

DOI: 10.18721/JEST.230223

УДК 001:929

*А.И. Демидов, Б.В. Черновец*

## **АККУМУЛЯТОР ЭДИСОНА (к 170-летию со дня рождения изобретателя)**

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

Приведена история создания выдающимся американским изобретателем Т.А. Эдисоном никель-железного аккумулятора. Рассмотрены конструкции электродов и электрохимические процессы, протекающие при разряде и заряде аккумулятора. В очерке показаны этапы тяжелой и кропотливой работы, приведшей к созданию аккумулятора — «прочного как броненосец, и точного как часы».

ЩЕЛОЧЬ; АККУМУЛЯТОР; ЖЕЛЕЗО; НИКЕЛЬ.

*Ссылка при цитировании:*

А.И. Демидов, Б.В. Черновец. Аккумулятор Эдисона (к 170-летию со дня рождения изобретателя) // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 2. С. 242–248. DOI: 10.18721/JEST.230223

*A.I. Demidov, B.V. Chernovets*

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, Saint-Peterburg, Russian Federation

## **EDISONS SECONDARY CELL (for the 170th anniversary of his birthday)**

The history of the creation of the nickel-iron battery by the famous American inventor T.A. Edison is discussed. The design of the electrodes is considered along with the electrochemical processes occurring during charge and discharge of a battery. In this review, phases of the hard work which led to the invention of the battery are demonstrated. The battery appeared «strong as a battleship and accurate as a clock».

ALKALI; SECONDARY CELL; IRON; NICKEL.

*Citation:*

A.I. Demidov, B.V. Chernovets, Edisons secondary cell (for the 170<sup>th</sup> anniversary of his birthday), St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (02) (2017) 242–248, DOI: 10.18721/JEST.230223

Мы живем в мире с растущей численностью населения и непрерывно развивающейся промышленностью, что неизбежно сопровождается увеличением потребления энергии. В связи с этим растет роль сохранения и преобразования различных видов энергии. Наиболее эффективными для аккумуляции энергии и последующего преобразования ее в электрическую форму оказались электрохимические процессы. По-видимому, наибольший вклад в разработку и производство вторичных химических источников тока в начале XX века внес выдающийся американский изобретатель Томас Альва Эдисон

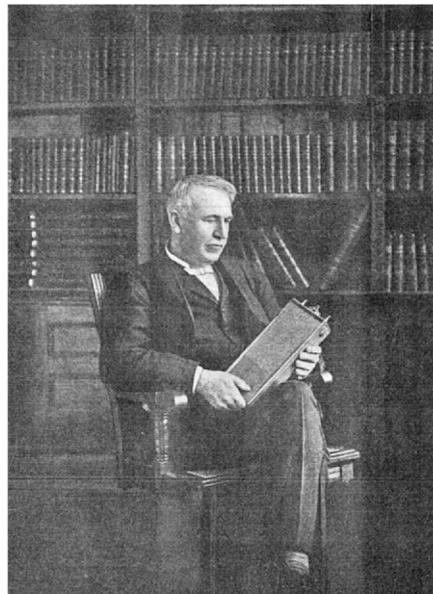
(1847–1931), на имя которого зарегистрировано 1093 патента в США и еще 1239 патентов в 34 государствах [1]; многие из них стали основой современной цивилизации [2]. В 1901 году Эдисон получает патент на обратимую гальваническую батарею (щелочной железо-никелевый аккумулятор, в современной терминологии — никель-железный аккумулятор) [3]: «Все, кого это может касаться, должно стать известным, что я, Томас А. Эдисон, гражданин Соединенных Штатов, проживающий в Левелин-Парке, графство Эссекс, штат Нью-Джерси, изобрел определенное и полезное усовершенствование

обратимых гальванических батарей, подробности которого излагаются далее».

После многочисленных опытов по выбору исходного вещества для изготовления активной массы отрицательного электрода аккумулятора Эдисон остановился на моносulfиде железа — FeS. Измельченный моносulfид железа смешивали с чешуйчатым графитом в соотношении 8 : 1 по массе. Затем эту смесь смачивали 20 %-м раствором КОН и набивкой помещали в карманы электрода [3] (рис. 1, Fig.1 — вид спереди; электрод, имеющий три кармана; Fig.2 — сечение 2–2; Fig.3 — сечение 3–3. Перфорированные пластины 1 и 2, изготовленные из никелевой фольги, образуют карман, в который помещена активная масса электрода).

Чешуйки графита были исключительно тонкими, и большая площадь их поверхности обеспечивала существенную электрическую проводимость активной массы. Собранный электрод подвергали циклическому электрохимическому окислению и восстановлению в растворе КОН. После нескольких циклов вся сера удалялась из активной массы, и электрод становился готовым для использования. Так получали железный отрицательный электрод аккумулятора (анод).

Эдисон установил экспериментально, что никель или кобальт в своих низших оксидах в контакте с проводником в щелочном растворе могут быть почти полностью электрохимически окислены до высшей степени окисления. В свою очередь, обратный процесс перевода высших оксидов в низшие проходит чрезвычайно легко. Воспользовавшись этим фактом, Эдисон сконструировал электрод, обладающий большой емкостью, малой массой и стабильными характеристиками. В качестве исходного вещества для изготовления активной массы положительного электрода аккумулятора был выбран гидроксид никеля (II). Порошкообразный гидроксид никеля (II) смешивали с чешуйчатым графитом в соотношении 7 : 3 по массе. Затем эту смесь смачивали раствором КОН и помещали набивкой в карманы электрода. Собранный электрод подвергали анодной поляризации (заряд) длительное время в растворе КОН при плотности тока примерно  $8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , в результате он становился готовым для использования в качестве положительного электрода аккумулятора (катода).

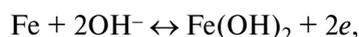


Т.А. Эдисон и его изобретение

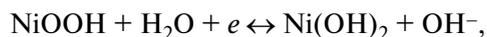
T. A. Edison and his invention

Описанные выше два электрода образуют электрохимическую ячейку (аккумулятор), которая в заряженном состоянии состоит из железа в металлической форме и гидроксида никеля в высшей степени окисления, разделенных электролитом — водным раствором КОН.

В соответствии с современными представлениями электрохимически активным веществом заряженного окисно-никелевого электрода служит метагидроксид никеля — NiOOH, разряженный электрод состоит из гидроксида никеля (II) [4]. Процессы на электродах при разряде и заряде аккумулятора могут быть описаны следующим образом:

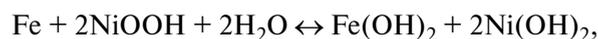


$$E_1^\circ = -0,876 \text{ В [5];}$$



$$E_2^\circ = 0,491 \text{ В [6].}$$

Суммарное уравнение реакции:



$$\Delta E^\circ = 1,367 \text{ В [5],}$$

где  $E_1^\circ$ ,  $E_2^\circ$  и  $\Delta E^\circ$  — соответственно стандартные потенциалы реакций и стандартная ЭДС. Расчетная удельная энергия —  $306 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$  [7].

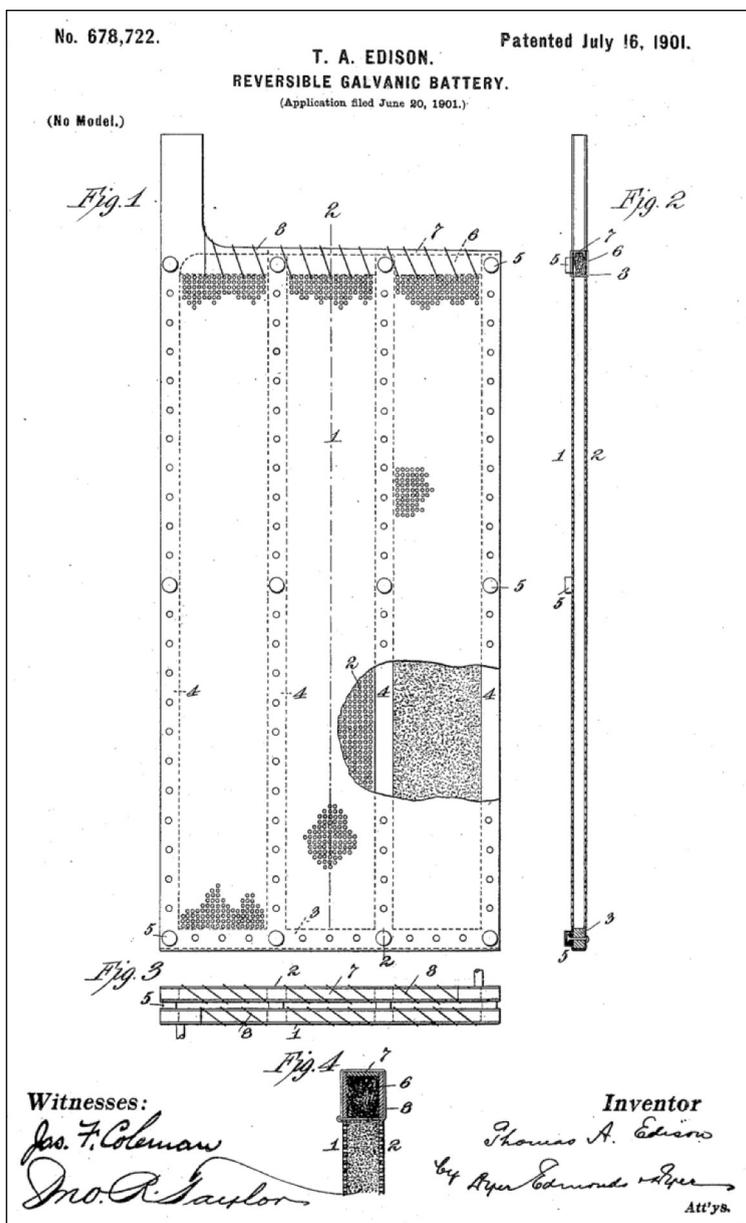


Рис. 1. Конструкция электрода аккумулятора [3]

Fig. 1. The design of the electrode of the battery [3]

Удельная энергия аккумулятора Эдисона —  $22 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ , что в три раза больше, чем у свинцово-кислотных аккумуляторов того времени; среднее напряжение разряда — около 1 В [3].

Аккумуляторы Эдисона начали поставляться на рынок Соединенных Штатов в 1903 году, в Европе — с осени 1906-го [8]. Всего было продано примерно 1000 экземпляров [9]. Несмотря

на то, что они были дороже свинцово-кислотных, аккумуляторы имели успех и быстро раскупались, так как обладали меньшей массой и требовали меньших затрат при эксплуатации.

В 1904 году на Всемирной выставке в г. Сент-Луисе (штат Миссури, США) аккумуляторами Эдисона были оборудованы 30 катеров, предназначенных для прогулок по Большому бассейну

и демонстрации надежности энергетической установки [10]. Эдисон разработал стандартный тип щелочного аккумулятора для электромобилей (standard automobile cell) с удельной энергией  $26 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Один из электромобилей, снабженный батареей аккумуляторов Эдисона, изображен на рис. 2 [11].

Однако от потребителей стали поступать рекламации по поводу недостатков щелочных аккумуляторов Эдисона: характеристики аккумуляторов не всегда были устойчивы из-за нарушения контакта между гидроксидом никеля и чешуйчатым графитом; корпуса аккумуляторов давали течь [10].

Верный своим принципам Эдисон останавливает производство аккумуляторов и даже скупает по продажной цене все дефектные экземпляры. Далее он совершенствует конструкцию и состав положительных электродов, технологию изготовления корпуса и сборки аккумулятора, применяя автогенную сварку, изменяет состав электролита, добавляя к гидроксиду калия небольшое количество гидроксида лития. Чтобы проверить прочность и устойчивость аккумулятора к механическим нагрузкам, Эдисон придумал два способа испытаний. Сначала аккумулятор подвергали тряске 2000000 раз, а затем батарею аккумуляторов укрепляли на деревянном помосте железной тележки, которую 500 раз с разбега ударяли о каменную стену. Такие испытания должны были пройти все аккумуляторы, выпускаемые заводом Эдисона [11].

С 1908 года активный материал положительного электрода стали помещать в никелированные стальные трубки [12]. Трубки изготавливали из стальной ленты, прокатанной в холодном состоянии и перфорированной на специальных вальках, пробивающих 80–90 отверстий на  $1 \text{ см}^2$ . Далее ее никелировали, отжигали в атмосфере водорода, скручивали в спирали правого или левого направления витков и получали в итоге трубки диаметром 6,35 мм и длиной 101,6 мм [11]. На каждой трубке для ее упрочнения устанавливали восемь колец. Внутри этих трубок впрессовывали гидроксид никеля (II) с электропроводной добавкой – лепестковым никелем [12]. Лепестковый никель представлял собой квадратики со стороной 1,6 мм и толщиной 0,001 мм, полученные способом электролитического осаждения. Лепестковый никель имел очень низкую насыпную плотность:

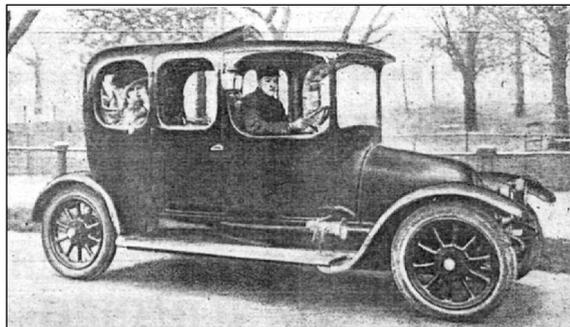


Рис. 2. Электромобиль, снабженный аккумулятором Эдисона

Fig. 2. The electric vehicle equipped with a battery of Edison

один кубометр лепестков весил всего около 56 кг. При сборке положительного электрода правые и левые спирали чередовали, чтобы компенсировать напряжения, которые могли бы искривить трубки (рис. 3, *a*). Отрицательные пластины тоже были составными, их собирали из меньших элементов в форме небольших прямоугольных ящичков (ламелей), внутри которых находилась активная масса отрицательного электрода (рис. 3, *b*).

Только в 1909 году Эдисон пришел к заключению, что конструкция аккумулятора окончательно отработана. Промышленное освоение новых типов аккумулятора было начато в 1909 году и завершено в течение года [8].

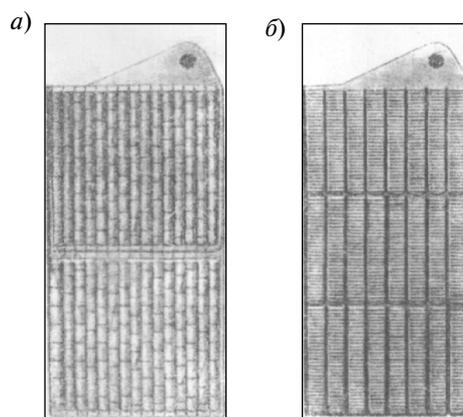


Рис. 3. Положительный (*a*) и отрицательный (*b*) электроды никель-железного аккумулятора

Fig. 3. Positive (*a*) negative and (*b*) the electrodes of the Nickel-Iron battery

Их стали изготавливать на заводе Edison Storage Battery Co под марками А3, А4, А5, А6, А8, А10, А12 и В1, В2, В4, В6. Позднее добавились типы G4, G5, G6, G7, G9, G11, G14, G18 и L20, L30, L40. Числа указывали количество положительных электродов в каждом аккумуляторе. Оба наружных электрода были отрицательными, и, следовательно, аккумуляторы имели, например, 5, 6, 7, 9, 11 или 13 отрицательных электродов [9, 11, 13, 14]. Аккумуляторы типа В имели электроды, высота которых была несколько меньше электродов аккумуляторов типа А. Не-

которые типы имели дополнительные литеры: Н — High (с большей высотой каждой банки, позволявшей заливать больше электролита); HW — High Wide (банки изготавливались выше и шире обычных с той же целью). Характеристики аккумуляторов, выпускавшихся на заводе Эдисона, приведены в таблице.

Аккумуляторы Эдисона обладали высокими значениями удельной энергии. Так, например, аккумулятор типа В» имел удельную энергию 20 Вт·ч·кг<sup>-1</sup>; у аккумуляторов больших размеров эта характеристика достигала 22–23 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> [9].

**Характеристики аккумуляторов Эдисона типов А, В, G и L**

**Characteristics of the batteries of the Edison type A, B, G and L**

Тип аккумулятора	Номинальная емкость, А·ч	Ток заряда и разряда, А	Напряжение разряда, В	Размеры, мм			Масса, кг	
				длина	ширина	высота	аккумулятора	электролита
A3	120	24	1,2	66	128	342	5,5	1,9
A4	150	30	1,2	66	128	342	6,1	1,8
A5	185	37,5	1,2	96	128	342	8,5	2,8
A6	225	45	1,2	96	128	342	8,6	2,7
A8	300	60	1,2	125	128	355	12,4	3,6
A10	375	75	1,2	154	135	355	15,2	4,5
A12	450	90	1,2	185	135	355	18	5,4
B1	3	18	1,2	—	—	—	—	—
B2	40	8	1,2	40	128	222	1,9	0,5
B4	80	16	1,2	66	128	222	3,5	0,9
B6	120	24	1,2	96	128	222	5,3	1,35
G4	30	100	1,2	—	—	—	—	—
G5	37	125	1,2	—	—	—	—	—
G6	45	150	1,2	—	—	—	—	—
G7	52	175	1,2	—	—	—	—	—
G9	67	225	1,2	—	—	—	—	—
G11	82	275	1,2	—	—	—	—	—
G14	105	350	1,2	—	—	—	—	—
G18	135	450	1,2	—	—	—	—	—
L20	3	12	1,2	—	—	—	—	—
L30	5	18	1,2	—	—	—	—	—
L40	7	25	1,2	—	—	—	—	—

Отдача аккумуляторов по емкости при 7-часовом заряде и разряде на нормальном токе составляла 75–80 %, по энергии – 55–60 %. Лабораторные испытания показали, что аккумуляторы типа А выдерживают 4000 зарядно-разрядных циклов нормальным током без потери емкости. Это соответствовало службе аккумулятора в течение десяти лет при условии ежедневного полного разряда и заряда.

Щелочные аккумуляторы Эдисона нашли применение на грузовых и пассажирских автомобилях. Электромобили пользовались спросом в Соединенных Штатах в начале XX века. Снабженные аккумуляторами Эдисона электровозы были чрезвычайно удобны и экономичны при работе на подъездных путях и на внутренних заводских железнодорожных сетях. Аккумуляторы Эдисона оказались удобными при их использовании для освещения и питания всевозможных автономных объектов. Большим и долговременным спросом во многих странах щелочные аккумуляторы пользовались для освещения в горной промышленности и на железнодорожном транспорте. Эдисон создал электрический фонарь, укрепляемый на каске шахтера с питанием от аккумулятора, подвешиваемого на поясе. Это позволило отказаться от пламенных ламп с сетками Дэви, что способствовало уменьшению несчастных случаев.

Щелочной аккумулятор нашел свое применение и в области, не принятой первоначально в расчет изобретателем — в составе энергоустановок подводных лодок. Под водой дизель-электрическая лодка приводится в движение винтом, вращаемым электродвигателем, подключенным к аккумуляторной батарее. Если батарея состоит из свинцовых аккумуляторов, то газы, выделяющиеся при зарядке, — сернистый газ, мышьяковистый водород, сурьмянистый водород (поскольку активную массу электродов для повышения эксплуатационных характеристик ле-

гируют мышьяком и сурьмой) — содержат мелкие капельки серной кислоты, попадают в воздух, вдыхаемый экипажем, и вызывают его отравление. Еще хуже обстоит дело, если морская вода приходит в соприкосновение с электролитом свинцово-кислотной батареи: образуется хлорид водорода – газ, вдыхание которого может привести к удушью, ожогам глаз, а в тяжелых случаях — к отеку легких. При контакте соленой воды со щелочным электролитом газов не образуется. Кроме того, аккумулятор Эдисона для подводных целей снабжен приспособлением, которое устраняет попадание капелек электролита в воздушное пространство лодки. Самые строгие и тщательные испытания показали преимущество щелочной аккумуляторной батареи по сравнению со свинцово-кислотной в энергоустановках подводных лодок. Эдисон ручался за ее долговечность. «Держите ее в чистоте, – говорил он представителям морского министерства США, – дайте ей воды, и через четыре года она будет работать так же исправно». «Через четыре года!» – с удивлением воскликнули они. «Да, четыре года, восемь лет, она переживет саму подводную лодку!» [15]. Сравните: через три десятка лет в годы Второй мировой войны срок службы свинцово-кислотных аккумуляторов на германских подводных лодках, активно участвовавших в боевых походах, достигал максимально всего 21 месяц [16].

В заключение приведем слова сотрудника Эдисона, работавшего с ним над созданием аккумулятора, которые ярко характеризуют личность изобретателя [8]: «Если бы эксперименты, исследования и работы Эдисона над аккумуляторной батареей были единственным, что он сделал за всю свою жизнь, то я все же мог бы сказать, что он не только крупный изобретатель, но и великий человек. Почти невозможно составить представление о тех затруднениях, которые были преодолены».

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Frank L. Dyer, Thomas C. Martin. Edison: His Life and Inventions. — New York: Harper & Bros., 1910. 607 p.
2. Аксельрод А. Думай и изобретай как Эдисон. 102 урока креативности для бизнеса и не только. СПб.: Питер, 2010. 208 с.
3. Patent № 678722 USA. Reversible galvanic battery / Edison T.A. (1901).
4. Дасоян М.А. Химические источники тока: Справочное изд. Л.: Энергия, 1969. 558 с.
5. Демидов А.И., Кохацкая М.С., Черновец Б.В. Термодинамика процесса разряда отрицательного

электрода никель-железного аккумулятора // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, № 4. С. 686–687.

6. **Демидов А.И., Кохацкая М.С., Черновец Б.В.** Термодинамика процессов разряда окисно-никелевого электрода // Ж. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 3. С. 506–507.

7. **Багоцкий В.С., Скудин А.М.** Химические источники тока. М.: Энергоиздат, 1981. 360 с.

8. **Лапиров-Скобло М.** Эдисон / Под общей ред. Б.Г. Кузнецова. М.: Изд-во ЦК ВЛКСМ «Молодая гвардия», 1969. 256 с.

9. **Александровский С.И.** Аккумуляторы Эдисона. Николаев: Книгоизд-во «Электричество и жизнь», 1913. 23 с.

10. **Белькинд Л.Д.** Томас Альва Эдисон. 1847–1931. М.: Наука, 1964. 328 с.

11. Аккумуляторы Эдисона и их применение. Единственный представитель для России инж.-техн. К.А. Палтусов. — Пг.: тип. т-ва А.С. Суворина, 1916. 36 с.

12. **Вайнел Дж.** Аккумуляторные батареи / Пер. с англ. М.-Л.: ГЭИ, 1960. 480 с.

13. **Попов М., Писарев Н.** Аккумуляторы Эдисона 1910 года. СПб.: Тип. Усманова, 1912. 48 с.

14. General Information and Instructions for the Operation and Care of the Edison Alkaline Storage Battery. Bulletin 850X. — Edison Storage Battery Co. Orange, N.Y. 16 p.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ДЕМИДОВ Александр Иванович** — доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: demidov1902@gmail.com

**ЧЕРНОВЕЦ Борис Васильевич** — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: borischernovets@mail.ru

### REFERENCES

1. **Frank L. Dyer, Thomas C. Martin.** Edison: His Life and Inventions. New York: Harper & Bros., 1910. 607 p.

2. **Akselrod A.** Dumay i izobretay kak Edison. 102 uroka kreativnosti dlya biznesa i ne tolko. SPb.: Piter, 2010. 208 s. (rus.)

3. **Patent № 678722 USA.** Reversible galvanic battery / Edison T.A. (1901).

4. **Dasoyan M.A.** Khimicheskiye istochniki toka: Spravochnoye izd. L.: Energiya, 1969. 558 s. (rus.)

5. **Demidov A.I., Kokhatskaya M.S., Chernovets B.V.** Termodinamika protsesssa razryada otritsatel'nogo elektroda nikel-zheleznogo akkumulyatora // Zhurnal prikladnoi khimii. 2006. Т. 79, № 4. С. 686–687. (rus.)

6. **Demidov A.I., Kokhatskaya M.S., Chernovets B.V.** Termodinamika protsessov razryada okisno-nikelevogo elektroda // Zhurnal prikladnoi khimii. 2006. Т. 79, № 3. С. 506–507. (rus.)

7. **Bagotskiy V.S., Skundin A.M.** Khimicheskiye istochniki toka. M.: Energoizdat, 1981. 360 s. (rus.)

8. **Лапиров-Скобло М.** Эдисон / Pod obshchey red. B. G. Kuznetsova. M.: Izd-vo TsK VLKSM «Molodaya gvardiya», 1969. 256 s. (rus.)

9. **Aleksandrovskiy S.I.** Akkumulyatory Edisona. Nikolayev: Knigoizd-vo «Elektrichestvo i zhizn», 1913. 23 s. (rus.)

10. **Belkind L.D.** Tomas Alva Edison. 1847–1931. M.: Nauka, 1964. 328 s. (rus.)

11. Akkumulyatory Edisona i ikh primeneniye. Yedinstvennyy predstavitel dlya Rossii inzh.-tekhn. K.A. Palтусов. — Pg.: Tip. t-va A.S. Suvorina, 1916. 36 s. (rus.)

12. **Vaynel Dzh.** Akkumulyatornyye batarei / Per. s angl. M.-L.: GEI, 1960. 480 s.

13. **Popov M., Pisarev N.** Akkumulyatory Edisona 1910 goda. SPb.: Tip. Usmanova, 1912. 48 s.

14. General Information and Instructions for the Operation and Care of the Edison Alkaline Storage Battery. Bulletin 850X. — Edison Storage Battery Co. Orange, N.Y. 16 p.

### AUTHORS

**DEMIDOV Aleksandr I.** — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: demidov1902@gmail.com

**CHERNOVETS Boris V.** — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: borischernovets@mail.ru

**Дата поступления статьи в редакцию: 13.05.2017.**