

УДК 541.136

## НОВЫЙ СВИНЦОВО-КИСЛОТНЫЙ АККУМУЛЯТОР ДЛЯ МОРСКИХ ПОДВОДНЫХ АППАРАТОВ

Ю. Б. Каменев, М. В. Лушина, В. А. Яковлев, В. Н. Леонов

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

E-mail: Lishina@mail.wpens.net

Поступила в редакцию 28.09.09 г.

В работе предложена новая конструкция бака для герметичного свинцово-кислотного аккумулятора, работающего за бортом подводного аппарата в условиях повышенного внешнего давления. Такой бак является одновременно корпусом аккумулятора и компенсатором давления. Показано, что обязательным условием применения такого бака является использование гелеобразного электролита.

*Ключевые слова:* свинцово-кислотный аккумулятор, автономные аппараты, забортный источник тока, гелеобразный электролит.

In this paper a new design of a container is detailed for sealed lead-acid battery operating overboard of a submersible vehicle in conditions of increased ambient pressure. Such a container is both a battery jar and a pressure compensator. It has been shown that a mandatory requirement for such container use is an application of a gelled-electrolyte. Authors have offered a two-stage technology of filling of accumulators without using vacuum pumping.

*Key words:* lead-acid battery, self-contained devices, outboard power source, gel-like electrolyte.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время подводные аппараты находят широкое применение для решения большого числа важных и ответственных задач. Подводные аппараты обеспечивают проведение:

1) комплекса океанологических научных исследований (геологических, биологических, гидрофизических, гидроакустических и т. д.);

2) спасательных работ, связанных с поиском затонувших объектов и помощи их экипажам, с доставкой на грунт или подъемом на поверхность различных предметов;

3) испытаний морской техники.

Современные подводные аппараты различаются по:

— глубине погружения (малоглубинные — до 600 м, среднелуглубинные — до 2000 м, глубоководные — свыше 2000 м);

— обитаемости или необитаемости;

— способу перемещения под водой (плавающие, буксируемые, перемещающиеся по грунту);

— способу электропитания (автономные, кабельные);

— способу передачи информации (гидроакустические, кабельные);

— способу обеспечения статического состояния (якорные, донные, динамически позиционируемые).

Наиболее перспективными следует считать энергетически автономные подводные аппараты,

имеющие наибольший уровень оперативности и потенциальных возможностей. Источником движения таких аппаратов являются аккумуляторные батареи. Основная батарея подводного аппарата имеет запас энергии 50–160 кВт·ч. На его борту имеются также вспомогательные (10–20 кВт·ч) и аварийные источники тока. В настоящее время в качестве основных и вспомогательных аккумуляторных батарей в основном используют свинцово-кислотные аккумуляторы, а в качестве аварийных — серебряно-цинковые, никель-цинковые и никель кадмиевые. Известно [1] применение литий-ионной аккумуляторной батареи в качестве основного источника энергии в составе подводных аппаратов. Интерес представляет использование также никель-водородных аккумуляторов, имеющих прочный металлический корпус [2] и, следовательно, способных работать за бортом подводного аппарата. Современные никель-водородные аккумуляторы могут эксплуатироваться на глубинах до 300 м. Повышение глубины эксплуатации потребует увеличения толщины прочного корпуса, что приведёт к значительному снижению удельных энергетических характеристик таких аккумуляторов.

Свинцово-кислотные аккумуляторные батареи могут размещаться либо в отсеке подводного аппарата, либо за бортом, что определяет различное их исполнение. Наиболее перспективными следует считать забортные аккумуляторы, так как их применение позволяет повысить полезный объём отсеков подводного аппарата и эффективность использования последнего. Однако применение свинцовых аккумуляторов за бортом требует реализации

мероприятий по компенсации действия внешнего гидростатического давления, которое в условиях определенной газонаполненности аккумулятора может привести к его разрушению или попаданию в него морской воды. Для компенсации внешнего гидростатического давления в современных свинцово-кислотных аккумуляторах используются дополнительные камеры с эластичными стенками и клапаном, заполненные электролитом. Электролит из такой камеры компенсирует объемные изменения электролита в аккумуляторе, связанные со сжатием и повышением растворимости газов, находящихся в нем. Другой путь компенсации внешнего гидростатического давления основан на применении диэлектрической жидкости, отделяющей электролит аккумулятора от морской воды. В этом случае аккумуляторная батарея помещается в специальный контейнер с диэлектрической жидкостью. Понятно, что оба способа компенсации внешнего давления значительно уменьшают удельные массовые и объемные характеристики свинцового аккумулятора и снижают его конкурентоспособность по отношению к другим электрохимическим системам.

В настоящее время основной тенденцией развития свинцовых аккумуляторов является переход на их герметичное исполнение. Применение таких аккумуляторов позволяет значительно увеличить срок службы аккумуляторной батареи, снять ограничения по ее ориентации в пространстве, практически исключить газообразование и существенно снизить объем работ по ее обслуживанию. При этом аккумуляторы сохраняют самую низкую стоимость и высокое качество энергии. Однако относительно высокое газонаполнение герметичных свинцовых аккумуляторов не позволяет использовать их в качестве заборного источника тока подводного аппарата, так как внешнее гидростатическое давление неизбежно приведет к разрушению их полимерных корпусов.

Целью настоящей работы явилось определение путей, позволяющих использовать герметичный свинцово-кислотный аккумулятор как заборный источник тока для подводных аппаратов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Авторами настоящей работы предложено использовать для заборных аккумуляторов бак из термоэластопласта, который выполняет одновременно роль корпуса и компенсатора давления [3]. Стенки такого бака могут значительно деформироваться при воздействии внешнего гидростатического давления без их разрушения.

Термоэластопласты представляют собой термопластичные эластомеры, которые при обычных температурах обладают свойствами резины. Их условная прочность и относительное удлинение составляют соответственно 6–9 МПа и 200–250%. В настоящей работе был использован термоэластопласт «Армлен ПП ТЭП-6», представляющий собой полипропилен с каучуком, имеющим условную прочность и относительное удлинение соответственно 9 МПа и 250%. Внешний вид бака из термоэластопласта показан на рис.1.

Герметичный свинцово-кислотный аккумулятор с абсорбированным электролитом имеет относительно высокие свободный газовый объем (10–15%) и газовую пористость элементов электродного блока. При внешнем давлении это будет приводить к значительным деформациям стенок бака и нежелательному воздействию их на электродный блок. С целью исключения этого необходимо иметь большой зазор между стенками бака и электродным блоком, что приведет к снижению удельных емкостных характеристик аккумулятора. Снизить свободный газовый объем аккумулятора можно за счет замены абсорбированного жидкого электролита на гелеобразный электролит. В этом случае газовые каналы между электродами, обеспечивающие высокую эффективность замкнутого кислородного цикла, образуются не за счет ограничения электролита и нахождения его только в объеме электродного блока, а за счет образования трещин в гелеобразном электролите в межэлектродном пространстве. Таким образом, в герметичных аккумуляторах с гелеобразным электролитом весь внутренний объем бака за пределами электродного блока может быть заполнен электролитом, что снизит свободный газовый объем и, как следствие этого, величину деформации стенок бака. Это позволит иметь минимальный зазор между ними и электродным блоком и обеспечит высокую объемную удельную энергию аккумулятора.

Следует отметить, что деформирование стенок аккумулятора при воздействии на него внешнего гидростатического давления будет способствовать закрытию газовых каналов в гелеобразном электролите, что в условиях разряда (при погружении подводного аппарата) будет снижать внутреннее сопротивление аккумулятора и повышать его разрядные характеристики. При последующем заряде (в условиях отсутствия внешнего давления) газовые каналы в межэлектродном пространстве будут восстанавливаться за счет давления пузырьков водорода на гелеобразный электролит и обеспечивать эффективность кислородного цикла.



Рис.1. Внешний вид бака из термоэластопласта

Таким образом, условием применения баков из термоэластопласта для аккумуляторов подводных аппаратов является использование гелеобразного электролита.

Учитывая, что вязкость гелеобразного электролита в 5–6 раз превышает вязкость обычного жидкого электролита, заполнение герметичных аккумуляторов гелеобразным электролитом, как правило, проводят при вакуумировании аккумулятора. Наиболее распространёнными в мировой практике являются следующие способы заливки гелеобразным электролитом.

1. *Заполнение ячейки самотеком электролита.* Это наиболее медленный способ, который к тому же приводит к неравномерному распределению электролита по объёму электродного блока. Способ применяется для аккумуляторов, в которых отношение высоты электрода к толщине сепаратора не превышает 50.

2. *Заливка 60% электролита самотеком и последующее вакуумирование аккумулятора.* Далее добавляют оставшийся электролит.

3. *Вакуумирование аккумулятора с последующим добавлением 35% электролита и повторным вакуумированием.* Далее добавляют еще 35% электролита, аккумулятор вакуумируют и заливают оставшиеся 30% электролита.

Вакуумирование можно производить в «мягком» вакууме, когда давление несколько ниже атмосферного, и в «жестком» вакууме — при давлении

не выше 2 кПа. В последнем случае гарантируется быстрое заполнение пластин электролитом.

Однако применение эластичных баков создаёт проблемы при выполнении операции заполнения под вакуумом, так как при этом происходит значительная деформация стенок бака. С другой стороны, отказ от вакуумирования не позволяет качественно заполнить аккумуляторы гелеобразным электролитом.

С целью повышения эффективности заполнения электродов электролитом нами была предложена двухстадийная технология заполнения аккумуляторов без применения вакуумирования. На первой стадии аккумуляторы заливали жидким электролитом (раствор серной кислоты с плотностью  $1.28 \text{ г/см}^3$ ). После выдержки, в течение которой электролит заполнял поры электродов, жидкий электролит сливали и аккумуляторы заполняли гелеобразным электролитом. Гелеобразный электролит готовили путем смешения серной кислоты с плотностью  $1.28 \text{ г/см}^3$  и аэросила  $\text{SiO}_2(5\text{мас.}\%)$ .

Эффективность двухстадийной технологии заполнения была проверена на основе проведения сравнительных испытаний путем непрерывного циклирования герметичных аккумуляторов с номинальной емкостью 110 А·ч, изготовленных с использованием различных технологий заполнения электролитом. Были испытаны аккумуляторы с заполнением гелеобразным электролитом без вакуумирования и заполнением по вышеописанной

двухстадийной технологии. Циклирование проводили путем чередования четырёхступенчатых зарядов и разрядов током 5-часового режима в течение трех часов. Через каждые 20 циклов проводили контрольный разряд током 10-часового режима до конечного напряжения 1.75 В.

На рис. 2 представлены результаты сравнительных испытаний герметичных аккумуляторов с различными технологиями заполнения электролитом. Из рис. 2 видно, что применение двухстадийной технологии заполнения позволяет повысить емкостные характеристики герметичных аккумуляторов. Это связано с повышением коэффициента использования активных масс за счет более качественного заполнения электродов электролитом.

На рис. 3 показаны значения напряжения в конце заряда аккумуляторов, изготовленных с применением различной технологии заполнения

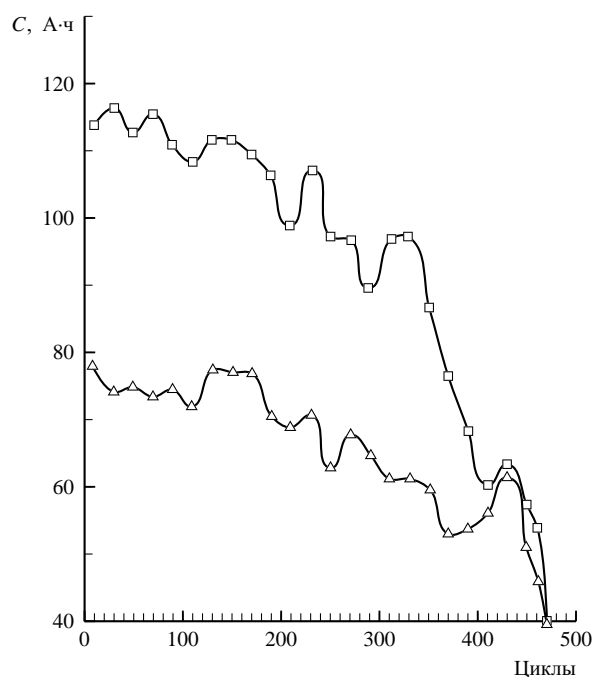


Рис. 2. Изменение емкости на 10-часовом режиме разряда в процессе циклирования герметичных аккумуляторов с различными технологиями заполнения электролитом: заполнение гелеобразным электролитом без вакуумирования ( $\Delta$ ), двухстадийная технология заполнения ( $\square$ )

электролитом. При отсутствии процесса рекомбинации кислорода напряжение в конце заряда определяется потенциалами двух газовых электродов, работающих независимо, и составляет 2.70–2.75 В. При формировании газовых каналов в межэлектродном пространстве и протекании процесса кислородной рекомбинации напряжение в конце заряда снижается до значений 2.30–2.50 В за счет деполяризации отрицательного электрода. Степень

снижения напряжения аккумулятора определяется скоростью восстановления кислорода на отрицательном электроде. На рис.3 видно, что в течение первых ста циклов формирование газовых каналов в межэлектродном пространстве аккумуляторов неустойчиво. В дальнейшем рекомбинация кислорода достаточно стабильна, о чем свидетельствует устойчивое снижение напряжения в конце заряда. Следует отметить, что для аккумуляторов, заполненных электролитом по двухстадийной технологии, напряжение в конце заряда ниже, чем для аккумуляторов, заполненных только гелеобразным электролитом. Это указывает на то, что эффективность кислородного цикла для таких аккумуляторов выше, что может быть связано с менее затрудненным выходом кислорода на внешнюю границу электрода с последующим формированием газовых каналов.

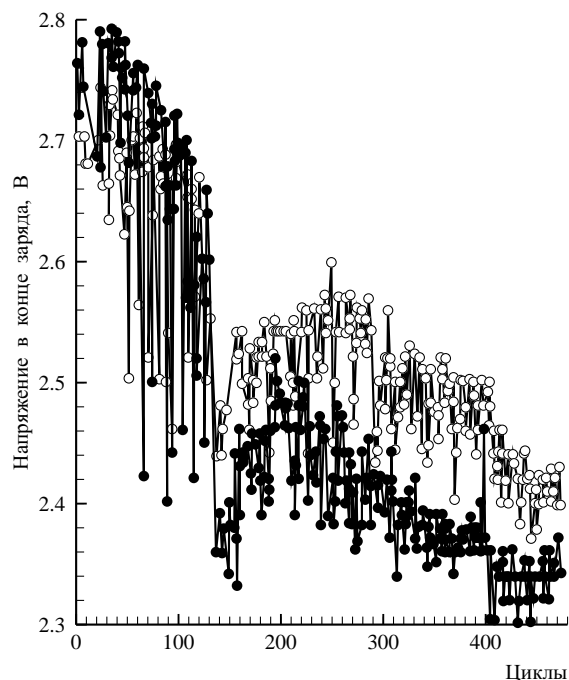


Рис. 3. Изменение конечного зарядного напряжения в процессе циклирования герметичных аккумуляторов с различной технологией заполнения электролитом: заполнение гелеобразным электролитом без вакуумирования ( $\circ$ ), двухстадийная технология заполнения ( $\bullet$ )

Для проведения испытаний герметичных свинцовых аккумуляторов в баках из термоэластопласта в условиях высокого внешнего гидростатического воздействия были изготовлены аккумуляторы с номинальной емкостью 170 А·ч. Положительные токоотводы отливали из сплава Pb-Sb-Sn-Se, а отрицательные — из сплава Pb-Ca. Была использована двухстадийная технология заполнения аккумуляторов электролитом. Гелеобразный электролит готовили путем смешения серной кислоты

с плотностью  $1.28 \text{ г/см}^3$  и 5 мас.% аэросила ( $\text{SiO}_2$ ). Было испытано 3 аккумулятора.

Испытания аккумуляторов включали в себя следующие этапы:

- 1) циклирование аккумуляторов с целью набора емкости (9 циклов);
- 2) проведение контрольного разряда током в нормальных условиях (цикл № 10);
- 3) проведение контрольного разряда в условиях высокого гидростатического воздействия (цикл № 11);
- 4) проведение контрольного разряда в нормальных условиях (цикл № 12);
- 5) разборка аккумуляторов с целью оценки состояния электродного блока после испытаний на воздействие внешнего давления.

Разряды на этапе набора емкости проводили током 8.5 А. Все контрольные разряды проводили током 17 А до конечного напряжения 1.75 В.

Испытания на воздействие внешнего гидростатического давления проводили в специальной гидробарокамере. Давление во время контрольного разряда составляло 5.1 МПа.

В таблице показано изменение емкости аккумуляторов в процессе проведения контрольных разрядов №10–12. Из таблицы видно, что аккумуляторы в баке из термоэластопласта сохраняют свою работоспособность при воздействии на них высокого внешнего гидростатического давления. Отмечено некоторое повышение емкости для аккумуляторов, разряжаемых под давлением, что связано со снижением газозаполнения аккумулятора и повышением использования активных масс.

Результаты испытаний

№ цикла	Разрядная ёмкость на 10-часовом режиме, А·ч		
	Аккумулятор №1	Аккумулятор №2	Аккумулятор №3
10	170	172	175
11	175	176	177
12	173	173	175

Удельная объемная энергия аккумулятора в баке из термоэластопласта составляет  $81.6 \text{ Вт·ч/дм}^3$ . Удельная объемная энергия промышленно выпускаемого аккумулятора номинальной емкостью 200 А·ч, предназначенного для работы за бортом подводного аппарата и имеющего внешний компенсатор давления, составляет  $65\text{--}70 \text{ Вт·ч/дм}^3$ . Таким образом, использование бака из термоэластопласта позволяет увеличить объемную удельную энергию аккумулятора на 11–16%.

На рис.4 показан электродный блок аккумулятора с баком из термоэластопласта после испытаний на воздействие внешнего гидростатического давления. Осмотр электродного блока показал отсутствие каких-либо деформаций и разрушений.



Рис. 4. Внешний вид электродного блока аккумулятора с баком из термоэластопласта после испытаний на воздействие внешнего гидростатического давления

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показана возможность применения баков из термоэластопласта для герметичных свинцово-кислотных аккумуляторов, работающих за бортом подводных аппаратов. Применение таких баков позволяет исключить из конструкции аккумуляторов внешние компенсационные устройства и, соответственно, повысить их удельные объемные характеристики.

Показано, для применения баков из термоэластопласта необходимо использование в аккумуляторе гелеобразного электролита, что обеспечивает снижение свободного газового объема.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gitzendanner R., Puglia F., Martin C. // J. of Power Sources. 2004. Vol.136. P.416–418.
2. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003. 740 с.
3. Пат. 2296394 РФ, (приоритет: 14.06.2005). Герметизированный свинцовый аккумулятор.