

УДК 621.354

О. Ф. Ракитянська, Ф. В. Макордей, Р. М. Ступіченко, Л. В. Трухтанова

Одеський національний університет.

Проблемна науково-дослідна лабораторія паливних елементів.

МАЛОГАБАРИТНИЙ ДИСКОВИЙ Ni—Cd АКУМУЛЯТОР НОВОГО ТИПУ

У розробленому акумуляторі використано новий електродний матеріал, що містить у своєму складі нікель-кобальтову шпінель. Акумулятор із цим матеріалом характеризується високими експлуатаційними характеристиками порівняно з відомими аналогами. Питому енергію збільшено на 30%. Питому матеріалоемність акумулятора знижено на 25–30%. Матеріал може бути запропонованим для створення нових модифікацій різного типу лужних акумуляторів, у яких позитивний електрод сформовано на основі гідрату закису нікеля.

Ключові слова: акумулятор, електрод, шпінель, ємність, деформація.

Зростання випуску портативної радіоелектронної апаратури, різних електротехнічних виробів, приладів побутового призначення потребує створення джерел струму з підвищеними характеристиками, що знаходяться на рівні мирових стандартів. До таких приладів, зокрема, відносяться малогабаритні джерела струму багаторазової дії — акумулятори. Їх виробництвом та удосконаленням зайняті відомі фірми в США, Японії, Німеччині. Серед характеристик, до яких повинна бути звернена увага, слід відзначити їх строк служби та забезпечення тривалості та надійності експлуатації в широкому інтервалі робочих температур. Надійність експлуатації акумуляторів забезпечується в першу чергу властивостями тих матеріалів, що входять до складу електродів. Зокрема, зниження при підвищеній температурі строку служби джерел струму, що виробляються за рубежом, пов'язано з ефектом карбонізації електроліту за рахунок наявності в позитивному електроді графіта як електропровідного додатку. Графіт окислюється в процесі роботи акумулятора із значним поляризаційним набряканням маси, що викликає передчасну втрату ним розрядної ємності. В зв'язку з цим розроблення вітчизняних імпортозамінних джерел струму повинно бути пов'язано із створенням нових перспективних матеріалів та компонентів, що входять до складу активних мас. Їх розробці та дослідженню присвячено рекомендоване повідомлення.

Раніше нами [1] було розроблено новий позитивний електродний матеріал, до складу якого входить 80% масових долей гідрату закису нікеля $\text{Ni}(\text{OH})_2$ фракції 450 — 60 мкм, 10% масових долей графіта фракції 130 — 40 мкм, 10% масових долей нікель-кобальнової шпінелі NiCo_2O_4 /НКШ/ фракції 130 — 60 мкм. Нікель-кобальтова шпінель вводилася до складу позитивного електродного матеріалу як електропровідний додаток. Її наявність в масі дала змогу значно скоротити в ньому кількість графіту, окислення якого приводить до зниження ресурсу роботи джерела струму [2]. Як зв'язуючий додаток використовували фторопласт Ф-

4Д (1%). Нікель-кобальтову шпінель було виготовлено згідно нової технології, що дає можливість забезпечити екологічну чистоту технологічного процесу та підвищити електропровідність цього каталізатора до 10 См. см^{-1} [3]. Розроблений матеріал дозволив сформувати позитивний електрод з високими електрохімічними характеристиками та стабільною роботою в процесі циклювання [1, 4, 5]. Цей активний матеріал було рекомендовано для використання у хімічному джерелі струму — Ni — Cd акумуляторі.

Було виготовлено опитну партію дискових Ni — Cd герметичних акумуляторів згідно технологічної та технічної документації щодо акумулятора типу Д — 0,26 Д. Конструктивна оснастка акумулятора, кількість активних мас, склад та тип електроліта були аналогічними серійно виробляємим зразкам (наприклад, фірми “Кузбаселемент”, Росія). Акумулятори пройшли випробування у режимах: струм заряда — 26 мА, струм розряда — 26 мА. Час заряда на форміровочному циклі складав 24 години, на інших — 15 годин. Розряд проводили до напруги на акумуляторі, рівної 1 В.

Хід зарядної та розрядної кривих акумулятора зображено на рис. 1. Зарядна крива виходить до насичення практично через 2 години заряда. Кінцева напруга складає 1,48 — 1,49 В. В таблиці 1 зведено дані випробувань акумуляторів із

Таблиця 1

Розрядна ємність розроблених акумуляторів (один із варіантів)

Номер акумулятора	Маса позитивного електрода, г	Розрядна ємність С, А. год
1	2,490	0,350
2	2,514	0,355
3	2,502	0,352
4	2,512	0,350
5	2,514	0,350
6	2,517	0,350
7	2,501	0,350
8	2,514	0,350
9	2,496	0,350
10	2,505	0,350
11 стандарт	2,503	0,261

рекомендованою масою та стандартною ($80\% \text{ Ni (OH)}_2 + 20\% \text{ графіта}$) на 28 заряд-розрядному циклі.

Із одержаних результатів випливає, що розрядна ємність акумуляторів знаходиться в межах $0,35 \text{ А} \cdot \text{год.}$, що значно перевищує номінальну ємність аналогів ($0,26 \text{ А} \cdot \text{год.}$). У таблиці 2 наведено дані по деформації акумулятора в процесі випробувань. Зіставлення результатів досліджень на розроблених та стандартних зразках свідчить про значне зниження деформації акумулятора з НКШ. Зміна

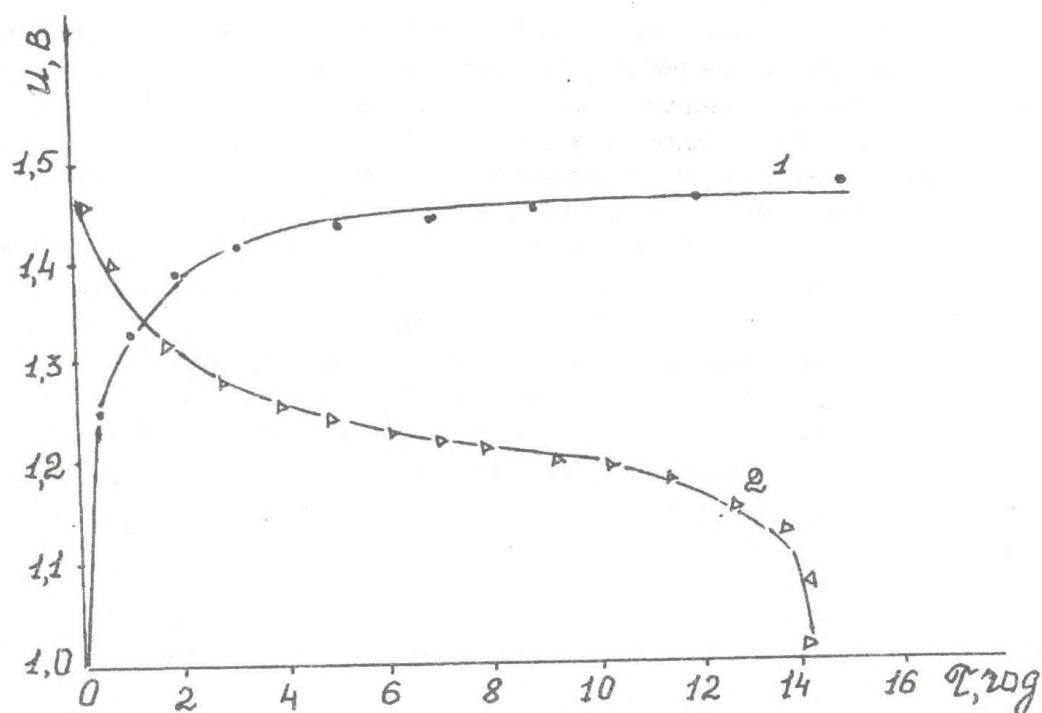


Рис. 1. Зарядно-розрядні криві розробленого акумулятора (28 цикл): 1 — зарядна; 2 — розрядна

Таблиця 2

Деформація акумулятора при його тривалому циклюванні

Кількість циклів	Деформація Д, %	
	Маса розробленого складу	Маса стандартна
25	0	0
45	0	0,1
85	0,10	2,3
135	0,35	4,8
400	1,00	8,0

його висоти при тривалому циклюванні знаходиться у межах 1%, у стандартного акумулятора вона дорівнює 8%.

Випробування акумуляторів, у масі яких є нікель-кобальтова шпінель, на саморозряд, дало можливість зробити висновок, що втрата ємності від фактичної при зберіганні досліджуваних акумуляторів у зарядженому стані складає 15 — 20%. Згідно технічних нормативів ця величина не повинна перевищувати 25% від номінальної ємності. Тобто, одержаний результат знаходиться в межах допущення.

Випробування акумуляторів з НКШ на перезаряд проводили протягом 28 доби струмом 0,02 Сн (Сн — номінальна ємність) при 20 °С. Стабілізація напруги спостерігається на 2 – 3 добу. Максимальна напруга на акумуляторах — 1,48 В. Де-

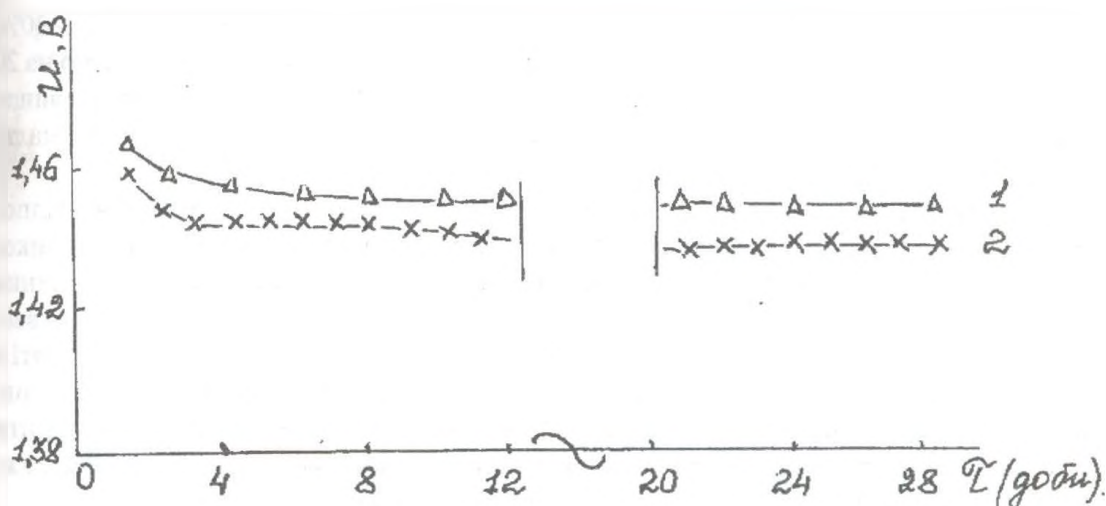


Рис. 2. Залежність напруги від часу перезарядки акумулятора струмом 5,2 мА: 1 — маса з НКШ; 2 — стандартна маса

формація по висоті при перезаряді складає 0,1%, у аналога (серійного акумулятора без НКШ) вона дорівнює 1,8%. Порушення герметичності при перезаряді

Таблиця 3

Порівнянні характеристики акумуляторів

Характеристики	Розроблений варіант, Україна, ОНУ	Росія, "Кузбаселемент"	Німеччина, "Varta"
Ємність, А · год.	0,310	0,260	0,225
Напруга, В	1,2	1,2	1,2
Інтервал робочих температур, °С	-20 — +50	-30 — +40	-20 — +40
Габаритні розміри, мм	25,2 x 9,3	25,2 x 9,3	25,1 x 8,8
Маса, кг	0,0123	0,0123	0,0118
Питома енергія, Вт · год/кг	30,2	25,4	22,9
Вт · год/дм ³	80,2	67,4	62,1
Питома матеріалоємність, г/Вт · год.	33,1	39,5	43,6

не виявлено. Типова крива змінювання напруги під час перезаряду показана на рис. 2.

В таблиці 3 наведено характеристики акумуляторів: розробленого в ОНУ та аналогів. Взято середню номінальну ємність рекомендованого акумулятора, рівною 0,310 А · год.

Зіставлення характеристик різних акумуляторів свідчить про значну перева-

гу розробленого зразка. Розрядну ємність джерел струму збільшено на 25 — 30%, питому енергію збільшено на 20 — 30%, питому матеріалоемність знижено на 20 — 30%. Строк служби акумулятора значно (у 5 разів) зростає в області підвищених (до $+45 \pm 5$ °C) температур. Деформація при цьому залишається мінімальною.

Таким чином, проведені дослідження та випробування акумуляторів у відповідних режимах дають можливість зробити висновок про перспективність використання нікель-кобальтової шпінелі в електродних матеріалах для хімічних джерел струму. Зниження в позитивній масі кількості вуглерода (за рахунок введення до неї NiCo_2O_4), що приводить до накопичення карбонатів в електроліті в процесі роботи акумулятора та скороченню строку його служби, дозволяє поліпшити експлуатаційні характеристики акумулятора, в тому числі розширити його робочий температурний діапазон та знизити деформацію. Тим самим можна забезпечити збільшення ресурсу роботи цієї модифікації джерел струму.

Слід зауважити, що розроблений електродний матеріал, що містить в своєму складі нікель-кобальтову шпінель, може бути використаним при розробці будь-якого типу хімічних джерел струму, в яких позитивний електрод сформовано на базі гідрата закису нікеля.

Література

1. Ракитянская О. Ф., Ступиченко Р. Н., Трухтанова Л. В. Свойства электродного материала, содержащего никель-кобальтовую шпинель // Укр. хим. журн. — 1999. — Т. 65, № 7, С. 40 — 45.
2. Шибеева И. Ю., Новаковский А. М., Усков А. А. Об источниках накопления карбонатов в дисковых аккумуляторах в условиях повышенных температур // Сб. Работ по ХИТ. — Ленинград. — 1981, С. 19 — 22.
3. Ракитянская О. Ф., Ступиченко Р. Н., Трухтанова Л. В., Гаркун В. К. Обеспечение экологической чистоты технологического процесса при синтезе никель-кобальтовой шпинели // Экотехнологии и ресурсосбережение. — 1999. — № 2, С. 43 — 46.
4. Ракитянська О. Ф., Ступіченко Р. Н., Трухтанова Л. В. Вплив підвищеної температури на характеристики електродного матеріалу з NiCo_2O_4 // Вопросы химии и химической технологии. — 1999 — № 1, С. 279 — 280.
5. Ракитянская О. Ф., Ступиченко Р. Н., Трухтанова Л. В. Зависимость электропроводности электродного материала с NiCo_2O_4 от её дисперсности. // Тезисы докладов 19 конференции стран СНГ “Дисперсные системы” — Одесса, — 2000. — С. 155 — 156.

О. Ф. Ракитянская, Ф. В. Макордей, Р. Н. Ступиченко, Л. В. Трухтанова
Одесский национальный университет, проблемная научно-исследовательская лаборатория топливных элементов.

МАЛОГАБАРИТНЫЙ ДИСКОВЫЙ Ni-Cd АККУМУЛЯТОР НОВОГО ТИПА

Резюме

В разработанном аккумуляторе использован новый электродный материал, содержащий никель-кобальтовую шпинель. Аккумулятор с этим материалом характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с известными аналогами. Удельная энергия увеличена на 30%. Удельная материалоемкость аккумулятора снижена на 25—30%. Материал может быть предложен для создания новых модификаций

Малогабаритный дисковый Ni-Cd аккумулятор нового типа

разного типа щелочных аккумуляторов, в которых положительный электрод сформирован на основе гидрата закиси никеля.

Ключевые слова: аккумулятор, электрод, шпинель, емкость, деформация.

O. F. Rakityanskaja, F. V. Makordey, R. M. Stupichenko, L. V. Truchtanova
Odessa national university, Research Laboratory of Voltage Supplies.

SMALL SIZE DISK NICKEL-CADMIUM ACCUMULATOR OF NEW TYPE

Summary

In accumulator new electrode material containing Ni/Co spinel is used. This accumulator with this electrode material shows high specification in comparison with known analogizes. Specific energy of accumulator is increased 30% specific consumption of material is reduced 25-30%. Developed electrode material may be used for new modification of any alkaline type accumulators, where positive electrode is formed on the base of hydrate nickel oxide.

Key words: accumulator, electrode, spinel, capacity, deformation.