

УДК 621.3.035.2:621.351

А.Л. АЗАРНОВ, К.В. БЕЗРУЧКО, А.О. ДАВИДОВ,  
В.И. ЛАЗНЕНКО, А.А. ХАРЧЕНКО*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Украина***ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТЕ НА ЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ**

*Рассмотрено влияние различных добавок на емкостные характеристики электрохимических аккумуляторов используемых в составе энергоустановок летательных аппаратов. Рассмотрены добавки к щелочному электролиту, которые приводят к падению емкостных характеристик никельсодержащих аккумуляторов. Отмечено, что основной причиной падения емкости никельсодержащих щелочных аккумуляторов является карбонизация электролита. Рассмотрены добавки к кислотному электролиту, которые приводят к падению емкостных характеристик свинцово-кислотных аккумуляторов. Также отмечено, что наряду с вредными добавками в электролите, существует ряд добавок, которые способствуют работоспособности электрохимических аккумуляторов.*

**Ключевые слова:** электрохимический аккумулятор, никель-кадмиевый аккумулятор, свинцово-кислотный аккумулятор, емкость, внутреннее сопротивление, добавка, примесь.

**Введение**

Электрохимические аккумуляторы в энергоустановках летательных аппаратов как правило используются в качестве буферных, аварийных и дополнительных источников электрической энергии. В современных летательных аппаратах используются электрохимические аккумуляторы нескольких электрохимических систем: Ag-Zn, Ni-Cd, Pb-кислотные, Ni-H<sub>2</sub>, Li-ион и др. Однако все они не лишены одного очень важного недостатка – у них у всех с течением времени падают емкостные характеристики (снижаются разрядная емкость и напряжение и увеличивается внутреннее сопротивление). Такое падение характеристик обусловлено различными факторами, в том числе и нахождением в электролите аккумулятора различных химических соединений – добавок.

В данной статье рассмотрено влияние добавок (как положительное, так и отрицательное) на емкостные характеристики аккумуляторов различных электрохимических систем.

**1. Аккумуляторный электролит**

Электролиты это проводники второго рода, вещества, которые в растворе (или расплаве) состоят полностью или частично из ионов и обладающие вследствие этого ионной проводимостью. Они должны обладать не только высокой ионной проводимостью, но и физической и химической устойчивостью, малой коррозионной и химической активностью (а еще лучше - инертностью) по отношению к электродам и конструкционным материалам.

Основное назначение электролита обеспечить электродные реакции участвующими в них ионами и молекулами. Еще одно назначение электролита – образовывать внутреннюю электрическую цепь между электродами. Поэтому электролит должен обладать высокой проводимостью.

Удельная электрическая проводимость растворов определяется подвижностью ионов (т.е. их скоростью при единичной напряженности электрического поля), их зарядом и концентрацией [1]:

$$\sigma = F \sum z_i c_i u_i,$$

где  $\sigma$  – удельная электрическая проводимость;  $z$  – заряд ионов;  $c$  – концентрация ионов;  $u$  – подвижность ионов.

Также электролиты должны обладать стабильностью во времени и минимальной агрессивностью по отношению к активным веществам и конструкционным материалам.

В аккумуляторах, используемых в энергоустановках летательных аппаратов, чаще всего используются следующие виды электролитов [2, 3]:

1. Щелочные электролиты. Обладают достаточно высокой электропроводностью в широком интервале температур (рис. 1) [4 – 6].

2. Кислотный электролит. Обладает высокой электропроводностью и низкой температурой замерзания (рис. 2) [4, 5].

**2. Добавки в щелочной электролит**

В результате различных процессов в щелочном электролите происходит накопление веществ оказывающих вредное действие на электроды.

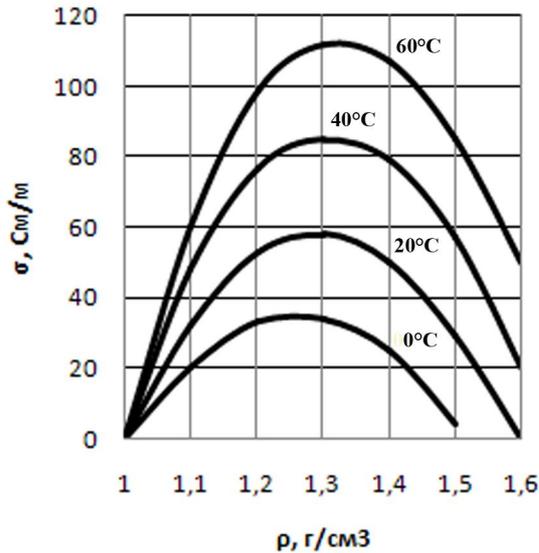


Рис. 1. Зависимость электрической проводимости щелочного электролита от плотности и температуры

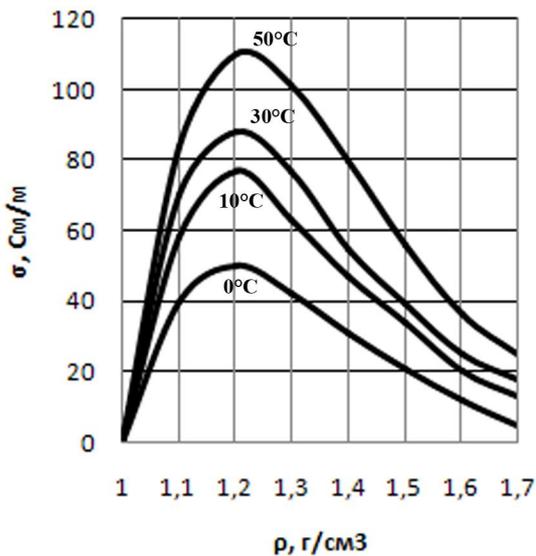
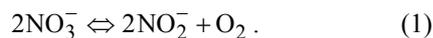


Рис. 2. Зависимость электропроводности кислотного электролита от плотности и температуры

К числу вредных добавок в электролите относятся нитраты, способствующие усилению саморазряда. Примесь  $\text{NO}_3^-$  мигрирует между электродами: восстанавливается на отрицательном электроде и окисляется на окисно-никелевом (1). В результате аккумулятор теряет емкость [4, 5]:



Наиболее вредными примесями для щелочного электролита являются: хлор, аммиак, кремний, металлы (Al, Mg, Ni, V, Zn и др.) и органические вещества.

Особенно вредное влияние имеют примеси катионов кальция – каждый десятый процент ионов кальция безвозвратно снижает емкость приблизительно на 10%.

Однако самыми опасными добавками для щелочного электролита являются карбонаты (2). Как видно из рис. 3 присутствие карбонатов приводит к повышению внутреннего сопротивления аккумулятора и снижению емкости аккумуляторов.

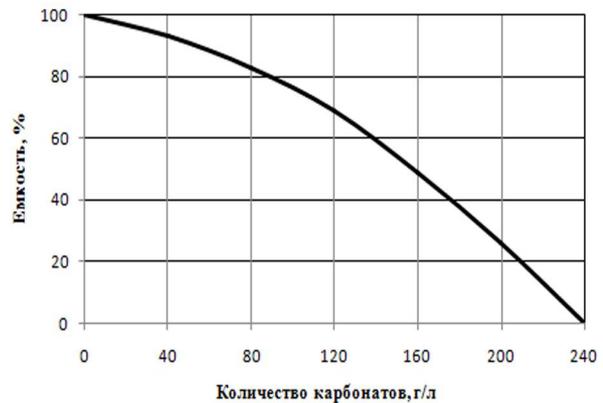
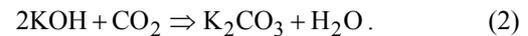


Рис. 3. Зависимость емкости щелочного аккумулятора от количества карбонатов в электролите

Опасность данных добавок заключается в том, что щелочной электролит способен поглощать углекислоту из воздуха, а также из воды и электродных материалов:



В литературе отсутствуют единые нормы максимально допустимого содержания углекислых солей в электролите. Указывают верхний предел от 30 до 90 г/л. Иностранцы источники указывают максимально допустимое содержание карбонатов в растворе электролита равным 30 г/л.

Однако не все добавки в электролит являются вредными для щелочных аккумуляторов. Так, добавление к электролиту моногидрата едкого лития (LiOH) улучшает работоспособность щелочных аккумуляторов, повышая их емкость и увеличивая во много раз срок их службы.

Добавка едкого лития увеличивает емкость положительного электрода за счет лучшего использования зарядного тока, так как в присутствии лития заряд сопровождается более глубоким окислением активной массы положительного электрода. Кроме того, едкий литий препятствует структурным изменениям положительной активной массы, ведущим к снижению ее емкости. В процессе работы щелочного аккумулятора литий накапливается в положительной активной массе и препятствует стремлению окислов никеля к укрупнению частиц, снижающих емкость.

### 3. Добавки в кислотный электролит

При эксплуатации кислотных аккумуляторов, также происходит накопление вредных примесей. Примеси могут попадать в кислоту в процессе ее

производства, при разливе и т.п., а также примеси в электролит могут поступать из электродов, сепараторов, грязных сосудов и т.п.

*Марганец* оказывает вредное влияние на состояние и работу аккумуляторов, он повышает саморазряд электродов обеих полярностей. Образующаяся у положительных электродов марганцевая кислота способствует сульфатации активной массы, при этом сильно снижая емкость положительных электродов.

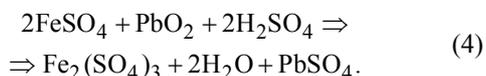
У отрицательных электродов одновременно с образованием свинцового сульфата выделяется черная пленка двуокиси марганца, которая оседая на поверхности электродов, покрывая их плохо проводящим слоем.

При больших количествах марганца в растворе электролита аккумулятор очень быстро саморазряжается – при наличии 0,025% марганца аккумуляторы в течение месяца теряют большую часть своей емкости и не поддаются заряду [2].

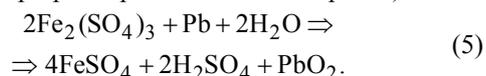
*Железо* является наиболее часто встречающейся примесью, опасной для свинцово-кислотных аккумуляторов. В аккумуляторах железо растворяется и переходит в железа (II) сульфат:



У положительного электрода эта соль окисляется двуокисью свинца до железа (III) сульфата, при этом активная масса положительного электрода сульфатируется (фактически происходит его разряд):

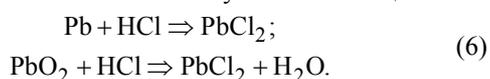


Во время заряда соль окиси железа переносится к отрицательному электроду, окисляя губчатый свинец (происходит разряд отрицательных электродов):



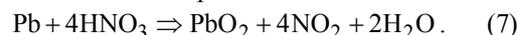
Причем при последующем разряде железо опять переносится к положительным электродам и процесс повторяется заново. Аккумуляторы, в электролите которых содержится 0,5% железа, полностью саморазряжаются в течение 10 суток.

*Хлор*, попадающий в электролит либо из дистиллированной воды, либо из загрязненной кислоты, вызывает значительный саморазряд. Срок службы положительных пластин сокращается вследствие коррозии основы. В результате взаимодействия соляной кислоты с двуокисью свинца образуется хлористый свинец, также образующийся и при взаимодействии соляной кислоты с губчатым свинцом:



При этом выделяются хлор и водород. Под влиянием серной кислоты хлористый свинец превращается в сульфат свинца, который закупоривает поры активной массы, мешая участию активной массы электродов в токообразующих электрохимических реакциях. Так, при наличии в кислотном электролите 0,02% соляной кислоты саморазряд аккумуляторов повышается в три раза.

*Азотная кислота* и окислы азота оказывают вредное влияние, в первую очередь, на активную массу отрицательных электродов, окисляя губчатый свинец до окиси. При наличии 0,001% азотной кислоты в электролите резко увеличивается саморазряд отрицательных электродов:



В тоже время в состав электролита свинцово-кислотных аккумуляторов вводят добавки, увеличивающие коэффициент использования активной массы электрода (увеличение емкости) и площадь контакта электролита с активной массой электрода (увеличение разрядных токов), а также снижающие интенсивность процессов саморазряда и увеличивающие прочность электродов.

Для улучшения характеристик положительного электрода используются сурьмяные сплавы, повышающие удельную емкость электрода. Также для этой цели используют фосфорную кислоту.

Ограничить высокую окислительную активность положительного электрода можно с помощью депассиваторов – поверхностно-активных веществ, уменьшающих вероятность образования пассивирующих пленок на поверхности кристаллов активной массы.

Для уменьшения процессов саморазряда аккумулятора в электролит вводят органические вещества - ингибиторы саморазряда. Однако их использование может привести к ухудшению разрядных свойств аккумуляторов.

## Заключение

Как видно из вышесказанного, электролит является одной из основных составляющих аккумуляторов, без которой невозможно протекание токообразующих реакций. В тоже время в электролитах возможно протекание как положительных (способствующих) процессов, так и отрицательных (вредных) процессов, связанных с попаданием в электролит примесей и добавок. Поэтому специалистам, работающим с электрохимическими аккумуляторами, входящими в состав энергоустановок летательных аппаратов, необходимо знать эту информацию для того, чтобы избежать непредвиденного выхода аккумуляторов из строя.

## Литература

1. Варыпаев В.Н. Химические источники тока: учебное пособие / В.Н. Варыпаев, М.А. Дасоян, В.А. Никольский. – М.: Высш. шк., 1990. – 238 с.
2. Химические источники тока: справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.
3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии: монография / В.С. Багоцкий. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
4. Химические источники тока: сб. науч. тр. /

Всесоюз. науч.-исследовательский аккумуляторный институт. – Л.: Энергоатомиздат, 1983. – 118 с.

5. Теньковцев В.В. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов: монография / В.В. Теньковцев, Б.И. Центр. – Л.: Энергоатомиздат. Ленинг отд-ние, 1985. – 96 с.

6. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы: справочник / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – СПб.: Химиздат, 2005. – 264 с.

Поступила в редакцию 1.06.2010

**Рецензент:** д-р физ.-мат. наук, проф. А.В. Бастеев, Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков.

## ВПЛИВ ДОМІШОК ДО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ЄМНІСТНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ АКУМУЛЯТОРІВ

*О.Л. Азарнов, К.В. Безручко, А.О. Давідов, В.И. Лазненко, А.А. Харченко*

Розглянуто вплив різноманітних домішок на ємнісні характеристики електрохімічних акумуляторів, які використовуються у складі енергоустановок літальних апаратів. Розглянуто домішки до лужного електроліту, які призводять до зниження ємнісних характеристик акумуляторів на базі нікелю. Відзначено, що основною причиною падіння ємності лужних акумуляторів є карбонізація електроліту. Розглянуто домішки до кислотного електроліту, які призводять до зниження ємнісних характеристик свинцево-кислотних акумуляторів. Також відзначено, що на ряду зі шкідливими домішками в електроліті, є ряд домішок які сприяють працездатності електрохімічних акумуляторів.

**Ключові слова:** електрохімічний акумулятор, нікель-кадмієвий акумулятор, свинцево-кислотний акумулятор, ємність, внутрішній опір, домішка.

## ELECTROLYTIC ADDITIVES INFLUENCE ON CAPACITIVE CHARACTERISTICS OF ELECTRO-CHEMICAL ACCUMULATORS

*A.L. Azarnov, K.V. Bezruchko, A.O. Davidov, V.I. Laznenko, A.A. Kharchenko*

The influence of additives of different kinds on capacitive characteristics of used in practice electro-chemical accumulators in power unit equipment for aircraft is considered. The additives to alkaline cells are paid attention since the latter result in reducing the capacity of nickel-containing accumulators. It's noted that the main reason of reducing capacitive characteristics of nickel-containing accumulators is carbonization of electrolyte. Some additives to acid electrolyte are taken into consideration as they result in reducing capacitive characteristics of lead-acid accumulators. Also, it's noted that side by side with harmful additives in electrolyte there is a number of additives that promote to the efficiency of electro-chemical accumulators.

**Key words:** an electro-chemical accumulator, a nickel-cadmium accumulator, a lead-acid accumulator, a capacity, an internal resistance, an additive substance.

**Азарнов Александр Леонидович** – старший научный сотрудник кафедры энергоустановок и двигателей космических летательных аппаратов (к. 402) Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

**Безручко Константин Васильевич** – д-р техн. наук, проф., проректор по научно-педагогической работе Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина, e-mail: khai@ai.kharkov.ua.

**Давидов Альберт Оганезович** – канд. техн. наук, докторант к. 402 Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

**Лазненко Виктор Иванович** – старший научный сотрудник к. 402 Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.

**Харченко Андрей Анатольевич** – научный сотрудник к. 402 Национального аэрокосмического университета им. Н.Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина.