Delta E_-)], \quad (1.8)$$

$$U_z = U_{p.к} + [J_p r_{ом} + (\Delta E_+ + \Delta E_-)] \quad (1.9)$$

Сума ($\Delta E_+ + \Delta E_-$), що умовно позначається як потенціал поляризації E_{II} , пропорційна струму розряду або заряду: $E_{II} = r_{II} \cdot J$.

Коефіцієнт пропорційності, що називають опором поляризації r_{II} , має розмірність омичного опору, проте у широкому інтервалі зміни струму r_{II} не підпорядковується закону Ома. Після підстановки значень E_{II} у рівняння (1.8) та (1.9) отримуємо:

$$U_p = U_{p.к} - J_p (r_{ом} + r_{II}) = U_{p.к} - J_p \cdot R_{зов}, \quad (1.10)$$

$$U_z = U_{p.к} + J_p (r_{ом} + r_{II}) = U_{p.к} + J_p \cdot R_{зов} \quad (1.11)$$

де $R_{зов} = r_{ом} + r_{II}$ - повний внутрішній опір ХДС.

Таким чином, при розряді:

$${}_p R_{зов} = \frac{(U_{p.к} - U_p)}{J_p}, \quad (1.12)$$

а при заряді:

$${}_z R_{зов} = \frac{(U_z - U_{p.к})}{J_z}. \quad (1.13)$$

На основі рис. 1.2 для заданого інтервалу навантаження:

$$R_{\text{зоб}} = (U_3 - U_1) / (J_1 - J_2). \quad (1.14)$$

або:

$$R_{\text{зоб}} = \operatorname{tg} \alpha. \quad (1.15)$$

де α – кут нахилу дотичної до вольт-амперної кривої при силі струму J .

Повний внутрішній опір зростає зі збільшенням ступеня розрядженості ХДС (при цьому зростають обидві складові $r_{ом}$ та $r_{П}$) і зменшується зі зростанням температури.

Поляризація електроду – зміщення електродного потенціалу при проходженні струму від рівноважного її значення – залежить від швидкості електродної реакції, що виражається густиною струму:

$$i = J / S \left(\frac{A}{\text{м}^2} \right). \quad (1.16)$$

де S – поверхня електроду.

Основними причинами поляризації електродів є:

- концентраційні зміни у розчині поблизу поверхні електроду (або у твердій фазі) при проходженні струму, які викликають ускладнення доставки активної речовини (дифузійна перенапруга або концентраційна поляризація);
- уповільненість самої електрохімічної реакції, що пов'язано з переходом заряду через фазову границю, що потребує підвищення різниці потенціалів для активізації процесу (електрохімічна перенапруга або активаційна поляризація);
- утворення перших зародків кристалів при відновленні оксидних електродів до металів (кристалізаційна поляризація).

Пасивація електродів (частіше за все спостерігається при анодному розчиненні електродів) пов'язана зі зміною структури активної маси при роботі ХДС, утворенням на поверхні металів густих оксидних шарів (пластів), що екранують та ізолюють її, або із адсорбцією на поверхні електроду кисню та

інших речовин. При цьому електрохімічні властивості електроду можуть змінитися таким чином, що швидкість реакції (струм) різко зменшиться, хоча запас активної речовини ще не вичерпаний. Схильність до пасивації особливо зростає при зниженні температури. У деяких випадках внаслідок збільшення поляризації електроду (якщо за допомогою зовнішніх пристроїв силу розрядного струму підтримувати постійною) на запасивованому електроді може початися інша реакція, наприклад виділення кисню замість анодного розчинення металу. Відповідно зменшується і розрядна напруга ХДС.

Графік зміни U_p за час розряду ХДС τ_p і зміни U_z за час його заряду τ_z при постійній силі струму називають розрядно-зарядною характеристикою акумулятора (рис. 1.3). Знявши зарядно-розрядні криві, можна визначити відповідні значення ємності, енергії, коефіцієнту корисної дії ХДС при його експлуатації в даному режимі. Оскільки перепад значень початкової U_{pn} і кінцевої U_{pk} напруг заряду, які визначаються електрохімічною системою ХДС та споживачем, може бути достатньо великим (рис. 1.4), для розрахунків використовують середні напруги розряду $U_{cp.p.}$. Цю величину визначають інтегруванням розрядної кривої (рис. 1.4) від 0 до τ :

$$U_{cp.p(z)} = \frac{1}{\tau_{p(z)}} \cdot \int_0^{\tau} U_{p(z)} d\tau_{p(z)}, \quad (1.17)$$

або як середнє арифметичне із n напруг, що вимірюються через однакові проміжки часу:

$$U_{cp.p(z)} = \frac{\sum_{i=0}^n U_{p(z)(i)}}{n}. \quad (1.18)$$

Напруга розряду ХДС залежить від конструкції, режиму розряду, температури, технологічних особливостей та інших факторів.

Розрядною ємністю, Q_p А·год, називають кількість електрики, що віддається ХДС у зовнішнє коло при даних режимах розряду, а зарядною

ємністю Q_3 – кількість електрики, яку необхідно передати розрядженому акумулятору для поновлення запасу активних речовин.

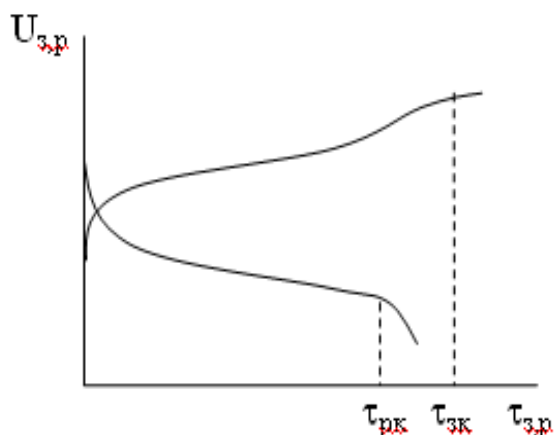


Рис. 1.3 – Зарядно-розрядна характеристика акумуляторної батареї

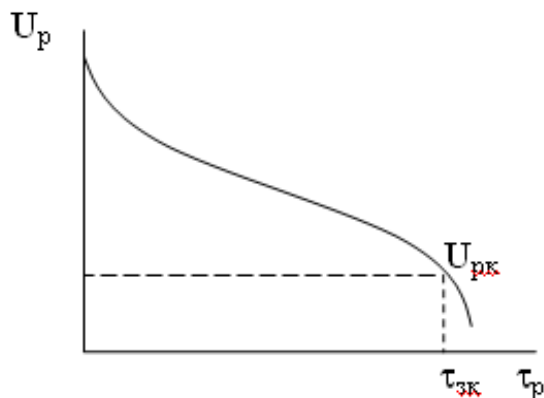


Рис. 1.4 – Розрядна характеристика хімічного джерела струму

У загальному випадку:

$$Q_{p(z)} = \int_0^{\tau} J_{p(z)} d\tau_{p(z)} . \quad (1.19)$$

При скінченних значеннях часу і напруги розряду при $J_p = const$:

$$Q_p = J_p \cdot \tau_p , \quad (1.20)$$

а при $R = const$ (якщо розряд ХДС ввести на постійний зовнішній опір):

$$Q_p = \frac{1}{R} \cdot \int_0^{\tau} U_p d\tau , \text{ або } Q_p = \frac{U_{cp.p}}{R} \cdot \tau_p \quad (1.21)$$

Ємність, яка гарантується заводом-виробником при нормальному режимі роботи ХДС, називається номінальною ємністю Q_n . У зв'язку з необхідністю врахування саморозряду ХДС його фактична ємність Q_ϕ перевищує Q_n на (10÷20) %. Теоретична ємність Q_T – ємність, яку дане ХДС міг би віддати, якщо коефіцієнт використання активних речовин, що приймають участь у струмоутворюючому процесі, K_{var} був рівним 100 %, - розраховують за

законом Фарадея: при участі в електрохімічній реакції $1/z$ молей речовини може бути отримана ємність, рівна $26,8 \text{ А} \cdot \text{год.}$ (узагальнений закон Фарадея):

$$Q_T = z \cdot F \cdot \frac{g}{M}. \quad (1.22)$$

Коефіцієнт використання активних речовин може бути визначений співвідношенням:

$$K_{\text{вар}} = \frac{g_T}{g}, \quad (1.23)$$

де g_T - кількість активної речовини, що приймає участь у струмоутворюючій реакції у відповідності до закону Фарадея, г:

$$g_T = k_e \cdot Q, \quad (1.23)$$

g - фактично використана при розряді до U_{pk} кількість активної речовини, г;

k_e - електрохімічний еквівалент, г/А·год:

$$k_e = \frac{M}{z \cdot F} \quad (1.24)$$

Значення g перевищує значення g_T , що зумовлено протіканням на електродах ХДС побічних процесів, а також тим, що $U_{pk} \neq 0$. У силу цих причин кількість електрики, отриманої при розряді закладеної в ХДС маси, менше теоретичної ємності, и $K_{\text{вар}}$, який може бути також обчислений за рівнянням:

$$K_{\text{вар}} = \frac{Q_\phi}{Q_T}, \quad (1.25)$$

як правило менше одиниці.

Можливість повного використання активних речовин обмежується рядом причин, наприклад, утворенням продуктів реакції, що не проводять струм, закупоренням пор пластин сполуками, що не розчинюються, нерівномірним використанням активних речовин по глибині пластини,

збільшенням електроопору електроліту та ін. Так само як і ємність, $K_{вар}$ ХДС визначається його конструкцією, режимами експлуатації та зберіганням.

Саморозряд ХДС – самовільна втрата ємності при його зберіганні – обумовлений протіканням побічних хімічних реакцій за участю активних речовин електродів та електроліту. Саморозряд виражається у відсотках (долях) відносно зниження ємності за час зберігання ХДС τ за рівнянням:

$$S = \frac{Q - Q_{\tau}}{Q} \cdot 100\% \quad (1.26)$$

де Q_{τ} – ємність після зберігання ХДС протягом часу τ (добы, місяці, роки).

Енергія W (Дж або Вт·год), що віддається ХДС споживачу при визначених режимах розряду (або що поглинається акумулятором при його заряді), може бути розрахована за рівняннями:

при

$$J_{p(z)} = const, \quad W_{p(z)} = Q_{p(z)} \cdot U_{cp.p(z)} = J_{p(z)} \cdot \tau_{p(z)} \cdot U_{cp.p(z)} \quad (1.27)$$

при

$$R = const, \quad W_p = \frac{U_{cp.p(z)}^2 \cdot \tau_p}{R} \quad (1.28)$$

Для порівняння енергетичних характеристик різних систем ХДС використовують величини теоретичної питомої енергії – енергії, віднесеної до одиниці маси або об'єму активних речовин при коефіцієнті їх використання, що дорівнює одиниці. Величина W_{num}^T постійна для даної електрохімічної системи. Практична питома енергія, що отримується при розряді ХДС, завжди менша теоретичної і залежить від конструкції та режиму експлуатації ХДС.

Потужність ХДС P (Вт) – робота, що виконується за одиницю часу і визначається за рівнянням:

$$P_p = J_p \cdot U_{cp.p}, \quad (1.29)$$

а теоретична потужність – рівнянням:

$$P_T = J \cdot U_{p.k.} \quad (1.30)$$

Питомі характеристики ХДС (ємність, енергія або потужність на одиницю маси або об'єму даного джерела струму) використовують для порівняння параметрів різних ХДС.

Так питомі характеристики за масою виражаються рівняннями:

$$\psi Q_{num} = Q_p / \psi(A \cdot g o d / \kappa g) \quad (1.31)$$

$$\psi W_{num} = W_p / \psi(B m \cdot g o d / \kappa g) \quad (1.32)$$

$$\psi P_{num} = P_p / \psi(B m / \kappa g) \quad (1.33)$$

Питомі характеристики за об'ємом відповідно:

$$_V Q_{num} = Q_p / V(A \cdot g o d / d m^3) \quad (1.34)$$

$$_V W_{num} = W_p / V(B m \cdot g o d / d m^3) \quad (1.35)$$

$$_V P_{num} = P_p / V(B m / d m^3) \quad (1.36)$$

Дуже інформативними є графіки залежності W_{num} від P_{num} для різних електрохімічних систем ХДС.

Для характеристики ефективності використаного зарядного струму та енергії в акумуляторах користуються віддачею за струмом $\eta_Q = Q_p / Q_z$ і віддачею за енергією $\eta_W = W_p / W_z$, вираженими у долях від одиниці, або у відсотках. Аналогічно визначають коефіцієнт використання напруги, або віддачу за напругою $\eta_U = U_{cp.p} / U_{cp.z}$.

Якщо струми заряду і розряду акумулятора постійні, то $\eta_W = \eta_Q = \eta_U$.

Дуже важливим для характеристики ХДС є такі показники, як зберігання (максимальний строк зберігання, після якого ХДС ще віддає обумовлену технічними умовами ємність) і термін служби (ресурс). Для

аккумуляторів ресурс визначається кількістю циклів заряд-розряд, після яких ємність знижується не більше, ніж на $(20 \div 25) \% Q_n$.

При послідовному з'єднанні ХДС в батарею розрядна напруга батареї дорівнює сумі U_p окремих її елементів, в той час, як струм розряду (і ємність) батареї визначаються відповідними величинами окремого елемента. При паралельному з'єднанні ХДС напруга на клеммах батареї дорівнює U_p окремого елемента, а J_p і Q_p відповідно додаються. Кількість енергії, що віддається батареєю ХДС, $W_p = Q_p \cdot U_p$ не залежить від засобу їх включення.

Лабораторна робота № 1

Дослідження електричних параметрів марганцево-цинкових первинних елементів з сольовим електролітом

Мета роботи – вивчити принцип роботи та конструкції первинних марганцево-цинкових елементів з сольовим електролітом та дослідити процеси їх розряду при різних зовнішніх навантаженнях.

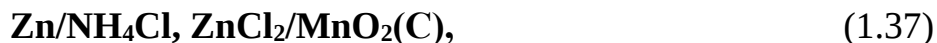
Завдання на роботу

1. Зняти залежність розрядної напруги елементу від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного елементу.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

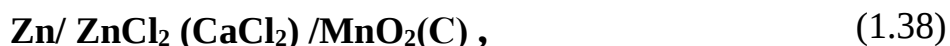
Короткі специфічні теоретичні відомості

Марганцево-цинкові елементи з сольовим електролітом (МЦС) до недавнього часу були найбільш розповсюдженими первинними хімічними джерелами струму, що відповідали поставленим вимогам та мали найнижчу вартість у порівнянні із іншими ХДС. Однак останнім часом багато виробників скорочують їх виробництво або повністю відмовляються від них, що пояснюється підвищенням вимог виробників сучасного електронного устаткування до електричних параметрів джерел живлення.

Принципова електрохімічна схема МЦС має наступний вигляд:



при використанні в якості електроліту розчину хлориду амонію з додаванням хлориду цинку;



при використанні в якості електроліту розчину хлориду цинку з додаванням хлориду кальцію.

Основний струмоутворюючий процес при використанні в якості електроліту хлориду амонію описується наступним електрохімічним рівнянням:



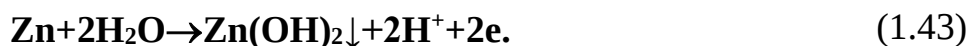
При використанні в якості електроліту хлориду цинку матимемо:



Сумарний катодний процес в елементах із хлоридно-амонієвим електролітом описується наступним електрохімічним рівнянням:



На аноді в МЦС відбуваються наступні два процеси:



Саморозряд МЦС елементів (близько 30 % за рік) відбувається внаслідок корозії цинку за реакціями:



Структурна схема внутрішніх процесів, що відбуваються в МЦС при розрядженні показана на рис. 1.5

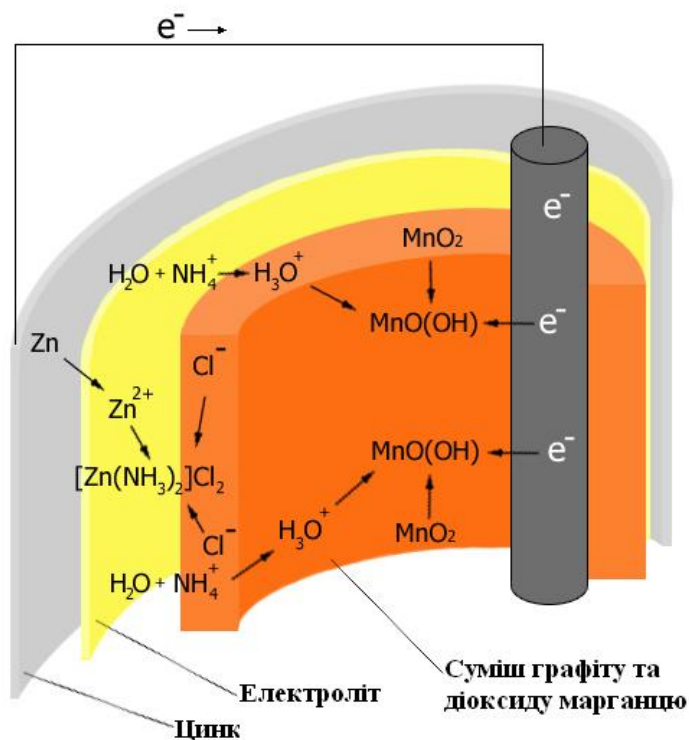


Рис. 1.5 - Структурна схема процесів в циліндричному МЦС

Конструкція циліндричного МЦС. В циліндричних сольових елементах (рис. 1.6) корпус виготовлений із цинку що являється негативним електродом 2. Позитивний електрод 4 являє собою брикет зі спресованої активної маси, зволоженої електролітом, в центрі якої розміщений струмовідвід 5 – вугільний стержень, просочений речовинами на основі парафіну для зниження втрат води в електроліті. Зверху струмовідвід обжатиї металічним ковпачком. Електроліт в сепараторі 3 загущений. В елементах є газова камера 1, в яку поступають гази, що виділяються при розряді та саморозряді. Для зменшення вірогідності протікання електроліту елемент поміщають в полімерний або картонний футляр 6.

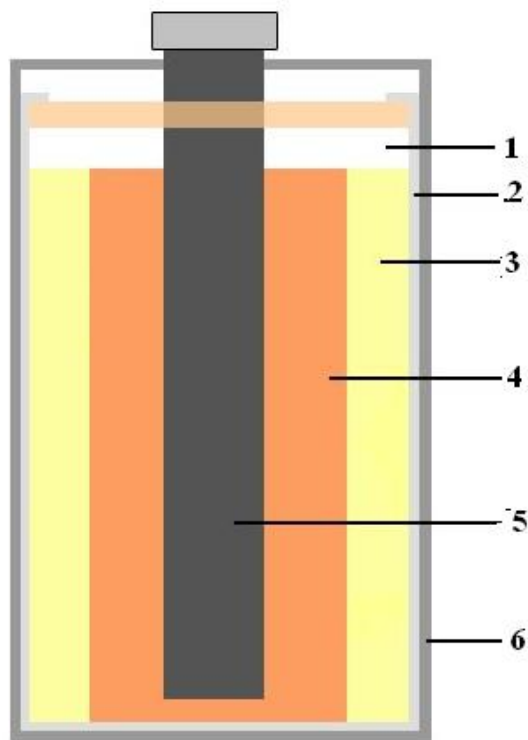


Рис. 1.6 - Принципова схема циліндричного МЦС:

- 1 – газова камера;
- 2 – негативний цинковий електрод;
- 3 – загущений електроліт;
- 4 – суміш графіту та діоксиду марганцю ($C + MnO_2$);
- 5 – графітовий стержень;
- 6 – захисний корпус.

Електроди та електроліт. Активна маса позитивного електроду складається із суміші діоксиду марганцю (MnO_2) з лускоподібним графітом або ацетиленовою сажею та електролітом. Технологія виготовлення MnO_2 відіграє важливу роль на електричних характеристиках елементів. Графіт та сажа збільшують електричну провідність активної суміші. Їх масова частка складає від 8 до 20 % в залежності від призначення джерела струму. Для підвищення ступеня використання окисника активну масу просочують розчином електроліту.

Негативний електрод виготовляють з корозійностійкого цинку високого ступеня чистоти (масова частка цинку складає 99,94%). Цинк містить невелику кількість свинцю, галію або кадмію (десяті або соті долі відсотка), що являються інгібіторами корозії.

Електролітом в елементах даної системи раніше використовували розчин хлориду амонію (NH_4Cl). Хлорид амонію приймає участь в струмоутворюючих реакціях, забезпечує іонну провідність електроліту та стабілізує рН електроліту при невеликих струмах розряду. Однак утворення нерозчинних комплексних сполук, що випадають в катодній масі, призводить, з однієї сторони, до збільшення внутрішнього опору елементу, а з іншого – до надлишкового виведення електроліту з області реакції. В зв'язку з цим пізніше електроліт з розчину NH_4Cl замінили на розчин хлориду цинку, іноді з додаванням хлориду цинку (ZnCl_2). Такі МЦС можуть розряджатись більш тривалий час з відносно високими густинами струму та мають більш пологі розрядну криву. Хлорид цинку прискорює загущування електроліту та володіє буферними властивостями. Для пониження температури замерзання електроліту в його склад вводять хлорид кальцію (CaCl_2). Для запобігання зрідження електроліту при підвищених температурах в електроліт також вводять біхромат калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) та сульфат хрому ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$).

Параметри. Основними недоліками цих елементів є значна швидкість зниження напруги на протязі всього розряду (рис.1.6) та значному зменшенні ємності що віддається, при збільшенні струму розряду. Кінцева розрядна

напруга встановлюється в залежності від навантаження в інтервалі від 0,7 до 1,0 В.

При перервному розряді середніми та великими струмами працездатність елементів значно збільшується в порівнянні з безперервним режимом роботи. Однак при малих розрядних струмах та багатомісячних перервах в роботі ємність їх може знижуватись в наслідок саморозряду.

Елементи працездатні в інтервалі температур від $(-40 \div +60)$ °С. При тривалій дії високої температури збільшується саморозряд елементів. А при низькій температурі помітно зменшується ємність.

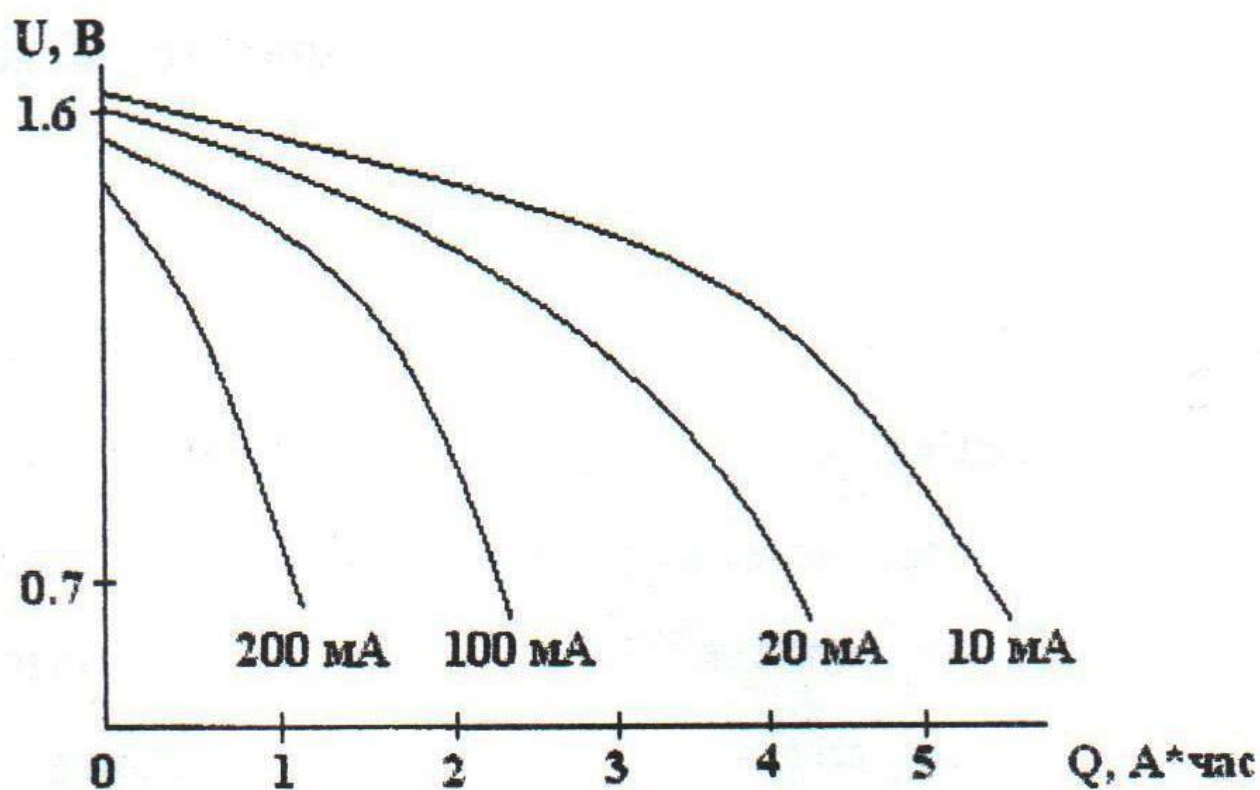


Рис. 1.7 – Типова розрядна крива МЦС при різних розрядних струмах

Опис експериментальної установки. Розряд МЦС елементів проводять за схемою зображеною на рис. 1.7. Вольтметром V (В) вимірюють розрядну напругу елементу через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму, а реостатом встановлюється зовнішнє навантаження на елемент.

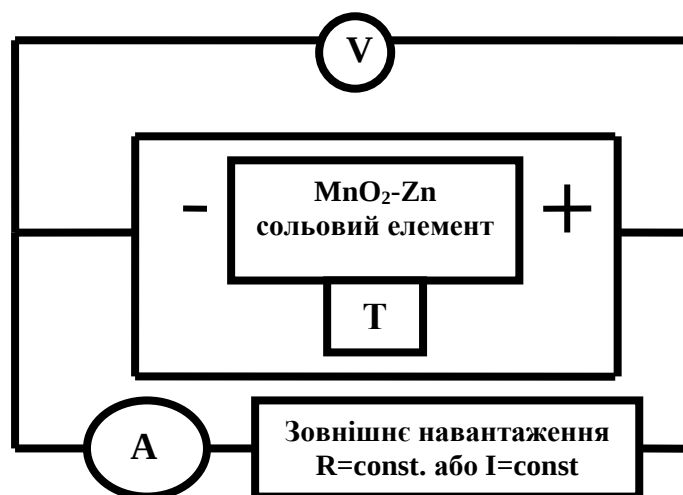


Рис. 1.8 – Принципова схема розряду первинних МЦС

Порядок виконання роботи

1. Зібрати схему розряду первинного елемента з обов'язковою перевіркою всіх контактів та з'єднань.
2. За вказівкою викладача встановити задане навантаження на ХДС (за допомогою постійного опору).
3. Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елемента та перевіряти значення струму.
4. Виміряні значення занести до таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Результати вимірювань процесу розряду первинного ХДС системи MnO₂ – Zn з сольовим електролітом.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

5. Побудувати на міліметровому папері розрядні криві первинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$ та $U_p = f(I_p)$.

6. Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду та порівняти його з іншими значеннями.
7. Порівняти розрядні криві МЦС та на їх основі дати рекомендації по області використання.
8. Підготувати контрольні питання та протокол до здачі на наступне заняття.

Лабораторна робота № 2

Дослідження електричних параметрів марганцево-цинкових первинних елементів з лужним електролітом

Мета роботи – вивчити принцип роботи та конструкції первинних марганцево-цинкових елементів з лужним електролітом та дослідити процеси їх розряду при різних зовнішніх умовах.

Завдання на роботу

1. Зняти залежність розрядної напруги елементу від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного елементу.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Короткі специфічні теоретичні відомості

Лужні марганцево-цинкові первинні елементи (МЦЛ) розпочали виготовляти в середині 20-го століття. Однією із перших їх промисловий випуск освоїла компанія Duracell (США). У всьому світі у виробництві спостерігається стабільна тенденція по збільшенню частки більш енергоємних лужних марганцево-цинкових елементів.

Принципова схема МЦЛ має наступний вигляд:

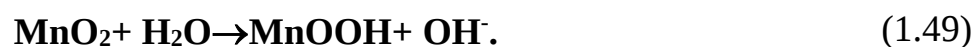


при використанні в якості електроліту гідроксиду калію (або гідроксиду натрію).

Сумарний струмоутворюючий процес має вигляд:



Катодний процес в даних елементах описується наступним електрохімічним рівнянням:



Анодний процес в даних елементах описується наступним електрохімічним рівнянням:



Електроди та електроліт. В якості активного матеріалу аноду використовують порошкоподібний цинк високого ступеня чистоти. Для зменшення швидкості корозії цинк може бути легований добавками свинцю (Pb), індію (In), вісмуту (Bi) та алюмінію (Al). Швидкість корозії цинку значно зростає при збільшенні вмісту в ньому заліза (Fe), тому дуже важливо понижати частку заліза до мінімального рівня. Середній діаметр частинок цинку – в гранях 155-255 мкм, питома поверхня складає біля 0,02 м²/г.

Активна маса аноду містить цинк, згущувач (гель-компонент), розчин електроліту, оксид цинку та інгібітор корозії у співвідношеннях наведених в табл. 1.2. В якості гель-компоненту використовують целюлози, поліакрилати, полівініловий спирт та ін. полімери.

Таблиця 1.2 – Типовий склад анодної маси МЦЛ

Компонент	Вміст (мас. %)
Порошок цинку	55-75
Розчин КОН (32-55%)	25-45
Оксид цинку	до 2
Згущувач	0,4-2
Інгібітор корозії	до 0,05

Активна маса катоду містить окрім MnO₂, графіт або ацетиленову сажу, розчин КОН та зв'язуючі компоненти у співвідношеннях наведених в табл. 1.3. Вміст компонентів в активній масі катоду у різних виробників може варіюватись в широкому діапазоні.

В якості електроліту застосовують концентровані розчини КОН (інколи NaOH) з додаванням оксиду цинку (ZnO) а інколи гідрооксиду літію (LiOH). Електроліт загущений природними або синтетичними полімерними сполуками, що містять OH-групи.

Таблиця 1.3 – Типовий склад катодної маси МЦЛ

Компонент	Вміст (мас. %)
Діоксид марганцю	79-85
Вуглець	7-10
Розчин КОН (35-55%)	7-10
Связующее	0-1

Конструкція циліндричного МЦЛ. Конструкція циліндричних МЦЛ (рис.1.9) дещо відрізняється від МЦС. Анодна маса 3 у вигляді цинкового порошку, просоченого загущеним лужним електролітом, розташовується у внутрішній частині елемента з використанням струмовідводу у вигляді латунного стержня 2. Від позитивної активної маси (діоксиду марганцю змішаного з графітом або сажею) 5, анод відділений сепаратором 4, також

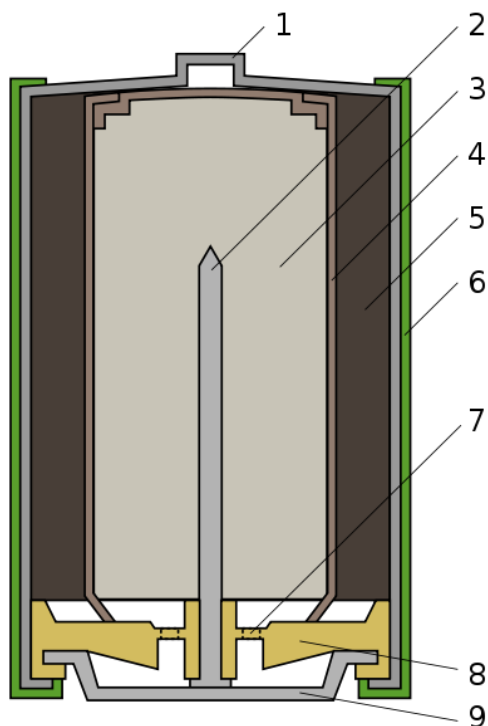


Рис. 1.9 - Принципова схема

циліндричного МЦЛ:

- 1 – струмовідвід позитивного електрода;
- 2 – струмовідвід негативного електрода;
- 3 – активна маса негативного електрода;
- 4 – сепаратор;
- 5 – активна маса позитивного електрода;
- 6 – ізолююча оболонка;
- 7 – запобіжна мембрана;
- 8 – прокладка.

просоченим електролітом. Струмовідвід позитивного електрода, на відміну від сольового елемента, виконаний у вигляді сталевого нікельованого стакану 1, а

негативний - у вигляді сталевий тарілки 9. Оболонка 6 ізолює струмовідвід негативного електроду і запобігає короткому замиканню, яке може виникнути при встановленні декількох елементів в батарейний відсік. Прокладка 8 сприймає тиск газів, що утворюються при роботі. Виділення газів в лужному елементі значно менше, ніж в сольовому, тому розмір камери для їх збору теж менший. Для запобігання вибуху батареї при неправильному використанні (наприклад, короткому замиканні), в ній є запобіжна мембрана 7. При перевищенні тиску газів відбувається розрив мембрани і розгерметизація елемента в наслідок чого зазвичай є витікання електроліту.

Параметри. Через більш щільну активну масу та застосування сталю корпусу лужні елементи при тих же розмірах зазвичай важчі сольових на 25-50 %.

Розрядна характеристика має більш пологий характер в порівнянні із МЦС (рис. 1.10).

Ємність МЦЛ зменшується при збільшенні струму розряду та зниженні температури, однак повільніше, ніж у МЦС. Питома ємність елементів з лужним електролітом приблизно в 1,5 рази перевищує питому ємність елементів із сольовим електролітом. При розряді великими струмами ця відмінність досягає 4÷10- раз.

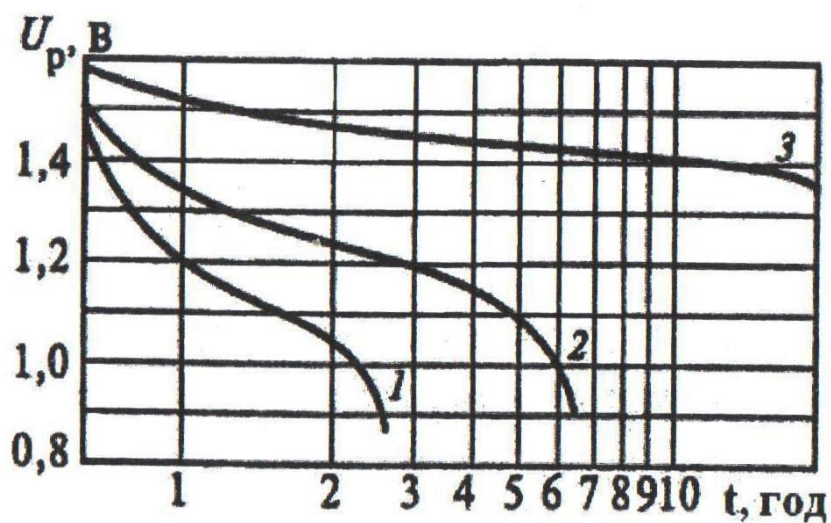


Рис. 1.10 – Типова розрядна крива МЦЛ типорозміру 373 при температурі 20°C в режимі безперервного розряду струмом: 1 – 250 мА, 2 – 150 мА, 3 – 20 мА

Ємність джерела струму при перервному розряді середніми та великими нормованими струмами вища, ніж при безпервному розряді.

Опис експериментальної установки. Розряд МЦЛ елементів проводять за схемою зображеною на рис. 1.11. Вольтметром V (В) вимірюють розрядну напругу елементу через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму, а реостатом встановлюється зовнішнє навантаження на елемент.

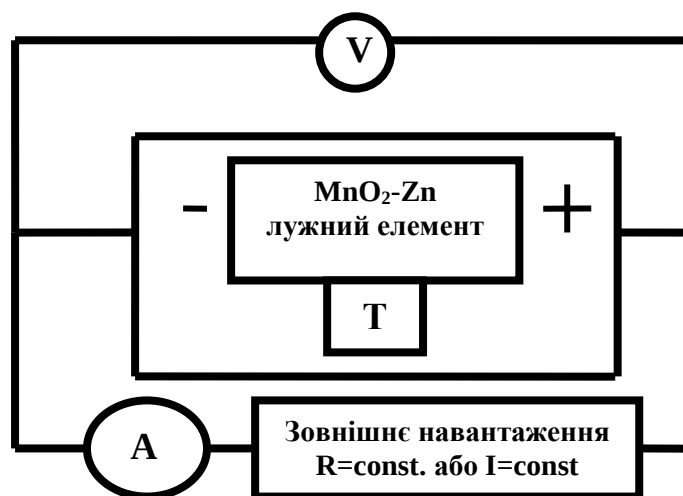


Рис. 1.11 – Принципова схема розряду первинних МЦЛ

Порядок виконання роботи

1. Зібрати схему розряду первинного елемента з обов'язковою перевіркою всіх контактів та з'єднань.
2. За вказівкою викладача встановити задане навантаження на ХДС (за допомогою реостату).
3. Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елемента та перевіряти значення струму.
4. Виміряні значення занести до таблиці 1.4.
5. Побудувати на міліметровому папері розрядні криві первинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$ та $U_p = f(I_p)$.
6. Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду та порівняти його з іншими значеннями.

7. Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.4 – Результати вимірювань процесу розряду первинного ХДС системи $\text{MnO}_2 - \text{Zn}$ з лужним електролітом.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

8. Порівняти розрядні криві МЦЛ та на їх основі дати рекомендації по області використання.

Завдання для самостійної підготовки.

1. Розглянути конструкції та технології виробництва МЦ елементів.
2. Вивчити механізми струмоутворюючих процесів на позитивних електродах в слабокислом та лужному середовищах. Реакції, що протікають на негативних електродах.
3. Вивчити особливості роботи цих елементів. Розглянути причини саморозряду, фактори, що впливають на їх зберігання.

Контрольні запитання до лабораторної роботи №1 та №2

1. Охарактеризуйте загальні принципи роботи первинних та вторинних ХДС, паливних елементів.
2. Як можна теоретично обчислити ЕРС ХДС? Що впливає на ЕРС? У чому різниця $U_{p.k}$ від ЕРС?
3. Наведіть приклади трьох електрохімічних систем, що використовуються в якості ХДС. Напишіть часткові та сумарні струмоутворюючі реакції до кожного ХДС.

4. Наведіть графічні залежності різних типів розрядних кривих. Яка інформація о роботі ХДС може бути отримана на їх основі? Укажіть на графіках початкову і кінцеву напругу розряду.
5. Що таке теоретична, номінальна та фактична ємності із розрядних характеристик ХДС?
6. Як можна визначити розрядну і зарядну ємності із зарядно-розрядних характеристик ХДС? Як визначити ємність при розряді ХДС на постійний опір і за постійної сили струму?
7. Як можна визначити K_{var} , від яких факторів залежить величина цього коефіцієнта?
8. Як можна визначити енергію та потужність ХДС? Яка максимальна корисна потужність, яку розвиває ХДС?
9. У яких випадках застосовують послідовне, у яких – паралельне з'єднання ХДС в батареї? Наведіть схеми включення.
10. Чим відрізняються струмоутворюючі процеси на позитивних електродах МЦ ХДС у слабо кислому і лужному середовищах? Наведіть рівняння реакцій і відповідні їм вирази для рівноважних потенціалів.
11. Як впливає склад електроліту на розрядних характеристиках МЦ елементів?
12. Напишіть рівняння можливих процесів, що протікають у МЦ елементах з сольовими та лужними електролітами.
13. Що є основною причиною саморозряду МЦ елементів? Які міри приймають для його зменшення?
14. Первинний і вторинний механізми анодного розчинення цинку у лужних електролітах. Особливості роботи ХДС у цих умовах.
15. Де застосовують МЦ елементи? Які їх переваги над іншими первинними ХДС аналогічного призначення, які недоліки?
16. Чим викликана необхідність пошуку і розробки нових електродних матеріалів для первинних ХДС? Які з них є перспективними в якості анодного матеріалу?

Література до лабораторних робіт №1 та №2

1. Варламов В. Р., Современные источники тока: Справочник. – М.: ДМК, 2001.
2. В. В. Романов, Ю. М. Хашев, Химические источники тока. – М.: Советское радио, 1978.
3. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.
4. В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский, Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990, 240с.
5. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.

Лабораторна робота № 3

Дослідження електричних параметрів первинних літієвих елементів

Мета роботи – вивчити принцип роботи та конструкції первинних літієвих елементів та дослідити процеси їх розряду при різних зовнішніх умовах.

Завдання на роботу

1. Зняти залежність розрядної напруги елементу від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного елементу.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Короткі специфічні теоретичні відомості

Первинні ХДС з літієвими анодами вважаються у теперішній час найбільш перспективними. Перші зразки елементів з літієвим анодом з'явилися в 60-х роках минулого століття, а вже у 70-х роках було налагоджене їх широкомасштабне виробництво. Робота джерел струму з літієвим анодом базується на двох положеннях:

- використовуються неводні апротонні електроліти;
- самочинне покриття поверхні літієвого аноду пасивною плівкою, що володіє властивостями твердого електроліту з провідністю по іонам Li^+ (така плівка не перешкоджає анодному розчиненню літію, але запобігає взаємодії аноду з електролітом, тобто запобігає корозії літію).

Літій володіє великим електронегативним потенціалом ($-3,04 \text{ В}$) і найменшою теоретичною витратою металу на А·год ємності ($0,259 \text{ г/А·год}$). Літій дуже легкий і м'який метал з низьким питомим опором ($\sim 10^{-8} \text{ Ом·м}$) і високою хімічною активністю. Він кородує у газовому середовищі, енергійно розкладаючи сліди води:



У сухому повітрі літій вкриває шар оксиду (у вологому - гідроксиду) і він (літій) пасивується. Чистий метал може реагувати з більшістю здатних до відновлення органічних та неорганічних речовин. Усе це накладає обмеження на вибір активних мас, електролітів, конструкції літієвих елементів і умови їх виробництва. Для роботи з літієм звичайно використовують атмосферу сухого інертного газу або повітря з вмістом води у ньому не більше $0,3 \text{ г/м}^3$. Необхідний надійний контроль вологості повітря і вмісту води у апротонних диполярних розчинниках, що звичайно використовуються для приготування розчинів електролітів, - пропіленкарбонат (ПК), ацетонітріл (АН), γ - бутіролактон, тетрагідрофуран, диметилсульфатоксид, тіоніл хлорид та ін. Необхідне також ретельне очищення розчинників та солей, що використовуються у якості електроліту; **LiClO₄**, **LiAlCl₄**, **AlCl₃**, фтор борати і гексафторарсенати літію, з оптимальною концентрацією $\sim 1 \text{ моль/л}$. У ХДС з літієвими анодами застосовують також розплавлені електроліти, що вміщують **LiCl** (частіше за все евтектична суміш **LiCl+KCl** з температурою плавлення $400-600^\circ\text{C}$).

У якості катодної активної маси в літієвих ХДС використовують оксиди металів (**MnO₂**, **V₂O₅**, **MoO₃**, **WO₃**, **CuO**, **TiO₂**) і деяких неметалів (**SO₂**, **SOCl₂**), а також халькогеніди, сульфід заліза, титану, міді, фториди вуглецю. Процеси відновлення катодної активної маси як правило проходять у твердій фазі. Літій поводить себе як електрод першого роду.

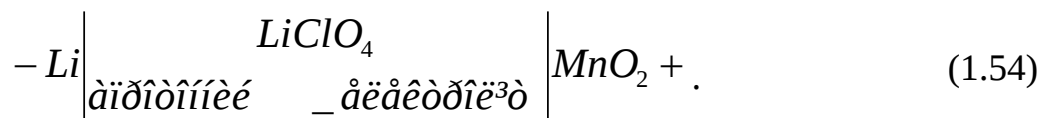
Механізм відновлення оксидів в апротонних розчинниках відрізняється від процесів відновлення у водному середовищі тим, що роль протона грають катіони літію, які по топонімічній реакції занурюються у кристалічну ґратку оксиду, утворюючи нові тернарні сполуки, наприклад: **Li+MnO₂+2e⁻→MnOOLi**; **xLi+V₂O₅→Li₂V₂O₅**. При цьому занурення катіону літію у нестехіометричні оксиди проходить без порушення будови кристалічної

гратки. Для оксидів з об'ємом елементарної комірки $6 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^3$ занурення Li^+ супроводжується її руйнуванням:



На процеси електровідновлення катодних матеріалів впливає природа розчинника.

Елементи на основі апротонних (АПР) розчинників, що випускаються промисловістю і у яких використовується MnO_2 (ДМЛ елементи):



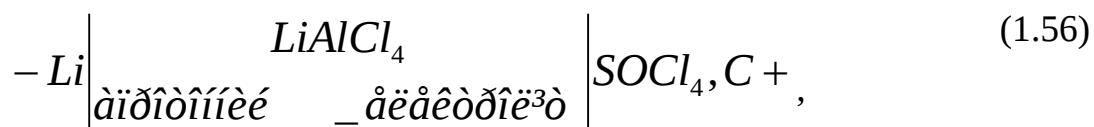
дискової або циліндричної з електродами рулонного типу конструкції масою від 0,8 до 1,3 г, отримали широке розповсюдження і використовуються у малогабаритній обчислювальній та радіоелектронній апаратурі. За напруги $\sim 3 \text{ В}$ вони мають малий саморозряд і добру збереженість, працюють у широкому діапазоні температур, питома енергія досягає $200 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}$ за невеликої питомої потужності, оскільки густини струму розряду не перевищують $1 \text{ мА} / \text{см}^2$.

Універсальними є ХДС системи:



герметичної конструкції із спіральними електродами із прокатної літєвої фольги. Струмоутворююча реакція в елементі $2\text{Li} + 2\text{SO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $U_{p.k.} = 3 \text{ В}$; $W_{\text{пит}} = 330\text{--}340 \text{ Вт} \cdot \text{год} / \text{кг}$; $P_{\text{пит}} = 100 \text{ Вт} / \text{кг}$. Елементи працездатні у широкому інтервалі температур від -60°C до $+60^\circ\text{C}$, при цьому зберігаються горизонтальні розрядні характеристики. Втрати ємності 10 років зберігання складають 25 %. Використовують ці ХДС у військовій та космічній техніці, для живлення апаратури метеозондів, у радіозв'язку та охоронній сигналізації.

Найкращі показники у ХДС системи:



в якій протікає реакція: $2SOCl_2 + 4Li \rightarrow 4LiCl + SO_2 + S$. Елементи володіють стабільними розрядними характеристиками (рис. 1.12): $U_p = (3 \div 3,7)$ В, $W_{\text{пит}} = 600$ Вт·год/дм³; $P_{\text{пит}} = (30 \div 50)$ Вт/кг. Працездатні в інтервалі температур від -70°C до $+70^\circ\text{C}$, збереженість при кімнатній температурі $(5 \div 10)$ років, використовуються у космічній і спеціальній техніці. Ефективність характеристик первинних ХДС, що застосовуються найчастіше, з літєвими анодами знижується в залежності від катодних активних мас, що використовуються, в ряду: $Li/SOCl_2 > Li/SO_2 > Li/MnO_2 > Li/(CF_x)_n$.

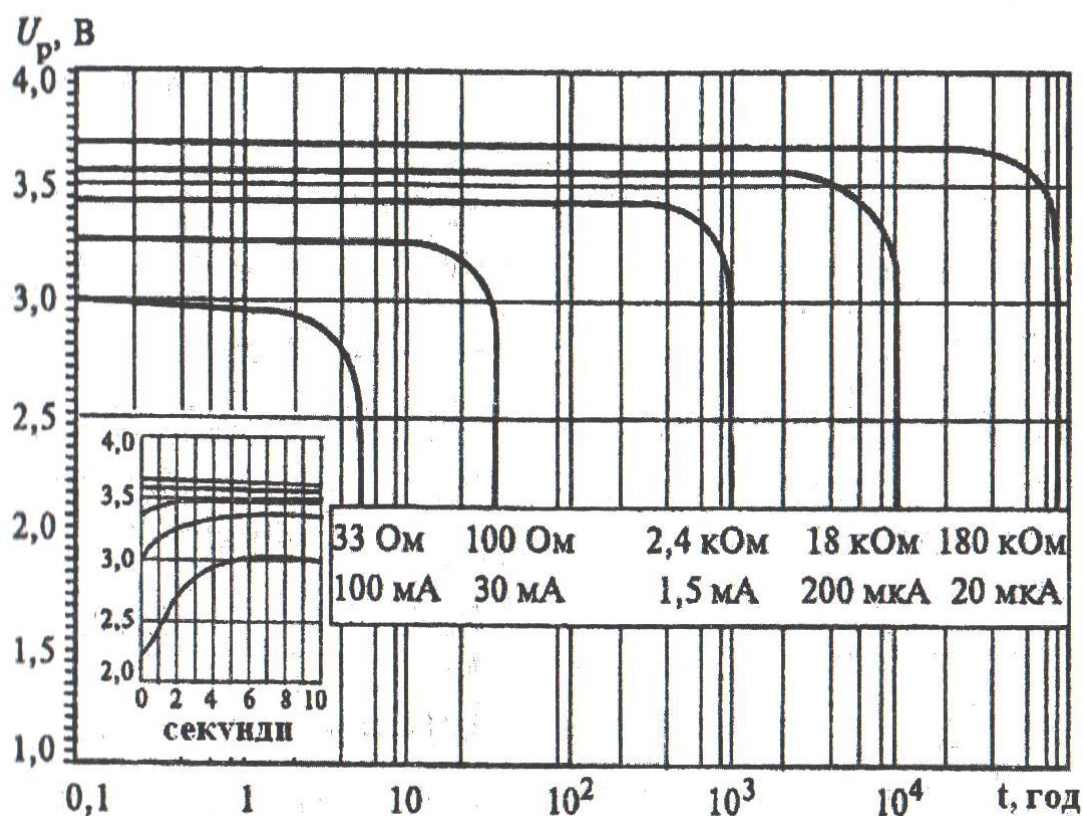


Рис. 1.11 – Розрядна характеристика первинного літєвого елементу системи $Li/SOCl_2$ при різних опорах навантаження

Конструкції літієвих первинних елементів.

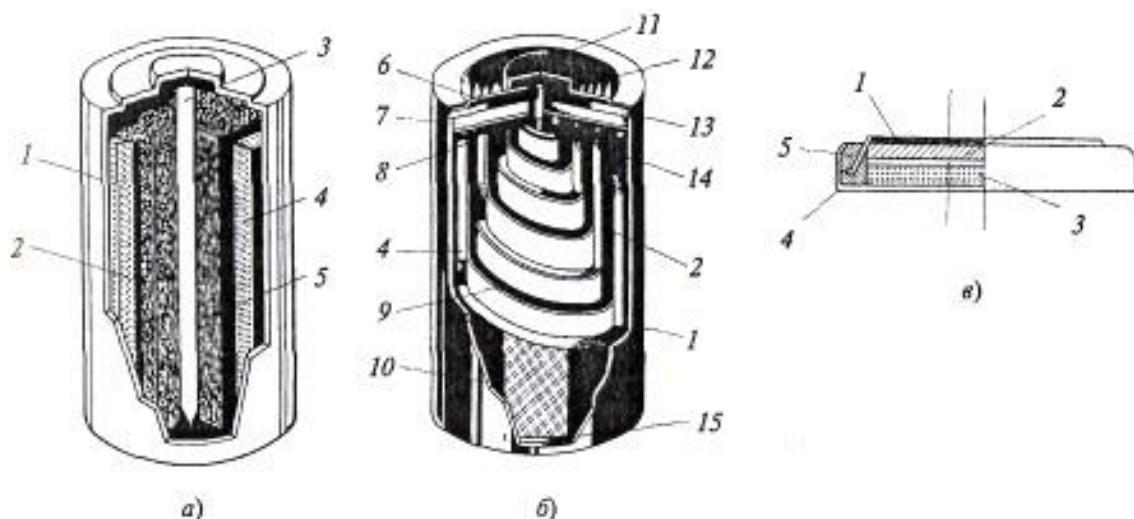


Рис. 1.14 – Приклади конструкцій первинних літієвих елементів.

а – набивна конструкція; *б* – рулонна конструкція; *в* – дискова конструкція; 1 – корпус із нержавіючої сталі; 2 – сепаратор з електролітом; 3 – струмовідвід; 4 – літієвий анод; 5 – катод із вуглецевого матеріалу; 6 – плавкий запобіжник; 7 – кишка із нержавіючої сталі; 8 – нікелевий струмовідвід; 9 – катод; 10 – анодна сітка; 11 – кришка струмовивід; 12 – ущільнювач; 13 – прокладка; 14 – вузол герметизації; 15 – ізолятор.

Опис експериментальної установки. Розряд літієвих елементів проводять за схемою зображеною на рис. 1.15. Вольтметром V (В) вимірюють розрядну напругу елементу через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму, а реостатом встановлюється зовнішнє навантаження на елемент.

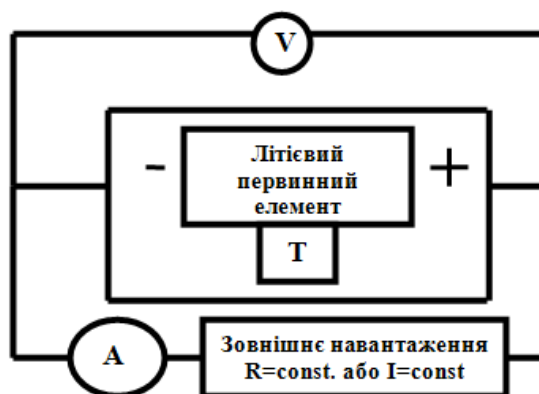


Рис. 1.15 – Принципова схема розряду первинних літієвих елементів

Порядок виконання роботи

1. Зібрати схему розряду первинного елементу з обов'язковою перевіркою всіх контактів та з'єднань.
2. За вказівкою викладача встановити задане навантаження на ХДС (за допомогою реостату).
3. Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елементу та перевіряти значення струму.
4. Виміряні значення занести до таблиці 1.5.
5. Побудувати на міліметровому папері розрядні криві первинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$ та $U_p = f(I_p)$.
6. Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду та порівняти його з іншими значеннями.
7. Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.5 – Результати вимірювань процесу розряду літієвого первинного елементу.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

8. Порівняти розрядні криві літієвого елементу та на їх основі дати рекомендації по області використання.

Контрольні питання

1. Охарактеризуйте фізико-хімічні властивості літію, як вони впливають на технологію виробництва літієвих ХДС?
2. Які розчинники використовують для виготовлення розчинів електролітів, які електроліти застосовують у первинних літієвих ХДС?

3. Які речовини використовують в якості катодних активних мас первинних літієвих ХДС?
4. Особливості струмоутворюючих процесів, що протікають у первинних літієвих ХДС на основі апротонних розчинників?
5. Як впливають на розрядні характеристики літієвих елементів температура, густина струму розряду та інші фактори?
6. Особливості конструкції та технології виробництва літієвих ХДС з неводними електролітами?
7. Наведіть два-три приклади літієвих ХДС, струмоутворюючі реакції та основні експлуатаційні характеристики.
8. Перерахуйте переваги (та недоліки) літієвих елементів у порівнянні з іншими первинними сухими ХДС.
9. Порівняйте основні експлуатаційні характеристики літієвих та інших первинних ХДС. Які перспективи розвитку виробництва ХДС з літієвими анодами?

Література

1. Варламов В. Р., Современные источники тока: Справочник. – М.: ДМК, 2001.
2. В. В. Романов, Ю. М. Хашев, Химические источники тока. – М.: Советское радио, 1978.
3. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.
4. В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский, Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990, 240с.
5. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.

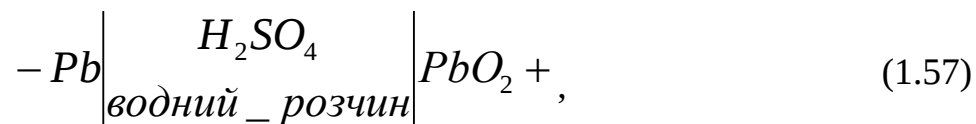
Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №4 та №5

З моменту створення (1858 р.), свинцеві акумулятори та батареї стали масовими ХДС. Володіючи відносно високою питомою потужністю, ці акумулятори знаходять різне практичне застосування. На базі свинцевих акумуляторів комплектується більшість стаціонарних та значна частина вагонних, тепловозних та тягових батарей. До традиційних областей використання свинцевих акумуляторів в останнє десятиліття додалися автономні електростанції, занурювальні підводні апарати, електромобілі, побутова оргтехніка.

У акумуляторах використовуються зворотні електрохімічні системи, в яких запас використаних у процесі роботи ХДС активних речовин може бути відновлений шляхом заряду – при пропусканні через систему постійного струму в напрямку, протилежному струму розряду.

Основними типами вторинних ХДС є свинцево-кислотні та лужні акумулятори.

Не дивлячись на більш ніж п'ятдесятирічний строк експлуатації, свинцево-кислотні акумулятори, в яких використовується електрохімічна система:



все ще дуже широко використовуються. Це пояснюється відносною дешевизною акумуляторів, стабільними розрядними характеристиками, можливістю експлуатації в імпульсних режимах, при яких $P_{\text{пит}}$ може досягати (150÷300) Вт/кг, працездатністю в широкому температурному інтервалі (від -50°C до +50 °C), надійністю в роботі. Типи пластин та деякі характеристики свинцевих кислотних акумуляторів різного призначення наведені у табл. 1.6.

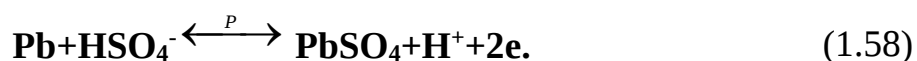
При розряді акумулятора використовується сірчана кислота, та активні маси обох електродів що перетворюються у сульфат свинцю ($PbSO_4$).

Таблиця 1.6 – Характеристики свинцево-кислотних акумуляторних батарей

Акумулятор	Пластини	Питома енергія		Ресурс	
		Вт·год /кг	кВт·год /м ³	цикли заряд- розряд	роки
1	2	3	4	5	6
Стартерний (автомобілі, мотоцикли, мопеди)	катоди та аноли намазні	26-28	60-70	100-300	2-4
Тяговий (електровози, електронавантажувачі)	катоди панцирні, аноли намазні	20-28	55-75	800- 1200	4-6
Стаціонарний (системи автономного та резервного електроживлення)	катоди поверхневі, аноли коробчасті намазні	8-12	-	-	10-12

Механізм струмоутворюючих реакцій описується наступними рівняннями:

На аноді:



На катоді:



Сумарна струмоутворююча реакція:



Зміна густини електроліту свинцево-кислотної акумуляторної батареї зображено на рис.2.1. За наближеною формулою можна визначити напругу кожного елементу акумуляторної батареї в залежності від густини розчину сірчаної кислоти ρ (г/см³):

$$E = 0,85 + \rho. \quad (1.61)$$

Ступінь зарядженості, %

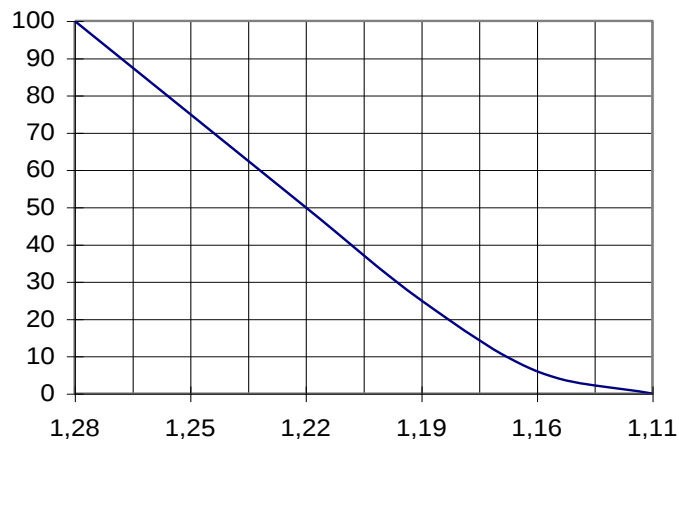


Рис. 1.16 – Залежність ступеня зарядженості свинцево-кислотного акумулятору від густини електроліту при температурі (20÷25) °С

При аналізі зарядно-розрядних кривих (рис. 1.17) спостерігаємо відповідно чотири та три характерних ділянки. На ділянці I збільшення U_z (зниження U_p) пов'язане з дифузійними ускладненнями через збільшення

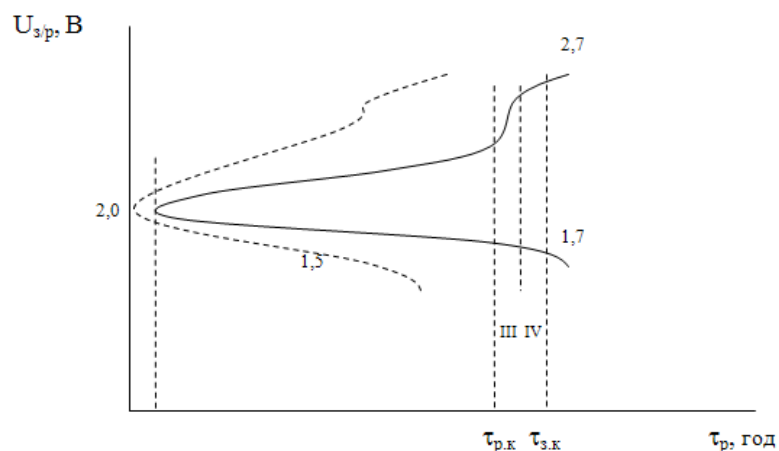


Рис. 1.17 – Типові зарядно-розрядні характеристики свинцево-кислотних акумуляторних батарей

(зниження) концентрації розчину H_2SO_4 в порах електродів у перший момент часу після включення акумулятора на заряд (розряд). На ділянці II через утворення градієнтів концентрації дифузія електроліту у глибину пористих електродів (або з них) вирівнює хід зарядної (розрядної) кривої, та зростання U_z (зменшення U_p), відбувається у відповідності з впливом на ЕРС концентрації електроліту. У процесі розряду пористість пластин зменшується, чому сприяє різність у фізичних властивостях активних речовин, що приймають участь у струмоутворюючому процесі (табл. 1.7). Слабопровідний густий осад PbSO_4 , що утворюється, пасивує електроди, і в кінці розряду на III ділянці відбувається різке падіння U_p за рахунок омичних та поляризаційних ускладнень. При нормальному (10-годинному) розряді кінцева напруга розряду U_{pk} не повинна бути менше 1,7 В, при 5-годинному режимі розряду (пунктирна розрядна крива на рис. 1.2) – 1,5 В.

Таблиця 1.7 – Фізичні властивості речовин, що беруть участь у струмоутворюючій реакції

Речовина	Густина г/см ³	Об'єм 1 моль	Питомий опір. Ом·см
1	2	3	4
Pb	11,4	13,27	$1,83 \cdot 10^{-4}$
PbO ₂	9,4	26,84	$2,8 \cdot 10^{-1}$
PbSO ₄	6,3	48,65	10^7
H ₂ SO ₄	1,24-1,32	-	1,3

На III ділянці зарядної кривої спостерігається різкий підйом напруги до (2,6÷2,7)В у зв'язку з одночасним збільшенням як омичної (електрична провідність H_2SO_4 у цій ділянці концентрацій зменшується), так і поляризаційної складової; на цей час заряд, в основному, завершений. На IV ділянці зарядної кривої полого ділянка при напрузі 2,7 В відповідає процесу

розкладу води з виділенням водню на негативному електроді: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ та виділенням кисню позитивному електроді: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$.

Таким чином, ознакою кінця заряду свинцево-кислотних акумуляторів є:

- підвищення напруги до (2,6÷2,7)В;
- «кипіння» електроліту біля поверхні обох електродів і сталість концентрації (густини) електроліту, яку слід визначати приблизно через 0,5 годин після відключення акумулятору від зарядного пристрою.

Пористість та структура активної маси. Чим тонші та більш пористі пластини, тим вище при даному розрядному струмі коефіцієнти використання активних мас та тим менший термін їх роботи. Якщо при малих розрядних густинах струму $K_{\text{вар}} = (40 \div 60)\%$, то при великих розрядних густинах струму – лише (5÷10)%, що пов'язано з концентраційною поляризацією та пасивацією електродів (екрануванням їх осадом PbSO_4).

Особливо піддаються стисненню (більше ніж на 20 %) в процесі розряду від'ємні пластини, оскільки губчатий свинець має більш високу вільну енергію. Тому при виробництві свинцевих пластин використовують розширювачі (особливо поверхнево-активні органічні речовини – сажу, дубитель БНФ та ін.) в кількості до 1 %, а також BaSO_4 , кристалічна структура якого ізоморфна структурі PbSO_4 . Це сприяє утворенню великої кількості зародків кристалізації PbSO_4 при розряді та відповідному розрихленні активної маси негативного електроду. З кристалів подвійної солі PbBaSO_4 при заряді утворюється губчатий свинець з більш розвинутою поверхнею, що покращує роботу акумулятора в форсованих режимах розряду, при використанні у холодну пору року більш концентрованого розчину електроліту.

Схильність додатних електродів до пасивації залежить від модифікації PbO_2 . Оскільки у $\alpha\text{-PbO}_2$ $K_{\text{вар}}$ приблизно в (1,5÷3) рази менший, ніж при розряді діоксиду свинцю $\beta\text{-PbO}_2$ тетрагональної форми, що утворюється при проведенні тренувальних циклів заряд-розряд на позитивних пластинах

збільшується кількість $\beta\text{-PbO}_2$, з якого при заряді утворюється PbSO_4 грудкової форми, що не перешкоджає дифузії електроліту всередину електроду.

Струм заряду (розряду). Що вище струм розряду I_p , тим меншу роль відіграє товщина пластини, оскільки глибинні шари активної маси не відпрацьовуються. Хід зарядних та розрядних кривих при підвищенні I_3 та I_p показаний на рис. 1.17 пунктирними кривими. Ємності однотипних акумуляторів пов'язані з розрядними струмами Пейкерта:

$$J_{P1}^P \tau_p = J_{P2}^P \tau_p = \text{const}, \quad (1.62)$$

де P – стала Пейкерта

$$P = \frac{\lg_2 \tau_p - \lg_1 \tau_p}{\lg_1 J_p - \lg_2 J_p}. \quad (1.63)$$

Знаючи ємність та режим роботи одного акумулятору, можна визначити відповідні параметри другого однотипного акумулятору за рівнянням:

$$Q_2 = Q_1 \left(\frac{J_1}{J_2} \right)^{P-1}. \quad (1.64)$$

Вплив температури. Знаючи ємність при одній температурі (Q_{t_1}), можна визначити ємність при іншій температурі (Q_{t_2}), використовуючи рівняння:

$$Q_2 = \frac{Q_{t_1}}{1 + \alpha(t_1 - t_2)}, \quad (1.65)$$

де α - коефіцієнт, що залежить від типу акумулятора ($\alpha=0,01$ для стартерних та $0,007$ для стаціонарних акумуляторів).

Концентрація сірчаної кислоти. Густина електроліту підбирають в залежності від температурних умов експлуатації акумулятору: $1,24 \text{ г/см}^3$ у теплу та до $1,32 \text{ г/см}^3$ у холодну пору року. Підвищення концентрації H_2SO_4 сприяє утворення дрібнокристалічного осаду PbSO_4 при розряді, що не дозволяє використовувати внутрішні шари активної маси. Тому при формуванні пластин густина розчину H_2SO_4 не перевищує $1,1 \text{ г/см}^3$.

При віддачі $1 \text{ А} \cdot \text{год}$ ємності відбувається контракція (зменшення об'єму) електроліту на 1 мл . Щоб утримати більше кислоти у додатних пластин, на яких

при розряді виділяється вода, що розбавляє H_2SO_4 , міжелектродна сепарація (мілор, міпласт, поровініл, часто дубльовані сепарацією з скловолокна у статурних акумуляторах) вкладається бороздками, що створює додатковий об'єм електроліту, до позитивного електроду.

Основні хвороби свинцевих кислотних акумуляторів.

Корозія решіток катодів, що йде внаслідок термодинамічної нестійкості свинцю при високих анодних потенціалах (при перезарядках). Кисень, що виділяється на PbO_2 , входить у вигляді атомів у кристалічну ґратку PbO_2 та може окислювати оголені ділянки ґратки: $\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{PbO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{PbSO}_4$.

Захист від корозії проводиться легуванням доєвтектоїдного сплаву Pb-Sb, з якого відливають решітки пластин, добавкам срібла (до 3 %), миш'яку (0,1÷0,3)%, кальцію, талію та ін. Добавки модифікують структуру металу, роблять її більш дрібнозернистою, так що продукти корозії повністю екранують простір між кристалами від корозійно-активних речовин, запобігаючи подальшій корозії.

Деформація решіток катодів, що відбуваються внаслідок розбухання та стискання активних мас при циклюванні (табл. 1.2), запобігається щільною збіркою блоку пластин, вибором відповідної, більш жорсткої конструкції решіток овального перерізу, введенням у сплав добавок срібла.

Опливання активної маси катодів (відрив дрібних – до 0,1 мкм – частинок активної маси та осідання її на дні сосуду у так званому шламовому просторі), яке залежить від структури активної маси та зменшується при низьких густинах струму розряду, при підвищенні температури та пониженні концентрації H_2SO_4 . Опливання різко зростає (відбувається «винесення активних речовин») при попаданні в активну масу катоду навіть мізерних кількостей BaSO_4 . У силу ізоморфності кристалів PbSO_4 та BaSO_4 при розряді PbO_2 на центрах кристалізації – вкрапленнях BaSO_4 – зростають нарости кристалів PbSO_4 . Слабо зв'язані з електродом кристали PbSO_4 , що утворюються

при розряді, опадають на дно акумулятору та не приймають участь у наступному струмоутворюючому процесі.

Опливання активної маси катоду запобігають розділенням ліній виробництва катодів та анодів (щоб уникнути попадання у масу розширювача BaSO_4), щільною зборкою блоку пластин, а також введенням в електроліт добавок сірчистокислого гідроксіламіна (до 1 %) або NH_4VO_3 , або $(\text{NH}_4)_3\text{Cr}_2\text{O}_7$ у концентраціях $\sim 0,03$ моль/л.

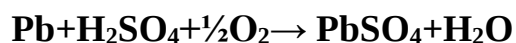
Сульфатація негативних електродів, яка проявляється в тому, що акумулятор "не тримає ємність" при розряді, а при заряді газовиділення на електроді спостерігається вже при напрузі (2,3÷2,4) В. Негативні пластини покриваються при цьому суцільною плівкою PbSO_4 білого кольору.

Причиною шкідливої сульфатації свинцевих пластин вважають їхню поляризацію внаслідок адсорбції "поверхнево-активних" забруднень при тривалому стоянні незарядженого акумулятора. Шкідливій сульфатації сприяють також неповне формування пластин, систематичне недозарядження акумулятора, підвищений саморозряд. Лікування засульфатованих пластин полягає в тривалих, багаторазово повторюваних зарядах малими струмами при використанні в якості електроліту більш розведеного розчину H_2SO_4 .

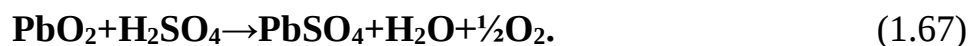
Короткі замикання катоду і аноду уникають за рахунок застосуванням дрібнопористих сепараторів, приблизно на 0,5 см виступаючої за краї пластин (іноді застосовується конвертування пластин), а також створенням на дні акумуляторних ємностей шламового простору (у стартерних акумуляторах пластини встановлюють на призми дна посудини).

Саморозряд свинцевих кислотних акумуляторів досягає 30% на місяць і відбувається внаслідок хімічних реакцій, що мимоволі проходять при його зберіганні:

На аноді:



На катоді:



Саморозряд збільшується у присутності добавок (**Ag, Sb**), що понижують перенапругу виділення газів (**H₂ та O₂**) на електродах. Тому легування решіток пластин сріблом використовують при виробництві стартерних акумуляторів, що працюють у режимах підзаряду. Крім того, саморозряду сприяють виникнення в акумуляторах коротких замикань, присутність в електроліті іонів, що легко відновлюються й окисляються, наприклад Fe³⁺/Fe²⁺, тому неприпустимо використання для доливання електроліту недистильованої води.

Зберігання акумуляторів і догляд за ними повинні проводитися з урахуванням необхідності запобігання захворювань акумуляторів і підвищення стійкості до їх саморозряду. Зберігання герметизованих нових сухих акумуляторів не повинне перевищувати 3 роки, а залитих електролітом – пів року при (5÷30) °С. Необхідно стежити за чистотою контактів і вентиляційних отворів у пробках банок стартерних і тягових акумуляторів, щоб забезпечити вільне газовиділення при саморозряді й при заряді ХДС. Залиті кислотою акумулятори необхідно заряджати щомісяця, надаючи їм 150 % Q_н, систематично перевіряти рівень електроліту й щільність кислоти в кожній банці акумуляторної батареї. При зниженні рівня електроліту, що повинен бути на (15÷20) мм вище верхнього краю пластини, в акумулятор доливають необхідну кількість дистильованої води (або, при необхідності, розчину сірчаної кислоти марки "чда" або "для акумуляторів" необхідної щільності). При експлуатації батарей з послідовним з'єднанням акумуляторів необхідно систематично перевіряти напругу на кожній банці, використовуючи для цього навантажувальну вилку. Це викликано тим, що при несправності пластин акумулятора і різкому зниженні напруги на такому відстаючому акумуляторі може відбутися переполюсування його пластин за рахунок "нав'язування" їм відповідних потенціалів від сусідніх акумуляторів.

Лабораторна робота № 4

Дослідження робочих параметрів свинцево-кислотних акумуляторних батарей в режимі розрядження

Мета роботи - дослідити процеси розряду свинцево-кислотних акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів розряду на робочі параметри свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти розрядні залежності напруги свинцево-кислотних акумуляторів від часу розряду та від ємності, і побудувати відповідні графіки.
2. Дослідити зміну густини електроліту в акумуляторі в залежності від часу розряду.
3. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятору.
4. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках.

Опис експериментальної установки

Розряд свинцево-кислотних акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.18. Вольтметром V (В) вимірюють розрядну напругу елементу через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму.

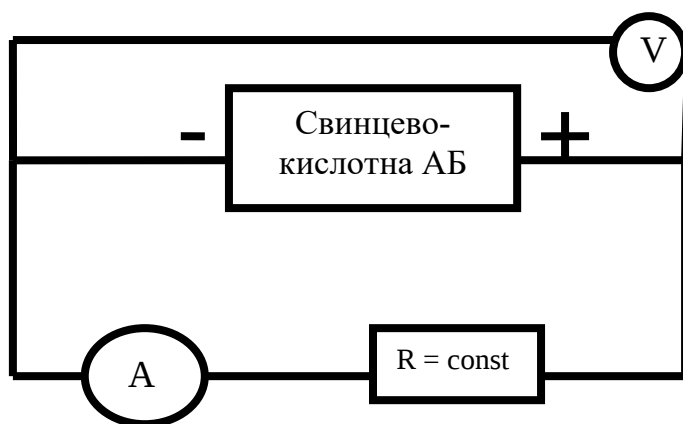


Рис. 1.18. – Принципова схема розряду свинцево-кислотної акумуляторної батареї.

A – амперметр;

V – вольтметр;

R – зовнішнє навантаження;

СК АБ – свинцево-кислотна акумуляторна батарея;

Порядок виконання роботи

1) Зібрати схему розрядження свинцево-кислотного акумулятору згідно рис. 1.18.

2) Включіть батарею на розряд.

3) Струм заряду встановити на рівні за вказівкою викладача.

4) Розряд батареї вести до нижньої межі встановленої викладачем.

5) Під час розряду періодично перевіряйте температуру електроліту та слідкуйте за тим, щоб вона не перевищувала 35 °С. Проводити періодичне вимірювання напруги на клеммах елементу (протягом заданого інтервалу часу) та перевіряти значення струму.

6) Виміряні значення занести до таблиці 1.8.

7) Побудувати на міліметровому папері розрядні криві вторинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.

8) Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду та порівняти його з теоретичними значеннями, приведеними в літературі для заданих навантажень.

9) Підготувати контрольні питання та протокол до задачі та захисту на наступне заняття.

Таблиця 1.18 – Результати вимірювань процесу розряду свинцево-кислотного акумулятору.

№ вимірювання	U_p , В	τ_p , год	ρ , г/см ³	I_p , А	C_p , А·год	Q , А·год	W , Вт·год	P , Вт
1								
.....								
20								

Лабораторна робота № 5

Дослідження робочих параметрів свинцево-кислотних акумуляторних батарей в режимі зарядження

Мета роботи - дослідити процеси заряду свинцево-кислотних акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів заряду на робочі параметри свинцево-кислотних акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти зарядні залежності напруги свинцево-кислотних акумуляторів від часу заряду та від ємності, і побудувати відповідні графіки.
2. Дослідити зміну густини електроліту в акумуляторі в залежності від часу заряду.
3. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятору.
4. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках.

Опис експериментальної установки

Зарядження свинцево-кислотних акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.19. Вольтметром V (В) вимірюють зарядну напругу елемента через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму, а зарядним пристроєм (ЗП) на акумуляторну батарею подається зарядний струм.

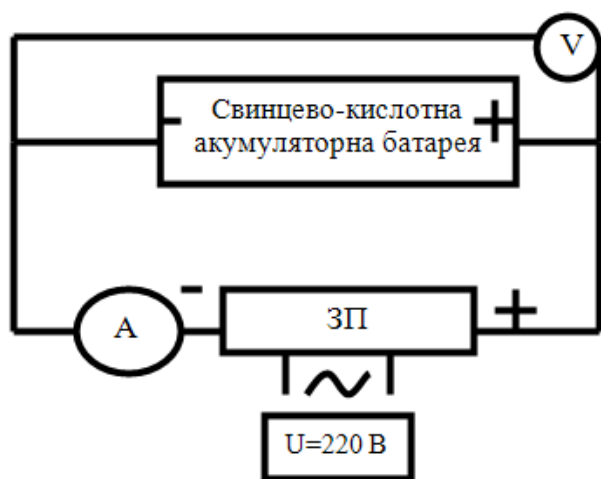


Рис. 1.19. – Принципова схема заряду свинцево-кислотної акумуляторної батареї:

A – амперметр;

V – вольтметр;

ЗП – зарядний пристрій;

СК АБ – свинцево-кислотна акумуляторна батарея;

Порядок виконання роботи

- 1) Зібрати схему зарядження свинцево-кислотного акумулятору згідно рис. 1.19.
- 2) Провести заряд акумуляторної батареї при різних зарядних струмах (2.5, 5, та 7.5 А).
- 3) За допомогою вольтметра періодично перевіряйте напругу на батареї. Заряд вести до кінцевої напруги 14,0 В.
- 4) Результати вимірювань занести до табл. 1.9.
- 5) Побудувати на міліметровому папері зарядні криві свинцево-кислотного акумулятору $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.
- 6) Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що отримав акумулятор при різних режимах заряду та сумарні їх значення.
- 7) Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.9 - Результати вимірювань процесу зарядження свинцево-кислотного акумулятору.

№ вимірювання	$U_z, \text{В}$	$\tau_z, \text{год}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$I_z, \text{А}$	$Q, \text{А} \cdot \text{год}$	$W, \text{Вт} \cdot \text{год}$	$P, \text{Вт}$
1							
.....							
20							

Завдання для самостійної підготовки до л/р №4 та №5

1. Розглянути конструкції свинцево-кислотних акумуляторних батарей та технологію їх виробництва.
2. Вивчити механізми струмоутворюючих процесів на електродах та реакції, що протікають на електродах.
3. Вивчити особливості роботи пристроїв. Розглянути причини саморозряду, фактори, що впливають на їх зберігання.

Контрольні питання до л/р №4 та №5

1. Які електрохімічні системи можуть бути використані як акумулятори? Перерахуйте типи вторинних ХДС.
2. У чому полягають конструктивні особливості й загальні експлуатаційні характеристики свинцевих кислотних акумуляторів різного призначення?
3. Аргументуйте вибір концентрації H_2SO_4 для експлуатації акумуляторів різних типів та для формування пластин.
4. Наведіть коротку технологічну схему виробництва свинцевих кислотних акумуляторів стартерного типу.
5. У чому полягає процес формування свинцевих акумуляторів?
6. Правила техніки безпеки та охорони праці при використанні та експлуатації кислотних свинцевих акумуляторів.
7. Сутність теорії подвійної сульфатації, факти, що її підтверджують.
8. Поясніть хід розрядно-зарядних кривих свинцевого акумулятора. Перерахуйте ознаки кінця заряду.
9. Фактори, що впливають на ємність Q_p кислотних акумуляторів.
10. У чому полягає дія розширювачів негативних пластин?
11. Перерахуйте «хвороби» свинцевих кислотних акумуляторів та міри по їх профілактиці.
12. У чому проявляється шкідлива сульфатація негативних пластин, які її наслідки? Як запобігти шкідливій сульфатації? Лікування та його ефективність.
13. Причини саморозряду кислотних акумуляторів та його наслідки. Способи зменшення саморозряду.
14. У яких випадках можливе переполюсування пластин свинцевого кислотного акумулятору? Як відбувається переполюсування, що треба для його запобігання?
15. Сформулюйте основні правила зберігання свинцевих кислотних акумуляторів та догляду за ними.

16. У яких напрямках слід проводити роботи по вдосконаленню свинцевих акумуляторів? Чи можлива їх заміна іншими хімічними джерелами струму, якими саме?

Література до л/р №4 та №5

1. Т. Р. Кромптон, Вторичные источники тока (пер. с англ. А. Г. Колесника, Р. П. Соболева): под. ред. Ю. А. Мазитова. – М.: 1985.
2. В. Р. Варламов, Современные источники тока: Справочник. – М.: ДМК, 2001.
3. В. В. Романов, Ю. М. Хашев, Химические источники тока. – М.: Советское радио, 1978.
4. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.
5. В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. А. Никольский, Химические источники тока. – М.: Высшая школа, 1990, 240с.
6. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.

Загальні теоретичні відомості до лабораторних робіт №6 та №7

Нікель-залізні та нікель-кадмієві лужні акумулятори, в яких використані електрохімічні системи:



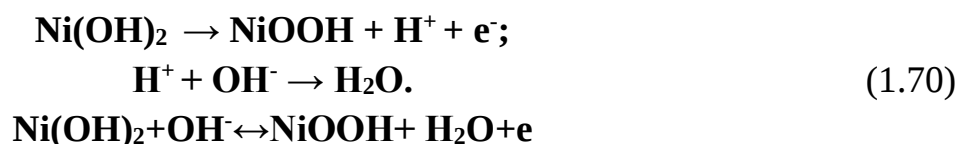
та



у порівнянні з свинцево-кислотними акумуляторами мають нижчі розрядні напруги, ККД. Вони дорожчі, гірше працюють при низьких температурах, мають нижчі розрядні струми та більші внутрішні опори, які збільшуються до кінця розряду. Разом з тим, довговічність, міцність конструкції, простота обслуговування ламельних лужних акумуляторів є безперечними їх перевагами. Їх використовують в якості тягових акумуляторів на електрокарах, тягачах, запуску дизелів тепловозів, живлення апаратури зв'язку.

На позитивних електродах НЗ та НК акумуляторів струмоутворюючі реакції протікають у твердій фазі з участю іонів електроліту на межі поділу фаз. Установлено, що концентрація іонів Ni^{+} в електроліті дорівнює приблизно 10^{14} моль/л. Оскільки $Ni(OH)_2$, з якого складається активна маса позитивних пластин у розрядженому стані, слабо проводить струм (напівпровідник n-типу з електричною провідністю 10^{-19} См/м), до активної маси додають графіт або нікель тонкого помолу, у вигляді луски, що огортає частки активної маси та забезпечує протікання електрохімічних окисно-відновних процесів.

При заряді анодному процесу відповідає рівноважний потенціал, який буде залежати також від активності $NiOOH$ та $Ni(OH)_2$:



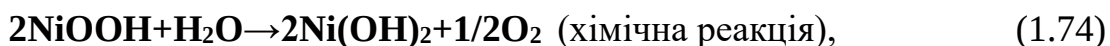
$$\varepsilon_+ = \varepsilon_+^0 + b^0 \lg \frac{a_{\text{NiOOH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{Ni(OH)}_2} a_{\text{OH}^-}} \quad (1.71)$$

На позитивному електроді при заряді йде побічний процес:



який прискорюється та призводить до зниження ($\sim$ на 20 %) коефіцієнту використання струму. Таким чином, заряд супроводжується виділенням кисню на позитивних пластинах.

Після відімкнення НЗ та НК акумуляторів від зарядних пристроїв потенціали позитивних електродів, а відповідно і напруга розімкнутого кола ($U_{\text{рк}}$), зменшуються від (1,45÷1,7)В до (1,37÷1,41)В в НЗ акумуляторах та (1,3÷1,34)В в НК акумуляторів. Це відбувається за рахунок розпаду вищих оксидів нікелю та зниження активного кисню у електроді при реакціях окислення води:



а також завдяки вирівнюванню активності NiOOH та Ni(OH)_2 при дифузії у твердій фазі.

Наведена вище хімічна реакція відповідає з саморозряд позитивних пластин, який може досягати $\sim 15\%$ за місяць та збільшується приблизно втричі при підвищенні температури від 20 до 45 °С.

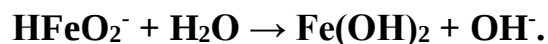
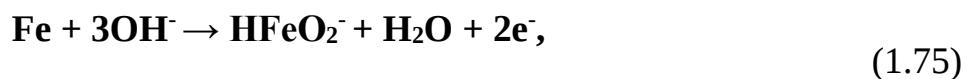
При високих швидкостях розряду, за малої площі стикання погано провідних часток Ni(OH)_2 з струмопроводами (частками графіту) може відбутися втрата контакту, тобто частина глибинних шарів активної маси у ламельних електродах не буде брати участь у струмоутворюючому процесі.

Тому експлуатацію ламельних НЗ та НК акумуляторів прийнято проводити при шестигдинному режимі заряду (двосхідчасті), $I_3 = 0,25 \cdot Q_{\text{н}}$, та восьмигодинному режимі розряду, $I_p = 0,125 \cdot Q_{\text{н}}$.

Шкідливими домішками до позитивної активної маси є Mg , Al , Fe(OH)_3 . При зниженні домішок у графіті з 1 % до 0,15 % ємність акумуляторів збільшується на (25÷35)%. Накопичення кисню на електроді покращують

добавки $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CoSO_4 (у кількості 3% Co по відношенню до маси Ni) і LiOH , які застосовують у кількостях не більше 20 г/л у складних електролітах з розчином KOH густиною 1,21 г/см³ і використовують в акумуляторах, що працюють при підвищених (до 45°C) температурах. Дія Ba^{2+} (2% по відношенню до маси Ni), що адсорбується на позитивному електроді, полягає у диспергуванні активної маси, що покращує накопичення на ній активного кисню при заряді і більш повне його використання при розряді.

На негативних електродах НЗ та НК акумуляторів механізми струмоутворюючих процесів ідентичні. Реакції йдуть через проміжні стадії утворення іонів гіпофериту (або HFeO_2^- - іонів), наприклад:



Продукти реакції залишаються на електродах, а не переходять у розчин.

Поляризація залізного електроду викликана уповільненістю дифузії OH^- -іонів (уповільнюється утворення комплексного іону) та зростає при пониженні температури та підвищенні густини струму розряду. З пониженням температури на 1°C ємність НЗ акумуляторів знижується на 2%.

І залізні, і кадмієві електроди схильні до пасивації внаслідок екрануючої дії гідроксидних шарів та адсорбції на їх поверхні кисню. При цьому для пасивації залізного електроду достатньо адсорбції мономолекулярного шару O_2 , для кадмієвого – декількох таких шарів. Депасиваторами залізного електроду слугують сульфідні іони. Шкідливими є домішки Mn , Al , Ca , Ni , Ti . Саморозряд залізного електроду протікає за реакціями:



та



і може складати в залежності від чистоти металу (40÷100)% за місяць. Для його зниження використовують домішки срібла. Зберігають НЗ акумулятори у розрядженому стані.

Для активування кадмієвого електроду у негативну активну масу додають до 5% Ni(OH)_2 , який, адсорбуючись необоротно, блокує місця можливої адсорбції пасивуючих кисневих шарів. Запобігають стисненню кадмієвої губки добавками (до 5%) заліза, яке також приймає участь у струмоутворюючому процесі, і добавками (5÷8)% солярового масла.

Саморозряд кадмієвих електродів, реакції, що протікає за реакцією:



незначний. Кадмієві електроди краще, ніж залізні працюють при низьких температурах. Так, при -40°C НК акумулятор віддає до 20% Q_n .

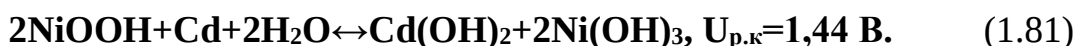
У зв'язку з тим, що перенапруга виділення водню на залізі мала, процес заряду цього електроду (рис. 1.20) супроводжується виділенням водню. По мірі заряду частка струму, що йде на виділення H_2 зростає, тому коефіцієнт цільового використання струму не перевищує (70÷75)%. Глибокі розряди (до Fe(OH)_3) не бажані, тому в акумуляторах ламельної конструкції використовують надлишок активної маси негативного електроду (ємність акумулятора визначається ємністю блоку позитивних пластин).

На кадмієвому електроді при зарядженні поляризація невелика, а перенапруга виділення водню на кадмії більша, ніж на залізі. Тому потенціал виділення водню досягається лише в самому кінці заряду (верхня ділянка на зарядній кривій для кадмієвого електроду, рис. 1.21). Коефіцієнт використання струму у НК акумуляторах складає 85%.

Сумарні струмоутворюючі реакції можуть бути записані рівняннями для НЗ акумуляторів:



для НК акумуляторів:



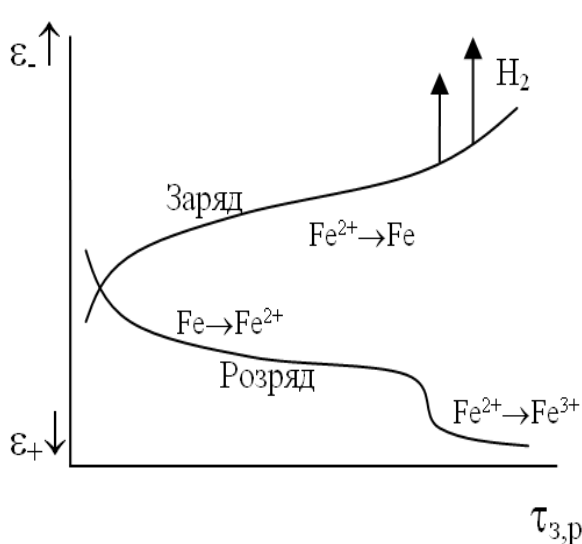


Рис. 1.20 – Розрядно-зарядна характеристика нікель-залізного акумулятору

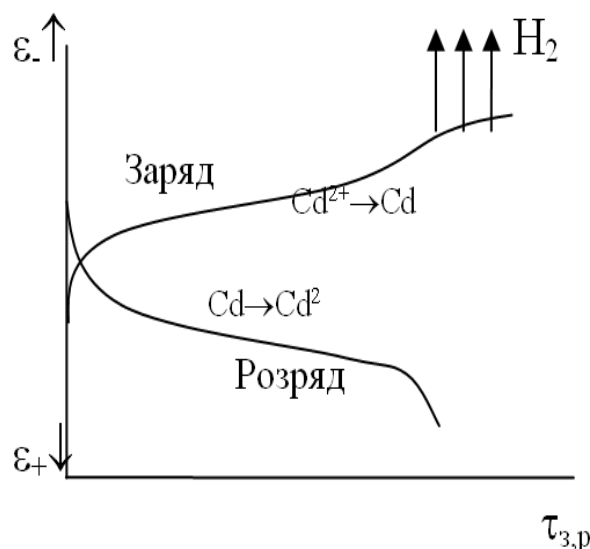


Рис. 1.21 – Розрядно-зарядна характеристика нікель-кадмієвого акумулятору

Після розряду до 1 В, $U_{p.k}$ обох акумуляторів наближується до 1,27 В. Розрядно-зарядні характеристики для НЗ та НК акумуляторів відкритого типу, що отримані сумуванням відповідних часткових кривих (рис. 1.20 – 1.21), представлені на рис. 1.22а (для НЗ акумуляторів) та на рис. 1.22б (для НК акумуляторів).

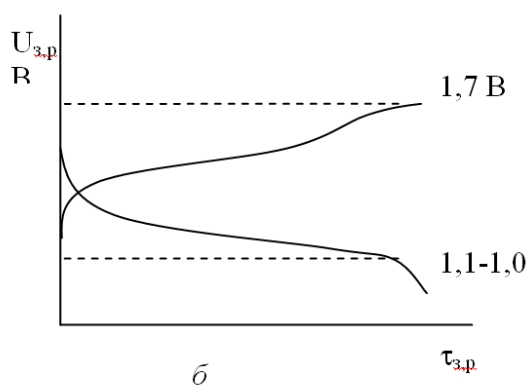
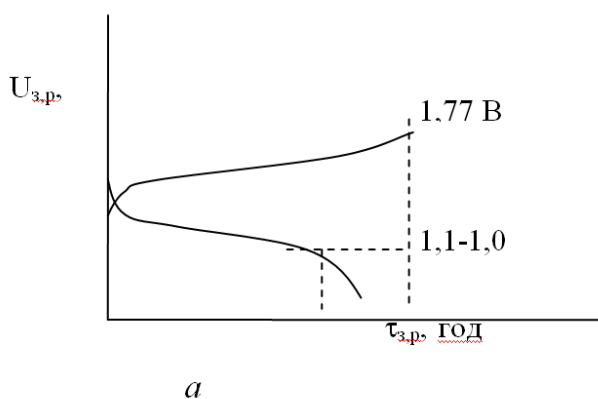


Рис. 1.22 – Розрядно-зарядні характеристики лужних акумуляторів:

а – нікель-залізних;

б – нікель-кадмієвих.

Догляд за НЗ та НК акумуляторами ламельного типу полягає у підтриманні чистоти контактів та електроліту, який необхідно міняти щорічно,

у своєчасному доливанні в акумулятори дистильованої води, усуненні помічених несправностей (зниження ємності через карбонізацію електроліту; утворення «повзучих солей»; спінювання електроліту; нагрівання контактів, здуття стінок корпусу акумулятора).

Лабораторна робота № 6

Дослідження робочих параметрів нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей в режимі розрядження

Мета роботи - дослідити процеси розрядження нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів розряду на робочі параметри нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти розрядну залежність нікель-кадмієвого лужного акумулятору від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятору.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Опис експериментальної установки

Розряд нікель-кадмієвих лужних акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.23. Вольтметром V (В) вимірюють розрядну напругу елемента через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль розрядного струму. За допомогою реостату R встановлюють величину зовнішнього навантаження.

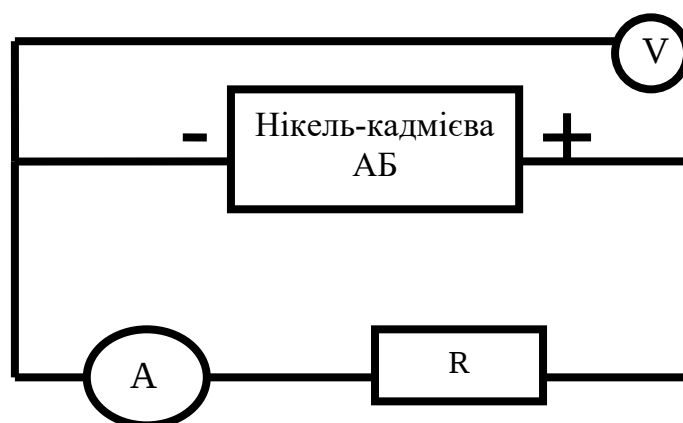


Рис. 1.23 – Принципова схема заряду (а) та розряду (б) нікель-кадмієвої лужної акумуляторної батареї.

A – амперметр;

V – вольтметр;

R – зовнішнє навантаження;

АБ – акумуляторна батарея.

Порядок виконання роботи

- 1) Зібрати схему розрядження нікель-кадмієвого акумулятору згідно рис. 1.23.
- 2) Включіть батарею на розряд.
- 3) Струм розряду встановити на рівні за вказівкою викладача.
- 4) Розряд батареї вести до нижньої межі за вказівкою викладача.
- 5) Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елементу та перевіряти значення струму.
- 6) Виміряні значення занести до таблиці 1.10.
- 7) Побудувати на міліметровому папері розрядні криві нікель-кадмієвого акумулятору: $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.
- 8) Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду.
- 9) Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.23 – Результати вимірювань процесу розряду нікель-кадмієвого лужного акумулятору.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Лабораторна робота № 7

Дослідження робочих параметрів нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей в режимі зарядження

Мета роботи - дослідити процеси зарядження нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів заряду на робочі параметри нікель-кадмієвих лужних акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти зарядну залежність нікель-кадмієвого лужного акумулятора від часу заряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятора.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Опис експериментальної установки

Заряд нікель-кадмієвих лужних акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.24. Вольтметром V (В) вимірюють зарядну напругу елемента через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль зарядного струму, а зарядним пристроєм (ЗП) на акумуляторну батарею подається постійний зарядний струм.

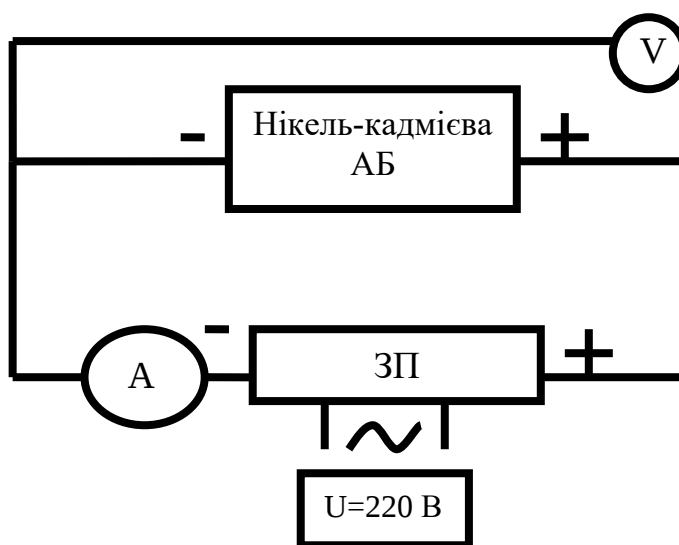


Рис. 1.24 – Принципова схема заряду нікель-кадмієвої лужної акумуляторної батареї.

А – амперметр;

V – вольтметр;

ЗП – зарядний пристрій для перетворення змінного струму в постійний;

АБ – акумуляторна батарея.

Порядок виконання роботи

- 1) Зібрати схему зарядження нікель-кадмієвого акумулятору згідно рис. 1.24.
- 2) Провести заряд акумуляторної батареї при різних струмах (2,5А, 5А та 7А).
- 3) За допомогою вольтметра періодично перевіряти напругу на батареї. Заряд вести до кінцевої напруги за вказівкою викладача.
- 4) Результати вимірювань занести до таблиці 1.11.
- 5) Побудувати на міліметровому папері зарядні криві нікель-кадмієвого акумулятору: $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.
- 6) Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що віддав ХДС при даному режимі розряду та порівняти його з іншими значеннями.
- 7) Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.11 – Результати вимірювань процесу заряду нікель-кадмієвого лужного акумулятору.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Завдання для самостійної підготовки до л/р №6 та №7

1. Розглянути конструкції нікель-кадмієвих та нікель-залізних акумуляторних батарей та технологію їх виробництва.

2. Вивчити механізми струмоутворюючих процесів на електродах та реакції, що протікають на електродах.

3. Вивчити особливості роботи цих систем. Розглянути причини саморозряду, фактори, що впливають на їх зберігання.

Контрольні питання до л/р №6 та №7

1. Перерахуйте та охарактеризуйте основні етапи технологічного процесу виробництва ламельних НЗ (НК) лужних акумуляторів.

2. Особливості механізму струмоутворюючого процесу на позитивних електродах НЗ та НК акумуляторів. Напишіть рівняння реакцій, що виражені для відповідного рівноважного потенціалу.

3. Чим викликано зниження U_{pk} у стані свіжо заряджених НЗ та НК акумуляторів?

4. Механізми струмоутворюючих процесів на негативних електродах. Які відмінності у поведінці залізних та кадмієвих електродів при експлуатації ХДС?

5. Порівняйте часні зарядно-розрядні криві для залізних та кадмієвих електродів, а також сумарні криві заряду та розряду для НЗ та НК ХДС.

6. Типи безламельних пластин, особливості їх виготовлення.

7. Переваги (та недоліки) безламельних пластин над ламельними пластинами лужних НЗ та НК акумуляторів.

8. Сформулюйте основні принципи герметизації НК акумуляторів, конструктивні особливості НКГ ХДС.

9. Поясніть причини різного ходу зарядно-розрядних характеристик НК акумуляторів відкритого типу та герметичних НКГ ХДС.

Література до л/р №6 та №7

1. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.

2. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.
3. Т. Р. Кромптон, Вторичные источники тока (пер. с англ. А. Г. Колесника, Р. П. Соболева): под. ред. Ю. А. Мазитова. – М.: 1985.
4. В. Р. Варламов, Современные источники тока: Справочник. – М.: ДМК, 2001.

Лабораторна робота № 8

Дослідження робочих параметрів металогідридних лужних акумуляторних батарей

Мета роботи - дослідити процеси розряду та заряду металогідридних акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів заряду (для процесу заряду) та режимів розряду (для процесу розряду) на робочі параметри металогідридних акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти розрядно-зарядні залежності металогідридних акумуляторів від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятору.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Стислі теоретичні відомості

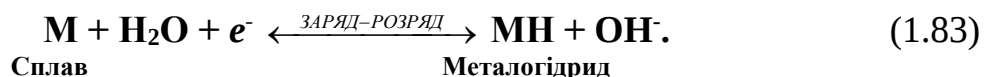
Роботи по створенню нікель-металогідридних акумуляторів розпочались в 50-х роках минулого століття. Перший НМ акумулятор, в якому в якості основного матеріалу металогідридного електроду використовувався сплав LiNi_5 , був запатентований Віллом в 1975 році. Але промислове використання НМ акумуляторів розпочалось тільки в середині 80-х років після створення сплаву Li-Ni-Co , який дозволяє зворотно адсорбувати водень на протязі більше 100 циклів. Згідно проведених досліджень в 2000 році об'єм випуску НМ-акумуляторів (1325 млн.шт.) практично зрівнявся з випуском НК-акумуляторів (1360 млн.шт.). Лідером по виробництву НМ-акумуляторів в 2000 році являлась японська компанія SANYO (56%).

Срумоутворюючі та побічні процеси. В спрощеному вигляді електродні реакції, що протікають в НМ-акумуляторі, можна представити наступними реакціями:

Позитивний електрод (катод):



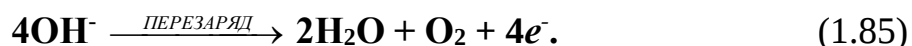
Негативний металогідридний електрод (анод):



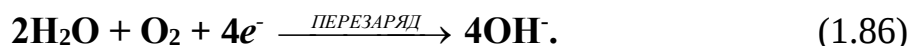
Загальна струмоутворююча реакція в НМ-акумулятор має вигляд:



В кінці заряду акумулятору на позитивному електроді (при перезаряді) протікає побічна реакція виділення кисню:

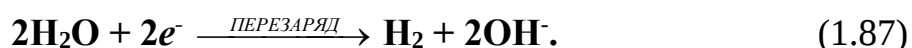


Виділення кисню починається після отримання оксидно-нікелевим електродом (70÷80)% ємності. Кисень через пористий сепаратор досягає негативного електроду і відновлюється на ньому:

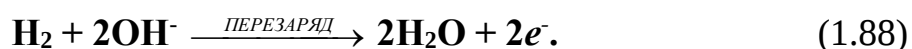


Реакції в яких утворюється та відновлюється кисень реалізують замкнутий кисневий цикл та забезпечують стабілізацію тиску в герметичному НМ-акумуляторі при його перезаряді.

При заряді після вичерпання ємності позитивного електроду (при перезаряді) на ньому протікає побічна реакція виділення водню:



Водень через пористий сепаратор досягає позитивного електроду і окислюється на ньому:



Реакції в яких утворюється та окислюється водень реалізують замкнутий водневий цикл при перерозряді (при переполюсовці) НМ-акумулятору.

Конструкції НМ-акумуляторів. Конструктивне виконання НМ-акумуляторів дуже схоже на конструкції НК-акумуляторів. Це пов'язано з тим, що в цих акумуляторах утворюються близькі за значенням тиски газів всередині корпусу, використовується близький за складом лужний електроліт та однакові конструкції оксидно-нікелевого електроду.

НМ-акумулятори випускаються різних конструкцій: дискові, циліндричні, призматичні. *Дискові НМ-акумулятори* мають буртикову та безбуртикову конструкцію корпусу, аналогічні НК-акумуляторам. Буртикова конструкція корпусу дозволяє отримати на $(20\div 30)\%$ вищу ємність акумулятору при збереженні габаритних розмірів за рахунок великого об'єму акумулятору.

Найбільш розповсюдженим серед НМ-акумуляторів є *акумулятори циліндричної форми* (рис. 1.25).

Позитивний та негативний електроди, розділені сепаратором, скручені у вигляді рулону, який вставлений в корпус та закритий герметизуючою кришкою з прокладкою. Кришка має запобіжний клапан, який спрацьовує при тиску $(2\div 4)$ МПа у випадку неправильної експлуатації акумулятору.

В призматичних НМ-акумуляторах (рис. 1.26) позитивні та негативні електроди розміщені по чергово, а між ними розміщується сепаратор. Блок електродів вставлений в металічний або пластмасовий корпус та закритий герметизуючою кришкою. На кришці зазвичай встановлюється клапан або давач тиску.

В НМ-акумуляторах використовується лужний електроліт, що складається із КОН $(6\div 8)$ моль/л з додаванням $(10\div 30)$ г/л LiOH. В якості сепаратору в НМ-акумуляторах використовується нетканий поліпропілен та поліамід товщиною $(0,12\div 0,25)$ мм, оброблені змочувачем.

Позитивний електрод. В НМ-акумуляторах застосовуються позитивні оксидно-нікелеві електроди, аналогічні тим, що використовуються в НК-акумуляторах.

Негативний електрод. Практичне застосування в НМ-акумуляторах знайшли п'ять конструкцій негативного металогібридного електроду:

- ламельна, коли порошок водневоадсорбуючого сплаву із зв'язуючою речовиною або без неї запресований в нікелеву сітку;
- піонікелева, коли паста зі сплавом та зв'язуючою речовиною, вводиться в пори піонікелевої основи, а потім сушиться та пресується (вальцується);

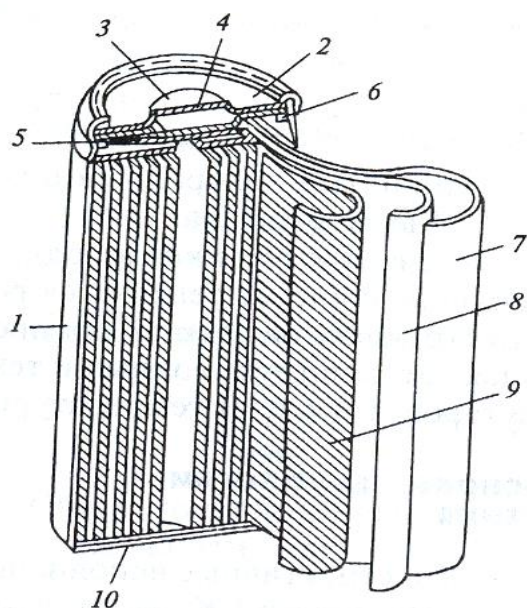


Рис.1.25 – Циліндричний НМ-акумулятор:

- 1 – корпус,
- 2 – кришка,
- 3- ковпачок клапану,
- 4- клапан,
- 5 – колектор позитивного електроду,
- 6 – ізоляційне кільце,
- 7 – негативний електрод,
- 8 – сепаратор,
- 9 – позитивний електрод,
- 10 – ізолятор.

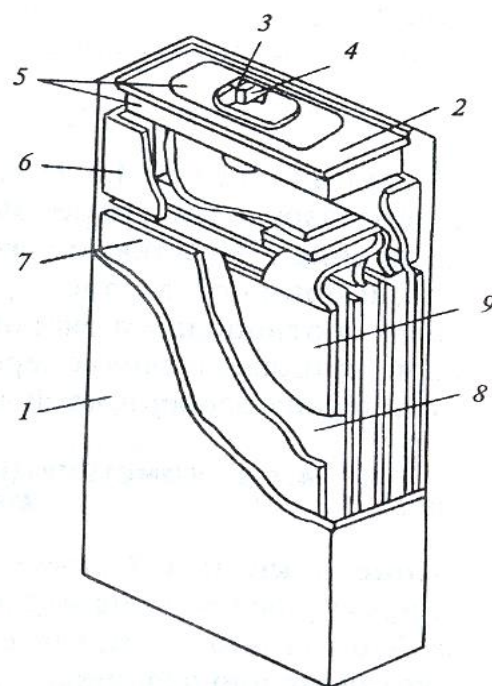


Рис. 4.2 – Призматичний НМ-акумулятор:

- 1 – корпус,
- 2 – кришка,
- 3 – ковпачок клапану,
- 4 – клапан,
- 5 – ізоляційна прокладка,
- 6 – ізолятор,
- 7 – негативний електрод,
- 8 – сепаратор,
- 9 – позитивний електрод.

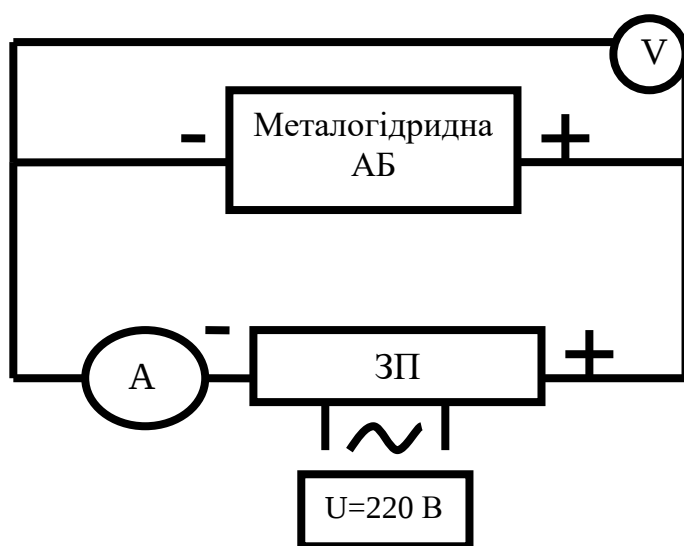
- фольгова, коли паста зі сплавом та зв'язуючою речовиною наноситься на перфоровану нікелеву або стальну нікельовану фольгу, а потім сушиться та пресується;

- вальцована, коли порошок активної маси, що складається зі сплаву та зв'язуючої речовини, наноситься вальцюванням (прокаткою) на розтягну нікелеву решітку або мідну сітку;

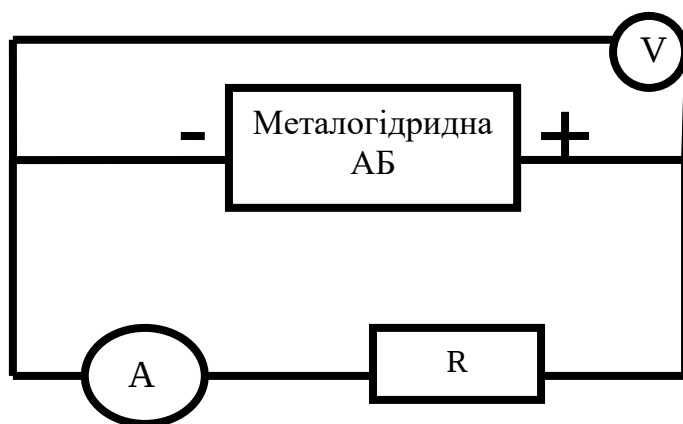
- спечена, коли порошок сплаву напресовується на нікелеву сітку а потім спікається в атмосфері водню.

Опис експериментальної установки

Заряд металогідридних акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.27. Вольтметром V (В) вимірюють зарядну напругу елементу через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль зарядного (розрядного) струму, а зарядним пристроєм (ЗП) на акумуляторну батарею подається постійний зарядний струм. За допомогою реостату R встановлюється величина зовнішнього навантаження.



а)



б)

Рис. 1.27 – Принципова схема заряду (а) та розряду (б) металогідридної акумуляторної батареї.

А – амперметр;

V – вольтметр;

ЗП – зарядний пристрій для перетворення змінного струму в постійний;

R – зовнішнє навантаження;

АБ – акумуляторна батарея.

Порядок виконання роботи

1. Зібрати схему заряду (розряду) нікель-металогідридного акумулятора згідно рис. 1.27.
2. Включити батарею на заряд (розряд).
3. Струм заряду (розряду) встановити на рівні за вказівкою викладача.
4. Заряд (розряд) батареї вести до значення напруги за вказівкою викладача.
5. Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елементу та перевіряти значення струму.
6. Виміряні значення занести до таблиць 1.12 та 1.13.
7. Побудувати на міліметровому папері зарядні криві вторинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.
8. Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що отримав (віддав) ХДС при даному режимі заряду (розряду) та порівняти його з іншими значеннями.
9. Підготувати контрольні питання та протокол до здачі на наступне заняття.

Таблиця 1.12 – Результати вимірювань процесу заряду металогідридного акумулятора.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Таблиця 1.13 – Результати вимірювань процесу розряду металогібридного акумулятору.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Завдання для самостійної підготовки

1. Розглянути конструкції металогібридних акумуляторних батарей та технологію їх виробництва.
2. Вивчити механізми струмоутворюючих процесів на електродах та реакції, що протікають на електродах.
3. Вивчити особливості роботи цих систем. Розглянути причини саморозряду, фактори, що впливають на їх зберігання.

Контрольні питання

1. Перерахуйте та охарактеризуйте основні етапи технологічного процесу виробництва металогібридних акумуляторів.
2. Особливості механізму струмоутворюючого процесу на позитивних електродах металогібридного акумулятору. Напишіть рівняння реакцій, що виражені для відповідного рівноважного потенціалу.
3. Відобразити механізми струмоутворюючих процесів на негативних електродах.
4. Аналіз зарядно-розрядні кривих для металогібридних акумуляторів при різних зовнішніх умовах.
5. Переваги (та недоліки) використання металогібридних акумуляторів в комплексних системах енергозабезпечення на основі ВДЕ.
6. Закнутий воднево-кисневий цикл у металогібридних акумуляторах.
7. Питомі енергетичні показники металогібридних АБ.

8. Ефективність перетворення енергії в металогідридних АБ.
9. Ресурсний цикл експлуатації металогідридних АБ.

Література

1. Т. Р. Кромптон, Вторичные источники тока (пер. с англ. А. Г. Колесника, Р. П. Соболева): под. ред. Ю. А. Мазитова. – М.: 1985.
2. Б. И. Центер, Н. Ю. Лызлов, Металл-водородные электрохимические системы. Теория и практика. – Л.: Химия, 1989.
3. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.
4. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.

Лабораторна робота № 9

Дослідження робочих параметрів літєвих акумуляторних батарей

Мета роботи - дослідити процеси розряду та заряду літєвих акумуляторних батарей; дослідити вплив різних режимів заряду (для процесу заряду) та режимів розряду (для процесу розряду) на робочі параметри літєвих акумуляторних батарей.

Завдання на роботу

1. Зняти розрядно-зарядні залежності металогідридних акумуляторів від часу розряду та побудувати відповідні графіки.
2. Визначити ємність, потужність та енергію досліджуваного акумулятору.
3. Підготувати звіт з роботи з врахуванням додаткових завдань, наведених у методичних вказівках з конкретних розділів роботи.

Стислі теоретичні відомості

Первинні елементи з літєвим анодом з'явилися на початку 70-х років минулого століття. Хімія вторинних елементів з апротонним електролітом дуже близька до хімії первинних елементів з твердим катодом. І в тих і в інших елементах при розряді протікають одні і ті ж процеси – анодне розчинення літію на негативному електроді та катодне занурення літію в кристалічну решітку матеріалу позитивного електроду. При заряді вторинного елементу електродні процеси повинні протікати в зворотному напрямку. Вже в кінці 70-х були знайдені матеріали для позитивного електроду, на яких катодне занурення (інтеркалювання) та анодна екстракція (деінтеркалювання) літію протікають практично зворотно. Прикладами таких сполук є дисульфід титану та дисульфід молібдену.

Процеси на електродах.

Металічний електрод. Анодне розчинення літію при розряді описується рівнянням:



При заряді на негативному електроді протікає зворотній процес – катодне осадження літію:



Як анодний так катодний процеси можуть протікати з досить великою швидкістю. Слід відмітити, що літію не притаманний процес саморозряду через його здатність утворювати тонку пасивну плівку.

Літій-іонний електрод. У всіх літій-іонних акумуляторах, що комерційно випускаються, негативний електрод виготовляється із вуглецевих матеріалів. Інтеркаляція літію в вуглецеві матеріали являє собою складний процес, механізм і кінетика якого в значній мірі залежать від природи вуглецевого матеріалу та природи електроліту.

При інтеркаляції літію в добре виражені графітові структури можна отримати термодинамічно стабільні сполуки LiC_6 . Рівняння інтеркаляції-деінтеркаляції зазвичай має вигляд:



Починаючи з 1997 року увагу багатьох дослідників та науковців було направлено на створення негативних електродів літій-іонних акумуляторів, що базувались не на вуглецевих матеріалах, а на оксидах олова. В цьому випадку літій занурюється не в оксид, а в металічне олово, яке утворюється при початковій катодній поляризації:



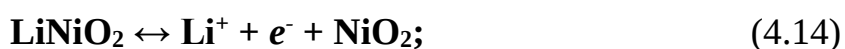
Подальше занурення літію в олово протікає аналогічно його зануренню в графіт:



Але на відміну від занурення в вуглець показник x в даному випадку може бути достатньо великим – до 4,4. При $x = 4,4$ теоретична питома ємність олов'яного електроду складає 991 А·год/кг. Такі високі значення теоретичної питомої ємності пояснюють підвищений інтерес вчених до такого активного матеріалу.

Позитивні електроди. Якщо в первинних літієвих елементах використовують різні активні матеріали для позитивного електроду, то в літієвих акумуляторах вибір матеріалу позитивного електроду обмежений. Позитивні електроди літій-іонних акумуляторів виготовляють виключно із літірованих оксидів кобальту або нікелю, а також із літій-марганцевих шпінелей.

Робота електроду зводиться до деінтеркаляції при заряді акумулятору та до інтеркаляції літій при розряді:



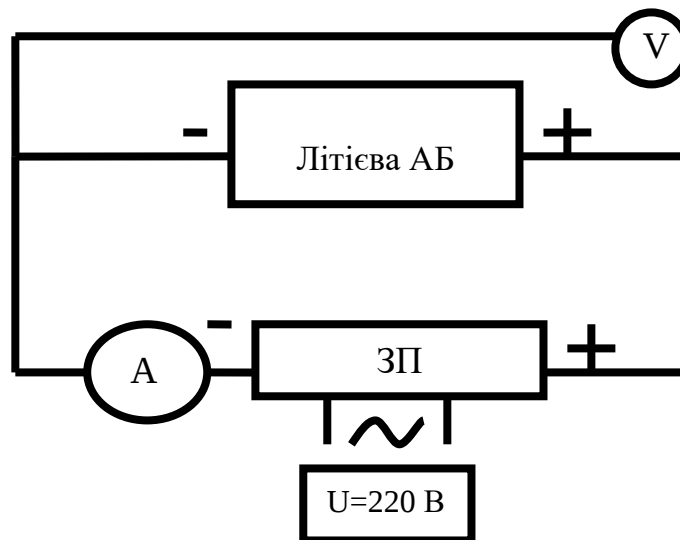
Конструкція і технологія виготовлення літієвих акумуляторів близька до первинних літієвих елементів. Переважна більшість літій-іонних акумуляторів випускається в призматичних варіантах, оскільки головне призначення таких акумуляторів – забезпечення роботи стільникових телефонів та ноутбуків. Крім того випускаються також літій-іонні акумулятори рулонної та касетної конструкції.

Опис експериментальної установки

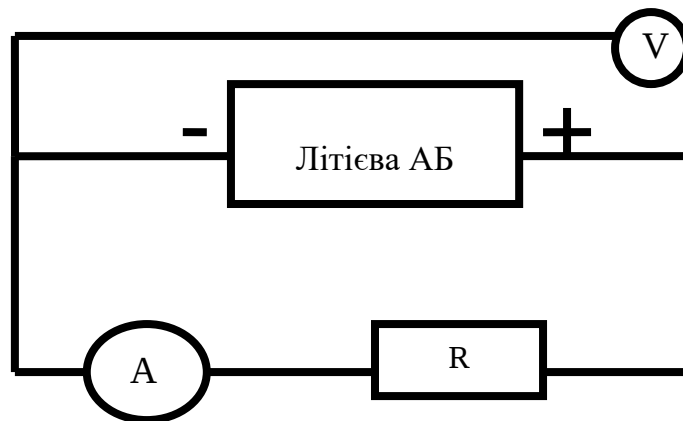
Заряд та розряд літієвих акумуляторів проводять за схемою зображеною на рис. 1.28. Вольтметром V (В) вимірюють зарядну (розрядну) напругу елемента через рівні проміжки часу τ (хв. або с). За допомогою амперметра A (А) проводиться контроль зарядного (розрядного) струму, а зарядним пристроєм (ЗП) на акумуляторну батарею подається постійний зарядний струм. За допомогою реостату R встановлюється величина зовнішнього навантаження.

Порядок виконання роботи

1. Зібрати схему заряду (розряду) літієвого акумулятору згідно рис. 1.28.
2. Включити батарею на заряд (розряд).
3. Струм заряду (розряду) встановити на рівні за вказівкою викладача.
4. Заряд (розряд) батареї вести до значення напруги за вказівкою викладача.



а)



б)

Рис. 1.28 – Принципова схема заряду (а) та розряду (б) літієвої акумуляторної батареї.

А – амперметр;

V – вольтметр;

ЗП – зарядний пристрій для перетворення змінного струму в постійний;

R – зовнішнє навантаження;

АБ – акумуляторна батарея.

5. Проводити періодичне вимірювання (протягом заданого інтервалу часу) напруги на клеммах елементу та перевіряти значення струму.
6. Виміряні значення занести до таблиць 1.14 та 1.15.

7. Побудувати на міліметровому папері зарядні криві вторинних елементів $U_p = f(\tau_p)$, $C_p = f(\tau_p)$.
8. Розрахувати кількість електрики Q , енергію W та потужність P , що отримав (віддав) ХДС при даному режимі заряду (розряду) та порівняти його з іншими значеннями.
9. Підготувати контрольні питання та протокол до задачі на наступне заняття.

Таблиця 1.14 – Результати вимірювань процесу заряду літієвого акумулятору.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Таблиця 1.15 – Результати вимірювань процесу розряду літієвого акумулятору.

№ вимірювання	U_p	τ_p	I_p	C_p	Q	W	P
1							
.....							
20							

Завдання для самостійної підготовки

1. Розглянути конструкції літієвих акумуляторних батарей та технологію їх виробництва.
2. Вивчити механізми струмоутворюючих процесів на електродах та реакції, що протікають на електродах.
3. Вивчити особливості роботи цих систем. Розглянути причини саморозряду, фактори, що впливають на їх зберігання.

Контрольні питання

1. Перерахуйте та охарактеризуйте основні етапи технологічного процесу виробництва літєвих акумуляторів.
2. Особливості механізму струмоутворюючого процесу на позитивних електродах літєвого акумулятору. Напишіть рівняння реакцій, що виражені для відповідного рівноважного потенціалу.
3. Відобразити механізми струмоутворюючих процесів на негативних електродах.
4. Аналіз зарядно-розрядні кривих для літєвих акумуляторів при різних зовнішніх умовах.
5. Переваги (та недоліки) використання літєвих акумуляторів в комплексних системах енергозабезпечення на основі ВДЕ.
6. Питомі енергетичні показники літєвих АБ.
7. Ефективність перетворення енергії в літєвих АБ.
8. Ресурсний цикл експлуатації літєвих АБ.

Література

1. Т. Р. Кромптон, Вторичные источники тока (пер. с англ. А. Г. Колесника, Р. П. Соболева): под. ред. Ю. А. Мазитова. – М.: 1985.
2. Н. В. Коровин, А. М. Скудин, Химические источники тока. Справочник. – М.: МЭИ, 2003, 740с.
3. Методические указания к самостоятельному изучению курса «Прикладная электрохимия», раздел «Химические источники тока» / Н. И. Вржосек, С. Л. Олейников. – Киев.: КПИ, 1990, 60с.