

Сравнение различных типов аккумуляторных батарей

Используемые сокращения

АБ	–	аккумуляторная батарея
ЗПУ	–	зарядно-подзарядное устройство
ИБП	–	источник бесперебойного питания
ЛИА	–	литий-ионный аккумулятор
ЛИА	–	литий-ионная аккумуляторная батарея
Б		
НРЦ	–	напряжение разомкнутой цепи
ПН	–	преобразователь напряжения
ПУЭ	–	правила устройств электроустановок
СКА	–	свинцово-кислотный аккумулятор
СКБ	–	свинцово-кислотная батарея
BMS	–	система контроля и управления батареями

Аннотация

В справке представлен краткий обзор наиболее распространенных на сегодняшний день вторичных химических источников тока (аккумуляторов), дается сравнение их между собой по ключевым параметрам, сообщается информация о перспективных аккумуляторах. Справка может быть полезна при выборе того или иного типа химических источников тока в качестве накопителя электрической энергии.

1. Общие сведения

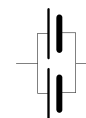
1.1 Термины и терминологическая путаница

При обсуждении проблем, связанных с эксплуатацией аккумуляторных батарей, зачастую возникает терминологическая путаница, которая приводит к ошибкам, иногда приводящим к выходу аккумуляторной батареи из строя. Ниже даны определения некоторых терминов, которые необходимо использовать правильно.

- **Аккумулятор** – единичный химический источник тока (источник ЭДС) многократного действия, в котором электрическая энергия накапливается (расходуется) за счет обратимой химической реакции, протекающей внутри аккумулятора.



- **Аккумуляторная ячейка** – в контексте данного рассмотрения может состоять из нескольких аккумуляторов, соединенных между собой параллельно (если это допускает производитель).



- **Аккумуляторная батарея** – совокупность последовательно соединенных между собой химических источников тока для увеличения их суммарного напряжения.



При этом принципиально важно различать между собой понятие «аккумулятор» и «аккумуляторная батарея». Путаница возникает по причине того, что аккумуляторная батарея, состоящая из аккумуляторов традиционного типа (свинцово-кислотные, щелочные), ведет себя примерно также как единичный аккумулятор. То есть рекомендации по эксплуатации, представленные производителем для единичного аккумулятора (напряжение заряда, напряжение поддерживающего заряда и т.п.), можно экстраполировать на батарею в целом с учетом множителя N (количества соединенных аккумуляторов в батарее). Для этих типов аккумуляторов смешение понятий не критично.

Другое дело – литий-ионные (и некоторые другие, например, никель-натрий-хлорные) аккумуляторы. При работе с батареями, состоящими из этих типов аккумуляторов, нельзя прямо следовать рекомендациям, разработанным для единичных аккумуляторов. Такие батареи, состоящие из многих аккумуляторов, ведут себя не так как единичные аккумуляторы. в данном случае нужно учитывать разброс параметров единичных аккумуляторов (который всегда есть).

- **Положительный электрод аккумулятора** – электрод, на котором при разряде происходит химическая реакция восстановления, т.е. реакция, при которой молекула или ион теряют один или несколько электронов.
- **Отрицательный электрод аккумулятора** – электрод, на котором при разряде происходит химическая реакция окисления, т.е. реакция, при которой молекула или ион приобретают один или несколько электронов.

Электрод принимает роль катода или анода в зависимости от направления тока, то есть от того, заряжается аккумулятор или разряжается. Однако положительный (или отрицательный) электрод останется положительным (или, соответственно, отрицательным) в любом случае.

Электрохимии часто злоупотребляют терминами, используя «катод» для обозначения положительного электрода, и «анод» – для отрицательного электрода. Корни этой путаницы берут свое начало в 19-го веке, когда первые химические источники тока были неперазряжаемыми (первичными). Эта путаница имеет место и сегодня, поскольку для разных типов аккумуляторов используются разные термины. Так, например, у

свинцово-кислотных аккумуляторов положительным электродом называется анод, отрицательным – катод (что логично). У литий-ионных – все наоборот: положительным электродом часто называется катод, отрицательным – анод. Поэтому если говорят «активное вещество катода представляет собой литий-железо-фосфат», имеют в виду активное вещество положительного электрода литий-ионного аккумулятора. У литий-железо-фосфатного аккумулятора основой для нанесения активного вещества положительного электрода используется алюминиевая фольга, для отрицательного электрода – медная.

- **Положительное направление тока батареи** – на электрических схемах, как правило, это направление тока, соответствующее процессу разряда аккумуляторной батареи на внешнюю нагрузку (ток идет от батареи к сборным шинам ЩПТ), поэтому если в щите постоянного тока амперметр показывает отрицательную величину тока, значит идет процесс заряда батареи.
- **Первый элемент батареи** – в системах оперативного постоянного тока принято, что первым в батарее считается аккумулятор, имеющий наиболее отрицательный потенциал (подключенный к отрицательному полюсу сети постоянного тока).
- **Номинальное напряжение аккумулятора** – характерное приближенное значение напряжения, позволяющее идентифицировать электрохимическую систему аккумулятора.
 - 2,0 В – для свинцово-кислотного аккумулятора.
 - 1,2 В – для никель-кадмиевого аккумулятора.
 - 3,2 – для литий-железо-фосфатного аккумулятора.
 - 3,7 В – для литий-никель-кобальт-марганцевого аккумулятора.

Номинальное напряжение лишь приблизительно соответствует напряжению разомкнутой цепи или напряжению поддерживающего заряда. Об этом важно помнить при расчете напряжения на батарее.

- **Терморазгон** – критические условия, возникающие в режиме непрерывного подзаряда, когда тепловыделение батареи превосходит способность рассеяния тепла. Терморазгон выражается в неконтролируемом росте температуры, который может привести к потере батареей своих рабочих качеств и, в своем крайнем проявлении, к ее разрушению.

1.2 Характеристики аккумуляторов

К важнейшим характеристикам аккумуляторов относятся следующие:

- **Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ)** – напряжение между электродами аккумулятора, отключенного от нагрузки и зарядного устройства, после того, как он перешел в равновесное состояние (спустя несколько часов после отключения).

Напряжение разомкнутой цепи полностью заряженного аккумулятора, как правило, на 5 – 7 % выше номинального напряжения.

- **Емкость аккумулятора** – характеризует количество электрического заряда, которое может отдать полностью заряженный аккумулятор при определенном режиме разряда и температуре от начального до конечного напряжения. Обычно емкость выражают в ампер-часах (Ач). Если говорить об электрической энергии, то правильно применять термин «энергоемкость», при этом в качестве единицы измерения используется ватт-час (Втч).

Номинальная емкость – емкость, которую должен отдать новый полностью заряженный аккумулятор в нормальных условиях разряда, указанных в спецификации на этот аккумулятор, при этом напряжение в конце разряда не должно быть ниже определенной величины. Для свинцово-кислотных аккумуляторов номинальную емкость обычно определяют при десятичасовом разряде – C_{10} , для щелочных – C_5 .

Относительная емкость – емкость аккумулятора при конкретном значении тока разряда. При уменьшении времени разряда (увеличении тока разряда) количество энергии, который может отдать аккумулятор, уменьшается. В этом случае говорят об относительной емкости, соответствующей конкретной величине тока разряда.

Зависимость емкости от температуры – в зависимости от температуры эксплуатации емкость аккумулятора может значительно изменяться. Как правило, при уменьшении температуры эксплуатации емкость аккумулятора падает, при увеличении – растет.

- **Степень заряженности (SoC – State of Charge)** – отношение текущего заряда аккумулятора к максимальному, который он может получить при данных условиях заряда (относительной зарядной емкости), выраженный в %.

- **Удельная энергоемкость** – количество электрической энергии, запасенной в аккумуляторе, измеряемое в Втч, которую аккумулятор способен отдать при разряде на нагрузку, отнесенную к массе аккумулятора в кг.

- **Удельная мощность** – определяет количество мощности, которую может обеспечить аккумулятор в течение заданного периода времени (и при этом не потеряет работоспособность), отнесенное к массе аккумулятора в кг.

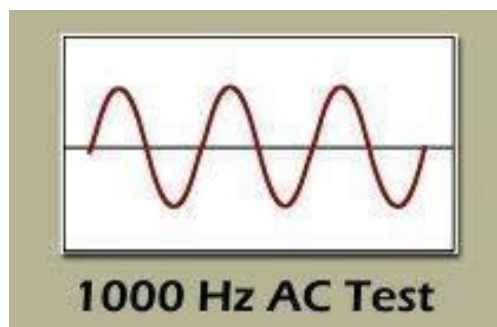
- **Значение тока в С (C-rate)** – определяет скорость разряда или заряда аккумулятора (батареи). 1С соответствует силе тока, при которой полностью заряженный аккумулятор разряжается за один час, соответственно 0,5С или C_2 – за два часа, 2С – за полчаса.

- **Максимальный ток** – максимально допустимый ток разряда или заряда для конкретного аккумулятора в течение заданного промежутка времени (зависит от этого промежутка времени).

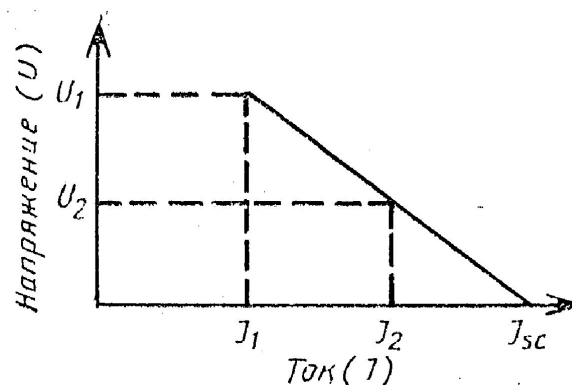
- **Внутреннее сопротивление** – внутреннее сопротивление аккумулятора как источника электрической энергии.

Поскольку внутреннее сопротивление аккумулятора имеет комплексный характер, его величина зависит от частоты, на которой она измерена, а также от степени заряженности аккумулятора. Существуют разные способы измерения внутреннего сопротивления. Наиболее часто применяются два из них:

АС метод – предполагает измерение на переменной частоте, при этом величина внутреннего сопротивления определяется как отношение амплитуды напряжения генератора, подключенного к аккумулятору, к амплитуде тока. Как правило, измерение делают на частоте 1 кГц.



DC метод – предполагает измерение в соответствии с методом 19 ГОСТ Р МЭК 60896-11—2015, согласно которому сначала фиксируют напряжение полностью заряженного аккумулятора через 20 секунд разряда током $4I_{10} - 6I_{10}$ (точка 1). Затем аккумулятор разряжают током $20I_{10} - 40I_{10}$ и через 5 секунд фиксируют на нем напряжение (точка 2).



$$R_{in} = (U_1 - U_2) / (I_2 - I_1).$$

Всегда важно уточнять, каким образом производитель определял величину внутреннего сопротивления, заявленную в спецификации, потому что эта величина может значительно различаться в зависимости от метода измерения.

- **Поляризационный потенциал** – потенциал заряда емкости диэлектрического слоя электрод-электролит, который он имеет при заряде (разряде) малыми токами.

Определяется как отклонение измеренного напряжения на аккумуляторе от напряжения разомкнутой цепи при протекании через него тока, за вычетом падения напряжения на внутреннем сопротивлении. Физический смысл его заключается в том, что для того, чтобы начался процесс заряда (разряда) аккумулятора, конденсатор, образованный переходом электрод-диэлектрик-электролит, должен быть заряжен до определенной величины. Поляризационный потенциал равен суммарному напряжению заряда конденсаторов на двух электродах.

- **Коэффициент заряда** – отношение величины заряда, который необходимо сообщить аккумулятору, для достижения исходного заряженного состояния, к относительной емкости разряда.

Эффективность заряда – величина, обратная коэффициенту заряда.

- **Ресурс аккумулятора (батареи)** – доступный срок его эксплуатации, выраженный либо в годах, либо в циклах заряда/разряда. Во втором случае он зависит от глубины разряда в цикле.

Ресурс аккумулятора, как правило, определяют, как период эксплуатации, в течение которого его емкость снижается не более чем на 20% относительно начального значения.

Зависимость ресурса от температуры эксплуатации – для длительной эксплуатации аккумулятора необходимо обеспечить оптимальный температурный диапазон. При отклонении температуры эксплуатации от оптимума, ресурс аккумулятора снижается. У разных типов аккумулятора ширина температурного диапазона существенно различается.

Цикл заряда/разряда – процесс, в течение которого аккумулятор заряжается и разряжается более чем на 10% относительно своей емкости.

Зависимость ресурса при циклировании от глубины разряда – доступный ресурс существенно зависит от глубины заряда и разряда в цикле. При уменьшении глубины ресурс аккумулятора нелинейно растет.

1.3 Параметры сравнения различных типов аккумуляторных батарей

Существует большое количество типов химических источников тока, допускающих многократное количество циклов заряда и разряда. Они существенно различаются как по своим техническим характеристикам, так и по цене. Выбор того или иного типа аккумулятора определяется решаемой задачей. Ниже представлена распространенная методика, позволяющая качественно и количественно сравнить различные типы аккумуляторных батарей по разным параметрам. Сравнение проводится по восьми параметрам:

1. Плотность запасаемой энергии (Втч/кг) – количество запасаемой энергии, приведенное к 1 кг веса аккумулятора.
2. Плотность мощности (Вт/кг) – величина мощности, которую может обеспечить аккумулятор в течение заданного промежутка времени, приведенное к 1 кг веса аккумулятора.
3. Ресурс аккумулятора, выраженный в циклах заряда и разряда.
4. Допустимый температурный диапазон эксплуатации.
5. Безопасность эксплуатации (наличие опасных факторов).

6. Токсичность (проблемы при утилизации).
7. Возможность быстрого заряда.
8. Стоимость 1 Втч запасаемой энергии в USD. С целью унификации восприятия информации, применяется обратная величина – сколько Втч запасаемой энергии можно приобрести за 1 USD.

В приведенных в справке расчетах, как правило, учитываются не предельные, а усредненные характеристики, то есть характеристики, вычисленные исходя из усредненных значений, характерных для того или иного типа аккумулятора. Исходя из полученных значений строится так называемый «восьмигранник» (смотри рисунок 1.1). Для качественного сравнения аккумуляторов разных типов выбирается нелинейная шкала. За эталон взят параметр наиболее распространенного – свинцово-кислотного аккумулятора. Его характеристики имеют вес 1. Вес 2 соответствует характеристикам, лучшим в несколько раз, вес 3 – лучше на порядок, 0,5 – хуже в несколько раз и т.д.

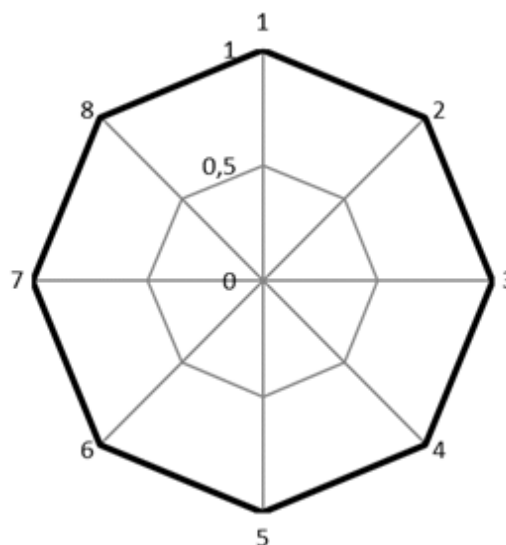


Рисунок 1.1 – Восьмигранник сравнения аккумуляторов

1.4 Режимы работы аккумулятора – буферный режим

Аккумуляторная батарея является источником электрической энергии для питания критически важных потребителей в системах бесперебойного питания постоянного и переменного тока. Основной режим, в котором в данном случае эксплуатируется аккумуляторная батарея – буферный режим (другой распространенный термин – режим поддерживающего заряда), в котором питание нагрузок постоянного тока осуществляется преобразователем напряжения (ПН). Аккумуляторная батарея (АБ) подключена параллельно с нагрузкой к выходу ПН, при этом ПН (в данном случае – зарядно-подзарядное устройство) компенсирует токи саморазряда батареи. Таким образом, в любой момент времени аккумуляторная батарея заряжена на 100% и готова питать нагрузки при исчезновении внешнего питающего напряжения без токовой паузы.

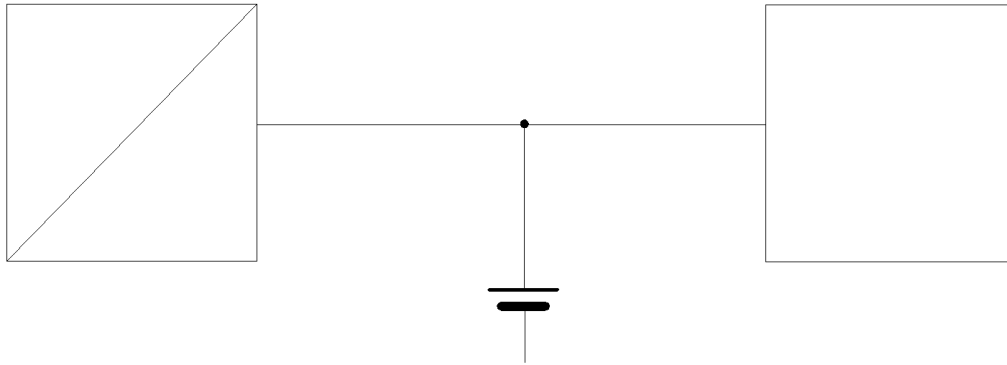


Рисунок 1.2 – Схема подключения батареи при работе в буферном режиме

Такая схема подключения батареи обусловлена тем, что основные потребители электроэнергии в таких сетях относятся к первой категории особой группы по надежности электроснабжения, перерыв в электроснабжении которых не допускается (системы релейной-защитной автоматики и противоаварийной автоматики, серверы и т.п.). Необходимо, чтобы в случае исчезновения напряжения питающей сети, переход на питание от батареи осуществлялся бы без токовой паузы. Буферный режим – это режим, в котором батарея, входящая в состав системы электроснабжения гарантированным напряжением, эксплуатируется 99% времени.

Структура системы электроснабжения и технические характеристики применяемого для питания оборудования, определяются нагрузками объекта. Так, например, в системах оперативного постоянного тока в ряде случаев, аккумуляторная батарея используется для питания импульсных (толчковых) нагрузок, возникающих, например, при коммутации высоковольтных выключателей или при пуске аварийных маслonaсосов. При этом токи могут достигать 600 – 700 А и более.

1.5 Режим работы аккумулятора – циклический режим

Циклический режим эксплуатации батарей подразумевает регулярно чередующиеся заряды и разряды, при этом в течение длительного времени питание потребителей осуществляется только от аккумуляторов. В таком режиме батарея может физически отключаться от зарядного устройства и подключаться к нему вновь для заряда. Так происходит, например, при заряде электромобиля. В системах накопления энергии (СНЭ) батарея эксплуатируется в похожем (циклическом) режиме, при этом срок службы аккумуляторных батарей исчисляется циклами заряда/разряда, а не годами.

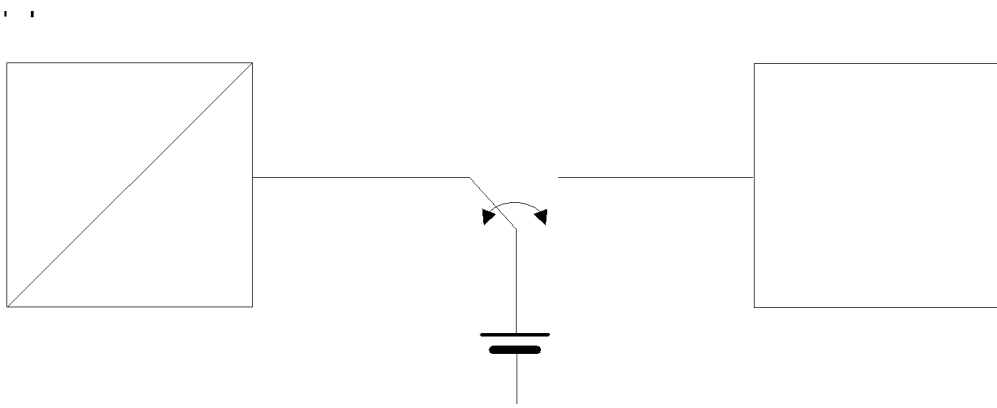


Рисунок 1.3 – Схема подключения батареи при работе в циклическом режиме

2. Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи

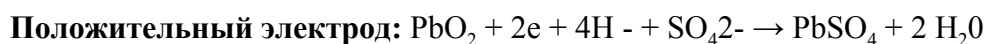
Исторически наибольшее распространение получили свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, которые широко используются начиная с XIX-го века. Они надежны и неприхотливы в эксплуатации. При правильной эксплуатации свинцово-кислотные аккумуляторы обеспечивают длительные сроки службы. Пожалуй, самым значимым их недостатком является низкая удельная энергоемкость, которая составляет 20 – 40 Втч/кг. В энергетике наибольшее распространение получили так называемые малообслуживаемые свинцово-кислотные аккумуляторные батареи, поскольку они обеспечивают длительные сроки эксплуатации в буферном режиме – 20 лет и более.

2.1 Химическая реакция

Принцип работы свинцово-кислотных аккумуляторов основан на электрохимических реакциях свинца и диоксида свинца в водном растворе серной кислоты. Активными веществами, принимающими участие в токообразующем процессе, являются:

- на положительном электроде – двуокись свинца PbO_2 ,
- на отрицательном электроде – губчатый металлический свинец Pb ,
- электролит – водный раствор серной кислоты $H_2SO_4 + H_2O$.

При этом химическая реакция происходит на границе электрод – электролит. Скорость ее протекания определяет скорость разряда свинцово-кислотного аккумулятора (СКА). Реакции, протекающие при заряде и разряде свинцово-кислотного аккумулятора, могут быть записаны в следующем общем виде (2):



Здесь направление слева направо соответствует реакции разряда, справа налево – реакции заряда. При протекании зарядного тока в свинцовом аккумуляторе открытого типа в процессе электролиза воды происходит выделение кислорода на положительном и водорода — на отрицательном электроде. Результатом является потеря воды, которую нужно компенсировать регулярной доливкой. Однако образование кислорода и водорода происходит одновременно и при ускоренном и выравнивающем заряде из электролита могут выделяться газообразные водород и кислород.

2.2 Основные процессы, определяющие срок службы свинцово-кислотного аккумулятора

Основными факторами, определяющими долговечность свинцово-кислотных аккумуляторов, эксплуатирующихся в режиме поддерживающего заряда, являются следующие (3):

- **Оползание активной массы положительных пластин**

Оползание активной массы связано с ее разрыхлением, при этом по мере износа меняется однородность и механическая прочность активной массы. Это необратимый процесс износа аккумулятора. Он активизируется при больших токах заряда и разряда, при интенсивном газовыделении и повышенных температурах. В аккумуляторах новых конструкций с этим явлением успешно борются, однако полностью процесс оползания активной массы положительных пластин предотвратить пока не удалось.

- **Коррозия электродов**

В результате процесса коррозии свинцового электрода связь пластины с проводником тока постепенно ухудшается, что приводит к росту внутреннего сопротивления, а к концу срока службы может даже превратиться в обрыв электрической цепи. Интенсивность коррозионного износа электродов резко возрастает при повышении температуры, поэтому крайне важно поддерживать оптимальную температуру эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов. Также важно, чтобы с изменением температуры окружающей среды изменялась величина напряжения поддерживающего заряда. С этой целью зарядно-подзарядные устройства, предназначенные для эксплуатации совместно со свинцово-кислотными батареями (СКБ), оснащаются функцией изменения выходного напряжения в зависимости от температуры (функцией термокомпенсации). Оптимальной температурой эксплуатации СКБ является +20°C. При увеличении температуры эксплуатации на каждые 10°C срок их эксплуатации сокращается в два раза.

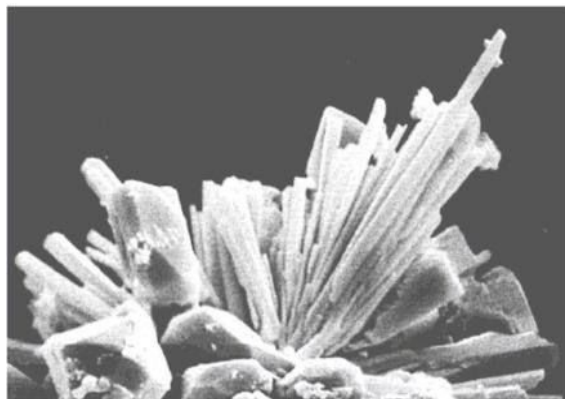
- **Сульфатация**

Одна из причин выхода из строя аккумулятора – повышенная сульфатация пластин. Она заключается в образовании крупных нерастворимых кристаллов сульфата свинца, которые являются диэлектриком и практически не участвуют в основных токообразующих процессах.

Сульфатация пластин, как правило, вызывается нарушением правил эксплуатации аккумулятора. Можно выделить основные причины, приводящие к сульфатации:

- систематические недозаряды аккумулятора;
- глубокие разряды ($U < 1,75V$);
- длительное пребывание аккумулятора в разряженном состоянии;
- снижение уровня электролита ниже верхних краев пластин;
- повышенный саморазряд;
- повышенная концентрация электролита;

При этом может происходить рост т. н. дендритов – нерастворимых кристаллов сульфата свинца с характерной формой и длиной до нескольких миллиметров (2).



2.3 Классические свинцово-кислотные аккумуляторы открытого типа

Классические (открытые) аккумуляторы – аккумуляторы, имеющие крышку с отверстием (пробкой), через которое могут удаляться газообразные продукты, заливаться электролит, производиться замер плотности электролита. Отверстия могут быть снабжены системой вентиляции.

Область применения и особенности эксплуатации свинцово-кислотных классических аккумуляторов определяются их конструкцией. По типу используемых положительных электродов различают следующие типы аккумуляторов (3):

- аккумуляторы с намазными положительными электродами;
- аккумуляторы с трубчатыми (панцирными) положительными электродами;
- аккумуляторы со стержневыми положительными электродами;
- аккумуляторы с электродами большой поверхности.

В зависимости от характера нагрузки используются разные типы аккумуляторов. Наибольшее распространение получили аккумуляторы с плоской (типа OP) или трубчатой (панцирной) положительной пластиной (типа OPzS). В случае если требуется обеспечить большие толчковые токи нагрузки, как правило, используют аккумуляторы, изготовленные по технологии Планте (типа GroE), имеющие электрод ламельного типа с большой эффективной площадью поверхности электрода. Широкое распространение в энергетике получили аккумуляторы плоской положительной пластиной стержневого типа (VartaBloc), которые по своим характеристикам несколько уступают GroE, и немного их дешевле.



A) – OPzS



Б) – GroE



В) – Vb

2.4 Герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы

Герметизированные аккумуляторы – аккумуляторы, закрытые в обычных условиях работы, но имеющие устройства, позволяющие выделяться газу, когда внутреннее давление превышает установленное значение. Обычно дополнительная доливка электролита в такие аккумуляторы невозможна. Эти аккумуляторы остаются закрытыми и не пропускают газ или жидкость при соблюдении условий эксплуатации, указанных изготовителем. Они предназначены для работы в исходном герметичном состоянии на протяжении всего срока службы.

В классических аккумуляторах во всех режимах их работы, в том числе и в режиме холостого хода, происходит превращение активной массы электродов (свинца и окиси свинца) в сульфат свинца с расходом на эти реакции воды, входящей в состав электролита. Это вынуждает при эксплуатации классических аккумуляторов производить периодический контроль уровня и плотности электролита, доливку дистиллированной воды с проведением уравнивающих зарядов.

Условие удержания воды в герметизированных аккумуляторах основан на проведении комплекса мероприятий:

- использование исходных материалов с малым содержанием примесей;
- отказ от применения для формирования основы электродов сурьмы, вызывающей повышенное газовыделение в аккумуляторах;
- «связывание» электролита путем абсорбирования его специально изготовленной микропористой сепарацией или его загущением;

- применение в конструкции аккумуляторов специальных клапанов, стравливающих избыток газа при повышенном давлении внутри аккумуляторов;
- применение режимов разряда, исключая повышенное газообразование.

При протекании зарядного тока в герметизированном аккумуляторе в процессе электролиза воды, выделившийся кислород через микропоры сепаратора или микротрещины (полости) между частицами гелеобразного электролита дрейфует к катоду, где в результате взаимодействия с водородом образуется вода, при этом значительно снижается выделение газообразных веществ. Этот процесс называют «рекомбинацией газа».

Конструкция аккумуляторов с газовой рекомбинацией может иметь сепаратор из стекловолокна, абсорбирующего кислоту (AGM: Absorptive Glass Mat), либо гелеобразный электролит (смесь воды, кислоты и частиц диоксида кремния).

Герметизированные аккумуляторы выпускаются в баках из непрозрачного ударопрочного материала ABS (акрилонитрил-бутадиен-стирол). Крышки аккумуляторов изготавливают из тех же типов пластмассы. Используемые пластмассовые компоненты для изготовления баков и крышек должны быть огнестойкими, а изготовитель аккумуляторов должен указывать уровень их огнестойкости.

Срок службы герметизированных СКБ, достигнутый в настоящее время, является меньшим по сравнению со сроком службы классических малообслуживаемых аккумуляторов. Это связано с неполной рекомбинацией кислорода. Поэтому данные типы аккумуляторов пока не получили широкого распространения в большой энергетике. Тем не менее, они широко используются в источниках бесперебойного питания и в телекоммуникационном оборудовании.

2.5 Особенности эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторов

2.5.1 Характеристики заряда и разряда

- **Характеристики заряда**

Ниже используются следующие обозначения:

U – режим заряда при постоянном напряжении (режим потенциостатики)

I – режим заряда при постоянном токе (режим гальваностатики)

O – переключение режима

s – автоматическое отключение заряда

t

Наиболее распространенным режимом заряда свинцово-кислотных аккумуляторных батарей является режим IU – режим заряда при стабилизированном токе при переходе в

режим заряда при стабилизированном напряжении, или IUOU – режим включает фазу перехода в буферный режим заряда при стабилизированном напряжении поддерживающего заряда. На рисунке схематично представлены оба режима (2).

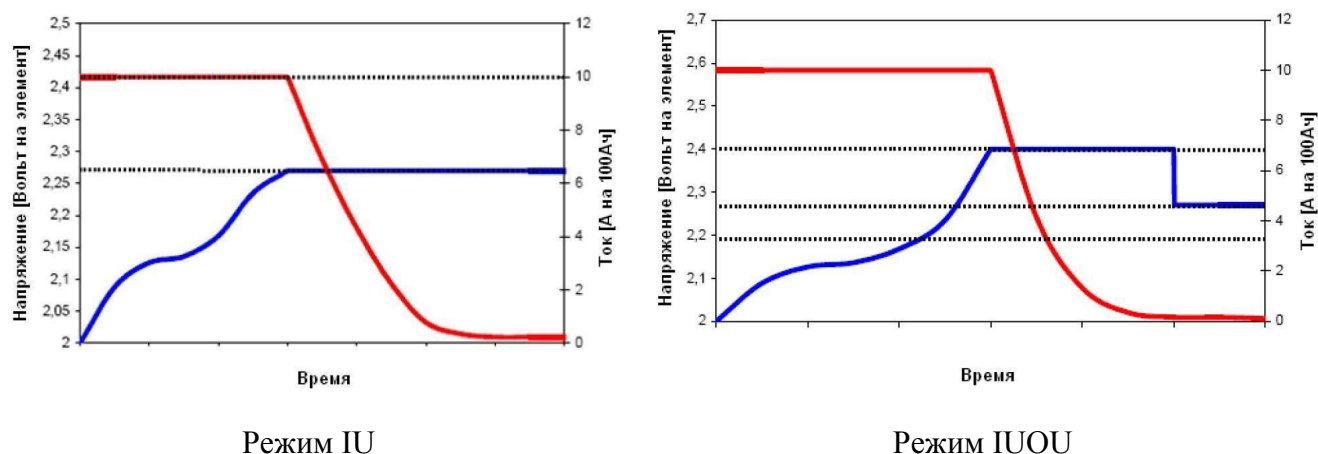


Рисунок 2.1

Характерное значение напряжения заряда для свинцово-кислотных аккумуляторов открытого типа равно 2,30 – 2,33 В, поддерживающего заряда – 2,23 – 2,24 В.

Ток поддерживающего заряда

Ток поддерживающего заряда составляет примерно 10 - 40 мА на 100Ач аккумулятора, что примерно в два раза ниже по сравнению с никель-кадмиевыми аккумуляторами (4).

Выравнивающий заряд

Кроме режима заряда различают т.н. режим «выравнивающего» заряда, при котором СКА заряжается при повышенном напряжении (2,40 В и более). В ряде случаев это позволяет снизить степень необратимой сульфатации пластин аккумулятора.

● Разрядные характеристики

На рисунке 2.2 приведена типичная зависимость напряжения от времени при разряде постоянным током 2С для одного полностью заряженного аккумулятора, находившегося перед этим в режиме хранения (5). По оси абсцисс приведено время разряда в минутах. На графике можно выделить три характерных участка:

- начальный участок продолжительностью несколько секунд, характеризующийся быстрым падением напряжения до уровня, определяемого в основном внутренним сопротивлением полностью заряженного элемента;
- провал напряжения («мешок напряжения»);
- участок с плавным снижением напряжения.

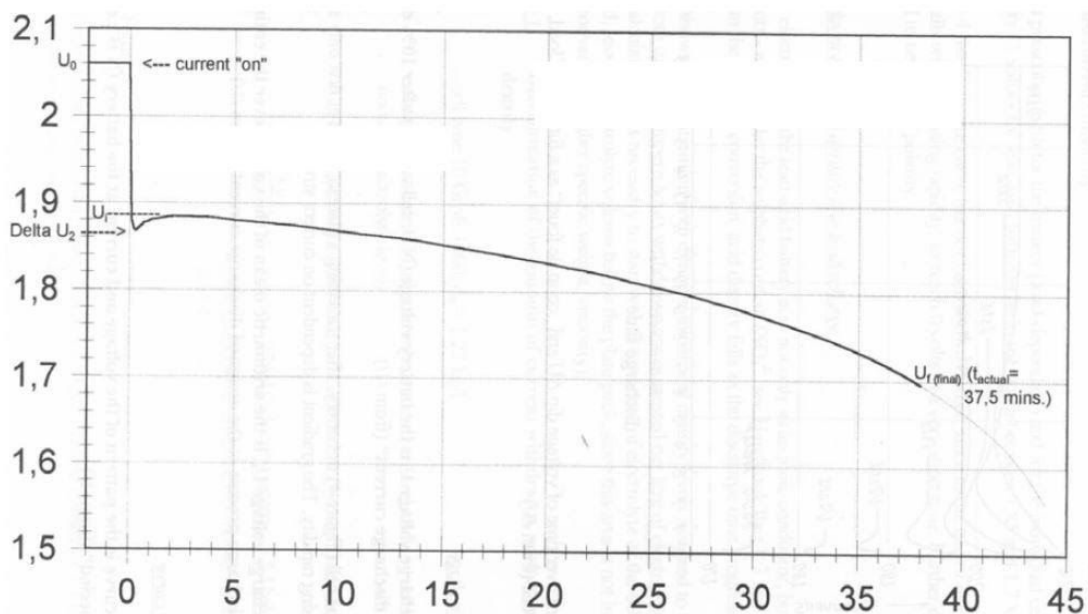


Рисунок 2.2 – типичная зависимость напряжения на свинцово-кислотном аккумуляторе от времени разряда

Провал напряжения (или «мешок напряжения») имеет место в самом начале разряда полностью заряженной батареи и связан с определенной задержкой формирования первых кристаллов сульфата свинца. Если пластины к моменту начала разряда имеют остаточную сульфатацию, а также в случае прерванного и продолженного процесса разряда, эффект провала не наблюдается или он слабо выражен. Разряд был остановлен при напряжении 1,7 В. При токах разряда 1С и менее разряд должен быть остановлен при напряжении 1,8 В. Таким образом, в процессе эксплуатации напряжение на аккумуляторе изменяется от 2,30 – 2,35 В (при ускоренном заряде), до 1,70 – 1,80 В при разряде до 0%. Относительное изменение напряжения равно $(2,35 - 1,70)/2,0 = 32,5\%$. Как правило, требования к уровням напряжения в системах оперативного постоянного тока и в системах питания оборудования связи определяются исходя из этих соотношений. На рисунке 2.3 представлен график изменения напряжения на аккумуляторе при разряде его током 0,1С.

Разряд 10-часовым током ($0,1 \times C_{10}$) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

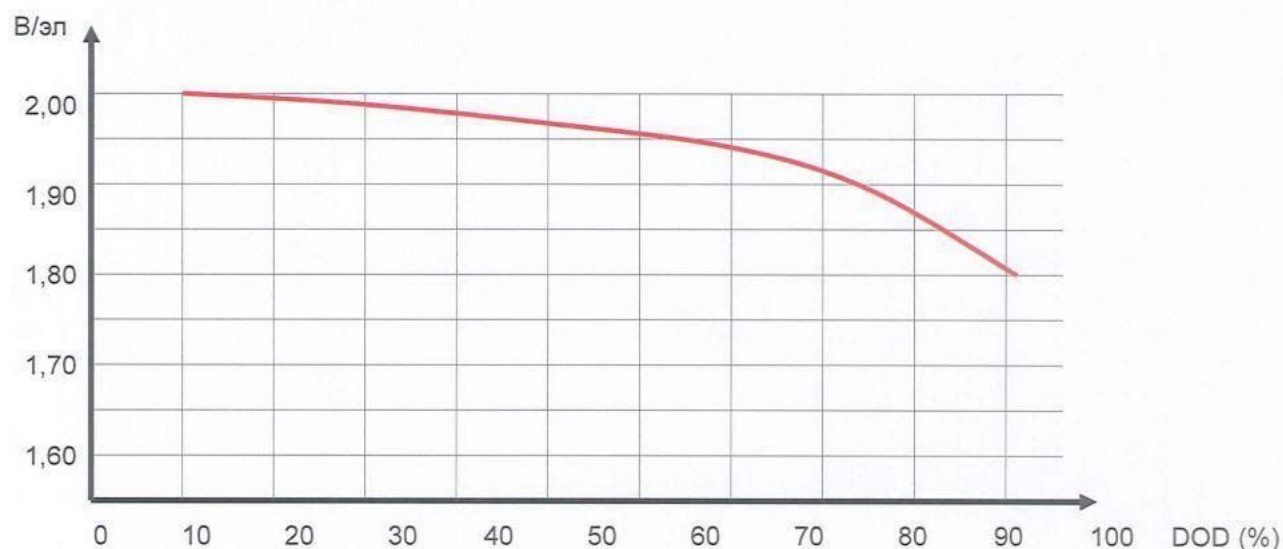


Рисунок 2.3 – типичная зависимость напряжения на свинцово-кислотном аккумуляторе от степени заряженности при разряде током $0,1C$

Эффективность заряда

Коэффициент эффективности заряда свинцово-кислотных аккумуляторов равен $1,1 - 1,2$, соответственно эффективность заряда равна $0,83 - 0,91$. По этому показателю они превосходят никель-кадмиевые аккумуляторы, но существенно уступают литий-ионным.

2.5.2 Газовыделение

В процессе эксплуатации свинцово-кислотных аккумуляторных батарей открытого типа может выделяться газообразный водород. Это нежелательное явление, из-за которого помещениям, в которых эксплуатируются СКБ, предъявляются особые требования по пожаро- и взрывозащищенности. Для эксплуатации СКБ требуются специальные помещения класса В-Ia, а также выполнение перечня мероприятий, описанных в (б) разделе 4.4. ПУЭ (сооружение тамбура и помещения для хранения кислоты, установку отдельной от общей системы приточно-вытяжной механической системы вентиляции во взрывозащищенном исполнении, установку взрывозащищенных светильников и т.д.). На рисунке 2.4 представлен пример аккумуляторного помещения.



Рисунок 2.4 – Аккумуляторное помещение

2.5.3 Емкость свинцово-кислотного аккумулятора

- **Зависимость емкости аккумулятора от скорости разряда**

При уменьшении времени разряда количество энергии, которую может отдать свинцово-кислотный аккумулятор, существенно уменьшается. При переходе ко времени разряда в течение 0,5 часа и быстрее (ток разряда $2C$ и выше) это снижение может составлять 2 раза и более. Эффект обусловлен тем, что начинают сказываться ограничения, связанные с характером протекания химических реакций на границе электрод – электролит. Высокие токи разряда сопровождаются быстрым формированием сульфата свинца у поверхности электродов, кристаллы которого затрудняют доступ электролита вглубь пластин за счет диффузии.

На рисунке 2.5 представлены типичные зависимости относительной емкости некоторых свинцово-кислотных аккумуляторов от тока разряда, выраженного в C -рейтинге. Заметно, что эта величина существенно (более двух раз) снижается при переходе в режим разряда током $2C$ и более.

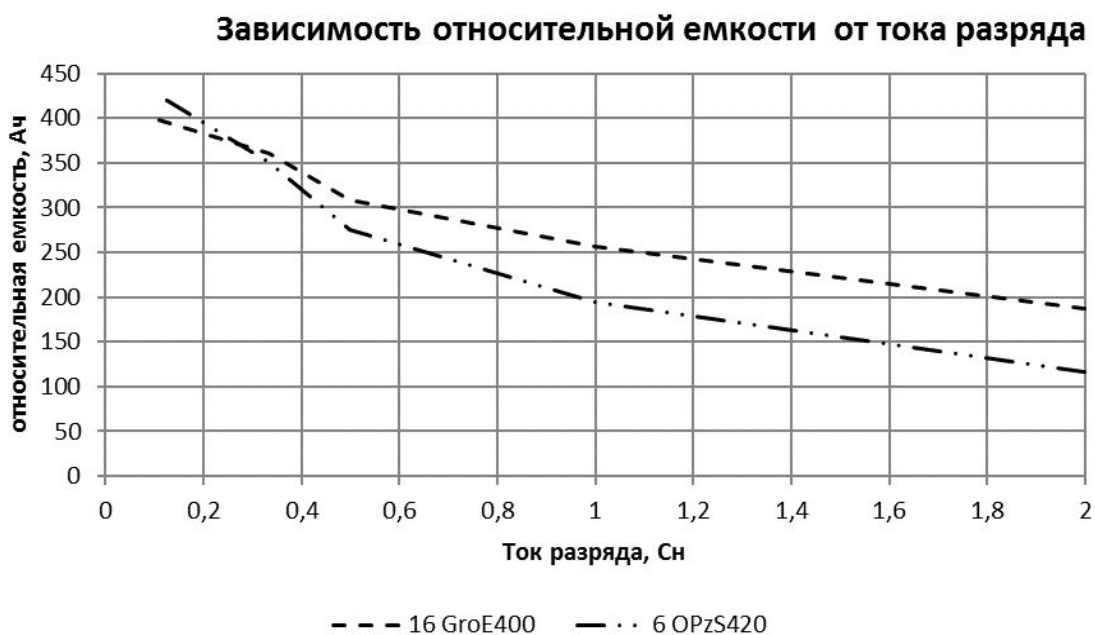


Рисунок 2. 5 – Зависимости относительной емкости свинцово-кислотных аккумуляторов от тока разряда

- **Зависимость емкости свинцово-кислотного аккумулятора от температуры эксплуатации**

При уменьшении температуры эксплуатации доступная емкость свинцово-кислотного аккумулятора падает примерно на 1% от номинальной на 1°С (2). Это обусловлено тем, что при отрицательной температуре вещество электролита становится более вязким, ограничивая диффузионные явления и приводя к уменьшению полезной емкости, особенно при высоких скоростях разряда. Кроме того, сопротивление электролита увеличивается, что дополнительно приводит к потере емкости. При 0°С доступная емкость составляет 60% от Сн и быстро падает при дальнейшем уменьшении температуры. При увеличении температуры емкость растет, т.к. высокая температура ускоряет кинетику протекающих химических реакций. При этом, увеличивается не только емкость, но и скорость саморазряда. Экспериментальные зависимости емкости от температуры представлены на рисунке 2.6 (4). Красная кривая – зависимость для СКБ, синяя – для щелочной батареи.

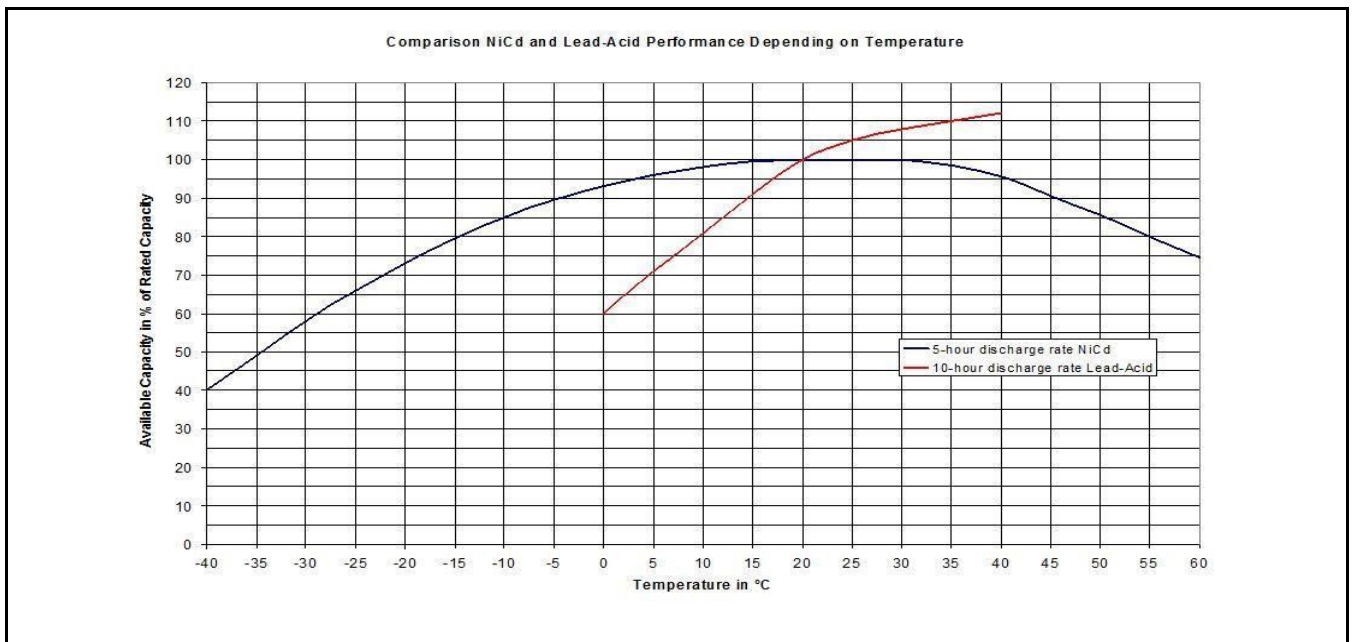


Рисунок 2.6 – Зависимость доступной емкости от температуры для свинцово-кислотных (красная линия) и никель-кадмиевых аккумуляторов (синяя линия)

2.5.4 Ресурс

В режиме поддерживающего заряда при оптимальной температуре ресурс обслуживаемых свинцово-кислотных аккумуляторов составляет 20 – 25 лет, необслуживаемых – 10 – 12 лет для гелевых аккумуляторов, и 5 – 10 лет для аккумуляторов, изготовленных по технологии AGM.

- **Зависимость срока службы от температуры**

Как было указано выше, срок службы СКБ зависит от температуры эксплуатации. При увеличении температуры эксплуатации резко ускоряются процессы коррозии электродов, и на каждые 10°C срок эксплуатации СКБ сокращается в два раза. На рисунке 2.7 показана экспериментальная зависимость срока службы СКБ от температуры (9).

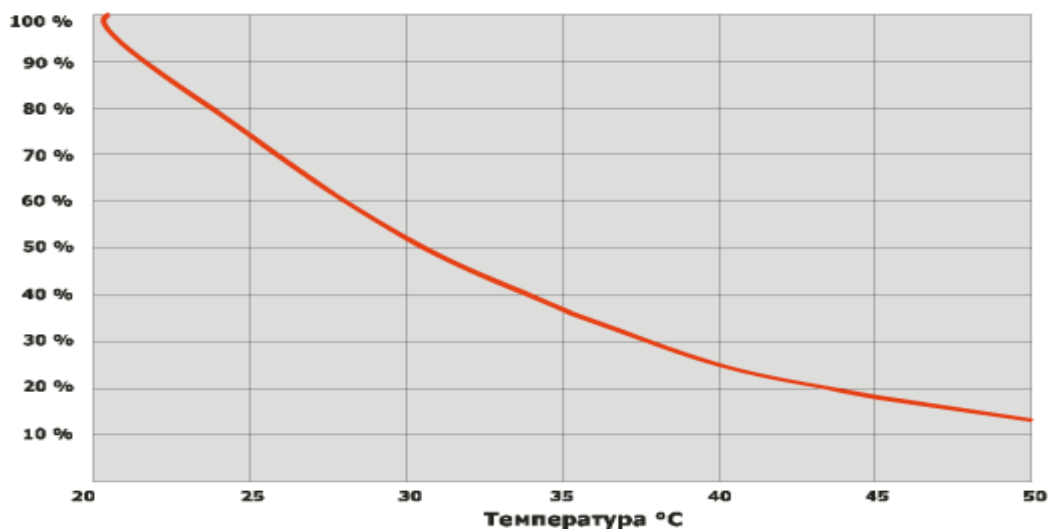


Рисунок 2.7 – Зависимость срока службы СКА в режиме поддерживающего заряда от температуры

При отрицательных температурах срок службы не сокращается, но при температуре ниже 0°C возможно обледенение на разряженных элементах (низкая плотность электролита). Это сокращает емкость и может вывести из строя батарею.

- **Ресурс при работе в циклическом режиме**

Свинцово-кислотные аккумуляторы не очень хорошо работают в циклическом режиме. При глубине циклирования 80% от емкости, характерное время жизни аккумулятора составляет несколько сот циклов. Ситуация улучшается, если уменьшить глубину циклирования. Зависимость доступного количества циклов от глубины циклирования на рисунке 2.8 (9).

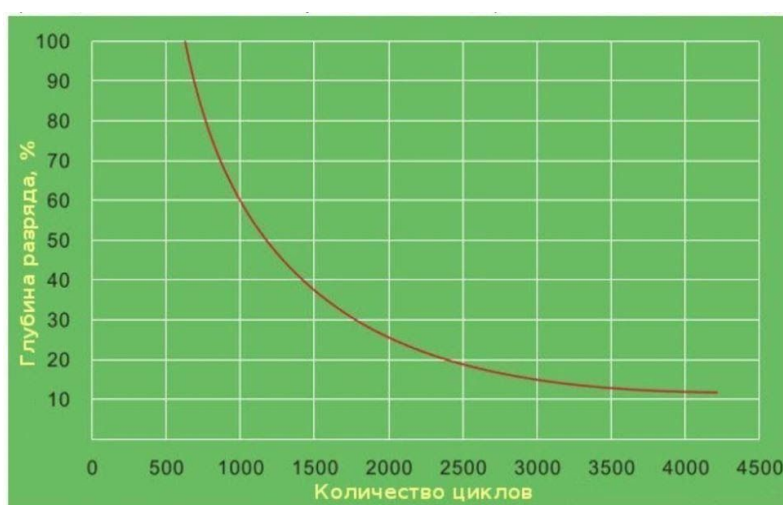


Рисунок 2.8 – Типичная зависимость доступного количества циклов от глубины циклирования для СКБ

2.5.5 Внутреннее сопротивление

Типичное значение внутреннего сопротивления для СКБ составляет 0,6 – 3,0 мОм/100 Ач и в значительной степени определяется конструкцией электродов аккумулятора (4).

- **Зависимость внутреннего сопротивления от емкости**

Внутренне сопротивление аккумулятора существенно зависит от его емкости. Справедлива зависимость:

$$R_{in} \sim 1/C$$

Это, очевидно, является следствием того факта, что внутреннее сопротивление параллельно соединенных источников напряжения кратно уменьшается, а для того, чтобы увеличить емкость аккумулятора, увеличивают количество параллельно соединенных пластин электродов, то есть как раз параллельно соединяют единичные источники напряжения. На

рисунке 2.9 представлены зависимости R_{in} , определенных методом DC, от емкости аккумулятора. Характерные изломы кривых определяются изменением типа пластин электродов.

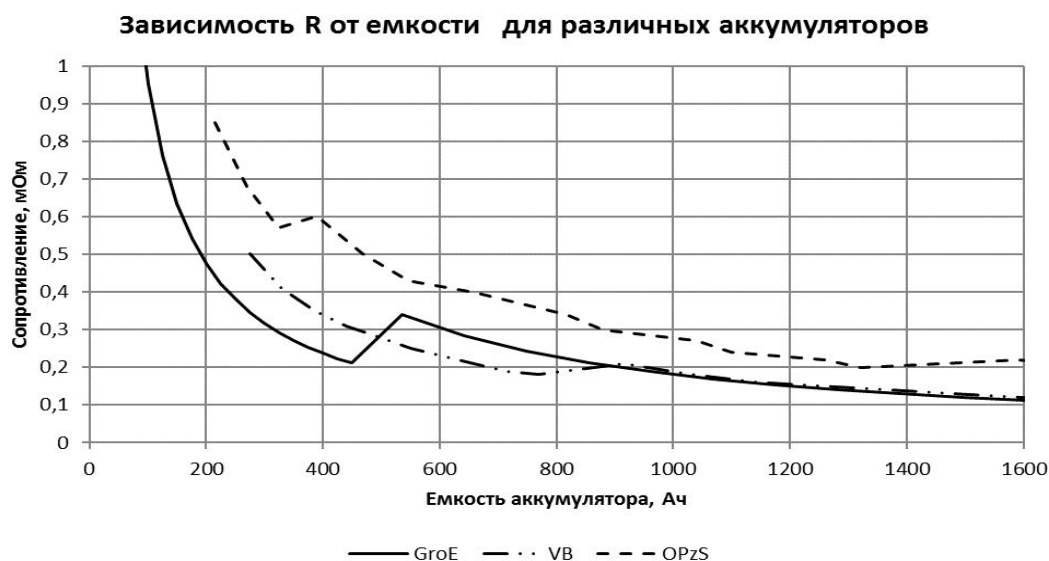


Рисунок 2.9 – зависимость внутреннего сопротивления от емкости для различных типов свинцово-кислотных аккумуляторов

Некоторые типы аккумуляторов оптимизированы для использования в системах питания, в которых требуются обеспечивать большие значения импульсных токов (например, аккумуляторы GroE). Некоторые типы аккумуляторов нельзя использовать в таких режимах. Например, были зафиксированы случаи возгорания аккумуляторов OPzS после нескольких подряд срабатываниях электромагнитных приводов высоковольтных баковых масляных выключателей, при которых потребляемый импульсный ток составлял несколько сотен ампер.

- **Зависимость внутреннего сопротивления от степени заряженности**

Для обеспечения протекания электрохимической реакции между электродами необходим достаточный запас серной кислоты. Необходимая толщина слоя серной кислоты обуславливает минимальное внутреннее сопротивление. При разряде сопротивление электролита увеличивается из-за разжижения электролита, соответственно увеличивается внутреннее сопротивление всего аккумулятора.

- **Зависимость внутреннего сопротивления от частоты**

На рисунке 2.10 показана эквивалентная электрическая схема свинцово-кислотного аккумуляторного элемента и характер его полного активно-реактивного сопротивления (импеданса) в широком диапазоне частот от мГц до 10 кГц и выше (7). Из графика полного внутреннего сопротивления следует, что аккумуляторная батарея, с точки зрения своих электрических свойств, проявляет себя весьма по-разному в зависимости от частоты

приложенного к ней внешнего электрического поля. Приведенная на графике кривая качественно применима к другим электрохимическим системам.

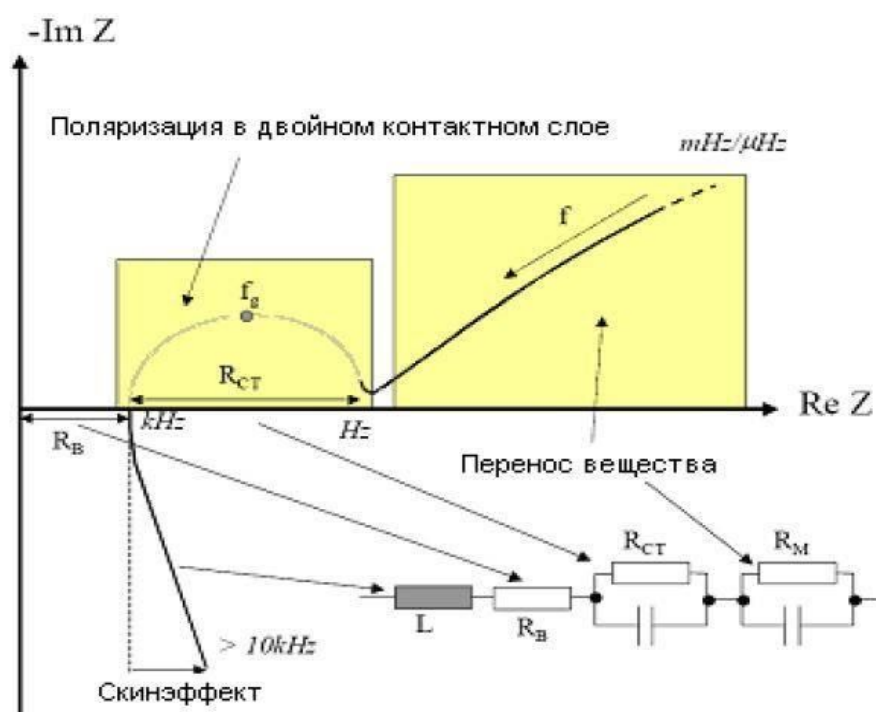


Рисунок 2.10 – Зависимость импеданса аккумулятора от частоты

Видно, что в диапазоне частот от мкГц/мГц до единиц Герц преобладают достаточно инерционные процессы, связанные с превращением химических веществ. Они отображены на эквивалентной электрической схеме в виде электрохимической емкости (емкости заряда или разряда) и сопротивления утечки R_M (соответствующего току саморазряда). Полное сопротивление в указанном диапазоне частот имеет активно-емкостный характер.

В диапазоне частот свыше Гц и до кГц полярность внешнего электрического поля меняется настолько быстро, что перенос веществ и их химические превращения происходить не успевают. Здесь в действие вступают приграничные эффекты, связанные с поляризацией контактных слоев разнородных проводников. Это означает, что внешняя энергия (энергия внешнего электрического поля) не приводит к реакциям заряда или разряда аккумулятора, а только переориентирует диполи в двойном контактном слое на границе металл-электролит. На эквивалентной схеме это показано, как емкость двойного слоя и сопротивление утечки R_{CT} . Полное сопротивление в указанном диапазоне частот имеет активно-емкостный характер.

Следующий диапазон частот, простирающийся от 1 кГц и до 10 кГц, характеризуется отсутствием реактивных составляющих в сопротивлении батареи. Сопротивление носит сугубо активный характер и определяется электрической проводимостью составляющих частей аккумулятора. В диапазоне частот свыше 10 кГц батарея ведет себя как индуктивность, величина которой определяется пространственным расположением аккумуляторов и длиной

шин подключения. Поэтому с точки зрения ограничения нежелательных пульсаций тока батареи предпочтительно использовать зарядные устройства, использующие ШИМ-модуляцию, частота пульсаций напряжения которых составляет до нескольких десятков килогерц.

2.5.6 Саморазряд

Длительное хранение аккумулятора без подзаряда приводит к сульфатации отрицательных пластин, поэтому для поддержания СКБ в хорошем состоянии, необходима ее периодическая (1 – 2 раза в год) зарядка. Величина саморазряда составляет примерно 3% в месяц. Саморазряд в герметизированных свинцово-кислотных аккумуляторах значительно уменьшен по сравнению с аккумуляторами открытого типа и составляет 40% в год при температуре 20 °С и 15% при – 5 °С. При более высоких температурах хранения саморазряд увеличивается: при 40 °С батареи лишаются 40 % емкости за 4-5 месяцев. Для сравнения – в классических батареях саморазряд заряженной батареи после бездействия в течение 14 суток при температуре наружного воздуха (20+; -5С) не должен превышать 10 % номинальной емкости, а после бездействия в течение 28 суток - 20 %. Повышенная температура ускоряет саморазряд. График на рисунке 2.11 иллюстрирует зависимость саморазряда от температуры (9).

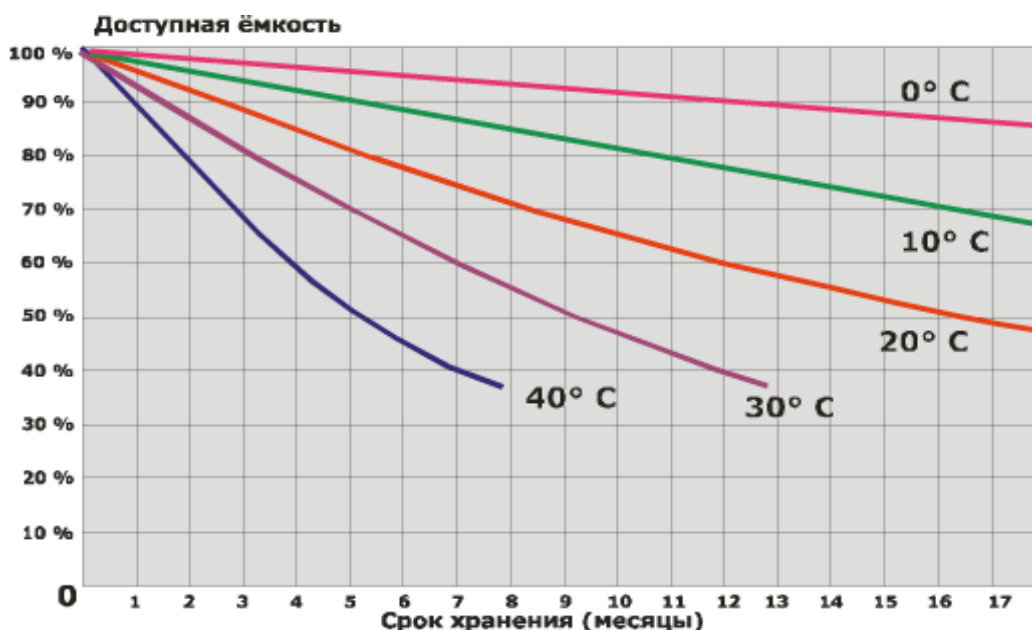


Рисунок 2.11 – Зависимость величины саморазряда от температуры

2.5.7 Поляризационный потенциал

Основным правилом поддерживающего заряда является создание таких условий, которые обеспечивают определенную поляризацию обоих электродов для поддержания их в заряженном состоянии. В режиме поддерживающего заряда состояние положительной и

отрицательной пластины нужно рассматривать отдельно. Для того чтобы пластины находились в состоянии заряда, необходимо чтобы потенциал отрицательной пластины был смещен в отрицательную сторону относительно равновесного (бестокового) состояния, а положительной – в положительную сторону (10).

Разность между напряжением, приложенным к аккумулятору, и его напряжением разомкнутой цепи НРЦ, которое численно равно ЭДС, называется **напряжением поляризации**. Это напряжение должно быть распределено между положительным и отрицательным электродом. Для свинцово-кислотных аккумуляторов напряжение поляризации равно 140 мВ. Примерно на такую величину снижается напряжение на свинцово-кислотном аккумуляторе при переходе его в режим разряда малыми токами.

2.5.8 Терморазгон

Под терморазгоном понимаются критические условия, возникающие в режиме непрерывного подзаряда, когда тепловыделение батареи превосходит способность рассеяния тепла. Терморазгон выражается в неконтролируемом росте температуры, который может привести к потере батареей своих рабочих качеств и, в своем крайнем проявлении, даже к ее разрушению (11). Свинцово-кислотные батареи открытого типа практически не подвержены действию описанного эффекта по причине наличия большого объема электролита в аккумуляторе и, как следствие, хорошего теплоотвода. Подобным же образом ведут себя и гелевые батареи. Причина устойчивости к терморазгону та же, что и у батарей с жидким электролитом – большой его запас в корпусе аккумулятора. Что же касается AGM-батарей, то в них электролит занимает сравнительно небольшой объем, и обеспечивает, соответственно, худший теплоотвод, поэтому в аккумуляторах AGM-технологии существует опасность терморазгона (2). Это является одной из причин, из-за которых аккумуляторы данного типа лишь ограниченно применяются в энергетике.

2.5.9 Параметры для сравнения

Исходя из анализа характеристик различных аккумуляторов, как обслуживаемых (OPzS, VB, GroE и др.), так и герметизированных (OPzV, V, VE) были определены средние параметры, представленные в списке п. 1.3. Средняя стоимость 1 Втч запасаемой энергии определялась исходя из рыночных цен аккумуляторов, полученных от различных поставщиков.

плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	Ресурс, циклов	температурная зона эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1 USD
---------------------------	---------------------------------------	----------------	---------------------------------	--------------	-------------	-------------------------	-------------------------

1	2	3	4	5	6	7	8
24,1	25,9	600	30	высокая	высокая	0,125 ¹	3,3

2.5.10 Достоинства

- **Развитость технологии, простота производства**

Свинцово-кислотные аккумуляторы широко используются, начиная с середины XIX-века, и на сегодняшний день являются наиболее распространенной технологией. Существуют большое количество типов свинцово-кислотных аккумуляторов, оптимизированных для конкретных применений.

- **Простота эксплуатации**

Накоплен огромный опыт использования свинцово-кислотных аккумуляторов. Сопутствующее оборудование (зарядно-подзарядные устройства, системы распределения постоянного напряжения) оптимизированы для работы именно с ними. Производственный персонал энергообъектов привык работать со свинцово-кислотными аккумуляторами. Герметизированные батареи лишены главных недостатков, присущих классическим свинцово-кислотным аккумуляторам – необходимости их обслуживания (доливки электролита и т.п.) и вероятности выделения водорода в процессе их эксплуатации (в режиме быстрого и выравнивающего заряда).

- **Низкая стоимость**

Отработанность технологии и массовое производство привели к тому, что на сегодняшний день свинцово-кислотные аккумуляторы являются самыми недорогими с точки зрения стоимости 1Втч номинальной энергоемкости.

- **Отсутствие «эффекта памяти»**

По сравнению с никель-кадмиевыми и никель-металл-гидридными аккумуляторами емкость свинцово-кислотного аккумулятора не зависит от того, до какой степени аккумулятор разряжался в предыдущем цикле.

2.5.11 Недостатки

- **Ограниченные сроки службы для необслуживаемых аккумуляторов по сравнению с обслуживаемыми**

¹ Определяется исходя из требований ПУЭ об обеспечении заряда до 90% за 8 часов

Невозможность доливки электролита приводит к ограничению их срока службы. Особенно критично проявляется у батарей AGM, в которых электролит содержится в сепараторе.

- **Снижение емкости при переходе в режим малых времен разряда (больших разрядных токов)**

Эффективность их использования существенно снижается (в 2 – 3 раза) при переходе к временам разряда 10 – 30 минут.

- **Жесткие требования к температуре эксплуатации**

Свинцово-кислотные аккумуляторы чувствительны к температуре эксплуатации. Оптимальной температурой их эксплуатации является $+20 \pm 2^{\circ}\text{C}$. При увеличении температуры ресурс аккумуляторов резко падает (в два раза на каждые 10°C). При снижении температуры ресурс не падает, но значительно уменьшается отдаваемый заряд (емкость). Поэтому эксплуатация свинцово-кислотных аккумуляторов требует поддержания оптимального температурного диапазона с высокой точностью.

- **Низкая плотность запасаемой энергии и низкая плотность мощности**

Свинцово-кислотные аккумуляторы имеют большие габариты и вес. При проектировании систем, рассчитанных на высокую энергоемкость (сотни кВтч), начинают сказываться ограничения, связанные с тем, что свинцово-кислотные аккумуляторы занимают большую площадь.

- **Вероятность термического разгона**

При заряде аккумуляторов AGM существует вероятность терморазгона – самоподдерживающегося неконтролируемого процесса теплового разогрева аккумуляторов, который приводит к выходу аккумулятора из строя.

- **Небольшое доступное количество циклов заряда/разряда**

Использовать СКБ для работы в циклическом режиме нежелательно. По этому параметру они заметно уступают как щелочным, так и литий-ионным аккумуляторам.

- **Медленный заряд батареи**

Обычное время заряда – от восьми часов и выше, что значительно дольше времени заряда литий-ионных аккумуляторов.

3. Щелочные аккумуляторные батареи

Щелочные аккумуляторы (NiCd) были разработаны в начале XX-го века, но широкое применение получили только к концу 40-х годов прошлого века. Изначально, наибольшего распространения достигли никель-кадмиевые аккумуляторы. Поскольку данный тип аккумуляторов имеет серьезный недостаток: в их состав входит высокотоксичный кадмий, – постепенно они были вытеснены другими типами щелочных аккумуляторов: никель-железными и никель-металлгидридными (12). Как правило, эти аккумуляторы применяются там, где требуется высокая надежность, простота в эксплуатации и устойчивость к воздействию высоких и низких температур. Активной массой положительных пластин для всех типов щелочных аккумуляторов служит гидрат оксида никеля (Ni(OH)₂). Для отрицательных пластин никель-кадмиевых аккумуляторов активной массой является смесь кадмия с железом, для никель-железных – химически чистое железо. В качестве электролита используется раствор едкого калия (KOH). В отличие от свинцово-кислотных, у щелочных аккумуляторов вещество электролита в химической реакции напрямую не участвует (в реакцию вступает только вода, в которой растворено вещество электролита).

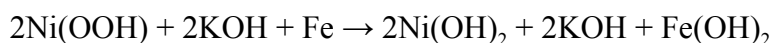
3.1 Химическая реакция

Когда происходит разряд батареи, на положительном электроде идет реакция гидроокиси никеля (Ni(OH)₂) с ионами электролита. В результате образуется гидрат закиси никеля Ni(OH)₂. На отрицательном электроде кадмий или железо превращаются в гидрат окиси кадмия (Cd(OH)₂) или железа (Fe(OH)₂). Протекание тока по внешней и внутренней сети обеспечивает разность потенциалов (примерно 1,45 вольта) щелочного аккумулятора. Таким образом, обеспечивается работа щелочного аккумулятора.

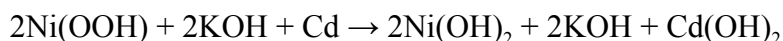
Когда происходит заряд щелочной АКБ, то под воздействие тока активная масса положительных пластин окисляется. Гидрат закиси никеля Ni(OH)₂ переходит в гидроокись никеля (Ni(OH)₂). В активной массе отрицательных электродов при заряде идет восстановление с образованием кадмия и железа.

Ниже представлены реакции, происходящие в процессе разряда-заряда, представлены следующими уравнениями:

Щелочная АКБ NiFe:



Щелочная АКБ NiCd:



Здесь направление слева на право соответствует реакции заряда, справа на лево – разряда.

3.2 Основные процессы, определяющие срок службы щелочного аккумулятора

На процесс деградации щелочных аккумуляторов большое влияние оказывает характер эксплуатации (12). Сюда входит:

- глубина и режим разряда;
- режим заряда;
- временной интервал между зарядом и разрядом (если циклирование непрерывное);
- периоды хранения и эксплуатации.

Постепенно при эксплуатации щелочных аккумуляторов в них происходят изменения, оказывающие влияние на работоспособность. Эти изменения вызывают постепенное падение напряжения аккумулятора и снижение его разрядной емкости. Основные проявления этого:

- уменьшение рабочей поверхности электродов;
- потеря активной массы электродов;
- изменение состава и объема щелочного электролита, а также его перераспределение в аккумуляторе;
- возникновение утечек по проводникам, вызванные ростом дендритов;
- процессы, которые связаны с необратимым расходом воды и кислорода (в необслуживаемых аккумуляторах).

3.2.1 Изменения в положительном электроде

После определенного, достаточно большого количества циклов происходит изменение плотности активной массы положительного электрода. Возникает, так называемое, набухание оксидно-никелевого электрода. Кроме того, уменьшается его прочность. В результате снижается качество контакта активной массы с основой электрода. Как следствие, падает электрическая проводимость электрода (растет внутреннее сопротивление) и уменьшается ёмкость аккумулятора. Уменьшение прочности положительного электрода вызывается в основном из-за регулярного перезаряда.

3.2.2 Изменения в отрицательном электроде

На отрицательном электроде основным процессом, вызывающим его деградацию, является миграция активной массы. У отработавшего длительное время Ni-Cd аккумулятора активную массу отрицательного электрода можно найти как в сепараторе, так и на положительном электроде. В результате наблюдается потеря активной массы, а также блокировка поверхностного слоя отрицательного электрода. Это ухудшает доступ щелочного

электролита вглубь электрода. В результате растет внутреннее сопротивление аккумулятора. Миграция активной массы и нарастание дендритов сквозь сепаратор до положительного электрода вызывает короткие замыкания и нарастание саморазряда. Как и в оксидно-никелевом электроде, так и в кадмиевом, укрупняются кристаллы и набухает активная масса.

Срок службы никель-кадмиевого аккумулятора сокращают и другие необратимые процессы. В частности, из-за высокого окислительного потенциала положительного электрода окисляются органические примеси (специальные стабилизирующие и активирующие добавки). Металлокерамическая основа электрода при своем окислении потребляет воду и выделяет гидроксид никеля (Ni(OH)_2).

Увеличение давления в никель-кадмиевом аккумуляторе также оказывает негативное влияние на состояние аккумулятора. Когда снижается ёмкость кадмиевого электрода, то меняется баланс ёмкостей положительных и отрицательных пластин. В результате создаются условия для выделения водорода. При малой скорости рекомбинации водород начинает скапливаться, и возникает угроза резкого увеличения давления.

Свой вклад в падение работоспособности щелочного аккумулятора вносит и щелочной электролит, точнее изменение его состава и объема. В результате изменения структуры и набухания электродов происходит отбор электролита. По причине чего растет внутреннее сопротивление батареи. Состав электролита постепенно меняется. По сравнению с первоначальным состоянием может значительно увеличиться объем карбонатов. Электропроводность электролита падает, и параметры батареи при разряде ухудшаются. Особенно это становится заметно при низких температурах.

3.3 Существующие типы щелочных аккумуляторов

Как правило, щелочные аккумуляторы используются двух типов: никель-кадмиевые и никель-железные (никель-металлгидридные) (13). Активной массой положительных пластин для обоих типов щелочных аккумуляторов служит гидрат оксида никеля. Для отрицательных пластин никель-кадмиевых аккумуляторов активной массой является смесь кадмия с железом, для никель-железных – химически чистое железо. Пластины щелочных аккумуляторов представляют собой стальные никелированные рамки с ячейками, в которые помещают пакетики (ламели) из тонкой (0,1 мм) никелированной перфорированной стали. В пакетики запрессовывается активная масса.

Для предотвращения короткого замыкания между пластинами устанавливают сепараторы, выполненные в виде эбонитовых стержней или полихлорвиниловых сеток. Корпус, в который помещают пластины и электролит, изготавливают из никелированной жести или из пластика. Он имеет приваренную крышку с отверстиями для выводных штырей, для выхода газов. На рисунке 3.1 представлена конструкция никель-кадмиевого аккумулятора.

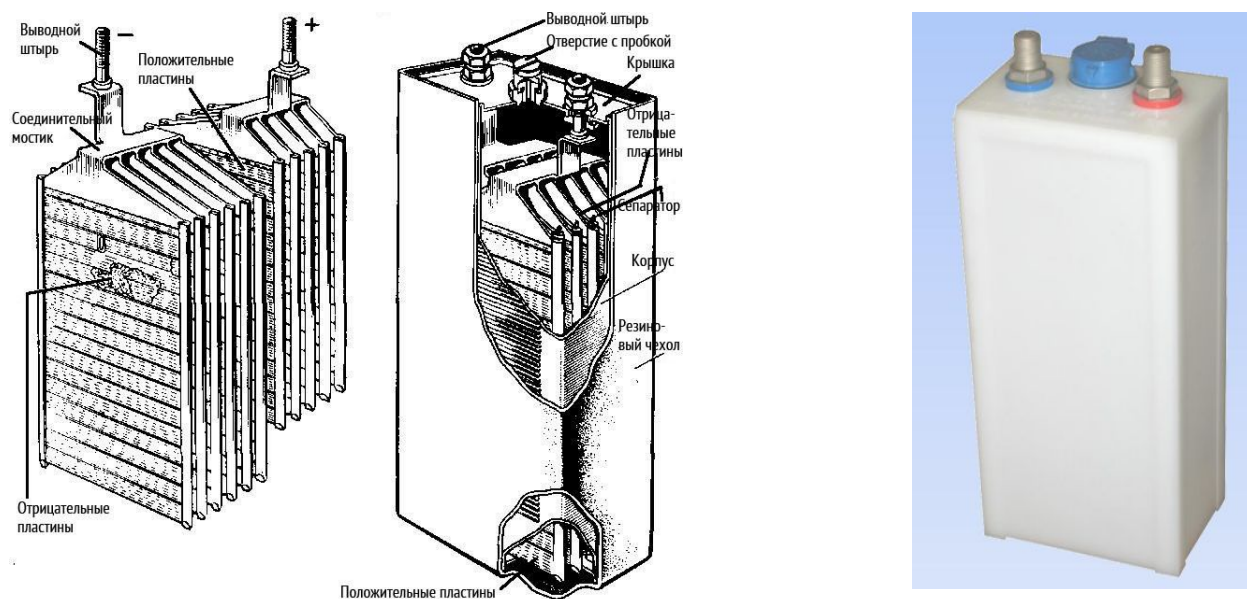


Рисунок 3.1 – Конструкция и внешний вид щелочных аккумуляторов

3.3.1 Различия аккумуляторов

- **По конструкции электродов**
 - ламельные
 - прессованные
 - металлокерамические
- **По области применения и функциональному назначению**

Предназначенные для:

- питания постоянным током средств связи, автоматики, освещения и сигнализации на железнодорожном транспорте, трамваях, троллейбусах и метрополитене. Как правило типа L, рассчитанного для эксплуатации в длительном режиме разряда (изделия с ламельными электродами);
- питания постоянным током в средних (*M* – от 20 минут до 2 часов) режимах разряда средств связи и приборов специального назначения (изделия с прессованными и металлокерамическими электродами);
- запуска стартерным режимом (*H* – от 1 сек) двигателей и питания постоянным током бортовой сети летательных аппаратов (изделия с металлокерамическими электродами).

Соответственно конструкция аккумуляторов L, M и H типа оптимизирована для разных типов применений (различие в толщине электродов – у L-типа они значительно толще и т.д.).

- **По обслуживанию**

- аккумуляторы открытого типа;
- герметизированные аккумуляторы.

В конструкции герметизированных аккумуляторов, также как у аналогичных свинцово-кислотных аккумуляторов, имеются предохранительные клапаны, которые выпускают газы, имеющие избыточное давление.

3.4 Особенности эксплуатации никель-кадмиевых аккумуляторов

3.4.1 Характеристики заряда и разряда

- **Режим заряда**

Для щелочных аккумуляторов характерны следующие уровни напряжения:

- Номинальное напряжение – 1,20 В
- Напряжение поддерживающего заряда – 1,42 В.

При этом величина поддерживающего заряда оптимизирована с точки зрения обеспечения минимума газовыделения и потерь воды из вещества электролита, а не с точки зрения обеспечения минимума коррозии электродов (как в свинцово-кислотных аккумуляторах, поскольку электроды в щелочных аккумуляторах подвержены коррозии в значительно меньшей степени).

Ток подзаряда составляет 20 - 80 мА на 100 Ач аккумулятор, что в два раза хуже по сравнению с СКА

- Напряжение заряда 1,45 – 1,46 В

На рисунке 3.2а и б представлены типичные графики изменения напряжения и тока в процессе заряда аккумулятора в режиме IU (14).

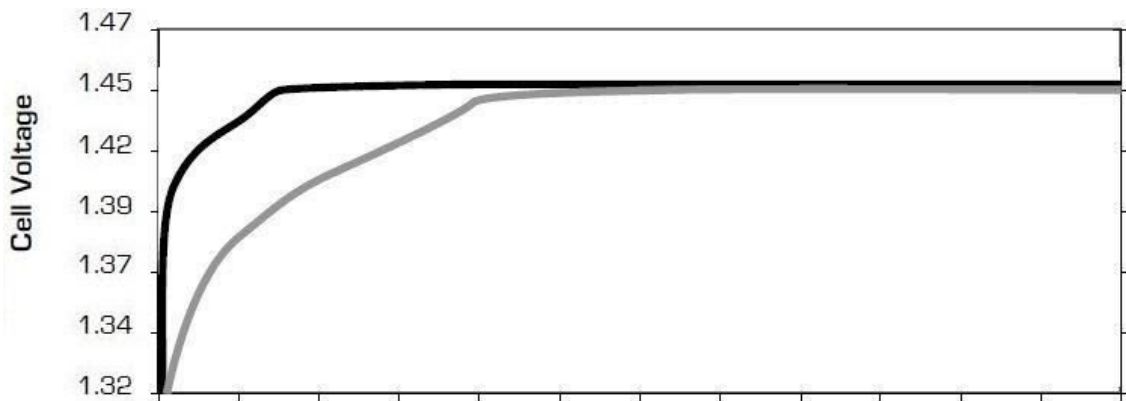


Рисунок 3.2а

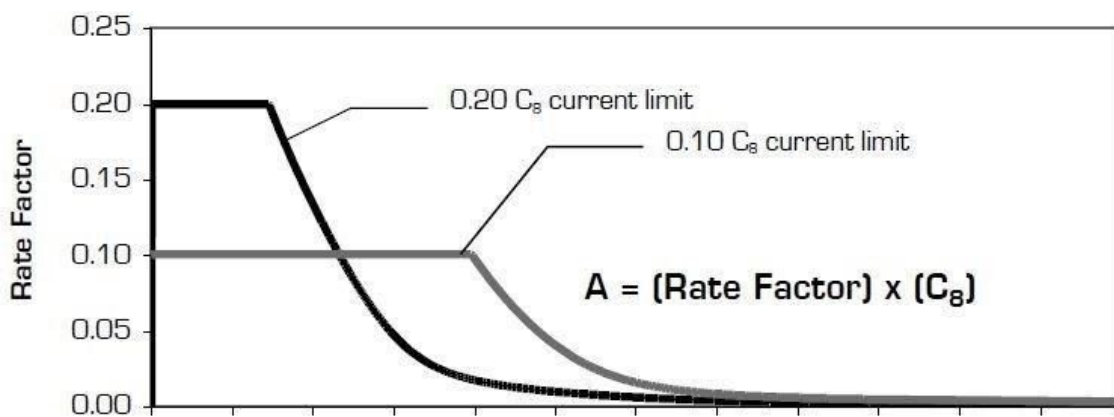


Рисунок 3.2б

Для заряда аккумулятора на 100% приходится использовать трехступенчатую модель заряда с последующим переходом в режим поддерживающего заряда. При этом напряжение полного заряда равно 1,52 В.

В ряде случаев применяется так называемый восстанавливающий заряд, который необходим для того, чтобы восстановить емкость аккумулятора, потерянную, например, вследствие негативного воздействия так называемого «эффекта памяти». Напряжения восстанавливающего заряда, как правило, равно 1,65 В.

- **Режим разряда**

На рисунке 3.3 представлены типичные графики изменения напряжения щелочного аккумулятора L-типа от тока разряда (14).

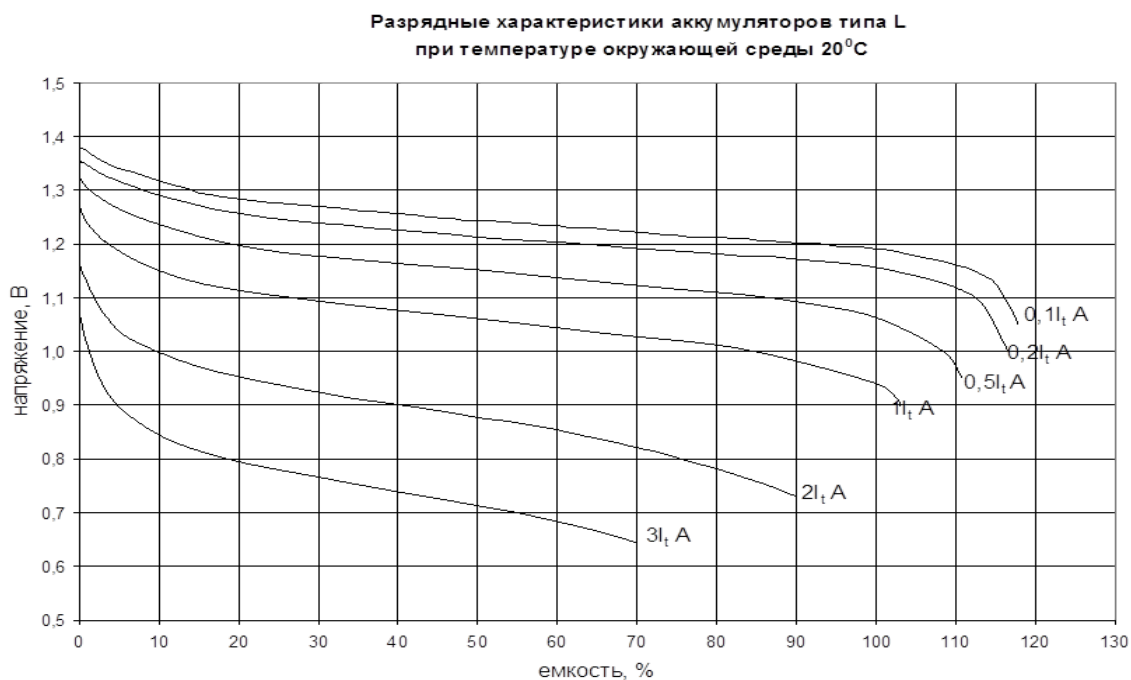


Рисунок 3.3

- **Зависимость разрядных характеристик от температуры**

На рисунке 3.4 представлены типичные графики напряжений разряда аккумулятора L-типа от тока разряда, полученные при температуре -18°C (14).

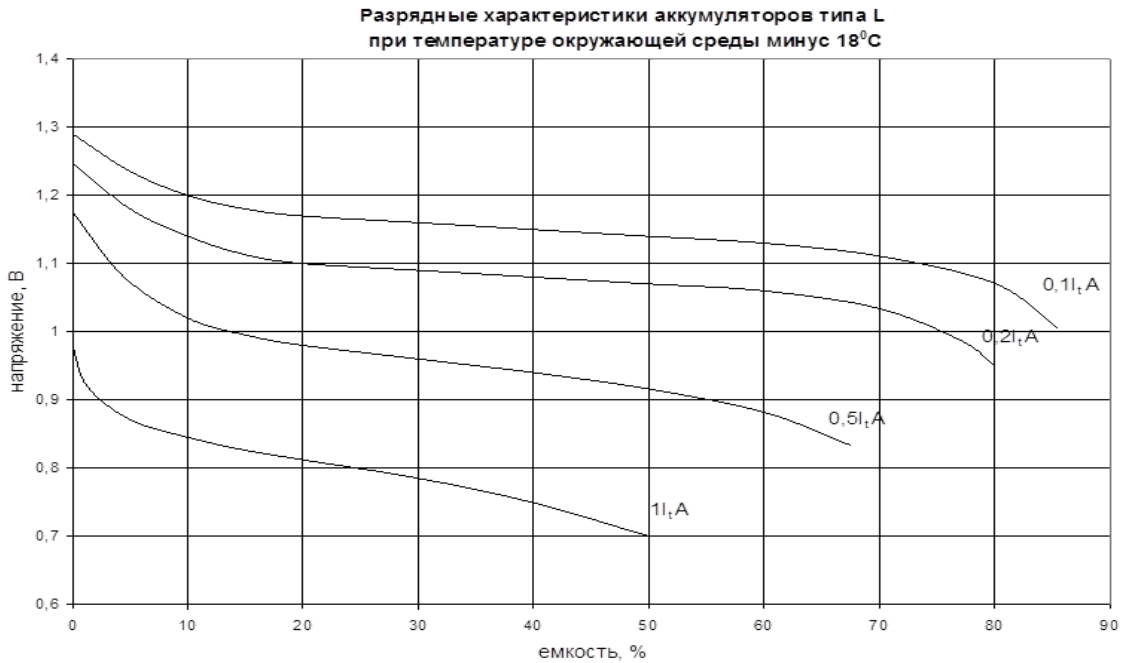


Рисунок 3.4

На рисунке 3.5 представлены разрядные кривые того же аккумулятора током $0,125C$ при различных температурах (14).

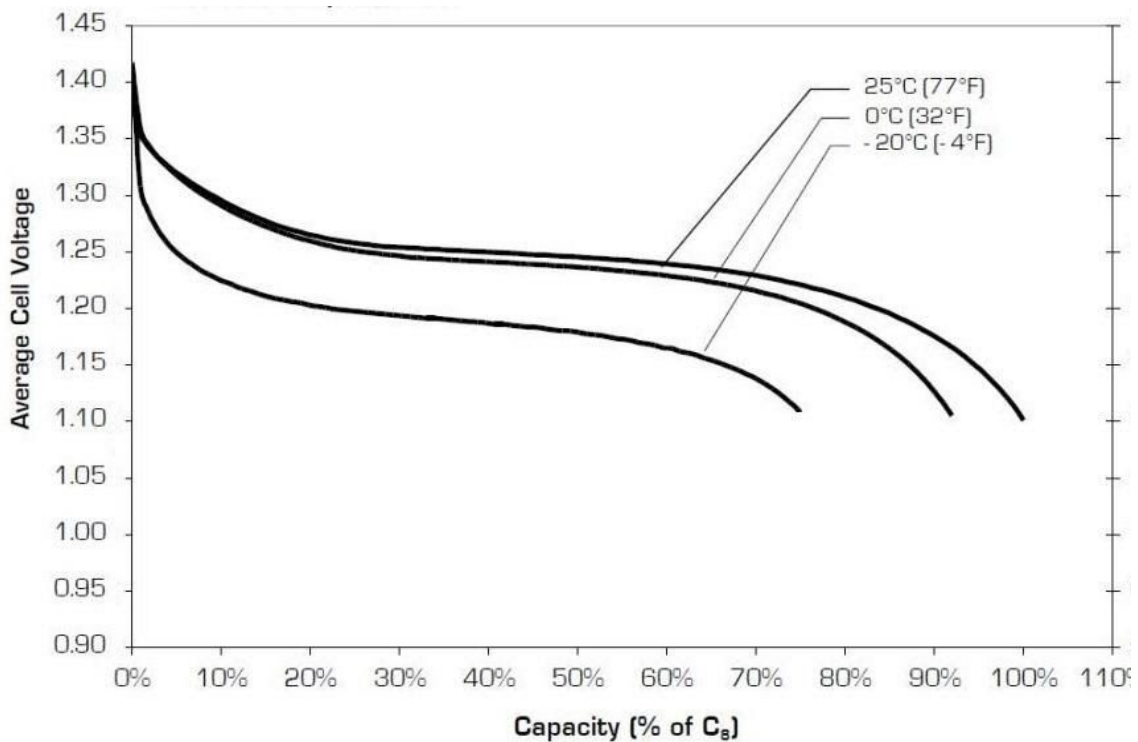


Рисунок 3.5

- **Диапазон изменения напряжения**

На рисунке 3.6 представлена диаграмма изменения напряжения щелочного аккумулятора в различных режимах эксплуатации. Для полного разряда щелочной аккумулятор необходимо разряжать до напряжения 1,0 В (14). С учетом того, что напряжение восстанавливающего заряда равно 1,65 В, диапазон изменения напряжения на аккумуляторе в процессе работы составляет $(1,65 - 1,0)/1,2 = 54,0\%$, что существенно шире, чем для СКБ. Поскольку технические характеристики оборудования, используемого в сетях постоянного тока (СОПТ, питание систем связи 48 В) не допускает такой широкий диапазон напряжения, при использовании щелочных аккумуляторов необходимо использование дополнительных DC-DC преобразователей.

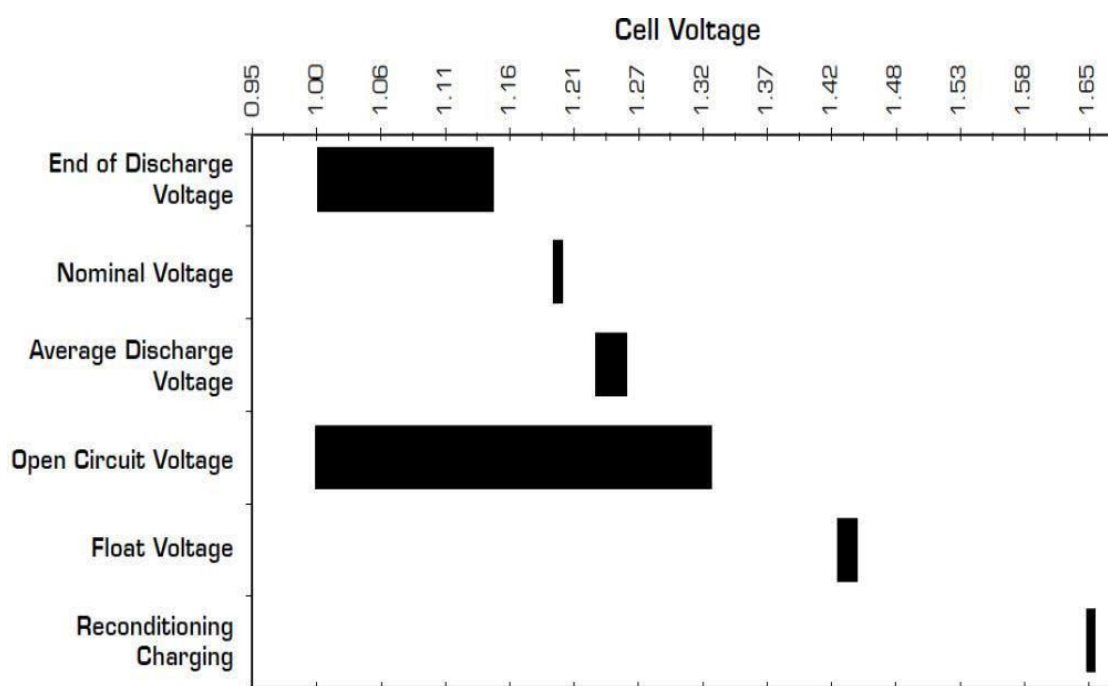


Рисунок 3.6

- **Перезаряд аккумулятора**

Перезаряд щелочного аккумулятора приводит к ускоренному электролизу воды, входящей в состав электролита, поэтому его следует избегать. Особенно это касается необслуживаемых герметичных аккумуляторов, срок эксплуатации которых зависит от эффективности рекомбинации кислорода и водорода.

- **Эффективность заряда**

Коэффициент эффективности заряда щелочных аккумуляторов равен 1,2 – 1,4, что значительно хуже, чем у свинцово-кислотных и у литий-ионных аккумуляторов (4).

3.4.2 Газовыделение

Усиленное газовыделение происходит в конце заряда в связи с электролизом водного электролита, с этой точки зрения особенно опасен перезаряд аккумулятора. В связи с этим для щелочных аккумуляторов, также как и для свинцово-кислотных, требуется искусственная вентиляция помещения, в котором эксплуатируются аккумуляторы открытого типа (12).

3.4.3 Емкость щелочных аккумуляторов

- **Зависимость емкости аккумулятора от скорости разряда**

Для щелочных аккумуляторов характерна меньшая зависимость относительной емкости от тока разряда, то есть при увеличении тока разряда доступная емкость щелочных аккумуляторов уменьшается не так быстро, как у свинцово-кислотных аккумуляторов. Аккумуляторы типа Н имеют характеристики близкие к характеристикам литий-ионных аккумуляторов. Аккумуляторы типа L и М имеют характеристики, сопоставимые со свинцово-кислотными аккумуляторами.

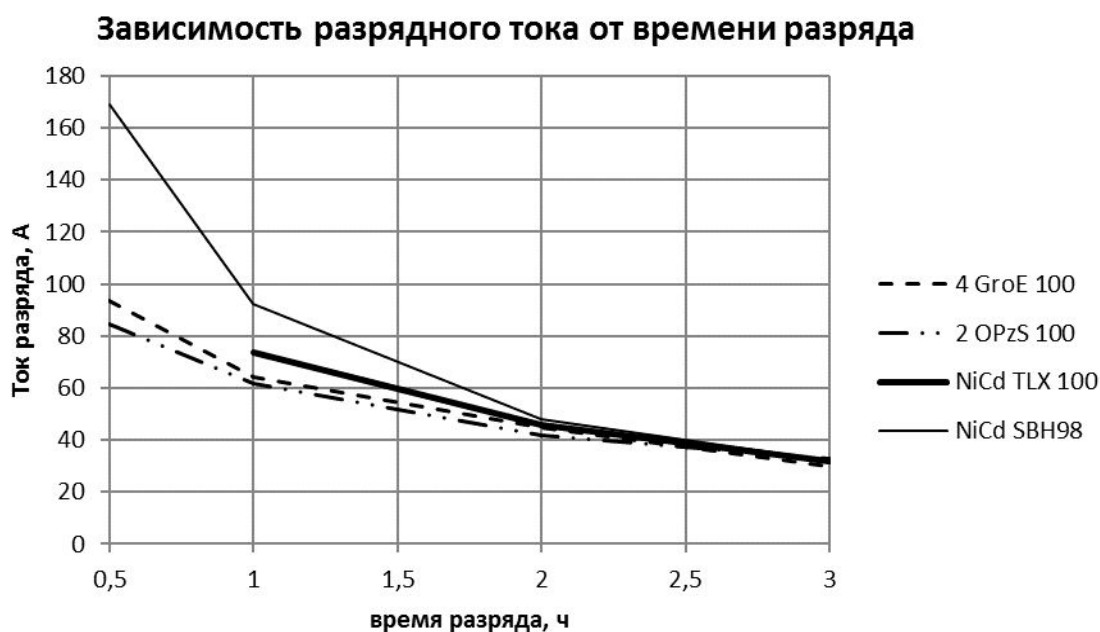


Рисунок 3.7

- **Зависимость емкости от температуры эксплуатации**

У щелочных аккумуляторов потеря емкости при низких температурах составляет 0,5% Сн на 1°С, что в два раза ниже по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами (рисунок 3.8). Доступная емкость при 0 °С: 94 % от Сн, что также значительно лучше, чем у СКБ. Поэтому щелочные (особенно никель-кадмиевые) аккумуляторы хорошо подходит для использования при низких температурах (4).

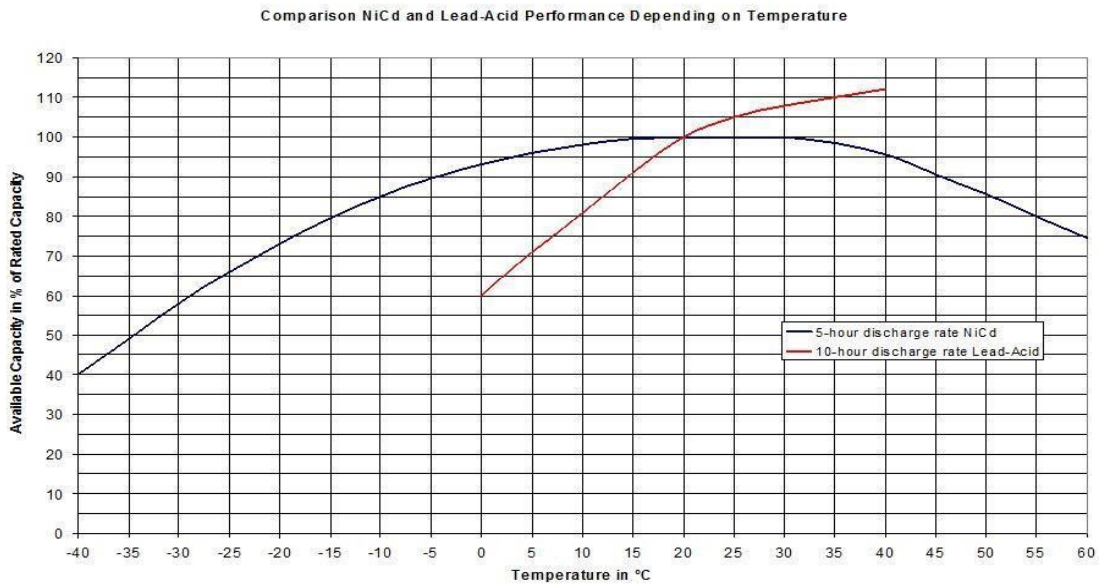


Рисунок 3.8 – Зависимость доступной емкости от температуры для свинцово-кислотных (красная линия) и никель-кадмиевых аккумуляторов (синяя линия)

3.4.4 Ресурс

- **Срок службы в зависимости от температуры**

Срок службы сокращается приблизительно на 18 – 20 % при увеличении температуры на 10°C. NiCd система подходит для использования при повышенных температурах. При 40°C срок службы приблизительно составляет 73% от срока службы при 25°C (4). По этому параметру они значительно превосходят свинцово-кислотные аккумуляторы. Максимальная рабочая температура длительной эксплуатации составляет до +45°C.

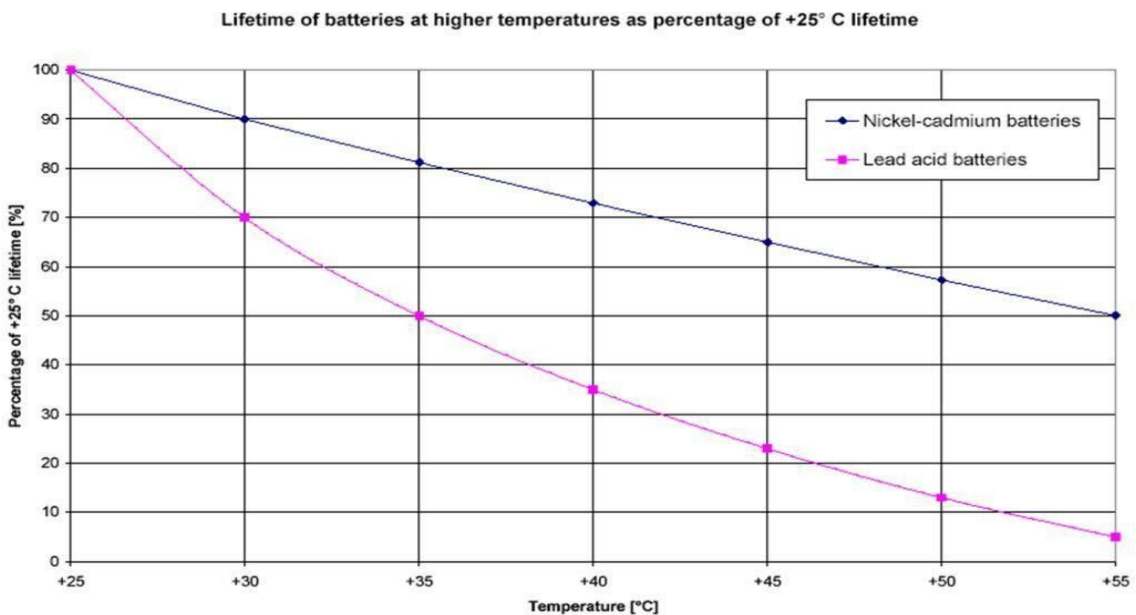


Рисунок 3.9 – Зависимость срока службы щелочных аккумуляторов от температуры эксплуатации в сравнении со свинцово-кислотными аккумуляторами.

- **Срок службы в зависимости от глубины циклирования**

На рисунке 3.10 можно видеть длительность работы щелочного аккумулятора типа Н в циклах в зависимости от глубины разряда. В среднем доступное количество циклов для никель-металлгидридного аккумулятора в два раза выше по сравнению с СКБ, но они уступают по этому параметру литий-ионным аккумуляторам (12).

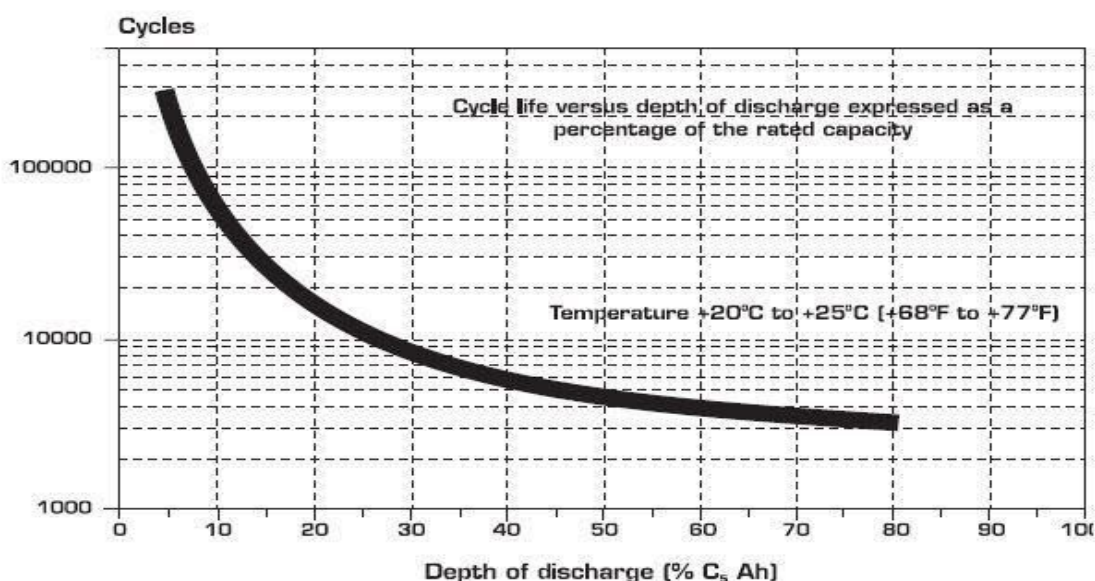


Рисунок 3.10 – Зависимость времени жизни аккумуляторов Н от глубины циклирования

3.4.5 Внутреннее сопротивление

Величина внутреннего сопротивления щелочных аккумуляторов зависит от их емкости, степени заряженности, а также от типа аккумуляторов. Некоторые производители демонстрируют данные о том, что внутреннее сопротивление щелочных аккумуляторов, заряженных на 50%, примерно на 20% выше величины внутреннего сопротивления полностью заряженного аккумулятора. На рисунке 3.11 представлена зависимость внутреннего сопротивления от емкости полностью заряженных никель-кадмиевых аккумуляторов типа КЛ (обозначены треугольным маркером) и КН (обозначены квадратным маркером) в сравнении с аналогичными графиками для некоторых свинцово-кислотных аккумуляторов. На схеме видим, что приведенное значение внутреннего сопротивления для аккумуляторов типа КЛ сопоставимо с внутренним сопротивлением аккумуляторов OPzS. Внутреннее сопротивление для аккумуляторов типа КН значительно ниже по сравнению с лучшими свинцово-кислотными аккумуляторами, и оно сопоставимо со значениями, характерными для литий-ионных аккумуляторов.

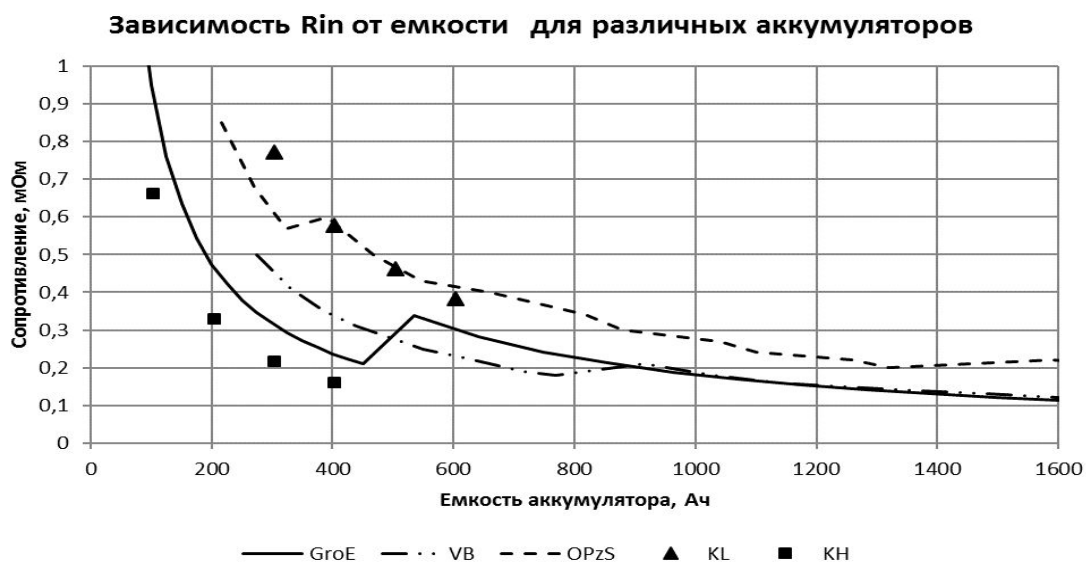


Рисунок 3.11 – Зависимость внутреннего сопротивления от емкости для различных типов аккумуляторов

Примечание: изломы кривых на графиках сопротивления для СКБ соответствуют переходу на другие типы пластин.

Примечание: на графике величина внутреннего сопротивления щелочных аккумуляторов приведена к сопротивлению 2 В.

3.4.6 Саморазряд

Для щелочных аккумуляторов саморазряд составляет 25% за первый месяц, далее – 2% в месяц. При этом уровень саморазряда существенно вырастает при увеличении температуры хранения. По этому показателю щелочные аккумуляторы заметно уступают свинцово-кислотным (4).

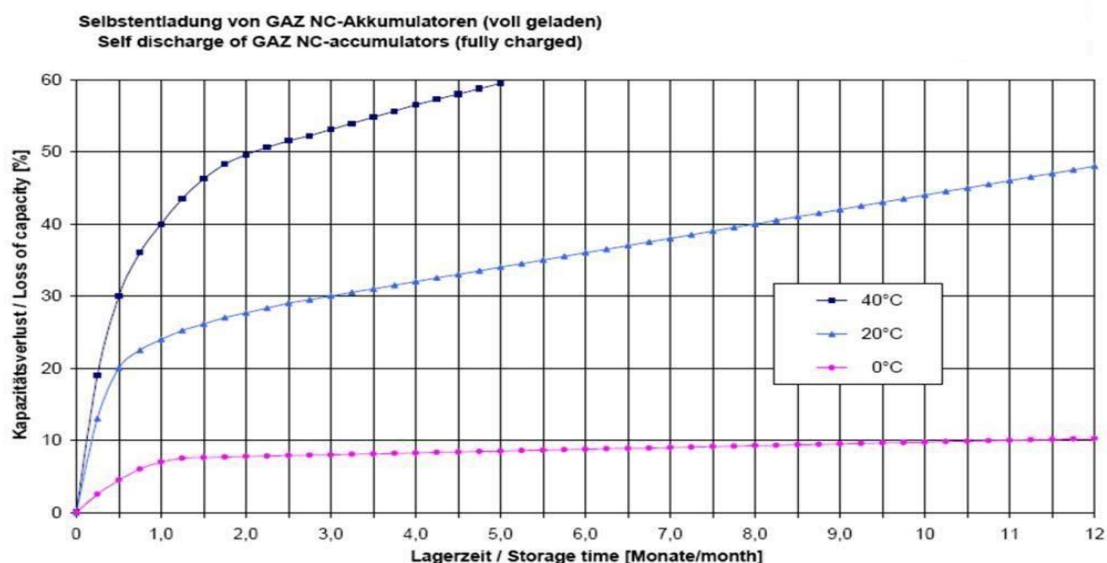


Рисунок 3.12 – зависимость саморазряда щелочных аккумуляторов от температуры

Чтобы компенсировать саморазряд при хранении аккумулятора, можно поставить его на подзарядку малым током. Конкретное значение оговаривается производителем аккумулятора.

3.4.7 Эффект памяти

Под «эффектом памяти» понимается потеря ёмкости, имеющая место в некоторых типах электрических аккумуляторов (в частности – в щелочных) при нарушении рекомендованного режима зарядки, в частности, при подзарядке не полностью разрядившегося аккумулятора. Причиной появления «эффекта» памяти является укрупнение кристаллических образований активного вещества аккумулятора и, как следствие, уменьшение площади активной поверхности его рабочего вещества. Данное явление происходит, когда не полностью разряженный аккумулятор периодически подзарядается до неполной зарядки. Через какое-то время такого использования зарядить аккумулятор до определенного уровня становится невозможно. Это значит, что со временем аккумулятор будет способен работать все меньшее количество времени между зарядками.

Чтобы избежать негативного влияния эффекта памяти, необходимо соблюдать режим использования аккумулятора: доводить аккумулятор до почти полной разрядки и только после этого заряжать вновь. Действие «эффекта памяти», в определённой мере, обратимо: «тренировка» аккумулятора, то есть несколько циклов заряда до максимально возможной ёмкости и последующего полного разряда может приводить к восстановлению максимальной ёмкости до исходного или близкого к нему уровня.

3.4.8 Поляризационный потенциал

Анализ разрядных и зарядных характеристик щелочных аккумуляторов показал, что значение поляризационного потенциала у них сопоставимо с аналогичным значением для свинцово-кислотных аккумуляторов.

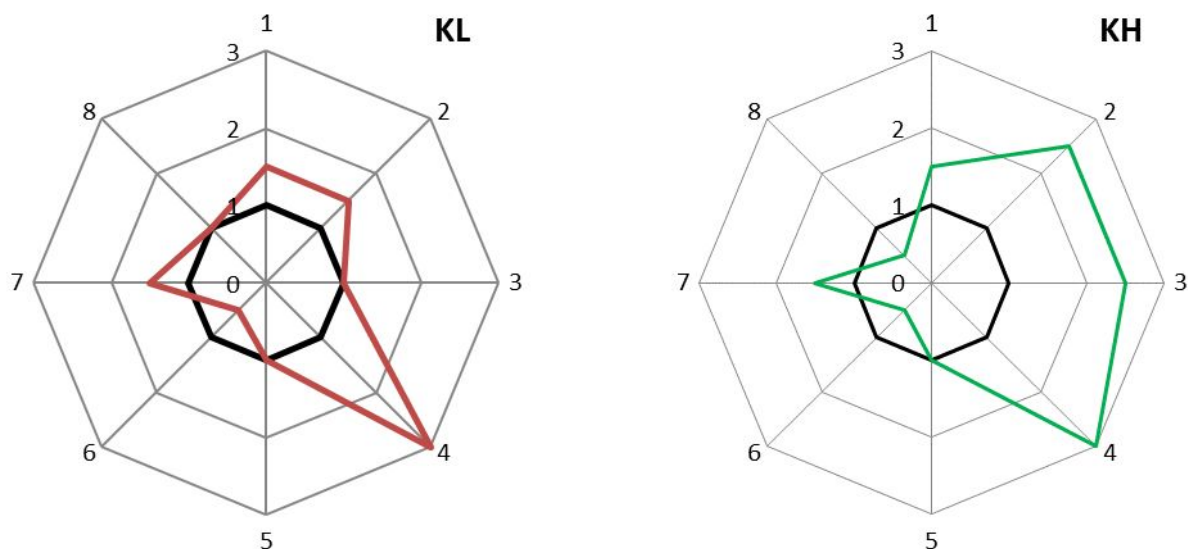
3.4.9 Параметры для сравнения

По сравнению с СКБ щелочные аккумуляторы имеют несколько лучшие удельные характеристики для энергоемкости (это связано с тем, что электроды данного типа аккумулятора изготавливаются из более легких материалов) и заметно лучшие характеристики для удельной мощности. У щелочного аккумулятора типа Н эти характеристики существенно лучше по сравнению с СКБ и могут достигать 4,8 Сн.

Щелочные аккумуляторы полностью безопасны в эксплуатации, но, также как и свинцовые, содержат токсичные материалы (кадмий). Соответственно, утилизация этих аккумуляторов требует применения специальных мер. Кроме того, в некоторых режимах возможно газовыделение.

Средняя стоимость 1 Втч запасаемой энергии для щелочных аккумуляторов сильно зависит от типа аккумуляторов и составляет примерно 0,25 USD для модели КЛ и 1,2 USD для модели КН. Таким образом, за на 1 USD можно в среднем приобрести 2 Втч запасаемой энергии. Это выше, чем характерная стоимость для свинцово-кислотных аккумуляторов.

На рисунке представлены октограммы для различных типов щелочных аккумуляторов. Выбор параметров сравнения представлен в п. 1.3. Аналогичные параметры для СКА представлены в п. 2.5.9.



	плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	температурный диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1USD
	1	2	3	4	5	6	7	8
KL	50	40	800	70	высокая	высокая	0,25	4,0
КН	45	200	1500	70	высокая	высокая	0,25	0,83

3.4.10 Достоинства

- **Неприхотливость в эксплуатации**

Щелочные аккумуляторы имеют наибольший диапазон температур для эксплуатации и оптимальны с точки зрения использования в самых суровых условиях.

- **Высокая номинально мощность**

Удельная мощность аккумуляторов типа КН существенно выше, чем у свинцово-кислотных аккумуляторов.

- **Низкое внутреннее сопротивление**

По этому параметру аккумуляторы типа КН сопоставимы с литий-ионными аккумуляторами.

- **Небольшая потеря емкости при низких температурах**

- **Простота эксплуатации**

Эксплуатировать щелочные аккумуляторы также просто, как и герметизированные свинцово-кислотные аккумуляторы.

3.4.11 Недостатки

- **Низкое номинальное напряжение**

Щелочные аккумуляторы имеют низкое по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами значение номинального напряжения – 1,20 В. Это приводит к необходимости увеличения количества используемых в батарее аккумуляторов.

- **Широкий диапазон изменения напряжения в процессе эксплуатации**

Напряжение заряда щелочных аккумуляторов при нормальной температуре составляет 1,46 В. В некоторых режимах (при заряде до 100%), требуется увеличение напряжения заряда до 1,52 В. При разряде полную емкость аккумулятор отдает при снижении напряжения до 1,0 В. Таким образом, изменение диапазона напряжения в процессе работы составляет 43% относительно номинального. Это значительно больший показатель по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами.

- **Наличие эффекта памяти**

Данный эффект накладывает ограничения на режимы работы аккумулятора.

- **Высокая степень саморазряда**

Этот параметр критичен для автономных систем электроснабжения, в которых аккумуляторы длительно находятся в режиме хранения.

- **Токсичность используемых материалов**

Требуется специальное оборудование для утилизации.

- **Сравнительно низкий КПД в цикле заряд/разряд**

Это приводит к снижению эффективности использования щелочных аккумуляторов в циклическом режиме.

4. Литий-ионные аккумуляторные батареи

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) начали применяться в 90-х годах прошлого столетия и на сегодняшний день являются наиболее перспективными электрохимическими источниками тока с точки зрения получения максимальной плотности запасаемой энергии. ЛИА уже заменили традиционные свинцово-кислотные и никель-кадмиевые аккумуляторы во многих областях (15). Изначально литий-ионные аккумуляторы разрабатывались для применения в мобильных устройствах и на электротранспорте. Предпосылками для их широкого внедрения являются следующие преимущества:

- высокое напряжение эксплуатации (в среднем – 3,7 В);
- высокие значения плотности запасаемой энергии;
- отсутствие эффекта памяти;
- низкий саморазряд;
- широкий температурный диапазон эксплуатации.

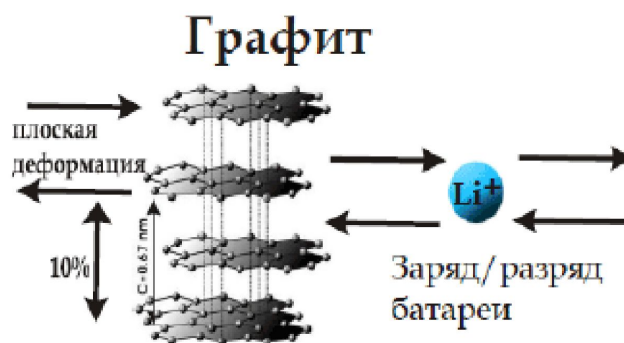
Основными сдерживающими факторами для их применения являлись их высокая стоимость и необходимость использовать систему управления (BMS). За последнее время произошло существенное снижение их стоимости, что потенциально позволяет их эффективно использовать во многих отраслях энергетики. Причины, из-за которых необходимо использовать BMS, будут обсуждаться ниже.

4.1 Химическая реакция

В основе функционирования литий-ионных и свинцово-кислотных аккумуляторов лежат разные электрохимические реакции, отличающиеся как механизмом, так и скоростью протекания процессов. Литий-ионные аккумуляторы представляют собой электрохимическую систему, в которой в качестве катодного материала используются активные вещества, содержащие растворенные в них ионы лития, в качестве анодного материала, как правило, используется наноструктурированный углерод.

В процессе зарядки аккумулятора катионы лития, которые обладают наивысшим отрицательным потенциалом по сравнению с любыми другими металлами (-3,045 В относительно стандартного водородного электрода) и наименьшим размером иона, перемещаются и эффективно обратимо интеркалируют в материал анода. При этом они являются единственным подвижным веществом.

Важно отметить, что на границе электрод-электролит химическая реакция с участием вещества электролита не



происходит. В этом заключается их принципиальное отличие от традиционных аккумуляторов, обуславливающие как плюсы (низкое значение поляризационного потенциала, большое допустимое количество циклов заряда и разряда и т.п.), так и минусы (склонность к перезаряду, необходимость балансировки) (16).

4.2 Основные процессы, приводящие к деградации

- **Расходование активного вещества положительного электрода при заряде\разряде**

При превышении значений токов заряда/разряда, установленных производителем, срок службы литий-ионных аккумуляторов существенно снижается.

- **Длительное хранение при повышенной и пониженной степени заряженности**

Оптимальная степень заряженности ЛИА при хранении составляет 40 – 60 %.

- **Перезаряд**

Длительный перезаряд литий-ионного аккумулятора приводит к снижению его емкости, росту внутреннего сопротивления и НРЦ. Косвенным признаком того, что литий-ионный аккумулятор находился в перезаряженном состоянии, является образование металлического лития в материале положительного электрода, который можно обнаружить с помощью лакмусовой бумаги, фиксирующей наличие щелочной среды в катодном материале.



Рисунок 4.1 – Результаты химического анализа катода аккумулятора, подвергшегося перезаряду (1), а также катода и анода нормального аккумулятора (2) и (3)

- **Образование дендритов**

В процессе заряда/разряда ЛИА образуются т.н. дендриты – нерастворимые отростки, которые растут от отрицательного электрода к положительному. При неблагоприятных условиях могут привести к внутреннему КЗ и возгоранию ЛИА.

- **Разбалансировка аккумуляторов в батарее**

Разбалансировка аккумуляторов в батарее приводит к тому, что отдаваемая емкость батарей снижается и определяется степенью заряженности максимально разряженного аккумулятора.

4.3 Существующие типы ЛИА

Существует большое количество различных типов литий-ионных аккумуляторов. Исследования в этой области продолжаются (15). Из существующего множества типов ЛИА, можно выделить четыре большие группы аккумуляторов:

1. использующие в качестве катодного материала литий-кобальтат (LiCoO_2);
2. использующие в качестве катодного материала литий-железо-фосфат (LiFePO_4);
3. использующие в качестве катодного материала литий-никель-марганец-кобальтат (LiNiMnCoO_2);
4. использующие в качестве анодного материала литий-титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

Каждая из этих групп оптимизирована с точки зрения конкретного применения. Параметры ЛИА, графики заряда и разряда существенно зависят от типа электрохимии.

4.3.1 Литий-Кобальтат (LCo)

Исторически данный тип электрохимии был разработан первым среди других типов литий-ионных аккумуляторов. Данный аккумулятор в основном применяется для питания гаджетов и других электронных приборов. Недостатком литий-кобальтатных аккумуляторов является относительно короткий срок службы, низкая термическая стабильность и ограниченные возможности нагрузки (удельная мощность).

- **Разрядные характеристики**

Типичное напряжение заряда – 4,2 В. Предельное напряжение разряда – 2,5 В. На рисунке 4.2 представлены типичные графики разряда различными токами аккумулятора с катодом из литий-кобальтата (15).

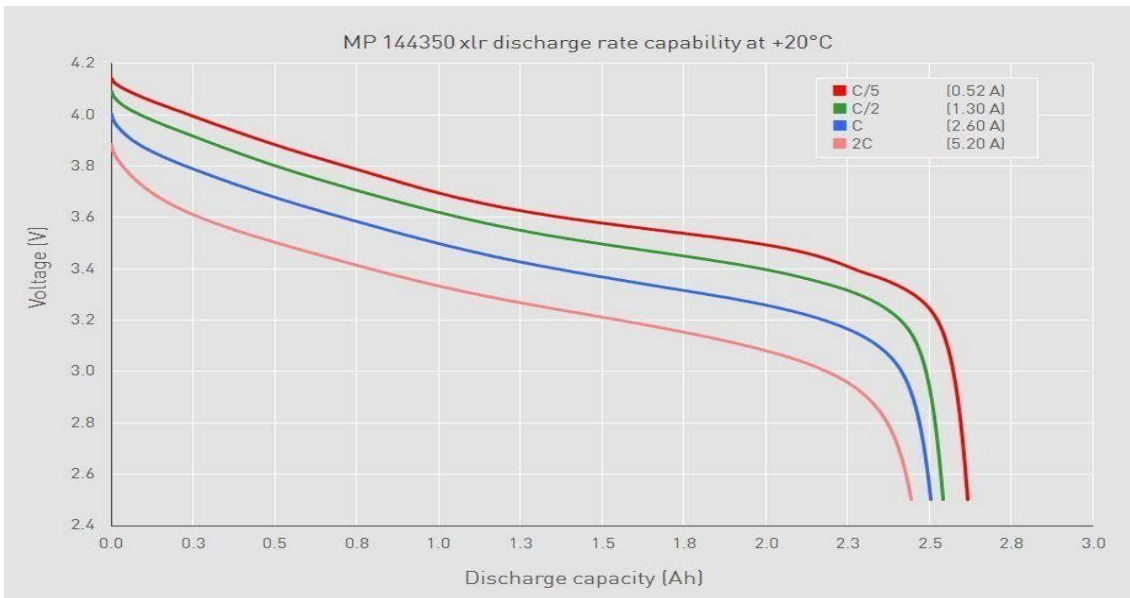
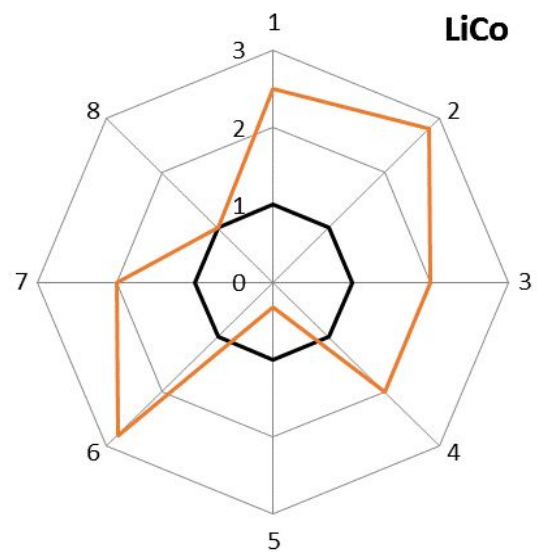


Рисунок 4.2 – разрядные характеристики литий-кобальтатного аккумулятора

Относительно других типов ЛИА эти аккумуляторы отличаются в лучшую сторону сравнительно низкой стоимостью. Эти аккумуляторы имеют относительно худшие характеристики по токсичности, сроку службы и удельной мощности. В таблице представлены его усредненные параметры. На рисунке – его октограмма.



плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	температурный диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1USD
1	2	3	4	5	6	7	8
150	300	1500	60	низкая	низкая	1,0	4,0

4.3.2 Литий-железо-фосфат (LFP)

Из всех типов литий-ионных аккумуляторов данный тип является наиболее безопасным. Литий-железо-фосфатные аккумуляторы не загораются при внутреннем и внешнем металлическом КЗ. Они сравнительно дешевы и хорошо работают при повышенных температурах (до +60°C). Вследствие этих факторов, они являются на сегодня, пожалуй, наиболее распространенными в энергетике и на электротранспорте. Эти аккумуляторы более стойки к перезаряду: если в течение длительного времени к ним приложено повышенное напряжение, то деграционные последствия будут заметно меньше в сравнение с другими литий-ионными аккумуляторами. Также, в отличие от некоторых других ЛИА, данные аккумуляторы сравнительно медленно деградируют при хранении, что позволяет хранить их до 15 - 25 лет (при применении специальных мер, связанных с периодическим циклированием). В качестве их преимущества можно рассматривать также то, что 12-В аккумуляторные блоки LFP могут сравнительно просто заменять аналогичные 12-В аккумуляторные блоки свинцово-кислотных аккумуляторов в целом ряде применений.

К недостаткам аккумуляторов LFP нужно отнести худшие, по сравнению с NMC, удельные характеристики, более узкий диапазон температур эксплуатации (не допускают заряд при отрицательных температурах), более высокое внутреннее сопротивление. В связи с этим в последние годы получают все большее распространение литий-железо-фосфатные аккумуляторы, допированные разными материалами (например, марганцем), что позволяет заметно улучшить их энергетические характеристики.

На рисунках 4.3а и 4.3б представлены типичные характеристики заряда и разряда аккумуляторов с материалом катода LFP (18).

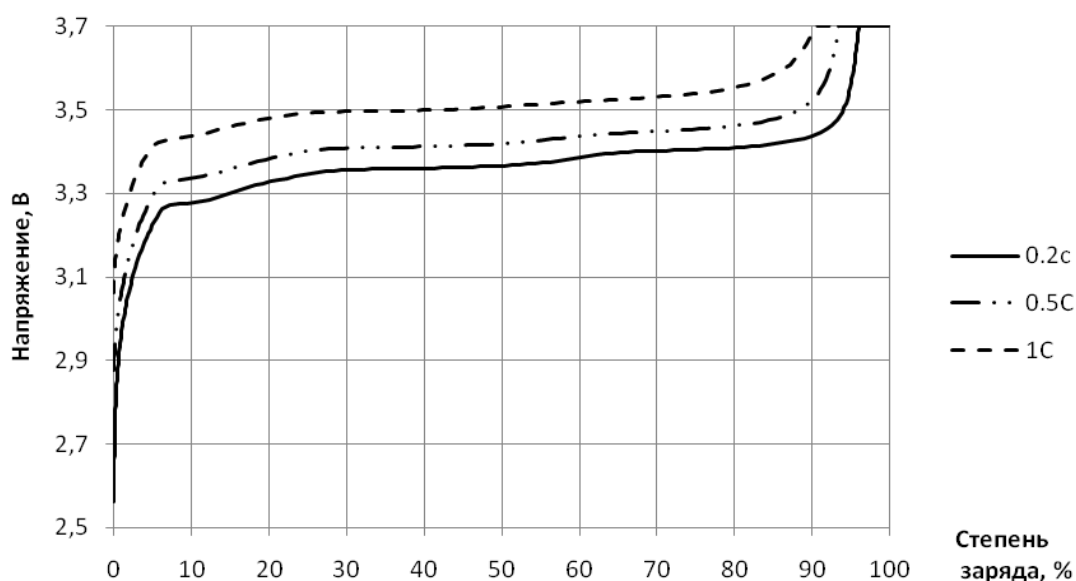


Рисунок 4.3а – Зависимость напряжения на аккумуляторе LFP от степени его заряженности при заряде разными токами (0,2Сн; 0,5Сн; 1Сн)

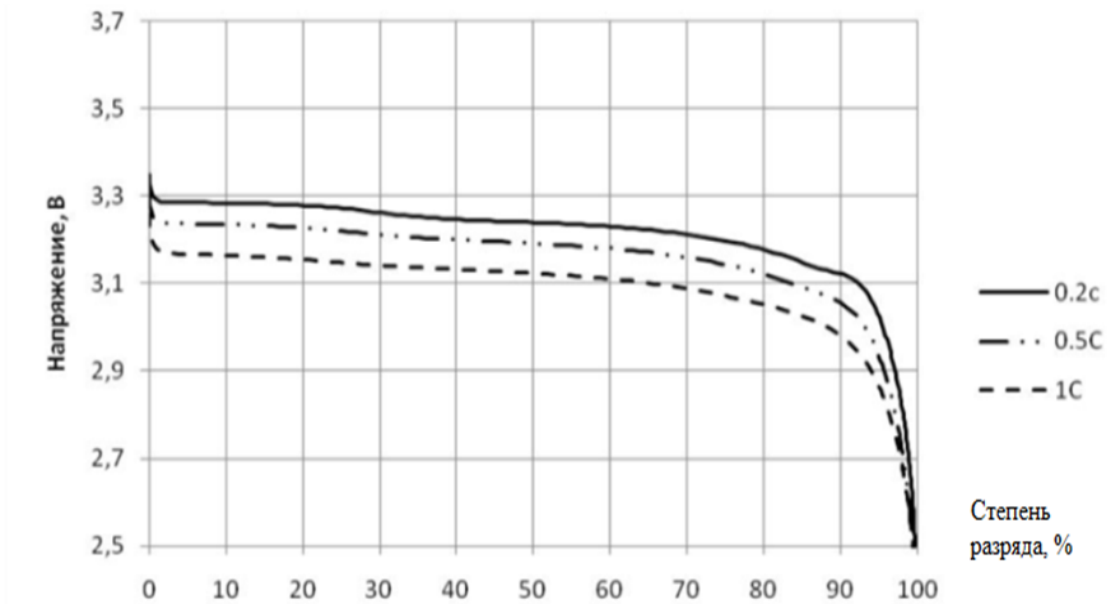
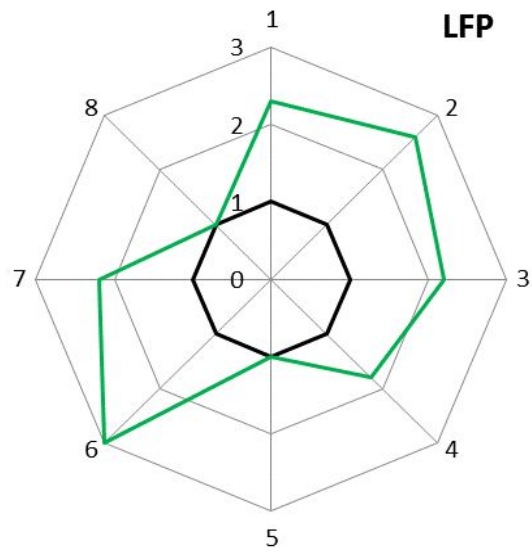


Рисунок 4.3б – Зависимость напряжения на аккумуляторе LFP от степени его разряда при разряде разными токами (0,2Сн; 0,5Сн; 1Сн)

Особенностью аккумуляторов LFP является слабая зависимость напряжения разомкнутой цепи от степени заряженности, что затрудняет определение SoC аккумуляторов, находящихся в режиме поддерживающего заряда.

В таблице представлены усредненные параметры аккумуляторов LFP. На рисунке – его октограмма.



плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	температурный диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1USD
---------------------------	---------------------------------------	--------	-------------------------------------	--------------	-------------	-------------------------	------------------------

1	2	3	4	5	6	7	8
100	250	3000	60	высокая	низкая	1,0	2,5

4.3.3 Литий-никель-марганец-кобальтат (NMC)

Данные аккумуляторы имеют наивысшие показатели по плотности запасаемой энергии. Различное сочетание никеля и марганца позволяет получать электрохимические системы с различными свойствами. Изначально данные аккумуляторы выпускались цилиндрического типа, но в последние годы они вытесняются с рынка аккумуляторами, изготовленными в гибком корпусе (паучи). Данный тип корпуса более предпочтителен с точки зрения комплектования аккумуляторных модулей. Ниже представлены типичные разрядные и зарядные характеристики аккумулятора NMC (19).

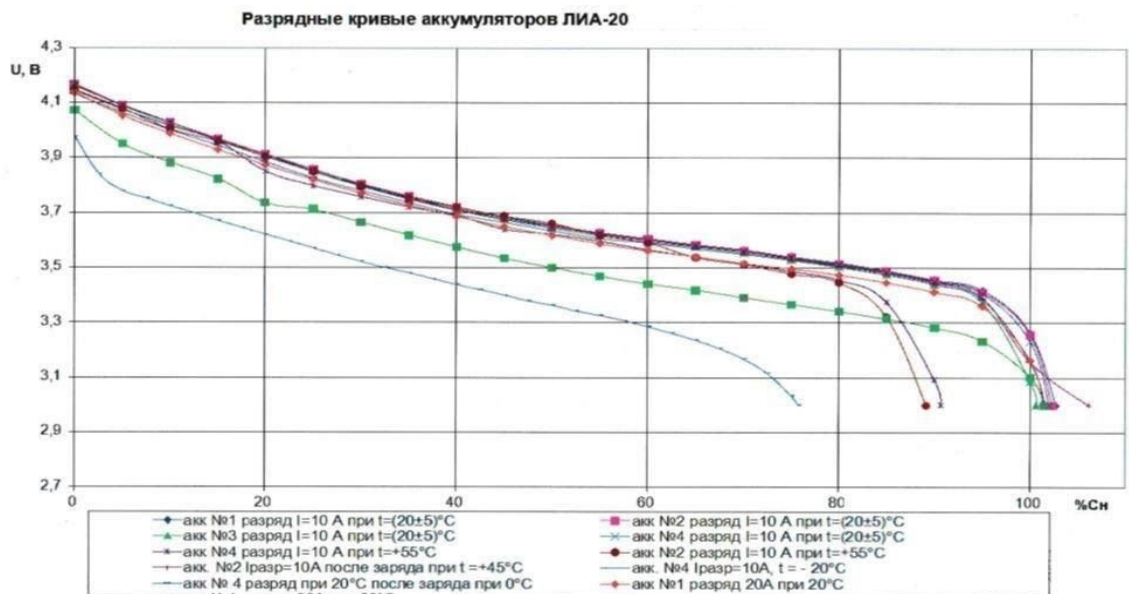


Рисунок 4.4а – Разрядные характеристики аккумулятора 20 Ач при различных токах разряда и температурах окружающей среды

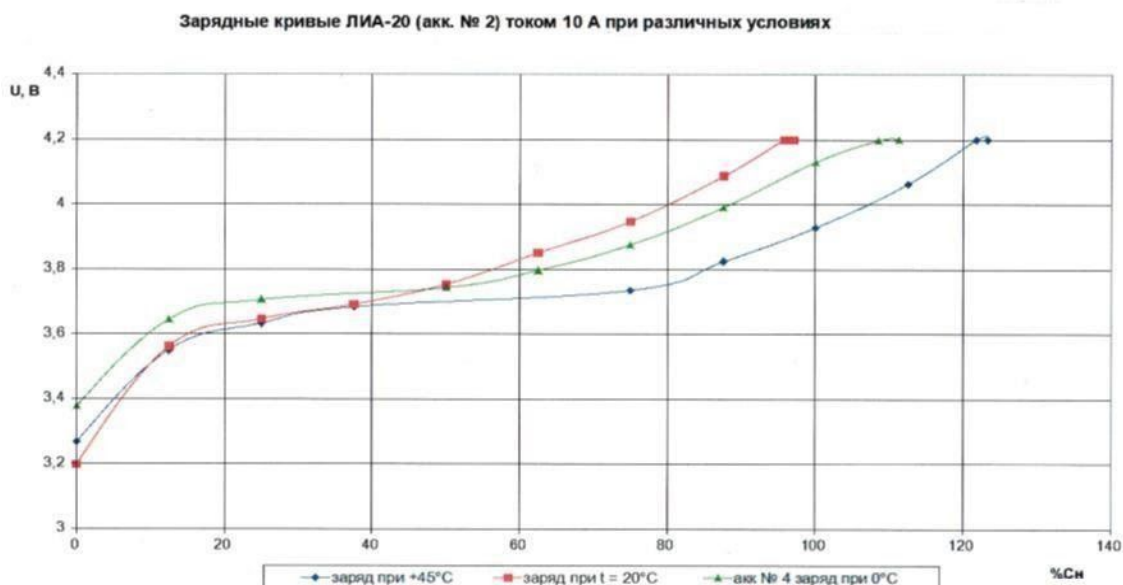
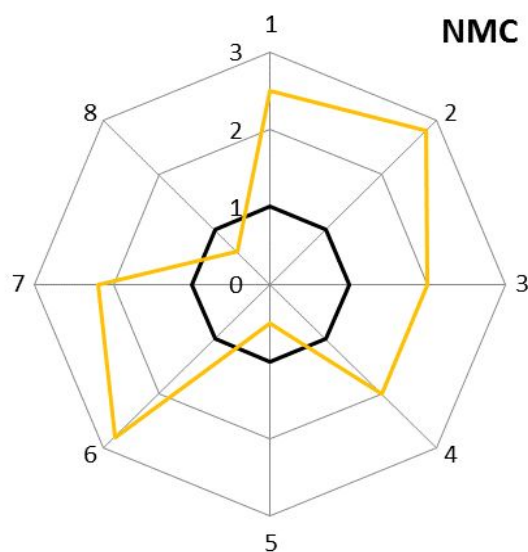


Рисунок 4.4б – Разрядные характеристики аккумулятора 20 Ач при различных токах

Компания Kokam объявила о том, что она освоила выпуск аккумуляторов с улучшенными мощностными характеристиками (UltraNMC). По таким параметрам как доступная скорость заряда/разряда, доступное количество циклов заряда/разряда, данные аккумуляторы приближаются к литий-титанатным аккумуляторам (20). К недостаткам аккумуляторов NMC можно отнести их высокую стоимость.

В таблице представлены усредненные параметры аккумуляторов NMC. На рисунке – его октограмма.



плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	температурный диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1USD
1	2	3	4	5	6	7	8

200	350	3000	60	средняя	низкая	1,0	1,0
-----	-----	------	----	---------	--------	-----	-----

4.3.4 Литий-Титанат (LTo)

В отличие от других типов литий-ионных аккумуляторов, данные аккумуляторы в качестве материала анода используют не углерод, а оксид титана. Компания Toshiba освоила выпуск аккумуляторных ячеек SCiB и аккумуляторных модулей на их основе (21). По утверждению производителя, применение литий-оксид титана вместо углерода исключило вероятность возникновения и прорастания дендритов, что, в свою очередь, в разы увеличило срок службы аккумуляторов. Объявленное количество циклов заряда/разряда составляет, по разным данным, от 6000 до 12000, что в 2 – 4 раза выше показателей для других типов аккумуляторов (LFP и NMC). При этом уменьшается плотность запасаемой энергии, так как уменьшается номинальное напряжение аккумулятора – до 2,3 В. Ниже представлены типичные разрядные и зарядные характеристики аккумуляторного модуля, состоящего из 12 соединенных последовательно ячеек LTO (21).

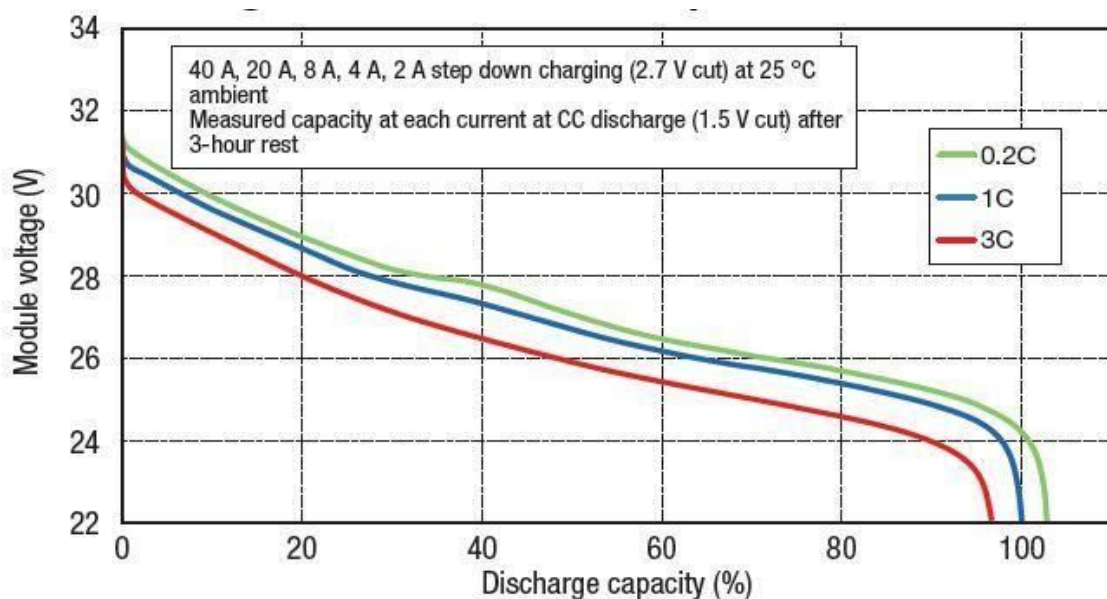


Рисунок 4.5а – Разрядные характеристики аккумуляторного модуля при различных токах разряда

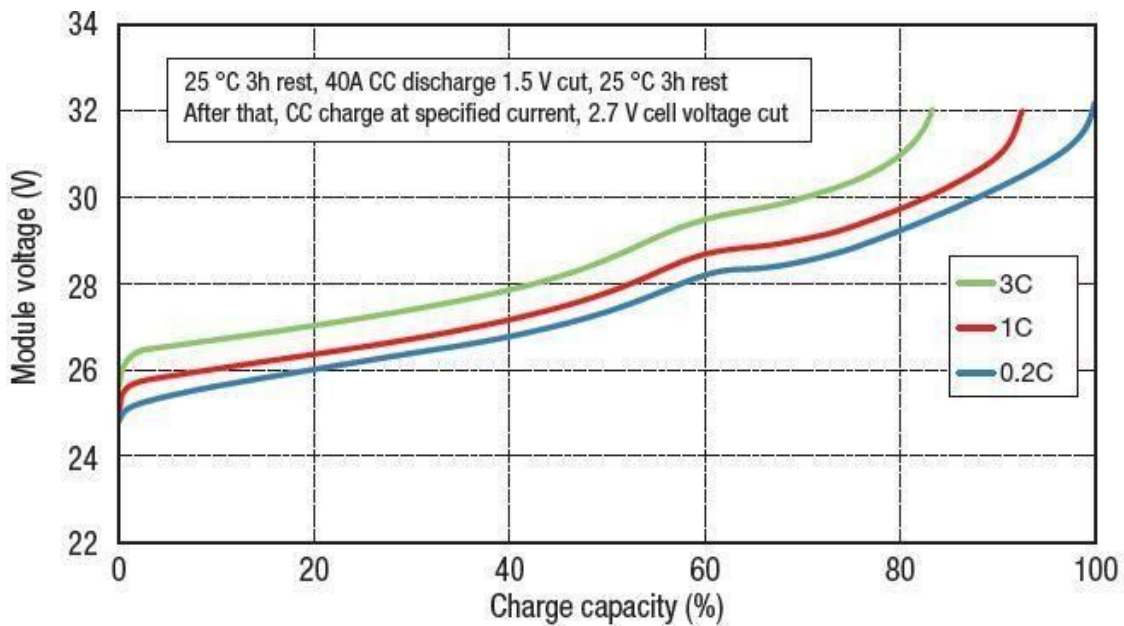
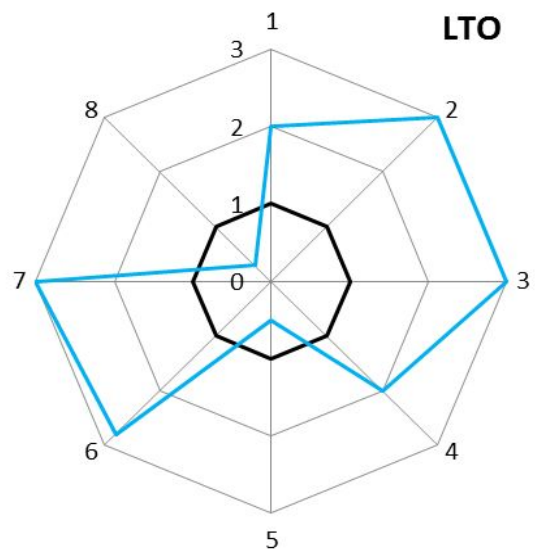


Рисунок 4.56 – Зарядные характеристики аккумуляторного модуля при различных токах заряда

Недостатком данных аккумуляторов является их высокая стоимость.

В таблице представлены его усредненные параметры. На рисунке – его октограмма.



плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	температурный диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1USD
1	2	3	4	5	6	7	8
70	500	8000	60	высокая	низкая	0,25	4,0

4.4 Особенности эксплуатации литий-ионных аккумуляторных батарей (ЛИАБ)

Литий-ионные аккумуляторы имеют ряд принципиальных отличий, которые не позволяют их эксплуатировать привычным способом (18). В частности, литий-ионный аккумулятор при заряде ведет себя совсем не так как свинцово-кислотный аккумулятор. Само понятие «аккумулятор заряжен на 100%» для этих аккумуляторов имеет разный смысл. В стандарте DIN 40729-1985 определено понятие «полный заряд свинцово-кислотного аккумулятора», как заряд с преобразованием всего активного вещества. Таким образом, свинцово-кислотный аккумулятор, заряженный на 100% - это аккумулятор, у которого весь сульфат свинца преобразовался в металлический свинец (на отрицательном электроде) или в двуокись свинца (на положительном электроде). Свинцово-кислотный аккумулятор в принципе не может быть заряжен выше 100%. Напряжение подзаряда для классических обслуживаемых свинцово-кислотных аккумуляторов равно 2,23 В при комнатной температуре, и выбирается исходя из необходимости обеспечения максимальной коррозионной стойкости свинцовых электродов. Кроме этого, для 100% заряда аккумулятора необходимо чтобы напряжение заряда было выше напряжения разомкнутой цепи аккумулятора как минимум на величину поляризационного потенциала.

Для литий-ионного аккумулятора «степень заряженности 100%» является величиной относительной. Например, условно за 100% заряда большинство производителей литий-железо-фосфатных считают заряд, который аккумулятор получил при зарядке его постоянным током 0,2С до достижения напряжения 3,70 В (для LFP)², с последующим переходом в режим заряда при постоянном напряжении до снижения зарядного тока до величины 0,02С. Если не остановить заряд в этой точке, аккумулятор может заряжаться дальше. При этом, еще до достижения точки 100%, аккумулятор приближается к порогу, вблизи которого почти все ионы лития из катода деинтеркалированы, их количество становится недостаточно для того, чтобы поддерживать химическую реакцию на прежнем уровне, параллельно запускается химическая реакция, связанная с преобразованием вещества электролита (в котором также содержатся ионы лития), что приводит к деградации аккумулятора (как правило, этот фазовый переход сопровождается нелинейным ростом напряжения). Этот процесс проиллюстрирован на рисунке 4.6. Видно, что граница, соответствующая состоянию «степень заряженности 100%» для литий-ионного аккумулятора существенно размыта.

² Предельное напряжение заряда разное для разных типов аккумуляторов

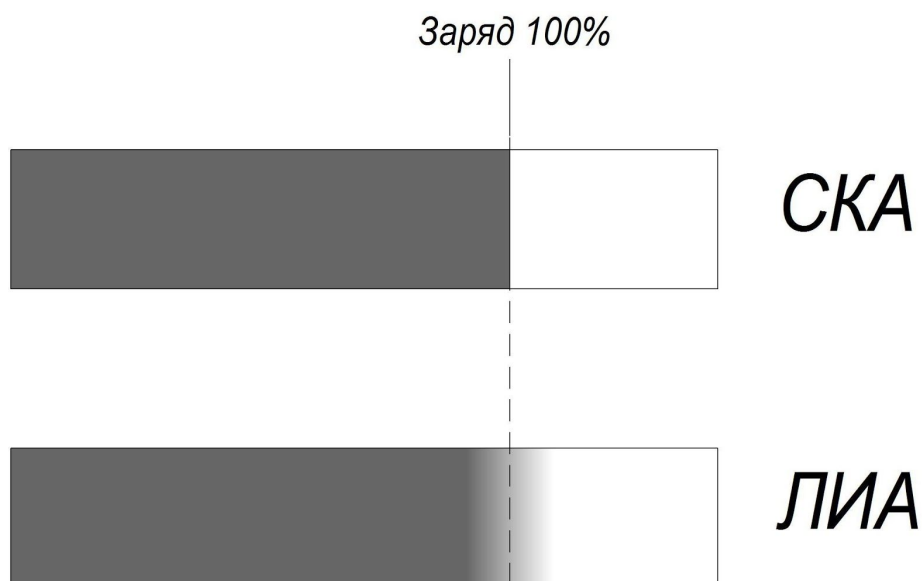


Рисунок 4.6

Этот факт имеет фундаментальное значение. С одной стороны, при заряде необходимо ограничивать напряжение заряда для каждого литий-ионного аккумулятора, входящего в состав батареи, с другой стороны, искусственным образом останавливать его дальнейший заряд в буферном режиме. Именно это обуславливает необходимость использовать систему контроля и управления аккумуляторной батареей (BMS).

4.4.1 Характеристики разряда

На рисунке 4.7 на одном графике представлены разрядные характеристики трех наиболее распространенных типов литий-ионных аккумуляторов – LCo, LFP и LTO (кривая разряда для NMC похожа на кривую разряда LCo). Видно, что характер зависимостей напряжения от SoC различается как качественно (скорость изменения кривой), так и количественно (вследствие того, что напряжение разомкнутой цепи у них существенно различается). (22).

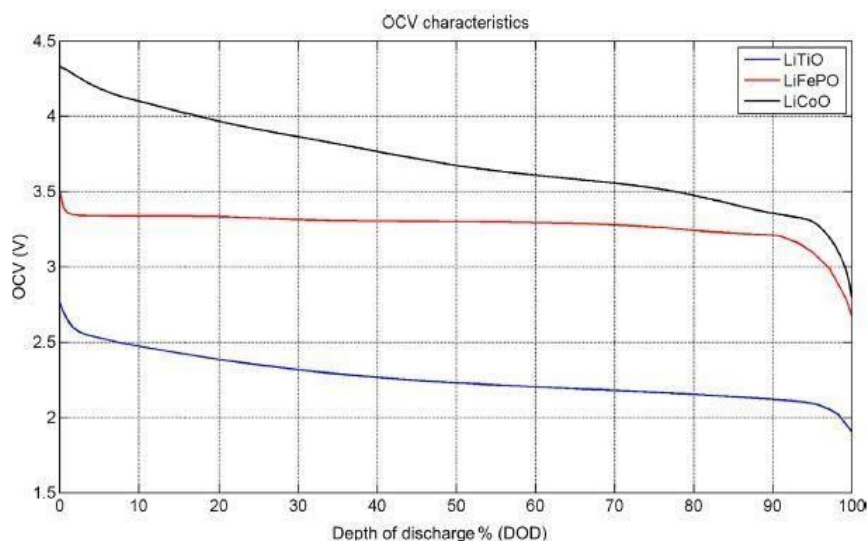


FIGURE 15.4 Open-circuit voltage for different cell chemistries. Top, LiCoO₂; middle: LiFePO₄; bottom: Li₄Ti₅O₁₂. (For color version of this figure, the reader is referred to the online version of this book.)

Рисунок 4.7

4.4.2 Газовыделение

При нормальной эксплуатации выделений газа из ЛИА не происходит. Для предотвращения аварийных ситуаций аккумуляторы оснащаются предохранительным клапаном.

4.4.3 Емкость

• Зависимость емкости аккумулятора от скорости разряда

Как было указано, при разряде свинцово-кислотного аккумулятора большим током (на малых временах) его относительная ёмкость снижается. Уменьшение значения относительной ёмкости определяется тем, что при увеличении разрядного тока начинают сказываться ограничения, связанные с конечностью скорости протекания химической реакции на границе электрод-электролит (снижается эффективная площадь электрода).

С этой точки зрения ЛИА имеют важное преимущество. Из-за того, что химическое преобразование вещества электролита на границе электрод-электролит у него не происходит, скорость протекания химической реакции у ЛИА определяется не эффектами, имеющими место вблизи поверхности электрода, а только лишь скоростью диффузии ионов лития в веществе электролита. Таким образом, эффективность использования ЛИА по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами существенно возрастает при переходе к быстрым разрядам (в течение 0,5 часов и менее). На рисунке 4.8 показана зависимость величины тока разряда от времени разряда для батарей различного типа примерно одинакового номинала. На рисунке 4.9 представлена зависимость эффективной ёмкости от разрядного тока (16).

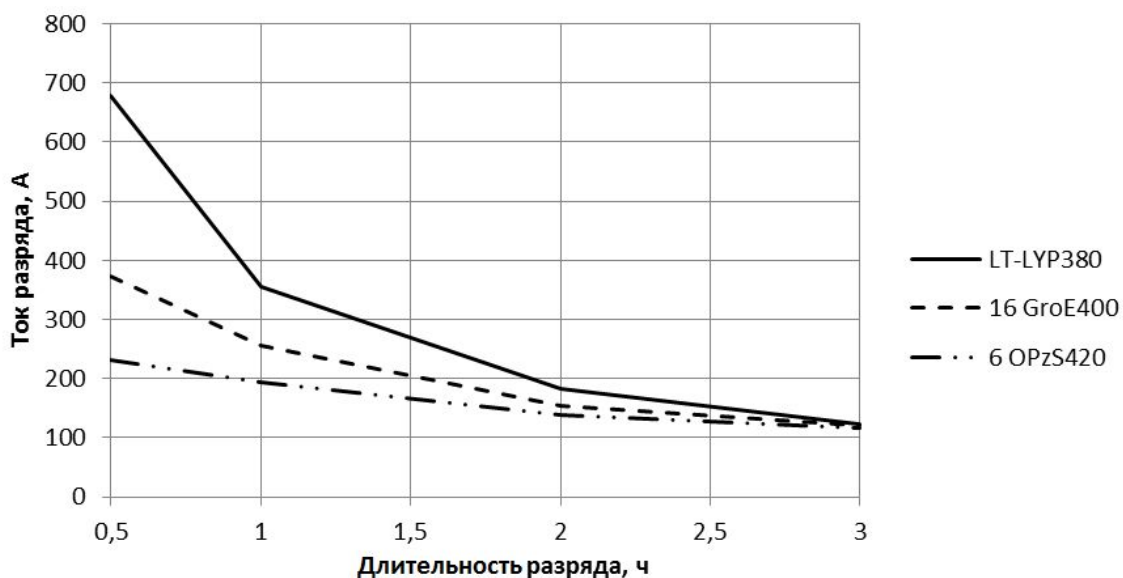


Рисунок 4.8 – Зависимость тока разряда от времени разряда для различных типов аккумуляторов

Исходя из данных, представленных на графиках, видно, что в случае, когда нужно время разряда аккумуляторной батареи составляет 0,5 ч и менее, требуемая номинальная ёмкость ЛИАБ будет меньше в 1,5 – 2,5 раза по сравнению с СКБ, даже с учетом того, что степень заряженности ЛИАБ, содержащаяся в буферном режиме, должна быть менее 100 %.

Примечание: на графике представлены данные для разряда ЛИА не ниже 2,8 В.

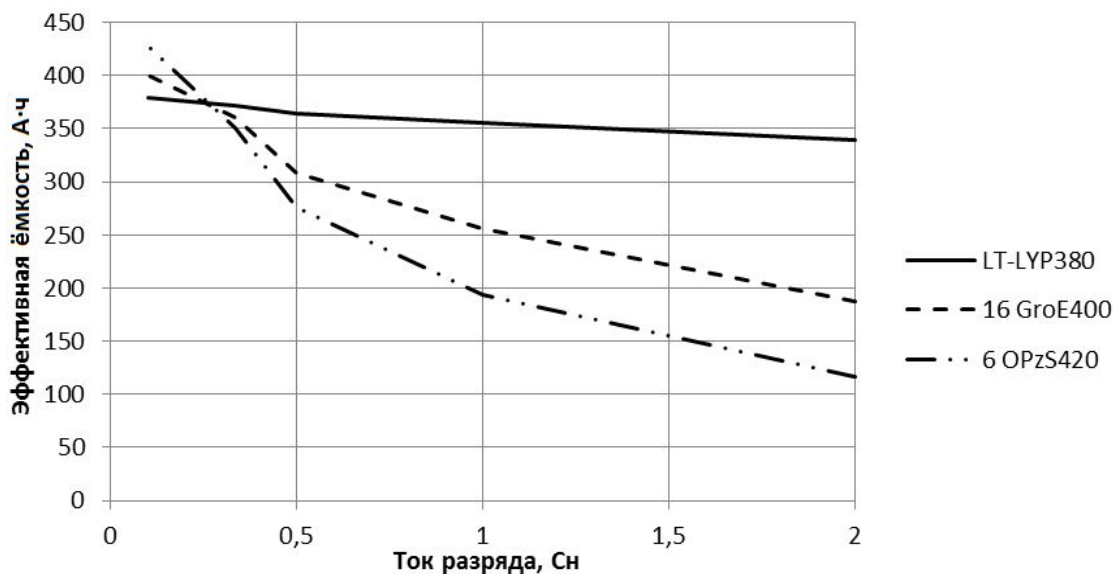


Рисунок 4.9 – Зависимость относительной ёмкости тока разряда для различных типов аккумуляторов

- **Зависимость ёмкости аккумулятора от температуры**

ЛИА устойчивы к действию высоких температур. Доступная емкость и кулоновская эффективность ЛИА растет при повышении температуры, что связано с ростом проводимости материала положительного электрода (23 – 26).

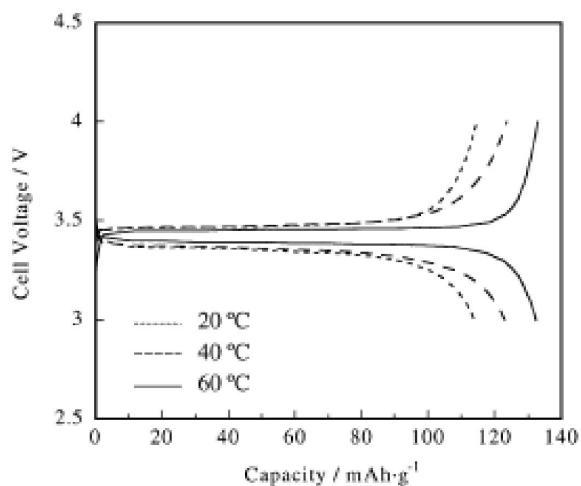


Рисунок 4.10

В 2014 г. на заводе Лиотех проводились ускоренные ресурсные испытания литий-железо-фосфатных аккумуляторов при различных температурах окружающей среды (искусственное старение). При соответствующих испытаниях аккумуляторов модели LT-LFP 300 на заводе «Лиотех» (выдержка при температуре плюс 60° С) были получены значения величины разрядной емкости на 3,7% выше по сравнению с подобными испытаниями, полученными при температуре 25°С.

С другой стороны, доступная емкость падает при снижении температуры. Особенно критичны к действию отрицательных температур аккумуляторы LFP вследствие того, что с понижением температуры у них происходит значительный рост внутреннего сопротивления. При уменьшении температуры с плюс 20°С до 0°С внутреннее сопротивление растет примерно в 10 раз, при снижении температуры до минус 25°С – еще примерно в 10 раз. Это приводит к тому, что производители запрещают заряд аккумуляторов LFP при отрицательных температурах. На рисунке 4.11 представлен график разряда и заряда аккумулятора LFP емкостью 200 Ач при температуре минус 20°С. Видно, что емкость, отдаваемая при разряде, падает примерно в два раза относительно номинальной величины, заряд аккумулятора вообще невозможен из-за быстрого роста поляризационного потенциала.

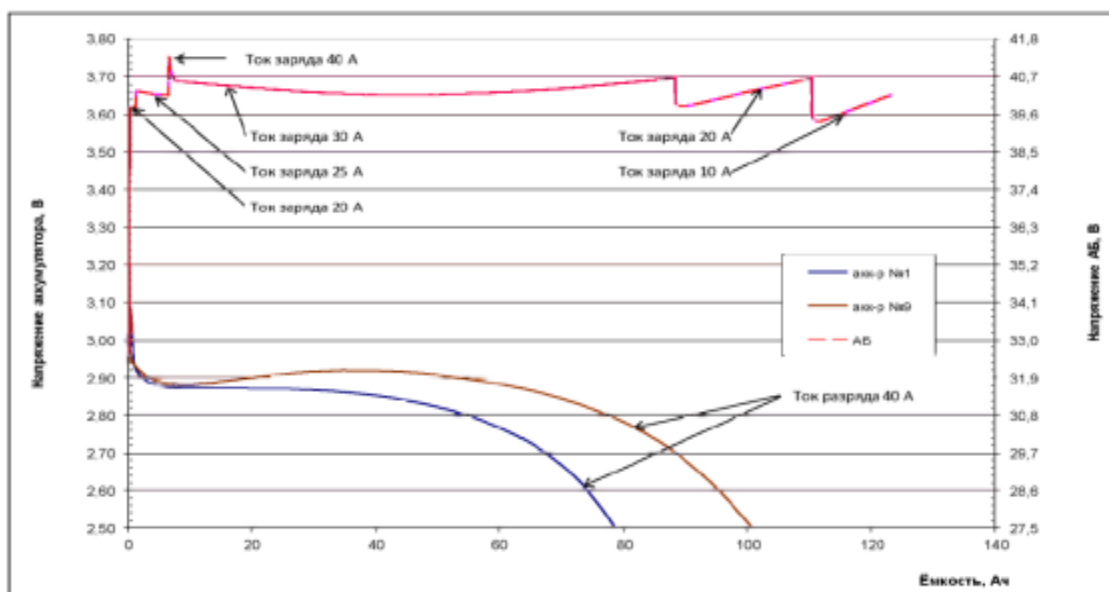


Рисунок 4.11 – поведение аккумулятора LFP при низких температурах

В связи с этим необходимо сказать несколько слов относительно использования ЛИА в составе накопителей энергии для электротранспорта в зимнее время. Дело в том, что режим разряда ЛИА при отрицательной температуре существенно зависит от стартовых условий. Если электромобиль находился на теплой стоянке, и изначально батарея была разогрета до нормальных температур, то эксплуатация литий-ионной батареи возможна и в зимнее время вследствие ее саморазогрева в процессе работы.

4.4.4 Допустимые токи разряда

Важным параметром, определяющим выбор номинала ЛИА для ряда применений, является не энергоемкость, а допустимый ток разряда, измеряемый в С-рейтинге (например, если речь идет о работе на импульсную нагрузку, компенсации наброса/нагрузки и т.п.). Для разных типов ЛИА, ограничения, связанные с необходимостью рассеяния тепла, вызванного потерями энергии на внутреннем сопротивлении в сравнительно небольшом объеме, сказываются по-разному. Задача оптимизации конструкции ЛИА с точки зрения получения максимальной удельной энергоемкости и задача получения максимального тока разряда являются противоречащими друг другу. Производители производят разные серии ЛИА для разных применений. Допустимый ток разряда зависит от времени, в течение которого он должен обеспечиваться. Данную информацию необходимо запрашивать у производителей. Для LFP максимальный ток разряда может достигать 10С (в течение 10 сек), для других типов ЛИА (UltraNMC, LTO) может быть в несколько раз выше. По этому параметру ЛИА значительно превосходят другие типы аккумуляторов.

4.4.5 Ресурс

- **Зависимость срока службы от температуры**

Отличительной особенностью ЛИА является то, что для него срок службы зависит от температуры эксплуатации существенно меньше по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами. В работах (28,29) представлен литий-железо-фосфатный аккумулятор, работоспособный при температуре 85°C.

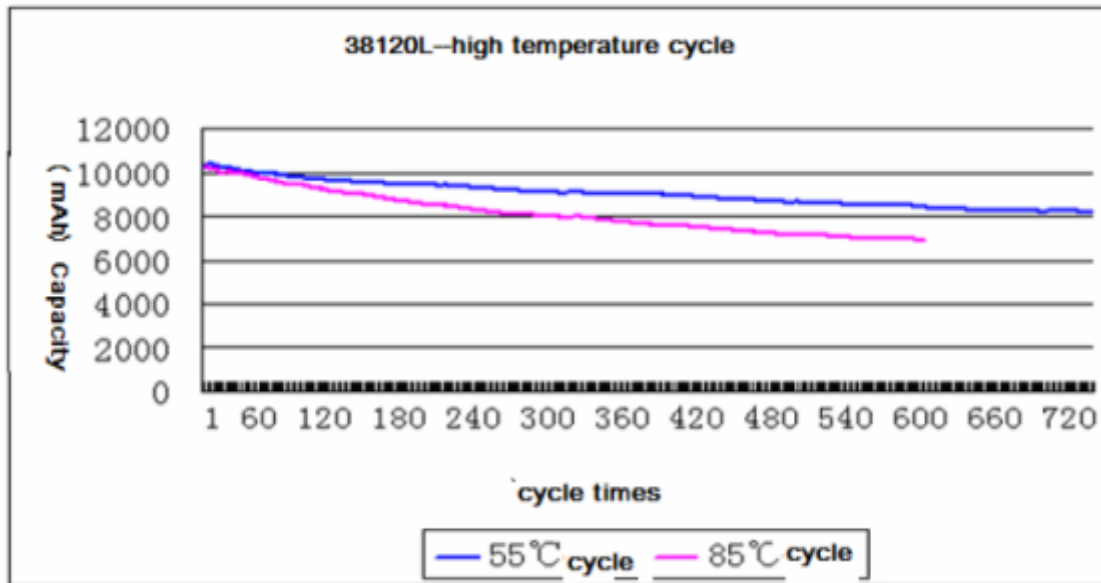


Рисунок 4.12 – Ресурс аккумуляторов LFP при высоких температурах эксплуатации

В отличие от электрохимических систем с водным электролитом (кислотные, щелочные) литий-ионный аккумулятор с активным веществом положительного электрода на основе LFP при температуре 50-70°C меньше подвержен коррозии, обладает более высокой проводимостью, механической прочностью, что обеспечивает значительный ресурс (срок службы) при повышенных температурах. В данном случае ограничение ресурса определяют транспортные характеристики активного материала (электронная и ионная проводимость, коэффициент диффузии ионов лития в твердой фазе), свойства поверхностного слоя на графитовом электроде (соотношение и абсолютная величина ионной и электронной составляющих проводимости), механическая прочность активной массы и ее адгезионные свойства, что, в свою очередь, определяется содержанием и свойствами используемого материала связующего. С ростом температуры растет и ионная проводимость, что облегчает (снижает концентрационную поляризацию) процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития в электродные материалы, растет проводимость электролита.

- **Зависимость срока службы от глубины циклирования**

На рисунке 4.13 представлена типичная зависимость ресурса ЛИА от глубины циклирования (29). Мы видим, что при уменьшении глубины разряда доступное количество циклов существенно увеличивается. Типичное количество циклов при глубине разряда 80%

составляет 2000 – 3000 циклов, за исключением литий-титанатных аккумуляторов, для которых этот параметр в несколько раз больше.

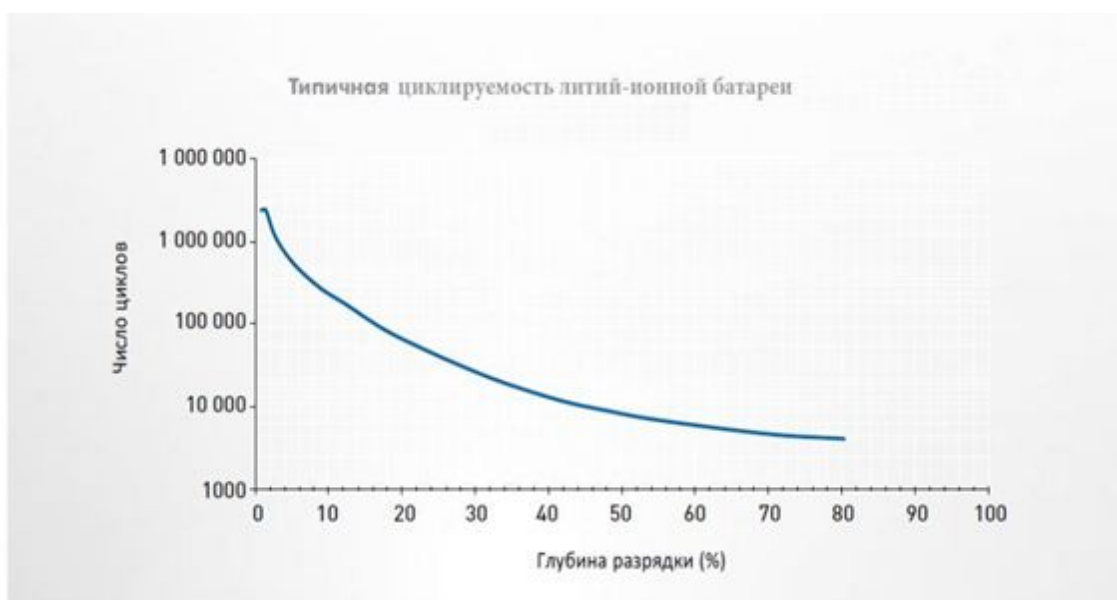


Рисунок 4.13– типичная зависимость ресурса ЛИА от глубины циклирования

4.4.6 Внутреннее сопротивление

При работе на комбинированную (постоянную и импульсную) нагрузку выбор ёмкости батареи и типа аккумулятора часто определяется требуемой величиной внутреннего сопротивления, которое обуславливает провал напряжения на входе электроприемника при прохождении импульса тока. Как правило, для снижения величины внутреннего сопротивления выбирают аккумуляторы со значительно бóльшей ёмкостью, чем этого требуется для питания электроприемников в постоянном режиме. Внутреннее сопротивление батареи определяется суммой величин внутренних сопротивлений последовательно соединенных аккумуляторов и сопротивлений силовых перемычек между ними. В данном случае речь идет об определении величины внутреннего сопротивления, измеренной в соответствии с (1). Согласно данному стандарту величина внутреннего сопротивления равна отношению просадки напряжения на выходе аккумулятора при протекании импульсного тока к амплитуде самого импульса тока (DC метод).

$$R_{akk} = \frac{\Delta U_{akk}}{\Delta I_{pulse}}$$

На рисунке 4.14 представлены графики зависимости величин внутреннего сопротивления от ёмкости для различных типов аккумуляторов. На графиках видно, что величина внутреннего сопротивления литий-ионного аккумулятора (круглые точки)

существенно ниже аналогичной величины для любого свинцово-кислотного аккумулятора одинакового номинала.

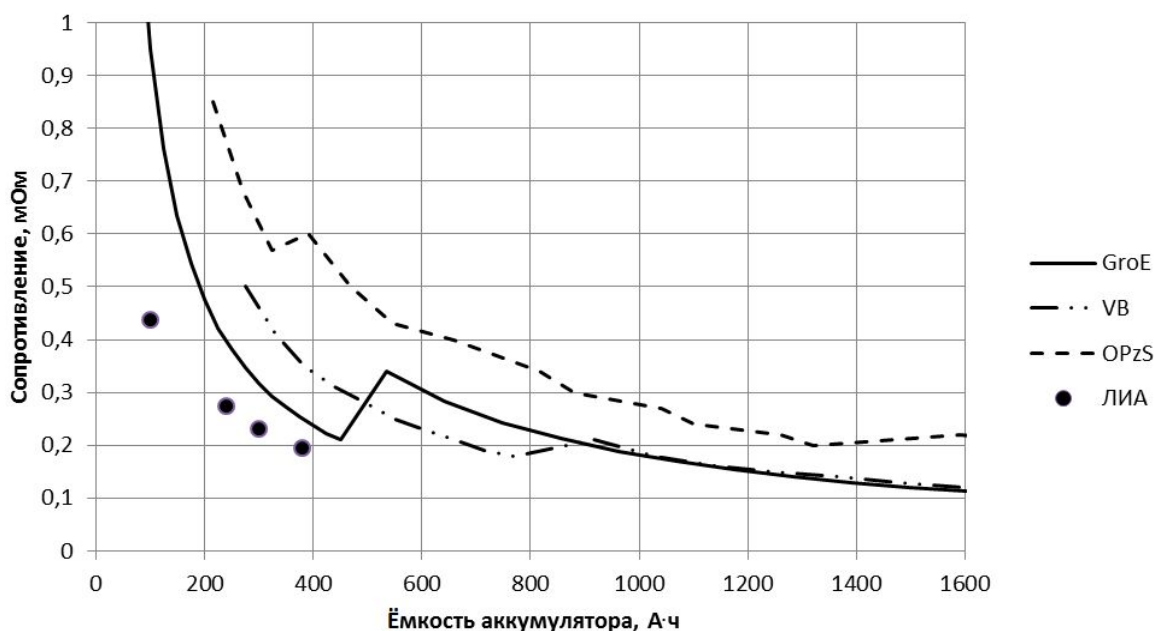


Рисунок 4.14 – Зависимость внутреннего сопротивления аккумуляторов различных типов от номинальной ёмкости

Примечание: изломы кривых на графиках сопротивления для СКБ соответствуют переходу на другие типы пластин.

Примечание: на графике величина внутреннего сопротивления ЛИА приведена к сопротивлению 2 В.

4.4.7 Саморазряд

Величина саморазряда ЛИА равна 1 – 3 % в месяц. По этому параметру ЛИА заметно превосходят другие типы аккумуляторов.

4.4.8 Поляризационный потенциал

Разность между напряжением, приложенным к аккумулятору, и его напряжением разомкнутой цепи, за вычетом падения напряжения на внутреннем сопротивлении, называется поляризационным потенциалом. Физический смысл его заключается в том, что для того чтобы начался процесс заряда (разряда) аккумулятора, конденсатор, образованный переходом электрод-диэлектрик-электролит, должен быть заряжен до определенной величины. Поляризационный потенциал равен суммарному напряжению заряда конденсаторов на двух электродах. Величина поляризационного потенциала для свинцово-кислотного аккумулятора равна примерно 140 мВ. Эта величина определяет снижение напряжения на аккумуляторе при переходе его из режима поддерживающего заряда (при напряжении 2,23 – 2,24 В) в режим разряда малым током (до напряжения примерно 2,09 В).

Для литий-ионного аккумулятора величина поляризационного потенциала, определенного таким образом, существенно ниже и равна примерно 3 - 5 мВ (16). В частности, это приводит к тому, что при переходе из буферного режима в автономный режим разряда малым током на нагрузку, на литий-ионной аккумуляторной батарее практически не происходит снижение напряжения по сравнению со свинцово-кислотной или щелочной аккумуляторными батареями. Это проиллюстрировано на рисунке 4.15, на котором представлен график изменения напряжения для трех типов батарей, имеющих в буферном режиме одинаковое напряжение – 233 В (типичное напряжение для систем оперативного постоянного тока).

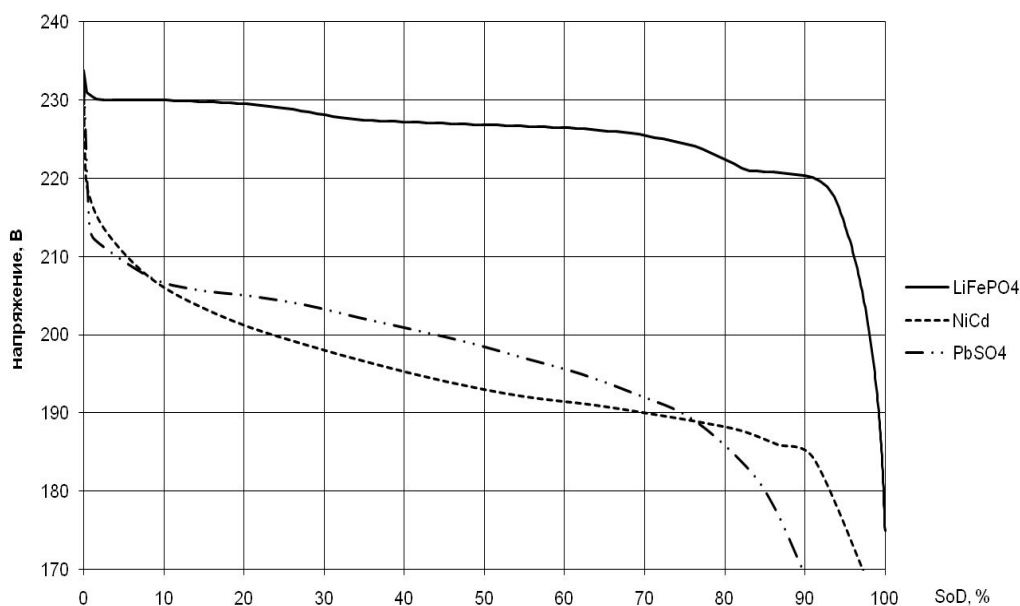


Рисунок 4.15 – Зависимость напряжения для различных типов аккумуляторных батарей 230 В от степени их разряда при разряде их токами $0,2C_n$

Поскольку для большинства электроприемников вторичного электрооборудования энергообъектов существуют ограничения на максимально и минимально допустимое напряжение питания, применение литий-ионных аккумуляторов в системах оперативного постоянного тока позволяет использовать батарею с бóльшим внутренним сопротивлением, и, таким образом, существенно снизить требуемый номинал батареи (в 2 – 3 раза) по сравнению со свинцово-кислотными аккумуляторами при работе с импульсной нагрузкой.

4.4.9 Коэффициент заряда и эффективность заряда

Коэффициент заряда K_{ch} определяется как отношение величины заряда, который необходимо сообщить батарее для достижения исходного заряженного состояния, к зарядной ёмкости. Коэффициент заряда всегда больше единицы. Величина, обратная коэффициенту заряда, называется эффективностью заряда:

$$\eta = 1 / K_{ch} ,$$

где η – эффективность заряда.

Для СКА $\eta \approx 0,90 - 0,95$ при номинальных токах заряда 0,1Сн. Измеренная эффективность заряда для ЛИА при тех же значениях тока составляет 0,98 – 0,99, то есть значительно выше. Данный параметр определяет КПД аккумулятора при его работе в режиме циклирования.

Эффективность заряда существенно зависит от величины токов заряда/разряда. Ниже представлены данные для различных типов аккумуляторов (30).

Максимально достижимая емкость в режиме быстрого заряда различных ЛИА			
Ток заряда	NMC	LFP	LTO
3C	81	92	99
4C	76	90	98
5C	72	85	96
6C	-	78	94

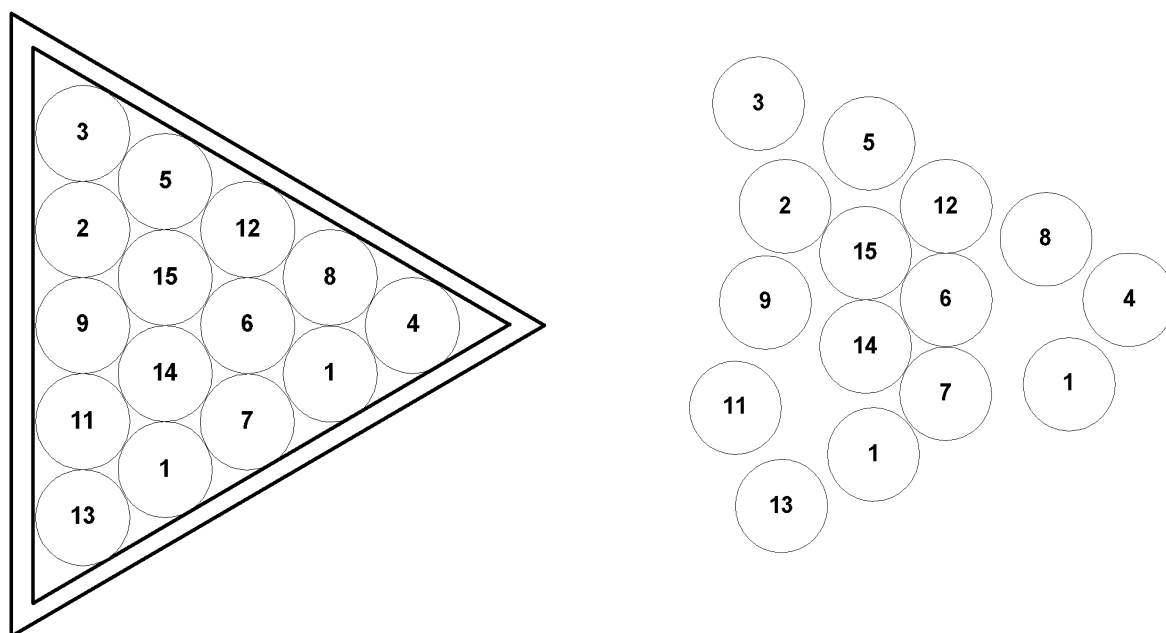
4.4.10 Необходимость балансировки

Для эксплуатации литий-ионной аккумуляторной батареи требуется периодическая балансировка (выравнивание степени заряда) аккумуляторов между собой. Это необходимо делать как при эксплуатации батареи в циклическом режиме, так и в буферном режиме (режиме поддерживающего заряда). В циклическом режиме основным источником разбалансировки аккумуляторов являются разброс емкостей отдельных аккумуляторов и неравномерность потерь энергии при заряде/разряде, вызванная разбросом значений внутренних сопротивлений. В буферном режиме источником разбалансировки является неравномерность потерь энергии вследствие саморазряда. Важно понять, что необходимость балансировки литий-ионных аккумуляторных батарей определяется не только (и не столько) несовершенством технологии их производства сегодня, не позволяющей изготавливать «одинаковые» аккумуляторы. Это определяется в основном теми особенностями процесса заряда, о которых писалось выше, в частности, неопределенностью самого понятия «100% заряд».

В случае свинцово-кислотных аккумуляторов состояние «100% заряженный аккумулятор» строго определено и соответствует конкретному состоянию электрохимической системы. Зарядно-подзарядное устройство, которое компенсирует токи саморазряда в батарее,

поддерживает это состояние с высокой степенью точности. Разбалансировка аккумуляторов в батарее не происходит.

У литий-ионной батареи состояние «100% заряженный аккумулятор» однозначно не определено, оно является условной величиной. С этой точки зрения, даже если в начальный момент времени все аккумуляторы литий-ионной батареи заряжены одинаково, с течением времени они неизбежно «разбегаются» по степени заряда. Для того, чтобы избежать этого, применяется балансировка, которая заключается в упорядочивании выравнивании степеней заряда различных аккумуляторов. Для иллюстрации вышесказанного можно привести следующий образ: 100% заряженная свинцово-кислотная аккумуляторная батарея может быть уподоблена пирамиде бильярдных шаров, собранных в треугольнике (рисунок 14.6а). Литий-ионную батарею можно сравнить с точно такой же пирамидой, но в отсутствие треугольника. В начальный момент времени пирамида шаров может быть упорядочена, но с течением времени шары могут немного «раскатиться» (рисунок 14.6б). Процесс балансировки заключается в упорядочивании раскатившейся пирамиды.



Р и с у н о к 14.6 – О б р а з н о е п р е д с т а в л е н и е
а к к у м у л я т о р н о й б а т а р е и

а –
с в и н ц о в о - к и с л о т н о й

б – л и т и й - и о н н о й

4.4.10.1 Методы балансировки

Различают пассивный и активный методы балансировки. В случае использования пассивного метода в процессе заряда аккумуляторной батареи, аккумуляторы, имеющие бóльшую степень заряженности, шунтируются специальными балансировочными резисторами, на которых рассеивается избыточная энергия.

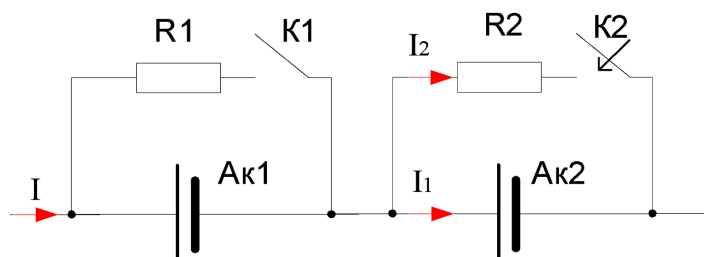


Рисунок 4.17 – Принцип действия пассивной балансировки

Система управления измеряет напряжение на аккумуляторе Ак1 и Ак2. Пусть аккумулятор 2 имеет бóльшую степень заряженности. Когда напряжение на аккумуляторе 2 превышает определенную уставку, система управления дает команду на замыкание силового ключа К2. При этом аккумулятор Ак2 заряжается меньшим током, либо вообще разряжается (если шунтирующий ток больше тока заряда). Как правило, реализованы системы, использующие ШИМ-модуляцию работы силового ключа, благодаря которой величина тока балансировки может плавно меняться.

Пассивная система балансировки имеет следующие достоинства:

- простота реализации;
- сравнительно низкая стоимость.

Пассивная система балансировки имеет следующие недостатки:

- может работать только при заряде;
- излишняя энергия не утилизируется.

В случае использования активного метода балансировки аккумуляторы, имеющие бóльшую степень заряженности (повышенное напряжение), отдают энергию менее заряженным аккумуляторам. Один из вариантов построения активной системы показан на рисунке 4.16. Аккумуляторы 1 и 2 через DC/DC преобразователи и трансформаторы подключены к общей шине переменного тока. В случае если аккумулятор 2 имеет более высокое напряжение, чем аккумулятор 1, то избыток энергии через трансформатор ТР1 поступает в аккумулятор 1 и, таким образом, дополнительно заряжает его.

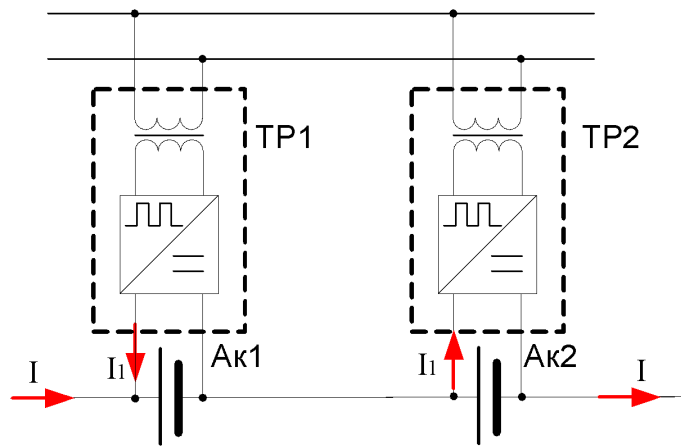


Рисунок 4.18 – Принцип действия активной балансировки

Активная система балансировки имеет следующие достоинства:

- может работать как при заряде, так и при разряде;
- излишняя энергия не теряется, а утилизируется;
- не нужен центральный контроллер.

Активная система балансировки имеет следующие недостатки:

- более высокая стоимость.

Какую систему балансировки применять – нужно решать в каждом конкретном случае. Как показывает практика, при эксплуатации батареи в буферном режиме пассивная система балансировки может быть не менее эффективна, чем активная. При эксплуатации батареи в циклическом режиме активная система балансировки, скорее всего, будет более эффективна.

4.4.11 Влияние разброса параметров на процесс заряда батареи

Как было указано выше, вследствие особенностей электрохимической реакции, литий-ионная аккумуляторная батарея ведет себя не так, как отдельный аккумулятор. Недостаточное понимание этого факта иногда приводит к тому, что режимы эксплуатации батареи выбираются неправильно, и батарея выходит из строя.

Помимо организации правильных алгоритмов работы батареи, важно чтобы разброс параметров аккумуляторов, из которых состоит батарея, был минимальным. Особенно критичен разброс емкостей отдельных аккумуляторов, который приводит к тому, что доступная емкость аккумуляторной батареи становится существенно ниже по сравнению с емкостью единичного аккумулятора.

На рисунке 4.19 представлен результат численного моделирования заряда литий-железо-фосфатной батареи током $0,2C$ до достижения среднего напряжения на аккумуляторе $3,70$ с переходом в режим зарядки при этом напряжении [18]. Разброс емкости был выбран $\pm 2,5\%$. При достижении степени заряда 94% напряжение на аккумуляторе 2

становится выше 3,70 В, и в этот момент заряд должен быть остановлен. Излом кривых 1 и 3 объясняется тем, что кривая напряжения аккумулятора 2 растет очень быстро (как гиперболическая функция). При расчете батареи, состоящей из большего числа частиц, этот излом сглаживается. Таким образом, видно, что при среднем значении напряжения на аккумуляторе, равном 3,70 В, максимальная степень заряженности, до которого может быть заряжена батарея, составляет не более 94%.

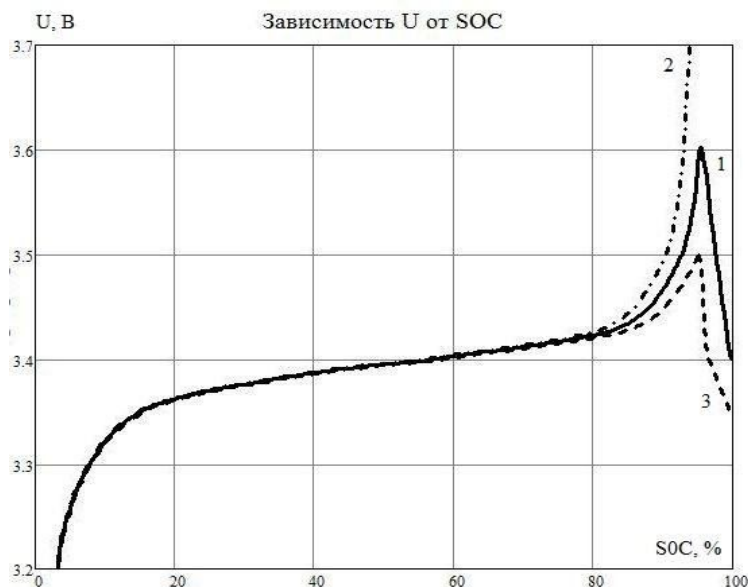


Рисунок 4.19 – График зависимости разброса напряжений на аккумуляторах, имеющих разброс емкостей, от SoC при зарядке до среднего напряжения 3,70 В. 1 – $\delta C = 0\%$, 2 - $\delta = +2,5\%$, 3 - $\delta = -2,5\%$

4.4.12 Сравнение разных типов аккумуляторов

В таблице представлены параметры для сравнения различных типов аккумуляторов.

	плотность энергии, Втч/кг	плотность мощности при разряде, Вт/кг	ресурс	темп. диапазон эксплуатации	безопасность	токсичность	быстрый заряд, 100%/час	количество Втч за 1U SD
--	---------------------------	---------------------------------------	--------	-----------------------------	--------------	-------------	-------------------------	-------------------------

				а ц и и				
	1	2	3	4	5	6	7	8
СКА	24, 1	25,9	600	3 0	высока я	высока я	0,12 5	3,3
KL	50	40	800	7 0	высока я	высока я	0,25	4,0
КН	45	200	150 0	7 0	высока я	высока я	0,25	0,8 3
LCo	150	300	150 0	6 0	низкая	низкая	1,0	4,0
LFP	100	250	300 0	6 0	высока я	низкая	1,0	2,5
NM С	200	350	300 0	6 0	средняя	низкая	1,0	1,0
LTO	70	500	800 0	6 0	высока я	низкая	0,25	4,0

4.4.13 Достоинства ЛИА

По сравнению с традиционными аккумуляторами ЛИА имеют следующие преимущества:

- **малые размеры и вес:** удельная энергоёмкость выше в 4 – 10 раз;
- **не требуют для своей эксплуатации специальную инженерную инфраструктуру:** могут располагаться в обычных помещениях, при этом занимают существенно меньшую площадь;
- **не содержит токсичных веществ;**
- **большие максимально допустимые токи разряда;**
- **высокие разрядные характеристики на малых временах разряда:** по сравнению с СКБ их эффективность возрастает примерно в 2-4 раза;
- **высокий КПД в цикле заряд/разряд;**
- **могут быстро заряжаться.**

4.4.14 Недостатки ЛИА

По сравнению с традиционными аккумуляторами ЛИА имеют следующие недостатки:

- **склонны к перезаряду:** необходимы специальные алгоритмы, ограничивающие избыточный заряд в буферном режиме;
- **необходимо использовать BMS;**

- **необходима периодическая балансировка:** как в буферном, так и в циклическом режиме;
- **они дороже:** цена 1 Втч запасенной энергии у ЛИАБ в среднем выше чем у СКБ.

5. Другие типы аккумуляторов

5.1 Литий-полимерные аккумуляторы

По своей электрохимической структуре литий-полимерный аккумулятор похож на обычный литий-ионный, но отличается тем, что вместо сепаратора, пропитанного жидким электролитом, использует твердый электролит, который напоминает пластиковую пленку. Эта пленка имеет диэлектрические свойства, но позволяет осуществлять обмен ионов. Также существуют литий-полимерные аккумуляторы, использующие гелеобразный электролит. В качестве химической основы электролита здесь по-прежнему применяются соли лития. Литий-полимерный аккумулятор заряжается и разряжается точно так же, как и литий-ионный.

Эти аккумуляторы хорошо работают при высоких температурах (60°C), но при комнатных температурах их внутреннее сопротивление заметно увеличивается. Кроме того, они критичны к внутреннему и внешнему КЗ, а также более уязвимы к механическим воздействиям.

5.2 Никель-натрий-хлорные аккумуляторы



Натрий никель-хлоридные аккумуляторы были изобретены в конце 1980-х годов специально для нужд электротранспорта. В настоящее время компания FZSonick производит линейку аккумуляторов ZEBRA.

В натрий никель-хлоридных аккумуляторах используются дешевые составляющие: расплавленный натрий, хлорид никеля, керамический твердый электролит и расплавленный алюмохлорид натрия (NaAlCl_4) в качестве жидкого электролита. Для работы данного аккумулятора необходимо поддерживать внутреннюю температуру на уровне плюс 270 – 350°C (минимум плюс 245°C). Поэтому аккумуляторные батареи ZEBRA имеют в своем составе нагреватель, воздушный охладитель и упакованы в стальной двустенный термоизолирующий корпус, между стенками которого имеется вакуумная прослойка.

Необходимость термоизоляции диктует большой размер самой батареи ZEBRA. Типичный представитель – батарея Z5C весит 195кг и запасает 16,8 кВтч электроэнергии.

Для правильной работы аккумуляторной батареи ZEBRA необходима система управления батареями, обеспечивающая ее подогрев и охлаждение (если нужно). Это является недостатком электрохимической системы. Еще одним ее недостатком является сравнительно высокое значение внутреннего сопротивления (вследствие чего производитель не рекомендует разряжать ее быстрее чем за 3 часа), а также то, что даже в режиме хранения на поддержание требуемой температуры требуется 100 – 120 Вт. Это затрудняет ее использование в системах хранения энергии. По своей цене батарея ZEBRA сопоставима с ценой литий-ионных аккумуляторов.

5.3 Натрий-серные аккумуляторы

Натрий-серный аккумулятор содержит анод, выполненный из натрия, катод, состоящий из смеси серы и графита, содержащиеся в расплавленном состоянии, разделённые твёрдым сепаратором из керамического алюминия. Рабочая реакция протекает при температуре порядка 300 – 350 °С. При понижении температуры электродов существенно возрастает внутреннее сопротивление аккумулятора. По своим свойствам натрий-серные аккумуляторы похожи на никель-натрий-хлорные.

Главное преимущество серно-натриевых аккумуляторов заключается в исключительно высокой удельной емкости. У реальных образцов этот показатель достигает 350 Втч/кг, что выше, чем у литий-ионных аккумуляторов.

Недостатки у этих аккумуляторов такие же как у никель-натрий-хлорных, причем для эксплуатации натрий-серных аккумуляторов требуется еще большая температура.

5.4 Проточные аккумуляторы

Проточный аккумулятор – это аккумулятор, в котором область взаимодействия компонентов, обеспечивающая интенсивность электрохимической реакции, и запасы компонентов разнесены между собой в пространстве. По своей конструкции проточные аккумуляторы похожи на топливные элементы. В проточных аккумуляторах жидкий электролит, представляющий собой раствор солей металлов, прокачивают через ядро, которое состоит из положительного и отрицательного электродов, разделенных мембраной. Возникающий между катодом и анодом ионный обмен приводит к выработке электричества. Это делает проточные батареи чрезвычайно гибкими: их объем может быть изменен путем увеличения размера резервуаров, а выходная мощность может изменяться путем регулирования площади мембраны. Проточная батарея может бездействовать в течение долгого времени без потери заряда и вне зависимости от экстремальных температур.

Но пока все проточные батареи обладают общим недостатком: после определенного числа циклов зарядки-разрядки им требуется замена электролита для поддержания емкости. К тому же в таких батареях в качестве электролитов обычно используются ванадий и бром, растворенные в кислоте. Такая комбинация эффективна, но она опасна, токсична и дорого стоит.

5.5 Перспективные аккумуляторы

5.5.1 Литий-воздушный аккумуляторы

Литий-воздушные (также известные как литий-кислородные) аккумуляторы по принципу действия схожи с литий-ионными. Литий-воздушные батареи электрохимически соединяют литиевый анод с атмосферным кислородом, причем в качестве катода используется углерод, а не тяжелые соединения, обычно находящиеся в литий-ионных аккумуляторах. Это означает, что литий-воздушные батареи могут обладать большей удельной энергоемкостью благодаря более легкому катоду и тому факту, что кислород доступен в окружающей среде, и его не нужно хранить в аккумуляторе. Теоретически, энергоемкость литий-воздушных аккумуляторов может быть в три раза выше, чем у обычных литий-ионных. Основной сложностью, сдерживающей коммерциализацию литий-воздушных аккумуляторов, является сложность их химического устройства и неустойчивость состояния, в течение которого они способны поддерживать высокий уровень интенсивности химической реакции. Также для этих батарей существует вероятность теплового разгона – неконтролируемого увеличения выделения тепла вследствие структурных изменений его материалов (в свою очередь, обусловленных избыточным выделением тепла).

5.5.2 Литий-серные аккумуляторы.

Применение литий-серных аккумуляторов позволяет отодвинуть границы теоретически достижимой плотности запасаемой энергии, которые существуют для литий-ионных аккумуляторов. Одна из технологий, позволяющая увеличить ёмкость, используя принципиально новые реакции взамен интеркаляции на электродах, это литий-серные аккумуляторы (Li-S), анод которых содержит металлический литий, а в виде активного материала для катода используется сера. Данная электрохимическая структура теоретически позволяет увеличить энергетические характеристики в 10 раз (практически в 2 – 3 раза). Кроме того, потенциально литий-серные аккумуляторы дешевле литий-ионных.

Список литературы

1. ГОСТ Р МЭК 60896.11-2015 «Батареи свинцово-кислотные стационарные. Часть 2. Закрытые типы. Общие требования и методы испытаний»
2. Стационарные свинцово-кислотные аккумуляторные батареи. Руководство по эксплуатации. Часть 1: Основные понятия, конструкция, режимы работы и области применения. Handbook (Part 1) Exide technologies. Edition 2, August 2006.
3. «Что должен знать каждый менеджер отдела продаж» – методическое пособие ООО «Ольдам», 2005 г.
4. Никель-кадмиевые и свинцово-кислотные аккумуляторы. Сравнение технологий. EnerSys, 2017 г.
5. Методика расчета и выбора аккумуляторных батарей серий Classic GroE и Classic OCSM для применения в энергетике. Exide technologies, 2005.
6. Правила и устройства электроустановок, М, изд.7, 2003 г.
7. A. Jossen, – Ladeverfahren II und Batterieemanagement. OTTI-forum, Ulm, May 2005.
8. Стандарт DIN 40729-1985 Элементы гальванические вторичные. Основные термины и определения.
9. Аккумуляторы для автономных и резервных систем.
<http://www.solbat.su/dopobr/batteries>
10. W.Rusch, K.Vassallo, G.Hart. Understanding the Real Differences Between GEL and AGM Batteries/ <http://www.battcon.com/>
11. ГОСТ Р МЭК 60050-482 Источники тока химические. Термины и определения;
12. Christian Glaize, Sylvie Genies – Lead and Nickel Electrochemical Batteries, 2012;
13. Отчет ПАО ЗАИТ – Рынок аккумуляторов России. Преимущества и недостатки щелочных аккумуляторов., 2014;
14. Tel.X Ni-Cd batteries for telecom network. Technical manual, SAFT, 2013;
15. Pistoia G. (ed.). Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications. – Rome, Italy, 2014 г.
16. Чудинов, Е.А. *Применение литий-железо-фосфатных аккумуляторных батарей в составе СОПТ на распределительных подстанциях и электростанциях* / Е. А. Чудинов, А. Н. Ворошилов, С.В. Кучак // Энергоэксперт: информационно-аналитический журнал – Москва: Издательский дом «Вся электротехника», 2016 – № 2 – С. 46 – 54

17. Фрэн Хоффард – Правильная эксплуатация может продлить жизнь литий-ионного аккумулятора. www.powerelectronics.com
18. Ворошилов А.Н. Литий-железо-фосфатная аккумуляторная батарея. Моделирование режима заряда / Ворошилов А.Н., Петров А.Н., Чудинов Е.А. // Новости электротехники 2017 – №2 с. 44 – 49
19. Отчет ПАО ЗАИТ, 2015;
20. КОКАМ Li-ion/Polymer Cell, brochure, 2016;
21. Rechargeable Battery SCiB Battery System Components, SBTE-001a 14-12
22. Pistoia G. (ed.). Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications. – Rome, Italy, 2014 г. – 634 p.
23. M. Takahashi et al. / Solid State Ionics 148 (2002) 283–289.
24. <http://www.spardbattery.com/New-LiFePO4-High-Temperature-Battery>.
25. http://www.tnd-battery.com/html_info/Certificates-8.html.
26. <http://ecec.mne.psu.edu/Pubs/2010-Zhang-JPS.pdf>
27. <http://www.batteryspace.com/prod-specs/9060.pdf>.
28. <http://epowerbikes.ru/wp-content/uploads/headway38120.pdf/>
29. Литий-ионная батарея Evolution. Техническое руководство. SAFT, 2015
30. Pistoia G. (ed.). Lithium-Ion Batteries: Advances and Applications. – Rome, Italy, 2014 г. – table 3.5.
31. Isidor Buchmann – Batteries in a Portable World. A Handbook on Rechargeable Batteries for Non-Engineers
32. <https://best-energy.com.ua/support/battery>
33. <http://www.mobipower.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=484>