

УДК 621.351(035.5)
ББК 31.251 я21
Х 463

Книга издана при финансовой поддержке РАО «ЕЭС России»

Х 463 **Химические источники тока: Справочник / Под редакцией**
Н.В. Коровина и А.М. Скундина. — М.: Издательство МЭИ,
2003. — 740 с., ил.

ISBN 5-7046-0899-х

Рассматриваются общие понятия о химических источниках тока (ХИТ). Приводятся сведения по первичным элементам и батареям, резервным химическим источникам тока, аккумуляторам и электрохимическим конденсаторам как российского, так и зарубежного производства. Рассматриваются токообразующие реакции, приводятся конструктивные особенности различных типов ХИТ, их технические и эксплуатационные характеристики, а также обозначения. Для свинцовых и никель-кадмиевых аккумуляторов даются краткие описания технологии и утилизации. Рассматриваются области применения ХИТ.

Для широкого круга потребителей ХИТ, специалистов в области ХИТ и студентов технических вузов различных специальностей.

УДК 621.351(035.5)
ББК 31.251 я21

ISBN 5-7046-0899-х

© Авторы, 2003

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Часть первая. Общие вопросы	7
Раздел 1.1. Основные понятия. Теоретические характеристики	9
Раздел 1.2. Параметры и характеристики ХИТ	21
Раздел 1.3. Компоненты электрохимических систем	32
Раздел 1.4. Кинетика электродных реакций	42
Раздел 1.5. Электроды	47
Раздел 1.6. Особенности конструкций ХИТ. Тепловые процессы в ХИТ ..	56
Раздел 1.7. Особенности работы и эксплуатации ХИТ	65
Раздел 1.8. Методы физико-химических исследований ХИТ	69
Раздел 1.9. Стандартизация ХИТ	79
Часть вторая. Первичные ХИТ	87
Раздел 2.1. Введение	89
Раздел 2.2. Источники тока системы диоксид марганца-цинк с соевым электролитом	99
Раздел 2.3. Источники тока системы диоксид марганца-цинк с щелочным электролитом	115
Раздел 2.4. Ртутно-цинковые элементы и батареи	127
Раздел 2.5. Серебряно-цинковые первичные ХИТ	133
Раздел 2.6. Литиевые ХИТ	137
Раздел 2.7. Воздушно-цинковые первичные ХИТ	168
Раздел 2.8. Химические источники тока с алюминиевыми и магниевыми анодами	182
Часть третья. Резервные химические источники тока	199
Раздел 3.1. Общие сведения	201
Раздел 3.2. Водоактивируемые ХИТ	206
Раздел 3.3. Ампульные ХИТ	213
Раздел 3.4. Тепловые ХИТ (батареи)	225
Часть четвертая. Вторичные ХИТ (аккумуляторы)	253
Раздел 4.1. Общие сведения	255
Раздел 4.2. Свинцовые аккумуляторы и батареи	285
Раздел 4.3. Никель-железные и негерметичные никель-кадмиевые аккумуляторы и батареи общепромышленного назначения	375
Раздел 4.4. Никель-кадмиевые герметичные аккумуляторы и батареи	440
Раздел 4.5. Никель-металлогидридные аккумуляторы и батареи	482

Раздел 4.6. Никель-водородные аккумуляторы и батареи	503
Раздел 4.7. Никель-цинковые аккумуляторы	511
Раздел 4.8. Серебряно-цинковые аккумуляторы	529
Раздел 4.9. Серебряно-кадмиевые аккумуляторы и батареи	550
Раздел 4.10. Литиевые аккумуляторы	567
Раздел 4.11. Воздушно-цинковые перезаряжаемые ХИТ	595
Раздел 4.12. Бромно-цинковые аккумуляторные установки	604
Раздел 4.13. Высокотемпературные аккумуляторы и батареи	610
Раздел 4.14. Марганцево-цинковые перезаряжаемые ХИТ	622
Раздел 4.15. Электрохимические конденсаторы	629
Часть пятая. Основные области применения ХИТ	665
Раздел 5.1. Сравнительные характеристики ХИТ	667
Раздел 5.2. ХИТ для переносных приборов и бытовой техники	676
Раздел 5.3. ХИТ транспортного назначения	680
Раздел 5.4. ХИТ специального назначения	689
Раздел 5.5. Аккумуляторы в энергетике	692
Приложения	698
Предметный указатель	735

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химические источники тока (ХИТ) в последние десятилетия развиваются очень быстрыми темпами. Это обусловлено прежде всего потребностями техники, совершенствованием традиционных ХИТ. Бурный рост производства и применения ХИТ требует соответствующего информационного обеспечения. Хотя ХИТ посвящено достаточно большое число монографий, справочной литературы и учебных пособий [0.1—0.28], однако основная литература, изданная в СССР и России, вышла из печати более 10 лет назад. Изданные в последние годы за рубежом монографии и справочники практически недоступны для большинства российских читателей. Поэтому возникла необходимость издания справочника по химическим источникам тока, рассчитанного прежде всего на потребителей, а также на разработчиков и производителей ХИТ. Книга может быть полезна научным работникам в области электрохимической энергетики, а также студентам и аспирантам, изучающим прикладную электрохимию и, в частности, электрохимическую технологию и энергетику.

Справочник состоит из 5 частей и приложений. В первой части рассматриваются основные понятия и определения, параметры, электрохимические системы и электроды, особенности конструкций и работы ХИТ, а также стандартизация и обозначения ХИТ. Вторая часть посвящена первичным ХИТ, в том числе традиционным и новым. В третьей части рассматриваются резервные ХИТ: водоактивируемые, ампульные и тепловые батареи. Четвертая часть, самая большая по объему, охватывает вторичные ХИТ как традиционные, так и новые. В эту же часть входит раздел, посвященный электрохимическим конденсаторам. В пятой части проводится сравнение различных типов ХИТ и обсуждаются основные области их применения. Справочник включает в себя 24 приложения, дополняющие основную часть материала. Списки литературы приведены по разделам справочника, общая литература — в конце справочника.

Так как на рынке России уже давно появились ХИТ из других стран, то в справочнике приводятся их параметры и особенности. Однако справочник не гарантирует полноту охвата огромного количества выпускаемых в мире ХИТ. В связи с большим объемом реализуемых в стране зарубежных ХИТ, а также зарубежных аппаратов и приборов с ХИТ справочник имеет в приложении краткий англо-русский словарь терминов, используемых при описании ХИТ. В тексте широко

используются сокращения, расшифровка которых приведена в приложении П.1.

Справочник готовили известные специалисты в области химических источников тока, список которых приводится ниже. Научное редактирование выполнено доктором хим. наук, проф. Н.В. Коровиным при участии доктора хим. наук, проф. А.М. Скундина.

От имени авторов и редакторов справочника выражаю благодарность всем, кто оказывал помощь в подборе материалов справочника.

Все замечания и пожелания просьба направлять в Издательство МЭИ по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., д. 14.

Н.В. Коровин

Авторы справочника

Часть первая. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин, доктор хим. наук, проф. А.М. Скундин.

Часть вторая. Разд. 2.1. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 2.2 и 2.3. Доктор хим. наук, проф. А.М. Скундин, доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 2.4—2.5. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 2.6. Доктор хим. наук, проф. А.М. Скундин. Разд. 2.7 и 2.8. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин.

Часть третья. Разд. 3.1 и 3.2. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 3.3. Доктор техн. наук, проф. З.П. Архангельская, канд. техн. наук Л.Б. Райхельсон. Разд. 3.4. Канд. хим. наук Н.Н. Баталов.

Часть четвертая. Разд. 4.1. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 4.2. Доктор техн. наук, проф. А.И. Русин. Разд. 4.3. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин (§ 4.3.1), канд. техн. наук Б.И. Ужинов. Разд. 4.4. Канд. техн. наук А.И. Золотов. Разд. 4.5. М.Ю. Березин. Разд. 4.6. Доктор техн. наук Ю.Б. Каменев. Разд. 4.7—4.9. Доктор техн. наук, проф. З.П. Архангельская, канд. техн. наук Л.Б. Райхельсон. Разд. 4.10. Доктор хим. наук, проф. А.М. Скундин, доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин (§ 4.10.7). Разд. 4.11—4.14. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин. Разд. 4.15. Доктор хим. наук Ю.М. Вольфович, канд. хим. наук Т.М. Сердюк.

Часть пятая. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин.

Приложения. Доктор хим. наук, проф. Н.В. Коровин.

Часть первая

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Раздел 1.1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.1.1. Определения и классификация ХИТ
- 1.1.2. Законы Фарадея. Термодинамика ХИТ

1.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И КЛАССИФИКАЦИЯ ХИТ

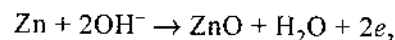
Определения. *Химический источник тока (ХИТ)* — устройство, в котором химическая энергия активных веществ (окислителя и восстановителя) непосредственно превращается в электрическую энергию. Химический источник тока состоит из одной или нескольких ячеек — *гальванических элементов*. Основные составные части гальванического элемента — это два *электрода*, разделенных *электролитом*. Электроды изготовлены из проводников первого рода, т.е. проводников с электронной проводимостью. Электролитом служат проводники второго рода — жидкие (растворы, расплавы) или твердые вещества, обладающие ионной проводимостью. На границе между проводниками первого и второго рода появляется разность потенциалов и протекают электродные (*токообразующие*) реакции. Электродные реакции — это всегда процессы окисления или восстановления. Электрод, на котором происходит окисление восстановителей, называется *анодом*, электрод, на котором происходит восстановление окислителей, называется *катодом*. *Восстановители* — это вещества, отдающие электроны, а *окислители* — это вещества, принимающие электроны. Эти названия связаны только с направлением окислительно-восстановительного процесса, а не с зарядом электрода. Катод может иметь как положительный, так и отрицательный заряд.

На электродах ХИТ устанавливается *электродный потенциал* E , который характеризует окислительную или восстановительную способность. Чем более сильный восстановитель участвует в электродной реакции, тем отрицательнее потенциал этого электрода. Чем более сильный окислитель участвует в реакции на другом электроде, тем положительнее потенциал этого электрода. Разность потенциалов между положительным и отрицательным электродами ХИТ в отсутствие тока называют *напряжением разомкнутой цепи (НРЦ)*:

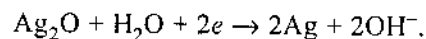
$$U_{p.c} = E_{(+).p.c} - E_{(-).p.c} \quad (1.1.1)$$

НРЦ всегда положительно. Значение НРЦ связано с термодинамической величиной — *электродвижущей силой (ЭДС)*. В определенных условиях (когда электродные процессы термодинамически обратимы) НРЦ совпадает с ЭДС, однако в большинстве случаев НРЦ бывает меньше ЭДС.

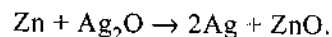
Электродные реакции протекают обязательно с участием электронов, причем в анодном процессе (восстановление) электроны переносятся от реагирующих частиц на электрод и направляются во внешнюю цепь, а в катодном процессе (окисление) электроны из внешней цепи поступают к реагирующим частицам. Например, при разряде серебряно-цинкового аккумулятора на отрицательном электроде происходит окисление цинка:



а на положительном электроде происходит восстановление оксида серебра:



Суммарно реакции на разноименных электродах составляют *токообразующую реакцию*:

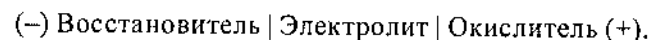


Химическая энергия именно токообразующей реакции превращается в электрическую энергию.

Электродные реакции в ХИТ всегда являются *сопряженными*: катодный и анодный процессы всегда протекают с равными скоростями, т.е. количество электронов, высвобождающееся в единицу времени в анодном процессе, всегда равно количеству электронов, затрачиваемому в единицу времени в катодном процессе.

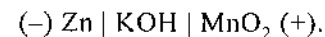
Непосредственное участие в токообразующей реакции в гальваническом элементе принимают *активные вещества* (реагенты), которые могут входить в состав анода, катода, электролита, а иногда хранятся вне элемента и подаются в него по мере израсходования. Совокупность окислителя, восстановителя и электролита, на основе которых создан ХИТ, называется *электрохимической системой*.

Электрохимическая система записывается следующим образом:

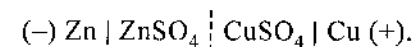


Вертикальная черта обозначает границу фаз с разным типом проводимости (границу проводников первого и второго рода). Например, электрохимическая система щелочного марганцево-цинкового элемента, в котором окислителем является диоксид марганца, восста-

новителем — цинк, а электролитом — водный раствор гидроксида калия, записывается так:



Если в ХИТ в качестве электролита используются два раствора, контактирующие друг с другом, например, через пористую диафрагму, то границу раздела между ними обозначают вертикальной пунктирной линией. Так, электрохимическая система медно-цинкового элемента Даниэля записывается следующим образом:



Если реагенты — жидкие или газообразные вещества, то токообразующие реакции протекают на поверхности металлических, углеродных или полупроводниковых электродов-токоотводов, которые сами не принимают участия в реакции. Такие *нерасходуемые* электроды также записываются в составе электрохимической системы, поскольку они оказывают влияние на скорость основной токообразующей реакции. Так, электрохимическая система кислородно-водородного элемента со щелочным электролитом записывается как



Типы ХИТ. Химические источники тока подразделяются на первичные, вторичные и топливные элементы.

Первичные ХИТ предназначены для одноразового использования. Такие ХИТ содержат определенное количество активных веществ, после их израсходования первичные ХИТ теряют работоспособность. Процесс генерации энергии в ХИТ называется *разрядом*. ХИТ работают в режиме непрерывного или прерывистого разряда. ХИТ, состоящий из одной ячейки, называют гальваническим элементом. Если ХИТ состоит из двух и более элементов, соединенных электрически последовательно или параллельно, то он называется *гальванической батареей*. Обычно свежизготовленный или хранившийся на складе ХИТ сразу готов к работе. Однако существует определенная категория *резервных* ХИТ, которые хранятся в неактивированном состоянии. В таких ХИТ электролит либо хранится в жидком виде (в виде раствора) в отдельных емкостях (ампулах) и заливается в элементы непосредственно перед началом эксплуатации, либо электролит является твердым и не проводит ток, а активация элемента состоит в его разогреве до температуры, превышающей температуру плавления электролита; после расплавления электролит приобретает высокую ионную проводимость и становится готовым к работе. Резервные ХИТ способны, следовательно, к длительному хранению.

Вторичные ХИТ или аккумуляторы предназначены для многократного использования. После разряда их можно зарядить, пропуская электрический ток в обратном направлении. При разряде аккумулятор работает как первичный ХИТ, при этом происходит преобразование химической энергии исходных активных веществ в электрическую. При заряде аккумулятор работает как электролизер; при этом электрическая энергия превращается в химическую энергию, а соответственно, продукты разряда превращаются в исходные активные вещества. Большинство аккумуляторов допускают многократный заряд, т.е. допускают множество (сотни и тысячи) циклов заряда-разряда.

Топливным элементом называется источник тока, в котором нет активных веществ; активные вещества (топливо и окислитель) хранятся отдельно, вне топливного элемента, и подаются в него пропорционально току разряда. Установка, состоящая из батареи топливных элементов и обслуживающих систем (систем подачи топлива и окислителя, отвода продуктов реакции, поддержания температурного режима и т.п.), называется *электрохимическим генератором (ЭХГ)*. В свою очередь, электрохимический генератор может входить в состав *электрохимической энергоустановки (ЭЭУ)*, которая кроме ЭХГ содержит также системы хранения и подготовки топлива и окислителя, системы преобразования напряжения и тока, системы утилизации теплоты и т.п. Электрохимическая установка большой мощности представляет собой *электрохимическую электростанцию (ЭЭС)*.

Имеются также промежуточные группы ХИТ: комбинированные и возобновляемые. В *комбинированных* ХИТ один электрод — расходный, такой же, как в первичных элементах, а второй электрод — нерасходный, такой же, как в топливных элементах. Срок службы такого ХИТ определяется, естественно, работой первого электрода. В *возобновляемых* элементах после расхода одного или обоих реагентов их механически заменяют на новые.

В электрических схемах ХИТ изображаются так, как показано на рис. 1.1.1.

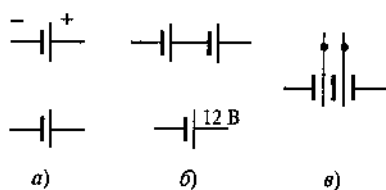


Рис. 1.1.1. Изображение ХИТ в электрических схемах:

а — элемент гальванический или аккумулятор; б — батарея элементов или аккумуляторов; в — батарея с отводами

1.1.2. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ. ТЕРМОДИНАМИКА ХИТ

Законы Фарадея. В 1833—1834 гг. М. Фарадей открыл два закона, определяющих зависимость между количеством прошедшего электричества и количеством вещества, испытавшего химические превращения на электроде. По объединенному закону Фарадея при электрохимическом превращении одного моля вещества через систему протекает количество электричества, равное nF :

$$q_3 = nF, \quad (1.1.2)$$

где F — постоянная Фарадея (96 485 Кл/моль или $26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$); n — стехиометрическое число электронов, принимающих участие в электрохимическом превращении.

Зная массу моля реагирующего вещества, можно легко определить теоретический удельный расход его на единицу количества электричества. Для этого массу моля M вещества делят на количество электричества nF :

$$m_q = M/nF.$$

Если на электроде протекает несколько процессов, то доля количества электричества, расходуемого на тот или иной процесс, называется выходом по току. Отношение емкости, полученной от ХИТ, к теоретической емкости, рассчитанной по законам Фарадея, называется *фарадеевским коэффициентом использования реагента*.

Расчет ЭДС. Можно рассчитать параметры ХИТ при равновесии (в отсутствие тока): ЭДС и КПД преобразования химической энергии в электрическую.

ХИТ обычно работают в изобарно-изотермических условиях (т.е. при постоянных давлении p и температуре T). Для этих условий максимально возможная работа, которая может быть получена в системе при обратимом протекании химической реакции W_{\max} , равна уменьшению свободной энергии (энергии Гиббса) системы при протекании этой реакции ΔG :

$$W_{\max} = -\Delta G. \quad (1.1.3)$$

С другой стороны, максимальная работа, которую можно получить от гальванического элемента, W_{\max} равна произведению ЭДС элемента E_3 на количество электричества q_3 :

$$W_{\max} = E_3 q_3. \quad (1.1.4)$$

Приравнивая максимальную работу химической реакции и максимальную электрическую работу с учетом уравнения (1.1.2), получаем уравнение для расчета ЭДС элемента:

$$E_s = -\Delta G/nF. \quad (1.1.5)$$

Изменение энергии Гиббса системы в ходе химической реакции, входящее в уравнение для расчета ЭДС, как и любая термодинамическая функция $\Delta\Phi$, может быть рассчитано по уравнению

$$\Delta\Phi = \sum v_{j\text{пр}} \Delta_f \Phi_{j\text{пр}} - \sum v_{j\text{исх}} \Delta_f \Phi_{j\text{исх}}, \quad (1.1.6)$$

где v_j — стехиометрический коэффициент j -го вещества в уравнении реакции; $\Delta_f \Phi_j$ — термодинамическая функция образования j -го вещества из простых веществ; индексы «пр» и «исх» относятся соответственно к продуктам реакции и исходным веществам.

Для расчета зависимости ЭДС от активности реагирующих веществ и продуктов реакции необходимо учесть уравнение изобары реакции, которое применительно к электрохимическим процессам принимает вид уравнения Нернста. Тогда выражение для ЭДС элемента записывается в виде

$$E_s = E_s^0 + (RT/nF)(\sum v_{j\text{исх}} \ln a_{j\text{исх}} - \sum v_{j\text{пр}} \ln a_{j\text{пр}}), \quad (1.1.7)$$

где $a_{j\text{исх}}$ и $a_{j\text{пр}}$ — активности j -х исходных веществ и продуктов реакции; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; E_s^0 — стандартная ЭДС элемента, связанная со стандартной энергией Гиббса ΔG^0 соотношением

$$E_s^0 = -\Delta G^0/nF. \quad (1.1.8)$$

Во многих случаях активность компонентов можно заменить концентрациями (для растворенных веществ) или парциальными давлениями (для газов). Таким образом, по известным термодинамическим функциям можно рассчитать ЭДС любого элемента, т.е. ЭДС элемента, основанного на любой электрохимической системе.

Зависимость ЭДС от температуры T можно рассчитать по уравнению

$$(\partial E_s / \partial T)_p = -(\partial G / \partial T)_p / nF = \Delta S / nF, \quad (1.1.9)$$

где ΔS — изменение энтропии при протекании токообразующей реакции.

С повышением температуры ЭДС элемента возрастает, если изменение энтропии реакции положительно, и уменьшается, если изменение энтропии реакции отрицательно. Для расчета ЭДС при разных температурах можно воспользоваться уравнением

$$E_s = -\Delta H/nF + T\Delta S/nF, \quad (1.1.10)$$

где ΔH — изменение энтальпии при протекании токообразующей реакции. При расчетах ЭДС в широком интервале температур нужно учитывать зависимости ΔH и ΔS от температуры.

В соответствии со вторым принципом термодинамики произведение $T\Delta S$ выражает ту часть полной энергии реакции, которая может быть превращена только в теплоту. Соответственно теоретическое значение количества теплоты, выделяемой или поглощаемой элементом в равновесных условиях (при разряде бесконечно малым током), выражается уравнением

$$Q_T = -T\Delta S = -(\Delta H - \Delta G), \quad (1.1.11)$$

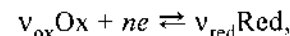
или

$$Q_T = nF(E_{\text{эН}} - E_s), \quad (1.1.12)$$

где

$$E_{\text{эН}} = -\Delta H/nF. \quad (1.1.13)$$

Равновесные электродные потенциалы и ЭДС. На электродах может устанавливаться равновесие, при котором скорость прямой реакции — окисления — равна скорости обратной реакции — восстановления:



где Ox и Red — окисленная и восстановленная формы вещества.

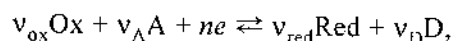
Электродный потенциал, который устанавливается при равновесии процесса на электроде, называется *равновесным потенциалом* E_p . Разность равновесных потенциалов разноименных электродов равна ЭДС соответствующего элемента

$$E_s = E_{(+)\text{p}} - E_{(-)\text{p}}, \quad (1.1.14)$$

где $E_{(+)\text{p}}$ и $E_{(-)\text{p}}$ — равновесные потенциалы положительного и отрицательного электродов.

Равновесный электродный потенциал зависит от природы реакции, температуры и активностей всех веществ, участвующих в этой

реакции (как исходных веществ, так и продуктов). Например, если на электроде протекает реакция



то равновесный электродный потенциал выражается уравнением (уравнение Нернста):

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}^{v_{\text{ox}}} a_{\text{A}}^{v_{\text{A}}}}{a_{\text{red}}^{v_{\text{red}}} a_{\text{D}}^{v_{\text{D}}}} \quad (1.1.15)$$

где А и D — другие участники (кроме окислителя Ох и восстановителя Red) реакции, в том числе вода, ионы водорода, гидроксида и т.п.; $E_{\text{ox/red}}^0$ — стандартный равновесный электродный потенциал.

Значения стандартных электродных потенциалов для некоторых реакций, протекающих в ХИТ, приведены в приложении П.7.

Измерение ЭДС и электродных потенциалов. Электроды сравнения. Для измерения ЭДС необходимо применять вольтметры с достаточно высоким значением входного сопротивления, не менее 10 МОм/В. Для этих целей также используют компенсационные схемы. В компенсационном методе измеряемая разность потенциалов (ЭДС) компенсируется разностью потенциалов от внешнего источника, выверенной по эталонному элементу (рис. 1.1.2). Значение ЭДС в таком случае рассчитывается по уравнению

$$E_x = E_{\text{эт}} I_x / I_{\text{эт}},$$

где $E_{\text{эт}}$ — ЭДС эталонного элемента; I_x и $I_{\text{эт}}$ — положения контакта на реохорде при компенсации ЭДС эталонного и изучаемого элементов.

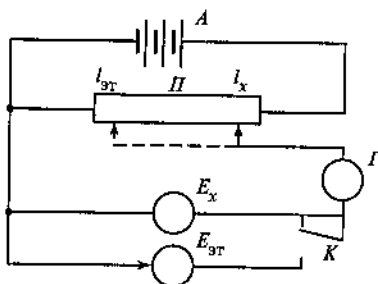
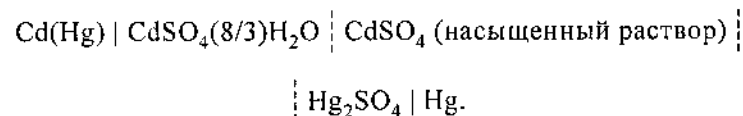


Рис. 1.1.2. Схема измерения ЭДС компенсационным методом:

A — источник постоянного тока (аккумуляторная батарея); H — потенциометр; Г — гальванометр (нуль-индикатор); K — переключатель; $E_{\text{эт}}$ — эталонный элемент (элемент Вестона); E_x — элемент с неизвестным (измеряемым) значением ЭДС

В качестве эталонного источника ЭДС используется насыщенный элемент Вестона, имеющий следующую электрохимическую систему:



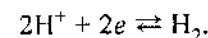
Температурная зависимость ЭДС насыщенного элемента Вестона описывается уравнением

$$E_{\text{эт}} = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 10^{-8}(t - 20)^3.$$

В интервале температур t от 0 до 40 °С ЭДС элемента Вестона воспроизводится с точностью до милливольт (\pm). Таблица значений ЭДС элемента Вестона при разных температурах приведена в приложении (табл. П.8.1).

Для измерения потенциала отдельного электрода составляют гальванический элемент из этого электрода и электрода сравнения и измеряют ЭДС этого элемента. В качестве электрода сравнения обычно используют стандартный водородный электрод, который представляет собой пластинку из платинированной платины, погруженную в кислоту с активностью ионов водорода, равной 1 моль/л, и омываемую потоком газообразного водорода под давлением 100 кПа.

В водородном электроде реализуется следующее равновесие:

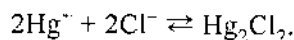
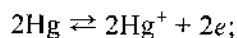


Потенциал стандартного водородного электрода принимается равным нулю при любой температуре. Разность потенциалов измеряемого электрода и стандартного водородного электрода называется электродным потенциалом по водородной шкале.

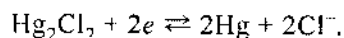
Кроме водородного применяют и другие электроды сравнения: каломельный, оксидно-ртутный, сульфатно-ртутный, хлорсеребряный, хингидронный и др. Все перечисленные электроды, кроме хингидронного, являются электродами второго рода, т.е. они обратимы относительно аниона труднорастворимой соли.

Каломельный электрод представляет собой каплю ртути, на которой находится небольшое количество пасты из каломели (Hg_2Cl_2), тщательно перетертой с ртутью. Паста пропитана насыщенным одноили децимолярным раствором хлористого калия, такой же раствор находится над пастой. При использовании насыщенного раствора в нем находятся кристаллы хлористого калия (KCl).

В каломельном электроде устанавливается равновесие между ионами ртути в металле и в растворе, а также между ионами ртути и труднорастворимой каломели:



Суммарное равновесие имеет вид



Зависимость потенциала каломельного электрода от активности ионов хлорида выражается уравнением

$$E_3 = E_3^0 + (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-} = E_3^0 + (2,3RT/F) \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

Зависимость потенциала насыщенного каломельного электрода от температуры описывается уравнением

$$E_3 = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25) \text{ В}.$$

Для одно- и децимолярного электролитов соответствующие уравнения имеют вид:

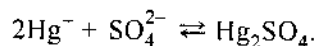
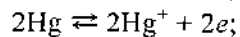
$$E_3 = 0,2828 - 2,4 \cdot 10^{-4}(t - 25) \text{ В (одномолярный);}$$

$$E_3 = 0,3365 - 6,0 \cdot 10^{-4}(t - 25) \text{ В (децимолярный).}$$

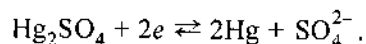
Потенциалы каломельного электрода при различных температурах приведены в приложении П.8 (табл. П.8.2).

Аналогично функционируют сульфатно-ртутный, сульфатно-оксидный и хлорсеребряный электроды.

В сульфатно-ртутном электроде паста готовится из ртути и сульфата одновалентной ртути (Hg_2SO_4), а в качестве электролита обычно используют одномолярный раствор серной кислоты. В таком электроде устанавливаются равновесия между ионами ртути в металле и в растворе, а также между ионами ртути и труднорастворимой солью:



Суммарное равновесие имеет вид



Зависимость потенциала сульфатно-ртутного электрода от концентрации сульфата выражается уравнением

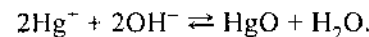
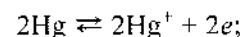
$$E_3 = E_3^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = E_3^0 + (2,3RT/2F) \lg a_{\text{SO}_4^{2-}}.$$

Зависимость потенциала сульфатно-ртутного электрода от температуры описывается уравнением

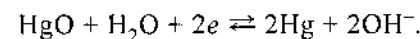
$$E_3 = 0,6151 - 8,02 \cdot 10^{-4}(t - 25) - 4 \cdot 10^{-7}(t - 25)^2 \text{ В}.$$

Значения стандартных потенциалов сульфатно-ртутного электрода приведены в приложении П.8 (табл. П.8.3).

В оксидно-ртутном электроде используется красный оксид ртути (HgO), а электролитом служит раствор щелочи. В таком электроде устанавливаются равновесия между ионами ртути в металле и в растворе, а также между ионами ртути и труднорастворимым оксидом:



Суммарное равновесие имеет вид

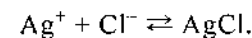
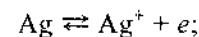


Зависимость потенциала оксидно-ртутного электрода от концентрации ионов гидроксида выражается уравнением

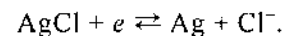
$$E_3 = E_3^0 + (RT/F) \ln a_{\text{OH}^-} = E_3^0 + (2,3RT/F) \lg a_{\text{OH}^-}.$$

В этом уравнении $E_3^0 = 0,0976 \text{ В}.$

Хлорсеребряный электрод изготавливают, нанося на поверхность серебряной проволоки или пластинки слой хлорида серебра, например, анодной обработкой в хлоридном растворе. В таком электроде устанавливается равновесие между ионами серебра в металле и в растворе, а также между ионами серебра и труднорастворимым хлоридом:



Суммарное равновесие имеет вид



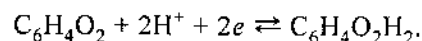
Зависимость потенциала хлорсеребряного электрода от концентрации хлорида выражается уравнением

$$E_3 = E_3^0 + (RT/F) \ln a_{\text{Cl}^-} = E_3^0 + (2,3RT/F) \lg a_{\text{Cl}^-};$$

$$E_3 = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(t - 25) \text{ В}.$$

Значения стандартных потенциалов хлорсеребряного электрода при разных температурах приведены в приложении П.8 (табл. П.8.4).

Хингидрон — это эквимольная смесь хинона ($C_6H_4O_2$) и гидрохинона ($C_6H_4O_2H_2$). В водных растворах хингидрона на инертном (например, платиновом) электроде устанавливается равновесие с участием ионов водорода:



В растворах, насыщенных хингидроном (а растворимость хингидрона в воде мала, так что для приготовления насыщенного раствора достаточно ничтожное количество реактива (на кончике ножа)), активность хинона и гидрохинона постоянна, поэтому потенциал платинового электрода в таком растворе зависит только от его водородного показателя — pH:

$$E_3 = E_3^0 + (RT/F) \ln a_{H^+} = E_3^0 - (2,3RT/F) pH.$$

Значения стандартного потенциала хингидронного электрода при разных температурах приведены в приложении П.8 (табл. П.8.5).

Термодинамический идеальный КПД. Рассчитывают либо *термический*, либо *эксергетический КПД* ХИТ. Термический идеальный КПД η_T рассчитывают по уравнению

$$\eta_T = \Delta G / \Delta H = -nFE_3 / \Delta H. \quad (1.1.16)$$

Эксергетический КПД η_e равен отношению выходящих из ХИТ потоков эксергии $e_{\text{вых}}$ к входящим в него потокам эксергии $e_{\text{вх}}$:

$$\eta_e = \Sigma e_{\text{вых}} / \Sigma e_{\text{вх}}. \quad (1.1.17)$$

Под эксергией (работоспособностью) понимают часть энергии, которая может быть неограниченно преобразована в работу. Эксергию вещества рассчитывают как минимальную работу извлечения его из окружающей среды в обратимом процессе.

Если не учитывать изменения потоков механической эксергии и эксергии теплоты, то уравнение идеального эксергетического КПД ХИТ имеет вид

$$\eta_e = (nFE_3 + e_{\text{пр}}) / (e_{\text{ок}} + e_{\text{ред}}), \quad (1.1.18)$$

где $e_{\text{пр}}$, $e_{\text{ок}}$ и $e_{\text{ред}}$ — эксергии продуктов реакции, окислителя и восстановителя.

Раздел 1.2 ПАРАМЕТРЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.2.1. Электрические параметры
1.2.2. Надежность и срок службы

1.2.1. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

Напряжение. Основные электрические параметры ХИТ приведены в (табл. 1.2.1). Кроме приведенных в этой таблице определений и уравнений для некоторых параметров необходимы дополнительные определения, пояснения и уравнения, раскрывающие некоторые особенности этих параметров.

Таблица 1.2.1. Электрические параметры ХИТ

Параметры ХИТ	Определение	Единица измерения	Обозначение	Уравнение
Напряжение разомкнутой цепи	Реально установившееся напряжение между выводами ХИТ при разомкнутой внешней цепи	В	$U_{\text{р.ц}}$	$U_{\text{р.ц}} = E_{(+)} - E_{(-)}$, где $E_{(+)}$ и $E_{(-)}$ — потенциалы электродов при токе $I = 0$
Поляризация элемента при его разряде	Сумма поляризаций электродов при разряде	В	ΔE_p	$\Delta E_p = \Delta E_{\text{к.р}} + \Delta E_{\text{а.р}}$, где $\Delta E_{\text{к.р}}$ и $\Delta E_{\text{а.р}}$ — поляризация катода и анода при разряде ХИТ
Поляризация аккумулятора при его заряде	Сумма поляризаций электродов при заряде	В	ΔE_z	$\Delta E_z = \Delta E_{\text{к.з}} + \Delta E_{\text{а.з}}$, где $\Delta E_{\text{к.з}}$ и $\Delta E_{\text{а.з}}$ — поляризация катода и анода при заряде ХИТ
Поляризационное сопротивление при разряде	Величина, численно равная отношению поляризации к проходящему через ХИТ току при разряде	Ом	$R_{\text{п.р}}$	$R_{\text{п.р}} = \Delta E_p / I_p$, где I_p — ток разряда

Продолжение табл. 1.2.1

Параметры ХИТ	Определение	Единица измерения	Обозначение	Уравнение
Поляризационное сопротивление при заряде	Величина, численно равная отношению поляризации к проходящему через ХИТ току при заряде	Ом	$R_{п.з}$	$R_{п.з} = \Delta E_3 / I_3$, где I_3 — ток заряда
Активное сопротивление при разряде и заряде ХИТ	Сумма активных составляющих электрического сопротивления ионных проводников, электродов и других токоведущих деталей при разряде и заряде ХИТ	Ом	$R_{ом.р}$ $R_{ом.з}$	
Внутреннее сопротивление ХИТ при разряде и заряде	Сумма поляризационного и активного сопротивления ХИТ соответственно при разряде и заряде	Ом	R_p, R_z	$R_p = R_{п.р} + R_{ом.р}$ $R_z = R_{п.з} + R_{ом.з}$
Разрядное напряжение ХИТ	Разность потенциалов между выводами ХИТ при его разряде	В	U_p	$U_p = U_{p.н} - I_p R_p$
Среднее напряжение ХИТ при разряде	Среднее арифметическое напряжение, измеренное через равные промежутки времени в течение разряда	В	$U_{ср}$	$U_{ср} = (1/N) \sum U_p$, где N — число замеров напряжения
Зарядное напряжение аккумулятора	Напряжение между выводами аккумулятора при его заряде	В	U_3	$U_3 = U_{p.н} + I_3 R_3$
Ток разряда	Ток, обусловленный разрядом ХИТ и проходящий через его выводы	А	I_p	$I_p = U_p / R_{в.ц}$, где $R_{в.ц}$ — сопротивление внешней цепи
Ток короткого замыкания	Максимальный ток ХИТ при коротком замыкании внешней цепи	А	I_k	—
Плотность тока разряда	Отношение тока разряда к площади видимой (геометрической) поверхности электродов S_r	$A \cdot m^{-2}$	J_p	$J_p = I_p / S_r$

Продолжение табл. 1.2.1

Параметры ХИТ	Определение	Единица измерения	Обозначение	Уравнение
Мощность ХИТ	Произведение тока на напряжение	Вт	P	$P = U_p I_p$
Удельная мощность	Отношение мощности к массе или объему ХИТ	$Вт \cdot кг^{-1}$, $кВт \cdot м^{-3}$	P_m, P_V	$P_m = P / m$, $P_V = P / V$
Удельный расход активного вещества	Отношение массы вещества m_a к мощности	$кг \cdot Вт^{-1}$	$m_{a.p}$	$m_{a.p} = m_a / P$
Плотность мощности	Отношение мощности ХИТ к площади видимой поверхности электродов	$Вт \cdot м^{-2}$	P_S	$P_S = P / S_r$
Емкость	Количество электричества, отдаваемого ХИТ при разряде от начального до конечного напряжения	$A \cdot ч$	C_p	$C_p = \int I_p dt_p$, где t_p — время разряда
Емкость ХИТ при постоянном значении тока разряда	Количество электричества, отдаваемого ХИТ при разряде от начального до конечного напряжения	$A \cdot ч$	C_{pI}	$C_{pI} = I_p \tau_p$
Емкость ХИТ при постоянном сопротивлении внешней цепи	Количество электричества, отдаваемого ХИТ при разряде от начального до конечного напряжения	$A \cdot ч$	C_{pR}	$C_{pR} = U_p \tau_p / R_{в.ц}$
Удельная емкость	Величина, равная отношению емкости ХИТ к его массе и объему	$A \cdot ч \cdot кг^{-1}$, $A \cdot ч \cdot м^{-3}$	C_m, C_V	$C_m = C / m$, $C_V = C / V$
Теоретическая емкость	Емкость, определяемая по закону Фарадея	$A \cdot ч$	q_T	$q_T = m n F / M$, где M — молярная масса; m — масса активного вещества

Продолжение табл. 1.2.1

Параметры ХИТ	Определение	Единица измерения	Обозначение	Уравнение
Остаточная емкость	Величина, соответствующая количеству электричества, которое может отдать частично разряженный ХИТ при установленном режиме разряда до конечного напряжения	$A \cdot ч$	$C_{ост}$	—
Коэффициент использования активных веществ	Отношение фактической к теоретической емкости ХИТ	—	γ_C	$\gamma_C = C_p/q_T$
Нормированный ток	Отношение тока разряда к номинальной емкости ХИТ	$ч^{-1}$	j_p	$j_p = I_p/C_{ном}$
Нормированное время работы ХИТ	Отношение номинальной емкости к току разряда	ч	τ_j	$\tau_j = C_{ном}/I_p$
Зарядная емкость аккумулятора	Количество электричества, принимаемое ХИТ при заряде	$A \cdot ч$	q_3	$q_3 = \int I_3 d\tau_3$
Зарядная емкость при постоянном токе	Количество электричества, принимаемого ХИТ при заряде постоянным током	$A \cdot ч$	$q_{3, I}$	$q_{3, I} = I_3 \tau_p$
Отдача по емкости	Отношение емкости аккумулятора при разряде и заряде	—	η_C	$\eta_C = C_p/q_3$
Глубина разряда	Отношение полученного количества электричества к емкости	—	θ_p	$\theta_p = q_p/C_p$
Степень заряженности	Отношение остаточной к общей емкости	—	θ_3	$\theta_3 = (1 - \theta_p) = C_{ост}/C_p$
Энергия ХИТ	Электрическая энергия, которую отдает ХИТ при разряде	$Вт \cdot ч$	W_p	$W_p = \int U_p I_p d\tau_p$
Энергия ХИТ при постоянном значении тока	Электрическая энергия, которую отдает ХИТ при разряде постоянным током	$Вт \cdot ч$	W_{pI}	$W_{pI} = U_p I_p \tau_p = U_p I_p \tau_p$

Окончание табл. 1.2.1

Параметры ХИТ	Определение	Единица измерения	Обозначение	Уравнение
Энергия ХИТ при постоянном сопротивлении внешней цепи	Электрическая энергия, которую отдает ХИТ при разряде	$Вт \cdot ч$	W_{pR}	$W_{pR} = U_p^2 \tau_p / R_{в.ц}$
Удельная материалоемкость ХИТ	Отношение массы ХИТ к его мощности или энергии	$кг/Вт$, $кг/(Вт \cdot ч)$	m_p, m_W	$m_p = m/P$, $m_W = m/W_p$
Удельный расход активного вещества	Отношение массы активного вещества (Zn, Cd и др.) к энергии при разряде	$кг/(Вт \cdot ч)$	$m_{в, W}$	$m_{в, W} = m/W_p$
Удельная энергия ХИТ	Отношение энергии к массе или объему ХИТ	$Вт \cdot ч/кг$, $Вт \cdot ч/м^3$	W_m, W_V	$W_m = W_p/m$, $W_V = W_p/V$
Энергия ХИТ при заряде	Энергия, полученная ХИТ при заряде	$Вт \cdot ч$	W_3	$W_3 = \int U_3 I_3 d\tau_3$
Отдача аккумулятора по энергии	Отношение энергии аккумулятора при разряде и заряде	—	η_W	$\eta_W = W_p/W_3$

Напряжение разомкнутой цепи $U_{p,ц}$ может быть равно ЭДС, если стационарные (бестоковые) потенциалы $E_{(+)}$ и $E_{(-)}$ равны равновесным потенциалам соответствующих электродов. Однако в большинстве случаев из-за побочных реакций и по другим причинам равновесие хотя бы на одном из электродов не устанавливается, стационарный потенциал не совпадает с его равновесным значением и соответственно $U_{p,ц} \neq E_3$.

Поляризационное сопротивление ХИТ обычно уменьшается с увеличением проходящего через него тока. Омическое (активное) сопротивление не зависит от тока, если при этом не изменяются состав активных масс и температура.

Вольт-амперная характеристика (ВАХ) — графическое изображение зависимости разрядного (или зарядного) напряжения U_p ХИТ от тока I_p (внешняя характеристика). Она, как правило, нелинейна (рис. 1.2.1). В определенном (и часто довольно большом) диапазоне

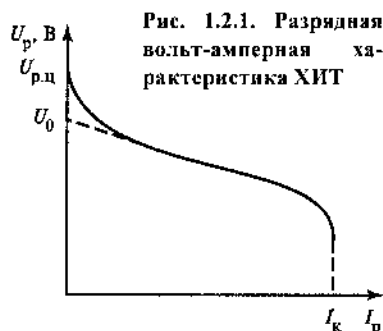


Рис. 1.2.1. Разрядная вольт-амперная характеристика ХИТ

токов вольт-амперную характеристику можно линеаризовать:

$$U_p = U_0 - I_p R_{p,л}, \quad (1.2.1)$$

где U_0 — напряжение ХИТ, получаемое при экстраполяции линейного отрезка на ось ординат; $R_{p,л}$ — внутреннее сопротивление при разряде ХИТ в области линейного участка ВАХ. Если U_0 близко к $U_{p,ц}$, то $R_{p,л}$ в рабочем диапазоне

токов разряда практически совпадает с внутренним сопротивлением ХИТ при разряде R_p .

Разрядная кривая. В процессе разряда изменяется состав активных веществ и электролита, поэтому изменяется и напряжение ХИТ. Графическое изображение изменения разрядного напряжения во времени при постоянном токе получило название разрядной кривой $U_p(\tau_p)$. Примеры разрядных кривых приведены на рис. 1.2.2 и 1.2.3. Часто разрядной кривой называют зависимость напряжения от прошедшего количества электричества $U_p(q_s)$. Если разряд производится при постоянном токе, то при соответствующем выборе масштаба оси абсцисс кривые $U_p(\tau_p)$ и $U_p(q_s)$ совпадают.

Для характеристики режима разряда часто пользуются понятием нормированного разрядного тока j_p , равного отношению тока разряда I_p к номинальной емкости $C_{ном}$, или доли емкости, полученной в течение определенного времени разряда. Например, ток $0,1C_5$

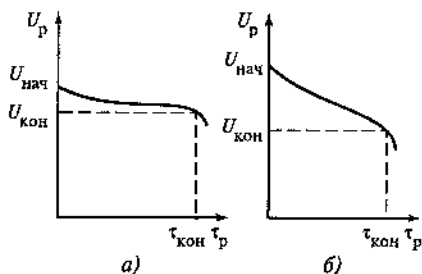


Рис. 1.2.2. Разрядные кривые ХИТ: пологая (а) и крутопадающая (б); $U_{кон}$ и $U_{нач}$ — конечное и начальное напряжение

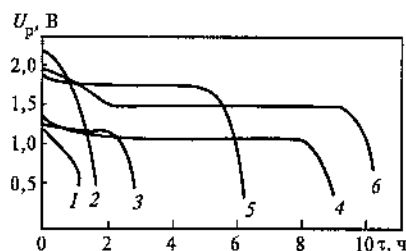


Рис. 1.2.3. Разрядные кривые никель-железного 1, свинцового 2, никель-кадмиевого 3, серебряно-кадмиевого 4, никель-цинкового 5 и серебряно-цинкового 6 аккумуляторов одинаковой массы

численно равен десятой доле емкости, полученной при разряде ХИТ в течение 5 ч.

Каждый ХИТ характеризуется некоторым номинальным разрядным напряжением, которое указывается изготовителем.

Мощность ХИТ. С учетом зависимости тока разряда от напряжения можно получить следующие соотношения между мощностью P , разрядным напряжением U_p , разрядным током I_p и внутренним сопротивлением ХИТ R_p и сопротивлением внешней цепи $R_{в,ц}$:

$$P = U_p I_p = U_p^2 / R_{в,ц} = I_p^2 R_{в,ц}. \quad (1.2.2)$$

С учетом зависимости напряжения разряда от внутреннего сопротивления и тока разряда имеем:

$$I_p = U_{p,ц} / (R_{в,ц} + R_p); \quad (1.2.3)$$

$$P = U_{p,ц}^2 R_{в,ц} / (R_{в,ц} + R_p). \quad (1.2.4)$$

Кривая зависимости мощности ХИТ от тока разряда проходит через максимум. Если ВАХ ХИТ линейна и $U_0 \approx U_{p,ц}$, то

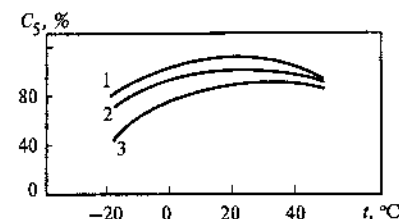
$$P_{max} = U_{p,ц}^2 / 4R_{p,л} \text{ при } U_p = 0,5U_{p,ц}.$$

Важными параметрами ХИТ являются *максимально допустимый ток разряда $I_{доп}$ и максимально допустимая мощность $P_{доп}$* . Эти параметры зависят от минимально допустимого (критического) значения напряжения $U_{кр}$, ниже которого эксплуатация ХИТ невозможна или нецелесообразна.

Емкость. Изготовитель характеризует ХИТ *номинальной емкостью $C_{ном}$* , т.е. количеством электричества, которое должен отдавать свежизготовленный ХИТ в номинальных условиях разряда. Номинальная емкость аккумулятора определяется при условии, что он полностью заряжен.

Емкость ХИТ зависит от количества активных веществ, температуры, режима разряда (тока разряда или сопротивления внешней цепи) и других факторов. Зависимость емкости от температуры имеет сложный характер (рис. 1.2.4). С уменьшением температуры разряда

Рис. 1.2.4. Зависимость емкости герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при разряде в течение 5 ч (C_5) от температуры при нормированных токах разряда, равных $0,1C_5$ (1), $0,25C_5$ (2) и C_5 (3)



емкость ХИТ обычно снижается. Однако для многих ХИТ при повышении температуры также наблюдается снижение емкости, что обычно обусловлено ускорением побочных реакций *саморазряда*. С увеличением тока разряда емкость снижается. Для многих ХИТ соблюдается соотношение, выведенное В. Пейкертом для свинцовых аккумуляторов:

$$I_p^{1+\alpha} \tau = \text{const}, \quad (1.2.5)$$

где показатель α обычно близок к 0,5 и в общем случае находится в пределах от 0,2 до 0,7. Этому уравнению эквивалентно соотношение

$$I_p^\alpha C = \text{const}, \quad (1.2.6)$$

или

$$C_{p2}/C_{p1} = (I_{p1}/I_{p2})^\alpha, \quad (1.2.7)$$

где C_{p2} и C_{p1} — емкости при токах разряда I_{p1} и I_{p2} .

Уравнение Пейкерта не соблюдается при разряде малыми токами. Для достаточно широкой области токов разряда может быть справедливым уравнение

$$C_{p2}/C_{p1} = \text{th}[(I_{p1}/I_{p2})^\alpha / (I_{p1}/I_{p2})^\alpha]. \quad (1.2.8)$$

Удельные энергия и мощность. Эти параметры зависят как от параметров собственно ХИТ, так и от условий их работы. При уменьшении плотности тока и при увеличении доли реагентов в массе ХИТ удельная энергия возрастает, а удельная мощность снижается. Эти показатели связаны друг с другом сложной зависимостью (рис. 1.2.5).

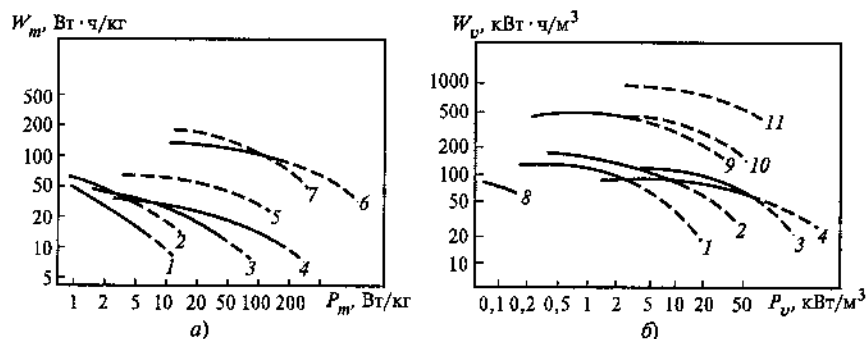


Рис. 1.2.5. Зависимость удельной энергии от удельной мощности в расчете на единицу массы (а) и единицу объема (б) для марганцево-цинковых элементов с соевым электролитом 1, марганцево-цинковых элементов со щелочным электролитом 2, свинцовых 3, никель-кадмиевых 4, никель-цинковых 5, серебряно-цинковых 6 и натрий-серных 7 аккумуляторов, медно-цинкового 8, ртутно-цинкового 9, литий-диоксидсерного 10 и литий-тионилхлоридного 11 элементов

1.2.2. НАДЕЖНОСТЬ И СРОК СЛУЖБЫ

Определения. *Надежностью* называется способность ХИТ сохранять оговоренные в технической документации параметры при хранении и эксплуатации ХИТ в течение заданного времени и в заданных условиях.

В стандартах и технических условиях к надежности относят требования по *безотказности, долговечности и сохраняемости* ХИТ. Требование по безотказности означает малую вероятность отказов в работе для партии ХИТ, прошедшей приемо-сдаточные испытания на производстве. Отказы условно разделяют на внезапные и параметрические. *Внезапные отказы* вызываются техническими дефектами, не обнаруженными на стадии производства. *Параметрические отказы* обычно обусловлены выходом одного или нескольких параметров ХИТ за допустимые пределы при сохранении общей работоспособности; такие отказы связаны с нарушениями технологического процесса на производстве.

Безотказность ХИТ. Количественно безотказность ХИТ определяется вероятностью безотказной работы p_0 за заданный интервал времени. В соответствии с теорией вероятности

$$p_0 = p_{\text{вн}} p_{\text{п}}, \quad (1.2.9)$$

где $p_{\text{вн}}$ и $p_{\text{п}}$ — вероятности отсутствия внезапных и параметрических отказов.

Для отдельного элемента при постоянстве интенсивности отказов $\lambda(\tau)$

$$p_{\text{вн}} = \exp[-\lambda(\tau)], \quad (1.2.10)$$

где $\lambda(\tau) = n(\tau)/N(\tau) \cdot \Delta\tau$; $n(\tau)$ — количество отказавших изделий за время $\Delta\tau$; $N(\tau)$ — количество исправных изделий в течение времени $\Delta\tau$.

Для батареи элементов или аккумуляторов, состоящей из k систем, каждая из которых характеризуется интенсивностью отказов λ_i ,

$$p_{\text{вн.б}} = \exp\left(-\sum_{i=1}^k \lambda_i \tau\right). \quad (1.2.11)$$

Сохраняемость. Под сохраняемостью понимается максимально допустимый срок хранения ХИТ в заданных условиях с момента изготовления до начала эксплуатации, за который он сохраняет свои

параметры в заданных пределах. Ухудшение параметров при хранении ХИТ в значительной степени зависит от саморазряда.

Саморазрядом ХИТ называют потерю его емкости при разомкнутой внешней цепи. Саморазряд вызывается в основном взаимодействием активных веществ с компонентами электролита или с веществами окружающей среды. Саморазряд ΔC_p это обычно потери емкости за определенный промежуток времени (сутки, месяц, год):

$$\Delta C_p = (C_{p1} - C_{p2}) / C_{p1} \tau, \quad (1.2.12)$$

где C_{p1} и C_{p2} — емкость ХИТ до и после хранения в течение времени τ .

Если при саморазряде выделяются газообразные продукты, то потерю емкости можно оценить по скорости газовыделения. Например, при выделении водорода

$$\Delta C_p = V / 0,418 C_p \tau,$$

где 0,418 — объем водорода при нормальных условиях, выделяющийся при потере 1 А · ч емкости, л; V — объем водорода, выделившегося за время τ , л.

Долговечность ХИТ. Долговечность ХИТ характеризуется такими параметрами, как *срок службы*, *ресурс* и *наработка*.

Сроком службы называется максимально допустимое суммарное время хранения и работы для первичных ХИТ и время эксплуатации после заливки электролита в аккумуляторы.

Ресурсом называется гарантированное изготовителем количество зарядно-разрядных циклов, в течение которых аккумулятор сохраняет свои параметры, установленные стандартом или техническими условиями. Нарботка — это фактическое количество циклов, которые аккумулятор проработал при испытаниях или эксплуатации. Иногда наработку выражают в километрах пробега автомобиля, часах работы двигателя, полетных часах летательного аппарата и т.п.

Ресурс аккумулятора уменьшается при увеличении глубины циклирования (рис. 1.2.6, 1.2.7). Ресурс аккумулятора снижается также с ростом тока разряда (и заряда). Для многих аккумуляторов общая энергия, отдаваемая за срок службы, не зависит от глубины разряда (табл. П.9), для некоторых аккумуляторов существует некая определенная глубина разряда, при которой общая энергия максимальна.

Долговечность ХИТ определяется побочными процессами: коррозией активных и конструкционных материалов, взаимодействием

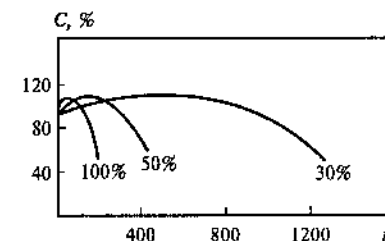
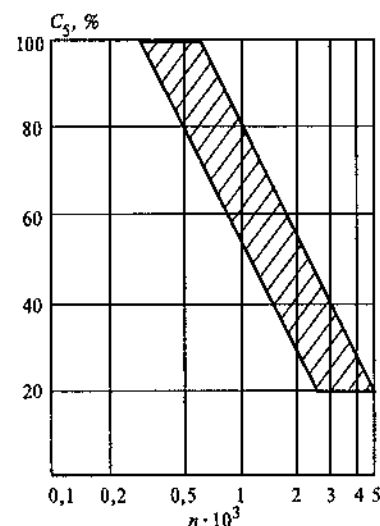


Рис. 1.2.7. Изменение емкости свинцовых аккумуляторов (в процентах от емкости на первом цикле) по мере циклирования на глубину 100, 50 и 30 %; n — номер цикла

← Рис. 1.2.6. Зависимость ресурса (тысячи циклов) от глубины разряда герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов

активных материалов разноименных электродов, старением материалов, механическим разрушением и изменением структуры электродов, внутренними замыканиями и т.п.

Раздел 1.3

КОМПОНЕНТЫ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.3.1. Восстановители и окислители ХИТ
 1.3.2. Электролиты ХИТ (ионные проводники). Растворы и расплавы электролитов
 1.3.3. Матричные и твердые электролиты
 Список литературы к разд. 1.3

1.3.1. ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ ХИТ

К окислителям и восстановителям ХИТ предъявляются требования высокой разности потенциалов между ними, небольшой массы на единицу количества электричества, электрохимической активности, невысокой стоимости и нетоксичности.

Восстановители ХИТ. Число расходуемых восстановителей, нашедших применение в ХИТ, не очень велико. Это прежде всего металлы: цинк, свинец, кадмий, железо, литий, магний, кальций, натрий и алюминий, а также водород в газообразном состоянии или в виде гидридов. Другие восстановители не нашли применения либо из-за малой электрохимической активности, либо из-за большой массы на единицу количества электричества, либо из-за нестойкости в растворах электролитов, либо из-за склонности к пассивации. Некоторые параметры восстановителей ХИТ приведены в приложении П.9.

Окислители ХИТ. Число окислителей, предложенных в качестве активных веществ ХИТ, очень велико и продолжает возрастать. Однако в традиционных источниках тока с водными растворами электролитов применяется относительно небольшое количество окислителей. Это прежде всего оксиды и гидроксиды металлов: марганца, свинца, никеля, меди, серебра, ртути, хлориды меди, свинца и серебра, а также кислород воздуха. С появлением ХИТ с неводными, расплавленными и твердыми электролитами, а также новых ХИТ с водными растворами электролитов диапазон применяемых окислителей существенно расширился. Сейчас нашли применение в той или иной мере оксиды кобальта, ванадия, хрома, серы, тионилхлорид и сульфурилхлорид, хлориды никеля и железа, сульфиды железа и меди, фторуглерод, бром и иод и другие окислители. Некоторые параметры окислителей приведены в приложении П.10. Работы по изучению

окислителей продолжаются, и нет сомнения в появлении в будущем новых активных веществ для катодов.

1.3.2. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХИТ (ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ). РАСТВОРЫ И РАСПЛАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролиты относятся к ионным проводникам (проводникам второго рода). Они должны обладать высокой ионной проводимостью, физической и химической устойчивостью, малой коррозионной и химической активностью (а еще лучше — инертностью) по отношению к электродам и конструкционным материалам.

Электрическая проводимость ионных проводников. Удельная электрическая проводимость σ растворов определяется подвижностью ионов u (т.е. их скоростью при единичной напряженности электрического поля), их зарядом z и концентрацией c :

$$\sigma = F \sum z_i c_i u_i. \quad (1.3.1)$$

Как правило, в процессе переноса заряда в растворе участвуют разные ионы. Доля количества электричества, переносимого ионами одного знака, называется *числом переноса* данного иона t и определяется уравнением

$$t_i = |z_i| c_i u_i / \sum |z_i| c_i u_i. \quad (1.3.2)$$

Удельная электрическая проводимость растворов и расплавов заметно возрастает с увеличением температуры. Температурная зависимость проводимости имеет активационный характер и в общем виде описывается уравнением Аррениуса

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/RT), \quad (1.3.3)$$

где E_A — энергия активации проводимости; σ_0 — константа. Энергия активации проводимости водных растворов имеет значения от 8 до 16 кДж/моль. В определенных (относительно узких) интервалах температур такую зависимость можно приближенно считать линейной с приблизительно постоянным температурным коэффициентом проводимости Δ_σ :

$$\sigma_{T_2} = \sigma_{T_1} [1 + \Delta_\sigma (T_2 - T_1)]. \quad (1.3.4)$$

Здесь σ_{T_1} и σ_{T_2} — значения удельной проводимости при температурах T_1 и T_2 .

Общие свойства растворов электролитов. *Растворы* — это гомогенные смеси переменного состава. Растворы электролитов имеют ионную проводимость вследствие электролитической диссоциации растворенного вещества с образованием ионов. Относительное содержание компонентов раствора называется *концентрацией*. Как правило, относительное содержание растворенного вещества намного меньше, чем относительное содержание растворителя. Для систем жидкость — твердое вещество или жидкость — газ растворителем всегда является жидкий компонент. Имеется несколько способов выражения концентрации (приложение П.11).

Для большинства растворов существует некоторая предельная концентрация, при которой раствор находится в термодинамическом равновесии с чистым веществом. Растворы с такой предельной концентрацией называются насыщенными, а концентрация насыщенного раствора называется *растворимостью*. Как правило, растворимость увеличивается с ростом температуры, причем температурная зависимость растворимости разных веществ меняется в широком интервале.

В большинстве современных ХИТ в качестве электролитов используются водные растворы. Однако в последние годы все более широкое применение находят электролиты на основе неводных, в основном, органических растворителей. Свойства растворителей, применяемых в выпускаемых промышленностью или разрабатываемых ХИТ, приведены в приложении П.12.

Водные растворы электролитов. Наибольшей удельной электрической проводимостью обладают водные растворы кислот и щелочей, что обусловлено особым (эстафетным) механизмом миграции ионов водорода и гидроксида. Именно поэтому в основных типах аккумуляторов в качестве электролитов используются растворы серной кислоты (свинцовый аккумулятор) и едкого кали (никель-кадмиевый, никель-железный, никель-водородный и никель-металлогидридный аккумуляторы).

Зависимость удельной электрической проводимости растворов серной кислоты и едкого кали (гидроксида калия) от их концентрации при разных температурах показана на рис. 1.3.1 и в табл. П.13.1 и П.13.2 приложения П.13. По оси абсцисс на рис. 1.3.1 отложены значения массовой доли (в процентах) и молярной концентрации растворов, а также их плотность (при температуре 20 °С). Концентрационные зависимости удельной электрической проводимости имеют максимум, что объясняется заметным снижением подвижности ионов при увеличении концентрации растворов [1.3.1].

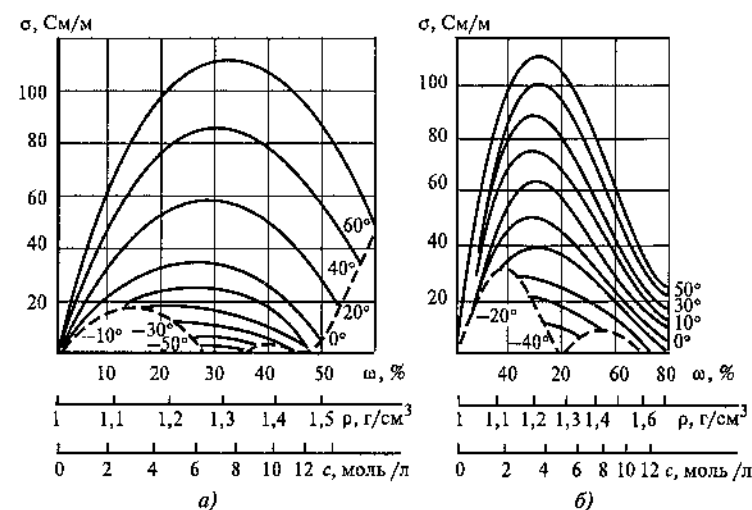


Рис. 1.3.1. Зависимость удельной электрической проводимости растворов гидроксида калия (а) и серной кислоты (б) от концентрации и температуры. Концентрация выражена в массовых долях (процентах) (ω) и молях на литр (c); кроме того, указаны плотности растворов (ρ)

Кроме серной кислоты в ХИТ применяются также фосфорная (H_3PO_4), хлорная (HClO_4) и борфтористоводородная (HBF_4) кислоты, а кроме растворов едкого кали применяются (в ограниченном количестве) растворы едкого натра и едкого лития. Существенный недостаток щелочных растворов состоит в их взаимодействии с диоксидом углерода (карбонизации), который является одной из составных частей воздуха, а кроме того, может быть продуктом деструкции (окисления) материалов сепараторов, органических добавок в электролите и т.п.

В некоторых ХИТ в качестве электролитов используются растворы солей, главным образом хлоридов, в том числе хлориды цинка, аммония, магния. В водоактивируемых ХИТ электролитом служит морская вода (примерно 3 %-ный хлоридный раствор).

Неводные растворы электролитов. Основное назначение неводных растворов — это электролиты для гальванических элементов с литиевым отрицательным электродом. Именно замена водных растворов (в которых литий с большой скоростью взаимодействует с водой с выделением водорода) на неводные (апротонные) растворы позволила создать литиевые элементы.

В литиевых элементах используются органические и неорганические неводные электролиты. Из неорганических электролитов

наибольшее применение находят растворы в тионилхлориде (SOCl_2). Органические электролиты — это растворы солей лития в смешанных органических растворителях (табл. П.13.3 и П.13.4 приложения П.13.4). Приемлемой растворимостью в таких растворителях обладают соли с комплексными анионами типа $[\text{AX}_4]^-$ и $[\text{AX}_6]^-$, где $\text{X} = \text{F}$ и реже Cl , а $\text{A} = \text{P}, \text{As}, \text{B}, \text{Al}$. Чаще всего используют перхлорат лития (LiClO_4), тетраалюминат лития (LiAlCl_4), тетрафторборат лития (LiBF_4), гексафторфосфат лития (LiPF_6) и гексафторарсенат лития (LiAsF_6). Получили распространение также соли — производные перфторалкилсульфокислот, в том числе трифторметилсульфонат лития («трифлат лития», LiCF_3SO_3), бис-трифторметилсульфонилимид лития («имид лития», $\text{Li}[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$) и трис-трифторметилсульфонилметид лития («метид лития», $\text{Li}[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]$), а также их производные.

При приготовлении неводных электролитов особое значение имеет тщательная очистка растворителей и солей от различных примесей, особенно от следов влаги. Содержание влаги в электролитах не должно превышать 0,01 %.

Электрическая проводимость неводных электролитов на 1—2 порядка ниже, чем проводимость водных растворов кислот и щелочей. Это обусловлено относительно малой растворимостью и малой степенью диссоциации солей в апротонных растворителях. В качестве примера в табл. П.13.3 и П.13.4 приложения П.13 приведены данные об электрической проводимости некоторых неводных электролитов.

В качестве неводных растворителей обычно используют смеси. Один из компонентов такой смеси — это растворитель с относительно высокой диэлектрической проницаемостью, например пропиленкарбонат или этиленкарбонат. Другой компонент обладает низкой вязкостью, например диметоксиэтан. Растворы солей в таких смешанных растворителях обладают повышенной электрической проводимостью. Например, максимальная электрическая проводимость растворов перхлората лития при температуре 25 °C наблюдается в смеси 42 % пропиленкарбоната и 58 % диметоксиэтана.

С повышением температуры электрическая проводимость апротонных электролитов, в общем, увеличивается, однако существуют примеры и более сложных температурных зависимостей проводимости (независимость или снижение проводимости при повышении температуры).

Более подробно свойства неводных растворов электролитов приведены в монографиях [1.3.2—1.3.5].

Расплавленные электролиты. Электрическая проводимость ионных расплавов весьма велика, что объясняется как гораздо более высокой концентрацией ионов по сравнению с растворами (отсутствие растворителя), так и более высокой рабочей температурой. Температура плавления большинства ионных солей составляет сотни градусов; для понижения рабочей температуры в качестве электролитов используют обычно смеси солей, имеющие более низкую температуру плавления, чем индивидуальные компоненты.

Энергия активации проводимости ионных расплавов невелика и составляет 4—8 кДж/моль [1.3.6]. С определенным приближением температурную зависимость проводимости расплавов можно описать не экспоненциальным, а квадратичным уравнением

$$\sigma = a + bT + cT^2. \quad (1.3.5)$$

Значения коэффициентов a , b и c для некоторых расплавленных электролитов приведены в табл. П.13.5 приложения П.13.

1.3.3. МАТРИЧНЫЕ И ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Матричные электролиты. Растворы или расплавы электролитов, находящиеся в порах матрицы (электролитонесителя), получили название *матричных электролитов*. В качестве матриц используют пористые мембраны на основе асбеста, гидратцеллюлозы, оксида магния, алюмината лития, титаната калия и др. К матричным электролитам близки *загущенные электролиты*, состоящие из смеси раствора или расплава с порошкообразным наполнителем (*загустителем*) (крахмал, оксид магния, оксид кремния, карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, алюминат калия и др.).

Реальная или эффективная электрическая проводимость матричных и загущенных электролитов $\tilde{\sigma}$ ниже электрической проводимости свободного электролита σ . Отношение $\epsilon = \sigma / \tilde{\sigma}$ называется *коэффициентом ослабления проводимости*, который зависит от пористости и структуры пор. Между коэффициентом ослабления и общей пористостью ξ существуют определенные эмпирические соотношения. Наиболее распространены соотношения

$$\epsilon = \beta^2 / \xi, \quad (1.3.6)$$

а также

$$\epsilon = \xi^{-m} \text{ (закон Арчи).} \quad (1.3.7)$$

Здесь β — коэффициент извилистости, т.е. отношение длины поры к кратчайшему расстоянию между ее концами; показатель m обычно находится в пределах от 1,8 до 3,5.

Для матричных электролитов коэффициент ослабления находится в пределах от 4 до 10. Например, для раствора КОН в асбестовой диафрагме коэффициент ϵ составляет 8,5—9,5 при температурах 20—40 °С.

Полимерные электролиты. В ХИТ нашли применение три типа полимерных электролитов: ионообменные мембраны, твердые смеси полимеров с электролитами и гель-полимерные электролиты [1.3.7—1.3.9].

Ионообменные мембраны представляют собой пленки, содержащие иониты, которые имеют функциональные (ионогенные) группы. Благодаря диссоциации функциональных групп с образованием ионов, переходящих в раствор, ионообменные мембраны обладают удельной электрической проводимостью, близкой к удельной проводимости неводных растворов.

Если состав или концентрация электролита по разные стороны ионообменной мембраны не одинаковы, то на мембране возникает разность потенциалов (*диффузионный потенциал* $\Delta\phi_d$), обусловленная различием в подвижностях ионов. Диффузионный потенциал описывается уравнением Гендерсона

$$\Delta\phi_d = -\frac{RT}{F} \ln \sum_i z_i u_i (c_i^I - c_i^{II}) - \frac{\ln(\sum_i z_i^2 u_i c_i^I / \sum_i z_i^2 u_i c_i^{II})}{\sum_i z_i^2 u_i c_i^I - \sum_i z_i^2 u_i c_i^{II}}, \quad (1.3.8)$$

где c_i^I и c_i^{II} — концентрации i -го иона в каждом из растворов (растворы I и II) по обе стороны мембраны. Если растворы по обе стороны мембраны содержат один и тот же бинарный электролит с концентрациями c_i^I и c_i^{II} , то уравнение Гендерсона существенно упрощается:

$$\Delta\phi_d = -\frac{RT}{F} \left(\frac{t_+}{z_+} - \frac{t_-}{z_-} \right) \ln \frac{c^{II}}{c^I},$$

где t_+ и t_- — числа переноса катиона и аниона; z — заряд ионов.

Разность потенциалов по обе стороны ионоселективной мембраны называется *мембранным потенциалом* или *потенциалом Доннана*. Потенциал Доннана определяется по уравнению

$$\Delta\phi_d = \frac{RT}{z_M F} \ln \frac{a_M^{II}}{a_M^I} = \frac{RT}{z_A F} \ln \frac{a_A^I}{a_A^{II}}, \quad (1.3.9)$$

где a_M и a_A — активности катионов M^{z+} и анионов A^{z-} .

Если мембрана имеет закрепленные ионы R и разделяет два раствора, то разность потенциалов между растворами $\Delta\phi_{мб}$ определяется по формуле

$$\Delta\phi_{мб} = \Delta\phi_d^I + \Delta\phi_d + \Delta\phi_d^{II}. \quad (1.3.10)$$

В топливных элементах и некоторых аккумуляторах нашли применение ионообменные мембраны МФ-4СК (Россия), «Нафлон» (США) и др.

Твердополимерные электролиты состоят из полимера, например полиэтиленоксида, и электролита, например соли лития. Присмеляемая электрическая проводимость полимерных электролитов достигается в случае, если полимеры находятся в аморфном состоянии. Поэтому при комнатной температуре, при которой основная доля объема большинства полимеров находится в кристаллическом состоянии, электрическая проводимость электролита невелика. При повышении температуры возрастают доля аморфной составляющей и электрическая проводимость электролита. Зависимость электрической проводимости твердополимерного электролита от температуры описывается уравнением VTF

$$\sigma = A \exp(-B/(T - T_0)) / T^{1/2}, \quad (1.3.11)$$

где A и B — постоянные; T_0 — термодинамически идеальная температура перехода электролита в стеклообразное состояние, которая обычно на 30—50 К ниже экспериментально определяемой температуры стеклования.

При очень высокой концентрации соли (полимеры в соли) электрическая проводимость некоторых сухих твердополимерных электролитов при комнатной температуре может достигать 0,1 См/м.

Гель-полимерный электролит состоит из полимера, например полиакрилонитрила, поливинилхлорида или полиметилметакрилата, соли металла, например LiClO_4 , и пластификатора, например пропиленкарбоната. Электрическая проводимость гель-полимерных электролитов при комнатной температуре достигает 0,1 См/м. Зависимость электрической проводимости гель-полимерных электролитов от температуры подчиняется уравнению (1.3.11) при низком содержании пластификатора и уравнению Аррениуса (1.3.3) при высоком содержании пластификатора. Гель-полимерные электролиты нашли применение в литиевых аккумуляторах.

Неорганические твердые электролиты [1.3.10—1.3.13]. Ионная электрическая проводимость твердых тел обусловлена наличием ионных дефектов (дефектов по Френкелю и дефектов Шоттки) в кристал-

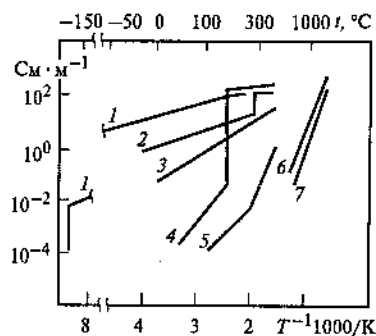


Рис. 1.3.2. Зависимость электрической проводимости твердых электролитов от температуры:

1 — Ag_4RbI_5 ; 2 — Ag_3SI ; 3 — $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$; 4 — AgI ; 5 — LiI ; 6 — $0,92\text{ZrO}_2 \cdot 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$; 7 — $0,88\text{ZrO}_2 \cdot 0,12\text{CaO}$

лической решетке. Обычно твердые тела обладают униполярной (анионной или катионной) проводимостью, хотя у некоторых электролитов

наблюдается смешанная анионно-катионная или ионно-электронная проводимость. Наличие электронной составляющей, конечно, отрицательно влияет на характеристики ХИТ, так как обуславливает саморазряд.

Все твердые электролиты можно разделить условно на две группы. К первой группе относятся электролиты, у которых при обычных температурах количество дефектов невелико, но энергия активации переноса ионов весьма высока (50—150 кДж/моль). Примером такого электролита может служить использующийся в топливных элементах диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,1}$. Такой электролит имеет проводимость по ионам кислорода. При комнатной температуре эта проводимость ничтожна (по сути дела, это — изолятор), но с увеличением температуры проводимость резко возрастает, достигая при температурах около 1000 °C вполне приемлемых значений (около 10 См/м).

Электролиты второй группы (суперионики) имеют большое число дефектов и относительно высокую электрическую проводимость уже при комнатной температуре. С повышением температуры проводимость изменяется мало, энергия активации проводимости составляет 13—30 кДж/моль.

Значения удельной электрической проводимости твердых электролитов приведены в табл. П.13.6 приложения П.13, а температурные зависимости проводимости показаны на рис. 1.3.2.

Список литературы к разд. 1.3

- 1.3.1. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- 1.3.2. Фиалков Ю.А., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973.

1.3.3. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976.

1.3.4. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Л.: Химия, 1988.

1.3.5. Демахин А.Г., Овсянников В.М., Пономаренко С.М. Электролитные системы литиевых ХИТ. Саратов: Изд. СГУ, 1993.

1.3.6. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978.

1.3.7. Gray F.M. Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications. N.Y.: Wiley-VCH, 1991.

1.3.8. Gray F.M. Polymer Electrolytes. Cambridge: Royal Soc. Chem., 1997.

1.3.9. Polymer Electrolytes / Ed. M. Watanabe // Electrochimica Acta. 2000. V. 45. P. 1157—1555.

1.3.10. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.

1.3.11. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.

1.3.12. Высокотемпературный электролиз газов / Под ред. С.В. Карпачева. М.: Наука, 1988.

1.3.13. Solid State Electrochemistry / Ed. P.G. Bruce. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1994.

Раздел 1.4

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.4.1. Скорость электродных реакций и поляризация электродов
 1.4.2. Активационная поляризация. Электрокатализ
 1.4.3. Пассивация электродов
 Список литературы к разд. 1.4

1.4.1. СКОРОСТЬ ЭЛЕКТРОДНЫХ РЕАКЦИЙ И ПОЛЯРИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

Общие понятия. Электродные реакции протекают в несколько последовательных или параллельных стадий, включая стадии подвода реагентов к поверхности электрода и отвода отсюда продуктов реакции, адсорбции и десорбции, собственно переноса электрона, т.е. разряда и ионизации, различных химических превращений, образования новой фазы, переноса заряда [1.4.1—1.4.6]. Замедленность любой из этих стадий вызывает *поляризацию*, т.е. отклонение потенциала электрода от равновесного или стационарного значения. Скорости различных стадий различны. Стадия, скорость которой минимальна в цепи последовательных стадий, является *лимитирующей* (контролирующей); скорость именно этой стадии и определяет скорость всего электродного процесса и поляризацию электрода. Природа поляризации, таким образом, зависит от природы лимитирующей стадии. Поляризация называется *концентрационной* (или диффузионной) ΔE_d при замедленности транспортных стадий. Поляризация называется *электрохимической* ΔE_{zx} при замедленности стадии разряда и ионизации. Поляризация называется *химической* ΔE_x при замедленности химической стадии и *кристаллизационной* ΔE_k при замедленности образования новой фазы. Химический и электрохимический виды поляризации называют активационными. Наконец, имеется *омическая* поляризация $\Delta E_{ом}$ вследствие активного сопротивления в ХИТ. Общая поляризация ΔE электрода аддитивно складывается из отдельных составляющих:

$$\Delta E = \Delta E_d + \Delta E_{zx} + \Delta E_x + \Delta E_k + \Delta E_{ом}. \quad (1.4.1)$$

Графическое изображение зависимости поляризации от тока (или плотности тока) называется *поляризационной кривой*.

Часто вместо термина «поляризация» употребляют термин «перенапряжение» η . Обычно его относят к определенному виду реакции, например перенапряжение выделения водорода, перенапряжение выделения металла.

Концентрационная поляризация. В наиболее простом виде зависимость концентрационной поляризации от плотности тока выражается уравнением

$$\Delta E_d = (2,3 RT/nF) \lg(1 - J/J_d), \quad (1.4.2)$$

где J — плотность тока; J_d — предельная плотность диффузионного тока:

$$J_d = nFDc/\delta; \quad (1.4.3)$$

D — коэффициент диффузии; c — концентрация диффундирующего вещества; δ — толщина диффузионного слоя.

Коэффициенты диффузии большинства ионов и небольших молекул при комнатной температуре в водных растворах имеют порядок 10^{-9} м²/с. Толщина диффузионного слоя в концентрированных перемешиваемых электролитах составляет приблизительно 0,1 мм. Соответственно при концентрации реагента 1 моль/л предельная плотность тока равна приблизительно 1 кА/м². С ростом температуры коэффициент диффузии увеличивается.

При перемешивании раствора или движении электрода толщина диффузионного слоя уменьшается.

После отключения тока происходит выравнивание концентраций в приэлектродном слое и концентрационная поляризация падает практически до нуля за время от долей секунды до нескольких секунд.

Концентрационная поляризация возникает и в твердой фазе, например в соединениях внедрения. В этом случае поляризация после отключения тока спадает в течение нескольких минут или даже часов, так как коэффициенты твердофазной диффузии на 4—6 порядков уступают коэффициентам диффузии в растворах.

Кристаллизационная поляризация обусловлена замедленностью образования новой фазы и проявляется, главным образом, при катодном осаждении металлов (при заряде аккумуляторов) или при образовании нерастворимых (малорастворимых) продуктов электродных реакций. При замедленном образовании двумерных зародышей (центров кристаллизации)

$$\Delta E_k = 1/(k_1 - k_2 \lg J). \quad (1.4.4)$$

При замедленном образовании трехмерных зародышей

$$\Delta E_k = 1/(k_3 - k_4 \lg J)^{1/2}, \quad (1.4.5)$$

где k_1, k_2, k_3, k_4 — постоянные.

Хотя кристаллизационная поляризация невелика, все же она приводит к появлению резких минимумов («провалов») в начале разрядных кривых и максимумов в начале зарядных кривых у некоторых ХИТ.

1.4.2. АКТИВАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ. ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ

Химическая поляризация. При замедленности химической стадии зависимость поляризации от плотности тока J также выражается уравнением, в которое входит предельная плотность тока химической реакции J_x :

$$\Delta E_x = (2,3RT/nF) \lg(1 - J/J_x). \quad (1.4.6)$$

Предельная плотность тока J_x связана со скоростью химической реакции v :

$$J_x = nFv = nFkc^m, \quad (1.4.7)$$

где k — константа скорости химической реакции; m — порядок реакции; c — концентрация реагирующего вещества.

Константа скорости химической реакции зависит от ее природы, материала электрода и от температуры, причем температурная зависимость носит активационный характер:

$$k = k_0 \exp(-E_A/RT). \quad (1.4.8)$$

Здесь k_0 — константа; E_A — энергия активации, которая для различных химических процессов варьирует в широких пределах (от 40 до 400 кДж/моль), и она заметно больше, чем энергия активации диффузии. Энергия активации химических реакций снижается при использовании катализаторов.

Электрохимическая поляризация. Если скорость электродного процесса лимитируется стадией разряда или ионизации (переходом заряда через границу фаз), то в наиболее простом виде плотность тока связана с активационной поляризацией уравнением

$$J = J_0 [\exp(\beta n F \Delta E_{\text{экс}}/RT) - \exp(-\alpha n F \Delta E_{\text{экс}}/RT)], \quad (1.4.9)$$

где J_0 — плотность тока обмена, т.е. скорость прямой и обратной реакций при равновесном потенциале (выраженная в электрических

единицах); α и β — коэффициенты переноса катодной и анодной реакций (часто $\alpha + \beta = 1$). При $J \ll J_0$, т.е. при $\Delta E_{\text{экс}} \ll RT/F$, зависимость поляризации от плотности тока сводится к линейной:

$$\Delta E_{\text{экс}} = RTJ/nFJ_0 = r_{\text{п}}J, \quad (1.4.10)$$

где $r_{\text{п}}$ — постоянное поляризационное сопротивление:

$$r_{\text{п}} = RT/nFJ_0. \quad (1.4.11)$$

При высоких плотностях тока, т.е. при $\Delta E_{\text{экс}} \gg RT/F$,

$$J = J_0 \exp(\beta n F \Delta E_{\text{экс}}/RT), \quad (1.4.12)$$

или

$$\Delta E_{\text{экс}} = a + b \lg J \text{ (уравнение Тафеля)}. \quad (1.4.13)$$

Коэффициент $b = 2,3RT/\beta nF$ при $n = 1$ и комнатной температуре для многих электрохимических процессов близок к 0,12 В.

Значения плотности тока обмена и коэффициента α для реакции катодного выделения водорода на некоторых металлах приведены в приложении П.14.

Электрокатализ. Явление ускорения электрохимических процессов под действием катализаторов, входящих в состав электродов, получило название *электрокатализа*, а собственно катализаторы называются *электрокатализаторами* [1.4.7—1.4.11]. Критериями электрокатализа служат плотность тока обмена или поляризация при определенной плотности тока, коэффициент наклона поляризационной кривой, энергия активации. Универсальными и очень активными электрокатализаторами являются платина и металлы платиновой группы. Хорошими электрокаталитическими свойствами в отдельных процессах обладают никель, серебро, некоторые сплавы, углеродные материалы, некоторые оксиды (например, шпинели и перовскиты), соединения металлов с неметаллами (например, карбид вольфрама), органические макроциклические соединения (фталонины, порфирины) и продукты их пиролиза.

1.4.3. ПАССИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОДОВ

В некоторых случаях поляризация электрода возрастает настолько, что ток разряда или заряда снижается до чрезвычайно малых значений. Если с помощью внешних устройств все-таки поддерживать ток постоянным, то потенциал электрода может сместиться до такого значения, при котором начинается другая электродная реакция, например

выделение кислорода вместо анодного растворения металла при разряде ХИТ. Такое явление называется *пассивацией* электрода. Часто пассивация возникает под действием определенных веществ — пассиваторов, в частности окислителей. Если пассивация электродов нежелательна, то пассивация конструкционных материалов, напротив, обеспечивает их коррозионную стойкость и приводит к увеличению срока службы ХИТ.

Список литературы к разд. 1.4

- 1.4.1. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия: Учебник для вузов. М.: Химия, 2001.
- 1.4.2. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984.
- 1.4.3. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия, 1988.
- 1.4.4. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1981.
- 1.4.5. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.—Л.: Химия, 1967.
- 1.4.6. Дробosh Д. Электрохимические константы: Справочник для электрохимиков. М.: Мир, 1980.
- 1.4.7. Проблемы электрокатализа / Под ред. В.С. Багоцкого. М.: Наука, 1974.
- 1.4.8. Проблемы электрокатализа: Сб. статей / Под ред. В.С. Багоцкого. М.: Наука, 1990.
- 1.4.9. Фундаментальные и прикладные аспекты электрокатализа / Под ред. В.Е. Казаринова. М.: Наука, 1991.
- 1.4.10. Progress in electrocatalysis: Theory and practice / Ed. S. Trasatti // Electrochimica Acta. 1994. V. 39. P. 1465—1937.
- 1.4.11. Электрохимия. Прошедшие 30 и будущие 30 лет / Под ред. Г. Блума и Ф. Гутмана: Пер. с англ. М.: Химия, 1982.

Раздел 1.5 ЭЛЕКТРОДЫ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.5.1. Пористые и дисперсные системы
- 1.5.2. Макрокинетика процессов в пористых средах
- 1.5.3. Реальные электроды
- Список литературы к разд. 1.5

Как правило, в ХИТ используют пористые электроды для ускорения электрохимических реакций (или, что эквивалентно, для снижения электродной поляризации). Пористые электроды изготавливают либо из дисперсных материалов (порошки, волокна), либо путем соответствующей обработки гладких (массивных) электродов.

1.5.1. ПОРИСТЫЕ И ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Общие понятия. Дисперсные системы, в частности порошки, характеризуются размерами и формой частиц. Количественной характеристикой размеров частиц является их функция распределения по размерам. Используют дифференциальную $F_V(\delta)$ и интегральную $V(\delta)$ функции распределения частиц по размерам:

$$F_V(\delta) \equiv dV/d\delta; \quad (1.5.1)$$

$$V(\delta) \equiv \int_0^{\delta} F_V(\delta) d\delta, \quad (1.5.2)$$

где δ — размер частицы; $V(\delta)$ — доля объема частиц размерами до δ .

Важная интегральная характеристика дисперсных систем — удельная площадь их истинной поверхности на единицу объема Σ_V или массы Σ_m .

Для монодисперсных порошков с частицами размером δ_m удельная площадь поверхности определяется соотношениями

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_V &= k_\Sigma / \delta_m; \\ \Sigma_m &= \Sigma_V / \rho. \end{aligned} \right\} \quad (1.5.3)$$

Здесь k_Σ — коэффициент формы частиц (для кубических и сферических частиц $k_\Sigma = 6$); ρ — плотность материала порошка.

Пористые системы содержат большое количество пустот (пор), размеры которых малы по сравнению с размерами изделия. Поры могут быть изолированными (закрытыми) и сообщающимися. Подобно порошкам пористые системы характеризуются кривыми распределения пор по размерам и средним размером пор, общей пористостью, площадью истинной поверхности. Пористость, или отношение объема пор к общему объему образца, находится в диапазоне 0,3—0,85 (хотя некоторые изделия, например, из пенометалла имеют пористость до 95 %). При описании распределения пор по размерам чаще всего используют модели, в которых поры принимают цилиндрическими (имеющими постоянный радиус) и определяют распределение пор по радиусам.

Удельная площадь истинной поверхности пористого тела рассчитывается как отношение площади истинной поверхности Σ к объему образца $V(\Sigma_v = \Sigma/V)$, к его массе $m(\Sigma_m = \Sigma/m)$ или к площади внешней поверхности S . В последнем случае удельная величина называется фактором шероховатости f_s :

$$f_s \equiv \Sigma/S. \quad (1.5.4)$$

Классификация пористых электродов. Пористые электроды классифицируются по различным признакам. Наиболее распространена классификация, учитывающая характер процессов, фазовый состав реагентов и продуктов электродной реакции, а также смачиваемость твердой фазы. По характеру активных веществ пористые электроды разделяются на две группы: а) электроды с расходуемым твердым активным веществом; б) электроды, твердое вещество которых не расходуется при работе ХИТ. Электроды группы «а» всегда работают в нестационарном режиме, их состав и структура изменяются в ходе реакции. Электроды группы «б» работают в основном в стационарном режиме.

По фазовому составу реагентов и продуктов реакции электроды разделяют на *жидкостные* [1.5.1], *газожидкостные (газодиффузионные)* [1.5.2], *жидкостно-газовые (газогенерирующие)* [1.5.3, 1.5.4] и др. По смачиваемости твердой фазы различают *лиофильные (гидрофильные)* и *лиофобные (гидрофобные)* электроды. Лиофильные (гидрофильные) электроды хорошо смачиваются жидкостью (водой), лиофобные — наоборот. Существуют также *лиофильно-лиофобные* (или *гидрофильно-гидрофобные*) электроды.

По способу подачи компонентов различают электроды с диффузионным подводом из неподвижной жидкости и с вынужденным (конвективным) подводом компонентов к пористому электроду. Компоненты

могут подаваться с фронтальной (обращенной ко второму электроду) или с тыльной стороны электрода.

1.5.2. МАКРОКИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ

Общие понятия. Кинетика электрохимических реакций, осложненная процессами переноса вещества и заряда, получила название *макрокинетики* процессов в отличие от кинетики электрохимических реакций на гладких электродах (собственно электрохимической кинетики), называемой *микрокинетикой*.

Очевидно, что максимальный ток I_{\max} , который можно получить на пористом электроде с площадью истинной поверхности Σ при плотности тока на единицу истинной поверхности J , равен $J\Sigma$. Соответственно максимальная габаритная (т.е. отнесенная к площади внешней поверхности электрода) плотность тока

$$J_{r \max} = J\Sigma/S_r = J\Sigma_v l, \quad (1.5.5)$$

где l — толщина пористого электрода.

Однако внутренняя поверхность пористого электрода, как правило, неравнодоступна для реакции; потенциал и концентрация реагентов изменяются по глубине электрода. Пористый электрод представляет собой систему с распределенными параметрами, поэтому в реальных электродах габаритная плотность тока не достигает максимального значения. Отношение реальной габаритной плотности тока к максимальной называется коэффициентом эффективности пористого электрода Ψ :

$$\Psi = J_r/J_{r \max}. \quad (1.5.6)$$

Макрокинетика процессов в пористом электроде описывает распределение потенциалов и концентраций по объему электрода, зависимость габаритной плотности тока от различных факторов (поляризации, концентрации раствора, пористой структуры электрода и др.). Чаще всего электрод представляют в виде пластины, высота и ширина которой значительно больше ее толщины. Распределение процесса по поверхности электрода часто считают однородным и макрокинетическую задачу сводят к одномерной; распределение параметров по глубине пористого электрода.

Система уравнений макрокинетики довольно сложна и в аналитическом виде решается лишь для частных (но практически важных!) случаев при определенных допущениях. К наиболее простым системам относятся двухфазные жидкостные системы (электроды и элект-

тролитные матрицы). Для описания макрокинетики в таких системах обычно вводят эффективные значения коэффициентов диффузии \tilde{D} и электрической проводимости $\tilde{\sigma}$.

Распределение процесса по глубине пористого электрода определяется в первую очередь соотношением между характеристиками переноса (\tilde{D} или $\tilde{\sigma}$) и константой скорости электрохимической реакции $k_{\text{эх}}$. Для количественной характеристики распределения процесса по глубине электрода введено понятие характерной длины процесса L , равной глубине электрода, на которой плотность тока уменьшается в e раз по сравнению с плотностью тока на фронтальной поверхности.

Жидкостный пористый электрод. Если процесс лимитируется диффузионным переносом вещества в порах электрода (внутридиффузионный режим работы пористого электрода), то характерная длина диффузионного процесса определяется по соотношению

$$L_{\text{д}} = (nF\tilde{D} / k_{\text{эх}}\Sigma_V)^{1/2}. \quad (1.5.7)$$

Константа скорости электрохимической реакции $k_{\text{эх}}$ зависит от потенциала электрода; при не слишком малых отклонениях от равновесного состояния

$$k_{\text{эх}} = kc^m \exp(\alpha n F \Delta E / RT), \quad (1.5.8)$$

где c — концентрация реагента; ΔE — изменение поляризации при протекании электрической реакции, k — константа, пропорциональная току обмена; m — порядок реакции по реагенту.

Если процесс лимитируется электрической проводимостью электролита в порах (омические потери в твердой фазе электрода, как правило, малы по сравнению с омическими потерями в электролите), то характерная омическая длина процесса $L_{\text{ом}}$ определяется при малых значениях поляризации соотношением

$$L_{\text{ом}} = (RT\tilde{\sigma} / nFJ_0\Sigma_V)^{1/2}, \quad (1.5.9)$$

где J_0 — плотность тока обмена.

Эффективность пористого электрода определяется именно отношением его толщины l к характерной длине процесса $L_{\text{ом}}$. При $l < L$ вся внутренняя поверхность электрода равнодоступна для протекания процесса и электрод работает равномерно по толщине. В этом случае говорят о внутрикинетическом режиме работы электрода

($\Psi = 1$). Если $l > L_{\text{ом}}$, то электрод работает неравномерно: процесс генерации тока сосредоточен в основном в наружном слое электрода ($\Psi < 1$). Электроды с $\Psi = 1$ условно называют тонкими электродами, электроды с $\Psi < 1$ — толстыми электродами. Уже при $l > 2L_{\text{ом}}$ концентрация реагента и плотность тока в глубине электрода, у его тыльной поверхности, практически приближаются к нулю.

Габаритная плотность тока J_r толстого электрода, работающего во внутридиффузионном режиме (лимитирующая стадия — диффузия реагента в порах электрода), описывается уравнением

$$J_r = (k_{\text{эх}} n F D \Sigma_V)^{1/2}. \quad (1.5.10)$$

С учетом (1.5.8)

$$J_r = [kc^m n F D \Sigma_V \exp(\alpha n F \Delta E / RT)]^{1/2}. \quad (1.5.11)$$

Поляризация ΔE в этом случае относится к фронтальной (внешней) поверхности пористого электрода.

Габаритная плотность тока толстого электрода в омическом режиме определяется уравнением

$$J_r = (k_{\text{эх}} \tilde{\sigma} \Sigma_V)^{1/2}. \quad (1.5.12)$$

При не слишком большой поляризации, когда

$$k_{\text{эх}} = J_0 n F \Delta E / RT,$$

$$J_r = [n F \tilde{\sigma} \Sigma_V J_0 \exp(\alpha n F \Delta E / RT)]^{1/2}. \quad (1.5.13)$$

Поляризация также относится к фронтальной поверхности электрода.

Если коэффициент эффективности пористого электрода не слишком отличается от единицы, параметры электродов принимают некоторое промежуточное значение между параметрами равнодоступных и полубесконечных (толстых) электродов. Например, для омического режима

$$J_r = (\tilde{\sigma} \Delta E / L_{\text{ом}}) \text{th}(l / L_{\text{ом}}), \quad (1.5.14)$$

а для внутридиффузионного режима

$$J_r = (\tilde{D} \Delta E / L_{\text{д}}) \text{th}(l / L_{\text{д}}). \quad (1.5.15)$$

Газогенерирующий электрод. Если в результате электродного процесса образуются газообразные продукты, то они влияют на эффективные коэффициенты диффузии и электрическую проводимость, вызывают конвективный перенос в порах, а также экранируют

часть внутренней поверхности пористого электрода [1.5.3, 1.5.4]. Газосодержание электрода, влияющее на эти явления, определяется в первую очередь пористостью электрода. Кривая зависимости газосодержания от пористости проходит через максимум. Этот максимум соответствует тому значению пористости*, при котором образуется система сообщающихся крупных пор ($\xi \approx 0,5$). Соответственно зависимости эффективной проводимости и эффективного коэффициента диффузии от пористости имеют минимумы. Связь между эффективными коэффициентами переноса, общей пористостью ξ и долей пор, занятых газом (газовой пористостью ξ_r), можно выразить уравнением, аналогичным закону Арчи:

$$\tilde{D}/D = \tilde{\sigma}/\sigma = \xi^m (1 - \xi_r)^n, \quad (1.5.16)$$

где $m = 1,8—3,5$ и $n = 1—3$.

Характерная длина процесса в жидкостно-газовом электроде несколько меньше, чем в чисто жидкостном. Кривая зависимости габаритной плотности тока от общей пористости жидкостно-газового электрода имеет минимум в области ξ около 55—60 % и максимум в области ξ около 80—85 %.

Газодиффузионный электрод. В газожидкостных (газодиффузионных) электродах используются газообразные реагенты, а продукты могут быть как в форме газа, тогда они смешиваются с подаваемыми газообразными реагентами, так и в форме раствора в электролите. Для эффективной работы газодиффузионного электрода необходима достаточно протяженная трехфазная граница системы газ—жидкость—твердое тело. Заполнение пор газом определяется соотношением между давлением газа p_r и жидкости p_k . Давление жидкости внутри поры складывается из гидростатического давления $p_{гс}$ и капиллярного давления p_k . Газожидкостный электрод эффективно работает при условии равновесия

$$p_r = p_k = p_{гс} + p_k. \quad (1.5.17)$$

Капиллярное давление регулируется либо изменением размеров пор (радиуса поры r), либо изменением краевого угла смачивания θ в соответствии с формулой Лапласа

$$p_k = 2\sigma_n \cos\theta / r, \quad (1.5.18)$$

где σ_n — поверхностное натяжение.

* Пористость ξ — это доля объема электрода, занятая пустотами.

В первом случае применяют гидрофильные электроды, для которых $\cos\theta = 1$, во втором случае — гидрофобные электроды. Очень широкое применение находят также гидрофильно-гидрофобные электроды, у которых угол смачивания в разных порах различен (в этом случае можно говорить о распределении пор не только по размерам, но и по углу смачивания).

При математическом описании газодиффузионных электродов принимают ту или иную структурную модель, например параллельных капилляров, пересекающихся капилляров, ветвящихся пор, уложенных шаров и т.п. Анализ результатов, полученных при решении таких модельных уравнений, привел к некоторым выводам, получившим надежное экспериментальное подтверждение. Кривая зависимости габаритной плотности тока от общей пористости имеет максимум при значениях $\xi = 70—75\%$, при этом оптимальное соотношение объемов газовых и жидкостных пор составляет примерно 3:1 (газовые поры имеют больший радиус, чем жидкостные). Кривая зависимости плотности тока от перепада давления между газом и жидкостью проходит через максимум. Для гидрофобных электродов имеется также максимум на зависимости габаритной плотности тока от содержания гидрофобизатора.

1.5.3. РЕАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

Электроды, не содержащие расходующихся компонентов. Электроды топливных элементов, воздушные электроды металло-воздушных ХИТ, водородные, бромные, хлорные и редокс-электроды обычно состоят из токопроводящего каркаса и катализатора [1.5.5—1.5.7]. Гидрофобные электроды содержат также гидрофобизирующую добавку, чаще всего — фторопласт. В качестве токопроводящих каркасов, составляющих одновременно конструктивную основу электродов, используются пористые металлокерамические пластины, металлические сетки, металлические листы или фольга, пористые пластины на основе углеродистых материалов [1.5.8, 1.5.9] (графита, активированного угля, углеткани и др.). Металлокерамические электроды изготавливают методом формования (прессования, прокатки) с последующим спеканием в контролируемой атмосфере. Обычно исходная для формования смесь содержит порошки катализатора и материала токопроводящего скелета. Для увеличения пористости и создания системы крупных (газовых) пор в такую смесь вводят порообразователи — бикарбонат аммония, карбамид, полиформальдегид и т.п. Если токопроводящей основой служит сетка или фольга, то катализатор наносят распылением, электроосаждением, химическим осажде-

нием, плазменным напылением и т.п. Для улучшения адгезии катализатора к такой основе его часто «припекают» при повышенной температуре. Электроды с поверхностным скелетным катализатором получают, нанося слой сплава активного и неактивного компонентов (например, никеля и алюминия) на металлическую подложку (фольгу) и выщелачивая затем неактивный компонент. Толщина реальных электродов определяется требованиями не только их максимальной активности, но и высокой стабильности, механической прочности, технологичности и др.

Электроды с расходуемыми компонентами. Такие электроды получают различными методами, в том числе и методами металлорежущих работ. В этом случае исходная смесь для формования содержит порошок материала скелета, порошок активной массы и различные добавки. В другом варианте активную массу помещают в специальные токоотводы-держатели. В качестве таких токоотводов используются решетки, перфорированные трубки («панцири»), перфорированные коробочки («ламель») и др. Активная масса в виде пасты намазывается, напыляется, напрессовывается на решетку, запрессовывается или набивается в трубки и коробочки. Иногда в активную массу вводят специальные добавки для повышения электронной проводимости (различные углеродные материалы, порошки металлов). Для повышения адгезии частиц активной массы в нее вводят связующие добавки, например поливиниловый спирт. Кроме того, в активную массу могут быть введены специальные добавки для улучшения ее структуры, для увеличения срока службы источника тока и др.

Толщина электродов с расходуемыми компонентами определяется, в первую очередь, необходимой емкостью, а кроме того, требованиями по механической прочности, технологичности и т.п.

В некоторых герметичных аккумуляторах и первичных ХИТ, разряжаемых при высоких скоростях, применяются *спиральные электроды*. Их изготавливают в виде ленты, затем собирают совместно с сепараторами, закручивают в виде рулона и помещают в цилиндрические ХИТ.

Список литературы к разд. 1.5

1.5.1. Гуревич И.Г., Вольфович Ю.М., Багоцкий В.С. Жидкостные пористые электроды. Минск: Наука и техника, 1974.

1.5.2. Макрокинетика процессов в пористых средах / Ю.А. Чизмаджев, В.С. Маркин, М.Р. Тарасевич, Ю.Г. Чирков. М.: Наука, 1971.

1.5.3. Коровин Н.В., Максимов Г.Н., Феоктистов А.Ф. Жидкостно-газовый пористый электрод // Электрохимия (Итоги науки и техники). 1981. Т. 17. С. 188—209.

1.5.4. Евдокимов С.В. О возможном механизме самоускорения электрохимического процесса выделения хлора на пористых анодах // Электрохимия. 2000. Т. 36. С. 677—686.

1.5.5. Коровин Н.В. Электрохимические генераторы. М.: Энергия, 1974.

1.5.6. Якименко Л.М. Электродные материалы. М.: Химия, 1977.

1.5.7. Лидоренко Н.С., Мучник Г.Ф. Электрохимические генераторы. М.: Энергоиздат, 1982.

1.5.8. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.

1.5.9. Фалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997.

Раздел 1.6

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИЙ ХИТ. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.6.1. Типоразмеры. Материалы
- 1.6.2. Герметизация ХИТ
- 1.6.3. Особенности конструкции батарей
- 1.6.4. Тепловой режим работы ХИТ
- Список литературы к разд. 1.6

1.6.1. ТИПОРАЗМЕРЫ. МАТЕРИАЛЫ

Типоразмеры. Для многих ХИТ имеются ряды типоразмеров, т.е. вариантов, различающихся только размерами (следовательно, массой и емкостью), но одинаковых по конструкции и технологии изготовления. Удельные емкость, энергозапас и мощность возрастают с увеличением размеров ХИТ. Верхние пределы размеров ХИТ ограничиваются неравномерностью работы электродов больших размеров, затруднениями поддержания теплового режима, а также технологическими проблемами.

Первичные элементы и аккумуляторы выпускаются в основном в геометрически простых формах: *призматических* или прямоугольных (в виде прямоугольного параллелепипеда), *цилиндрических* (в виде цилиндра, у которого высота равна или больше его диаметра), *дисковых* (в виде цилиндра, у которого высота намного меньше диаметра). Таким образом, основными размерами типовых ХИТ являются диаметр D , высота H , длина L и ширина B . Основные размеры ХИТ приведены в приложениях П.15—П.18. В приложении П.19 приведены размеры цилиндрических элементов по стандартам России, МЭК и США.

Маркировка ХИТ. На все ХИТ, предназначенные для продажи, наносят: товарный знак или наименование производителя, условное обозначение типа ХИТ, обозначение полярности, дату изготовления, обозначение стандарта. В некоторых случаях указываются номинальная емкость, ток заряда, длительность заряда, номинальное напряжение и др. В приложении П.20 приведена информация о маркировке некоторых ХИТ.

Масса активных веществ, закладываемых в первичные элементы и аккумуляторы, определяется требуемой емкостью с учетом реального коэффициента использования в конкретных условиях эксплуатации. Как правило, масса одного из активных веществ пре-

вышает стехиометрически эквивалентную массу активных веществ другого электрода, который является ограничителем емкости ХИТ. Если электролит не участвует в токообразующей реакции, его масса должна быть минимальна.

Сепараторы служат для механического разделения разноименных электродов (предотвращения внутренних коротких замыканий), предупреждения осыпания активных масс, замедления роста дендритов [1.6.1]. Сепараторы должны иметь минимальный коэффициент ослабления переноса, хорошие механические свойства, химическую стойкость по отношению к реагентам; сепараторы не должны иметь электронной проводимости. Сепараторы изготавливают из дерева, стекла, полимерных материалов. Характеристики некоторых сепараторов приведены в приложении П.22.

Сепараторы, пропитанные электролитом, могут заполнять весь межэлектродный объем, иметь ребра и другие конструктивные особенности. Часто электроды обертывают (в один или несколько слоев) сепаратором. Иногда используют многослойные сепараторы из разных материалов.

Конструкционные материалы. К конструкционным материалам ХИТ предъявляются требования химической (коррозионной) стойкости как по отношению к активным материалам ХИТ, так и к воздействию внешней среды. Кроме того, конструкционные материалы должны обладать необходимой механической прочностью [1.6.2] и быть по возможности дешевыми. Сосуды (корпуса, баки, моноблоки) и крышки изготавливают из металла или полимерных материалов. Корпуса ХИТ со щелочным электролитом изготавливают из никелированной стали или полиамидных смол, корпуса ХИТ с кислым электролитом — из стекла, эбонита, полипропилена. Часто корпус электрически соединяется с токовыводом одного знака, а крышка — с токовыводом другого знака. Пробки для заливочных отверстий изготавливают из полимерных материалов.

1.6.2. ГЕРМЕТИЗАЦИЯ ХИТ

Для предупреждения выливания раствора или расплава электролита, либо попадания пыли в ХИТ проводят частичную герметизацию, для предупреждения любого взаимодействия ХИТ с окружающей средой проводят полную герметизацию ХИТ. Частичная герметизация обеспечивается плотным соединением крышек и корпусов, например, завальцовкой, склеиванием и т.п. Для уплотнения участков, на которых полюсные выводы выходят из крышки, применяют специальные способы, некоторые из которых показаны на рис. 1.6.1.

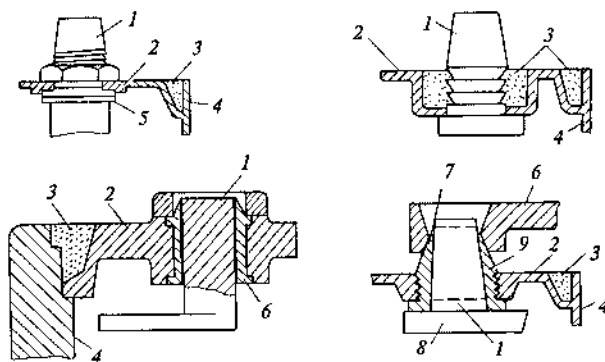


Рис. 1.6.1. Способы уплотнения полюсных выводов:

1 — вывод; 2 — крышка; 3 — компаундное уплотнение; 4 — сосуд; 5 — прокладка; 6 — втулка; 7 — место приайки соединительной шины к выводу и фланцу; 8 — соединительные шины; 9 — свинцовый фланец

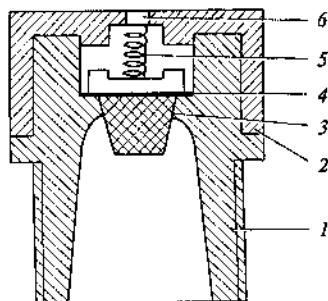


Рис. 1.6.2. Схема пробки с пружинным клапаном:

1 — корпус пробки; 2 — крышка; 3 — клапан; 4 — резиновая прокладка; 5 — пружина; 6 — вентиляционное отверстие

При разряде, заряде и хранении некоторых ХИТ выделяются газы. При частичной герметизации эти газы тем или иным способом выводятся из ХИТ. Например, в ртутно-цинковых элементах водород, выделяющийся при коррозии цинка, удаляется диффузией через резиновые прокладки между крышкой и корпусом. В аккумуляторах применяют различные пробки-клапаны (пружинные, гидрофобные, лабиринтные и т.п.). Пример такой пробки приведен на рис. 1.6.2.

Несложно провести полную герметизацию ХИТ, в которых не происходит газовыделение. Для полной герметизации аккумуляторов, в которых газ все-таки выделяется (обычно в конце заряда), используют специальный прием. В этом случае в аккумулятор закладывают некоторый избыток одного из компонентов в незаряженном виде, например избыток кадмия в кадмий-никелевом аккумуляторе. При заряде такого аккумулятора на положительном электроде выделяется

кислород, который попадает на отрицательный электрод и взаимодействует там с кадмием. Реже используют дополнительный электрод или просто некоторое количество катализатора для ионизации выделяющегося водорода или кислорода.

1.6.3. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ БАТАРЕЙ

Для увеличения тока и (или) напряжения отдельные элементы электрически соединяют параллельно (или последовательно) в батареи. Выбор схемы электрического соединения определяется напряжением, мощностью и требованиями по надежности. Наиболее распространены следующие схемы последовательных соединений элементов:

соединения отдельных ХИТ, которые могут эксплуатироваться самостоятельно, при помощи межэлементных проводников;

соединение положительных и отрицательных электродов соседних герметизированных элементов через токопроводящий промежуточный слой (галетная конструкция);

соединение электродов, размещенных в соседних камерах многокамерного блока (моноблока), при помощи внутренних перемычек;

использование биполярных электродов, состоящих из слоя положительного электрода, токопроводящего слоя и слоя положительного электрода (рис. 1.6.3).

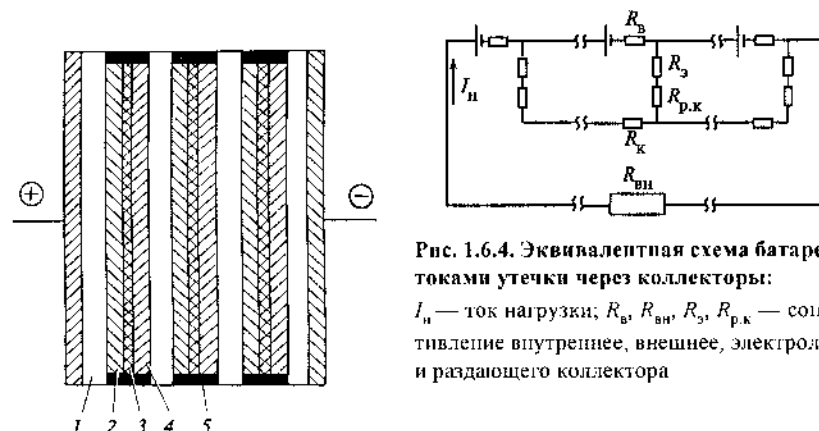


Рис. 1.6.4. Эквивалентная схема батарей с токами утечки через коллекторы:

I_n — ток нагрузки; $R_в$, $R_вн$, $R_э$, $R_р.к$ — сопротивление внутреннее, внешнее, электролита и раздающего коллектора

Рис. 1.6.3. Схема батарей с биполярными электродами:

1 — электролит; 2 — отрицательная сторона биполярного электрода; 3 — электронно-проводящий соединительный слой; 4 — положительная сторона электрода; 5 — изоляционный слой

Напряжение батареи U_6 последовательно соединенных элементов несколько меньше суммы напряжений отдельных элементов ΣU из-за падения напряжения в соединениях ΔU_c , а иногда из-за потерь с токами утечки ΔU_y :

$$U_6 = \Sigma U - \Delta U_c - \Delta U_y. \quad (1.6.1)$$

Токи утечки появляются в системе коллекторов, соединяющих отдельные элементы, или в электролитных пленках, возникающих в неплотностях между отдельными элементами [1.6.3]. Если элементы в батарее соединены между собой электролитным коллектором, то эквивалентная схема батареи будет иметь вид, изображенный на рис. 1.6.4. Потери напряжения с токами утечки незаземленной батареи определяются выражением

$$\Delta U_y = N(E_3 - I_n R_b) \left\{ 1 - \frac{1}{R_b + R_k} \left[R_k + \frac{R_{bth}(N\omega/z)}{N \operatorname{th}(\omega/z)} \right] \right\}, \quad (1.6.2)$$

где I_n — ток нагрузки; R_b — внутреннее сопротивление элемента; R_k — сопротивление коллектора между элементами; N — число последовательно соединенных элементов; z — общее число элементов; параметр ω определяется выражением

$$\omega = \sqrt{(R_b + R_k)/(R_3 + R_{p.k})},$$

где R_3 — сопротивление элемента току утечки; $R_{p.k}$ — сопротивление раздающего коллектора.

Кроме потерь напряжения и реагентов токи утечки приводят к неравномерности работы отдельных элементов и соответственно к сокращению срока службы элементов, работающих при более высокой нагрузке. При работе батарей последовательно соединенных элементов иногда происходит переполусовка одного или нескольких элементов, при этом элементы начинают работать не в режиме разряда, а в режиме заряда с протеканием побочных электрохимических реакций. Причиной переполусовки может быть пассивация или отравление одного из электродов, отслоение или осыпание активной массы, прекращение подачи реагентов в элементы и др.

Переполусованный элемент получает электрическую энергию от других последовательно работающих элементов в батарее. Так как зарядное напряжение в 1,3—2 раза выше разрядного, то вследствие переполусовки как бы выходят из строя 2—3 элемента. При обнаружении переполусовки такие элементы должны быть зашунтированы.

1.6.4. ТЕПЛОВОЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ХИТ

Тепловыделение при разряде и хранении ХИТ. При работе и хранении ХИТ выделяется теплота. Тепловой поток при разряде $P_{т.р}$ определяется выражением

$$P_{т.р} = I_p(E_{эп} - U_p), \quad (1.6.3)$$

где $E_{эп} = -\Delta H/nF$ — термонеutralная ЭДС.

Если в ХИТ протекают побочные химические процессы, в том числе процессы саморазряда, то возникает дополнительный тепловой поток $P_{т.х}$:

$$P_{т.х} = S_i n F \Sigma v_{xi} (-\Delta H_{xi}). \quad (1.6.4)$$

Здесь v_{xi} и $(\Delta H_{xi})_i$ — соответственно скорость и изменение энтальпии i -й химической реакции; S_i — габаритная площадь поверхности, на которой протекает реакция.

Суммарный тепловой поток при разряде ХИТ составляет

$$\Sigma P_{т.р} = P_{т.р} + P_{т.х}. \quad (1.6.5)$$

Во многих случаях при работе ХИТ теплоотвод обеспечивается только естественным путем за счет теплопередачи в окружающую среду через внешнюю поверхность ХИТ. В таком случае тепловой поток, отводимый от ХИТ, $P_{от.ок}$ определяется выражением

$$P_{от.ок} = \alpha_t S_{вн} (T_p - T_{ок}), \quad (1.6.6)$$

где α_t — интегральный коэффициент теплопередачи; $S_{вн}$ — площадь внешней поверхности ХИТ; T_p — средняя внутренняя температура ХИТ; $T_{ок}$ — температура окружающей среды.

В ХИТ создается определенное поле распределения температуры, вызванное пространственной неравномерностью тепловыделения и теплоотвода. Так, теплота за счет термодинамической необратимости ($T\Delta S$), поляризации и побочных процессов генерируется в основном на электродах, джоулева теплота — в электролите и т.д.

При изменении режима разряда, в начале разряда ХИТ протекают тепловые переходные процессы и внутренняя температура изменяется во времени. Очевидно, что

$$dT_p/d\tau = [\Sigma P_{т.р} - \alpha_t S_{вн} (T_p - T_{ок})]/m C_m, \quad (1.6.7)$$

где m и C_m — масса и средняя теплоемкость ХИТ; для многих ХИТ C_m составляет 0,8—1,0 кДж/(кг · К).

При решении уравнения (1.6.7) в общем случае необходимо учитывать зависимость $\Sigma P_{т,р}$ от температуры. Если $P_{т,х} = 0$, а $P_{т,р}$ мало меняется с изменением температуры, в первом приближении можно положить

$$T_p = T_{ок} + B_2 + (T_{р,н} - T_{ок} - B_1)\exp(-B_2\tau), \quad (1.6.8)$$

где $B_1 = I_p(E_{эп} - U_p)/\alpha_{т}S_{вн}$; $B_2 = \alpha_{т}S_{вн}/mC_m$; $T_{р,н}$ — начальная средняя внутренняя температура ХИТ.

Если $B_1 > T_{р,н} - T_{ок}$, то ХИТ нагревается. Если $T_{р,н}$ и $T_{ок}$ различаются незначительно, то повышение температуры после некоторого времени (определяемого условием $\exp(-B_2\tau) < 1$) происходит в соответствии с уравнением

$$T_p = T_{ок} + I_p(E_{эп} - U_p)[1 - \exp(-B_2\tau)]/\alpha_{т}S_{вн}. \quad (1.6.9)$$

Очевидно, что в стационарных условиях, т.е. при $\exp(-B_2\tau) = 0$, средняя температура ХИТ определяется выражением

$$T_{р,с} = T_{ок} + I_p(E_{эп} - U_p)/\alpha_{т}S_{вн} \quad (1.6.10)$$

или в более общем случае

$$T_{р,с} = T_{ок} + \Sigma P_{т,р}/\alpha_{т}S_{вн}. \quad (1.6.11)$$

С ростом температуры ускоряются нежелательные химические (коррозия, деструкция, старение) и физические (размягчение, механическое разрушение материалов) процессы, поэтому для каждого ХИТ существуют максимально допустимая температура $T_{р,макс}$ и соответствующий ей критический ток $I_{р,кр}$, значение которого снижается с ростом температуры окружающей среды, т.е. с затруднением отвода теплоты. Критический ток можно повысить, увеличивая площадь внешней поверхности, например, используя оребрение. Так как тепловыделение возрастает с увеличением мощности ХИТ, то для мощных ХИТ (обычно при мощности более 1 кВт) применяют принудительное охлаждение: обдув воздухом с использованием специальных вентиляторов, циркуляцию электролита, газообразного реагента или теплоносителя через встроены теплообменники и т.п. При использовании теплоносителя стационарная температура ХИТ рассчитывается по уравнению

$$T_{р,с} = T_{ок} + \Sigma P_{т,р}/\alpha_{т}S_{вн} - m_{тн}C_{тн}(T_{вых} - T_{вх})/\alpha_{т}S_{вн}. \quad (1.6.12)$$

Здесь $m_{тн}$ и $C_{тн}$ — масса и теплоемкость теплоносителя; $T_{вых}$ и $T_{вх}$ — температура теплоносителя на выходе и входе теплообменника.

Некоторые, в частности высокотемпературные, ХИТ разогревают перед началом работы. Для разогрева используют химические или электрические нагреватели. В первом случае применяют пиропатроны или другие устройства, основанные на тепловом эффекте химических реакций. Во втором случае используют индукционные или погружные в электролит нагреватели. Возможен также авторазогрев ХИТ путем увеличения тока разряда, вплоть до кратковременного короткого замыкания, если это не приводит к сокращению срока службы ХИТ.

Начальная внутренняя температура ХИТ может быть выше температуры окружающей среды (например, зимой при переходе из теплого в холодное помещение). Если эта разница превышает значение $I_p(E_{эп} - U_p)/\alpha_{т}S_{вн}$, то ХИТ во время разряда охлаждается. Стационарная температура при этом не должна опускаться ниже минимальной рабочей температуры $T_{мин}$, определяемой типом ХИТ и прежде всего составом электролита. Для поддержания рабочей температуры на требуемом уровне уменьшают площадь внешней поверхности и коэффициент теплопередачи (применяют специальную термозоляцию из пенопласта, стекловолокна и т.п.) или подводят теплоту от внешнего источника. Стационарная температура ХИТ в этом случае определяется уравнением

$$T_{р,с} = T_{ок} + \Sigma P_{т,р}/\alpha_{т}S_{вн} + m_{тн}C_{тн}(T_{вх} - T_{вых})/\alpha_{т}S_{вн}. \quad (1.6.13)$$

Выделение теплоты при заряде. При заряде аккумуляторов также выделяется теплота. В начале заряда, когда не протекают побочные процессы, тепловой поток

$$P_{т,з} = I_3(U_3 - E_{эп}). \quad (1.6.14)$$

В этих условиях стационарная температура аккумулятора определяется соотношением

$$T_{з,с} = T_{ок} + I_3(U_3 - E_{эп})/\alpha_{т}S_{вн}. \quad (1.6.15)$$

Затем часть энергии начинает расходоваться на побочные электрохимические процессы, чаще всего — на разложение воды. В этом случае

$$P_{т,з} = I_3(U_3 - \gamma_0 E_{эп} - \Sigma \gamma_j E_{эпj}). \quad (1.6.16)$$

Здесь γ_0 и γ_j — выходы по току основного токообразующего процесса и j -го побочного процесса; $E_{эпj}$ — термонеutralная ЭДС j -го побочного процесса.

В конце заряда обычно $\gamma_0 \ll \gamma_j$, так что $P_{т.з} = I_3(U_3 - \sum \gamma_j E_{эп. j})$, а если единственным побочным процессом является разложение воды, то $P_{т.з} = I_3(U_3 - 1,48)$, где 1,48 — термонеutralная ЭДС процесса электролиза воды, В. При этом стационарная температура аккумулятора рассчитывается по уравнению

$$T_{3,c} = T_{ок} + I_3(U_3 - 1,48)/\alpha_t S_{вн}. \quad (1.6.17)$$

При заряде некоторых аккумуляторов, в частности герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при постоянном напряжении, иногда наблюдается непрерывное, все усиливающееся возрастание температуры (*тепловой разгон*). Рост температуры вызывает снижение поляризации и увеличение тока, что, в свою очередь, приводит к повышению температуры и т.д. Тепловой разгон может привести к взрыву аккумулятора. Наступлению теплового разгона способствуют высокая температура окружающей среды, плохой теплообмен аккумулятора со средой, неисправность аккумулятора, в частности дефекты в сепараторе.

Список литературы к разд. 1.6

- 1.6.1. Животинский П.Б. Пористые перегородки и мембраны в электрохимической аппаратуре. М.: Химия, 1978.
- 1.6.2. Инженерные методы расчетов химических источников тока на действие механических нагрузок / Под. ред. Ю.А. Туманова. СПб.: Энергоатомиздат, 1992.
- 1.6.3. Нестеров Б.П., Разевиг Т.А., Коровин Н.В. О распределении токов утечек в батареях с общим коллектором. Дискретная задача // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1088—1091.

Раздел 1.7 ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ И ЭКСПЛУАТАЦИИ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.7.1. Общие положения
- 1.7.2. Уход за аккумуляторами
- 1.7.3. Экологические проблемы. Утилизация ХИТ
- Список литературы к разд. 1.7

1.7.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Химические первичные источники тока небольшой емкости, предназначенные, в частности, для питания портативной электронной аппаратуры, отличаются исключительной простотой эксплуатации. Как правило, такие первичные источники тока не требуют никакого обслуживания. При подключении источника тока к аппаратуре необходимо соблюдать полярность. Конструкция современных малогабаритных источников тока вообще исключает возможность нарушения полярности при подключении. Конечно, при подключении источника тока к аппаратуре необходимо следить за надежностью контактов, особенно если эти контакты находятся в неблагоприятных коррозионных условиях (например, контакты батареи стартерных аккумуляторов на автомобиле). При подключении источника тока к аппаратуре следует также убедиться, что у него еще не истек срок годности.

Обслуживание вторичных источников тока (аккумуляторов) заключается прежде всего в их периодическом заряде. Во многих случаях зарядное устройство для аккумуляторов интегрировано непосредственно в потребляющую аппаратуру, однако и в этих случаях бывает необходимо проводить заряд в индивидуальном порядке.

Еще одна категория первичных элементов, требующих обслуживания в эксплуатации, — это резервные, в частности наливные и водноактивируемые, элементы. Перед началом работы их следует активировать, т.е. заполнить электролитом или водой.

В некоторых случаях подготовка источника тока к эксплуатации включает его разогрев до рабочей температуры.

Электрический режим работы источников тока бывает весьма разнообразным и диктуется графиком нагрузки потребителя. Иногда этот график довольно прост: например, элементы питания часов или

кардиостимуляторов работают с постоянной выдачей одинаковых импульсов тока. В других случаях (фонари, игрушки, электроинструмент, радиоприемники и портативные магнитофоны) график нагрузки произвольный, с непредсказуемыми изменениями мощности.

Столь же разнообразным бывает температурный режим эксплуатации ХИТ. Элементы питания кардиостимуляторов и других имплантируемых устройств работают в строго изотермических условиях (при температуре 37 °С). Температурный диапазон работы стартерных батарей на автомобилях может быть от -30 до +60 °С. Еще шире диапазон рабочих температур изделий военного и другого специального назначения (от -50 до +60 °С).

Часто первичные ХИТ используют до полной выработки всей запасенной емкости. В некоторых случаях это не допускается. Например, в самом конце работы марганцево-цинковых элементов с соевым электролитом (элементов Лекланше) возможна течь электролита через ничтожные неплотности. Тем более не рекомендуется разряжать полностью батареи из последовательно соединенных элементов — в самом конце работы возрастает риск переплюсовки отдельных элементов, имеющих минимальную емкость.

1.7.2. УХОД ЗА АККУМУЛЯТОРАМИ

Режимы работы и заряд аккумуляторов, а также зарядные устройства описаны в гл. 4.1, поэтому остановимся лишь на уходе за аккумуляторами.

Основное мероприятие по уходу за негерметичными аккумуляторами — это контроль за уровнем и концентрацией электролита. При перезаряде и в результате саморазряда в щелочных и кислотных (свинцовых) аккумуляторах происходит электролитическое разложение воды; кроме того, некоторая часть воды просто испаряется. Поэтому в обычных аккумуляторах (стартерные, тяговые, стационарные и т.п.) необходимо доливать воду для поддержания уровня электролита выше верхней кромки электродов. Доливать следует только дистиллированную воду, пользуясь при этом чистой посудой и приспособлениями (воронки, стаканы, ареометры и т.п.). В то же время, часть электролита уносится из аккумуляторов в виде тумана, так что периодически необходимо контролировать и корректировать концентрацию электролита.

При эксплуатации всех аккумуляторов, особенно аккумуляторов на транспортных средствах (стартерных, тяговых, вагонных), необходимо следить за их чистотой, в частности чистотой борнов (не допуская внешних коротких замыканий), чистотой вентиляционных про-

бок и т.п. Те же требования следует соблюдать и при хранении аккумуляторов. При эксплуатации аккумуляторов в автохозяйствах, на электростанциях, крупных предприятиях связи необходимо строго соблюдать требования техники безопасности, учитывая, что в аккумуляторах используются концентрированные растворы кислот и щелочей, а также требования электробезопасности. При заряде аккумуляторов с водными электролитами выделяется водород, что, в принципе, является источником взрывоопасности, а при эксплуатации свинцовых аккумуляторов возможно выделение малого количества высокотоксичных летучих соединений мышьяка и сурьмы. Литиевые и литий-ионные аккумуляторы большой емкости также требуют соблюдения особых правил техники безопасности при их эксплуатации, хранении и утилизации.

1.7.3. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ. УТИЛИЗАЦИЯ ХИТ

Вредные вещества в ХИТ. Уже указывалось, что в составе ХИТ используются многие вещества, представляющие определенную опасность для здоровья человека, в том числе такие существенно вредные вещества, как свинец, ртуть, кадмий, диоксид марганца, литий и его соединения и т.п., предельно допустимые концентрации которых относительно низкие (см. приложение П.22) [1.7.1]. Это обстоятельство учитывается при организации производства ХИТ, где технике безопасности уделяется очень большое внимание. В то же время, при эксплуатации ХИТ также следует учитывать экологические требования.

При нормальной эксплуатации большинство малогабаритных ХИТ, используемых в основном в различных электронных устройствах, не представляет экологической опасности; как правило, такие ХИТ герметичны и не выделяют в окружающую среду вообще никаких веществ. Более крупные энергоустановки — транспортные и стационарные аккумуляторные батареи с водными электролитами — негерметичны и даже при нормальной эксплуатации выделяют вредные вещества — взрывоопасную смесь водорода и кислорода, возможно, примеси арсина или стибина (при заряде свинцовых аккумуляторов), туман мельчайших капелек растворов серной кислоты или щелочи. Кроме того, концентрированный щелочной раствор обычно «выползает» из-под пробок щелочных аккумуляторов. Более существенную экологическую нагрузку представляет работа ХИТ в аварийных режимах: марганцево-цинковые элементы при полном разряде «текут», т.е. из них выделяется коррозионно-активный электролит, некоторые ртутно-цинковые и литиевые элементы могут взрываться и т.д. При механическом (несанкционированном) разрушении ХИТ с жидкими

электролитами возможно попадание агрессивных и вредных для здоровья электролитов на аппаратуру или на человека.

Существенную экологическую проблему представляет утилизация отработанных ХИТ. В этом отношении сложности начинаются со сбора таких ХИТ, особенно малогабаритных, которые обычно выбрасываются и представляют собой источник экологической опасности. Именно поэтому большим достижением считается замена ртути, как ингибитора коррозии цинкового анода, в марганцево-цинковых элементах на другие вещества, в том числе органические. Более крупные установки направляются на утилизацию. При утилизации свинцовых и серебряно-цинковых аккумуляторов извлекаются практически весь свинец и все серебро; утилизация таких аккумуляторов представляет собой отработанный технологический процесс. Хуже отработана технология переработки щелочных аккумуляторов, но и в этом случае удастся избежать попадания кадмия в окружающую среду. В последние годы в России разработана технология утилизации литиевых источников тока через стадию получения гидроксидальюмината лития, синтеза пятилитиевого алюмината и алюмотермического восстановления последнего [1.7.2].

Список литературы к разд. 1.7

1.7.1. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и в воде. — 2-е изд. Л.: Химия, 1975.

1.7.2. Тарасов В.П. Вопросы утилизации литиевых химических источников тока военного применения. М.: Радиософт, 2002.

Раздел 1.8 МЕТОДЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

1.8.1. Электрохимические методы

1.8.2. Неэлектрохимические методы

Список литературы к разд. 1.8

1.8.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Основа работы любого ХИТ — это электрохимические, т.е. токообразующие, процессы. Не удивительно, что электрохимические методы [1.8.1—1.8.8] широко применяются как в исследовательской работе по созданию новых ХИТ, так и при анализе материалов, оценке конструкций, приемосдаточных испытаниях на производстве и т.п.

Кондуктометрия, т.е. измерения электрической проводимости, используется главным образом при исследованиях электролитов. Измерения электрической проводимости проводят как на переменном, так и на постоянном токе. В первом случае чаще всего используется классическая мостовая схема (мост Уитстона). Принцип ее работы показан на рис. 1.8.1. Измерительную ячейку включают в измерительное плечо моста. На мост подается переменный ток звуковой частоты (обычно около 1 кГц) от генератора G . В качестве нуль-индикатора $НИ$ используют осциллограф или телефонные наушники. Изменяя сопротивление магазина, добиваются баланса моста, при котором звук в наушниках исчезает, а синусоида на экране осциллографа вырождается в прямую.

Для правильного определения удельной электрической проводимости электролитов большое значение имеет грамотная конструкция ячейки. Обычно в кондуктометрических ячейках впаены два плоскопараллельных электрода, расстояние между которыми строго фиксировано. Измерения на мосте дают значения сопротивления электролита в ячейке R_x , которое связано с удельной электрической проводимостью простым соотношением

$$\sigma = l/R_x S_r, \quad (1.8.1)$$

где l — межэлектродное расстояние; S_r — габаритная площадь поверхности электродов. В большинстве случаев электроды изготавливают из платиновых пластин (фольги), покрытых платиновой чернью. Пла-

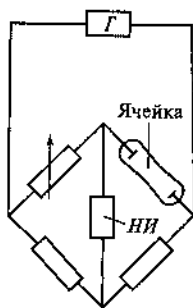


Рис. 1.8.1. Схема работы моста переменного тока

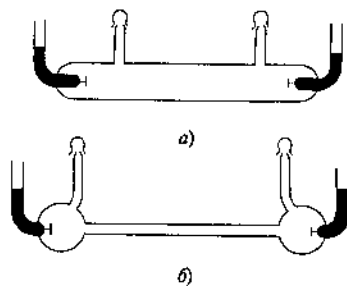
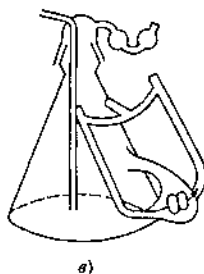


Рис. 1.8.2. Схема ячеек для кондуктометрических измерений при растворах со средней (а), высокой (б) и низкой (в) концентрациями



тинирование приводит к очень сильному развитию поверхности и к соответственному снижению истинной плотности тока, протекающего через ячейку. Это обстоятельство, а также применение переменного (а не постоянного) тока позволяет резко снизить поляризацию электродов, так что все падение напряжения на ячейке в момент измерения обусловлено именно активной составляющей. На практике, однако, не проводят вычислений по формуле (1.8.1), поскольку это требует очень точного знания геометрии электродов, а калибруют ячейку с произвольной геометрией электродов с помощью стандартных растворов с хорошо известными значениями удельной электрической проводимости в широком интервале температур.

Схема ячеек для кондуктометрических измерений показана на рис. 1.8.2. Ячейки изготавливают из лабораторного стекла. Обычно они имеют термостатирующую рубашку, что позволяет измерять электрическую проводимость растворов при разных температурах.

Ячейки для измерений проводимости водных и неводных растворов несколько различаются особенностями конструкции электродного блока. Для неводных растворов межэлектродное расстояние выбирается меньше, а площадь электродов — больше, что связано с меньшими значениями удельной электропроводности.

При измерениях проводимости на постоянном токе обычно используют четырехзондовый метод. В ячейку с электролитом опускают четыре электрода, находящихся на одной прямой. Наружные электроды — поляризующие, их роль сводится к созданию в электролите максимально равномерного электрического поля. Внутренние электроды — измерительные. В качестве измерительных электродов используют одинаковые электроды сравнения (каломельные, ртутно-

оксидные и другие в зависимости от природы раствора). С помощью амперметра измеряют плотность тока I между поляризующими электродами, а с помощью высокоомного вольтметра — падение напряжения между измерительными электродами U . Удельная электрическая проводимость рассчитывается в таком случае по формуле

$$\sigma = U/Il, \quad (1.8.2)$$

где l — расстояние между измерительными электродами.

Четырехзондовый метод особенно удобен для измерения электрической проводимости твердых электролитов. В этом случае электроды напыляют или наносят иным способом на пластинку твердого электролита.

Потенциометрия. Основные методические вопросы, связанные с измерениями ЭДС элементов и отдельных потенциалов, уже рассмотрены в разд. 1.2. Потенциометрические измерения используются не только для указанных выше целей, но и в некоторых методах анализа, например при потенциометрическом титровании растворов окислителей или восстановителей. Кроме того, потенциометрия является основой наиболее точных методов измерения pH растворов. В этом случае с помощью вольтметра с достаточно большим входным сопротивлением (рН-метра) измеряют ЭДС элемента, составленного из электрода, обратимого по отношению к ионам H^+ (чаще всего — стеклянного электрода), и электрода сравнения, например каломельного. Шкала рН-метра обычно прокалибрована как в единицах напряжения (милливольтах), так и в единицах рН.

Методы исследования электрохимической кинетики. Потенциостатические измерения. Для оценки скорости электродных процессов и выяснения их механизма обычно проводят потенциостатические и потенциодинамические измерения и получают зависимости плотности тока от потенциала (см. разд. 1.4). Такие измерения всегда проводят в трехэлектродных электрохимических ячейках, содержащих рабочий электрод, вспомогательный или противoeлектрод и электрод сравнения. На рабочем электроде протекает исследуемая реакция. Вспомогательный электрод или располагается в том же отделении ячейки, что и рабочий электрод, или выносится в специальное отделение, чтобы образующиеся на нем продукты не мешали процессу на рабочем электроде. Отделение вспомогательного электрода связано с отделением рабочего электрода через пористую перегородку или другое устройство, обеспечивающее прохождение ионного тока, но препятствующее конвекционному переносу продуктов, образующихся на вспомогательном электроде. Часто ячейка для поляризационных

измерений снабжена рубашкой для обеспечения возможности проводить измерения при контролируемой температуре.

Если при исследовании электродного процесса предполагается, что поляризация носит в основном активационный характер, то ячейка имеет простую конструкцию с неподвижными электродами и неперемешиваемым раствором. Если же заметную роль играет концентрационная поляризация, то для ее снижения (элиминирования) раствор в ячейке перемешивают, например, с помощью магнитной мешалки или вращают рабочий электрод. Если вращающийся электрод выполнен в виде диска, а ось вращения проходит строго через центр диска и перпендикулярна его плоскости, то такая ячейка (*ячейка с вращающимся дисковым электродом*) позволяет точно учесть концентрационную поляризацию. Вращающийся дисковый электрод отличается тем, что вся его поверхность равнодоступна, т.е. локальная плотность тока во всех точках электрода одинакова. Предельная плотность диффузионного тока на вращающемся дисковом электроде зависит от угловой скорости ω , кинематической вязкости раствора ν , концентрации вещества, участвующего в электродной реакции, c и коэффициента диффузии этого вещества D :

$$J_d = 0,62nFD^{2/3}c\nu^{-1/6}\omega^{1/2}. \quad (1.8.3)$$

Поляризационные кривые регистрируют обычно с использованием потенциостатов. Принцип работы потенциостата состоит в следующем. Прибор непрерывно измеряет потенциал рабочего электрода относительно электрода сравнения и сравнивает это значение с заданным значением. Если фактическое значение потенциала отличается от заданного, то потенциостат задает ток в цепи таким образом, чтобы уменьшить и ликвидировать это отличие. Потенциал задается с помощью специального устройства (программатора) по какому-нибудь временному закону. В простейшем случае зависимость потенциала от времени описывается законом

$$E = \text{const},$$

т.е. потенциал не зависит от времени (*потенциостатический режим*).

Часто проводят измерения в *потенциодинамическом режиме*, когда потенциал изменяется во времени t по линейному закону:

$$E = \nu t.$$

Скорость изменения потенциала ν может варьироваться в довольно широких пределах — от долей милливольт в час до сотен вольт в секунду.

Иногда потенциал изменяется по ступенчатому закону:

$$E = E_1 \text{ при } 0 < t < \tau_1;$$

$$E = E_2 \text{ при } \tau_1 < t < \tau_2;$$

$$E = E_3 \text{ при } \tau_2 < t < \tau_3 \text{ и т.д.}$$

Ступенчатое изменение потенциала используют при предварительной подготовке (очистке) поверхности рабочего электрода.

Современные потенциостаты обычно соединяют с персональным компьютером, что позволяет, с одной стороны, упростить работу программатора и расширить его возможности, а с другой — облегчает регистрацию поляризационных кривых в табличной и графической форме и их обработку (интегрирование, дифференцирование, учет фоновых токов и т.п.).

Гальваностатические измерения. В большинстве случаев потенциостат может обеспечить и *гальваностатический* (или *гальванодинамический*) режим, т.е. такой режим, когда ток через рабочий электрод изменяется по некоторому закону. В этом случае ячейка оказывается подключена последовательно к некоторому резистору, падение напряжения на котором задается потенциостатом. Автоматически ток через этот резистор, а следовательно, и через рабочий электрод оказывается пропорционален заданному падению напряжения. Гальваностатический режим используется как для исследований электродных процессов на модельных электродах, так и для исследований реальных электродов — измерения емкости электродов первичных элементов и аккумуляторов, исследования адсорбционной способности катализаторов и электродов топливных элементов и т.п.

В простейшем случае гальваностатические измерения выполняют не со специальным потенциостатом, а собирают схему просто из источника тока с достаточно высоким напряжением, на который замыкают последовательную цепь из исследуемой ячейки (макета ХИТ) и магазина сопротивлений. Если падение напряжения на магазине намного превышает падение напряжения на ячейке, то колебания характеристик ячейки со временем не сказываются на значении проходящего через нее тока.

Измерения полного сопротивления. Измерения полного сопротивления электрохимических систем в широком диапазоне частот переменного тока (от миллигерц до мегагерц) оказались очень информативным методом при изучении сложных и быстрых электродных процессов. Этот метод основан на том, что исследуемая электрохимическая ячейка или даже только один (рабочий) электрод моделиру-

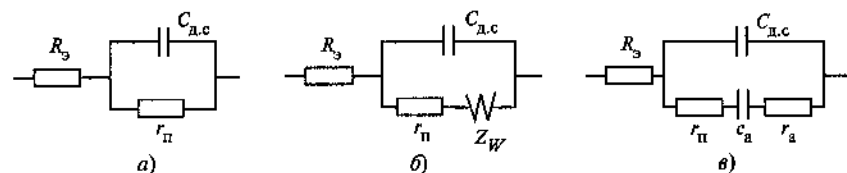


Рис. 1.8.3. Эквивалентные схемы электродов с учетом:

а — только замедленного разряда; б — замедленного разряда и концентрационной поляризации; в — замедленного разряда и адсорбции реагирующего вещества

ется некоторой эквивалентной схемой, каждый элемент которой представляет собой емкость или сопротивление, так или иначе отражающие процессы, протекающие на электроде. В простейшем случае, когда на электроде протекает только одна замедленная электрохимическая реакция, т.е. электродный процесс не осложнен диффузионной, фазовой или адсорбционной поляризацией, эквивалентная схема имеет вид, показанный на рис. 1.8.3, а. Здесь $C_{д.с}$ — емкость двойного электрического слоя; r_n — поляризационное сопротивление, связанное с плотностью тока обмена соотношением

$$r_n = RT/FJ_0.$$

Если электродный процесс осложнен концентрационной поляризацией по какому-нибудь веществу, то в эквивалентной схеме появляется элемент Z_w , состоящий из частотно-зависящих емкости и сопротивления:

$$Z_w = R_w - j/\omega C_w,$$

где $j = \sqrt{-1}$ — мнимая единица; $R_w = 1/\omega C_w = W/\omega$, а постоянная Варбурга W связана с концентрацией c и коэффициентом диффузии D вещества, определяющего концентрационную поляризацию (рис. 1.8.3, б):

$$W = (RT/n^2 T^2)(1/c\sqrt{D}). \quad (1.8.4)$$

Если в электродном процессе проявляется стадия адсорбции, то эквивалентная схема дополняется адсорбционной емкостью C_a и сопротивлением r_a , отражающим скорость адсорбции (рис. 1.8.3, в).

Анализ частотной зависимости полного сопротивления позволяет определить значения входящих в него элементов и судить, таким

образом, о кинетических характеристиках и механизме электродного процесса.

Для измерений полного сопротивления как комплексной величины используют или метод моста переменного тока, уравнивая который при каждой заданной частоте, можно определить значения сопротивления и емкости на этой частоте, или автоматические установки (типа установки «Солартрон»), основанные на использовании фазочувствительных детекторов, которые выдают сигналы, пропорциональные активной и реактивной составляющим сопротивления.

1.8.2. НЕЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Среди неэлектрохимических методов исследования, используемых при разработке и производстве ХИТ, особо выделяются аналитические методы и методы исследования структуры дисперсных и пористых материалов и изделий.

Аналитические методы. Для определения состава материалов до сих пор широко используется классический метод качественного и количественного химического анализа, который позволяет определять как элементный состав, так и функциональный состав веществ (природу ионов, функциональных групп и т.п.). Наряду с этим классическим методом используются и современные инструментальные методы анализа: различные спектральные методы, хроматография, колориметрия, флуоресцентный анализ, атомно-абсорбционный анализ и т.п.

Не меньшее значение, чем определение состава веществ и изделий в целом, имеет определение поверхностного состава, например электродов или катализаторов, который может существенно отличаться от среднего объемного состава. Методы исследования поверхности намного сложнее в аппаратном оформлении и требуют дорогостоящего оборудования [1.8.8—1.8.10]. К таким методам относятся, например, методы определения тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure — EXAFS) и определения крайней структуры рентгеновского поглощения (X-Ray Absorption Near-Edge Structure — XANES). Оба эти метода позволяют определить состав и структуру поверхностных частиц, но оба требуют использования синхротронного источника рентгеновского излучения. Близкие результаты дает более распространенный метод рентгеновского дисперсионного анализа (Energy Dispersive Analysis of X-Rays — EDAX). В последнем случае твердый образец помещается в камеру сканирующего электронного микроскопа и анализируется спектральный состав возникающего рентгеновского излучения.

Такой метод позволяет определить элементный состав поверхностного слоя толщиной менее 1 мкм.

Хорошую информацию о составе поверхностного слоя можно получить с помощью метода масс-спектрометрии вторичных ионов (Secondary Ion Mass Spectrometry — SIMS). В этом методе образец в камере с ультравысоким вакуумом бомбардируют ионами аргона, а вылетающие при этом ионы, составляющие материал образца, направляют в масс-спектрометр.

Методы исследования структуры. Различают макроструктурные исследования, т.е. исследования геометрии дисперсных и пористых материалов, и микроструктурные исследования — исследования кристаллической структуры материалов.

При макроструктурных исследованиях обширную и точную информацию можно получить с помощью микроскопических исследований. При исследованиях материалов ХИТ применяют как оптическую, так и электронную микроскопию. Микроскопические исследования позволяют точно определить формы и размеры дисперсных частиц (порошков, волокон и т.п.), а также формы и размеры структурных единиц пористых тел (поры, нити в сетках и т.п.). Существуют разнообразные компьютеризированные микроскопические установки, которые позволяют не только наблюдать и фиксировать (фотографировать) частицы, но и подсчитывать их количество в поле зрения, определять их распределение по размерам и т.д.

Для определения микрорельефа твердых тел в последнее время получила распространение атомная силовая микроскопия, которая позволяет получить объемную картину морфологии поверхности с разрешением в единицы ангстрем. Близкие результаты дает сканирующая туннельная микроскопия.

Для определения распределения частиц порошков по размерам применяют и разнообразные косвенные методы, в частности седиментационный анализ. В технологии ХИТ оперируют также такими характеристиками, как насыпная плотность порошка, угол естественного откоса и т.п. Все эти показатели определяют по специальным методикам с использованием примитивной аппаратуры без привлечения высококвалифицированного персонала.

Столь же простыми способами оценивают и характеристики пористых изделий. Например, общую и открытую пористость изделия можно легко определить, взвешивая сухой и смоченный жидкостью с известной плотностью образец известных геометрических размеров (обычно простой формы — параллелепипед, диск и т.п.).

Для определения коэффициентов ослабления пористых тел (сепараторов, электродных основ и т.п.) проводят измерения электриче-

ской проводимости таких тел, погруженных в раствор электролита с известной удельной электрической проводимостью.

Площадь истинной поверхности порошков и пористых изделий измеряют по методу низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ, названный по инициалам его создателей — Брунауэра, Эммста и Теллера).

Пористость и распределение пор по размерам можно определить методами ртутной или эталонной порометрии. В методе ртутной порометрии в пористый образец вдавливают ртуть, постепенно увеличивая давление. Объем вдавненной ртути характеризует объем пор, заполненных ртутью, а давление p связано с минимальным радиусом r_{\min} пор уравнением Лапласа (1.5.18)

$$r_{\min} = 2\sigma_n \cos\theta/p,$$

где σ_n — поверхностное натяжение; θ — угол смачивания.

В методе эталонной порометрии изучаемый образец, заполненный смачивающей жидкостью (обычно гексаном), находится в равновесии с другим пористым объектом (эталонном), распределение пор по размерам которого известно. Определяется зависимость содержания жидкости в исследуемом образце V_{nc} от содержания жидкости в эталоне V_s как некоторая функция Φ :

$$V_{nc} = \Phi[f(\lambda)], \quad (1.8.5)$$

где $f(\lambda)$ — интегральная функция распределения объема пор по величинам λ для эталонного образца. Если в качестве λ используется радиус пор, то

$$V_{nc} = \Phi[f(-2\sigma_n \cos\theta/r)] = F(r). \quad (1.8.6)$$

Методом эталонной порометрии можно получить кривую распределения пор по радиусам в диапазоне от 10^{-10} до 10^3 м.

Из-за наличия сужений (горловин) в порах, а также узких пор, соединяющих более широкие поры, экспериментальные данные порометрических измерений (как в ртутной, так и в эталонной порометрии) несколько занижают объем крупных пор и завышают объем мелких пор.

Основным методом исследования кристаллической структуры остается рентгеноструктурный анализ.

В технологии материалов для ХИТ широко используются дериватографические методы: образец нагревают с определенной скоростью и регистрируют изменение его массы, связанное с отщеплением

кристаллизационной воды, а также с разложением и кристаллографическими изменениями.

Список литературы к разд. 1.8

- 1.8.1. Дамаскин Б.Б. Принципы современных методов изучения электрохимических реакций. М.: Изд-во МГУ, 1965.
- 1.8.2. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.—Л.: Наука, 1972.
- 1.8.3. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. М.: Наука, 1973.
- 1.8.4. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
- 1.8.5. Методы измерения в электрохимии. Т. 1 и 2 / Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. М.: Мир, 1977.
- 1.8.6. Тарасевич М.Р., Хрущева Е.И., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод с кольцом. М.: Наука, 1987.
- 1.8.7. Электрохимический импеданс / З.Б. Стойнов, Б.М. Графов, Б.С. Стойнова, В.В. Елкин. М.: Наука, 1991.
- 1.8.8. Glosser D.K. Jr. Cyclic Voltammetry. Limitation and Analysis of Reaction Mechanisms. N.Y.: VCH, 1993.
- 1.8.9. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989.
- 1.8.10. Interfacial Electrochemistry — Theory, Experiment, and Application. / Ed. A. Wieckowski. N. Y.: M. Dekker, 1999.

Раздел 1.9 СТАНДАРТИЗАЦИЯ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 1.9.1. Международные стандарты
- 1.9.2. Национальные стандарты. Шифры ХИТ
- Список литературы к разд. 1.9

1.9.1. МЕЖДУНАРОДНЫЕ СТАНДАРТЫ

Международная электротехническая комиссия (МЭК) (International Electrotechnical Commission — IEC) создана для стандартизации в области электротехники и электроники. Стандарты для других отраслей разрабатывает Международная организация по стандартизации (ISO). Эти международные организации работают согласованно. СССР и затем Россия — члены МЭК. Поэтому за основу российских стандартов в области электротехники и электроники принимаются рекомендации МЭК. В область деятельности МЭК входит и стандартизация химических источников тока.

Другие международные организации, разрабатывающие стандарты. Стандарты также разрабатывают региональные организации. Так в свое время разрабатывались стандарты СЭВ, некоторые из них до сих пор действуют в России. Европейское сообщество также разрабатывает свои стандарты. Кроме того, имеются рекомендации международных отраслевых организаций. Например, Международная организация гражданской авиации (ICAO) дает рекомендации по транспортировке батарей. Однако стандарты региональных международных организаций создаются на основе рекомендаций IEC и ISO.

Основные стандарты МЭК в области ХИТ. В табл. 1.9.1 приведен перечень основных стандартов МЭК в области ХИТ.

МЭК дает рекомендации по обозначениям ХИТ, в том числе по обозначениям форм (табл. 1.9.2), типоразмеров (табл. 1.9.3) и систем (табл. 1.9.4). Следует отметить, что стандарты МЭК пополняются по мере появления новых ХИТ.

Стандартные обозначения первичных ХИТ включают число последовательно соединенных элементов (цифрой или двумя цифрами) электрохимическую систему (буквой или двумя буквами), и типоразмер, а иногда и дополнительную информацию, например число параллельно включенных элементов в батарее. Так LR20 означает цилиндрический элемент марганцево-цинковой системы с щелочным электролитом типоразмера R20 (диаметром 34,2 мм и высотой 61,5 мм). Сочетание 6F80

Таблица 1.9.1. Международные стандарты в области ХИТ

Стандарт	Название	Обозначение ХИТ
IEC 86-1, IEC 86-2	Первичные ХИТ. Часть 1. Общая Часть 2. Спецификации	Zn-MnO ₂ , солевые; Zn-воздух; Zn-MnO ₂ , щелочные; Zn-HgO; Zn-AgO; Li-(CF) _n ; Li-MnO ₂ ; Li-CuO; Li-Cr ₂ O ₃ ; Li-SOCl ₂
IEC 285	Герметичные Ni-Cd цилиндриче- ские аккумуляторы	Cd-Ni
IEC 509	Герметичные Ni-Cd дисковые ак- кумуляторы	Cd-Ni
IEC 622	Герметичные Ni-Cd призматиче- ские аккумуляторы	Cd-Ni
IEC 623	Открытые Ni-Cd призматические аккумуляторы	Cd-Ni
IEC 1150	Герметичные Ni-Cd моноблочные батареи дисковых аккумуляторов	Cd-Ni
IEC 952	Авиационные батареи	Cd-Ni, Pb-PbO ₂
IEC 1156	Портативные свинцовые кислот- ные аккумуляторы и батареи	Pb-PbO ₂
IEC 95	Свинцовые кислотные стартерные батареи	Pb-PbO ₂
IEC 254	Свинцовые кислотные тяговые ба- тареи	Pb-PbO ₂
IEC 896	Стационарные свинцовые кислот- ные батареи	Pb-PbO ₂

Таблица 1.9.2. Обозначение формы
первичных ХИТ по МЭК

Буква	Форма
R	Круглая
F	Плоская
S	Призматическая

означает шесть последовательно соединенных плоских марганцево-цинковых элементов с солевым электролитом типоразмера F80. Однако в некоторых случаях вместо типоразмера указывают габаритные размеры. Например, LR2025 обозначает цилиндриче-

ский марганцево-цинковый элемент с щелочным электролитом с диаметром 20 и высотой 2,5 мм.
В обозначениях ХИТ могут указываться варианты исполнения: S — со стандартной емкостью; C — с повышенной емкостью (на 20—25 % выше, чем у S) и P — с большей мощностью (по сравнению с мощностью C и S при емкости примерно равной емкости варианта C).

Таблица 1.9.3. Типоразмеры первичных ХИТ по МЭК*

Обозначение	Номинальные размеры ХИТ, мм				
	Диаметр	Высота	Длина	Ширина	Толщина
<i>Круглые</i>					
R03	10,5	44,5	—	—	—
R1	12,0	30,2	—	—	—
R6	14,5	50,5	—	—	—
R14	26,2	50,0	—	—	—
R20	34,2	61,5	—	—	—
R25	32	91,0	—	—	—
<i>Плоские</i>					
F22	—	—	24	13,5	6,0
F80	—	—	43	43	6,0
<i>Призматические</i>					
S4	—	125,0	57,0	57,0	—
S8	—	200,0	85,0	85,0	—

* В табл. 1.9.3 приведены не все размеры первичных ХИТ. Размеры цилиндрических ХИТ и их разброс приведены в приложении (табл. П.19).

Таблица 1.9.4. Обозначения электрохимических систем первичных ХИТ

Буква	Номинальное напряжение, В	Система
Her	1,5	MnO ₂ NH ₄ Cl, ZnCl ₂ Zn
A	1,4	O ₂ NH ₄ Cl, ZnCl ₂ Zn
B	3	(CF) _n органический электролит Li
C	3	MnO ₂ органический электролит Li
L	1,5	MnO ₂ KOH Zn
M	1,35	HgO KOH Zn
N	1,4	HgO, MnO ₂ KOH Zn
P	1,4	O ₂ KOH Zn
G	1,5	CuO органический электролит Li
S	1,55	Ag ₂ O KOH Zn
U	3	Оксид хрома органический электролит Li
T	1,55	Ag ₂ O, AgO KOH Zn
E	3,6	SOCl ₂ неорганический электролит Li

Таблица 1.9.5. Обозначения и размеры некоторых цилиндрических щелочных никель-кадмиевых аккумуляторов

Обозначение	Первичный ХИТ	Диаметр, мм, макс/мин.	Высота, мм, макс/мин.	Минимальная высота токовывода, мм
KR11/45	R03	10,5/9,5	44,5/42,5	0,8
KR15/51	R6	14,5/13,5	50,5/49	1,0
KR27/50	R14	26,2/24,7	50,0/48,5	1,5
KR35/62	R20	34,2/32,2	61,5/59,5	1,5

Например, сочетание LR14-C-2 означает батарею из двух параллельно соединенных цилиндрических марганцево-цинковых элементов с щелочным электролитом типоразмера R14 с повышенной емкостью.

В обозначениях аккумуляторов по рекомендациям МЭК первой буквой записывается электрохимическая система (например, К — для никель-кадмиевых аккумуляторов, Н — для никель-металлгидридного и SR — для серебряно-цинкового аккумулятора), следующей буквой — форма, затем цифрами — диаметр и высота аккумулятора, снова буквой — режим разряда (L, M и H — соответственно длительный, средний и короткий разряды) и затем двумя буквами — токовыводы (CF — без выводов, HH — на крышке и вдоль корпуса и HB — на положительном и отрицательном концах ХИТ). В табл. 1.9.5 приведены примеры обозначения аккумуляторов, взаимозаменяемых с первичными ХИТ.

Аккумуляторы дисковой формы обозначаются буквой В. Например, никель-кадмиевый дисковый аккумулятор с диаметром 11,6 мм и высотой 5,5 мм обозначается по системе МЭК как RB116/055. Обозначение серебряно-цинковых аккумуляторов отличается от обозначения первичных серебряно-цинковых ХИТ добавлением буквы R (rechargeable). Например, серебряно-цинковый аккумулятор диаметром 11,6 мм и высотой 4,2 мм обозначается по МЭК как SR43.

1.9.2. НАЦИОНАЛЬНЫЕ СТАНДАРТЫ. ШИФРЫ ХИТ

Стандарты России. Россия как правопреемница СССР использует стандарты СССР (ГОСТ СССР). Используются также стандарты СЭВ, в которые практически без изменения были включены рекомендации МЭК. По мере необходимости разрабатываются ГОСТ РФ. Основные термины и понятия приведены в ГОСТ 15596-82* [1.9.1]. Кроме того, имеются технические условия (ТУ) на ХИТ, применяемые в тех или иных областях. Соответствующие ГОСТ и ТУ будут

приведены в разделах, посвященных ХИТ конкретных систем или областей применения.

Стандарты США. В США стандарты разрабатываются American National Standard Institute (ANSI). В старой системе ANSI обозначение начиналось с буквы (или букв), означающей(их) систему и типоразмер, затем следовали цифры, означающие размеры. В новых стандартах ANSI обозначение начинается с цифр, означающих, как правило, типоразмер.

Национальная ассоциация распространителей электроники США (NEDA) использует свою систему обозначений ХИТ. Обозначение включает одну-четыре цифры (типоразмер) и одну-две буквы (электрохимическая система и исполнение).

Стандарт DIN. В немецком стандарте DIN используется цифровая система, в которой пятизначным числом обозначают типоразмер ХИТ, а дополнительным числом после косой черты — электрохимическую систему.

Стандарты Японии. В японском стандарте JIS также применяют старую и новую системы обозначений. Обе системы включают сочетание цифровых и буквенных символов. В последние годы в Японии все больше используются обозначения МЭК.

Фирменные обозначения. Многие фирмы, выпускающие ХИТ, используют собственные обозначения, например MN фирмы Duracell, E — фирмы Everedy, Var — фирмы Varta, SA — фирмы SAFT, TOS — фирмы Toshiba.

Соотношения обозначений ХИТ. В табл. 1.9.6 приведены обозначения некоторых цилиндрических марганцево-цинковых ХИТ с соевым электролитом в соответствии с различными стандартами.

Дополнительные сведения об обозначениях различных ХИТ разных систем в стандартах МЭК, национальных стандартах и у некоторых фирм можно найти в [1.9.2]

Шифры ХИТ. Имеется большое число типоразмеров ХИТ, которые можно определить по их шифру [1.9.2]. В табл. 1.9.7 и 1.9.8 приведена система шифровки типоразмеров ХИТ, а в приложении П.23 — шифры типоразмеров ХИТ.

Шифры могут включаться в обозначения ХИТ. МЭК использует шифры в новых обозначениях ХИТ. Например, серебряно-цинковые первичные элементы SR44 с диаметром 11,6 мм и высотой 5,4 мм имеют новое обозначение SR1154SW.

Таблица 1.9.6. Обозначения некоторых цилиндрических первичных ХИТ в различных стандартах

МЭК	ГОСТ прежний	ГОСТ новый	ANSI прежний	ANSI новый	Диаметр, мм	Высота, мм
R1	293	R1	N	910	12	30,2
R03	286	R03	AAA	24	10,5	44,5
R4	314	R4	R	—	14,5	38
R6	316	R6	AA	15	14,5	50,5
R8	326	R8	A	—	16	50,5
R10	332	R10	BR	—	21,5	37
R12	336	R12	B	—	21,5	60
R14	343	R14	C	14	26,2	50
R20	373	R20	D	13	34,1	61,5
R22	374	R22	E	—	34,2	75
R25	376	R25	F	60	34,2	92
R26	—	R26	G	—	34	105
R40	—	R40	6	905, 906	67	171

Таблица 1.9.7. Структуры шифров типоразмеров ХИТ

Число знаков шифра	Структура шифра типоразмера		
3 (низкий цилиндр)	Диаметр, мм (только целая часть)	← 0 00 →	Высота, десятые доли миллиметра (округленное значение)
4 (низкий цилиндр)	Диаметр, мм (только целая часть)	← 0000 →	Высота, десятые доли миллиметра (округленное значение)
5 (средний и высокий цилиндры)	Диаметр, мм (с учетом допуска и округления)	← 00 000 →	Высота, десятые доли миллиметра (округленное значение)
6 (параллелепипед с прямыми, скошенными или закругленными гранями)	Размер А, мм (с учетом допуска и округления)	← 00 00 00 → ↓ Размер В, мм (с учетом допуска и округления)	Размер Н, мм (с учетом допуска и округления)

Окончание табл. 1.9.7

Число знаков шифра	Структура шифра типоразмера		
7 (параллелепипед с прямыми, скошенными или закругленными гранями)	Размер А, мм (с учетом допуска и округления)	← 00 00 000 → ↓ Размер В, мм (с учетом допуска и округления)	Размер Н, мм (с учетом допуска и округления)
7 (высокий цилиндр больших размеров)	Два нуля	← 00 00 000 → ↓ Диаметр, мм (с учетом допуска и округления)	Высота, мм (с учетом допуска и округления)

Таблица 1.9.8. Примеры шифровки типоразмеров ХИТ

Размеры*, мм	Электрохимическая система	Шифр
5,4×7,9	Воздушно-цинковая с щелочным электролитом	PR(ВД)-579
11,5×3,5	Серебряно-цинковая	SR(СЦ)-1135
25,5×13,5	Ртутно-цинковая	MR(ПЦ)-26140
6,8×28×28	Фторуглеродно-литиевая	BS-072828
68,2×68,2×112	Марганцево-цинковая солевая	S(МЦ)-6868112
67×170	Марганцево-цинковая солевая	R(МЦ)-0067170

* Два значения размеров — диаметр и высота; три значения — высота, длина и ширина батареи.

Список литературы к разд. 1.9

1.9.1. ГОСТ 15596-82. Источники тока химические. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 1982.

1.9.2. Варламов Р.Г. Современные источники питания. М.: ДМК, 1998.

Часть вторая
ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ

Раздел 2.1

ВВЕДЕНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ

- 2.1.1. Общие сведения
- 2.1.2. Типы и характеристики основных первичных ХИТ
- Список литературы к разд. 2.1

2.1.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Развитие первичных ХИТ. В 1800 г. итальянский ученый А. Вольта сообщил о создании батареи первичных элементов, получившей название «вольтов столб». Открытие А. Вольта оказало огромное влияние на развитие электротехники. Начало промышленного производства первичных ХИТ было заложено в 1865 г. французом Ж. Л. Лекланше, предложившим марганцево-цинковый элемент с соевым электролитом (МЦС). В 1880 г. Ф. Лаландом был создан марганцево-цинковый элемент с загущенным электролитом. В дальнейшем этот элемент был значительно усовершенствован. Существенное улучшение характеристик было получено при использовании электролитического диоксида марганца (ЭДМ) на катоде и хлорида цинка в электролите. До 1940 г. МЦС был практически единственным используемым первичным ХИТ. Несмотря на появление в дальнейшем других первичных ХИТ с более высокими характеристиками, МЦС используется в очень широких масштабах, в значительной мере благодаря их относительно невысокой стоимости. Так, в 1985 г. в мире было выпущено более 18 млрд МЦС, и с этого времени производство МЦС остается примерно на этом уровне [2.1.1].

В 50-х годах XX в. на рынке появились марганцево-цинковые ХИТ с щелочным электролитом (МЦЩ), характеристики которых существенно лучше МЦС, а за последние годы они значительно улучшились (рис. 2.1.1). Суммарный выпуск и доля МЦЩ в общем производстве первичных ХИТ непрерывно возрастают. Выпуск их в 2001 г. составил примерно 28 млрд шт., что составляет 61 % выпуска всех первичных ХИТ. Суммарный выпуск марганцево-цинковых ХИТ в 2001 г. — примерно 46 млрд шт., что составляет 90 % штучного выпуска всех ХИТ. В 1999 г. в России выпущено около 5 млн первичных ХИТ. Общий объем продаж первичных марганцево-цинковых элементов в России в 1999 г. оценивался в 100 млн долл.

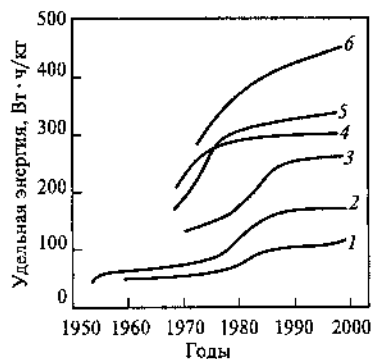


Рис. 2.1.1. Характеристики первичных ХИТ [О.21]:

1 — $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$; 2 — $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2$;
3 — $\text{Li}|\text{MnO}_2$; 4 — $\text{Li}|\text{SO}_2$; 5 — $\text{Zn}|\text{воздух}$;
6 — $\text{Li}|\text{SOCl}_2$

В 40-х годах XX в. началось производство серебряно-цинковых, в 50-х — ртутно-цинковых, а в 60-х — воздушно-цинковых ХИТ. В конце 60-х и начале 70-х годов было организовано производство первичных

литиевых ХИТ, удельная энергия которых значительно выше удельной энергии других первичных ХИТ, за исключением воздушно-цинковых (рис. 2.1.1). Объем производства и доля литиевых ХИТ в общем выпуске первичных ХИТ быстро возрастают.

Классификация первичных ХИТ. Первичные ХИТ выпускаются либо готовыми к эксплуатации, либо требующими активации перед использованием (резервные ХИТ). В связи с особыми условиями эксплуатации резервные ХИТ рассматриваются отдельно. По типу электролита первичные ХИТ подразделяются на ХИТ с водными и неводными растворами, с расплавами или твердыми электролитами. По объему производства первичные ХИТ можно отнести к выпускаемым в больших масштабах и небольшими сериями. К первым относятся марганцево-цинковые и литиевые, ко вторым — все остальные ХИТ.

Теоретические параметры ХИТ. Электрохимические системы, ЭДС и теоретическая удельная энергия основных первичных ХИТ приведена в табл. 2.1.1. Кроме указанных в табл. 2.1.1 выпускаются небольшими сериями другие первичные ХИТ: $\text{Zn}|\text{AgO}$, $\text{Li}|\text{FeS}$, $\text{Li}|\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, $\text{Li}|\text{CuS}$, $\text{Li}|\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Li}|\text{CrO}_x$ и др. [О.21]. Кроме того, в лабораториях ведется разработка новых первичных ХИТ и прежде всего ХИТ с литиевыми анодами с жидким и твердым электролитами.

2.1.2. ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ХИТ

Как уже указывалось ранее, к наиболее распространенным относятся марганцево-цинковые и литиевые первичные ХИТ. Остальные ХИТ производятся в значительно меньших масштабах. Кратко опишем основные первичные ХИТ и их характеристики. Подробное рассмотрение конструкций, составов и характеристик будет дано в последующих разделах этой части справочника. Дополнительную

Таблица 2.1.1. Токообразующие реакции и теоретические параметры основных первичных ХИТ при 298 К

Система	Токообразующая реакция	E^0 или $(U_{р.л})$, В	Теоретическая удельная энергия*, Вт·ч/кг
$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \text{MnO}_2$	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{MnOOH} + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$	(1,7)	(260)
$\text{Zn} \text{ZnCl}_2 \text{MnO}_2$	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{ZnCl}_2 = 2\text{MnOOH} + 2\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$	(1,6)	(208)
$\text{Zn} \text{KOH} \text{MnO}_2$	$2\text{MnO}_2 + \text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnOOH} + \text{Zn}(\text{OH})_2$	(1,6)	(312)
$\text{Zn} \text{KOH} \text{HgO}$	$\text{HgO} + \text{Zn} = \text{Hg} + \text{ZnO}$	1,35	256
$\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O}$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} = 2\text{Ag} + \text{ZnO}$	1,6	288
$\text{Zn} \text{KOH} \text{Воздух}$	$\text{O}_2 + 2\text{Zn} = 2\text{ZnO}$	1,64	1344
$\text{Zn} \text{NaOH} \text{CuO}$	$\text{CuO} + \text{Zn} + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	1,06	215
$\text{Cd} \text{KOH} \text{HgO}$	$\text{HgO} + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O} = \text{Hg} + \text{Cd}(\text{OH})_2$	0,91	140,6
$\text{Mg} \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \text{MnO}_2$	$2\text{MnO}_2 + \text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnOOH} + \text{Mg}(\text{OH})_2$	(2,96)	(675)
$\text{Li} \text{LiClO}_4, \text{ПК} \text{MnO}_2$	$\text{MnO}_2 + \text{Li} = \text{LiMnO}_2$	3,5	1075
$\text{Li} \text{LiBF}_4, \text{ПК} \text{(CF)}_n$	$(\text{CF})_n + n\text{Li} = n\text{LiF} + \text{C}_n$	(2,82)	(2192)
$\text{Li} \text{LiClO}_4, \text{ДОЛ} \text{CuO}$	$\text{CuO} + 2\text{Li} = \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$	2,24	1285
$\text{Li} \text{LiClO}_4, \text{ДОЛ} \text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$	$\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2 + 8\text{Li} = 4\text{Cu} + \text{Li}_2\text{O} + 2\text{Li}_3\text{PO}_4$	2,8	1146
$\text{Li} \text{LiClO}_4, \text{ПК}, \text{ДМО} \text{FeS}_2$	$\text{FeS}_2 + 4\text{Li} = 2\text{Li}_2\text{S} + \text{Fe}$	1,75	1273
$\text{Li} \text{LiBr}, \text{АН} \text{SO}_2$	$2\text{SO}_2 + 2\text{Li} = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$	3,1	1175
$\text{Li} \text{LiAlCl}_4, \text{SOCl}_2 \text{SOCl}_2$	$2\text{SOCl}_2 + 4\text{Li} = \text{S} + \text{SO}_2 + 4\text{LiCl}$	3,66	1477
$\text{Li} \text{LiAlCl}_4, \text{SO}_2\text{Cl}_2 \text{SO}_2\text{Cl}_2$	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Li} = 2\text{LiCl} + \text{SO}_2$	2,91	1405
$\text{Li} \text{LiAsF}_6, \text{ПК}, \text{ДМЭ} \text{Ag}_2\text{CrO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{Li} = \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Ag}$	3,35	515
$\text{Li} \text{LiI}_2 \text{I}_2, \text{ПВП}^{**}$	$\text{I}_2 + 2\text{Li} = 2\text{LiI}$	2,8	560

* В скобках приведена удельная энергия, рассчитанная для $U_{р.л}$

** Поливинилпиридин.

информацию о первичных ХИТ можно получить в монографиях, справочниках, каталогах и обзорных статьях [О.1, О.2, О.5—О.13, О.15—О.21, О.23—О.25, 1.9.2, 2.1.2—2.1.8].

Марганцево-цинковые ХИТ с соевым электролитом. Анодом служит цинк, являющийся корпусом ХИТ, активным веществом катода — электролитический диоксид марганца (ЭДМ) или химический диоксид марганца (ХДМ), электролитом — хлорид аммония, хлорид цинка или хлорид аммония и хлорид цинка. Электролит находится либо в загущенном состоянии, либо в микропористых сепараторах. Для снижения скорости или предотвращения коррозии в цинк и в электролит добавляют ингибиторы коррозии. К достоинствам ХИТ относятся невысокая стоимость и большое число выпускаемых типоразмеров, к недостаткам — падающая разрядная кривая, относительно невысокая удельная энергия (табл. 2.1.2), заметное ухудшение характеристик при повышенных нагрузках и низких температурах. Выпускаются в цилиндрической (емкостью до 600 А · ч) и галетной формах. Применяются в фонарях, портативных приборах, игрушках, инструментах и других устройствах.

Марганцево-цинковые ХИТ с щелочным электролитом. Анодом служит порошкообразный цинк, а катодом — диоксид марганца. Электролитом является гелеобразный раствор КОН или КОН в матрице. В состав анода и электролита вводят ингибиторы коррозии. В сравнении с марганцево-цинковым ХИТ с соевым электролитом ХИТ с щелочным электролитом имеют более высокие емкость и удельную энергию (см. табл. 2.1.2), особенно при повышенных нагрузках и низкой температуре, но они дороже. Выпускаются в цилиндрической (до 20 А · ч) и дисковой формах. Применяются в магнитофонах, калькуляторах, радиоприемниках и других устройствах.

Ртутно-цинковые ХИТ. Анодом является порошкообразный цинк, катодом — оксид ртути, электролитом — раствор КОН. Характеризуется горизонтальной разрядной кривой, высокой удельной энергией, низким саморазрядом (см. табл. 2.1.2). К недостаткам относятся плохие характеристики при низких температурах, высокая стоимость и, главное, высокая токсичность ртути. Выпускаются в дисковой и цилиндрической формах. Применяются в медицинских устройствах, фотоаппаратах, трансиверах, точных приборах и других устройствах. В последние годы из-за токсичности ртути в некоторых странах выпуск прекращен, в других странах значительно сокращен.

Ртутно-кадмиевые ХИТ. Анодом служит порошкообразный кадмий, катодом — оксид ртути, электролитом — раствор КОН. Рабочие температуры окружающей среды от -55 до 80 °С. ХИТ имеет гори-

Таблица 2.1.2. Параметры основных первичных ХИТ

Система	Напряжение, В, среднее $U_{ср}/\text{колическое}$	Удельная энергия, Вт · ч/кг / Вт · ч/л*	Удельная энергия**, Вт · ч/кг / Вт · ч/л	Удельная мощность	Рабочая температура, °С	Рекомендуемая температура хранения, °С	Саморазряд при 20 °С, % в год
Zn ZnCl ₂ , NH ₄ Cl MnO ₂	1,25—1,1/0,9	65/100	—	Низкая	-5—45	0—20	10
Zn ZnCl ₂ MnO ₂	1,25—1,1/0,9	85/165	—	От низкой до средней	-10—50	0—20	7
Zn КОН MnO ₂	1,25—1,15/0,9	125/330	40/135	Средняя	-20—50	-20—25	4
Zn КОН HgO	1,3—1,2/0,9	105/325	100/470	Средняя	0—55	-20—25	3
Zn КОН Ag ₂ O	1,6—1,5/1,0	—	120/500	Средняя	0—55	-20—25	6
Zn КОН воздух	1,3—1,1/0,9	—	340—750	Низкая	0—50	-20—25	2
Li LiClO ₄ , ДОЛ CuO	1,5—1,4/0,9	285—300/480—600	150/450	Низкая	-20—60	-20—40	1—2
Li LiClO ₄ , ПК, ДМЭ MnO ₂	3,0—2,7/2,0	230/550	200/550	Средняя	-20—55	-20—40	1—2
Li LiBF ₄ , БЛ + ТГФ (CF) _n	2,7—2,6/2,3	220/410	200/450	От низкой до средней	-20—50	-20—40	0,5—1
Li LiBr, АН SO ₂	2,9—2,7/2,0	300/415	—	Высокая	-55—70	-20—40	2
Li LiAlCl ₄ , SOCl ₂ SOCl ₂	3,5—3,2/3,0	320—650/700—1000	320/700	От средней до высокой	-55—85	-20—40	1—6
Li LiCl I ₂ , ПВП	2,8—2,6/2	300—900	200—300/700—900	Очень низкая	0—200	0—4	1

* Для цилиндрических ХИТ.

** Для дисковых ХИТ.

горизонтальную разрядную кривую, очень низкий саморазряд, что обеспечивает сохранность заряда до 10 лет. Даже при температуре 60 °С саморазряд не превышает 1 % в месяц. Удельная энергия ХИТ дисковой формы 50—60 Вт · ч/кг и 200—230 Вт · ч/л. К недостаткам относятся токсичность и высокая стоимость компонентов. Производятся в ограниченных масштабах в дисковой, цилиндрической и призматической формах. Применяются в устройствах контроля бурения нефтяных и газовых скважин, телеметрии двигателей внутреннего сгорания, сигнальных устройствах тревоги, спасательном оборудовании, устройствах мониторинга в отдаленных районах и др. Из-за токсичности производство их сокращается.

Серебряно-цинковые первичные ХИТ. В качестве анода используется порошкообразный цинк, катода — оксиды серебра, электролита — раствор КОН или NaOH (загущенные или матричные). Имеют гладкую разрядную кривую, высокую удельную энергию, низкий саморазряд, могут работать при высоких токах, однако дороги. Выпускаются в дисковой форме до 200 мА · ч. Применяются в часах, фотоаппаратах, слуховых аппаратах и других устройствах.

Медно-цинковые ХИТ. Производство этих ХИТ началось еще в 1889 г. В настоящее время они выпускаются в небольших масштабах в виде элементов емкостью от 250 до 1000 А · ч. Гладкие цинковые пластины и пластины из смеси оксида меди, меди и связующего помещают в стеклянный или металлический сосуд с 20 %-ным раствором NaOH. Элементы имеют напряжение 0,6—0,7 В и удельную энергию 25—30 Вт · ч/кг. К достоинствам их относится постоянство разрядного напряжения, очень малый саморазряд, безотказность в работе и невысокая стоимость. Применяются в системах сигнализации и связи на железных дорогах.

Воздушно-цинковые первичные ХИТ. Активным веществом катода служит кислород воздуха, поэтому катод является нерасходуемым и содержит катализатор восстановления кислорода (активированный уголь или диоксид марганца). В качестве электролита применяется раствор КОН. К достоинствам ХИТ относятся очень высокая удельная энергия (см. табл. 2.1.2 и рис. 2.1.1) и относительно невысокая стоимость, к недостаткам — влияние окружающей среды (влажности воздуха и диоксида углерода) на характеристики ХИТ. Производятся две разновидности ХИТ: призматические с высокой емкостью (до 1000 А · ч) и дисковые с малой емкостью (до 500 мА · ч). Применяются для питания средств связи, в слуховых аппаратах, медицинских и других устройствах.

Литиевые первичные ХИТ с твердыми катодами и апротонным электролитом. Восстановителем в ХИТ является литий, окисли-

телями — оксиды, сульфиды металлов или фтороуглерод. Электролитами служат растворы солей лития (LiClO_4 , LiBF_4 или LiBr) в апротонных растворителях: пропиленкарбонате (ПК), диоксолане (ДОЛ), γ -бутиролактоне (БЛ), тетрагидрофуране (ТГФ), диметоксиэтаноле (ДМЭ) и др. В зависимости от вида применяемого окислителя ХИТ имеет разрядное напряжение около 1,5 В (CuO , CuS , FeS , Bi_2O_3 или FeS_2) или 2,5—3,2 В (MnO_2 , $(\text{CF})_n$, $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$, Ag_2CrO_4 , $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ и др.). В зависимости от типа окислителя ХИТ выпускаются в цилиндрической ($\text{Li}/(\text{CF})_n$, Li/MnO_2 , Li/CuO , Li/FeS_2 , $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$), призматической ($\text{Li}/(\text{CF})_n$) и дисковой (пуговичной и монетной) ($\text{Li}/(\text{CF})_n$, Li/MnO_2 , Li/CuO) формах. Литиевые первичные ХИТ имеют более высокую емкость и удельную энергию (см. табл. 2.1.2), более широкий диапазон рабочих температур, лучшую работоспособность при низких температурах и меньшую скорость саморазряда по сравнению с этими же параметрами марганцево-цинковых ХИТ. Однако они дороже марганцево-цинковых ХИТ. Литиевые ХИТ с напряжением 1,5 В заменяют марганцево-цинковые ХИТ одинакового типоразмера, ХИТ с напряжением 2,5—3,2 В заменяют батареи марганцево-цинковых ХИТ. Они используются в медицинской и военной технике.

Литиевые ХИТ с жидким или растворенным окислителем. В этих ХИТ применяются диоксид серы (SO_2), растворяющийся в органическом растворителе, жидкие тионилхлорид (SOCl_2) и сульфурилхлорид (SO_2Cl_2). Катоды в ХИТ нерастворимые и изготавливаются из углеродистых материалов, нанесенных на алюминиевую (для SO_2), никелевую основу или нержавеющую сталь. Электролитом в элементе системы литий—диоксид серы является LiBr , растворенный в ацетонитриле, в элементах с тионилхлоридом и сульфурилхлоридом — LiAlCl_4 в SOCl_2 или в SO_2Cl_2 с добавками. Эти ХИТ имеют очень высокую удельную энергию (см. табл. 2.1.2), высокие скорости разряда и удельную мощность, горизонтальную разрядную кривую, способность работать при низких температурах (до -55 °С), длительный ресурс. К недостаткам следует отнести относительно высокую стоимость, работу под давлением, потенциальную взрывоопасность, наличие токсичных компонентов. ХИТ с оксидом серы производятся в основном в цилиндрической форме емкостью до 30 А · ч. Тионилхлоридные ХИТ выпускаются в дисковой форме емкостью до 400 мА · ч, в цилиндрической форме емкостью до 15 А · ч и в призматической форме емкостью до 20 кА · ч. Применяются в тех областях, где требуются высокая удельная энергия и мощность, длительная сохране-

мость, способность работать при низких температурах (в космической и военной технике, системах сохранения памяти, инструментах и других устройствах).

Иодно-литиевые ХИТ с твердым электролитом. Окислителем служит иод, растворенный в твердом поливинилпиридине (ПВП), электролитом — твердая соль LiI , толщина которой непрерывно возрастает в результате токообразующей реакции. ХИТ могут храниться очень длительное время, имеют высокую удельную энергию, широкий интервал рабочих температур (см. табл. 2.1.2), но очень низкие скорость разряда и удельную мощность. Применяются в основном в кардиостимуляторах и изготавливаются для этих целей в специальной (D-образной) форме.

Сравнение характеристик первичных ХИТ. Разрядное напряжение первичных ХИТ лежит в диапазоне 1,1—3,5 В (рис. 2.1.2). Практически горизонтальную разрядную кривую имеют воздушно-цинковые, оксидно-серно-литиевые и тионилхлоридно-литиевые ХИТ, т.е. ХИТ с не расходуемым катодом. У остальных первичных ХИТ, за исключением серебряно-цинковых (с Ag_2O), напряжение при разряде заметно уменьшается (см. рис. 2.1.2), особенно при высоких скоростях разряда. С уменьшением температуры напряжение ХИТ падает. Кривая зависимости удельной энергии от рабочей температуры проходит через максимум (рис. 2.1.3 и 2.1.4). Такую же зависимость имеет и емкость. При отрицательных температурах резко снижаются электрические характеристики марганцево-цинковых ХИТ с солевым электролитом, воздушно-цинковых, серебряно-цинковых и ртутно-цинковых ХИТ, поэтому рекомендуемые для них рабочие температуры лежат выше 0°C . Наиболее высокие удельные энергии при комнатной температуре имеют воздушно-цинковые и тионилхлоридно-литиевые ХИТ, наименьшие значения удельной энергии — медно-цинковые ХИТ. Высокие удельные мощности характерны для ХИТ систем диоксид серы-литий, тионилхлорид-литий и оксид серебра-цинк. Минимальный саморазряд наблюдается у литиевых ХИТ с твердыми восстановителями, литиевых ХИТ с твердым электролитом и ртутно-кадмиевых ХИТ, максимальный саморазряд — у марганцево-цинковых ХИТ с солевым электролитом (рис. 2.1.5). По стоимости первичные ХИТ можно расположить в следующий ряд: $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2 < \text{Zn}/\text{воздух} < \text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2 < \text{Li}/\text{MnO}_2 < < \text{Li}/\text{SOCl}_2 < \text{Li}/\text{SO}_2 < \text{Ag}_2\text{O}/\text{Zn} < \text{Li}/\text{I}_2$. Однако по удельной стоимости (на единицу запасенной энергии) ХИТ будут располагаться в другом

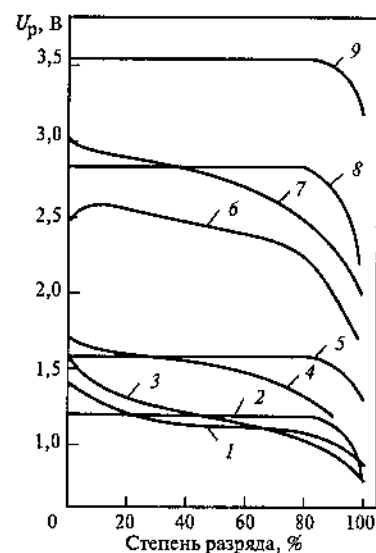


Рис. 2.1.2. Разрядные кривые первичных ХИТ при 20°C :

1 — $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$; 2 — $\text{Zn}/\text{воздух}$; 3 — $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2$; 4 — Li/FeS_2 ; 5 — $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$; 6 — $\text{Li}/(\text{CF}_3)_3$; 7 — Li/MnO_2 ; 8 — Li/SO_2 ; 9 — Li/SOCl_2

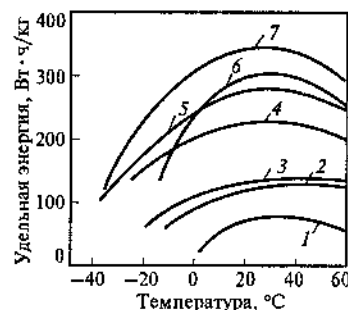


Рис. 2.1.3. Зависимость массовой удельной энергии первичных ХИТ от температуры:

1 — $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$; 2 — $\text{Zn}/\text{воздух}$; 3 — $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2$; 4 — Li/FeS_2 ; 5 — $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$; 6 — $\text{Li}/(\text{CF}_3)_3$; 7 — Li/MnO_2

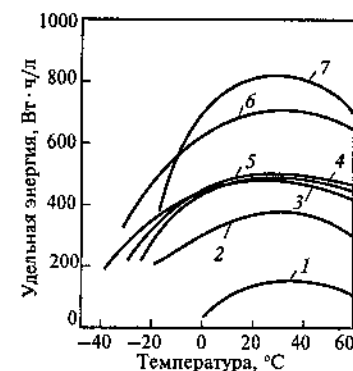


Рис. 2.1.4. Зависимость удельной объемной энергии (плотности энергии) первичных ХИТ от температуры:

1 — $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$; 2 — $\text{Zn}/\text{воздух}$; 3 — $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2$; 4 — Li/FeS_2 ; 5 — $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$; 6 — $\text{Li}/(\text{CF}_3)_3$; 7 — Li/MnO_2

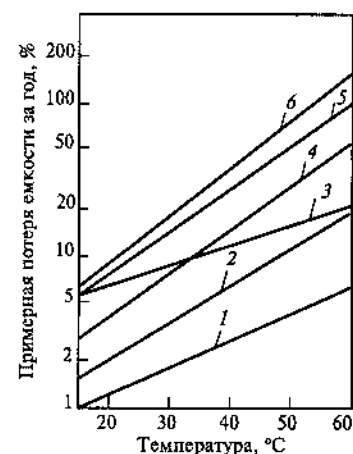


Рис. 2.1.5. Зависимость потери емкости первичных ХИТ от температуры:

1 — Li/MnO_2 ; 2 — Li/SO_2 ; 3 — Li/SOCl_2 ; 4 — $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2$; 5 — $\text{Zn}/\text{Ag}_2\text{O}$; 6 — $\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2$

ряду: $\text{Zn/воздух} < \text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}|\text{MnO}_2 < \text{Li/SOCl}_2 < \text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2 < \text{Li/SO}_2 < \text{Li/MnO}_2 < \text{Li/I}_2 < \text{Ag}_2\text{O/Zn}$.

Приведенные ряды имеют оценочный характер. Реальная стоимость зависит от типоразмера и формы ХИТ, объема производства и других факторов.

Список литературы к разд. 2.1

2.1.1. Kordesch K., Faistauer Ch. RAM cells with low cost chargers may compete with MnO_2 — Zn primaries on the global consumer market // Batteries for portable application and electric vehicles (BPAEV) / Ed. C. F. Holmes, A. R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society, INC. 1997. P. 923—932.

2.1.2. Batteries / Ed. K. Kordesch. N.Y.: M. Dekker. 1974. V. 1.

2.1.3. The Primary Battery / Ed. N.C. Cahoon and G.W. Heise. N.Y.: J. Willey. 1971. V. 1. 1976. Vol. 2.

2.1.4. Mantell C.L. Batteries and Energy Systems. 2nd ed. N.Y.: McGraw-Hill, 1983.

2.1.5. Vincent C.A., Scrosati B. Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources. 2nd ed. N.Y.: J. Willey, 1997.

2.1.6. Дамье В.Н., Рысухин Н.Ф. Производство гальванических элементов и батарей. М.: Высшая школа, 1970.

2.1.7. Орлов В.А. Малогабаритные источники тока. — 2-е изд. М.: Восниздат, 1970.

2.1.8. Элементы и батареи первичные. Номенклатурный каталог. Ч. 1. М.: Информэлектро, 1998.

Раздел 2.2 ИСТОЧНИКИ ТОКА СИСТЕМЫ ДИОКСИД МАРГАНЦА-ЦИНК С СОЛЕВЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ*

СОДЕРЖАНИЕ

- 2.2.1. Введение
- 2.2.2. Электрохимическая система
- 2.2.3. Конструкция ХИТ
- 2.2.4. Обозначения ХИТ
- 2.2.5. Параметры ХИТ
- 2.2.6. Производители и применение ХИТ

2.2.1. ВВЕДЕНИЕ

До последнего времени элементы этой электрохимической системы (МЦ-элементы) являлись наиболее распространенными несмотря на то, что появились они одними из первых и сохранились практически в неизменном виде благодаря своим характеристикам:

для производителя — дешевизна и доступность сырья; простота технологии изготовления,

для потребителя — низкая конечная цена, обусловленная низкими затратами производителя; удобство эксплуатации; удовлетворительные для большинства применений электрические параметры.

Именно соотношение цены и качества позволило им почти полтора века удерживать пальму первенства.

Однако в последнее время (примерно пять лет) многие производители неуклонно сокращают их выпуск или полностью отказываются от их производства, что объясняется повышением требований производителей современного электронного оборудования к электрическим параметрам источников питания.

К числу же недостатков этой системы относятся:

резкое падение напряжения в процессе разряда;

существенное снижение отдаваемой емкости при изменении режимов разряда (в сторону импульсных) и увеличении разрядных токов до значений, необходимых для современных устройств;

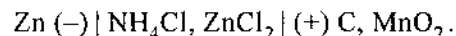
резкое ухудшение параметров при отрицательных температурах;

низкий срок сохраняемости (порядка двух лет).

* При написании раздела использованы некоторые материалы, подготовленные кандидатами химических наук Б.Н. Ефремовым, С.Б. Орловым, Г.Д. Озолиной.

2.2.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Элементы на основе системы диоксид марганца — цинк с солевым электролитом описываются следующей схемой:



Однако нужно учесть, что такое написание привело к тому, что достаточно прочно укоренилось название «цинк-угольные» (путем отбрасывания малосущественных внутренних обозначений), что в корне неправильно, так как углерод здесь выполняет лишь функцию токоъемника и токопроводящей добавки, а никак не активного материала. Окислителем в данном случае является диоксид марганца, а восстановителем — цинк. Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) системы варьируется в диапазоне 1,5—1,85 В.

Первичные элементы выпускаются в виде двух основных модификаций:

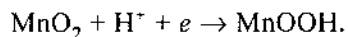
традиционные элементы Лекланше с электролитом, представляющим собой водный раствор хлорида аммония и обычно размещенным непосредственно в катодной массе и в пористой диафрагме — сепараторе;

элементы с электролитом, представляющим собой хлорид цинка и (или) хлорид кальция, загущенный крахмалом или синтетическими полимерами.

В обоих случаях электролит находится в иммобилизованном состоянии, что позволяет эксплуатировать элементы в любом пространственном положении и служит основой для названия «сухие элементы».

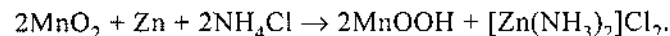
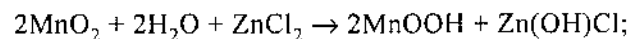
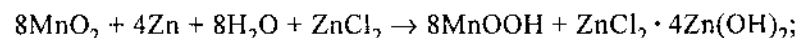
По сравнению с традиционными элементами с электролитом на основе хлорида аммония (элементами Лекланше) элементы с хлоридно-цинковым электролитом имеют более высокую удельную энергию, особенно при повышенных разрядных токах и низких температурах, однако характеризуются более высокой скоростью выделения газа.

Токообразующие и побочные реакции. Электровосстановление диоксида марганца имеет достаточно сложный механизм, но основную реакцию можно представить уравнением

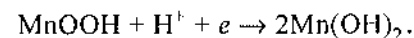


Большинство исследователей считают, что восстановление идет по твердофазному механизму с переносом протонов и электронов в объеме зерна.

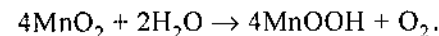
Продуктами электроокисления цинка являются его ионы, которые, взаимодействуя с водой, хлорид-ионами и ионами аммония, образуют гидроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$, оксихлориды, например $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$, комплексное соединение $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ и другие соединения. Поэтому основные токообразующие реакции можно записать в виде уравнений



Однако реальный токообразующий процесс более сложен. Кроме того, в элементе протекают различные побочные процессы. Например, в конце разряда манганит MnOOH может принимать еще один электрон:

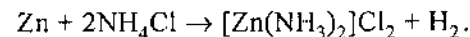


Диоксид марганца может медленно разлагаться с выделением кислорода:



В свою очередь, кислород легко взаимодействует с манганитом с образованием смешанной фазы, включающей MnO_2 .

Цинк может корродировать с выделением водорода и с образованием различных продуктов реакции, аналогичных продуктам токообразующих реакций, например по реакции



Для снижения скорости коррозии в состав электролита ранее вводили сулему, при взаимодействии с которой происходит амальгамирование цинка (покрытие поверхности слоем сплава цинк—ртуть), что приводит к увеличению перенапряжения реакции выделения водорода. В настоящее время практически все страны в законодательном порядке ограничили или вообще запретили использование ртути в составе элементов. В одной из последних стран, введшей такие ограничения, — Китае, с января 2001 г. запрещен выпуск элементов, содержащих более 0,025 % (по массе) ртути. В России содержание ртути в выпускаемых и эксплуатируемых ХИТ до сих пор не регламентировано. Другим способом снижения коррозии и, как следствие, увеличения сохраняемости является повышение чистоты используе-

мых материалов, а также применение нетоксичных органических ингибиторов коррозии (в электролите) и свинца или других металлов в аноде. Это привело к возможности выпуска так называемых «зеленых» МЦ-элементов.

Электроды и электролит. Активная масса положительного электрода (получившая название «агломерат») состоит из смеси диоксида марганца с чешуйчатым графитом или ацетиленовой сажой и электролитом. Графит и сажа улучшают электрическую проводимость активной смеси. Их массовая доля составляет 8—20 % в зависимости от назначения ХИТ. Чем выше разрядные токи, на которые рассчитан МЦ-элемент, тем больше содержание токопроводящих добавок. Для увеличения степени использования окислителя активную массу пропитывают раствором электролита. В элементах применяется диоксид марганца четырех типов: природный пиролюзит, активированный диоксид марганца (ГАП), электролитический диоксид марганца (ЭДМ) и искусственный или химический диоксид марганца (ИДМ, ХДМ). Хотя диоксид марганца является соединением переменного состава MnO_n , где $n = 1,7—2$, в дальнейшем для упрощения будем обозначать его как MnO_2 .

Наиболее дешевым и стабильным материалом является пиролюзит β - MnO_2 (природная руда, в которой массовая доля MnO_2 составляет 85—90 %), но он наименее активный, имеет невысокую удельную площадь поверхности (8—10 m^2/g).

Активированный диоксид марганца получают прокаливанием пиролюзита с дальнейшей обработкой серной кислотой. Он представляет собой γ - MnO_2 , имеет более развитую поверхность (15—35 m^2/g) и более положительный (на 0,15—0,2 В) потенциал, чем природный пиролюзит.

Электролитический диоксид марганца (ЭДМ) осаждают на аноде при электролизе раствора сульфата марганца, получаемого, в свою очередь, растворением в серной кислоте продукта обжига бедных природных марганцевых руд. Он также представляет собой γ - MnO_2 и характеризуется высокими удельной площадью поверхности (28—45 m^2/g) и активностью. Продукт, получаемый на титановых анодах, отличается существенно более высокими характеристиками, чем полученный на свинцовых анодах. Содержание диоксида марганца в ЭДМ более 90 % (табл. 2.2.1), плотность 4,4—4,5 g/cm^3 .

Искусственный или химический диоксид марганца производят термическим разложением перманганатов. Он представляет собой η - MnO_2 . Особенностью ИДМ, как и ЭДМ, является наличие воды в их

Таблица 2.2.1. Типичный состав ЭДМ [О.21]

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание, ppm
MnO_2	91,7 %	Cu	3
H_2O , 120 °C	1,3 %	Ni	2
H_2O , 120—140 °C	3,2 %	Ti	<2
SO_4^{2-}	0,85 %	Co	1
C	0,07 %	Mo	0,6
Na	2550 ppm*	V	0,5
K	235 ppm	As	<0,5
Fe	72 ppm	Sb	<0,5
Cr	6 ppm		

* ppm — часть на миллион.

структуре, что облегчает перенос протона при реакции и повышает активность электрода. Элементы, в которых используется ИДМ, при небольшой плотности тока разряда имеют пологую разрядную кривую.

Отрицательный электрод изготавливается из коррозионно-стойкого цинка высокой степени чистоты (марки Ц0, Ц1, массовая доля цинка 99,94 % и выше). Цинк содержит небольшое количество свинца, галлия или кадмия (десятые или сотые доли процента), которые являются ингибиторами коррозии цинка.

Электролитом в элементах этой системы ранее являлся раствор хлорида аммония (классические элементы Лекланше). Хлорид аммония принимает участие в токообразующих реакциях, обеспечивает ионную проводимость электролита и стабилизирует pH электролита при небольших токах разряда. Однако образование малорастворимых комплексных соединений, выпадающих в объеме катодной массы, приводит, с одной стороны, к увеличению внутреннего сопротивления элемента, а с другой — к избыточному выведению электролита из зоны реакции. Поэтому впоследствии электролит из раствора хлорида аммония был заменен на раствор хлорида цинка, иногда с добавкой хлорида кальция. Такие МЦ-элементы могут разряжаться длительное время с относительно высокими плотностями тока и имеют более пологую разрядную кривую. Хлорид цинка ускоряет загустевание электролита, обладает буферными и антигнилостными свойствами. Работоспособность таких элементов при пониженных температурах существенно выше, чем классических. Для снижения температуры замерзания электролита в его состав вводят хлорид кальция. Кроме упомянутых выше ингибиторов коррозии цинка, иногда дополни-

Таблица 2.2.2. Составы солевых электролитов ХИТ (% , масс. доли)

Компоненты	Хлоридно-аммонисевый электролит	Хлоридно-цинковый электролит
NH_4Cl	26,0	—
ZnCl_2	8,8	15—40
H_2O	65,2	60—85
Ингибитор коррозии	0,25—1,0	0,02—1,0

тельно вводят бихромат калия и сульфат хрома, являющийся дубителем, предотвращающим разжижение электролита при повышении температуры. В табл. 2.2.2 в качестве примера приведены составы электролитов [O.21].

Применяются и другие составы электролитов, например, % (по массе): NH_4Cl — 7, ZnCl_2 — 5, CaCl_2 — 3, ингибитор коррозии 0,5 [O.8].

2.2.3. КОНСТРУКЦИЯ ХИТ

Марганцево-цинковые элементы с соевым электролитом выпускаются в трех конструктивных вариантах: стаканчиковом (цилиндрическом и призматическом), галетном и плоском тонком. Наиболее распространенными являются цилиндрические элементы.

Цилиндрические элементы. Корпус 1 цилиндрического элемента (рис. 2.2.1) изготавливается из цинка и является отрицательным электродом. В центре элемента располагается положительный электрод (агломерат), представляющий собой брикет из спрессованных активной массы 2 и угольного стержня — токоотвода 3. Агломерат отделен от дна стакана изолирующей прокладкой 6 или картонной шайбой 5. Между агломератом и корпусом находится электролит 4 (толщиной 0,15—1 мм). У элементов старых конструкций с электролитом на основе раствора хлорида аммония агломерат (в виде сухого брикета) оборачивался тканью или бумагой, вставлялся в стакан и заливался раствором электролита с загустителем. Элементы следующего поколения (известные под названием «Марс») содержали мокрый сепаратор в виде пористого картона, исходно пропитанного раствором электролита с нанесенным со стороны цинка слоем пасты. Элементы с электролитом на основе раствора хлорида цинка (известные у нас под названиями «Орион», «Юпитер», «Уран») имеют исходно сухой сепаратор в виде бумаги с нанесенным на сторону, обращенную к цинку, слоем загустителя (крахмал, поливиниловый спирт) с ингибитором коррозии. Весь электролит в этом случае исходно находится в объеме агломерата и переходит в сепаратор уже

в собранном элементе. На агломерате находятся разделительная прокладка и газовая камера 7, в которую поступают газы, выделяющиеся при разряде и саморазряде ХИТ. В элементах старых конструкций газовая камера закрывалась картонной крышкой и заливалась герметизирующей композицией на основе битума. В более новых конструкциях элемент закрывается пластмассовой крышкой. Угольный токоотвод пропитывается гидрофобизирующими составами, обычно на основе парафина, для уменьшения потери воды из электролита, однако он сохраняет пористость и способен сбрасывать давление из газовой камеры. Сверху угольный стержень имеет плотно обжимающий его металлический колпачок, предназначенный, кроме обеспечения хорошего электрического контакта с токосъемными зажимами оборудования, для предотвращения попадания на них электролита и неизбежной коррозии. В элементах и батареях больших емкостей, где токовывод осуществляется не через непосредственный контакт с угольным стержнем, а через провода, имеются приспособления для аварийного сброса давления, например с помощью стеклянных трубок, подходящих к внешнему слою герметизирующей заливки. Снаружи элемент оклеивался бумагой или одевался в картонный футляр. Контакт отрицательного вывода осуществлялся непосредственно через цинковое доннышко, которое в этом случае обрабатывалось абразивом. В более дорогих элементах положительный и отрицательный выводы (верх угольного стержня и дно цинкового стаканчика) закрывались плотно прилегающими крышками, корпус помещался в картонный или полимерный футляр, предотвращающий попадание электролита в аппаратуру при сквозной коррозии цинкового стаканчика, и закрывался сверху жакетом из жести. При сборке батарей на основе стаканчиковых элементов последние дистанцируются с помощью картонных или полимерных прокладок, коммутация батареи производится с помощью пайки. Элементы соединяются обычно последовательно, но имеются случаи и параллельного и даже параллельно-последовательного соединения. Нужно иметь в виду, что подобные батареи

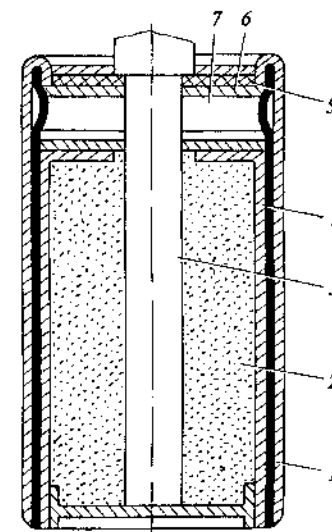


Рис. 2.2.1. Схема конструкции цилиндрического элемента

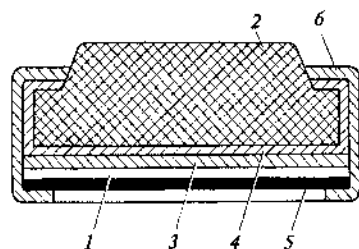


Рис. 2.2.2. Схема конструкции галетного элемента

не всегда пригодны для эксплуатации во взрывоопасной атмосфере и в шахтах. Устройство призматических ХИТ отличается практически только формой.

Галетные ХИТ. Схема галетного МЦ-элемента приведена на рис. 2.2.2. Он состоит из отрицательного электрода — цинковой пластинки 1, положительного электрода — агломерата 2 из активной массы, обернутого тонкой бумагой 4, сепаратора 3, пропитанного электролитом. На внешнюю сторону цинковой пластинки наносится непроницаемый для электролита токопроводящий слой 5, состоящий из полимерного связующего с графитом. Все слои прижимаются друг к другу термоусаживаемым полимерным кольцом 6, обеспечивающим герметизацию элемента. При сборке батарей элементы размещаются в столбик друг на друге, при этом положительный электрод одного элемента прижат к токопроводящему слою другого элемента. Галетные батареи характеризуются более высокими удельными емкостью и энергией, чем батареи из цилиндрических элементов, и меньшим расходом цинка, чем стаканчиковые элементы вообще, так как в последнем случае цинк используется не только как активный, но и как конструкционный материал.

Тонкие плоские элементы. В начале 70-х годов XX в. в США и Японии были разработаны тонкие пластичные плоские элементы (толщиной не более 1,5 мм), которые могут изгибаться. Элемент состоит из фольгового анода, целлофанового сепаратора, пропитанного электролитом (содержащим хлориды аммония и цинка и полиакриламид), тонкого катода обычного состава и коллектора тока. Из этих элементов собирается батарея. Например, батарея для аппарата «ПолярOID» состоит из четырех элементов и имеет номинальное напряжение 6 В и емкость 250 мА · ч при токе 10 мА.

2.2.4. ОБОЗНАЧЕНИЯ ХИТ

Первичным параметром в обозначении элементов является их типоразмер. Раньше существовало не так много различных типоразмеров ХИТ, и для их обозначения во всех странах использовался буквенно-цифровой ряд, описывающий всю гамму ХИТ. Для конкретизации характеристик использовались также буквенно-цифровые приставки. Многие фирмы использовали свои, уникальные аббревиатуры. Обычно

страны и фирмы, продукция которых нацелена в первую очередь на военную сферу применения, использовали цифровую основу обозначений, а гражданские — буквенную. В нашей стране все изделия также имели цифровое обозначение, начиная с широко известных, но не относящихся к тематике справочника («Изделия № 1» и «Изделия № 2»). Типоразмеры первичных МЦ-источников являются достаточно устойчивыми, и вряд ли можно ожидать, по крайней мере в ближайшее время, перехода на системы обозначений, закрепившихся за относительно недавно появившимися источниками, имеющими динамично обновляющиеся типоразмерные ряды, диктуемые многообразием современных электронных приборов. Поэтому неизбежным явилось введение геометрических параметров в размерный ряд. В то же время, именно «древний» возраст системы, когда не стоял вопрос о стандартизации на мировом уровне, обусловил появление национальных стандартов и стандартов отдельных фирм, ставящих подчас в тупик потребителя. Поэтому полезно будет привести систему, суммирующую стандарты существующих основных элементов и батарей.

Имеются батареи со специальными обозначениями: n -XXXX-тУ, например 70-АСМЦГ-5П. Первое число n , в отличие от системы обозначений, принятой для вторичных элементов, где оно означает количество последовательно соединенных элементов, показывает начальное напряжение в вольтах (например, 70 В), последняя цифра может обозначать, как и во вторичных элементах, емкость в А · ч, либо, при добавлении буквы «ч», — продолжительность работы в часах (обычно такие батареи создавались под конкретное изделие с одним током потребления и режимом работы). Первая буква (буквы) среди «XXXX» определяет назначение системы: А — анодная; Н — накальная; С — сеточная (причем допускалось любое сочетание типа АНС — анодно-накально-сеточная); СА — слуховой анод; СН — слуховой накал; Т — телефонная; П — приборная; ГР — геологоразведочная; РЗА — радиозондовая анодная; Ф — для фонарей и т.д. Последние буквы в этой связи обозначают тип электрохимической системы (МЦ — марганцево-цинковая). Буква Г, идущая последней, означает галетную батарею. Буква П, стоящая после второй серии цифр, означает панель, на которую подаются выводы. Буквы Х, У, Т означают холодостойкий, универсальный и тропический варианты. Отсутствие этих букв обозначает летний вариант. Эти варианты рассчитаны на определенные диапазоны температур (табл. 2.2.3).

Как указывалось в части первой, согласно рекомендациям МЭК электрохимическая система ХИТ с солевым электролитом не имеет буквенного шифра. Цилиндрические элементы обозначаются буквой R,

Таблица 2.2.3. Диапазон температур при эксплуатации ХИТ с соевым электролитом

Обозначение	Наименование	Диапазон температур, °C
X	Холодостойкий	-40...+40
У	Универсальный	-40...+60
—	Летний	-20...+60
T	Тропический	-10...+60

плоские (газетные элементы) — буквой F. Основные размеры цилиндрических ХИТ по МЭК, ГОСТ России и ANSI (США) приведены в приложениях П.15 и П.19, а шифры типоразмеров — в приложении П.23.

2.2.5. ПАРАМЕТРЫ ХИТ

Напряжение. Напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) свежизготовленного элемента в зависимости от состава положительного электрода и электролита колеблется в пределах 1,55—1,85 В и снижается при хранении и по мере разряда. Разрядные характеристики зависят от состава положительного электрода и электролита, значения тока и температуры. Начальное напряжение для элемента, который до этого не разряжался, при небольших токах разряда обычно составляет 1,6—1,65 В, при больших токах — 1,2—1,3 В. Конечное напряжение элемента, при котором он считается разряженным, зависит от режима (тока) разряда. Для режимов разряда на низких токах (например, маломощные радиоприемники) это значение обычно составляет 0,9 или 1,0 В, для разрядов на высоких токах (например, игрушки) оно обычно принимается равной 0,7 В. Типичные разрядные кривые МЦ-элемента приведены на рис. 2.2.3 на примере типоразмера 373 (D). Значительное уменьшение напряжения при разряде обусловлено увеличением внутреннего сопротивления и поляризации в основном из-за изменения составов положительного электрода и электролита, увеличения градиента pH между анодной и катодной зонами и перераспределения влагосодержания по объему элемента. Напряжение элемента уменьшается при снижении температуры (рис. 2.2.4). Напряжение элементов с хлоридно-цинковым электролитом обычно выше напряжения элементов Лекланше (рис. 2.2.5). Напряжение непрерывно разряжаемых элементов ниже напряжения периодически разряжаемых элементов (рис. 2.2.6).

Емкость. Значения емкости выпускаемых ХИТ с соевым электролитом находятся в диапазоне 0,01—600 А·ч, однако основную массу составляют элементы до 9 А·ч (элементы типоразмера R20

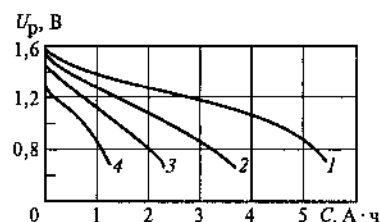


Рис. 2.2.3. Разрядные кривые элемента типоразмера 373 (D) при температуре 20 °C. Режим разряда: 4 ч в сутки, токи разряда, мА: 1 — 60; 2 — 100; 3 — 200; 4 — 300

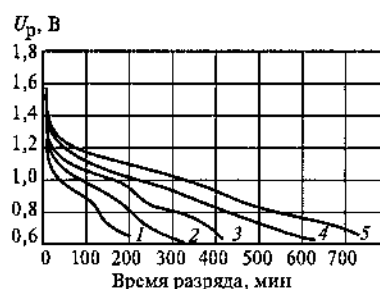


Рис. 2.2.5. Разрядные кривые элементов типоразмера 373 (D) с аммонийно-хлоридным (кривые 1, 2) и цинкхлоридным (кривые 3, 4) электролитами при 20 °C и сопротивлении 2,2 Ом [0.21]: 1, 2 — элементы короткого разряда; 3, 4 — элементы среднего разряда; 5 — элемент длительного разряда

и ниже). Разрядная емкость зависит от конструкции ХИТ, количества и состава заложенных активных масс и использованного электролита, разрядного тока и температуры. С увеличением тока разряда отдаваемая емкость соевого МЦ-элемента существенно уменьшается (см. рис. 2.2.3). Емкость элементов с хлоридно-цинковым электролитом выше емкости элементов Лекланше (см. рис. 2.2.5). Емкость при прерывистых режимах разряда средними и высокими токами выше, чем при непрерывном разряде (см. рис. 2.2.6). Это обусловлено выравниванием концентраций по объему ХИТ. В то же время при прерывистых режимах разряда малыми нормированными

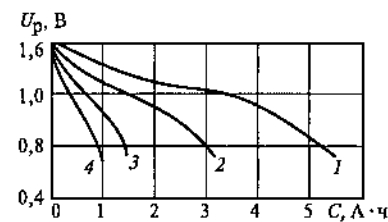


Рис. 2.2.4. Разрядные кривые элемента типоразмера 373 (D) при токе 10 мА и температурах: 1 — 20 °C; 2 — 0 °C; 3 — -20 °C; 4 — -40 °C

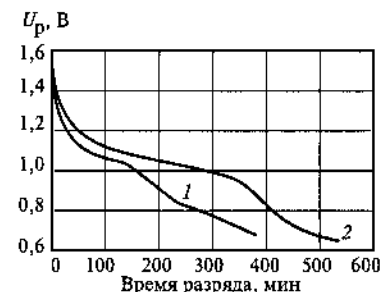


Рис. 2.2.6. Разрядные кривые элемента Лекланше типоразмера 373 (D) при сопротивлении 2,2 Ом при непрерывном (кривая 1) и прерывистом (кривая 2) разряде (4 мин/ч и 8 ч/сут)

и ниже). Разрядная емкость зависит от конструкции ХИТ, количества и состава заложенных активных масс и использованного электролита, разрядного тока и температуры. С увеличением тока разряда отдаваемая емкость соевого МЦ-элемента существенно уменьшается (см. рис. 2.2.3). Емкость элементов с хлоридно-цинковым электролитом выше емкости элементов Лекланше (см. рис. 2.2.5). Емкость при прерывистых режимах разряда средними и высокими токами выше, чем при непрерывном разряде (см. рис. 2.2.6). Это обусловлено выравниванием концентраций по объему ХИТ. В то же время при прерывистых режимах разряда малыми нормированными

токами ($C/500$ и меньше) МЦ-элемент отдает меньшую емкость, чем при непрерывном разряде из-за большого саморазряда этих элементов. Емкость таких элементов существенно снижается и при снижении температуры окружающего воздуха ниже нуля (см. рис. 2.2.4). Так, в приведенном примере элемента 373 (D) специального исполнения, предназначенного для использования при низких температурах, с введенными добавками (CaCl_2 и LiCl), емкость на низких токах при температуре -40°C уменьшается в 5 раз по сравнению с емкостью при 20°C . Элемент типоразмера R20 обычного исполнения не будет работать уже и при -15°C .

Внутреннее сопротивление. Сопротивление ХИТ включает активную и поляризационную составляющие, причем вторая выше первой. При прерывистой работе снижается диффузионная поляризация, так как во время перерывов происходит выравнивание содержания активных компонентов по толщине электрода. Поэтому внутреннее сопротивление ХИТ при прерывистом разряде ниже, чем сопротивление при непрерывном разряде. Внутреннее сопротивление возрастает по мере разряда ХИТ и при снижении температуры (табл. 2.2.4).

Удельная энергия. Удельная энергия ХИТ при непрерывном разряде малыми токами ($C/500$ и менее) или при прерывистых разрядах средними токами может достигать значений $50\text{--}60 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ или

Таблица 2.2.4. Внутреннее сопротивление, Ом, ХИТ при различных температурах [О.21]

Типоразмер	Электролит*	Температура, $^\circ\text{C}$			
		-20°	0°	20°	45°
AAA (R03)	ZnCl_2	10	0,7	0,6	0,5
AA (R6)	NH_4Cl	5	0,8	0,5	0,4
AA (R6)	ZnCl_2	5	0,8	0,5	0,4
C (R14)	NH_4Cl	2	0,8	0,5	0,4
C (R14)	ZnCl_2	3	0,5	0,4	0,3
D (R20)	NH_4Cl	2	0,6	0,5	0,4
D (R20)	ZnCl_2	2	0,4	0,3	0,2
9V**	NH_4Cl	100	45	35	30
9V**	ZnCl_2	100	45	35	30
6V***	NH_4Cl	10	1,0	0,9	0,7
6V***	ZnCl_2	10	1,0	0,8	0,7

* ZnCl_2 и NH_4Cl — соответственно системы с хлоридно-цинковым и хлоридно-аммонийным электролитами.

** Батарея из плоских элементов.

*** Батарея для светильника.

$100\text{--}130 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$, при непрерывном разряде большими нормированными токами ($C/20 \text{--} C/10$) — $10 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$.

Сохраняемость. Емкость и удельная энергия снижаются при хранении МЦ-элементов, что обусловлено саморазрядом вследствие коррозии цинка, окисления и деструкции загустителей при взаимодействии с MnO_2 , разложением MnO_2 , а также расслаиванием электролитной пасты и высыханием электролита. С увеличением температуры хранения сохраняемость элементов уменьшается. Улучшение герметичности МЦ-элементов, наоборот, повышает их сохраняемость. Сохраняемость МЦ-элементов с солевым электролитом при комнатной температуре в зависимости от их размеров, составов электродов и электролита и изготовителя колеблется от 3 месяцев до 3 лет. Выпускаемые в России и странах Азии (кроме Японии и Гонконга) МЦ-ХИТ имеют срок сохраняемости $6\text{--}18$ месяцев, в Японии и Европе — $18\text{--}36$ месяцев [1.9.2]. Снижение емкости к концу гарантийного срока может достигать $30\text{--}40\%$.

МЦ-элементы в условиях неглубоких (до 25 % емкости) разрядов можно подзарядить несколько раз. Однако рекомендовать подобную операцию нельзя, во-первых, из-за необходимости предотвращения разряда до больших значений глубины разряда, а во вторых, из-за повышения вероятности течи электролита при сквозной коррозии цинкового стакана, что неизбежно испортит аппаратуру, в которой ХИТ используется.

2.2.6. ПРОИЗВОДИТЕЛИ И ПРИМЕНЕНИЕ ХИТ

Производители ХИТ. В России МЦ-ХИТ с солевым электролитом выпускают ОАО «Энергия», АО «Востсибэлемент», АО «Кузбасс-элемент», ГНПП «Квант». Характеристики цилиндрических ХИТ приведены в табл. 2.2.5.

ОАО «Энергия» выпускает также батареи МЦ-элементов: «Планета-2» ($0,7 \text{ А} \cdot \text{ч}$), ГБ-10-У-1,3 ($1,3 \text{ А} \cdot \text{ч}$, $9,8 \text{ В}$), 25-ПМЦГ-У-300 ($1,3 \text{ А} \cdot \text{ч}$, 25 В), 70-АМЦГ-У-120ч ($1,8 \text{ А} \cdot \text{ч}$, 70 В), 100-АМЦГ-У-190 ($1,3 \text{ А} \cdot \text{ч}$, 100 В), которые предназначены для питания средств связи, приборов и других устройств. Для фотовспышек выпускается батарея «Молния» (380 В), а для запуска двигателей — батареи 5МЦ376 и 10МЦ376. Призматические элементы 145У номинальной емкостью $8,9 \text{ А} \cdot \text{ч}$ и продолжительностью работы не менее 160 ч производит АО «Востсибэлемент».

За рубежом МЦ-ХИТ с солевым электролитом выпускают фирмы Berc, Varta (Германия), Hitachi Maxell, National, «Matsushita Electric Industrial, Sony, Sanyo Electric, Toshiba Battery (Япония), SAFT Mazda

Таблица 2.2.5. Основные параметры цилиндрических МЦ-ХИТ марганцево-цинковой системы с солевым электролитом отечественного производства

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г	Производитель
		диаметр	высота		
Элемент 286	225	10,5	44,5	12	«Квант», «Энергия»
Элемент 316 «Уран»	525	14,5	50,5	20	«Кузбассэлемент»
Элемент 316 «Уран М»	680—750	14,5	50	20	«Энергия», «Кузбассэлемент»
Элемент 343 «Юпитер М»	1200	26,2	50,0	52	«Кузбассэлемент»
Элемент 373	3000—4300	34,2	61,5	115	«Энергия»
Элемент 373 «Орион М»	3000—5500	34,2	61,5	110	«Востсибэлемент», «Энергия», «Кузбассэлемент»

Таблица 2.2.6. Обозначения МЦ-ХИТ некоторых зарубежных фирм

Диаметр, мм	Высота, мм	Matsushita	Varta	Maxell
10,5	44,5	R03	—	SUM 4
14,5	50,5	R6	2006 и 3006	SUM 3
26,2	50,0	R14	3014	SUM 2
34,2	61,5	R20	3020	SUM 1
—	—	6F22*	3022	—
—	—	2R10*	3010	—
—	—	3R12*	3012	—

* Напряжение батарей соответственно 9; 3 и 4,5 В.

(Франция), Philips (Нидерланды), Golden Peak International, H Power, H Watt (Китай — Гонконг), Golden Power, Energo Lux (Китай), Samsung Batteries (Южная Корея), Hi Top (Китай) и др. Многие из зарубежных компаний, и прежде всего Matsushita Electric Ind. (Panasonic), Toshiba Battery, Golden Peak (GP) и Samsung Batteries реализуют МЦ-элементы в России. Обозначения элементов и батарей с солевым электролитом приведены в табл. 2.2.6.

В табл. 2.2.7 приведены параметры цилиндрических МЦ-элементов наиболее популярных типоразмеров, разряжающихся периодически (2 ч в сутки) до конечного напряжения 0,9 В, выпускаемых зарубежными фирмами [О.21].

Таблица 2.2.7. Параметры некоторых МЦ-элементов

Типоразмер	Обозначение	Емкость элементов Лекланше, А · ч	Емкость элементов с хлоридно-цинковым электролитом, А · ч	Масса, г	Ток, мА	Срок службы элементов Лекланше, ч	Срок службы хлоридно-цинковых элементов, ч
N	R1	0,48	—	6,2	1	480	—
		0,45	—		10	45	—
		0,30	—		15	20	—
AAA	R03	—	0,52	8,5	1	—	520
		—	0,55		10	—	55
		—	0,446		20	—	26
AA	R6	0,95	1,2	15	1	950	1200
		0,80	0,88		10	80	110
		0,40	0,8		100	4	8
		0,18	0,6		300	0,6	1
C	R14	1,9	4,0	41	5	380	800
		1,875	3,75		25	75	150*
		0,60	2,0		100	6	20
		0,51	1,65		300	1,7	5,5
D	R20	4,0	7,0	90	10	400	700
		3,5	6,75		50	70	135
		2,5	5,5		100	25	55
		1,5	3,0		500	3	6
F	R25	7,5	10,0	160	25	300	400
		6,0	8,5		100	60	85
		2,75	4,5		500	5,5	9
G	R26	—	—	180	—	—	—
№ 6	R40	40,0	7	900	5	8000	—
		35,0	—		50	700	—
		35,0	—		100	350	—
		35,0	—		500	70	—

* При токе 20 мА.

Основные области применения. Благодаря низкой стоимости МЦ-элементы с солевым электролитом широко используются в различных средствах связи, транзисторных радиоприемниках, магнитофонах, магнитолах, плеерах, пультах дистанционного управления, фотовспышках, фонарях и светильниках, электрочасах, электробритах, ручных пылесосах, калькуляторах, тестерах, электроигрушках, датчиках охранной сигнализации и других устройствах с относительно небольшим потреблением энергии и продолжительным сроком службы ХИТ.

Раздел 2.3

ИСТОЧНИКИ ТОКА СИСТЕМЫ ДИОКСИД МАРГАНЦА-ЦИНК С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ*

СОДЕРЖАНИЕ

- 2.3.1. Введение
- 2.3.2. Электрохимическая система
- 2.3.3. Конструкции ХИТ
- 2.3.4. Параметры ХИТ
- 2.3.5. Особенности работы ХИТ
- 2.3.6. Производители и применение ХИТ
- Список литературы к разд. 2.3

2.3.1. ВВЕДЕНИЕ

Первичные МЦ-элементы с щелочным электролитом начали выпускать в 50-х годах прошлого века, а с 60-х годов началось их коммерческое производство. С тех пор они постепенно вытесняют солевые элементы. Особенно этот процесс ощутим в передовых странах; например, в США доля щелочных МЦ-элементов к 2001 г. достигла 90 % [2.3.1], а собственное производство солевых элементов полностью прекращено в 1999 г. Доля потребления щелочных элементов в других странах несколько ниже: в Японии около 70 %, странах ЕС — 30 %, Китае — 15 % (по государственной программе к 2005 г. эта цифра должна достигнуть 30 % [2.3.2]). Это обусловлено их преимуществами по сравнению с МЦ-элементами с солевым электролитом: более высокой удельной энергией; способностью разряжаться большими токами; более низким внутренним сопротивлением; более пологой разрядной кривой; способностью разряжаться при более низких температурах; лучшей сохраняемостью; меньшей вероятностью протечки электролита.

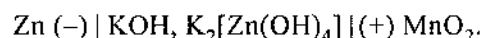
Особенно заметно преимущество этих ХИТ при непрерывном разряде большими токами. Здесь они существенно выигрывают по такому важному показателю, как стоимость отдаваемой единицы емкости, несмотря на то что их стоимость (за одно изделие того же типоразмера) в 2—4 раза выше солевого варианта. Кроме того, появились

* При написании раздела использованы некоторые материалы, подготовленные кандидатами химическим наук Б.Н. Ефремовым, Г.Д. Озолиной и С.Б. Орловым.

изделия, в которых использование солевых элементов принципиально невозможно.

2.3.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

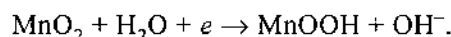
Система элементов на основе системы диоксид марганца-цинк с щелочным электролитом описываются следующей схемой:



НРЦ системы варьирует в диапазоне 1,5—1,55 В. Окислителем в данном случае является диоксид марганца (обычно ЭДМ или ХДМ), а восстановителем — цинк в виде порошка, что позволяет существенно развить поверхность и тем самым снизить вероятность пассивации поверхности цинка на больших токах разряда.

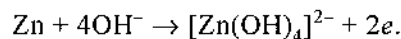
Для замедления коррозии ранее использовалось амальгамирование как объемное, так и поверхностное; после введения ограничений на использование ртути применяются цинковые порошки высокой степени чистоты, легированные некоторыми металлами, а также органические ингибиторы.

Токообразующие и побочные реакции. На катоде происходит восстановление диоксида марганца с участием протонов воды:

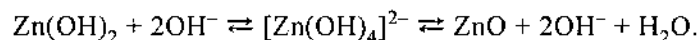


Многие специалисты считают, что эта реакция протекает через раствор, т.е. через образование растворимых комплексов, например $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ и $[\text{Mn}(\text{OH})_5]^{2-}$, поэтому скорость ее выше по сравнению с твердофазной реакцией в солевом электролите. Кроме того, благодаря высокой концентрации щелочи, pH практически не изменяется и потенциал электрода достаточно стабилен.

Анодная реакция протекает в соответствии с уравнением



При насыщении раствора цинкатами протекают вторичные реакции



Поэтому анодные реакции в насыщенном цинкатами растворе протекают по уравнениям

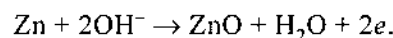
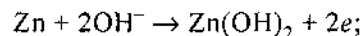
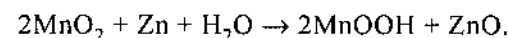
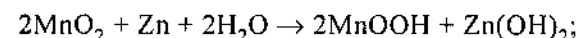
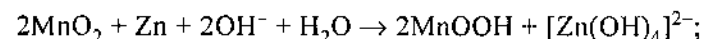


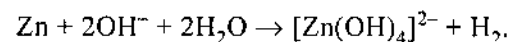
Таблица 2.3.1. Примеси в цинковом порошке для анода щелочных МЦ-ХИТ [О.21]

Элемент	Типичное содержание, ppm	Максимальное содержание, ppm	Элемент	Типичное содержание, ppm	Максимальное содержание, ppm
Cd	4,4	21	Sn	0,1	0,44
Fe	4,2	14	Sb	0,090	0,26
Ag	1,6	5,4	Co	0,058	0,18
Cu	1,5	4,3	Mo	0,037	0,13
Ca	0,21	0,85	Mg	0,030	0,12
Si	0,21	0,73	As	0,010	0,044
Ni	0,20	0,58	Hg	0,007	0,025
Al	0,15	0,66	V	0,001	0,0025
Cr	0,12	0,48			

Суммарные токообразующие реакции могут быть представлены уравнениями



Как видно, сначала при разряде расходуется щелочь, затем разряд происходит без затрат щелочи. При изготовлении элемента в электролит вводят цинкат калия, поэтому первая реакция не является основной. Присутствие цинката в электролите тормозит коррозию цинка, так как цинкат представляет собой продукт коррозионного процесса:



Для еще большего уменьшения скорости коррозии в анодную пасту до сих пор иногда вводят оксид ртути, при взаимодействии с которым цинк амальгируется, что приводит к повышению выделения водорода.

Компоненты ХИТ. Активным материалом анода является порошкообразный цинк высокой степени чистоты (табл. 2.3.1).

Кроме указанных в табл. 2.3.1 элементов, цинковый порошок для щелочных ХИТ содержит свинец, в среднем 500 ppm. Свинец выполняет роль ингибитора коррозии цинка. Для снижения скорости коррозии цинк может быть также легирован небольшими добавками

Таблица 2.3.2. Типичный состав активной массы анода щелочных элементов, % (по массе) [0.21]

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Порошок цинка	55—75	Раствор КОН	25—45
Оксид цинка	До 2	(32—55 %)	
Загуститель	0,4—2	Ингибитор коррозии	До 0,05

Таблица 2.3.3. Типичный состав катодной массы, % (по массе)

Компонент	Содержание
Диоксид марганца	79—85
Углерод	7—10
Раствор КОН (35—52 %)	7—10
Связующее	0—1

индия, висмута и алюминия. Скорость коррозии цинка заметно возрастает при увеличении содержания в нем железа, поэтому очень важно снижать долю железа до минимального уровня. Средний диаметр частиц цинка — в пределах 155—255 мкм, удельная поверхность составляет порядка 0,02 м²/г.

Активная масса анода содержит цинк (объемная доля 18—33 %), загуститель (гель-компонент), раствор электролита, оксид цинка и ингибитор коррозии (табл. 2.3.2). В качестве гель-компонента применяют производные целлюлозы, полиакрилаты, поливиниловый спирт и другие полимеры.

Активная масса катода содержит кроме диоксида марганца графит или ацетиленовую сажу, раствор КОН и связующее (табл. 2.3.3).

Содержание компонентов в активной массе катода у разных изготовителей может варьировать в широком диапазоне. Например, содержание углеродистых материалов может достигать 15 % и более.

В качестве электролита используются концентрированные растворы КОН (иногда NaOH) с добавками ZnO, а иногда и LiOH. Электролит загущен природными или синтетическими полимерными соединениями, содержащими OH-группы.

2.3.3. КОНСТРУКЦИИ ХИТ

В подавляющем большинстве элементы марганцево-цинковой системы с щелочным электролитом выпускаются стандартной цилиндрической и дисковой формы; галетные батареи и элементы с плоскими электродами распространены намного меньше.

Цилиндрические элементы. Габариты цилиндрических элементов совпадают с габаритами элементов марганцево-цинковой системы с соевым электролитом. В то же время, конструкция щелочных элементов отличается от конструкции солевых аналогов: щелочные элементы имеют как бы вывернутую конструкцию (рис. 2.3.1). В элементах с щелочным электролитом цинк всегда находится в виде порошка, поэтому вместо цинкового стаканчика используют стальной никелированный цилиндрический корпус, служащий токоотводом положительного электрода. Активная масса положительного электрода подпрессовывается к внутренней стенке корпуса. Удельная электрическая проводимость щелочного электролита (как правило, 32 %-ного раствора едкого кали) заметно больше, чем проводимость солевого электролита в элементах Лекланше, поэтому запас электролита в щелочных элементах меньше, чем в солевых.

Кроме того, в щелочных элементах отсутствует типичная для солевых элементов опасность выпадения осадка $[Zn(NH_3)_2]Cl_2$. В результате в щелочном элементе можно разместить больше активной массы положительного электрода, чем в солевом элементе того же объема. Так, в щелочной элемент типоразмера D можно поместить 37—41 г диоксида марганца, тогда как в солевой элемент помещается только 22—28 г.

Во внутреннюю полость, образованную активной массой положительного электрода, вставляется сепаратор, пропитанный электролитом. В качестве сепарационных материалов используются гидратцеллюлозные пленки (целлофан) или нетканые полимерные материалы. По оси элемента расположен латунный токоотвод отрицательного электрода, а все пространство между этим токоотводом и сепаратором плотно забивается анодной пастой, состоящей из цинкового порошка, пропитанного загущенным электролитом. Объемная доля цинкового порошка составляет всего 30—45 %, так что в аноде имеется достаточный запас электролита, что предотвращает анодную

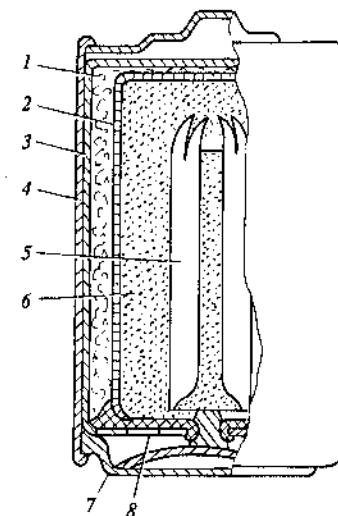


Рис. 2.3.1. Схема конструкции цилиндрического элемента с щелочным электролитом:

1 — катод; 2 — сепаратор с электролитом; 3 — корпус; 4 — футляр; 5 — токоотвод; 6 — анод; 7 — дно; 8 — прокладка

Таблица 2.3.4. Обозначения МЦ-элементов по стандартам и некоторыми фирмами

МЭК	ГОСТ (СССР)	ANSI (США)	JIS (Япония)	Matsushita	Varta	Duracell	Energizer
LR1	A293	L20	AM5	LR1	4001	MN 9100	—
LR03	A286	L30	AM4	LR03	4003	MN 2400	LR03/E92
LR6	A316	L40	AM3	LR6	4006	MN 1500	LR6/E91
LR14	A343	L70	AM2	LR14	4014	MN 1400	LR14/E93
LR20	A373	L90	AM1	LR20	4020	MN 1300	LR20/E95

пассивацию при разряде большими токами и при низких температурах. Часто уже при изготовлении элементов в качестве электролита используется щелочь, предварительно насыщенная цинкатами, что позволяет избежать расходования щелочи в начале эксплуатации. Кроме того, наличие цинкатов в электролите замедляет скорость коррозии цинка.

Дисковые элементы. Состав компонентов дисковых элементов аналогичен составу компонентов цилиндрических ХИТ. Элемент состоит из дисковых анода, катода и сепаратора с электролитом и булавочной прокладкой между ними. Фиксация компонентов осуществляется с помощью специального полихлорвинилового кольца, а герметизация — фасонной пластмассовой шайбой, в паз которой входит токоотвод анода. Токоотводом катода служит корпус элемента.

Обозначения. В СССР электрохимическая система МЦ-элементов с щелочным электролитом обозначалась буквой А, например элемент А373. По рекомендациям МЭК, которые используются и в России, эта электрохимическая система обозначается буквой L. Соответственно цилиндрические элементы обозначаются буквами LR. Обозначения МЦ-элементов с щелочным электролитом некоторых зарубежных фирм приведены в табл. 2.3.4.

2.3.4. ПАРАМЕТРЫ ХИТ

Напряжение. Напряжение разомкнутой цепи свежизготовленных щелочных элементов находится в диапазоне 1,5—1,7 В. По мере разряда напряжение таких элементов снижается гораздо меньше, чем напряжение элементов с солевым электролитом (рис. 2.3.2). Напряжение снижается при увеличении тока (рис. 2.3.3) и снижении температуры, однако в меньшей степени, чем напряжение элементов с солевым электролитом.

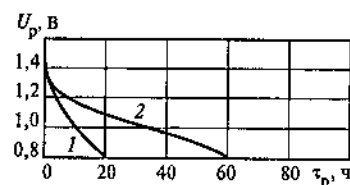


Рис. 2.3.2. Разрядные кривые элементов типоразмера 373 при 20 °C и токе 0,25 А:

1 — МЦ-элементы с солевым электролитом; 2 — МЦ-элементы с щелочным электролитом

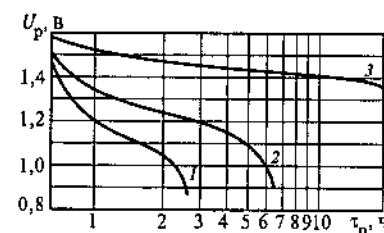


Рис. 2.3.3. Разрядные кривые МЦ-элемента с щелочным электролитом типоразмера 322 при непрерывном разряде и температуре 20 °C. Разрядный ток, мА: 250 (1); 150 (2) и 20 (3)

Емкость и энергия. Как и у всех ХИТ, емкость элементов с щелочным электролитом уменьшается при увеличении тока разряда (рис. 2.3.3) и снижении температуры (рис. 2.3.4), но менее резко, чем у элементов с солевым электролитом. Удельная емкость элементов с щелочным электролитом при разряде малыми токами примерно в 1,5 раза превышает удельную емкость элементов с солевым электролитом. При разряде большими токами это различие достигает 3—6-кратного. Емкость ХИТ при прерывистом разряде средними и большими нормированными токами ($j_p \geq 0,05$) выше, чем при непрерывном разряде. Однако при прерывистом разряде малыми токами ($j_p = 0,005$ и ниже) емкость ХИТ меньше емкости при непрерывном разряде из-за саморазряда.

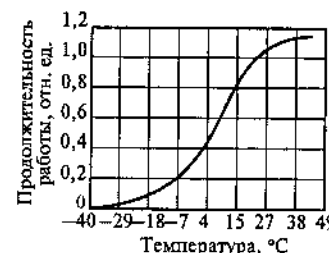


Рис. 2.3.4. Влияние температуры на продолжительность работы (в долях от времени работы при 21 °C) МЦ-элемента с щелочным электролитом типоразмера AA при непрерывном разряде

Удельная энергия элементов с щелочным электролитом может достигать 120 Вт · ч/кг и 330 Вт · ч/л³.

Внутреннее сопротивление. Сопротивление ХИТ зависит от типоразмера, нагрузки и уменьшается при повышении температуры. Нормированное внутреннее сопротивление отечественных элементов в начале разряда составляет 0,4; 1,0 и 2,0 Ом · А · ч при температурах соответственно 20, -20 и -40 °C [О.7]. Внутреннее сопротивление ХИТ возрастает по мере разряда (рис. 2.3.5).

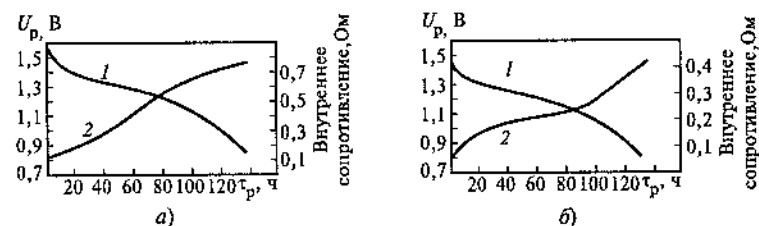


Рис. 2.3.5. Изменение напряжения (1) и внутреннего сопротивления (2) МЦ-элементов с щелочным электролитом при разряде при температуре 20 °С [О.21]:

а — элемент типоразмера АА (R6), разряд на сопротивление 12 Ом; б — элемент типоразмера С (R14), разряд на сопротивление 20 Ом

Сохраняемость. МЦ-элементы с щелочным электролитом характеризуются меньшей скоростью саморазряда и соответственно лучшей сохраняемостью по сравнению с элементами с соевым электролитом. Срок хранения МЦ-элементов с щелочным электролитом при комнатной температуре составляет, месяцы: изготовленных в России — 12—24, в странах Азии (кроме Японии и Гонконга) — 24 и изготовленных в Японии, США и Европе — до 60 [1.9.2]. Срок хранения ХИТ в значительной мере зависит от чистоты используемых компонентов и температуры хранения. Так, при увеличении температуры с 20 до 40 °С срок хранения снижается практически вдвое при повышении температуры с 20 до 40 °С и более, чем на порядок при повышении температуры до 60 °С.

2.3.5. ОСОБЕННОСТИ РАБОТЫ ХИТ

Реальные параметры ХИТ. Приведенные в § 2.3.4 характеристики получают путем испытания свежизготовленных ХИТ. Реальные характеристики ХИТ зависят от многих факторов: режима и условий эксплуатации, режима хранения и др., поэтому невозможно с большой точностью предсказать срок службы ХИТ в реальных условиях эксплуатации. Ориентировочно можно судить о степени разряда по изменению внутреннего сопротивления, которое растет по мере разряда. В новых ХИТ таких фирм, как Duracell Batteries и Ralston Energy Systems (торговые марки Energizer, Eveready) имеют индикаторы (tester), нажатием на которые можно выявить степень разрядженности ХИТ.

Снижение температуры хранения уменьшает саморазряд и соответственно потерю емкости. Оптимальный диапазон температуры

хранения 4—10 °С. После хранения при пониженной температуре ХИТ следует выдержать в упаковке, в которой они хранились, до достижения комнатной температуры. Это необходимо для предотвращения конденсации влаги и утечек тока.

Особенности работы батарей элементов. При последовательном соединении в батарее используют только одинаковые элементы с одинаковыми характеристиками. При выходе из строя одного из элементов или обрыве цепи вся батарея выходит из строя. В процессе эксплуатации, по крайней мере у одного из элементов, заканчивается ресурс раньше других элементов. При дальнейшей эксплуатации батареи происходит переплюсовка (изменение полярности электродов) этого элемента, в результате чего напряжение батареи снижается на 2—3 В. Кроме того, из-за газовой выделения в переплюсованном элементе возможны его разрыв и повреждение аппаратуры. В батареях с повышенным напряжением (более 12 В) возможны токи утечки из-за жидкостных соединений, недостаточной изоляции и других причин. При параллельном соединении элементов батарея выходит из строя при коротком замыкании хотя бы одного элемента из-за шунтирования и разряда других элементов.

Отказы. МЦ-ХИТ характеризуются достаточно высокой надежностью, отказы наблюдаются редко. Отказы в начале эксплуатации обусловлены заводским браком. В основное время работы при условии соблюдения инструкций по эксплуатации отказы имеют место очень редко. В конце эксплуатации отказы вызываются деградацией сепараторов и активных масс электродов, повышением внутреннего давления из-за газовой выделения, нарушением герметизации и другими причинами.

2.3.6. ПРОИЗВОДИТЕЛИ И ПРИМЕНЕНИЕ ХИТ

Основные производители ХИТ. В России ХИТ с щелочным электролитом выпускают ОАО «Энергия», ГНПП «Квант» и АО «Кузбассэлемент», «АО «Сигнал» (табл. 2.3.5), а также ФГУП «Завод Уралэлемент».

Большое количество реализуемых в России МЦ-ХИТ с щелочным электролитом поступает из-за границы. Наибольшую долю российского рынка занимают ХИТ фирм Duracell Batteries, Ralston Energy Systems (Energizer, Eveready) (США), Varta (Германия), Hitachi Maxell (Maxell), TDK Recording Media (TDK) (Япония). Кроме того, на рынке России имеются ХИТ марок Golden Power (GP) (Китай, Гонконг), Panasonic, Sony, Sanyo, Toshiba (Япония), Samsung (Корея),

Таблица 2.3.5. Основные параметры цилиндрических элементов марганцево-цинковой системы с щелочным электролитом отечественного производства

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г	Производитель
		диаметр	высота		
Элемент А286	820 ^{*1} 580 ^{*2}	10,5	44,5	12	«Квант»
Элемент А316 «Прима»	750 ^{*3}	14,5	50,5	25	«Энергия», «Квант», «Сигнал»
Элемент А316 «Экстра»	2300 ^{*4}	14,5	50	25	«Квант»
Элемент А316 «Эра»	1200	14,5	50,5	—	«Энергия»
Элемент А332 «Прима»	1125 ^{*2}	21,5	37,3	35	«Энергия»
Элемент А332 «Эра»	1600	21,5	37,3	—	«Энергия»
Элемент А343 «Экстра»	5250 ^{*5} 5770 ^{*6} 6000 ^{*2}	26,2	50,0	52	«Кузбассэлемент»
Элемент А343 «Эра»	4000	26,2	50,5	—	«Энергия»
Элемент А343 С	2500	26,2	50	—	«Энергия»
Элемент А336 «Свет-1»	2600	21,5	60	—	«Энергия»
Элемент А336 С	2500	21,5	59,5	—	«Энергия»

^{*1} При разряде на сопротивление 300 Ом.^{*2} При разряде на сопротивление 20 Ом.^{*3} При разряде на сопротивление 10 Ом.^{*4} При разряде на сопротивление 39 Ом.^{*5} При разряде на сопротивление 2 Ом.^{*6} При разряде на сопротивление 3,9 Ом.

Philips (Нидерланды) и др. Типичные параметры зарубежных элементов приведены в табл. 2.3.6, а батарей — в табл. 2.3.7.

Применение ХИТ. Элементы с щелочным электролитом применяются в основном в аппаратуре, требующей длительных непрерывных разрядов большими и средними токами. В таких режимах их преимущество перед элементами с соевым электролитом проявляется

Таблица 2.3.6. Параметры МЦ-элементов с щелочным электролитом [О.21]

Типо-размер	Обозначение	Емкость, А · ч	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г	Объем, см ³
<i>Цилиндрические элементы</i>						
AAAA	LR61	0,56	8	42	65	2,2
N	LR1	0,80	12	29	9	3,3
—	LR50	0,56	16	16	11	3,6
AAA	LR03	1,1	10	44	11	3,8
AA	LR6	2,5	14	50	23	7,5
C	LR14	7,1	26	50	66	26
D	LR20	14,3	34	61	138	54,4
F	LR25	22	33	91	200	80
<i>Дисковые элементы</i>						
—	LR41	0,035	7,9	3,6	0,6	0,2
—	LR43	0,100	11,6	4,2	1,4	0,3
—	LR44	0,145	11,6	5,4	2,3	0,5
—	LR48	0,060	7,9	5,4	0,9	0,3
—	LR53	0,160	23,0	5,9	6,8	2,3
—	LR54	0,072	11,6	3,1	1,1	0,3
—	LR55	0,040	11,6	2,1	0,9	0,2

особенно сильно. Цилиндрические элементы рулонной конструкции обеспечивают высокие разрядные токи, но с некоторым снижением удельной емкости.

Из бытовой электроаппаратуры, в которой применяются МЦ-ХИТ с щелочным электролитом, можно назвать кинокамеры, мощные транзисторные приемники и магнитофоны, плееры, фотовспышки, электробритвы, электромеханические часы, ручные пылесосы, электрические игры и игрушки и т.п. Они также применяются в аппаратуре связи, электроизмерительных приборах, осветительных устройствах, морских хронометрах, дозиметрах, устройствах дистанционного управления, в офисной технике (электронных записных книжках, калькуляторах, факсах и копировальных машинах), видеокамерах, различных датчиках и т.п. Некоторые фирмы в рекламных проспектах или на этикетках (или блистерах) указывают названия или условные обозначения устройств, в которых рекомендуется использовать данный ХИТ. Общий объем продаж МЦ-элементов (включая и эле-

Таблица 2.3.7. Параметры батарей МЦ-элементов с щелочным электролитом [Ю.21, 1.51]

Обозначение МЭК	Обозначение NEDA	Напряжение, В	Емкость, А·ч	Размеры*, мм	Масса, г	Объем, см ³
VG23 GA	—	12	0,033	10,5×28,5	—	—
VG74 PX	—	15	0,040	16×35	—	—
4LR44	1414A	6	0,15	13×25	11	3,3
2LR53	1202AP	3	0,16—0,3	24×12,5	14	5,4
—	1313AP	4,5	0,17	41×17×11,5	12,2	7,4
2LR50	1308AP	3	0,56	17×42,5	22	7,4
3LR50	1307AP	4,5	0,56	17×58	32,5	11,5
—	1412AP	6	0,57	48×35,6×9	32	15
—	915A	6	22	110×67×67	885	434
—	908A	6	22	105×67×67	885	434
—	—	—	13	—	612	434
—	918A	6	44	137×125×73	1900	1123
4LR20-2	930A	6	22	140×118×67	1120	883
6LR61	1604A	9	0,57	49×26×17,5	46	21

* Два значения размеров — диаметр и высота, три значения размеров — высота, длина и ширина батареи.

менты с соевым электролитом) в России в 1999 г. оценивался примерно в 100 млн долл. США [2.3.3].

Список литературы к разд. 2.3

- 2.3.1. Blomgren G.E. New Direction in Batteries // China International Battery Fair 2001. Technical Conference. P. 14.
 2.3.2. Wang J. Brief overview of Chinese battery industry and market // China International Battery Fair 2001. Technical Conference. P. 9.
 2.3.3. Ефремов Б.Н. Что нужно знать пользователям ХИТ (марганцево-цинковых гальванических элементов) // Электронные компоненты. 2001. № 1. С. 56.

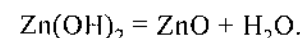
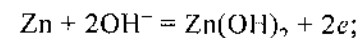
Раздел 2.4 РТУТНО-ЦИНКОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

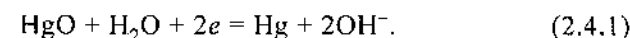
- 2.4.1. Электрохимическая система
 2.4.2. Конструкции, обозначение и электрические параметры ХИТ
 2.4.3. Эксплуатационные характеристики. Производители и области применения

2.4.1. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

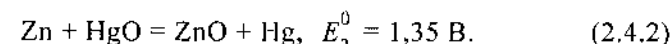
Основные реакции. Восстановителем в ртутно-цинковом элементе (РЦ-элементе) служит цинк, окислителем — оксид ртути, электролитом — раствор щелочи. Из-за небольшого объема раствора щелочи окисление цинка идет практически без перехода ионов цинка в раствор:



Оксид ртути восстанавливается до металлической ртути:



Соответственно токообразующая реакция представляется уравнением



Цинковый электрод амальгамируют, поэтому коррозия цинка очень мала.

Цинковый электрод. В РЦ-элементе для анода используется порошкообразный цинк высокой чистоты, в активную массу анода вводят ртуть (до 10 % (по массе)). Применение чистого цинка и его амальгамирование практически предотвращают коррозию анода.

Оксидно-ртутный электрод. Активная масса катода содержит мелкокристаллический порошок красного оксида ртути (3—10 % (по массе)), графит и диспергатор (например, дубитель БНФ). Некоторые РЦ-элементы (обозначаемые буквой N) имеют в составе катода диоксид марганца (3—30 % (по массе)). Диоксид марганца повышает НРЦ ХИТ до 1,4 В и предотвращает агломерацию ртути.

Электролит. Раствор электролита содержит 30—40 % КОН или NaOH и до 7 % ZnO. Едкий натр применяется в ХИТ, работающих при

невысоких токах и при комнатных или более высоких температурах. При пониженных температурах в ХИТ применяется раствор КОН, причем концентрация щелочи и оксида цинка уменьшается. Электролит находится в порах сепаратора, состоящего из нескольких слоев щелочестойкой бумаги или картона.

2.4.2. КОНСТРУКЦИИ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ХИТ

Конструкции ХИТ. Производятся дисковые и цилиндрические РЦ-элементы. Схема дискового элемента приведена на рис. 2.4.1. Активная масса положительного электрода запрессовывается в стальной корпус, цинковый порошок — в стальную крышку, которая внутри покрыта слоем олова. Электроды разделяются несколькими слоями сепараторов, пропитанных раствором электролита. Элемент герметизируется с помощью резиновой или пластмассовой прокладки, способной пропускать водород в случае коррозии цинка. Для предотвращения выделения водорода после окончания разряда в катод закладывают количество оксида ртути большее, чем это соответствует эквивалентному количеству цинка, поэтому разряд ХИТ лимитируется запасом цинка.

Схема цилиндрического элемента приведена на рис. 2.4.2. Цилиндрический элемент содержит те же компоненты, что и дисковый, и принципиально его устройство отличается от устройства дискового элемента только формой. Имеются также ХИТ со спиральным

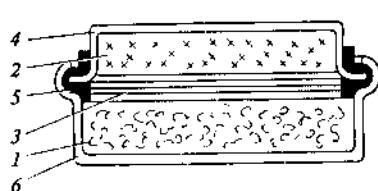


Рис. 2.4.1. Схема дискового РЦ-элемента:

1 — положительный электрод; 2 — отрицательный электрод; 3 — сепаратор, пропитанный электролитом; 4 — крышка; 5 — герметизирующая прокладка; 6 — корпус

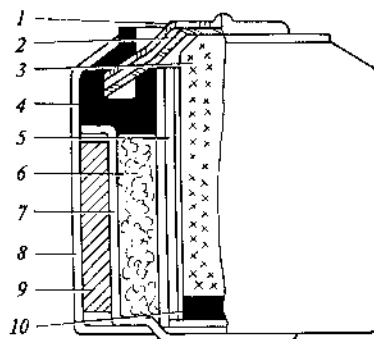


Рис. 2.4.2. Схема цилиндрического РЦ-элемента:

1, 2 — внешняя и внутренняя крышки; 3 — отрицательный электрод; 4 — герметизирующая прокладка; 5 — сепаратор; 6 — положительный электрод; 7 — внутренний корпус; 8 — наружный корпус; 9 — бумажная прокладка; 10 — резиновое уплотнение

Таблица 2.4.1. Обозначения РЦ-ХИТ [1.9.1]

Размеры*, мм	Обозначения по МЭК	Российские обозначения	Наиболее распространенные зарубежные обозначения
<i>РЦ-элементы</i>			
7,9×3,6	R41M; N	MR41; NR41	312 HM; H-A; 507
7,9×5,4	R48M; N	MR48; NR48	13HM; HS-5; 506
11,6×3,1	R54M	MR54	— —
11,6×3,6	R42M; N	РЦ31 (MR31c)	400 PX; H-B; 575
11,6×4,2	R43M; N	MR43	354 PX; — 508
11,6×5,4	R44M; N	MR44; NR44	675 PX; H-C; 501
12×30,2	R1M	MR1	H-Ra; 401
16×6,2	R9M; N	РЦ53	625 PX; H-D
16,4×11,4	R50M; N	РЦ55	640 PX; H-N
16,4×16,8	R52M; N	MR50; NR50	1 PX; H-P
23,2×6,1	R53M	—	— —
<i>Батареи</i>			
12,9×20,5	4 NR43	—	27 PX
15,3×20,7	4 NR42	—	23 PX; H-4B
16,9×23	2 MR52	2 РЦ55	H-2N
16,9×35	3 MR52	—	H-3N
16,9×50	4 MR52	—	164 PX; HM-4N
17×16	2 MR9	2 РЦ53	14 PX; H-2D
17×21,5	3 MR9	3 РЦ53	H-3D
17×27	4 MR9	4 РЦ53	H-4D
17×50	7 MR9	—	H-7D

* Значения размеров — диаметр и высота.

анодом, который выполнен в виде тонкой цинковой фольги и прослойки бумаги, пропитанной раствором электролита.

Обозначения. По системе МЭК электрохимическая РЦ-система обозначается буквой М, а система, в которой катодная масса содержит еще и диоксид марганца, — буквой N. В обозначениях, которые были приняты в СССР, эти ХИТ обозначались буквами РЦ. В настоящее время в России сохранились эти обозначения, а также используется система обозначений МЭК (табл. 2.4.1).

Электрические параметры. Одним из преимуществ РЦ-элементов является постоянство разрядного напряжения при номинальных



Рис. 2.4.3. Разрядные характеристики элемента РЦ73 при температурах, °C: 50 (1), 20 (2), 0 (3—5) [0.8]. Разрядные токи ($C_{ном}$): 1, 2, 3 — 0,01; 4 — 0,02 и 5 — 0,04

условиях разряда ($j_p = 0,01$ С и температура 20 °C) (рис. 2.4.3). Однако при снижении температуры до 0 °C разрядная кривая становится наклонной, а при высоких нагрузках и крутопадающей. Разряд элементов ведется до конечного напряжения 0,9—1,1 В. Емкость уменьшается с увеличением тока разряда, особенно при температурах ниже 20 °C. Элементы и батареи характеризуются высокой удельной энергией по массе — 100—120 Вт · ч/кг и особенно по объему — 450—500 кВт · ч/м³.

2.4.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ПРОИЗВОДИТЕЛИ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Срок сохраняемости. К достоинствам РЦ-элементов относится хорошая сохраняемость. Рекомендуемый интервал температур хранения от -20 до +25 °C, но они могут храниться и при температуре до +55 °C. Потери емкости при температуре 20 °C за 3—5 лет составляют 10—20 %, а при температуре 45 °C за год — 20 %.

Рабочие условия. Ртутно-цинковые ХИТ рассчитаны на разряд в диапазоне температур 0—50 °C. Некоторые элементы, например РЦ53У и РЦ83Х могут работать и при низких температурах (до -40 °C). РЦ-элементы и батареи работоспособны в условиях повышенного давления (до 1 МПа), вакуума (до 10⁻⁴ Па) и высокой влажности. Они устойчивы к механическим нагрузкам и вибрациям.

Производители ХИТ. В России РЦ-элементы и батареи выпускает ОАО «Энергия» (г. Елец). За рубежом РЦ-ХИТ выпускают фирмы Eveready (EPX), Duracell (PX), Kodak (KX), Verac (PX), Panasonic (PX и H-B), Rayovac (RPX), Varta (V, PX) и др. Параметры некоторых выпускаемых ОАО «Энергия» элементов и батарей [2.1.8] приведены в табл. 2.4.2.

Применение РЦ-элементов и батарей. Ртутно-цинковые ХИТ характеризуются стабильным напряжением, высокой удельной объемной энергией и хорошей сохраняемостью и устойчивостью к внеш-

Таблица 2.4.2. Параметры некоторых РЦ-элементов и батарей, выпускаемых в России

Обозначение	Напряжение, В	Емкость, А · ч	Продолжительность работы при температуре 20—50 °C, ч	Сопротивление внешней цепи, Ом	Размеры*, мм	Масса, г
РЦ15	1,25	0,033	100	4200	6,3×6	0,85
РЦ-17	1,25	0,1	20	250	5,5×24,4	2,4
РЦ32	1,25	0,1	30	625	10,9×3,6	1,4
РЦ53	1,25	0,3	29	120	15,6×6,3	4,6
РЦ53У	1,25	0,175	35	250	15,6×6,3	4,6
РЦ55	1,22	0,55	54	120	15,6×12,5	9,5
РЦ57	1,25	1,0	42	50	16,6×17,8	17
РЦ63	1,25	0,65	33	60	21×7,4	11
РЦ65	1,22	1,4	55	60	21×13	18
РЦ73	1,25	1,1	38	40	25,5×8,4	17
РЦ75	1,22	1,8	60	40	25,5×13,5	27
РЦ83	1,25	1,8	38	25	30,1×9,4	28
РЦ83Х	1,85	1,5	35	25	30,1×9,4	25,3
РЦ85	1,22	2,8	60	25	30,1×14	39
2РЦ53—10РЦ53	2,5—12,5	0,25	24	240—1200	16,2×16×72	10—50
2РЦ55—10РЦ55	2,44—12,2	0,5	48	240—1200	16,2×28×132	20—100
2РЦ63—10РЦ63	2,5—12,5	0,55	32	120—600	21×18×81	20—113
2РЦ73—10РЦ73	2,5—12,5	1,0	33	80—400	26,1×20×91	36—176
2РЦ75—10РЦ75	2,44—12,2	1,5	55	80—400	26,1×30×142	56—280
2РЦ83—10РЦ83	2,5—12,5	1,5	32	50—250	30,7×22×101	57—280
2РЦ85—10РЦ85	2,44—12,2	2,5	54	50—250	30,7×31×147	84—420
5РЦ53У	6,25	0,02	40	50	19×40	42
5РЦ83Х	8,75	1,5	40	50	30,7×52	142
9РЦ83Х	11,25	1,5	40	50	30,7×91	256

Окончание табл. 2.4.2

Обозначение	Напряжение, В	Емкость, А · ч	Продолжительность работы при температуре 20—50 °С, ч	Сопротивление внешней цепи, Ом	Размеры*, мм	Масса, г
«Бор»	7,5	0,2	27	360	24,5×6×53,5	75
«Прибой 2С»	9,4	1,98	14	80	137,5×80×25,5	500
«Прибой 2К»	9,4	1,98	14	80	137×80×60	500
«Акция»	7,5	0,2	27	360	24,2×80×60	82
6РЦ63 2 (2-03)	7	1,0	8	—	89,2×24,8×29,5	145
6РЦ53 2-03	7	0,19	8	—	34×19,8×26,5	40
3РЦ93	3,75	7,0	18	—	30,5×46×188	550

* Два значения размеров — диаметр и высота; три значения размеров — длина, высота и ширина.

ним механическим воздействиям. Поэтому они широко применялись в различных портативных приборах и устройствах, особенно в устройствах высокой точности [2.1.3—2.1.6]. Однако из-за присущих им недостатков (токсичности ртути, высокой стоимости, невысоких характеристик при низких температурах) они были вытеснены из большинства областей применения другими ХИТ (литиевыми, воздушно-цинковыми, серебряно-цинковыми и др.). В настоящее время они применяются в фотоаппаратах, системах противопожарной безопасности, контрольно-измерительной и дозиметрической аппаратуре, военной технике, а в некоторых странах — в слуховых аппаратах.

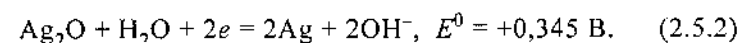
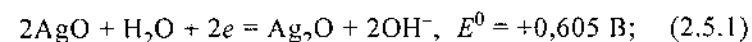
Раздел 2.5 СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 2.5.1. Характеристики системы
2.5.2. Конструкция, обозначения. Электрические параметры
2.5.3. Эксплуатационные характеристики. Применение ХИТ
Список литературы к разд. 2.5

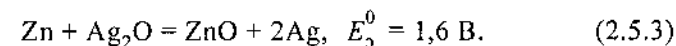
2.5.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ СИСТЕМЫ

Положительный электрод. Серебро образует три оксида: устойчивый Ag_2O , менее устойчивый AgO и нестойкий Ag_2O_3 . Оксид серебра Ag_2O_3 из-за его неустойчивости в ХИТ не применяется. Реакция восстановления AgO двухступенчатая:



Двухступенчатый разряд катода и соответственно элемента нежелателен в случае, когда необходимо постоянное напряжение ХИТ. Поэтому активную массу изготавливают на основе либо Ag_2O , либо AgO с полным или частичным восстановлением (на стороне, обращенной к сепаратору) его до Ag_2O . Восстановление AgO проводится метанолом или другим восстановителем. Необходимость добавки AgO в катод обусловлено низкой электрической проводимостью Ag_2O . Предложен также способ добавления в активную массу плюмбата серебра или висмутата серебра, в присутствии которых процесс идет в одну стадию и при наличии AgO [0.21, 2.5.1, 2.5.2].

Токообразующая реакция. Анодный процесс в серебряно-цинковом (СЦ) элементе аналогичен процессу в РЦ-элементе (см. § 2.4.1). Токообразующую реакцию можно представить уравнением



Напряжение разомкнутой цепи не отличается от ЭДС.

2.5.2. КОНСТРУКЦИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЕ. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ

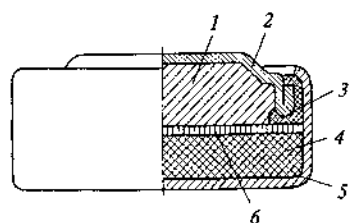


Рис. 2.5.1. Конструкция дискового СЦ-элемента:

1 — отрицательный электрод; 2 — крышка; 3 — герметизирующая прокладка; 4 — положительный электрод; 5 — корпус; 6 — сепаратор с электролитом

Конструкция и компоненты. Серебряно-цинковые элементы выпускаются в дисковой (пуговичной или монетной) форме (рис. 2.5.1). Конструкция СЦ-элементов близка к конструкции дисковых РЦ-элементов, но имеет особую герметизацию. Активная масса отрицательного электрода, состоящая из порошка цинка, ртути и гелеобразного электролита, запрессовывается в позолоченную или покрытую оловом стальную крышку. Активная масса положительного электрода состоит из Ag_2O , графита (1—3 % массовой доли) и других указанных ранее добавок. Активная масса запрессовывается в никелированный стальной корпус. Между анодом и катодом находится сепаратор, состоящий из нескольких слоев пленок из гидратцеллюлозы или другого материала, набухающего в щелочи, и полиэтилена с привитой метакриловой кислотой (permion). Электролитом служит 20—40 %-ный раствор КОН или NaOH с добавкой оксида цинка. Раствор NaOH применяется в элементах, работающих при низких скоростях разряда. Электролит пропитывает пористый сепаратор. В элементах применяется специальное изолирующее кольцо, обеспечивающее надежную герметизацию.

Обозначения. В системе МЭК электрохимическая система СЦ-элементов обозначается буквой S, соответственно дисковые элементы обозначаются буквами SR. Электрохимическая система в элементах российского производства обозначалась буквами СЦ.

Электрические параметры. Элементы имеют плоскую разрядную кривую. Разрядное напряжение при 20 °С находится в диапазоне 1,45—1,55 В, конечное напряжение — 1,0 В. При увеличении тока и снижении температуры напряжение элемента падает, что особенно заметно при температурах ниже 0 °С. Элементы характеризуются высокой удельной энергией (100—120 Вт · ч/кг и 400—500 кВт · ч/м³).

2.5.3. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. ПРИМЕНЕНИЕ ХИТ

Сохраняемость. Скорость саморазряда СЦ-элементов при 20 °С равна 6—7 % в год и линейно возрастает с увеличением температуры. Срок хранения при 20 °С 3—5 лет, а для некоторых элементов —

10 лет. Рекомендуется хранить элементы при температурах в диапазоне 0—30 °С. Элементы устойчивы к вибрациям и ударам.

Условия эксплуатации. Область рабочих температур для СЦ-элементов 0—55 °С, при низких температурах снижается как напряжение, так и емкость элементов. Так, при температуре –20 °С емкость составляет 35 % номинальной емкости.

Производители элементов. До 1998 г. в России на нескольких предприятиях производились 11 типов СЦ-элементов емкостью от 15 до 430 мА · ч и батареи из четырех элементов емкостью 180 мА · ч [2.1.8]. В настоящее время их промышленный выпуск прекращен [О.26]. В других странах СЦ-элементы выпускаются многими фирмами: Duracell, Rayovac, Eveready, Berac, Varta, Maxell, Sony, Panasonic, SAFT и др. В табл. 2.5.1 приведены некоторые СЦ-элементы, выпускаемые различными фирмами.

Таблица 2.5.1. Параметры СЦ-элементов для часов и обозначения по МЭК и некоторыми фирмами [О.21, О.26]

Размеры*, мм	Емкость, мА · ч	МЭК, традиционное	МЭК, новое**	Duracell	Rayovac	Varta
5,8×1,08	4	—	SR510SW	—	—	—
5,8×1,25	5,5	—	SR512SW	—	—	—
5,8×1,65	11,5	SR62	SR516SW	D317	317	V317
5,8×2,15	14, 16	SR63	SR521SW	D379	379	V379 (520)
5,8×2,7	17	SR64	SR527SW	—	319	—
6,8×1,65	15, 16	SR65	SR616SW	D321	321	V321 (540)
6,8×2,15	18—21	SR60	SR621SW	D364	364	V364 (531)
6,8×2,6	26—28	SR66	SR626SW	D377	377	V377 (565)
7,9×1,65	16—18	SR67	SR716SW	D315	315	V315 (530)
7,9×2,1	22—25	SR58	SR721SW	D362	362	V362 (532)
7,9×2,6	33	SR59	SR726SW	D397	397	V397 (536)
7,9×3,1	36	—	SR731SW	—	329	V329 (525)
7,9×3,6	45	SR41	SR736SW	D384	384	V384 (527)
9,5×1,65	26,5	SR68	SR916SW	D373	373	V373 (539)
9,5×2,1	35, 39	SR69	SR921SW	D371	371	V371 (537)
9,5×2,7	53, 55	SR57	SR927SW	D395	395	V35 (523)

Окончание табл. 2.5.1

Размеры*, мм	Емкость, мА · ч	МЭК, традиционное	МЭК, новое**	Duracell	Rayovac	Varta
9,5×3,6	64—71	SR45	SR936SW	D394	394	V394 (524)
11,6×2,1	55	SR55	SR1121SW	D381	381	V381 (533)
11,6×3,05	83—85	SR54	SR1130SW	D390	390	V390 (534)
11,6×3,6	100—105	SR42	SR1136SW	D344	344	V344 (529)
11,6×4,2	110—120	SR43	SR1142SW	D301	386	V301 (528)
11,6×5,4	165—190	SR44	SR1154SW	D303	357	V303 (521)

* Два значения размеров — диаметр и высота.

** Эти обозначения используются японскими компаниями Sony, Panasonic, Maxell.

Применение СЦ-элементов. СЦ-элементы имеют высокую удельную массовую и особенно объемную энергию, практически постоянное разрядное напряжение, относительно небольшую скорость саморазряда и способность разряжаться при высоких скоростях, однако они дорогие. Поэтому СЦ-элементы применяются в электронных часах, калькуляторах, слуховых аппаратах и других малогабаритных портативных устройствах, для которых требуются небольшие ХИТ большой емкости с постоянным напряжением и длительным сроком службы.

Список литературы к разд. 2.5

2.5.1. Zinc-silver oxide batteries / Ed. A. Fleischer, J. J. Lander. N. Y.: J. Willey. 1971.

2.5.2. Megahead E.A., Davig D.C. Long life divalent silver oxide-zinc primary cells for electronic application // Power Sources. London: Academic Press. 1981. V. 8.

Раздел 2.6 ЛИТИЕВЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

2.6.1. Введение

2.6.2. Типы литиевых первичных источников тока

2.6.3. Электрохимические и другие процессы, протекающие в первичных элементах с литиевым анодом

2.6.4. Особенности конструкции и технологии

2.6.5. Электрические характеристики литиевых элементов

2.6.6. Эксплуатационные характеристики литиевых элементов

2.6.7. Области применения

2.6.8. Особенности первичных ХИТ разных электрохимических систем

2.6.9. Основные производители литиевых первичных ХИТ

Список литературы к разд. 2.6

2.6.1. ВВЕДЕНИЕ

Первые образцы элементов с литиевым анодом появились в 60-х годах XX в., а уже в 70-х годах было налажено их широкомасштабное производство. Применение металлического лития, отличающегося рекордно высокой удельной емкостью (3,83 А · ч/г) и отрицательным стандартным потенциалом (–3,045 В), привело к значительному увеличению удельной энергии по сравнению со всеми известными вариантами первичных ХИТ. Так, реальная удельная энергия элементов системы литий—тионилхлорид превышает 600 Вт · ч/кг, тогда как удельная энергия наиболее энергоемких традиционных РЦ-элементов составляет около 120 Вт · ч/кг. Принципиально функционирование источников тока с литиевым анодом основано на двух положениях: использование неводных апротонных электролитов (в системах с водными растворами активный литий разлагал бы воду с выделением водорода); самопроизвольное покрытие поверхности литиевого анода тонкой пассивной пленкой, обладающей свойствами твердого электролита с проводимостью по ионам Li⁺; такая пленка не препятствует анодному растворению лития, но предотвращает взаимодействие лития с электролитом, т.е. предотвращает саморазряд.

* В принципе, существуют источники тока с литиевым анодом и концентрированным водным раствором литиевой щелочи в качестве электролита, однако распространения такие элементы не получили и являются своего рода экзотикой. Столь же малое распространение получили и первичные литиевые элементы с расплавленными солевыми и с твердыми полимерными электролитами.

2.6.2. ТИПЫ ЛИТИЕВЫХ ПЕРВИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Классификация ХИТ. Во всех литиевых элементах отрицательный электрод изготовлен из лития. Разные типы литиевых источников тока различаются материалом положительного электрода и типом электролита. По этим признакам все элементы разделяют на две группы: элементы с твердым окислителем и жидким электролитом на основе органических апротонных растворителей, к этой же группе при-мыкают элементы с твердым окислителем и твердым электролитом; элементы с жидким окислителем и неорганическим или смешанным электролитом. В первой группе в качестве активного материала положительного электрода используются различные оксиды, сульфиды, селениды, оксисульфиды, а также некоторые другие вещества — фторированный углерод, сера, йод. Во второй группе окислителями являются тионилхлорид, сульфурилхлорид или диоксид серы. В табл. 2.6.1

Таблица 2.6.1. Разновидности литиевых элементов с неводным электролитом

№ п/п	Система без электролита	E^0 или НРЦ, В	Теоретическое значение удельной энергии, Вт · ч/кг
<i>Элементы с твердым окислителем</i>			
1	Литий-диоксид марганца (MnO_2)	3,50	1075
2	Литий-фтороуглерод (CF_x)	2,82	2192
3	Литий-оксид меди (CuO)	2,24	1285
4	Литий-оксифосфат меди [$Cu_4O(PO_4)_2$]	2,80	1146
5	Литий-хромат серебра (Ag_2CrO_4)	3,31	513
6	Литий-сульфид меди (CuS)	2,12	557
7	Литий-дисульфид железа (FeS_2)	1,75	1273
8	Литий-йод (I_2)	2,77	560
9	Литий-дисульфид молибдена (MoS_2)	2,4	740
10	Литий-дисульфид титана (TiS_2)	2,45	552
11	Литий-оксид ванадия (V_2O_5)	3,50	497
12	Литий-оксид молибдена (MoO_3)	2,9	515
<i>Элементы с жидким окислителем</i>			
13	Литий-тионилхлорид ($SOCl_2$)	3,66	1477
14	Литий-диоксид серы (SO_2)	3,1	1175
15	Литий-сульфурилхлорид (SO_2Cl_2)	3,91	1405

перечислены элементы некоторых систем, доведенные до стадии промышленного производства. В таблице указаны также значения напряжения разомкнутой цепи (НРЦ) этих элементов и теоретические значения их удельной энергии.

По конструктивным особенностям различают элементы (ХИТ) призматические; цилиндрические бобинные (набивные); цилиндрические рулонные; дисковые (монетные); тонкопленочные (фольговые или бумажные).

По эксплуатационным особенностям различают элементы сильно-токовые; слабо-токовые; резервные (такие источники тока рассмотрены в третьей части).

Число используемых литиевых систем достаточно велико. В справочнике приводится описание основных типов литиевых ХИТ. Более подробную информацию можно получить из других источников [О.8, О.9, О.11, О.15, О.21, О.25, О.26, 2.1.4, 2.1.5, 2.6.1, 2.6.2].

В сильно-токовых элементах используются жидкие окислители, которые одновременно служат и растворителями. В табл. 2.6.1 это системы № 13—15.

В слабо-токовых элементах используются катоды из твердых активных веществ и электролиты на основе апротонных растворов. Это остальные системы, упомянутые в табл. 2.6.1, за исключением элементов системы № 8, в которых используется твердый неорганический электролит.

Сильнотокковые ХИТ. Первичные элементы систем № 13—15 (см. табл. 2.6.1) допускают разряд в широком температурном интервале, в том числе при температурах до -30°C и даже ниже. Сохранимость этих элементов высокая. У элементов системы литий-тионилхлорид более высокая удельная энергия на единицу массы или объема. В то же время элементы системы литий-диоксид серы обладают определенными преимуществами при прерывистых режимах разряда. В США для военных нужд широко применяются оба варианта элементов. В России разработка элементов системы литий-тионилхлорид продвинута в значительно большей степени, чем разработка элементов системы литий-диоксид серы. Элементы системы литий-тионилхлорид могут быть использованы практически во всех тех областях, в которых в настоящее время в США используются элементы литий-диоксид серы.

Слаботокковые ХИТ. В зависимости от разрядного напряжения такие элементы разделяют на две группы: напряжением 3 и 1,5 В (реально напряжение разряда может отличаться от значений 3,0 В и 1,5 В на несколько десятых вольта). Среди многочисленных систем, пригодных для изготовления литиевых элементов на напряжение 3 В,

наиболее перспективными являются элементы следующих двух систем: литий-диоксид марганца (в обозначениях имеют индекс CR или LM) и литий-фторированный углерод (в обозначениях имеют индекс BR). Элементы этих двух электрохимических систем по своим электрическим, эксплуатационным и экономическим параметрам примерно равноценны. Небольшие отклонения параметров в пользу той или другой системы, наблюдаемые в изделиях разных промышленных фирм, не являются принципиальными. В России разработка элементов обоих вариантов систем продвинута довольно далеко, выпускаются опытные и мелкосерийные партии.

Особую группу элементов с напряжением 3 В составляют элементы системы литий-йод, используемые в основном в медицинской технике.

Для изготовления литиевых элементов на напряжение 1,5 В наиболее подходящими являются следующие две системы: литий-оксид меди и литий — сульфид железа (пирит). Элементы первого типа получили довольно широкое распространение за рубежом, особенно во Франции. У нас в стране разработка обоих вариантов элементов пока не очень продвинута. Основное преимущество элементов на 1,5 В состоит в их взаимозаменяемости с широко применяемыми элементами других электрохимических систем, например ртутно-цинковыми, серебрено-цинковыми, никель-кадмиевыми.

2.6.3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ С ЛИТИЕВЫМ АНОДОМ

Процессы на аноде. Анодное растворение лития

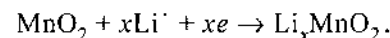
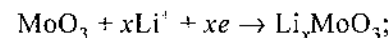
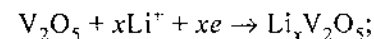


в апротонных электролитах протекает с достаточно большой скоростью, хотя и медленнее, чем в водных растворах или расплавах. Типичные значения плотности тока обмена литиевого электрода составляют доли и единицы миллиампер на квадратный сантиметр. Поляризация литиевого электрода относительно мала и определяется главным образом прохождением заряда через пассивную пленку. Состав и структура пассивной пленки на литиевом электроде до сих пор представляют предмет интенсивных исследований. Несомненно, что состав и структура пассивной пленки зависят от предыстории электрода, состава электролита, времени контакта электрода с электролитом. Пленка представляет собой сложную гетерогенную композицию из солевых и полимерных компонентов (в случае органических электролитов). Важно то, что пленка проявляет свойства твердого элек-

тролита с проводимостью по ионам лития. Именно проводимость пленки зачастую определяет поляризацию литиевого анода.

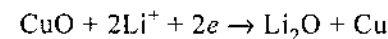
Процессы на катоде. Катодный процесс в первичных литиевых источниках тока определяется природой катодного материала. Во всех случаях он представляет собой сложную многостадийную реакцию даже при относительной простоте полной реакции.

При разряде твердых катодов (оксидов, халькогенидов и т.п.) первичным процессом во всех случаях являются десольватация иона лития и его внедрение в кристаллическую решетку с одновременным понижением валентности металла, например:

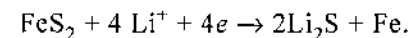


Дальнейшая судьба такого соединения зависит от кристаллографической структуры. Если объем элементарной ячейки кристаллической решетки катодного материала достаточно велик, то соединение оказывается стабильным и именно оно является продуктом разряда. Подобные соединения могут быть основой положительных электродов как первичных, так и перезаряжаемых элементов.

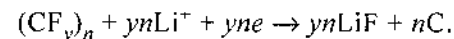
Если объем элементарной ячейки кристаллической решетки катодного материала мал, то внедрение иона лития сопровождается разрушением кристаллической решетки, а продуктами катодного процесса становятся соединения лития в смеси с восстановленной формой, в частности с металлом. Так, например, протекает катодный процесс на электроде из оксида меди:



или из дисульфида железа:



При восстановлении фторированного углерода по аналогичной схеме образуются элементарный углерод и фторид лития:

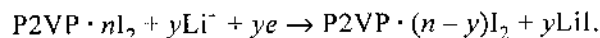


Во всех элементах с твердыми катодами, за исключением элементов литий-йодной системы, в качестве электролитов используют рас-

творы солей лития в апротонных, обычно смешанных растворителях. Свойства таких электролитов описаны в первой части.

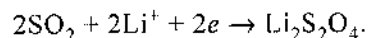
В элементах системы литий-диоксид марганца в качестве электролита обычно используется раствор перхлората лития (LiClO_4) в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном. Такой же электролит используется в элементах систем литий-сульфид железа и литий-дисульфид железа. В элементах системы литий-фторированный углерод чаще всего используют растворы тетрафторбората лития (LiBF_4) в γ -бутиролактоне, но ряд производителей применяют другие электролиты — растворы LiBF_4 в тетрагидрофуране или смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном, растворы гексафторарсената лития (LiAsF_6) в диметилсульфоксиде. Элементы системы литий-оксид меди основаны на использовании растворов LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната с тетрагидрофураном. В элементах систем литий-хромат серебра и литий-оксифосфат меди используют раствор LiClO_4 в чистом пропиленкарбонате, а в элементах системы литий-сульфид меди — растворы LiClO_4 в смеси тетрагидрофурана с диметоксиэтаном. В элементах системы литий-оксид ванадия в качестве электролита применяют раствор LiAsF_6 в метилформиате.

В элементах системы литий-иод активным веществом катода является комплексное соединение элементарного иода с поли-2-винилпиридином $\text{P2VP} \cdot n\text{I}_2$ (поли-2-винилпиридин имеет формулу $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]_n$). При разряде содержание иода в комплексе постепенно уменьшается, а продуктом разряда является иодид лития, служащий одновременно твердым электролитом:



В элементах с жидкими катодными материалами положительный электрод изготавливают из пористого углеродного материала, в частности сажи. Этот инертный материал не принимает участия в электрохимическом процессе, а служит токоотводом и поверхностью, на которой протекает электрохимическая реакция.

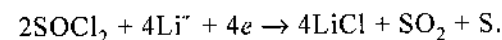
При катодном восстановлении диоксида серы образуется дитионит лития по реакции



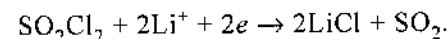
Электролитами в элементах системы литий-диоксид серы служат растворы бромид лития (LiBr) или солей с более сложными анио-

нами (LiAlCl_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4) в смеси диоксида серы с ацетонитрилом.

Восстановление тионилхлорида с определенным приближением может быть описано следующим уравнением:



Сульфурилхлорид восстанавливается по уравнению



Во всех случаях основным продуктом реакции являются вещества (сера и хлорид лития), практически не растворимые в электролите и выпадающие в осадок в порах катода. Объем серы, выделяющейся при восстановлении тионилхлорида, заметно меньше объема хлорида лития. Диоксид серы в основном растворяется в электролите, а частично накапливается в газовой фазе, приводя к незначительному росту внутреннего давления в тионилхлоридном и сульфурилхлоридном элементах. В качестве электролита в таких элементах используются растворы LiAlCl_4 в чистом тионилхлориде или сульфурилхлориде или в тионилхлориде с добавкой диоксида серы.

2.6.4. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ

Особенности конструкции. Главная особенность конструкции всех без исключения типов литиевых элементов — их абсолютно надежная герметичность. Даже малейшая разгерметизация литиевого элемента чревата не только вытеканием электролита и его вредным воздействием на питаемую аппаратуру (как в элементах с водными растворами электролитов), но и попаданием воздуха и паров воды в элемент и полным выводом элемента из строя, а также повышением его пожаро- и взрывоопасности. Поэтому технология изготовления литиевых элементов предусматривает сложные операции по сварке и другим типам соединения разнородных материалов, сложные конструкции гермовыводов и т.п.

Раньше довольно много литиевых элементов выпускалось в габаритах, идентичных габаритам элементов традиционных электрохимических систем, в частности, выпускались цилиндрические элементы типоразмеров AAA (286), AA (316), C (343), D (373), а также дисковые элементы. Учитывая опасность, которая может возникнуть при случайной замене традиционных элементов напряжением 1—1,5 В на литиевые элементы напряжением 3 В (что вполне возможно при

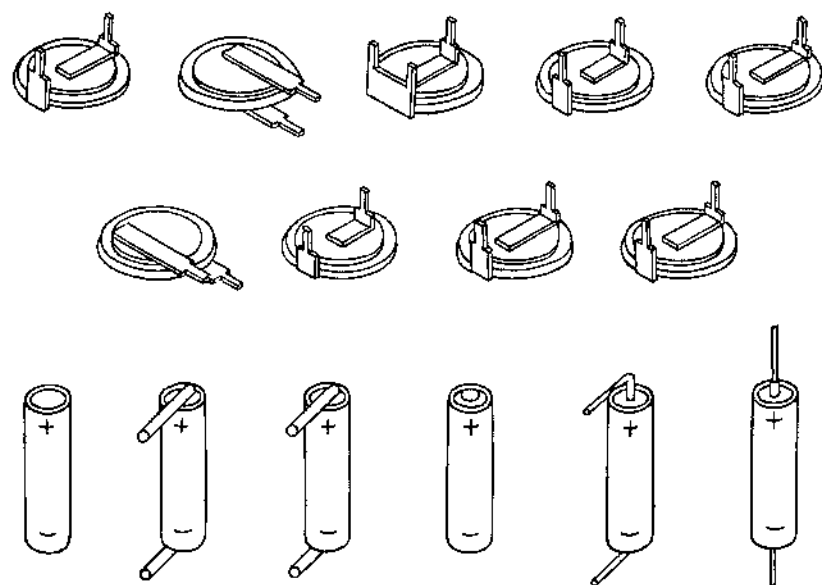


Рис. 2.6.1. Примеры конструктивного выполнения выводов литиевых элементов

эксплуатации бытовых приборов), в последнее время все больше фирм выпускают литиевые элементы оригинальной конструкции, не допускающей их монтаж в аппаратуру, рассчитанную на использование, например, щелочных марганцево-цинковых элементов. Поэтому кроме традиционных цилиндрической и дисковой форм литиевые элементы выпускают призматической формы и даже более оригинальных форм. Традиционные элементы цилиндрической и дисковой конфигурации часто имеют нестандартные выводы — в виде аксиальных иглообразных штырьков, плоских лепестков, предусматривающих впаивание элементов в схему и т.п. На рис. 2.6.1 приведены примеры конструктивного оформления выводов некоторых литиевых элементов.

Конструктивные типы литиевых элементов определяются общими правилами: для эксплуатации при повышенных токовых нагрузках предназначаются элементы с тонкими электродами, в основном рулонной конструкции, для получения максимальной удельной энергии используют набивные элементы. Схема устройства рулонных и набивных литиевых элементов показана на рис. 2.6.2, а, б, на рис. 2.6.2, в — схема конструкции дискового элемента.

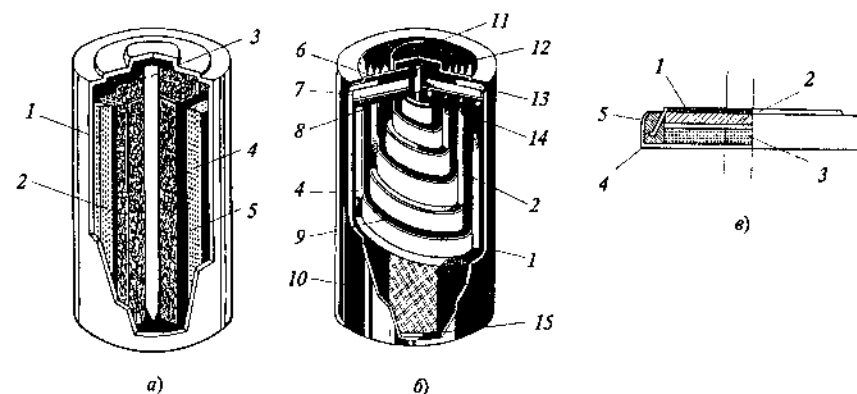


Рис. 2.6.2. Примеры конструкций первичных литиевых элементов:

а — набивная конструкция; б — рулонная конструкция; в — дисковая конструкция; 1 — корпус из нержавеющей стали; 2 — сепаратор с электролитом; 3 — токоотвод; 4 — литиевый анод; 5 — катод из углеродного материала; 6 — плавкий предохранитель; 7 — крышка из нержавеющей стали; 8 — никелевый токоотвод; 9 — катод; 10 — анодная сетка; 11 — крышка-токовывод; 12 — уплотнение; 13 — прокладка; 14 — узел герметизации; 15 — изолятор

Как правило, единичные литиевые элементы имеют емкость от 0,05 до 20 А · ч. Обычно потребителю не приходится коммутировать эти элементы в батареи; как правило, потребляющая аппаратура устроена таким образом, что в нее помещаются или единичные элементы, или батареи заводского изготовления. В большинстве случаев современная аппаратура рассчитана на напряжение до 9 В, что соответствует батареям из 3—6 последовательно соединенных литиевых элементов.

Особенности технологии изготовления литиевых элементов диктуются в основном свойствами лития и связаны с требованием не допускать контакта лития с водой (как в жидком, так и в парообразном состоянии), кислородом и азотом (следовательно, с воздухом). Все операции по изготовлению литиевых электродов и сборке элементов проводятся в герметичных боксах с атмосферой аргона (часто используют не чистый аргон, а его смесь с диоксидом углерода, что способствует образованию лучшей пассивной пленки на литии, содержащей значительные количества карбоната). Операции по изготовлению катодов и электролитов можно выполнять в так называемых «сухих комнатах», поскольку эти компоненты не критичны к воздействию кислорода.

Литиевые электроды изготавливают в основном из тонких листов (лент), которые напрессовывают или накатывают на токоотводы из сеток или пластин из меди, нержавеющей стали или никеля.

Положительные электроды изготавливают напрессовыванием, намазкой или иным способом нанесения активной массы на токоотвод. Токоотводы изготавливают из сеток (тканых или просечных), решеток, сплошных или пористых пластин и т.п. Активная масса электродов с твердым окислителем представляет собой смесь активного вещества, электропроводной добавки и связующего. В качестве электропроводных добавок используются почти исключительно углеродные материалы — сажа, графит, углеродные волокна и т.п. Связующим в большинстве случаев служат фторированные полимеры. Содержание каждой добавки в активной массе колеблется от 3 до 15 % (по массе). Положительные электроды элементов с жидким окислителем изготавливают из углеродных материалов.

Разноименные электроды во всех элементах с жидким электролитом разделяются сепаратором. В элементах с электролитами на основе апротонных органических растворителей сепаратор изготавливают из пористого полипропилена. Наибольшей популярностью пользуется материал «Celgard».

2.6.5. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Разрядные характеристики. Характерная особенность первичных литиевых элементов — это практически пологая разрядная кривая. Иными словами, разряд литиевых элементов происходит при практически постоянном напряжении (конечно, зависящем от тока) почти до выработки всей емкости. Типичные разрядные кривые элемента системы литий-диоксид марганца приведены на рис. 2.6.3 и 2.6.4. На рис. 2.6.5 показаны аналогичные разрядные кривые для элементов системы литий-фторированный углерод. Обращает на себя внимание схожесть разрядных характеристик элементов этих двух систем (в одном и том же конструктивном исполнении). Переходный период — выход от НРЦ на разрядное напряжение — может занимать несколько минут.

Разница между НРЦ и напряжением разряда особенно велика у элементов системы литий-оксид меди; она может достигать нескольких десятых вольта, а при разряде очень большими токами — почти 1 В (рис. 2.6.6). В то же время на разрядных кривых элементов этой системы и особенно элементов системы литий-тионилхлорид в самом начале разряда наблюдается характерный «провал напряжения»

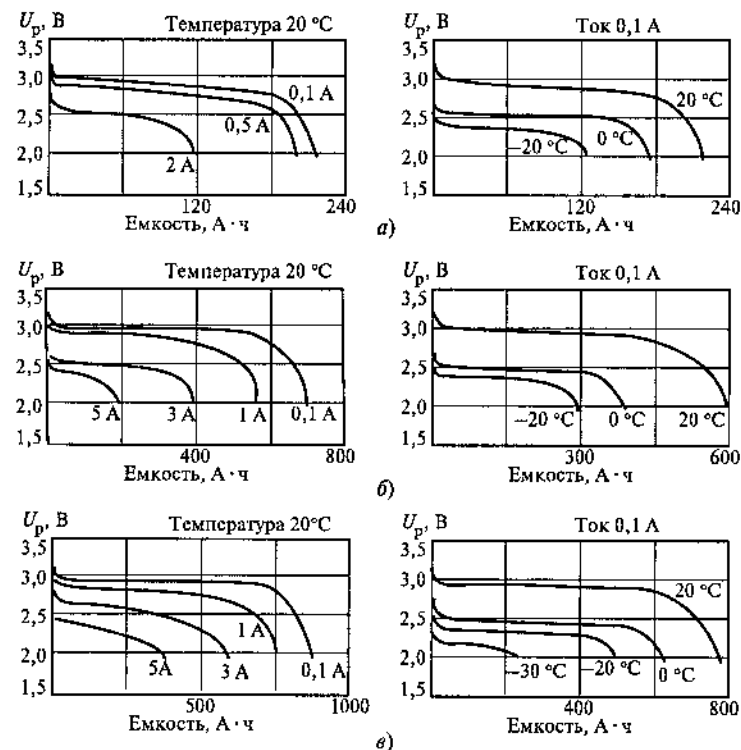


Рис. 2.6.3. Типичные разрядные кривые призматических элементов системы Li-MnO₂ ОАО «Литий-элемент» при разных температурах и токах нагрузки. Габариты элементов, мм:

а — МРЛ-200 — 50×142,5×210,5; б — МРЛ-400 — 100×142,5×192; в — МРЛ-800 — 100×142,5×210,5

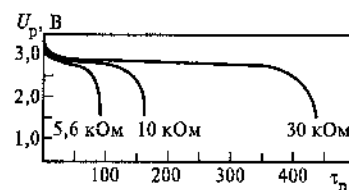


Рис. 2.6.4. Типичные разрядные кривые дискового элемента CR1616 (16×1,6 мм) системы Li-MnO₂ Новосибирского завода химконцентратов при разряде на различные постоянные сопротивления

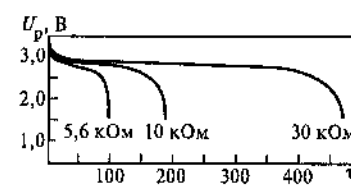


Рис. 2.6.5. Типичные разрядные кривые дискового элемента BR1616 (16×1,6 мм) системы Li-CF_x Новосибирского завода химконцентратов при разряде на различные постоянные сопротивления

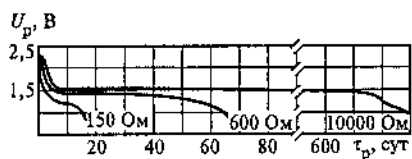


Рис. 2.6.6. Типичные разрядные кривые элемента LC6CN (габариты АА, масса 17,4 г) системы Li-SiO фирмы SAFT при температуре 20 °С и разряде на различные постоянные сопротивления

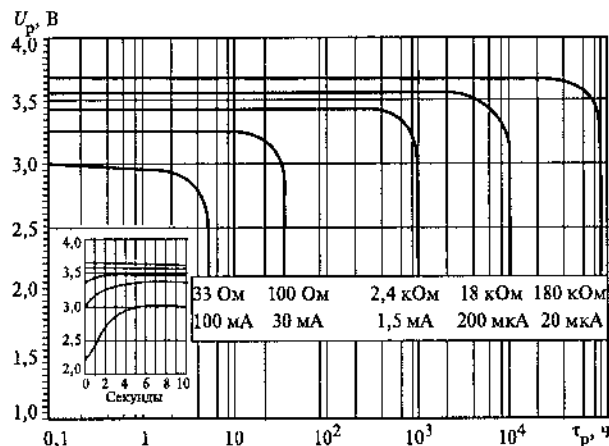
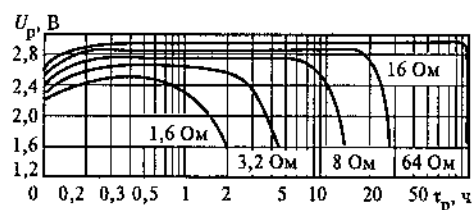


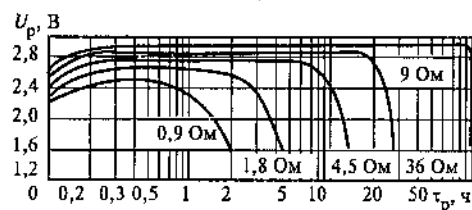
Рис. 2.6.7. Типичные разрядные кривые элемента TL-2100 (14,7×50,5 мм, масса 19 г) системы Li-SOCl₂ фирмы Tadiran при температуре 25 °С и разряде на постоянные сопротивления

(рис. 2.6.7). Этот провал особенно заметно проявляется после длительного хранения элементов и при пониженных температурах. Причиной провала напряжения тионилхлоридных элементов служит нарастание на поверхности литиевого анода относительно толстой и плотной пассивной пленки, состоящей в основном из хлорида лития. Такая пленка обладает повышенным активным сопротивлением. В самом начале разряда таких запассивированных элементов литий вытравливается из-под пленки, пленка разрушается и отслаивается. Близкие разрядные характеристики имеют и элементы системы литий-диоксид серы (рис. 2.6.8).

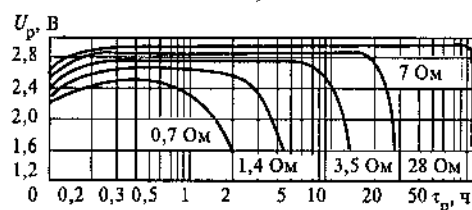
В элементах системы литий-иод электролитом служит твердый иодид лития, который является продуктом электрохимической (токообразующей) реакции. Удельное сопротивление такого твердого электролита на несколько порядков больше, чем удельное сопротивление жидких электролитов, используемых в элементах всех других систем. Поэтому элементы системы литий-иод рассчитаны только на разряд малыми токами (десятки микроампер). По мере разряда внутреннее



а)



б)



в)

Рис. 2.6.8. Типичные разрядные кривые цилиндрических элементов системы Li-SO₂ фирмы Mallory: а — LO29 (25,9×49,5 мм); б — LO30 (25,9×59,7); в — LO26 (33,8×59,7 мм) при разряде на постоянные сопротивления

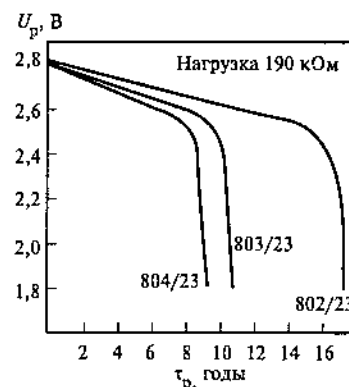
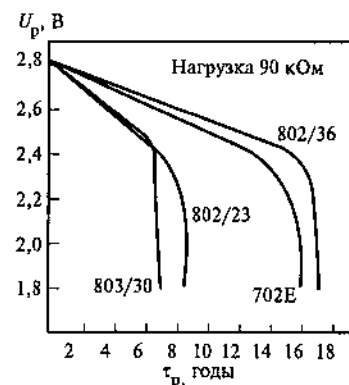


Рис. 2.6.9. Разрядные кривые элементов с фирменной маркировкой 802/23, 803/23, 804/23, 802/35 и 702E системы Li-I₂ фирмы Catalyst Research при разряде на нагрузку 90 и 190 кОм

сопротивление таких элементов увеличивается и соответственно напряжение элементов линейно уменьшается. Типичные разрядные кривые элементов системы литий-иод показаны на рис. 2.6.9.

Снижение температуры разряда всегда приводит к снижению разрядного напряжения и уменьшению разрядной емкости, причем это уменьшение емкости сказывается особенно при разряде большими токами. На рис. 2.6.10 показаны зависимости разрядной емкости литий-оксидномедного элемента от тока разряда при температурах от -10 до +100 °С.

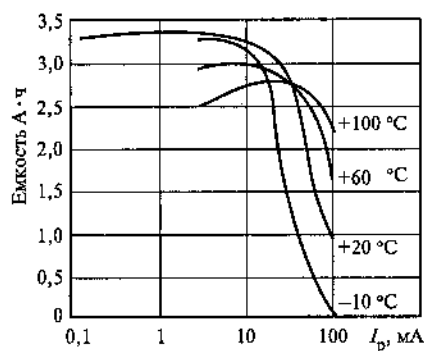


Рис. 2.6.10. Зависимость емкости элемента LC6CN системы Li-CuO фирмы SAFT от температуры и тока нагрузки при разряде до напряжения 0,9 В

но-литиевых элементов может составлять 50 Вт/кг и 70 Вт/дм³. Удельная мощность элементов с органическими электролитами и твердыми катодами на порядок меньше. Самую малую удельную мощность имеют элементы с твердым электролитом (элементы системы литий-йод), рассчитанные на работу в течение 10 лет и более. При удельной энергии около 1000 Вт·ч/кг такой срок разряда соответствует удельной мощности около 0,01 Вт/кг.

2.6.6. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Интервал рабочих температур. Наиболее широким интервалом рабочих температур характеризуются элементы сильноточковых систем: они сохраняют работоспособность в диапазоне от -60 до $+70$ °C. Элементы с твердыми катодами работают хуже при низких температурах, и для них интервал рабочих температур определяют обычно от -20 до $+50$ °C.

Условия использования. Конструкция всех литиевых элементов обеспечивает их достаточно высокую механическую прочность, в том числе вибропрочность, ударопрочность и т.п. В этом отношении литиевые элементы не имеют ограничений по условиям транспортировки. Такие элементы вполне пригодны для использования в военной, космической и другой ответственной технике. Будучи абсолютно герметичными, литиевые элементы могут работать в любом пространственном положении.

Удельные характеристики. Максимальные значения удельной энергии достигаются на элементах системы литий-тионилхлорид и составляют более 600 Вт·ч/кг и более 1100 Вт·ч/дм³. Удельная энергия других литиевых элементов находится в пределах 200—350 Вт·ч/кг и 500—600 Вт·ч/дм³. По удельной мощности лидируют сильноточковые элементы: удельная мощность элементов системы литий-диоксид серы достигает 100 Вт/кг и 200 Вт/дм³, удельная мощность тионилхлорид-

Сохраняемость. Все литиевые элементы отличаются малыми скоростями саморазряда, т.е. хорошей сохраняемостью. Наилучшую сохраняемость имеют элементы системы литий-йод, у которых потеря емкости за счет саморазряда не превышает 10 % за 10 лет хранения при температурах до 40 °C. Потеря емкости за счет саморазряда элементов других систем составляет 0,5—3 % в год, так что для большинства элементов изготовители гарантируют срок хранения не менее 5 лет, а часто и не менее 15 лет.

Вопросы безопасности. Сам по себе литий является активным металлом, легко взаимодействует с кислородом, водой и другими веществами; литий относится к категории пожароопасных веществ. При разработке литиевых элементов особое внимание было уделено вопросам безопасности хранения и эксплуатации. Конструкция большинства элементов предусматривает защиту от внутренних коротких замыканий (а в отдельных случаях и от внешних коротких замыканий), различные клапаны для сброса избыточного давления при случайных внешних коротких замыканиях.

В то же время инструкции по эксплуатации литиевых элементов всегда предусматривают соблюдение элементарных требований, в том числе запрещаются нарушения полярности, нагревание элементов, попытки их разборки, короткие замыкания, попытки заряжать первичные элементы. Рекомендуется всегда использовать однотипные элементы. Рекомендуется соблюдать осторожность при монтаже (в том числе при пайке) элементов в схемы. Предпочтительно не допускать малолетних детей к обращению с литиевыми элементами.

2.6.7. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Первичные литиевые элементы получили широкое распространение как в специальной (военной, космической и т.п.) технике, так и в потребительском секторе.

Для военных целей ХИТ используются в торпедах, радиопередатчиках, приборах ночного видения, системах наведения ракет, сигнальных приборах, а также в космических аппаратах и новых системах вооружения.

В потребительском секторе литиевые элементы проникли на рынок часов, калькуляторов (до 75 % общего количества источников тока для часов и калькуляторов составляют литиевые элементы), слуховых аппаратов, фото-, радио- и кинотехники, игровых автоматов, игрушек и других товаров.

К сектору промышленных товаров относятся фотооборудование, аварийное освещение, системы безопасности (в том числе системы

охранной сигнализации), контрольно-измерительная аппаратура, противоугонные устройства, медицинское оборудование (в том числе имплантируемые кардиостимуляторы), навигационные приборы, океанографическое и метеорологическое оборудование, персональные ЭВМ.

2.6.8. ОСОБЕННОСТИ ПЕРВИЧНЫХ ХИТ РАЗНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Система литий-диоксид марганца. Элементы этой системы являются одними из наиболее распространенных литиевых элементов и выпускаются многими фирмами-производителями дисковой, цилиндрической (в большинстве — рулонной) и призматической конструкций. Популярность таких элементов объясняется сочетанием достаточно высокой удельной энергии и относительно невысокой цены. Элементы неприхотливы в эксплуатации и отличаются простотой конструкции. В крупных элементах предусматривается защита от неприятных последствий нарушений условий эксплуатации: аварийный клапан срабатывает при коротких замыканиях, перегреве, переразряде (если элемент находится в составе батареи с последовательным соединением элементов).

Активная масса положительного электрода состоит из смеси диоксида марганца, углеродистой электропроводной добавки и связующего. Чаще всего в диоксидно-марганцево-литиевых элементах используется γ -модификация MnO_2 . В качестве электролита обычно используется раствор перхлората лития ($LiClO_4$) в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном.

ЭДС элементов составляет 3,5 В, их разряжают, как правило, до конечного напряжения 2 В, так что номинальное разрядное напряжение составляет 3 В. Элементы работоспособны в интервале температур от -20 до $+50$ °С и могут храниться до 10 лет без заметного саморазряда.

В соответствии со стандартом МЭК в обозначениях элементов системы литий-диоксид марганца указываются буквы CR.

Разрядные кривые элементов системы литий-диоксид марганца показаны на рис. 2.6.3 и 2.6.4. В табл. 2.6.2—2.6.10 приводятся параметры некоторых элементов, выпускаемых разными фирмами-производителями. Видно, что параметры изделий разных производителей практически одинаковы, хотя можно отметить и определенные различия. Так, дисковые элементы типоразмеров 1220, 2016 и 2025, выпускаемые японской фирмой Matsushita, имеют номинальную емкость соответственно 35, 90 и 165 мА · ч, тогда как такие же элементы фирмы Duracell имеют номинальную емкость 30, 60 и 120 мА · ч.

Таблица 2.6.2. Основные параметры дисковых элементов системы литий-диоксид марганца АО «Новосибирский завод химических концентратов»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	толщина	
CR2016	65	20,0	1,6	1,9
CR2025	130	20,0	2,5	3,0
CR2032	170	20,0	3,3	3,5
CR2325	150	23,0	2,5	3,2

Таблица 2.6.3. Основные параметры дисковых элементов системы литий-диоксид марганца фирмы Matsushita

Обозначение	Емкость*, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	толщина	
CR1025	30	10,0	2,5	0,7
CR1212	18	12,5	1,2	0,5
CR1216	25	12,5	1,6	0,7
CR1220	35	12,5	2,0	1,2
CR1612	40	16,0	1,2	0,8
CR1616	55	16,0	1,6	1,2
CR1620	75	16,0	2,0	1,3
CR1632	125	16,0	3,2	1,8
CR2012	55	20,0	1,2	1,4
CR2016	90	20,0	1,6	1,6
CR2025	165	20,0	2,5	2,5
CR2032	220	20,0	3,2	3,1
CR2320	130	23,0	2,0	3,0
CR2330	265	23,0	3,0	4,0
CR2354	560	23,0	5,4	5,9
CR2412	100	24,5	1,2	2,0
CR2477	1000	24,5	7,7	10,5
CR3032	500	30,0	3,2	7,1

* При непрерывном разряде током 0,1 мА для элементов CR1025—CR2016 и током 0,2 мА для элементов CR2025—CR3032.

Цилиндрические элементы типоразмера AA китайской фирмы «Лян Тянь» рассчитаны на номинальную емкость 1200 мА · ч при массе 18 г, тогда как элементы того же габарита, выпускаемые в ОАО «Литий-элемент» имеют массу 30 г при номинальной емкости 1500 мА · ч.

Таблица 2.6.4. Основные параметры дисковых элементов системы литий-диоксид марганца фирмы Duracell

Обозначение*	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	толщина	
CR1220	30	12,5	2,0	0,8
CR1620	50	16,0	2,0	1,2
CR2016	60	20,0	1,6	2,0
CR2025	120	20,0	2,5	2,5
CR2420	120	24,5	2,0	3,0
CR2032	170	20,0	3,2	3,0
CR2430	200	24,5	3,0	4,0
CR2016H	50	20,0	1,6	2,0
CR2025H	100	20,0	2,5	2,4
CR2420H	100	24,5	2,0	3,0
CR2032H	130	20,0	3,2	2,8
CR2430H	160	24,5	3,0	4,0

* Элементы с буквой H в обозначении предназначены для разряда большими токами.

Таблица 2.6.5. Основные параметры дисковых элементов системы литий-диоксид марганца фирмы SAFT

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	толщина	
LM2016	70	20,1	1,7	1,7
LM2025	120	20,1	2,6	2,5
LM2032	170	20,1	3,3	3,0
LM2425	200	25,1	2,6	4,0
LM2450	500	25,1	5,1	6,2

Таблица 2.6.6. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид марганца АО «Энергия»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
«Блик-1»	150	11,6	10,8	2,8
«Блик-2»	1000	17,0	33,0	17,5
«Блик-3»	1000	14,5	60,0	14,5

Таблица 2.6.7. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид марганца фирмы Matsushita

Обозначение	Емкость*, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
CR2	750	15,6	27,0	11,0
CR123A	1300	17,0	34,5	17,0

* При непрерывном разряде током 20 мА.

Таблица 2.6.8. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид марганца фирмы Duracell

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
CR-1/3N	160	11,6	10,8	3,0
CR-2N	1000	12,0	60,0	13,0

Таблица 2.6.9. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид марганца фирмы «Лян Тянь»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
CR11108	125	11,6	10,8	4,2
CR14330	800	14,5	33,0	13
CR14505	1200	14,5	50,5	18
CR15400P	1000	15,0	40,0	18
CR17330	1400	17,0	33,0	18
CR17330P	1000	17,0	33,0	18
CR26505	5000	26,0	50,5	55
CR34615	8000	34,0	61,5	110

Таблица 2.6.10. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид марганца ОАО «Литий-элемент»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
МРЛ-1425	700	14,5	25,0	15
МРЛ-1450	1500	14,5	50,5	30
МРЛ-3460	11 000	34,5	61,5	110

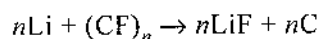
Система литий-фтороуглерод. Элементы этой системы были одними из первых коммерциализованных литиевых элементов; по своим характеристикам они очень близки к элементам системы литий-диоксид марганца. В то же время теоретическая удельная энергия элементов системы литий-фтороуглерод очень высока (2192 Вт·ч/кг), так что существуют хорошие перспективы дальнейшего совершенствования таких элементов.

Элементы системы литий-фтороуглерод выпускают в основном тех же параметров, что и элементы системы литий-диоксид марганца, хотя для специальной техники были разработаны и единичные устройства намного большей емкости.

Активным веществом положительного электрода является полимер фторированного углерода с общей формулой $(CF_x)_n$. Индекс x обычно близок к единице (хотя вообще описаны фтороуглеродные электроды со значением x от 0,25 до 1,35), а степень полимеризации n имеет значения, типичные для обычных полимеров. Фторированный углерод получают прямым взаимодействием элементарного фтора с углеродом (в виде порошка, волокон или даже тканей) при температурах от 300 до 600 °С.

В качестве электролита в литий-фтороуглеродных элементах чаще всего используют растворы тетрафторбората лития в γ -бутиролактоне; кроме того, используют и растворы перхлората лития в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном, а также растворы гексафторарсената лития в диметилсульфоксиде.

Сам по себе фтороуглерод не имеет электронной проводимости, поэтому в активную массу катодов вводят некоторое количество электропроводящей добавки. При разряде элементов по реакции



образуется элементарный углерод, при этом проводимость положительного электрода увеличивается. Образующийся при разряде фторид лития практически не растворим в электролите и осаждается на поверхности катода.

В соответствии со стандартом МЭК в обозначениях элементов системы литий-фтороуглерод используются буквы BR. Типичные разрядные кривые литий-фтороуглеродных элементов показаны на рис. 2.6.5. Примеры номенклатуры литий-фтороуглеродных элементов, выпускаемых разными производителями, приведены в табл. 2.6.11—2.6.13.

Система литий-хромат серебра. Подобно элементам двух вышеописанных систем элементы системы литий-хромат серебра также относятся к категории напряжения 3 В, но объем их производства

Таблица 2.6.11. Основные параметры дисковых элементов системы литий-фтороуглерод фирмы Matsushita

Обозначение	Емкость*, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	толщина	
BR1216	25	12,5	1,6	0,6
BR1220	35	12,5	2,0	0,7
BR1225	48	12,5	2,5	0,8
BR1616	48	16,0	1,6	1,0
BR1632	120	16,0	3,2	1,5
BR2016	75	20,0	1,6	1,5
BR2020	100	20,0	2,0	2,0
BR2032	190	20,0	3,2	2,5
BR2320	110	23,0	2,0	2,5
BR2325	165	23,0	2,5	3,2
BR2330	225	23,0	3,0	3,2
BR3032	500	30,0	3,2	5,5

* При непрерывном разряде током 30 мкА.

Таблица 2.6.12. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-фтороуглерод фирмы Matsushita

Обозначение	Емкость*, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
BR-2/3A	1200	17,0	33,5	13,5
BR-2/3AII	1350	17,0	33,5	13,5
BR-2/3AG	1450	17,0	33,5	13,5
BR-A	1800	17,0	45,5	18,0
BR-AH	2000	17,0	45,5	18,0
BR-AG	2200	17,0	45,5	18,0
BR-C	5000	26,0	50,5	42,0

* При непрерывном разряде током 2,5 мА для всех элементов, кроме BR-C, номинальный ток разряда которого 150 мА.

намного скромнее. Основное производство таких элементов сосредоточено в фирме SAFT (Франция). Элементы системы литий-хромат серебра предназначены для разряда малыми токами и используются в кардиостимуляторах (в очень ограниченном объеме), других медицинских устройствах, элементах памяти и т.п. Из-за высокой стоимости материалов и малого объема производства элементы системы литий-хромат серебра довольно дороги.

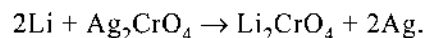
Таблица 2.6.13а. Основные параметры дисковых элементов системы литий-фтороуглерод ООО «Радуга-7»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм	
		диаметр	толщина
BR-2016	80	20,0	1,6
BR-2032	190	20,0	3,2
BR-2325	170	23,0	2,5
BR-2174	500	21,0	7,4
BR-3094	1300	30,0	9,4

Таблица 2.9.13б. Основные параметры источников тока системы литий-фтороуглерод (для медицинской техники) НПФ «Элестим-Кардио 1»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
BP-3756	1350	27,6×30,8×5,9	10,5
BP-4580	2150	45,1×22,2×8,4	14,5
BP-5056	2100	50,1×26×5,9	14,5

Токообразующая реакция сводится к обменному вытеснению литием серебра из твердого хромата:



Отсутствие соединений переменного состава и сохранение двухфазной системы гарантируют очень пологую разрядную кривую. ЭДС таких элементов близка к 3,3 В, разрядное напряжение составляет 3,2 В. После полного восстановления серебра при переразряде начинается восстановление хромата с образованием соединений хрома низшей валентности (+3 и др.), и на разрядной кривой появляется площадка при более низком напряжении (2,5—2,7 В). Снижение разрядного напряжения служит хорошим индикатором конца разряда.

В элементах системы литий-хромат серебра используется в основном пропиленкарбонатный электролит (одномолярный раствор перхлората лития в пропиленкарбонате). Активная масса положительного электрода состоит из хромата серебра и графита в качестве электропроводящей добавки. Элементы отличаются очень хорошей сохраняемостью (низким саморазрядом) и высокой надежностью, что и оправдывает их применение в имплантируемых устройствах.

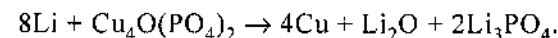
Система литий-оксифосфат меди. Элементы этой системы, выпускавшиеся в основном фирмой SAFT, также имеют, скорее, истори-

Таблица 2.6.14. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-оксифосфат меди фирмы SAFT

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
LCP3	950	14,5	26,0	7
LCP3HT	700	14,5	26,0	8
LCP6	2300	14,5	50,5	17
LCP6HT	1900	14,5	50,5	18
LCP14	6500	26,2	50,5	56
LCP14HT	5000	26,2	50,5	58

ческое значение. Номинальное разрядное напряжение этих элементов составляет менее 2,5 В.

Токообразующая реакция элементов системы литий-оксифосфат меди сводится к восстановлению металлической меди с образованием оксида и фосфата лития:



В качестве электролита используют растворы перхлората лития в пропиленкарбонате или диоксолане, а также в смешанных растворителях, содержащих оба эти компонента и диметоксизтан. Примеры элементов системы литий-оксифосфат меди приведены в табл. 2.6.14.

Элементы системы литий-оксид меди — наиболее распространенные элементы серии напряжением 1,5 В. Положительный электрод таких элементов содержит хорошо спрессованную массу порошков оксида меди, сажи или графита и фторопластового связующего. Электролитом литий-оксидно-медных элементов являются растворы перхлората лития в диоксолане или в смеси пропиленкарбоната с тетрагидрофураном. При разряде оксидно-медного катода не образуются соединения внедрения, что обеспечивает постоянство разрядного напряжения почти на всей разрядной кривой (см. рис. 2.9.6). Основным недостаток литий-оксидно-медных элементов — завышенное напряжение разомкнутой цепи. В то же время для таких элементов не характерны провалы напряжения после хранения. Вообще эти элементы отличаются хорошей сохраняемостью. Элементы выпускаются дисковой и цилиндрической конструкции. Параметры литий-оксидно-медных элементов приведены в табл. 2.6.15 и 2.6.16.

Элементы систем литий-сульфид железа и литий-дисульфид железа. Элементы этих систем напряжением 1,5 В взаимозаменяемы с элементами традиционных электрохимических систем с водными

Таблица 2.6.15. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-оксид меди фирмы SAFT

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
LC07	400	14,5	12,5	4,5
LC3/LC02	1400	14,5	26,0	7,3
LC6/LC01	3300	14,5	50,5	17,4
LC14	10 000	26,2	50,5	56
LC20	20 000	34,2	61,5	110

Таблица 2.6.16. Основные параметры дисковых элементов системы литий-оксид меди ТОО «Радуга-7»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм	
		диаметр	толщина
GR621	20	6,8	2,15
GR721	25	7,9	2,15
GR921	45	9,5	2,05
GR1142	180	11,6	4,2
GR1154	270	11,6	5,4
GR2016	170	20,0	1,6

электролитами. При разряде на сульфидных и дисульфидных катодах также не образуется соединения переменного состава, так что разрядная кривая обоих элементов достаточно пологая. На разрядной кривой элементов системы литий-дисульфид железа проявляются две площадки с напряжениями около 1,6 и 1,4 В, разрядное напряжение элементов литий-сульфид железа близко к 1,4 В. Элементы системы литий-дисульфид железа имеют несколько более высокую удельную емкость, чем аналогичные элементы системы литий-сульфид железа, за счет более высокеемкого катода. Основное преимущество элементов систем литий-сульфид железа и литий-дисульфид железа по сравнению с литий-оксидно-медными элементами заключается в отсутствии повышенного напряжения разомкнутой цепи.

Электролитом в элементах обеих систем служит, как правило, раствор перхлората лития в смеси пропиленкарбоната с диметоксиэтаном.

В основном выпускаются элементы дисковой конструкции, в меньшем объеме — цилиндрические элементы.

Элементы системы литий-тионилхлорид. Элементы системы литий-тионилхлорид отличаются максимальной удельной энергией. Теоретическая удельная энергия (см. табл. 2.6.1) таких элементов

составляет 1477 Вт · ч/кг. Практически достигнуты показатели более 600 Вт · ч/кг, а в некоторых специальных вариантах — 750 Вт · ч/кг. В то же время эти элементы обеспечивают и достаточно высокую удельную мощность — до 60 Вт/кг. Тионилхлоридные элементы имеют высокое и стабильное разрядное напряжение — от 3,0 до 3,5 В (см. рис. 2.6.7). Характерная особенность разрядных характеристик тионилхлоридных элементов — резкое падение напряжения по окончании разряда. Это обстоятельство вынуждает разрабатывать специальные меры по определению степени разряженности элементов. Высокая удельная мощность и стабильность разрядного напряжения определяются тем, что катодный процесс протекает через жидкую фазу без образования каких-либо соединений переменного состава. Большое преимущество тионилхлоридных элементов — очень широкий диапазон рабочих температур — от -70 до +70 °С. Несмотря на высокую активность тионилхлорида, сохраняемость таких элементов также достаточно велика — обычно превышает 5 лет и достигает до 10 лет.

Электролитом тионилхлоридных элементов служит раствор LiAlCl_4 в тионилхлориде. LiAlCl_4 можно рассматривать как комплексное соединение $\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$, или в более общем виде как $x\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Часто при сборке в элементы заливают растворы с показателем $x < 1$. В процессе разряда образующийся LiCl частично входит в состав комплекса $x\text{LiCl} \cdot \text{AlCl}_3$, при этом значение x увеличивается и может превысить единицу. Основное количество хлорида лития, образующегося при восстановлении тионилхлорида, выпадает в виде нерастворимого осадка в порах катода. Именно объем порового пространства, доступного для хлорида лития, определяет емкость тионилхлоридных элементов. Выделяющийся в токообразующей реакции диоксид серы растворяется в электролите, так что в полностью герметичных элементах внутреннее давление не увеличивается при разряде.

Основные недостатки тионилхлоридных элементов определяются свойствами самого тионилхлорида — его токсичностью и коррозионной активностью. Это обуславливает особые требования к производству тионилхлоридных элементов, а также к их эксплуатации, если рассматриваются аварийные ситуации. По пожаро- и взрывоопасности тионилхлоридные элементы проигрывают практически всем литиевым источникам тока. Их применение в бытовой технике поэтому сильно ограничено.

Конструкция тионилхлоридных элементов традиционна, но конструктивные материалы выбираются с учетом коррозионного воздействия тионилхлорида. Корпуса и крышки элементов изготавливают из никеля или высоколегированных сталей. Применяются стекломе-

таллические гермовыводы. В качестве сепаратора используются стеклоткани и подобные изделия из стекловолокна.

Положительные электроды (катоды) тионилхлоридных элементов изготавливают из сажи (реже из других углеродных материалов) с фторопластовым связующим. Для достижения высокой удельной емкости большое значение имеют общая пористость катода и объем крупных и средних пор, в которых могут осаждаться твердые продукты разряда. Для обеспечения высокой удельной мощности важно, чтобы катод имел развитую истинную поверхность, т.е. содержал достаточное количество микропор.

Тионилхлоридные элементы выпускаются в широком наборе типоразмеров. Примеры таких элементов и батарей разных производителей приведены в табл. 2.6.17—2.6.22.

Элементы системы литий-диоксид серы. Элементы этой электрохимической системы представляют собой второй по важности класс литиевых элементов повышенного тока. Основные достоинства таких элементов определяются их высокой удельной энергией (до 350 Вт·ч/кг) и рекордно высокой удельной мощностью

Таблица 2.6.17. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-тионилхлорид фирмы Tadiran

Обозначение	Емкость, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
TL-2150	850	14,7	25,2	10
TL-2100	1900	14,7	50,5	19
TL-2200	5200	26,2	50,0	52
TL-2300	13 500	32,9	61,5	100
TL-5137	27 000	32,9	124,5	200
TL-5902	1200	14,7	25,2	10
TL-5903	2400	14,7	50,5	19
TL-5830	11 500	33,8	61,5	100

Таблица 2.6.18. Основные параметры дисковых элементов системы литий-тионилхлорид фирмы Tadiran

Обозначение	Емкость, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
TL-5134	1000	32,9	6,5	16
TL-5135	1500	32,9	10,0	23
TL-5186	370	22,5	6,5	5

Таблица 2.6.19. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-тионилхлорид фирмы SAFT

Обозначение	Емкость, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
LS210	500	21,2	9,6	11
LS3	850	14,5	25,0	8,5
LSH274	1000	26,2	18,7	25
LS120	1100	12,5	42,0	10,5
LSL6	1800	14,5	50,5	15,5
LSH14	5000	26,2	50,0	56
LSH14-2	9000	26,2	100,0	105
LSH20	10 000	33,5	61,5	120
LSH20-2	18 000	33,5	123,0	180

Таблица 2.6.20. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-тионилхлорид научного конструкторско-технологического бюро ХИТ (НКТБХИТ, г. Новочеркасск)

Обозначение	Емкость, мА·ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
ТХЛ-5	6500	25,4	49,9	60
ТХЛ-10	13 000	33,8	60,3	120
ТХЛ-200	250 000	104	175	2800

Таблица 2.6.21. Основные параметры литий-тионилхлоридных батарей космического назначения НКТБХИТ [2.6.3]

Параметры	9ER14P-24	9ER20S-16	9ER29P-28
Номинальный ток разряда, А	6	8	14
Номинальное напряжение, В	31,0 ± 0,5	30,5 ± 0,5	31,0 ± 0,5
Номинальная емкость, А·ч	100	150	300
Размеры, мм:			
длина	297	366	501
ширина	225	314	387
высота	212	163	188
			38,5
Масса, кг	19	22	

(до 100 Вт/кг). Подобно тионилхлоридным элементам элементы системы литий-диоксид серы способны работать в широком температурном диапазоне (от -60 до $+70$ °С) и имеют хорошую сохраняемость (не менее 10 лет).

Разрядные характеристики элементов системы литий-диоксид серы (см. рис. 2.6.8) близки к разрядным характеристикам элементов системы литий-тионилхлорид. На них также отмечается провал напряжения после хранения, особенно при разряде при низких температурах.

В отличие от тионилхлоридных элементов диоксидно-серные элементы работают с повышенным внутренним давлением. Равновесное давление SO_2 при комнатной температуре составляет около 0,3 МПа; внутреннее давление в свежизготовленном элементе не сильно отличается от этого значения (несмотря на присутствие в электролите кроме диоксида серы также органических растворителей — ацетонитрила и пропиленкарбоната — и проводящей соли — бромид лития). Повышение температуры приводит к повышению внутреннего давления в элементе (например, до 1,5 МПа при температуре 70 °С). К концу разряда внутреннее давление снижается за счет расходования практически всего диоксида серы. Повышенное внутреннее давление в диоксидно-серных элементах определяет и особенности их конструкции: такие элементы выпускают почти исключительно в цилиндрическом исполнении в прочных стальных корпусах; максимальная емкость диоксидно-серных элементов ограничена примерно 30 А · ч. Корпуса элементов снабжают предохранительными клапанами разной конструкции, срабатывающими при повышении давления или при повышении температуры.

Конструкция и технология изготовления положительных электродов диоксидно-серных элементов аналогична конструкции и технологии изготовления катодов тионилхлоридных элементов. Диоксидно-серный электролит в коррозионном отношении менее агрессивен, чем тионилхлоридный электролит, поэтому в диоксидно-серных элементах, как и в элементах с органическим электролитом, используют полипропиленовые сепараторы.

Примеры литий-диоксидно-серных элементов приведены в табл. 2.6.22, 2.6.23.

Элементы системы литий-сульфурилхлорид. Элементы этой системы являются в некотором смысле аналогами элементов системы литий-тионилхлорид, но выпускаются в гораздо меньшем масштабе. Сульфурилхлоридные элементы разряжаются при тех же напряжениях, что и тионилхлоридные, но имеют более высокое значе-

Таблица 2.6.22. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид серы фирмы Honeywell

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
G 3041	700	13,4	25,4	9
G 3028	1200	13,4	49,7	14
G 3018	1200	16,0	33,0	13
G 3029	1700	16,0	49,8	18
G 3024	3700	26,1	49,8	45
G 3039	4800	26,1	60,9	55
G 2686	7600	26,1	99,8	85
G 3058	4800	39,0	30,5	48
G 3008	10 000	39,0	60,9	94
G 3033	20 000	39,0	129,0	185

Таблица 2.6.23. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-диоксид серы фирмы Mallory

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
LO 32	1100	16,5	34,3	12
LO 28	3900	24,4	49,5	43
LO 29	4400	25,9	49,5	48
LO 27	5800	25,9	59,9	58
LO 30	7500	25,9	59,7	62
LO 26	10 000	33,8	59,7	85

ние напряжения разомкнутой цепи. На разрядной кривой таких элементов регистрируется начальное падение напряжения (примерно с 3,9 до 3,2 В). Сульфурилхлоридные элементы отличаются способностью работать при достаточно высоких температурах — до 100 °С, а в некоторых специальных вариантах — до 150 °С. Такие элементы выпускаются в цилиндрическом конструктивном исполнении. Примеры таких элементов приведены в табл. 2.6.24.

Элементы системы литий-иод. Элементы системы литий-иод являются практически единственным примером литиевых элементов с твердым электролитом, получивших широкое распространение.

Таблица 2.6.24. Основные параметры цилиндрических элементов системы литий-сульфурхлорид фирмы Electrochem Industries Inc

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
CSC 3B33	750	13,7	26,0	10
CSC 3B24	2000	13,7	50,0	17
CSC 3B665	2500	25,6	23,4	26
CSC 3B29	3400	25,6	28,7	32
CSC 3B30	7000	25,6	49,2	52
CSC 3B35	14 000	33,5	59,2	116
CSC 3B36	30 000	33,5	111,2	213

подавляющее большинство таких элементов используется в имплантируемых электрокардиостимуляторах. Особенности потребляющей аппаратуры — довольно малый ток разряда (десятки микроампер), необходимый большой срок службы и высокая надежность элементов — как нельзя лучше подходят для элементов указанной электрохимической системы.

Элементы системы литий-иод не содержат сепаратора. При сборке элементов литиевый анод просто прижимается к катоду — смеси иода с поли-2-винилпиридином, обладающей заметной электронной проводимостью. При таком контакте между катодом и анодом сразу же образуется тонкая прослойка иодида лития, который в дальнейшем служит твердым электролитом с проводимостью по ионам иодида. По мере разряда расходуются литий и иод, а толщина электролита увеличивается пропорционально прошедшему количеству электричества. При протекании реакции разряда не образуется соединений переменного состава, так что напряжение разомкнутой цепи сохраняется постоянным. В то же время за счет увеличения толщины и сопротивления электролита разрядное напряжение линейно уменьшается по мере разряда. В самом конце разряда, при исчерпании всего иода, напряжение резко падает (см. рис. 2.6.9). Объем продуктов токообразующей реакции на 10—15 % меньше объема исходных активных веществ, так что при разряде не происходит «вспучивания» элемента. В большинстве случаев литий-иодные элементы изготавливают в корпусах из нержавеющей стали. В табл. 2.6.25 приведены параметры выпускаемых в России элементов системы литий-иод.

Таблица 2.6.25. Основные параметры источников тока системы литий-иод (для медицинской техники) ОАО «Литий-элемент»

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
ИЛ-1А	1,1	45×23,5×4,6	15
ИЛ-2А	2,2	45,1×22,2×8,4	22
ИЛ-2И	2,0	50,1×26×6	22
ИЛ-3	4,0	45×22,5×13,5	40

2.6.9. ОСНОВНЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ ЛИТИЕВЫХ ПЕРВИЧНЫХ ХИТ

Россия: Новосибирский завод химконцентратов; ТОО «Радуга-7» (г. Подольск); ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов); НКБХИТ (г. Новочеркасск); НПК «Импульс» (г. Великие Луки); НПК «Энергия» (г. Елец); НПО «НИАИ-Источник» (г. Санкт-Петербург); «Уралэлемент» (г. Верхний Уфалей); НПП «Литий» (г. Дубна), АО «Ригель».

США: Honeywell, Eveready Battery Co., Inc.; Duracell Inc., Allied-Signal Inc.; Eagle-Pitcher Ind.; Yardney Electric Co.; Catalyst Research; Rayovac; Wilson Greatbatch Ltd.; Hoechst; Electrochem. Industries; General Electric; Mallory.

Япония: Sanyo Electric Co.; Matsushita Batteries Co. Ltd.; Sony Corp. Battery Group; Yuasa Battery Co.; Maxell; Hitachi; Bridgestone-Seiko Co.; Fuji.

Франция: SAFT (Alcatel).

Германия: Varta Batterie FG; Hoppeke Batteries.

Израиль: Tadiran.

Китай: Lan Tian.

Список литературы к разд. 2.6

2.6.1. Besenhard J.O., Eichinger G. High Energy Lithium Cells // J. Electroanal. Chem. 1976. V. 68. P. 1; 1976. V. 72. P. 1.

2.6.2. Сербиновский М.Ю. Литиевые источники тока: конструкции, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 2001.

2.6.3. Литий-тионилхлоридные батареи для разгонных блоков космической техники / М.С. Плешаков, К.А. Тышлангов, М.Ю. Асфацадурьян, Р.А. Исхаков // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Саратов: Изд-во СГУ, 1999. С. 92.

Раздел 2.7

ВОЗДУШНО-ЦИНКОВЫЕ ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

2.7.1. Общая характеристика системы

2.7.2. Призматические ХИТ средней и большой емкости

2.7.3. Дисковые (пуговичные) и цилиндрические ХИТ малой емкости

2.7.4. Воздушно-марганцево-цинковый ХИТ

Список литературы к разд. 2.7

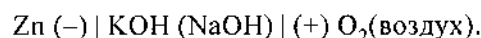
2.7.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

Реагентом на положительном электроде воздушно-цинковых ХИТ служит кислород воздуха, благодаря чему существенно увеличиваются удельные емкость и энергия и снижается стоимость ХИТ.

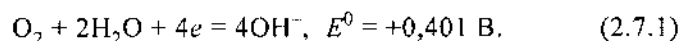
Хотя эффект улучшения работы ХИТ в присутствии кислорода воздуха был известен еще в XIX в., однако практическое использование кислорода воздуха в первичных ХИТ с цинковым анодом началось в начале XX в. в Германии и Франции, когда был разработан воздушный электрод, содержащий активированный уголь. Параметры воздушно-цинковых ХИТ были улучшены в 30-х годах прошлого века благодаря применению пористых воздушных электродов, содержащих гидрофобизатор.

Начиная с 30-х годов промышленность выпускает первичные ХИТ относительно большой емкости (30—3000 А · ч), в 70-х годах освоено производство портативных ХИТ малой емкости (50—6000 мА · ч).

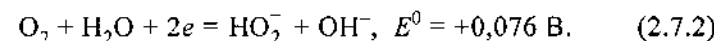
Электродные, токообразующая и побочные реакции. Проблемы ХИТ. Электрохимическая система ХИТ может быть записана схемой



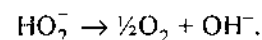
В ХИТ используются нерастворимые положительные электроды (катоды), на которых восстанавливается кислород воздуха. Суммарную реакцию на катоде в наиболее простом виде можно представить уравнением



Эта реакция протекает через промежуточные стадии. На многих электродах в качестве промежуточных продуктов образуется пероксид-ион:

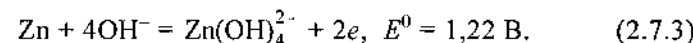


Образующийся пероксид-ион либо восстанавливается до гидроксид-иона $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 3\text{OH}^-$, либо разлагается с выделением кислорода

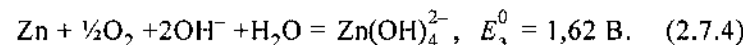


Для ускорения восстановления кислорода воздуха применяют катоды с высокоразвитой поверхностью (пористые электроды), содержащие катализаторы реакции (диоксид марганца, активированный уголь, органические макроциклы, например полифталоцианины или полипорфирины, а в некоторых случаях и серебро) [2.7.1].

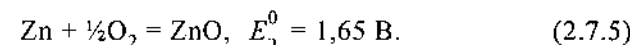
Восстановителем (активным материалом анода) в ХИТ служит цинк, который окисляется по суммарной электродной реакции



Токообразующая реакция в ХИТ может быть представлена уравнением



По мере растворения цинка происходит насыщение раствора его ионами (цинкат-ионами), в результате чего выпадает осадок оксида цинка $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$. Тогда токообразующая реакция принимает вид



При работе воздушно-цинковых ХИТ возникают сложности из-за коррозии и пассивации цинка, старения электролита и воздействия CO_2 и влаги воздуха на поведение ХИТ. Коррозия цинка протекает с выделением водорода $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ или с поглощением кислорода по реакциям (2.7.1) или (2.7.2). Для снижения скорости коррозии применяют цинк высокой чистоты, к которому добавляют небольшие количества ингибиторов коррозии (свинца, олова или другого металла, имеющего высокое перенапряжение водорода), а в электролит добавляют органические ингибиторы коррозии.

Пассивация цинка вызывается образованием на его поверхности пассивных оксидных пленок при повышенной плотности тока. На пассивацию оказывает влияние переход гидроксида цинка из активной в малоактивную форму (старение раствора и гидроксида цинка). Пассивацию предотвращают снижением истинной плотности тока путем применения порошковых цинковых анодов.

При контакте воздуха с раствором щелочи происходит карбонизация последней: $\text{CO}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

На характеристики воздушно-цинковых ХИТ влияет влажность воздуха. При низкой влажности происходят испарение воды из электролита, пересушка катодов и постепенное разрушение элементов. При высокой влажности воздуха имеют место разбавление электролита, затопление газовых пор катодов и соответственно ухудшение параметров элементов. Для предупреждения воздействия компонентов воздуха на элементы отверстия заклевывают пленками на время хранения элементов до их включения на разряд.

Большое влияние на характеристики этих ХИТ оказывает скорость поступления воздуха в элементы, которая в первую очередь определяется размерами отверстий для подвода воздуха («дыхательных» отверстий). Теоретический расход кислорода (при нормальных условиях) составляет $0,205 \text{ см}^3$ на $1 \text{ мА} \cdot \text{ч}$, а воздуха — около 1 см^3 на $\text{мА} \cdot \text{ч}$. Так как часть кислорода не используется, а выходит с отработанным воздухом, то реальный расход воздуха выше этого значения. При высокой скорости поступления воздуха в элементы увеличиваются ток и мощность, но снижается срок службы ХИТ. Поэтому для каждого типа и размера ХИТ может существовать оптимальная скорость подвода воздуха.

2.7.2. ПРИЗМАТИЧЕСКИЕ ХИТ СРЕДНЕЙ И БОЛЬШОЙ ЕМКОСТИ

Конструкции и компоненты ХИТ. Воздушно-цинковые ХИТ средней и большой емкости ($30\text{—}3300 \text{ А} \cdot \text{ч}$) выпускаются призматической формы в виде готовых к употреблению или требующих активации (резервных) ХИТ.

Готовые к употреблению ХИТ имеют монолитные цинковые аноды, блочные или карманные угольные катоды, прикрепленные к крышке корпуса (банке). Доступ воздуха обеспечивается через отверстие в крышке банки («дыхательное» отверстие, которое закрывается газонепроницаемой пенкой при хранении ХИТ) или через выступающий торец угольного электрода. Электролитом служит $30\text{—}40\%$ -ный

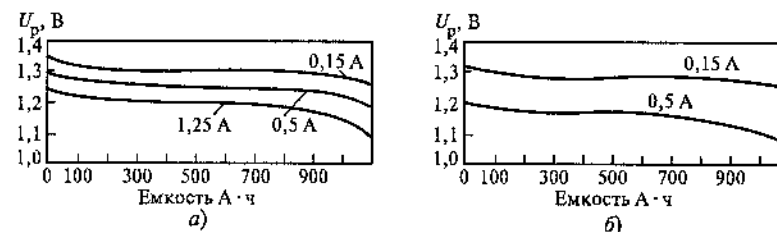
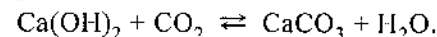


Рис. 2.7.1. Типичные разрядные кривые воздушно-цинковых призматических ХИТ фирмы Edison Carbonaire [O.21] емкостью $1100 \text{ А} \cdot \text{ч}$ при максимальном $1,25 \text{ А}$, среднем $0,5 \text{ А}$ и малом $0,15 \text{ А}$ токах нагрузки и температурах 20°C (а) и -20°C (б)

раствор КОН или 20% -ный раствор NaOH. На дне сосуда имеется известь, необходимая для регенерации щелочи:



и связывания CO_2 :



Некоторые фирмы выпускают ХИТ в прозрачных корпусах, что позволяет контролировать уровень электролита и степень использования цинка. По цвету осадка можно судить и о расходе извести, поскольку цинкат кальция имеет более темный цвет, чем известь.

Резервные ХИТ содержат сухие щелочь и известь, герметизируются до эксплуатации и активируются путем заливки водой.

Параметры. ХИТ со свободным электролитом имеют напряжение $1,1\text{—}1,3 \text{ В}$ при нормированном разрядном токе $j_p = 0,001\text{—}0,0001$ (рис. 2.7.1), удельные энергии $150\text{—}200 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и $200\text{—}280 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$. ХИТ с раствором КОН могут работать при температурах до -40°C . При малых нагрузках разрядные кривые при температурах 20°C и -20°C практически не отличаются, при больших нагрузках наблюдается заметное снижение напряжения (рис. 2.7.1). Малый саморазряд обеспечивает сохраняемость ХИТ при комнатной температуре год и более. Выпускаются как моноэлементы, так и батареи элементов, соединенных параллельно или последовательно с номинальным напряжением соответственно от $2,5$ до $7,5 \text{ В}$. Например, ХИТ Edison Carbonaire ST-33-3300 фирмы SAFT (напряжение $1,25 \text{ В}$, емкость $3300 \text{ А} \cdot \text{ч}$) или ST-33-1100 (напряжение $3,75 \text{ В}$, емкость $1100 \text{ А} \cdot \text{ч}$) имеет размеры $344 \times 200 \times 289 \text{ мм}$ и массу 21 кг . В табл. 2.7.1 приведены параметры ХИТ, выпускаемых в России [2.7.2].

Высокие удельные характеристики ($250\text{—}290 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и $330\text{—}340 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3$) имеют ХИТ с электролитом, в который добавляются

Таблица 2.7.1. Технические данные воздушно-цинковых призматических ХИТ

Название	Начальное напряжение, В	Конечное напряжение, В	Продолжительность работы, ч	Сопротивление внешней цепи, Ом	Размеры, мм	Масса, кг	ТУ
<i>При непрерывном разряде</i>							
«Лиман»*	1,3	0,95	1800	5	85×85× ×185	2,5	ТУ 16-729.374-82
«Агат»	1,3	0,95	750	10	125×57× ×57	0,7	ТУ 16-88.ИЛЕВ.563.211.019
<i>При прерывистом разряде</i>							
«Лиман»*	1,3	0,95	450*	2	85×85× ×185	2,5	ТУ 16-729.374-82
«Бакен ВЦ-1»	2,6	2,0	1000	10	128×114× ×182	3,5	ИПЮН.563.211.005-01 ТУ
«Бакен ВЦ-3»	2,6	2,0	500	10	128×114× ×110	1,8	ИПЮН.563.211.005-02 ТУ
«Бакен ВЦ-4»	3	3	10 ч/сут	10	128×114× ×68	1,0	ИПЮН.563.211.005-003 ТУ
«Бакен ВЦ»	1,3	1,0	10 ч/сут	10	128×114× ×182	3,5	ИПЮН.563.211.005-003 ТУ

* Режим разряда батарей «Лиман» по 10 ч в сутки.

Примечание. Гарантийный срок хранения приведенных в табл. 2.7.1 ХИТ 15 мес., кроме ХИТ «Бакен ВЦ-4», у которого срок хранения 12 мес.

органические или неорганические загустители (с гелеобразным электролитом), и анодами из порошкообразного цинка. ХИТ фирмы SAFT (NT1000X) номинальным напряжением 1,3 В и емкостью 1200 А·ч имеет размеры 108×200×213 мм и массу 5,4 кг [О.21]. Соответственно удельная энергия составляет 290 Вт·ч/кг и 340 кВт·ч/м³. Разрядные кривые ХИТ при различных токах нагрузки приведены на рис. 2.7.2. Последовательным и параллельным соединением элементов фирма увеличивает соответственно напряжение и емкость в два (2NT1000X) и в три раза (3NT1000X).

Портативные ХИТ. Выпускаются также ХИТ, разряжающиеся с относительно высокими скоростями (нормированный разрядный ток j_p до 0,1). В этих ХИТ применяются тонкопленочные (толщиной 0,5—0,7 мм) воздушные электроды, состоящие из активного, диффузионно-

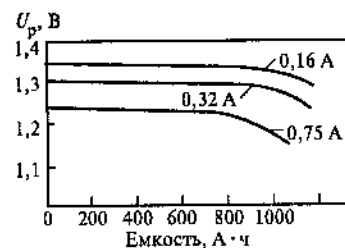


Рис. 2.7.2. Разрядные кривые воздушно-цинковых призматических ХИТ с гелеобразным электролитом NT1000X фирмы SAFT при 20 °С [О.21]

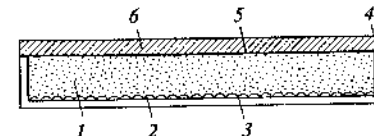


Рис. 2.7.3. Схема призматического воздушно-цинкового элемента с тонкопленочным воздушным электродом:

1 — анод; 2 — токоотвод; 3 — полимерный корпус; 4 — прокладка; 5 — электролит; 6 — катод

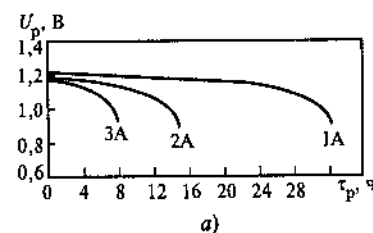


Рис. 2.7.4. Разрядные кривые призматического воздушно-цинкового элемента с тонкопленочным катодом [О.21] при 25 °С:

а — элемент с высокими токами разряда; б — элемент с высокой емкостью

го слоев и токоотвода (рис. 2.7.3). Активный слой находится со стороны электролита и содержит углеродный материал с высокоразвитой поверхностью, фторопласт и катализатор (обычно диоксид марганца). Диффузионный пористый слой состоит из фторопласта и углерода (сажи). На поверхности этого слоя или между слоями находится токоотвод, обычно никелевая сетка. Воздух поступает через диффузионный в активный слой, электролит не проходит через гидрофобный диффузионный слой. При хранении ХИТ катод закрывают газонепроницаемой лентой. Анод содержит порошкообразный цинк с ингибитором коррозии и гелеобразный электролит. Между анодом и катодом находится тонкий слой гелеобразного электролита или мембраны, пропитанной электролитом (раствором КОН). С увеличением массы цинка растет емкость ХИТ. В зависимости от массы цинка, тока разряда и других факторов удельная энергия ХИТ находится в пределах 250—460 Вт·ч/кг. В табл. 2.7.2 приведены некоторые параметры одноэлементных ХИТ с высокой емкостью и относительно высокими токами разряда, на рис. 2.7.4 — разрядные кривые этих элементов.

Таблица 2.7.2. Параметры призматических воздушно-цинковых элементов с тонкопленочными катодами [О.21]

Параметр	Элементы с высокими токами разряда	Элементы с высокой емкостью
Размер, мм	60×70	130×250
Толщина, мм	7	8
Масса, г	93	540
Емкость, А·ч	30 при токе 1 А	204 при токе 2 А
Удельная энергия, Вт·ч/кг	375 при токе 1 А	460 при токе 2 А

Из отдельных элементов могут быть собраны батареи. Для этого элементы имеют разделители, благодаря которым воздух поступает к воздушным электродам. Толщина разделителя определяется размерами ХИТ и током разряда. Воздушно-цинковый ХИТ, предназначенный для питания компьютерного ноутбука [О.21] и состоящий из шести элементов, имеет номинальное напряжение 6 В и емкость 36 А·ч, размер: 203×254×12,7 мм, массу 900 г и удельную энергию 280 Вт·ч/кг и 385 кВт·ч/м³.

Производители и применение ХИТ. Воздушно-цинковые призматические ХИТ выпускают фирмы SAFT (Франция), Matsushita (Япония), Вегес (Великобритания) [О.15, О.21], «Уралэлемент», «Энергия» (Россия) и др. Эти ХИТ имеют важные достоинства: высокую удельную энергию, мало изменяющееся при разряде напряжение (плоскую разрядную кривую), отсутствие экологических проблем, безопасность, малую стоимость получаемой энергии, высокую сохраняемость до начала разряда (до разгерметизации), относительно малую зависимость напряжения от температуры и нагрузки (при работе с допустимыми режимами). К недостаткам воздушно-цинковых ХИТ следует отнести влияние влажности воздуха на параметры ХИТ, ограниченный срок службы после разгерметизации из-за взаимодействия электролита с диоксидом углерода (карбонизации электролита, особенно у ХИТ с большой площадью поверхности воздушного электрода), относительно небольшие мощности, которые ограничиваются высокой поляризацией воздушного электрода.

Воздушно-цинковые ХИТ большой емкости применяются в системах сигнализации железных дорог, навигационных буйх, в устройствах сейсмической телеметрии, системах связи и для обеспечения энергией аварийно-спасательных электроустройств. ХИТ с тонкопленочными катодами используются в портативных устройствах, компьютерных ноутбуках и электронной аппаратуре.

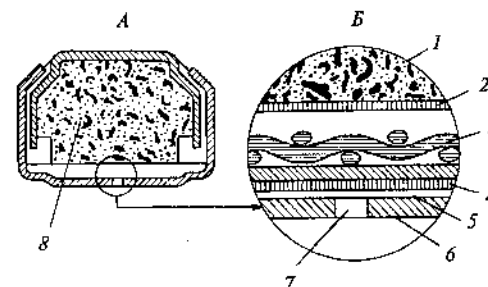
2.7.3. ДИСКОВЫЕ (ПУГОВИЧНЫЕ) И ЦИЛИНДРИЧЕСКИЕ ХИТ МАЛОЙ ЕМКОСТИ

Конструкция и компоненты ХИТ. Малогабаритные портативные ХИТ выпускаются в основном в дисковом (пуговичном) варианте. Они состоят из анодов с порошкообразным цинком, сепаратора с электролитом (30—40 %-ным раствором КОН), тонкого катода с катализатором (обычно MnO_2), гидрофобной (гидрозащитной) фторопластовой пористой пленки и воздухораспределительной мембраны (рис. 2.7.5). Анод кроме цинка содержит электролит и ингибитор коррозии. Катод состоит из активированного угля, сажи, катализатора, гидрофобизатора (фторопласта) и металлической, обычно никелевой, сетки. Воздух поступает в ХИТ через отверстие в крышке, которое закрыто пленкой до начала работы ХИТ. С помощью специальной мембраны воздух равномерно распределяется по поверхности катода. Пористая фторопластовая пленка обеспечивает поступление воздуха к катоду и предотвращает попадание электролита на тыльную сторону катода. ГНПП «Квант» выпускает небольшими сериями цилиндрический ХИТ типоразмера 373.

Параметры. Напряжение разомкнутой цепи составляет 1,4 В, начальное напряжение ХИТ при комнатной температуре лежит в пределах 1,15—1,35 В (в зависимости от тока разряда), мало изменяется при разряде (рис. 2.7.6) и снижается с увеличением тока нагрузки (рис. 2.7.7) и при понижении температуры (рис. 2.7.8). На рис. 2.7.7 и 2.7.8 видно, что емкость также зависит от тока и температуры. Влияние понижения температуры (до 0 °С) на напряжение и емкость ХИТ при умеренных нагрузках ($j_p = 0,01$) относительно невелико. Оптимальный диапазон температур 10—40 °С. Вольт-амперная кривая ХИТ имеет предельный ток I_L , который определяется скоростью диффузии кислорода воздуха к катоду. Поэтому с увеличением размера «дыхательного» отверстия или числа этих отверстий предельный ток

Рис. 2.7.5. Схема пуговичного воздушно-цинкового ХИТ фирмы Duracell [О.21]:

А — элемент; Б — катод; 1, 8 — анод; 2 — электролит; 3 — активный слой; 4 — пористая фторопластовая пленка; 5 — распределитель воздуха; 6 — корпус катода; 7 — отверстие для доступа воздуха



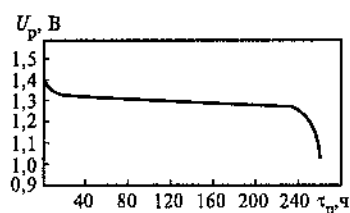


Рис. 2.7.6. Разрядная кривая воздушно-цинкового элемента PR44 АО «Энергия» при 20 °С и сопротивлении 680 Ом

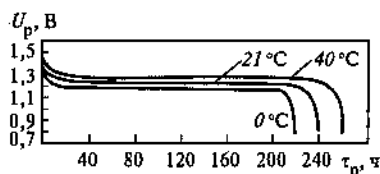


Рис. 2.7.8. Разрядные кривые воздушно-цинкового элемента фирмы GPBI при внешнем сопротивлении 620 Ом и различных температурах

и соответственно предельная мощность ХИТ возрастают. Однако с ускорением подачи воздуха уменьшается срок службы ХИТ, что объясняется нарушением равновесия процессов поглощения влаги электролитом и испарения влаги. При 30 %-ной концентрации КОН в электролите равновесие при номинальном режиме работы ХИТ достигается при влажности воздуха 60 %. При влажности воздуха выше 60 % происходит разбавление электролита и увеличение его объема, что приводит к снижению его электрической проводимости, затоплению активного слоя катода и постепенной деградации ХИТ. При влажности воздуха ниже 60 % возрастает концентрация КОН в электролите, уменьшаются объем электролита и эффективная зона реакции катода, что приводит к снижению активности и деградации катода. По данным фирмы Duracell [О.21], срок службы ХИТ сокращается на 15 % при влажности воздуха 90 % и на 20 % при влажности воздуха 30 % по сравнению со сроком службы при влажности воздуха 60 %. На срок службы также влияет диоксид углерода воздуха, вызывающий образование осадков карбонатов на катоде. При правильном сочетании объема и состава электролита, диаметра «дыхательного» отверстия (отверстий) и количества цинка обеспечивается достаточно большой срок службы ХИТ. Обычно срок службы ХИТ под нагрузкой составляет 2—3 мес. Сохраняемость ХИТ с закрытым «дыхательным» отверстием при 20 °С — 5 лет и более, потеря емкости не превышает 3 % в год. Пуговичные ХИТ обычно имеют неравномерную

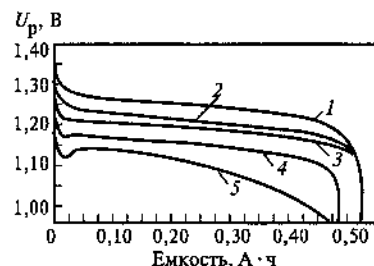


Рис. 2.7.7. Разрядные кривые элемента DA675 фирмы Duracell при 20 °С и разрядных токах, мА: 2 (1), 4 (2), 8 (3), 12 (4) и 22 (5) [О.21]

нагрузку. На графике нагрузки могут быть пики, превышающие предельный нормированный ток ($j_{pL} = 0,025—0,07$). Возможность работы при повышенных плотностях тока обусловлена накоплением адсорбированного кислорода во время разряда малыми токами или при отсутствии нагрузок. При относительно кратковременных пиках и более длительных перерывах или длительных промежутках времени, в которых нагрузки низкие, напряжение ХИТ остается практически постоянным (рис. 2.7.9, а). Однако при кратковременных перерывах, когда средний ток разряда выше предельного тока, происходит непрерывное падение напряжения ХИТ (рис. 2.7.9, б). В этом случае рекомендуется иметь в ХИТ дополнительный объем для воздуха. При длительных пиках, но при средних токах, не превышающих предельного тока нагрузки, напряжение ХИТ восстанавливается в течение перерыва между пиками (рис. 2.7.9, в).

Удельная энергия воздушно-цинковых ХИТ находится в пределах 200—400 Вт·ч/кг и 400—1000 кВт·ч/м³. Напряжение и емкость ХИТ снижаются с увеличением нагрузки, особенно выше нормированного тока $j_p > 0,015$. Предельный нормированный ток ($j_{pL} = 0,02—0,07$) зависит от скорости подвода воздуха и снижается с увеличением емкости. Отсюда следует, что путем ускорения подвода воздуха при регулировании его влажности можно увеличить мощность ХИТ.

Производители и применение ХИТ. Дисковые воздушно-цинковые ХИТ выпускаются несколькими фирмами: АО «Энергия», Duracell, Eveready, Varta, Matsushita (Panasonic), GPBI и др. В табл. 2.7.3 представлены основные размеры выпускаемых ХИТ, а в табл. 2.7.4—2.7.6 — параметры ХИТ некоторых фирм.

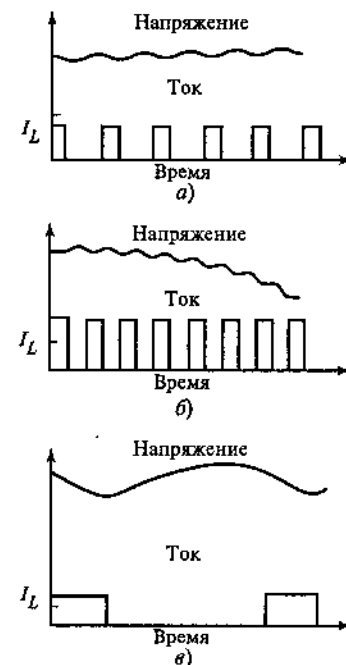


Рис. 2.7.9. Характеристики воздушно-цинковых пуговичных ХИТ фирмы Duracell при пульсациях тока [О.21]:

а — $I_{cp} < I_L$ (кратковременные пики); б — $I_{cp} > I_L$ (кратковременные пики); в — $I_{cp} < I_L$ (длительные пики)

Таблица 2.7.3. Размеры дисковых воздушно-цинковых ХИТ

Размеры, мм (диаметр×высота)	Обозначения по МЭК	Фирменные обозначения				
		Duracell	Varta	Matsushita	Eveready	GPBI
5,8×3,6	—	DA 230	V 230A	PR230H	—	ZA 10
7,9×3,6	PR41	DA 312	V 312A	PR312H	AC 312E	ZA 312
7,9×5,4	PR48	DA 13	V 13A	PR13H	AC 13E	ZA 13
11,6×5,4	PR44	DA 675	V 675A	PR675H	AC 675E	ZA 675
15,6×6,2	—	DA 630	—	—	—	—
23,1×3,0	—	—	—	PR 2330	—	—
30,6×10,7	—	DA 1204	—	—	—	—

Таблица 2.7.4. Параметры дисковых воздушно-цинковых ХИТ, выпускаемых в России [2.7.2]

Обозначение ХИТ	Емкость, А·ч	Продолжительность работы, ч	Сопротивление внешней цепи, Ом	Максимальный ток при 0,9 В, мА	Масса, г	ТУ
PR41*	0,08	100	1500	6,0	0,7	3483-005-04707044-95
PR48*	0,17	200	1500	6,0	1,0	3483-004-04707044-95
PR44*	0,4	200	625	2,5	2,0	ЖЦИШ. 563112.001
ВЦ20**	0,02	8	470	6,0	0,5	ИЛЕВ. 563112.015

* Рекомендуемый диапазон тока при 20 °С и относительной влажности воздуха 50 % от 1 до 40 мА для ХИТ PR44 и от 1 до 2 мА для ХИТ PR41 и PR48.

** Напряжение номинальное 1,3 В, конечное 1,0 В.

Таблица 2.7.5. Параметры дисковых воздушно-цинковых ХИТ фирмы Duracell [0.21]

Обозначение ХИТ	Емкость, мА·ч	Предельный ток I_D , мА	Максимальная мощность, мВт	Типичный срок службы, мес.
DA 230	50	2	2,2	2
DA 312	110	7	7,7	2—2,5
DA 13	210	12	13,2	2—2,5
DA 675	520	22	24,2	2—3
DA 630	1000	25	27,5	2—3
DA 1204	6300	150	165	2—2,5
PR 2230	700	21	23,4	1—2

Приведенные в табл. 2.7.4 параметры относятся к непрерывному режиму разряда и разрядному напряжению 1,35—1,2 В (начальному)

Таблица 2.7.6. Параметры дисковых воздушно-цинковых ХИТ фирмы Matsushita

Параметр	PR511	PR230H	PR213H	PR13H	PR675H	PR2330
Емкость, мА·ч	33	75	140	260	605	1050
Масса, г	0,2	0,3	0,5	0,8	1,8	4,4

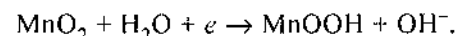
и 0,9 В (конечному). Номинальное напряжение разомкнутой цепи 1,45 В. Гарантийный срок хранения ХИТ составляет 12 мес.

ГНПП «Квант» выпускает цилиндрический воздушно-цинковый ХИТ ВЦ 373 (ТУ 303-93) [2.7.2], имеющий номинальное напряжение 1,32 В, емкость 5,15 А·ч, размеры 34,2×61,5 мм, массу 85 г. Продолжительность непрерывной работы составляет 40 ч, при режиме разряда 4 ч/сут — 180 ч.

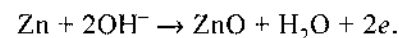
Дисковые воздушно-цинковые ХИТ имеют такие же достоинства и недостатки, что и призматические ХИТ, но они миниатюрны и портативны. Дисковые воздушно-цинковые ХИТ в основном применяются для электропитания слуховых аппаратов (PR41, PR44, PR48, DA 230, PR230, PR675 и др.). Кроме того, они используются для питания часов, микрокалькуляторов (ВЦ20), фотоаппаратов (PR44, PR675), пейджеров (PR2230), портативных зарядных устройств, медицинских приборов, например стимуляторов роста костей.

2.7.4. ВОЗДУШНО-МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫЙ ХИТ

Характеристика системы. В отличие от воздушно-цинковых ХИТ, в которых диоксид марганца либо отсутствует, либо служит катализатором восстановления кислорода, в воздушно-марганцево-цинковом ХИТ диоксид марганца является расходуемым активным компонентом. На катоде ХИТ протекают две параллельные токообразующие реакции: электровосстановление кислорода воздуха (2.7.1) и электровосстановление диоксида марганца:

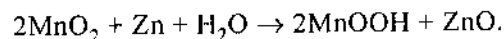
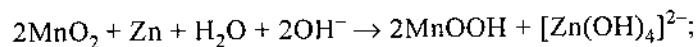


На аноде окисляется цинк либо согласно уравнению (2.7.4), либо по реакции

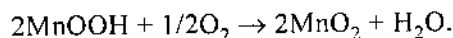


В элементе будет протекать несколько токообразующих реакций. При малых нагрузках основной вклад в генерацию тока будет вносить токообразующая реакция (2.7.4) или (2.7.5). При высоких нагрузках

основной вклад в генерацию тока вносят реакции с участием диоксида марганца:



При средних нагрузках вклады процессов восстановления кислорода и диоксида марганца соизмеримы. Имеется также термодинамическая вероятность окисления MnOOH до MnO_2 :



Кроме того, возможна рассмотренная ранее коррозия цинка с выделением водорода и поглощением кислорода, поэтому необходимо иметь в составе ХИТ ингибиторы коррозии.

По сравнению с марганцево-цинковыми ХИТ воздушно-марганцево-цинковые ХИТ имеют более высокую емкость и энергию и более пологую разрядную кривую благодаря генерации тока за счет восстановления кислорода. По сравнению с воздушно-цинковыми воздушно-марганцево-цинковые ХИТ характеризуются более высокой плотностью тока, удельной мощностью и меньшей чувствительностью к снижению температуры.

Конструкция и компоненты. Схема конструкции одного элемента из батареи «Корунд ВЦ» приведена на рис. 2.7.10 [2.7.3]. Элемент размещается в винипластовом корпусе 3, нижняя часть которого содержит отрицательный электрод 5. Активная масса анода состоит из цинкового порошка, электролита и ингибитора коррозии. Цинковый порошок имеет высокую чистоту (см. § 2.3.3). Активная масса катода представляет собой двухслойную таблетку, армированную стальной

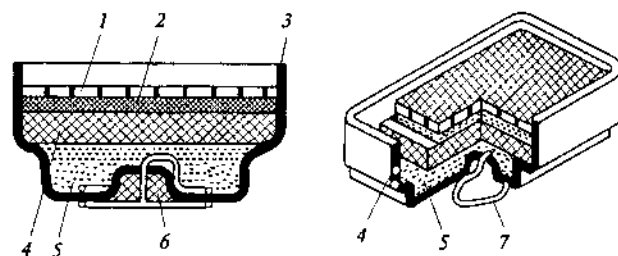


Рис. 2.7.10. Схема элемента батареи «Корунд ВЦ»:

1 — токоотвод; 2 — положительный электрод; 3 — корпус из винипласта; 4 — электролит; 5 — активная масса отрицательного электрода; 6 — изолирующий слой; 7 — токоотвод отрицательного электрода

сеткой и содержащую, %: диоксид марганца 35—40, ацетиленовую сажу 20 и активируемый уголь 40—45. Во внешний слой вводится гидрофобизатор (парафин или полиэтилен). Благодаря гидрофобизатору электролит не проникает в воздушную камеру. Катод отделяется от анода загущенным электролитом, содержащим KOH (12 моль/л), ZnO (0,6 моль/л) и загуститель (крахмал и пшеничная мука). Через дно корпуса выходит спиральный токоотвод 7 отрицательного электрода, закрепленный герметизирующим слоем эпоксидной смолы. Шесть элементов собираются столбиком в батарею таким образом, чтобы токоотвод отрицательного электрода одного элемента прижимался к токоотводу положительного электрода другого элемента. Батарея имеет пластмассовый или металлический корпус с фигурными токовыводами на крышке, к которым подведены токоотводы от крайних элементов. После изготовления батарея помещается в полиэтиленовый изолирующий чехол и хранится в чехле до начала разряда.

Характеристики. Батарея «Корунд ВЦ» выпускается ОАО «Энергия». Она имеет размеры: 48,5×17,5×26,5 мм и массу 40 г. Свежеизготовленная батарея имеет напряжение 9 В при прерывистом (4 ч в сутки) разряде и температуре 25 °С на сопротивление 900 Ом и разряжается в течение 80 ч до конечного напряжения 5,4 В, реализуя емкость 0,68 А·ч. После хранения в течение 9 мес продолжительность разряда при тех же режимах снижается до 44 ч. Батарея работоспособна в диапазоне температур от –10 до +50 °С. Удельная энергия батареи составляет 150—200 Вт·ч/кг.

Применение. Батарея «Корунд ВЦ» применяется в электроизмерительных приборах, аппаратах связи и дистанционного управления, радиоаппаратуре, дозиметрах, электрических играх, игрушках и других устройствах.

Список литературы к разд. 2.7

- 2.7.1. Коровин Н.В. Химические источники тока с воздушными электродами // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. № 1. С. 16—23.
- 2.7.2. Элементы и батареи первичные. Номенклатурный каталог. М.: Информэлектро, 1998.
- 2.7.3. Коровин Н.В. Химические источники тока и их применение // Электротехнический справочник. В 4 т. Т. 2 / Под общ. ред. проф. МЭИ. — 8-е изд. М.: Издательство МЭИ, 2001. С. 498.

Раздел 2.8

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С АЛЮМИНИЕВЫМИ И МАГНИЕВЫМИ АНОДАМИ

СОДЕРЖАНИЕ

2.8.1. Введение

2.8.2. ХИТ с алюминиевыми и магниевыми анодами
и солевыми (хлоридными) электролитами

2.8.3. Воздушно-алюминиевый ХИТ с щелочным электролитом

2.8.4. Первичные ХИТ системы Mg-MnO₂ с соевым электролитом

Список литературы к разделу 2.8

2.8.1. ВВЕДЕНИЕ

Алюминий и магний относятся к числу наиболее распространенных в земной коре элементов. Они не токсичны, являются сильными восстановителями (имеют отрицательный электродный потенциал), характеризуются высокой удельной емкостью на единицу массы и относительно невысокой стоимостью (табл. 2.8.1). Поэтому алюминий и магний — весьма перспективны для применения в качестве материалов анодов ХИТ. Однако при их использовании в ХИТ возникают некоторые серьезные проблемы, связанные с пассивацией и коррозией анодов.

Алюминий пассивен в нейтральных водных растворах и корродирует в кислотных и щелочных средах, магний пассивен в щелочных средах и корродирует в нейтральных и кислотных средах. Для решения этих проблем используют различные способы: применение чистых металлов и их легирование некоторыми ингибиторами коррозии и активаторами анодного растворения, оптимизацию составов растворов электролитов, поддержание определенного температурного режима, хранение без доступа раствора электролита или окислителя. Однако полностью устранить процессы коррозии и пассивации не удается. Поэтому практические значения потенциалов магния и алюминия и емкостей анодов отличаются от приведенных в табл. 2.8.1 значений. Тем не менее, реальные значения удельной энергии и емкости ХИТ с алюминиевыми и магниевыми анодами существенно выше этих значений традиционных ХИТ. В ХИТ с магниевыми анодами используются солевые (растворы NaCl или Mg(ClO₄)₂) электролиты, а

Таблица 2.8.1. Параметры некоторых анодных материалов первичных ХИТ

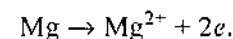
Материал анода	Стандартный потенциал, В	Теоретическая массовая удельная емкость, А · ч/г	Теоретическая объемная удельная емкость, А · ч/см ³	Относительная стоимость единицы емкости*
Zn	-0,76	0,83	5,88	1
Al	-1,66	2,98	8,0	0,4—0,5
Mg	-2,34	2,20	5,58	0,7—1
Pb	-0,13	0,26	2,96	1,5—2
Li	-3,04	3,86	2,1	6—8

* За единицу относительной стоимости принималась рыночная стоимость массы цинка, теоретически необходимой для получения единицы емкости.

с алюминиевыми анодами — как солевые, так и щелочные (растворы КОН или NaOH) электролиты.

2.8.2. ХИТ С АЛЮМИНИЕВЫМИ И МАГНИЕВЫМИ АНОДАМИ И СОЛЕВЫМИ (ХЛОРИДНЫМИ) ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Особенности анодного растворения алюминия и магния в нейтральных растворах. В качестве электролита применяется раствор NaCl. Хлорид-ионы являются активаторами анодного растворения алюминия и магния и позволяют использовать нейтральный электролит. Анодное растворение алюминия и магния можно представить уравнениями:

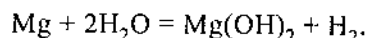
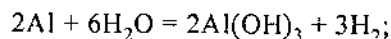


Алюминий в нейтральном растворе практически нерастворим из-за пассивации. В нейтральных и слабокислых растворах, содержащих активаторы анодного процесса, например хлорид-ионы, алюминий анодно растворяется. Однако и в хлоридсодержащих растворах наблюдается образование оксидных пленок, что приводит к частичной пассивации и сдвигу стационарного (бестокового) потенциала на 0,2—0,3 В в сторону положительных значений по сравнению с равновесным потенциалом. Частичная пассивация алюминия вызывает «провал» напряжения ХИТ после включения нагрузки (задержку выхода на режим). Для активации алюминия его легируют небольшими добавками галлия и олова (десятые и сотые доли процента).

Магний анодно растворяется в нейтральной или слабощелочной среде, однако также частично пассивируется, вследствие чего стационарный потенциал его в нейтральных растворах хлоридов на

0,5—0,8 В положительнее равновесного потенциала. Хлорид-ионы активируют анодное растворение магния. В ХИТ с магниевым анодом также проявляется «провал» напряжения при включении нагрузки. При легировании его цинком (массовая доля 1,5 %) или кальцием (массовая доля 0,2 %) время задержки сокращается.

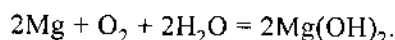
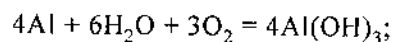
Алюминий и магний подвергаются коррозии:



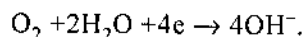
Скорость коррозии алюминия снижается при легировании его небольшими добавками галлия и свинца (до 10^{-6} мм/ч). Скорость коррозии магния в солевом растворе значительно меньше скорости коррозии его в кислотном растворе и снижается при легировании его алюминием (1—2 %). У алюминия и особенно у магния наблюдается так называемый отрицательный дифференц-эффект, т.е. ускорение коррозии при увеличении анодного тока. Полностью предотвратить коррозию алюминия и магния, особенно при работе ХИТ, не удастся. Коррозия алюминия и магния приводит к снижению коэффициента их использования (до 50—60 % у магния и до 70—90 % у алюминия). Кроме того, коррозия приводит к выделению водорода, который должен выводиться из ХИТ, так как его смесь с воздухом может возгораться при содержании 4 % (по объему) водорода и взрываться при содержании 18 % (по объему) водорода.

Вследствие отклонения реальных потенциалов этих металлов от равновесных значений и процессов коррозии работа ХИТ с этими анодами сопровождается значительным тепловыделением, что позволяет их эксплуатировать при низких температурах.

Токообразующие и побочные процессы в ХИТ. Токообразующие реакции в ХИТ в нейтральном растворе можно представить в виде



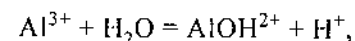
Анодные реакции и побочные процессы на аноде были рассмотрены выше. Суммарная реакция восстановления кислорода может быть записана уравнением



Процессы восстановления кислорода воздуха были рассмотрены в § 2.7.2. В отличие от щелочного электролита, в солевом электролите не происходит образования карбонатов. При одних и тех же условиях

скорость восстановления кислорода в нейтральном растворе ниже скорости восстановления кислорода в щелочном растворе.

Реальные процессы, протекающие в ХИТ, весьма сложные. В воздушно-алюминиевом ХИТ ион алюминия подвергается гидролизу:



что приводит к подкислению прианодного пространства. В анодном растворе алюминия участвуют хлорид-ионы. Активация алюминия хлорид-ионами и подкисление прианодного пространства снижают анодную поляризацию. С другой стороны, образование оксидной пленки на алюминии способствует росту анодной поляризации. Вследствие восстановления кислорода происходит подщелачивание прикатодного пространства, что приводит к образованию комплексов, например $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. В растворе электролита наряду с указанными продуктами могут существовать более сложные соединения, например $[\text{Al}(\text{OH})_x\text{Cl}_{(4-x)}]^-$, $[\text{Al}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_l\text{Cl}_l]^-$. С увеличением концентрации хлорид-ионов растет их доля и уменьшается доля гидроксид-ионов в составе комплексов, что приводит к увеличению концентрации гидроксид-ионов в растворе и pH раствора. Продукты реакции находятся в коллоидном состоянии, причем золь по мере накопления продуктов реакции переходит в гель. Гелеобразование затрудняет замену электролита. В перемешиваемом растворе (при концентрации NaCl 12—15 % (по массе)) можно получить емкость до 100 А·ч/л, интенсивное перемешивание позволяет увеличить это значение вдвое.

Ионы магния менее склонны к гидролизу и образованию гидроксидных комплексов по сравнению с ионами алюминия. В растворах хлоридов ионы магния могут координировать хлорид-ионы, что приводит к расходу соли. Так как на катоде образуются гидроксид-ионы, а на аноде — ионы магния, то в ходе разряда ХИТ происходит образование малорастворимого гидроксида магния, выпадающего в осадок. Указанные процессы осложняют работу ХИТ.

Конструкции и материалы. Обычно выпускаются элементы призматической формы. Простейшая схема элемента приведена на рис. 2.8.1. Он состоит из алюминиевого или магниевого анода, газодиффузионного воздушного электрода и электролитной камеры. При последовательном или параллельном соединении элементов получают батарею необходимой емкости и напряжения. Батарея имеет корпус с крышкой, к которой прикрепляются токоотводы электродов и в которой имеется клапан для отвода газов. На рис. 2.8.2

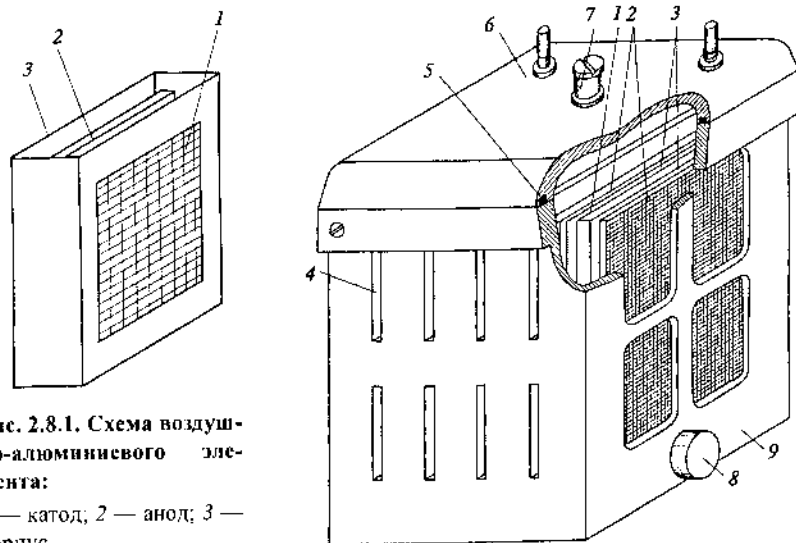


Рис. 2.8.1. Схема воздушно-алюминиевого элемента:

1 — катод; 2 — анод; 3 — корпус

Рис. 2.8.2. Воздушно-алюминиевая батарея:

1 — анод; 2 — катоды; 3 — электролитная камера; 4 — щели для поступления воздуха; 5 — резиновая прокладка; 6 — крышка; 7 — вентиляционная пробка; 8 — сливная пробка; 9 — корпус

приведена батарея воздушно-алюминиевых элементов, разработанная в МЭИ(ТУ) [2.7.1]. Материалом анода служил алюминий, модифицированный небольшими добавками (десятые и сотые массовые доли процента) галлия, олова и свинца. В качестве воздушных применяются двухслойные электроды толщиной 1—1,2 мм. Диффузионный слой состоит из гидрофобизатора (на основе суспензии фторопласта), сажи и металлической сетки. Активный слой содержит активированный уголь и фторопласт. Электролитом служил раствор NaCl (12—15 % (по массе)), имеющий удельную электрическую проводимость при 18 °С 140—164 См/м.

В МЭИ(ТУ) также разработан воздушно-алюминиевый ХИТ погружного типа. Закрепленные на крышке электроды погружаются в сосуд с раствором NaCl. Для предотвращения токов утечки сосуд разделен на секции, имеющие дно и стенки и открытые сверху. Такая конструкция позволяет регулировать емкость ХИТ путем изменения размеров электродов и объема раствора электролита (объема секции). Такие ХИТ могут монтироваться у потребителя на любые емкости и напряжение из готовых воздушных и металлических электродов. Была

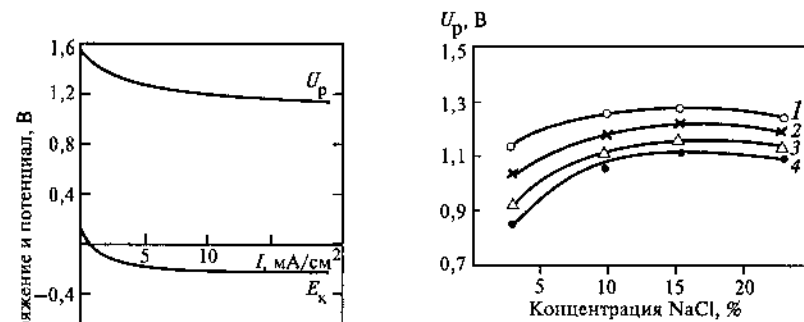


Рис. 2.8.3. Поляризационные кривые анода и катода и вольт-амперная кривая воздушно-алюминиевого элемента с солевым электролитом (15 %-ный раствор NaCl) при температуре 20 °С

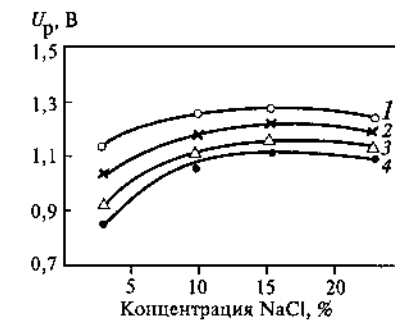


Рис. 2.8.4. Зависимость напряжения воздушно-алюминиевого ХИТ от концентрации NaCl при 20 °С и плотностях тока, мА/см²:

5 (1); 10 (2); 15 (3) и 20 (4)

разработана и успешно испытана погружная батарея воздушно-алюминиевых элементов емкостью (без смены анодов) 300 А · ч и напряжением 12 В, которая имела удельную энергию 300 Вт · ч/кг [2.8.1].

Параметры ХИТ. Напряжение разомкнутой цепи воздушно-алюминиевого элемента лежит в пределах 1,6—1,7 В. Разрядное напряжение ниже этого значения и уменьшается с увеличением плотности тока, причем основной вклад в уменьшение напряжения вносит поляризация воздушного электрода (рис. 2.8.3). Кривая зависимости напряжения от концентрации раствора электролита проходит через максимум при содержании NaCl 12—15 % (по массе) (рис. 2.8.4). Особенно заметно влияние концентрации электролита на напряжение при больших плотностях тока и концентрации соли ниже 5 % (по массе). Влияние концентрации соли на напряжение ХИТ обусловлено изменением проводимости электролита и поляризации анода. Разрядное напряжение при плотностях тока до 20 мА/см² и температуре 293—298 К практически не изменяется до истощения раствора (рис. 2.8.5). Коэффициент использования алюминия (коэффициент Фарадея) находится в пределах 70—90 %. Температура замерзания 12—15 %-ного раствора NaCl находится в пределах от -9 до -11 °С, поэтому рабочая температура внутри ХИТ не должна опускаться ниже 0 °С. Вместе с тем, при работе воздушно-алюминиевого ХИТ выделяется большое количество теплоты. Поток теплоты, генерируемой ХИТ вследствие поляриза-

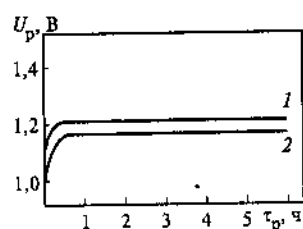


Рис. 2.8.5. Разрядные кривые воздушно-алюминиевого ХИТ с солевым электролитом при 20 °С и плотностях тока 10 (1) и 20 (2) А/см²

понижения, потерь на сопротивление и побочных реакций и пересчитанной на единицы мощности, больше электрической мощности, генерируемой ХИТ. При работе происходит разогревание ХИТ. Так, при температуре окружающей среды 20 °С температура электролита повышается до 40—65 °С. Воздушно-алюминиевый ХИТ, имеющий тепловую рубашку, может запускаться и работать при температуре окружающей среды до –50 °С, если при пуске он заливается раствором соли. Проведенные в МЭИ(ТУ) испытания батареи из трех элементов, помещенной в дополнительный полимерный корпус без специальной изоляции, при температуре окружающей среды –25 °С показали, что ХИТ выходит на рабочий режим в течение 2 ч. Применение изоляции позволит сократить это время до 1 ч и менее, особенно для батарей большой емкости.

В МЭИ(ТУ) созданы воздушно-алюминиевые ХИТ модульной конструкции на базе модуля с разрядным напряжением 4 В, током разряда 1 А и емкостью 40 А·ч. Соединение модулей последовательно или параллельно позволяет получить ХИТ с различными емкостью и напряжением. В табл. 2.8.2 приведены параметры трех модульных ХИТ.

Замена анодов происходит после 40—100 ч работы, электролита — через 6—8 ч работы. Удельная энергия ХИТ без смены анодов составляет 80—150 Вт·ч/кг, при смене анодов — 200—400 Вт·ч/кг.

Близкие параметры имеют воздушно-магниевые ХИТ с солевым электролитом (раствором NaCl).

ХИТ с морской водой электролита. В работах МЭИ(ТУ) показана возможность использования морской воды в качестве электролита воздушно-алюминиевых и воздушно-магниевых ХИТ. В связи с отно-

Таблица 2.8.2. Параметры воздушно-алюминиевых ХИТ модульного типа

Число модулей	Напряжение, В	Размеры, см	Масса без электролита, кг	Мощность, Вт
1	4	10×10×10	0,4	4
2	8	20×10×10	0,8	8
3	12	30×10×10	1,2	12

сительно невысокой концентрацией солей (массовые доли 3,5 % в океанской воде), в том числе хлоридов (массовые доли 3,15 %) электрическая проводимость морской воды примерно в 3 раза ниже электрической проводимости раствора поваренной соли оптимального состава. Анодная поляризация алюминия и магния в морской воде значительно выше. Поэтому рабочие плотности тока в воздушно-металлических ХИТ с морской водой в 2—4 раза ниже, чем в ХИТ с раствором NaCl. Кроме того, необходима фильтрация морской воды перед ее поступлением в ХИТ.

В морской воде содержится кислород. Растворимость кислорода воздуха в морской воде при атмосферном давлении составляет, моль/м³: 0,4 при 5 °С, 0,32 при 15 °С и 0,29 при 20 °С. Растворенный в воде кислород может служить окислителем в воздушно-металлическом элементе, в котором морская вода является электролитом. При полном использовании кислорода теоретически можно получить емкость соответственно от 31 до 42,8 А·ч/м³ воды. Во избежание токов утечки не рекомендуется соединять элементы последовательно. Для повышения напряжения необходим трансформатор постоянного тока. Из-за низкой концентрации кислорода элементы работают при низких плотностях тока (1 А/м² и ниже). Для получения приемлемой мощности применяются электроды с большой площадью поверхности. Американская фирма Cape Cod Research разработала элемент с алюминиевым анодом канатного вида, который представляет собой длинный цилиндр (длиной несколько сот метров) диаметром 3 см и массой 1 кг/м [O.21]. Анод находится в центре цилиндра, состоит из пучка алюминиевой проволоки и окружен сначала пористым сепаратором, затем газодиффузионным катодом и, наконец, защитной пористой пленкой, которая содержит фильтр для предотвращения загрязнения катода. ХИТ может работать до полугода и характеризуется высокой удельной энергией (до 600 Вт·ч/кг) и низкой удельной мощностью (0,03 Вт/кг). Фирма Alupower создала призматическую батарею с алюминиевым анодом и катодом, работающую на кислороде, растворенном в морской воде [O.21]. Цилиндрический ХИТ с магниевым анодом и кислородным катодом, использующим кислород морской воды, мощностью 3—4 Вт разработала фирма Westinghouse (США). Плотность тока составляет 0,8 А/м², плотность мощности 1,2 Вт/м², удельная мощность 0,1 Вт/кг. ХИТ может работать непрерывно до 1 года.

Производители и применение ХИТ. В России воздушно-алюминиевые и воздушно-магниевые ХИТ с солевым электролитом производят АО «Технопарк» (Москва), ГНПП «Квант» (Москва) и АО

«ПСР Плескава» (Псков) (воздушно-магниевого ХИТ). В США эти виды ХИТ производит фирма Alupower Inc. [О.21].

К основным достоинствам этих ХИТ относятся: высокая удельная энергия, экологическая безопасность, постоянство разрядного напряжения, относительно невысокая стоимость, высокая сохраняемость сухих ХИТ. Основные недостатки ХИТ: потери металла из-за коррозии как при хранении с залитым электролитом, так и под нагрузкой; невысокие разрядные токи и удельные мощности (5—15 Вт/кг), задержка с выходом на режим, выделение водорода, необходимость замены электролита и анодов.

Благодаря достоинствам воздушно-алюминиевых и воздушно-магниевых ХИТ с солевым электролитом их области применения очень широки. Они могут обеспечивать энергоснабжение многих устройств и систем:

светотехнических устройств: светильников, фонарей, систем освещения ограждений и наружного освещения барж и др.;

электронных и радиоэлектронных приборов: радиоприемников, магнитофонов, магнитола, портативных телевизоров и др.;

аварийных систем;

устройств для заряда аккумуляторов в условиях отсутствия электрических сетей;

инструментов;

предметов домашнего обихода и личной гигиены: холодильников, бритв, фенов, кофемолок и др.;

садовых и дачных построек, ферм;

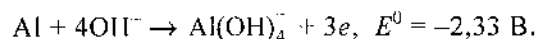
геологических партий, метеорологических станций;

навигационных систем.

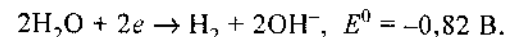
При необходимости постоянный ток, генерируемый в ХИТ, может преобразовываться с помощью инвертора в переменный ток, что существенно расширяет области применения ХИТ. При переменной нагрузке с кратковременными пиковыми мощностями воздушно-металлические ХИТ могут работать совместно с аккумуляторами или электрохимическими конденсаторами, как это было показано в [2.8.2].

2.8.3. ВОЗДУШНО-АЛЮМИНИЕВЫЙ ХИТ С ЩЕЛОЧНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

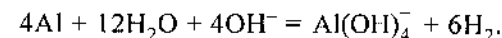
Особенности анодного растворения алюминия и катодного процесса в щелочных растворах. Анодное растворение алюминия может быть представлено уравнением



Наряду с этой реакцией происходит выделение водорода:

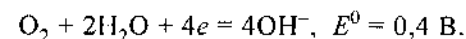


Вследствие анодного растворения металла и катодного выделения водорода происходит коррозия алюминия:



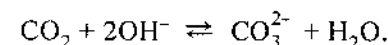
Из-за коррозии и частичной пассивации алюминия устанавливается стационарный потенциал, который на 0,5—0,7 В положительнее равновесного потенциала алюминия. Коррозия приводит к потере алюминия и выделению водорода. Скорость коррозии алюминия в щелочном растворе выше скорости его коррозии в солевом растворе. В отличие от солевого раствора в щелочном растворе не только не наблюдается отрицательный дифференциальный эффект, а наоборот, скорость коррозии уменьшается с увеличением анодного тока. Скорость коррозии алюминия в щелочном растворе может быть снижена легированием его небольшими добавками индия: 0,02—0,1 % (по массе), или индия совместно с цинком и висмутом, % (по массе): Zn-4, Bi-0,1 и In-0,025 [2.8.3]. При плотности тока 125 мА/см² достигается коэффициент использования Al 87 % при 20 °С.

Суммарная реакция восстановления кислорода воздуха в щелочном растворе может быть представлена уравнением



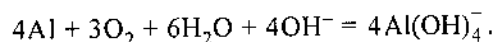
Скорость восстановления кислорода воздуха в щелочном растворе выше, чем в нейтральном растворе, и может быть значительно увеличена применением катализаторов. Катоды с серебряным катализатором могут длительное время работать при плотности тока 50 мА/см² при 20 °С и 100 мА/см² при 40 °С.

Воздух содержит CO₂, который вызывает карбонизацию раствора щелочи

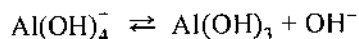


Карбонаты могут осаждаться на катоде и, блокируя активную поверхность, увеличивать поляризацию катода и соответственно снижать напряжение ХИТ. Поэтому при длительной работе необходимо удаление CO₂ из воздуха, например, с помощью извести.

Токообразующую реакцию в воздушно-алюминиевом ХИТ можно записать в виде уравнения



Как видно из уравнения токообразующей реакции, на каждый атом алюминия расходуется гидроксид-ион и соответственно молекула щелочи. Образующийся алюминат вызывает снижение напряжения, поэтому должен удаляться из электролита. Для этой цели применяют циркуляцию раствора электролита. В элементах электролит нагревается, а в циркуляционном контуре охлаждается. При охлаждении равновесие реакции



сдвигается вправо, что приводит к осаждению гидроксида алюминия и регенерации щелочи. Гидроксид алюминия можно отделить от раствора щелочи с помощью фильтра.

Конструкции и материалы. В качестве анодов используется алюминий высокой чистоты, легированный индием и другими металлами. Применяются пластины, порошки или стружка. Порошки или стружка загружаются между сетками в специальные рамки. В качестве катода служит газодиффузионный двух- или многослойный электрод, состоящий из диффузионного гидрофобного слоя, токопроводящей сетки и активного слоя, содержащего катализатор. Электролитом является раствор КОН (6—8 моль/л), в который некоторые фирмы добавляют ингибитор коррозии, например станнат натрия. В большинстве ХИТ используется принцип механической замены анодов, в некоторых ХИТ периодически заменяется раствор электролита. Конструкции этих ХИТ относительно мало отличаются от рассмотренных ранее конструкций ХИТ с соевым электролитом. Сложнее устроены ХИТ, имеющие контуры циркуляции электролита. Воздушно-алюминиевый ХИТ большой мощности отличается от обычных ХИТ и практически является электрохимической энергоустановкой (рис. 2.8.6). Раствор электролита с помощью насоса 3 поступает из батареи элементов 1 в теплообменник 4, где охлаждается, а затем в фильтр 5 резервуара раствора 7. Отфильтрованный раствор затем через термостат 8 и сепаратор 9 поступает в батарею элементов. Твердый осадок 6 из фильтра поступает на дно резервуара 7 и отсюда удаляется. В сепараторе 9 из раствора удаляются газы, прежде всего водород. Кроме приведенных на рис. 2.8.6 частей, энергоустановка имеет систему автоматики, а также может включать инвертор, преоб-

Рис. 2.8.6. Принципиальная структурная схема воздушно-алюминиевой электрохимической энергоустановки:

1 — батарея воздушно-алюминиевых элементов; 2 — воздух; 3 — насос; 4 — теплообменник; 5 — фильтр; 6 — осадок гидроксида алюминия; 7 — резервуар для хранения и регенерации раствора электролита; 8 — термостат; 9 — сепаратор для отделения и отвода водорода

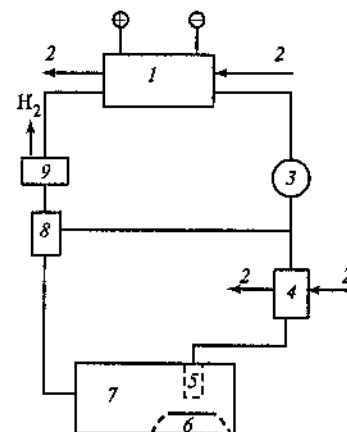


Таблица 2.8.3. Параметры воздушно-алюминиевых энергоустановок

Параметр, единица измерения	НПК «Альтен»	Eltech Systems
Номинальное напряжение, В	110 ± 15	100
Номинальный ток, А	35—60	50
Номинальная мощность, кВт	7	5
Емкость, А · ч	240	300
Удельная энергия, Вт · ч/кг	200	190
Плотность энергии, Вт · ч/л	160	—
Удельная мощность, Вт/кг	50	25
Масса, кг	130	211
Срок службы, годы	3	3
Ресурс, ч	3000	3000

разующий постоянный ток в переменный, трансформатор и систему использования выделяемой в элементах теплоты.

Параметры. Разрядное напряжение элементов при плотности тока 50—100 мА/см² (20 °С) и 150 мА/см² (50 °С) составляет 1,25—1,4 В, удельная энергия — 180—300 Вт · ч/кг и 150—200 Вт · ч/л. В табл. 2.8.3 приведены некоторые параметры электрохимических энергоустановок на основе воздушно-алюминиевых элементов с щелочным электролитом НПК «Альтен» (Россия, 1995 г.) и фирмы Eltech Systems (США, 1992 г.) [2.8.4].

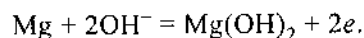
Разработчики и производители ХИТ. Применение ХИТ. Воздушно-алюминиевые ХИТ с щелочным электролитом и энергоустановки на их основе разрабатывали и изготавливали фирмы Alupower

(США, Канада), Eltech Systems и NDRE (США), НПК «Альтен» (Россия) и др. Были изготовлены и испытаны ХИТ мощностью от 120 Вт до 55 кВт и энергией от 8 до 190 кВт·ч. Обладая достоинствами воздушно-алюминиевых ХИТ с солевым электролитом, воздушно-алюминиевые ХИТ с щелочным электролитом имеют более высокие значения удельной мощности (20—50 Вт/кг), что открывает возможность их применения для энергоснабжения устройств и объектов средней мощности (десятки и сотни киловатт), включая электромобили, аварийные системы, отдаленные районы и др. Гибридные энергоустановки на основе воздушно-алюминиевых ХИТ и батарей свинцовых аккумуляторов прошли успешные испытания в США, Канаде и России на электромобилях. Однако сложность обслуживания, высокая скорость коррозии анодов при отсутствии тока, относительно высокая стоимость генерируемой энергии и другие недостатки привели к снижению интереса к этим ХИТ в последние годы.

2.8.4. ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ СИСТЕМЫ $Mg-MnO_2$ С СОЛЕВЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

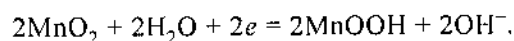
Как следует из табл. 2.8.1, магний имеет преимущество перед цинком по значениям потенциала и теоретической емкости. Кроме того, запасы магния в земной коре существенно выше запасов цинка. С целью замены цинка в ХИТ с солевыми электролитами были разработаны ХИТ системы диоксид марганца-магний ($Mg-MnO_2$). В связи с высокой скоростью коррозии магния в растворе $NaCl$ в качестве электролита используется раствор $Mg(ClO_4)_2$.

Электродные, побочные и токообразующая реакции в ХИТ. Анодная реакция протекает в соответствии с уравнением

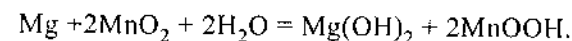


Магний в нейтральном растворе корродирует с выделением водорода по реакции, приведенной в § 2.8.2. Вследствие этой реакции стационарный потенциал магния становится положительнее равновесного потенциала, на электроде выделяется водород (0,93 л на 1 г растворенного магния) и генерируется теплота (353 кДж/моль или 14,5 кДж/г). Скорость растворения магния возрастает при увеличении анодного тока (отрицательный дифференц-эффект), поэтому в раствор электролита вводят ингибитор коррозии магния Li_2CrO_4 , а в катод — $BaCrO_4$.

Катодная реакция может быть представлена уравнением



Токообразующая реакция выражается уравнением



Конструкции и материалы. Производятся марганцево-магниевые ХИТ цилиндрической конфигурации в двух конструктивных формах: обычной и с внутренним анодом. Обычная форма аналогична форме цилиндрических марганцево-цинковых ХИТ с солевым электролитом. Элемент имеет внешний магниевый стакан, являющийся анодом, и внутренний прессованный или полученный экструзией катод с графитовым центральным токоотводом. Элемент снабжен клапаном для отвода газа при повышении давления. Элемент с внутренним анодом (рис. 2.8.7) имеет два катода 1 с внешней и внутренней сторон магниевое цилиндрическое анода 2. Анод отделяется от катода пористым бумажным сепаратором с раствором электролита. Катодный токоотвод 3 находится как в центре цилиндра, так и образует внешний цилиндр элемента. Элемент помещается в стальной луженый корпус. Магниевый анод содержит небольшие добавки алюминия и цинка. Катод состоит из, % (по массе): ацетиленовой сажи — 10, хромата бария — 3, гидроксида магния (буферная добавка) — 1, диоксида марганца — остальное. На 10 мас. ч. сухого вещества вводят 4 мас. ч. раствора электролита. Электролит содержит 1,2—2 моль/л $Mg(ClO_4)_2$ и 0,2 г/л хромата лития.

При создании батарей элементов учитывается необходимость отвода теплоты при 20 °С и выше и изоляции при низких температурах окружающей среды. Принимается во внимание также необходимость удаления водорода.

Параметры. Напряжение разомкнутой цепи составляет 1,9—2,0 В, разрядное напряжение 1,6—1,7 В, что на 0,4—0,5 В выше напряжения марганцево-цинкового элемента с солевым электролитом (рис. 2.8.8). Из-за частичной пассивации магния наблюдается падение («провал») напряжения. Задержка с выходом на режим возрастает с увеличением длительности перерыва в работе и при понижении температуры. Так, с понижением температуры с 20 до -20 °С задержка возрастает с 0,5 с до 3,5 с. При невысоких токах разрядная кри-

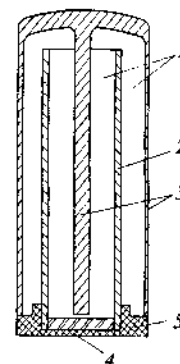


Рис. 2.8.7. Схема марганцево-магниевого цилиндрического элемента с внутренним магниевым анодом [О.21]:

1 — катоды; 2 — анод, покрытый сепаратором с электролитом; 3 — токоотвод катода; 4 — токоотвод анода; 5 — дно элемента

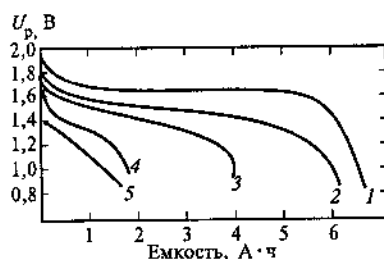


Рис. 2.8.8. Разрядные кривые марганцево-магниевого (кривые 1—4) и марганцево-цинкового элементов (кривая 5) типоразмера 373 при 20 °С и токах, мА: 13 (1), 100 (2 и 5), 200 (3) и 1200 (4) [О.21]

вая имеет пологий характер. Емкость марганцево-магниевого элемента значительно выше емкости марганцево-цинкового (рис. 2.8.8). С уменьшением температуры напряжение и емкость ХИТ снижаются. Так, при температуре –20 °С емкость элемента при 20-часовом режиме разряда составляет лишь около 20 % емкости, получаемой при 20 °С. Элементы с внутренним анодом работоспособны при невысокой нагрузке и температурах до –40 °С. Из-за значительного выделения теплоты марганцево-магниевого ХИТ могут работать при температуре окружающей среды –50 °С и ниже. Удельная энергия ХИТ при непрерывном разряде до конечного напряжения 1,25 В и нормированных токах $j_p = 0,01—0,04$ лежит в пределах 100—120 Вт·ч/кг и 160—200 кВт·ч/м³. Марганцево-магниевого ХИТ характеризуются хорошей сохраняемостью. Саморазряд составляет 2—4 % в год при 20 °С и 20 % в год при 55 °С. В табл. 2.8.4 приведены некоторые параметры ХИТ, выпускаемых в США [О.21].

Таблица 2.8.4. Параметры марганцево-магниевого первичных ХИТ

Обозначение по ANSI	Обозначение по МЭК	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г	Емкость, А·ч*	
					конструкции	
					обычной	с внутренним анодом
N	R1	12	30,2	5	0,5	—
B	—	19,2	53,1	26,5	2,0	—
C	R14	26	50	45	—	3,0
1LM	—	22,4	84,2	59	4,5	—
D	R20	34	61	105	—	7,0
FD	—	41,7	49,1	125	—	8,0
№ 6	—	63,5	159,0	1000	—	65

* При 50-часовом разряде.

Производители и применение. Марганцево-магниевого ХИТ производят в США фирмы Rayovac (обычная конструкция) и ACR Electronics (конструкция с внутренним анодом) [О.21].

К преимуществам этих ХИТ относятся высокая удельная энергия, работоспособность при низких температурах окружающей среды, хорошая сохраняемость даже при повышенных температурах, относительно невысокая стоимость.

К их недостаткам относятся высокий саморазряд при прерывистом разряде, задержка выхода на режим, выделение водорода. Этими недостатками объясняется отсутствие массового производства данных ХИТ.

Марганцево-магниевого ХИТ нашли применение в военной технике: средствах связи (в радиоприемниках-передатчиках), системах обучения и др. [О.21].

Список литературы к разд. 2.8

2.8.1. Клейменов Б.В., Дьячков Е.В., Коровин Н.В. Воздушно-алюминиевая батарея погружного типа // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики. Саратов: Изд-во СГУ, 1999. С. 195.

2.8.2. Коровин Н.В., Клейменов Б.В. Комбинированные источники тока на основе воздушно-металлических элементов // Материалы Международного симпозиума «Приоритетные направления в развитии ХИТ». Иваново: Изд. Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ), 2001. С. 7.

2.8.3. Mideen A.Sh., Ganesan M., Anbukulandainathan M. et al. Development of new Al-alloys. // J. Power Sources. 1987. V. 27. P. 235—244.

2.8.4. Материалы презентации НИИ «Альтен».

Часть третья

**РЕЗЕРВНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ
ИСТОЧНИКИ ТОКА**

Раздел 3.1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

3.1.1. Особенности и классификация резервных ХИТ

3.1.2. Параметры резервных ХИТ

Список литературы к разд. 3.1

3.1.1. ОСОБЕННОСТИ И КЛАССИФИКАЦИЯ РЕЗЕРВНЫХ ХИТ

Определение и типы резервных ХИТ. Первичные ХИТ, которые производятся и хранятся в неактивированном состоянии и перед началом разряда активируются (приводятся в рабочее состояние) тем или иным способом, получили название резервных ХИТ. К основным особенностям этих ХИТ относятся:

возможность их длительного хранения в неактивированном состоянии;

относительно короткий срок разряда, который, как правило, проводится однократно и непрерывно;

использование энергоемких и (или) высокоактивных реагентов; высокие значения удельной мощности.

В данном разделе приводятся в основном сравнительные характеристики резервных ХИТ. Более подробно резервные ХИТ будут рассмотрены в других разделах этой части. Дополнительные сведения о резервных ХИТ можно получить в справочной литературе, монографиях и оригинальных статьях [О.7, О.21, 3.1.1—3.1.8].

Классификация резервных ХИТ. В зависимости от способа активации все резервные ХИТ подразделяются на четыре типа:

водоактивируемые ХИТ;

ХИТ, активируемые раствором электролита;

газоактивируемые ХИТ;

тепловые батареи (ХИТ, активируемые теплотой).

Водоактивируемые ХИТ активируются заливкой водой или погружением в воду. Резервные ХИТ могут активироваться водным раствором электролита: кислоты, щелочи или соли или неводным раствором электролита. Резервные ХИТ, активируемые водными растворами кислот и щелочей или неводными электролитами получили название ампульных ХИТ. К резервным также можно отнести некоторые воздушно-магниевые и воздушно-алюминиевые однократные ХИТ, рассмотренные в разд. 2.9.

В качестве газообразного активатора резервных ХИТ применяется аммиак. Тепловые батареи содержат эвтектическую смесь хлоридов

щелочных металлов в качестве электролита, который при невысоких температурах обладает очень низкой электрической проводимостью, поэтому разряда ХИТ не происходит. При плавлении электролита ХИТ активируются.

Кратко охарактеризуем различные виды резервных ХИТ.

Водоактивируемые ХИТ. В качестве анодных материалов обычно используются магниевые сплавы, реже цинк. Катодными реагентами служат малорастворимые хлориды серебра, меди или свинца или диоксид свинца. Электролитом является хлорид натрия, который при активации растворяется в воде и обеспечивает ионную проводимость. Активация может также проводиться заливкой ХИТ морской водой или погружением ХИТ в морскую воду. Первые водоактивируемые ХИТ (системы Mg-AgCl) появились в 1943 г. (США), в 1949 г. началось производство ХИТ системы Mg-CuCl.

К достоинствам водоактивируемых ХИТ относятся простота устройства и активации, способность работать при низких температурах после активации, высокие (для системы Mg-AgCl) и средние (для других систем) удельные энергии и мощности (табл. 3.1.1). К недостаткам ХИТ можно отнести высокий саморазряд после активации, токи утечки в батареях ХИТ и высокую стоимость ХИТ системы Mg-AgCl.

Водоактивируемые ХИТ применяются в морских сигнальных устройствах, спасательных средствах, на буях, геофизической аппаратуре, метеорологических шарах-зондах; ХИТ системы Mg-AgCl — в торпедах и акустических буях.

ХИТ, активируемые раствором электролита (ампульные ХИТ). Ампульные ХИТ получили распространение в начале 50-х годов XX в. В ампульных ХИТ раствор электролита хранится в отдельной емкости (ампуле) и заливается в ХИТ при активации. Применяемые в настоящее время ампульные ХИТ можно разделить на ХИТ с водными и неводными электролитами. В первых анодами служат цинк, свинец или магний, катодными материалами — оксид серебра, диоксид свинца или марганца, электролитами — растворы кислот, щелочи или соли. Во втором типе ХИТ анодом является литий, катодными материалами — тионилхлорид, диоксид серы, пентаоксид ванадия или сульфид железа, электролитами — неводные растворы солей лития. Активация происходит за очень короткое время (от долей секунды до нескольких секунд). К достоинствам ампульных ХИТ относятся длительная сохраняемость в неактивированном состоянии (10 и более лет), высокая удельная мощность, а для некоторых — и удельная энергия, широкий диапазон рабочих температур (для большинства ХИТ).

Таблица 3.1.1. Некоторые параметры основных резервных ХИТ

Группа ХИТ	Система	Напряжение, В	Температура окружающей среды, °С	Удельная энергия	
				Вт · ч/кг	Вт · ч/л
Водоактивируемые	Mg NaCl CuCl	1,5—1,2	–60—65	45—75	50—100
	Mg NaCl PbCl ₂	1,0—0,8	–60—65	45—60	50—200
	Mg NaCl AgCl	1,6—1,3	–60—65	100—150	180—300
Активируемые раствором электролита	Zn KOH AgO	1,5—1,35	–40—60	20—80	100—200
	Pb HBF ₄ PbO ₂	1,7—1,5	–40—60	10—30	—
	Li LiBF ₄ , МФ V ₂ O ₅	3,3—3,1	–55—75	50—60	100—110
	Li Неводный FeS ₂	1,5—1,4	–40—60	50—70	150
	Li LiAsF ₆ , AN SO ₂	2,8	–55—70	80—100	100—200
	Li LiAlCl ₄ SOCl ₂	3,5	–55—70	80—150	180—300
	Mg Mg(ClO ₄) ₂ MnO ₂	1,6—1,3	–50—20	80—100	—
Активируемые аммиаком	Mg NH ₄ SCN, NH _{3,ж} PbO ₂	2,6	–55—70	45—60	80—100
	Zn NH ₄ SCN, NH _{3,г} PbO ₂	1,7—1,5	–55—70	25	60
Тепловые батареи	Ca LiCl, KCl CaCrO ₄	2,5—2,2	–55—75	До 10	До 35
	Li LiCl, KCl FeS ₂	2,0—1,6	–55—75	До 40	До 100

Примечание. Индексы «ж» и «г» обозначают жидкое или газовое состояние.

К недостаткам можно отнести короткое время работы и малый допустимый срок хранения в активированном состоянии.

Ампульные ХИТ применяются в авиакосмической и военной технике.

ХИТ, активируемые аммиаком. Анодом служит либо магний, либо цинк, катодным компонентом — *m*-динитробензол (*m*-ДНБ) или диоксид свинца, электролитом — роданиды аммиака. Активация производится либо жидким, либо газообразным аммиаком. К достоинствам ХИТ относятся длительная сохраняемость в неактивированном состоянии и широкий диапазон рабочих температур. Недостатками являются относительно медленная активация и небольшое время разряда. В СССР газоактивируемые ХИТ не производились, не производятся они и в России, поэтому в справочнике нет раздела, посвященного этому типу ХИТ.

Тепловые ХИТ. Промышленный выпуск тепловых ХИТ (батарей) начался в конце 40-х годов XX в. Анодами первоначально служили кальций и магний. В последние годы для этой цели в основном при-

меняются сплавы лития. Катодами в кальциевых ХИТ ранее служил хромат кальция, в литиевых ХИТ используется дисульфид железа и пентаоксид ванадия. В качестве электролита используется смесь хлоридов лития и калия. При нагревании до 450 °С и выше, осуществляемом обычно с помощью пиротехнических составов, электролит расплавляется и элементы активируются. Время активации составляет 0,1—3 с. ХИТ конструктивно выполняется в виде батареи, состоящей из большого числа последовательно соединенных элементов и чередующихся нагревателей. К достоинствам тепловых ХИТ относятся высокая удельная мощность, способность работать в широком диапазоне температур окружающей среды и длительная сохранность в неактивированном состоянии. Недостатками ХИТ являются короткий срок разряда из-за остывания электролита и невысокая степень использования активных масс. Тепловые ХИТ применяются в военной технике: в артиллерийских снарядах, ракетах и т.п.

3.1.2. ПАРАМЕТРЫ РЕЗЕРВНЫХ ХИТ

Напряжение. В зависимости от типа ХИТ разрядное напряжение изменяется от 1,3 до 3,5 В (см. табл. 3.1.1).

Характер разрядных кривых зависит от типа ХИТ. Так, разрядные кривые ХИТ систем Li-SO_2 и Li-SOCl_2 практически горизонтальны, кривые водоактивируемых ХИТ после подъема в начале разряда также остаются достаточно пологими. Напряжение ХИТ, активируемых аммиаком, в процессе разряда непрерывно уменьшается, а разрядная кривая тепловых батарей проходит через максимум.

Время активации и разряда. Удельная мощность. Активация водой, а также растворами электролитов при комнатных температурах в среднем продолжается около секунды, примерно 2—3 с необходимо для достижения максимального напряжения тепловых батарей. Продолжительность разряда составляет от нескольких секунд до десятков минут у тепловых и ампульных ХИТ, до нескольких дней — у водоактивируемых и аммиачных ХИТ, до месяца и более — у хлоридно-серебряно-магниевых и диоксидно-серно-литиевых ХИТ. Удельная мощность резервных ХИТ в значительной степени зависит от времени разряда. У ампульных серебряно-цинковых, у водоактивируемых хлоридно-серебряно-магниевых и тепловых батарей при коротких разрядах (порядка 1—10 с) она достигает 1 кВт/л.

Удельная энергия. Как следует из табл. 3.1.1, удельная энергия резервных ХИТ изменяется в широком диапазоне. У тепловых ХИТ с кальциевым анодом она не превышает 10 Вт · ч/кг, у ХИТ с литиевым анодом — 40 Вт · ч/кг, у водоактивируемых ХИТ с катодом на основе

хлорида серебра достигает 150 Вт · ч/кг. У большинства резервных ХИТ удельная энергия находится в диапазоне 40—60 Вт · ч/кг.

Список литературы к разд. 3.1

- 3.1.1. Pucher L. Cuprous Chloride-Magnesium Reserve Battery // J. Electrochem. Soc. 1952. V. 99. P. 209.
- 3.1.2. Margalit N. Cathodes for Seawater Activated Cells // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. P. 1005.
- 3.1.3. Biggar A.M. Reserve Battery Requiring Two Simultaneous Forces for Activation // Proc. 24th Annual Power Sources Symp. Pennington: Electrochemical Soc., 1974.
- 3.1.4. Doddapeneni H., Chua D.L., Nelson J. Development of a Spin Activated, High Rate, Li/SOCl_2 Bipolar Reserve Battery // Proc. 30th Annual Power Sources Symp. Pennington: Electrochemical Soc., 1982.
- 3.1.5. Freund J.M., Spindler W.C. Low Temperature Nonaqueous Cells // The Primary Battery. V. 1 / Ed. G.W. Heise and N.C. Cahoon. N.Y.: Wiley, 1971.
- 3.1.6. Horning R.J. Small Litium / Vanadium Pentoxide Reserve Cells // Proc. 10th Intersoc. Energy Convers. Eng. Conf., 1975.
- 3.1.7. Kuper W.E. A Brief History of Thermal Batteries // Proc. 36th Power Sources Conf. Cherry Hill, 1994.
- 3.1.8. Кукоз Ф.И., Труш В.В., Кондратенков В.И. Тепловые химические источники тока. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1989.

Раздел 3.2

ВОДОАКТИВИРУЕМЫЕ ХИТ

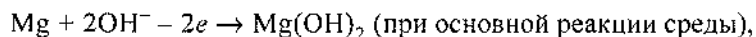
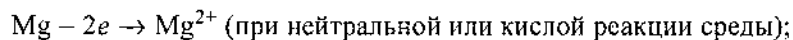
СОДЕРЖАНИЕ

- 3.2.1. Характеристика систем
3.2.2. Конструкции и параметры ХИТ
3.2.3. Производители ХИТ. Области применения

3.2.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМ

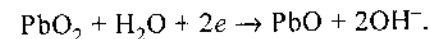
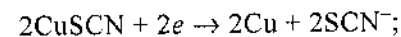
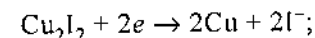
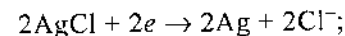
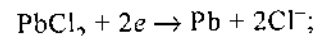
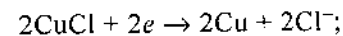
Общие понятия. Водоактивируемые ХИТ — это первичные источники тока, которые хранятся в сухом состоянии и активируются природной водой (пресной или морской). Анодами в ХИТ обычно служат сплавы магния, активными материалами катодов — хлориды меди, серебра или свинца, иодид и тиоцианат (роданид) меди и оксид свинца. К достоинствам водоактивируемых ХИТ относятся надежность и безопасность, длительная сохраняемость в неактивированном состоянии, невысокая стоимость (за исключением ХИТ с хлоридом серебра), быстрота и простота активации. Недостатками этих ХИТ являются нецелесообразное использование активных материалов, высокая скорость саморазряда в активированном состоянии, невысокая плотность тока у ХИТ с катодами без серебра и высокая стоимость ХИТ с катодами на основе хлорида серебра.

Электродные и токообразующие реакции. Основные реакции, протекающие на магниевом аноде:

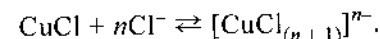


были рассмотрены в разд. 2.8. Там же было показано, что магний в воде и в водных растворах подвергается коррозии с выделением водорода, а в основных и щелочных растворах пассивируется. Коррозионный процесс сопровождается тепловыделением, вызывает саморазряд и потерю магния и смещает потенциал анода в сторону положительных значений. Скорость коррозии магния возрастает при анодной поляризации (отрицательный дифференц-эффект) и при повышении температуры. Легирование магния некоторыми металлами несколько замедляет коррозию и повышает верхний предел тока пассивации. Вместе с тем тепловыделение вследствие коррозии магния позволяет использовать водоактивируемые ХИТ при низких температурах внешней среды (до -55°C).

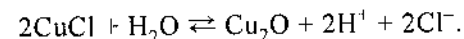
Катодные реакции в наиболее простом виде могут быть представлены уравнениями:



Наряду с указанными реакциями могут протекать побочные процессы. Так, хлорид меди частично растворим в воде, причем с увеличением концентрации хлорид-ионов растворимость хлорида меди растет вследствие образования комплексных катионов, например, по реакции



Кроме того, происходит гидролиз хлорида меди



Растворение и гидролиз меди приводят к саморазряду положительного электрода. Кроме того, ионы меди контактно восстанавливаются на магнии, образующиеся медные микрокатоды ускоряют коррозию магния. Растворимость других катодных активных веществ значительно меньше, а устойчивость выше, чем растворимость хлорида меди.

Токообразующие реакции, значения ЭДС, теоретической удельной энергии и напряжения разомкнутой цепи водоактивируемых ХИТ приведены в табл. 3.2.1, из которой видно, что из-за коррозионных процессов напряжение разомкнутой цепи примерно на 1 В меньше ЭДС.

Таблица 3.2.1. Теоретические параметры электрохимических систем водоактивируемых ХИТ

Катод	Токообразующая реакция	ЭДС, В	$U_{\text{раз}}$, В	Удельная энергия, Вт · ч/кг
CuCl	$2\text{CuCl} + \text{Mg} = 2\text{Cu} + \text{MgCl}_2$	2,51	1,5—1,6	595
PbCl ₂	$\text{PbCl}_2 + \text{Mg} = \text{Pb} + \text{MgCl}_2$	2,1	1,2—1,2	311
Cu ₂ I ₂	$\text{Cu}_2\text{I}_2 + \text{Mg} = 2\text{Cu} + \text{MgI}_2$	2,2	1,5—1,6	389
CuSCN	$2\text{CuSCN} + \text{Mg} = 2\text{Cu} + \text{Mg}(\text{SCN})_2$	2,1	1,5—1,6	415
AgCl	$2\text{AgCl} + \text{Mg} = 2\text{Ag} + \text{MgCl}_2$	2,58	1,6—1,7	445
PbO ₂	$\text{PbO}_2 + \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{PbO} + \text{Mg}(\text{OH})_2$	2,94	1,9—2,0	590

3.2.2. КОНСТРУКЦИИ И ПАРАМЕТРЫ ХИТ

Компоненты. Анод выполняется в виде тонкого листа или пластины из сплава магния. В России обычно используются деформированные сплавы МА-8, % (по массе): 1,5—2,5 Мп и 0,15—0,25 Се и МА-2, % (по массе): 3—4 Аl, 0,2—0,8 Zn, 0,15—0,5 Мп. В США применяются в основном сплав AZ61, % (по массе): 5,8—7,2 Аl, 0,4—1,5 Zn, 0,15—0,25 Мп, примеси Si, Ca, Cu, Ni, Fe, а также сплав Z31, близкий по составу сплаву МА-2, % (по массе): 2,5—3,5 Аl, 0,6—1,4 Zn, 0,15—0,7 Мп, примеси Si, Ca, Cu, Ni, Fe) [О.21]. В ХИТ, применяемых в электрических торпедах, используются сплавы, содержащие таллий или свинец: MELMAG 75, % (по массе): 4,6—5,6 Аl, 6,6—7,6 Тl, 0,3 Са и примеси Мп, Si, Ni, Fe и AP65, % (по массе): 6,0—6,7 Аl, 4,4—5,0 Pb, 0,4—1,5 Zn, 0,15—0,30 Мп и примеси [О.21].

Катоды состоят из активной массы и токоотвода (металлической сетки). Они изготавливаются прессованием, прокаткой, намазкой активной массы на сетку или протяжкой металлической сетки через расплав активной массы. Катод из хлорида серебра готовится путем плавления и литья в форму, прокатки в виде листов толщиной примерно 0,08 мм. Эти катоды не имеют токоотводов и никаких добавок. Для обеспечения первоначальной электрической проводимости поверхность хлорида серебра восстанавливают до металлического серебра в растворе для проявления фотографий. В другом способе электрод готовят из серебряной фольги путем анодной обработки в растворе NaCl. Электрод на основе диоксида свинца получают электроосаждением слоя PbO₂ из раствора нитрата свинца на основу из запассивированной стали. Составы активных масс некоторых катодов приведены в табл. 3.2.2.

Сепараторы. Применяются два типа сепараторов. В ХИТ большой мощности с проточным электролитом сепараторы выполняют

Таблица 3.2.2. Составы катодных активных масс водоактивируемых ХИТ, % (по массе) [О.21]

Состав	Окислитель			
	иодид меди	хлорид меди	хлорид свинца	тиоцианат меди
Окислитель	73	95—100	80,7—82,5	75—80
Сера	20	—	—	10—12
Сажа или графит	7	—	9,6—9,8	7—10
Связующее	—	0—5	1,5—1,6	0—2
Воск	—	—	3,8	—
Добавка	—	—	2,3—4,3	2,3—4,4

функцию разделения электродов. В этом случае сепараторами служат стеклянные или пластмассовые шарики или полимерные волокна, расположенные по направлению потока жидкости. В наливных ХИТ (см. ниже) применяются пористые гигроскопические сепараторы, абсорбирующие раствор электролита. Для их изготовления используют некоторые виды бумаги, нетканые хлопковые материалы и др.

Электролитом служит морская вода, раствор хлорида натрия, образующийся при активации ХИТ, или раствор продуктов основной и побочных реакций.

Конструкции. Разработаны и используются батареи биполярной и монополярной конструкций. Монополярные элементы соединяются проволочными или фольговыми токоотводами. Биполярные электроды соединяются слоем графита и связующего, нанесенного на магниевый анод или на сшивку из медной проволоки (в ХИТ с хлоридом меди). В батареях повышенного напряжения биполярной конструкции возникают токи утечки. Однако из-за относительно невысокой электрической проводимости электролита (для морской воды 2,9 См/м при 0 °С и 5,85 См/м при 30 °С) токи утечки в водоактивируемых ХИТ обычно невелики. В батареях, в которых используются электролиты с более высокой проводимостью, распределительные каналы между элементами имеют высокое электрическое сопротивление, существуют также другие способы снижения токов утечки.

Применяются батареи погружного, наливного и проточного типов. Корпус *батареи погружного типа* имеет отверстия и щели или не имеет дна. При погружении морская вода поступает снизу и (или) сбоку и активирует ХИТ. Время работы может варьировать от нескольких минут до нескольких дней. *Наливные ХИТ* имеют сепараторы, пропитанные раствором хлорида натрия и затем высушенные. На рис. 3.2.1 представлена схема наливной батареи системы Mg-AgCl. Для активации ХИТ заливаются пресной или морской водой. Активация продолжается от 3 до 30 мин в зависимости от температуры и солености воды. Время разряда их составляет от получаса до суток. В *проточных батареях* морская вода принудительно дви-

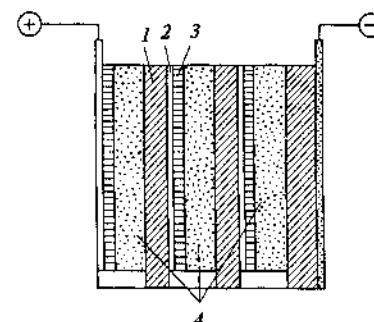


Рис. 3.2.1. Схема водоактивируемой батареи системы Mg-AgCl:

1 — анод; 2 — металлическая фольга или сетка; 3 — хлорид серебра; 4 — гигроскопический сепаратор, содержащий NaCl

гается между электродами. Специальный насос обеспечивает рециркуляцию воды. Благодаря циркуляции электролита, повышения температуры из-за выделения теплоты и применения непассивирующихся анодов достигаются высокие плотности тока (до 5 А/м^2) и удельная мощность (до $1,2 \text{ кВт/кг}$). Время разряда не превышает 15 мин.

Параметры ХИТ. Разрядные кривые элементов в составе батарей приведены на рис. 3.2.2, батарей из двух элементов «Дымок» (системы Mg-PbO_2) и «Маячок» (системы Mg-CuCl) — на рис. 3.2.3. Как видно, изменение разрядного напряжения ХИТ систем с катодами на основе соединений меди и хлорида серебра или свинца, активированных морской водой, относительно невелико. В то же время разрядное напряжение ХИТ системы Mg-PbO_2 непрерывно уменьшается. Это вызвано пассивацией катода из-за образования неактивной фазы оксида свинца. С повышением солесодержания электролита и температуры разрядные напряжение и емкость увеличиваются. В табл. 3.2.2 приведены обобщенные параметры водоактивируемых ХИТ различных фирм.

В связи с тем что магний и некоторые катодные материалы неустойчивы во влажном воздухе, они в неактивированном состоянии хранятся в герметичной упаковке. Срок сохраняемости сухих упакованных ХИТ неограничен, а в диапазоне температур от -50 до $+40^\circ\text{C}$ при относительной влажности 90 % для неупакованных ХИТ он

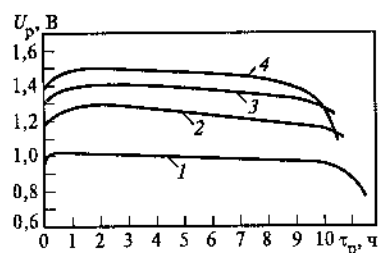


Рис. 3.2.2. Разрядные кривые погружных батарей, активируемых водой с солесодержанием 1,5 % при 0°C [0.21]. Внешнее сопротивление на каждую батарею 80 Ом (на отдельные элементы от 5 до 7,27 Ом):

1 — Mg-PbCl_2 (5 Ом); 2 — Mg-CuSCN (6,15 Ом); 3 — $\text{Mg-Cu}_2\text{I}_2$ (6,67 Ом); 4 — Mg-AgCl (7,27 Ом)

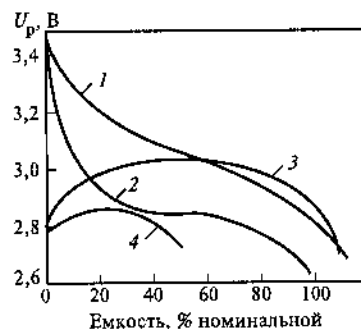


Рис. 3.2.3. Разрядные кривые наливных водоактивируемых батарей «Дымок» (1, 2) и «Маячок» (3, 4): активация соленой водой при 30°C (1, 3) и пресной водой при 1°C (2, 4)

Таблица 3.2.2. Обобщенные параметры водоактивируемых погружных ХИТ

Система	Напряжение, В	Время активации*, с	Срок службы, ч	Удельная энергия	
				Вт · ч/кг	Вт · ч/л
Mg-CuCl	1,5—1,2	1/60	0,5—24	60—80	100—110
$\text{Mg-Cu}_2\text{I}_2$	1,5—1,25	1/60	2—20	60—80	60—110
Mg-CuSCN	1,45—1,15	1/60	2—20	60—80	60—100
Mg-PbCl_2	1,1—0,8	1/15	2—15	50—70	60—100
Mg-AgCl	1,6—1,3	1/60	0,1—500	100—150	180—300
Mg-PbO_2	1,6—1,3	1/60	1—3	—	—

* В числителе указано время активации в морской воде при температуре 35°C , в знаменателе — при температуре 0°C .

составляет 90 дней. Сроки сохраняемости активированных ХИТ невелики. ХИТ после активации могут работать при температурах окружающей среды в диапазоне от -60 до $+65^\circ\text{C}$.

3.2.3. ПРОИЗВОДИТЕЛИ ХИТ. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Производители ХИТ. В России водоактивируемые ХИТ производят предприятия «Кузбассэлемент» («Маячок», МХМ), «Уралэлемент» («Дымок») и «Энергия», г. Елец («Дымок М», «Дымок 2»). Параметры ХИТ приведены в табл. 3.2.3 и 3.2.4. Резервные водоактивируемые ХИТ выпускаются также рядом зарубежных фирм, в частности фирмой Eagle-Picher Industries [0.21].

Таблица 3.2.3. Параметры (при непрерывном разряде) водоактивируемых ХИТ, выпускаемых в России

Параметр	«Маячок 1М»	«Маячок 2М»	«Дымок»	«Дымок М»	«Дымок 2»	15-9АМ
Начальное напряжение, В	1,8	1,8	3,0	3,6—5,1	2,7—2,3	18—23,6
Конечное напряжение, В	1,8	1,8	2,4	2,4	—	—
Продолжительность работы, ч	11	16	1,33	2,0	Емкость $3 \text{ А} \cdot \text{ч}$	Емкость $1,3 \text{ А} \cdot \text{ч}$
Сопротивление внешней цепи, Ом	17,85	17,85	5,5	4,0	—	—

Окончание табл. 3.2.3

Параметр	«Маячок 1М»	«Маячок 2М»	«Дымок»	«Дымок М»	«Дымок 2»	15-9АМ
Гарантийный срок хранения, мес	66	66	72	72	72	72
Размеры, мм	48×21××115	61×31××114	53×21××110	76×41××100	48×28××100	89,5×79,5××90
Масса, кг	0,085	0,155	0,092	0,35	0,1	0,8

Таблица 3.2.4. Параметры (при прерывистом разряде) водоактивируемых ХИТ, выпускаемых АО «Кузбассэлемент»

Батарея	Напряже-ние, В	Продолжи-тельность работы, ч/сут	Сопротив-ление внешней цепи, Ом	Гарантий-ный срок хранения, мес	Размеры, мм	Масса, кг
27МХМ	27	0,33	30	24	85×78×104	0,45
28МХМ-0,1	27/9,5*	2	260; 540	36	90×68×38	1,65

* В числителе — начальное, в знаменателе — конечное напряжение.

Области применения. Наливные батареи используются в морских и воздухоплавающих сигнальных устройствах, спасательных средствах, буюх кратковременного действия, метеорологических зондах и радиозондах. Погружные ХИТ применяются в спасательных устройствах, буюх длительного действия, для питания научной и контрольной морской аппаратуры. Батареи с катодом на основе хлорида серебра применяются в электрических торпедах [О.21], звуковых буюх, петардах и других устройствах, требующих либо большой удельной мощности, либо длительного срока работы.

Раздел 3.3 АМПУЛЬНЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

- 3.3.1. Общие сведения
- 3.3.2. Типы ампульных ХИТ. Токообразующие реакции
- 3.3.3. Параметры и конструкции ампульных батарей
- 3.3.4. Сохраняемость. Отказы
- 3.3.5. Экономические и экологические показатели
- Список литературы к разд. 3.3

3.3.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Ампульные батареи представляют собой разновидность резервных ХИТ. Это — сухозаряженные электрические батареи одноразового действия, у которых электролит до использования хранится в ампулах отдельно от источников тока и заливается непосредственно перед их использованием. Такие источники энергии необходимы для питания различной аппаратуры: космических объектов, торпед, телеметрических систем управления ракет и управляемых снарядов.

Для этих областей применения важное значение имеют максимальное снижение массы и уменьшение объема источников тока, их работоспособность при интенсивных режимах разряда и готовность в любой момент к использованию. Важными являются также присущие батареям этого типа качества: высокая надежность при больших механических нагрузках, минимальная потребность в уходе во время хранения и очень высокая сохраняемость в сухом заряженном состоянии. Ампульные батареи наиболее полно удовлетворяют этим требованиям, так как сочетают в себе многолетний срок хранения с постоянной готовностью к разряду форсированным режимом.

Резервные батареи получили распространение в 50-е годы XX в. [О.7, О.21, 3.3.1, 3.3.2]. В них используются электрохимические системы, включающие в себя высокоэнергоемкие активные материалы, способные обеспечить высокую удельную мощность и энергию, но интенсивно саморазряжающиеся при хранении в залитом заряженном состоянии. В сухом заряженном виде до активации они сохраняют энергию в течение времени, исчисляющегося десятиями и даже несколькими десятками лет. В большинстве случаев это — автоматические устройства, способные безотказно действовать в требуемый момент без длительной предварительной подготовки, проверки, подзарядов и т.п. При автоматической (механической или электрической) актива-

ции время приведения в действие может составить до 0,2 с для батарей малых размеров и до 2 с для батарей, имеющих большие габариты.

3.3.2. ТИПЫ АМПУЛЬНЫХ БАТАРЕЙ. ТОКООБРАЗУЮЩИЕ РЕАКЦИИ

В батареях используют несколько электрохимических систем. При разрядах в них протекают такие же электрохимические реакции, как и в обычных первичных источниках тока (табл. 3.3.1).

Батареи первых пяти систем обычно приводятся в действие автоматически и предназначены для коротких режимов разряда. В сухом заряженном состоянии они могут храниться до 10 лет, но срок хранения после заливки составляет несколько часов, в отдельных случаях — несколько суток. Марганцево-магниевая батарея, в которой используется менее агрессивный электролит, может приводиться в действие вручную и разряжаться при более длительном режиме (до 100 ч). Срок хранения в сухом заряженном состоянии от 3 до 5 лет.

3.3.3. ПАРАМЕТРЫ И КОНСТРУКЦИЯ АМПУЛЬНЫХ ХИТ

Параметры. Энергоемкость и работоспособность ХИТ рассматриваемых электрохимических систем характеризуется данными табл. 3.3.2.

Быстрый саморазряд в залитом состоянии серебряно-цинковых батарей (СЦ-батарей) ампульного типа связан с требующимся почти мгновенным приведением их в действие, в связи с чем применяются сепараторы, быстро пропитывающиеся электролитом. Восстановление Ag на цинковом электроде сопровождается образованием дендритов, растущих по направлению к положительному электроду, и возникновением электропроводящих мостиков.

Саморазряд ампульных свинцовых батарей связан с взаимодействием активных масс электродов с агрессивным электролитом. Мар-

Таблица 3.3.1. Токообразующие реакции в ампульных батареях

Система	Токообразующие реакции
Zn KOH AgO	$\text{AgO} + \text{Zn} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag} + \text{Zn(OH)}_2$ (3.3.1)
Zn H ₂ SO ₄ PbO ₂	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3.3.2)
Cd H ₂ SO ₄ PbO ₂	$\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{CdSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3.3.3)
Pb HClO ₄ PbO ₂	$\text{PbO}_2 + 4\text{HClO}_4 + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Pb(ClO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3.3.4)
Pb HBF ₄ PbO ₂	$\text{PbO}_2 + 4\text{HBF}_4 + \text{Pb} \rightarrow 2\text{Pb(BF}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3.3.5)
Mg Mg(ClO ₄) ₂ MnO ₂	$2\text{MnO}_2 + \text{Mg(ClO}_4)_2 + \text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnOOH} + \text{MgO} + \text{Mg(ClO}_4)_2$ (3.3.6)

Таблица 3.3.2. Параметры ампульных ХИТ

Параметр	Система					
	AgO KOH Zn	PbO ₂ H ₂ SO ₄ Zn	PbO ₂ H ₂ SO ₄ Cd	PbO ₂ HClO ₄ Pb	PbO ₂ HBF ₄ Pb	MnO ₂ Mg(ClO ₄) ₂ Mg
Напряжение разомкнутой цепи $U_{р.ц.}$, В	1,86	2,84	2,4	1,92—2,0	1,92—2,0	2,2—1,8
Напряжение разряда U_p при нормированном токе C , В:						
0,2—0,5	1,5	2,4—2,1	2,1—1,8	1,8	1,7	1,6
5—10	1,3	1,8	1,7	1,6	1,5	1,3
Удельная мощность, Вт/кг	100—1000	25—500	25—200	До 250	До 100	—
Удельная энергия при нормированном токе C , Вт · ч/кг						
0,2—0,5	125—110	70—50	43—38	40	10	115*
5—10	70—40	40—20	20	20	—	80**
Удельная энергия при нормированном токе C , Вт · ч/дм ³						
0,2—0,5	220—180	280	128—82	67	—	—
5—10	55	220	43	—	—	—

* При нормированном токе 0,01 С.

** При нормированном токе 0,1 С.

ганцево-магниевые батареи саморазряжаются медленно и могут храниться в залитом состоянии до 1—2 мес.

Из перечисленных в табл. 3.3.2 батарей наибольший интерес представляют СЦ-батарей, на примере которых целесообразно рассмотреть присущие им особенности. Ампульные батареи уступают по своим параметрам аккумуляторным батареям той же системы, что

Таблица 3.3.3. Сравнение параметров ампульных и аккумуляторных ХИТ системы СЦ

Параметр	Вид ХИТ	
	ампульные	аккумуляторные
Расход положительной активной массы, г/(А · ч)	2,4—3,2	2,7—3,2
Расход отрицательной активной массы, г/(А · ч)	2,0—2,5	2,5—3,0
Масса электролита, г/(А · ч)	2,5—5,0	2,0—2,5
Напряжение разряда, В:		
при 0,1 С	1,52—1,55	1,5
при 5—10 С	1,3—1,4	1,25—1,3
Удельная энергия собственно ХИТ, Вт · ч/кг	80—100	120—130
Удельная энергия ХИТ с контейнером или заливающим устройством, Вт · ч/кг, при нормированном токе:		
1 С	60—80	100
5—10 С	70—40	80

связано с особенностями их конструкции и с наличием заливающего устройства, масса которого может составлять от 10 до 70 % общей массы в зависимости от емкости собственно источника тока (табл. 3.3.3).

Однако в конечном счете удельная энергия источника тока может в значительной степени приближаться к удельной энергии аккумуляторных батарей, приводимых в действие заранее. Энергия источника тока однократного действия может быть использована полнее из-за отсутствия саморазряда. Коэффициент использования активных масс в этих батареях выше, чем в аккумуляторных. Он очень стабилен и составляет обычно 70—90 % и более.

Важным условием обеспечения указанных в табл. 3.3.2 параметров ампульных батарей является равномерное распределение электролита, а также быстрая пропитка им активных масс и сепараторов. После этого требуется еще некоторое время для активации электродов, находящихся обычно в полупассивном состоянии. Следует отметить, что у СЦ-батарей период активации минимален и составляет доли секунды. На рис. 3.3.1 приведена типичная разрядная характеристика СЦ-батарей. Время приведения ее в действие до достижения необходимого начального напряжения составляет 2 с. В течение всего последующего периода разряда напряжение стабильно и начинает снижаться только за 1 мин до окончания разряда.

Конструкция и компоненты ХИТ.

Существует целый ряд вариантов конструкций ампульных батарей, которые с момента их создания совершенствовались, но без принципиальных изменений. Основными общими требованиями, предъявляемыми к конструкции, являются: длительный срок сохранения в сухом заряженном состоянии, быстрота и безопасность процессов активации, высокая надежность в эксплуатации при воздействии ударных, вибрационных и линейных нагрузок, а в отдельных случаях обеспечение работоспособности источников тока при отрицательной температуре.

Решение этих проблем достигается разными способами, причем особенности конструкции ампульных ХИТ зависят от предъявляемых требований [3.3.3]. Конструкции батарей могут быть условно разделены на ряд основных узлов, которые являются принципиально общими для всех батарей с теми или иными конструктивными особенностями. Такими узлами можно считать следующие:

собственно батарея, состоящая из последовательно соединенных отдельных элементов или секций элементов. В большинстве случаев сосуд каждого элемента имеет два или несколько отверстий для ввода электролита, выхода воздуха и газа. В некоторых конструкциях в этих отверстиях устанавливаются клапаны того или иного устройства;

резервуары для хранения электролита до момента активации батарей. Резервуары обычно выполняются в виде баллонов. Они могут конструктивно не представлять собой единого целого с батареей и после приведения в действие могут отделяться, что повышает ее удельные характеристики. В некоторых вариантах конструкций, особенно батарей малых габаритов, электролит хранится в трубках малого диаметра и выдавливается непосредственно газом;

устройства для выдавливания электролита в элементы из баллонов. В качестве последних применяются трубопроводы для подачи газа под определенным давлением, баллоны со сжатым газом, которые могут находиться как в самой батарее, так и вне ее, различные пиротехнические устройства для получения газа в количествах, необходимых для создания в системе требуемого давления;

узел, осуществляющий раздельное хранение электролита и элементов. Этот узел чаще всего выполнен в виде диафрагмы, которая разрывается в момент приведения батареи в действие, открывая путь

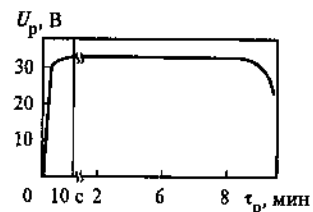


Рис. 3.3.1. Разрядные характеристики ампульной серебряно-цинковой батареи при плотности тока 2 кА/м²

электролиту в элементы. Разрыв диафрагмы может осуществляться прокалыванием ее острием ножа, чисто механическим давлением, а также под давлением газов, образующихся при взрыве пиропатрона. Известны варианты разрыва диафрагмы посредством прожигания с помощью импульсов электрического тока, пропускаемого по нити накаливания, проходящей через диафрагму. Этот узел конструктивно может быть выполнен также в виде клапана;

узел распределения электролита между элементами батареи. В некоторых конструкциях батарей он выполнен в виде панелей с каналами и отверстиями для прохода электролита, иногда — в виде распределительных труб. В батареях с многоампульной заливкой электролит подается индивидуально в каждый элемент;

система подогрева для батарей, рассчитанных на работу в условиях отрицательных температур. Эта система выполняется в виде пиротехнических устройств или электрических нагревателей. Известны патенты, предлагающие осуществить подогрев элементов батареи за счет теплоты, выделяемой при химических реакциях, происходящих при разряде батарей.

Помимо перечисленных выше основных узлов можно отметить наличие в батареях клапанов различных конструкций и назначений.

Специфические особенности имеют и собственно батареи ампульного типа. Расположение электродов и конструкция сепараторов должны позволять поступающему в сосуды электролиту проникать ко всем электродам и распространяться по их поверхности. Это достигается применением сепараторов с выступающими прожилками. Для улучшения смачиваемости сепараторы пропитываются поверхностно-активными веществами или эти вещества вводятся в электролит.

С целью улучшения работоспособности источников тока при интенсивных режимах разряда применяются различные способы увеличения внутренней поверхности электродов. Особенно важное значение это имеет для цинковых электродов. В СЦ-батареях применяются цинковые электроды, состоящие из нескольких слоев перфорированной или растяжной фольги, многослойные электроды сетчатой конструкции и электроды с губчатым осадком цинка [3.3.4, 3.3.5]. Эти способы позволяют значительно увеличить поверхность электрода и обеспечить его работоспособность при высоких плотностях тока.

Среди возможных конструкций батарей в качестве основных можно выделить следующие варианты:

- многоампульные или одноампульные;
- с нижней или верхней заливкой;
- с обогревательным устройством или без него.

В многоампульных батареях каждый из входящих в ее состав элементов заливается из индивидуального заливающего устройства (рис. 3.3.2). Диафрагмы, отделяющие элемент от электролита, прорываются одновременно, и электролит выливается в элемент в течение очень короткого времени — за несколько секунд. Преимуществом таких батарей является точное заполнение каждого элемента необходимым количеством электролита. Недостатком — большое количество компонентов, входящих в состав батареи, что снижает ее надежность.

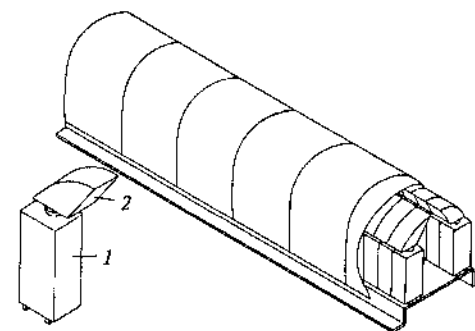


Рис. 3.3.2. Многоампульная резервная батарея: 1 — электрохимический элемент; 2 — ампула с электролитом

Одноампульные батареи обычно состоят из одного или двух рядов элементов, в которые электролит заливает из одной или двух ампул (рис. 3.3.3). Приведение в действие рассматриваемого варианта конструкции осуществляется с помощью сжатого газа, находящегося в специальном баллоне. Сжатый газ может подводиться к батарее и от внешнего магистрального трубопровода. Он поступает в баллон с электролитом и вытесняет его в элементы батареи, при этом разделительная диафрагма прорывается острым ножом. Проход газа в батарею предотвращается растягивающейся эластичной камерой.

После срабатывания активационного механизма и прорыва диафрагмы электролит поступает в элементы через распределительную камеру или по трубкам через штуцеры в дне или крышке сосуда. Вытесняемые из элементов воздух и газ, выделяющиеся при работе батареи, удаляются через магистраль в специальный резервуар (отстойник), оснащенный клапаном для выхода избыточного газа. При нижней заливке электролит распределяется равномерно, так как уровень его в элементах может выравниваться по закону сообщающихся сосудов. При верхней заливке равномерности распределения электролита достичь сложнее, но конструктивно легче решается вопрос о сведении к минимуму саморазряда элементов.

В тех случаях, когда батарея должна разряжаться при пониженных температурах, она снабжается нагревателями. Чаще всего использу-

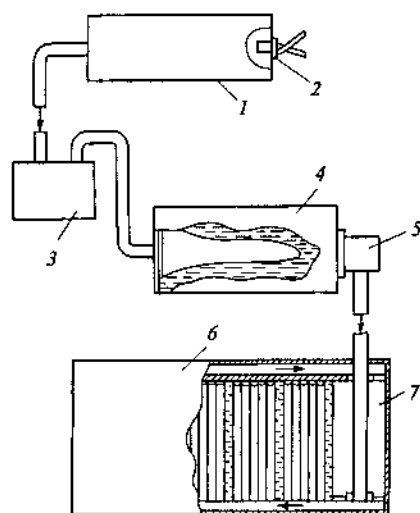


Рис. 3.3.3. Принципиальная схема серебряно-цинковой батареи ампульного типа:

1 — баллон с газом; 2 — датчик давления; 3 — активационный механизм; 4 — баллон с электролитом; 5 — камера с диафрагмой; 6 — батарея; 7 — отстойник

ются электрические нагреватели, которые встраиваются в баллон с электролитом. Иногда предусматривается обогрев и самих элементов, но он менее эффективен. Поэтому он используется одновременно с обогревом электролита. Такой вид обогрева позволяет термостатировать батарею

в течение установленного времени или подогревать ее периодически для приведения в действие.

Известны батареи, в которых электролит предварительно не нагревается, а проходит через теплообменники во время заливки. Это имеет как преимущества, так и недостатки. Сокращается время готовности батареи, но в то же время одноразовый подогрев исключает возможность хранения батареи в залитом состоянии при пониженных температурах.

Рассмотренные конструкции дают общее представление о принципе конструирования ампульных батарей одноразового действия, но не исчерпывают всего многообразия конструкций.

Развитие источников тока ампульного типа за рубежом и в России шло в аналогичных направлениях. Выпускаемые ОАО «АК Ригель» батареи имеют емкость от 2,8 до 200 А·ч и по своим параметрам соответствуют уровню зарубежных ампульных источников тока.

Саратовское ОАО «Литий-элемент» выпускает ампульные ХИТ других систем (табл. 3.3.4).

Основы технологии ампульных СЦ-батарей. Специфичность условий эксплуатации источников тока ампульного типа обусловила необходимость специального выбора материалов для изготовления как самих источников тока, так и заливающих устройств.

Отрицательный электрод для СЦ-батарей одноразового действия подвергался последовательному ряду усовершенствований. Вслед

Таблица 3.3.4. Технические данные ампульных ХИТ

Параметр	Батарея СДС-5	Батарея ЛТ-7095
Напряжение, В	13,5—19,5	25
Номинальная емкость, А·ч	—	300—600
Разрядный ток, А	0,06	0,6—18
Время активации, с	0,45	1,1—2,5
Время разряда, с	120—200	—
Рабочая температура, °С	−50 — +50	−60 — +60
Масса, кг	0,019	0,8
Размеры, мм*	26,7×33	70×95
Срок хранения, не менее, лет	12	17

* Диаметр × высота.

Таблица 3.3.5. Параметры цинковых электродов различных типов

Материал электрода	Максимальная анодная плотность тока, А/дм ²	Удельная емкость, А·ч/г, при плотности тока 20 А/дм ²
Из перфорированного цинка*	10	—
Из просеченной многослойной фольги	20	0,5
Из медной сетки с осажденным плотным цинком	25—30	0,4
Из медной сетки с осажденным пористым цинком	30—40	0,6

* Электрод пассивируется.

за применявшимся первоначально перфорированным цинком получили применение электроды с каркасом из сеток с электролитически нанесенным плотным осадком цинка, электроды из просеченной фольги, затем электроды с электролитически осажденным в щелочном электролите губчатым цинком.

Работоспособность этих электродов можно оценить по удельной емкости и максимально допустимой плотности тока (табл. 3.3.5).

Электрод с электролитически осажденной цинковой губкой превосходит другие электроды не только по допустимой плотности тока, но и по работоспособности при пониженных температурах. При оптимальной степени уплотнения активной массы (пористость не менее 60 %) он работоспособен при плотностях тока до 40 А/дм² при температурах от −5 до +50 °С. При хранении в сухом виде электрод сохраняет близкую к первоначальной работоспособность при введении

в активную массу 0,3—0,5 % ртути или 1—2 % свинца. Снижение емкости на 10 % наблюдается только в первые 6 мес хранения, затем емкость электрода полностью стабилизируется. Важно, что пористый цинковый электрод не подвергается высокотемпературной пассивации. Это дает ему значительные преимущества в отношении надежности при разрядах форсированным режимом.

В качестве положительных электродов в ампульных источниках тока используются в основном два типа сырья: оксид серебра Ag_2O и серебряный порошок. Электроды изготавливаются путем прессования или прокатки; для оксидных электродов может применяться намазка пасты на основу.

Для получения сухих заряженных элементов электроды подвергаются заряду с последующей отмывкой и сушкой. При заряде электродов из серебряного порошка достигаемая степень заряженности не превышает 75—85 % даже при длительном заряде, в то время как при заряде электрода из Ag_2O возможно практически полное окисление Ag_2O до AgO . Коэффициент использования серебра при разряде составляет при этом 90—95 %, в то время как у электродов из серебряного порошка он не превышает 80 %. Для электродов из Ag_2O оптимальным является заряд в растворе КОН с концентрацией 4 моль/л. Они получают 105—110 % теоретически необходимой емкости при плотности тока 0,15 А/дм². Заряд электродов из серебряного порошка производится в десятимолярном растворе (10 М) КОН при более высокой плотности тока (0,25—1,0 А/дм²).

3.3.4. СОХРАНЯЕМОСТЬ. ОТКАЗЫ

СЦ-батареи одноразового действия обладают очень высокой сохраняемостью в связи со стабильностью фазового состава глубоко заряженных активных масс электродов в сухом состоянии (табл. 3.3.6). Особенно высокой сохраняемостью, как видно из табл. 3.3.6 и рис. 3.3.4, обладают СЦ-батареи с положительными электродами из оксида серебра. Их емкость после первого года хранения снизилась на 5 %; при последующем хранении до 25 лет — на 15 %, а после 40 лет хранения — на 20 % от первоначальной. Срок хранения цинкового

Таблица 3.3.6. Скорость саморазряда ХИТ

Исходный материал положительного электрода	Снижение емкости, %, при сроке хранения, годы						
	0,5	1	5	10	15	25	40
Ag_2O	4	5	6	7	8	15	20
Ag	6	10	12	15	20	—	—

электрода, как отмечено выше, неограничен.

Для корпусов ампульных батарей используются в основном алюминий-магнелиевые и титановые сплавы. Для заливающих устройств применяются детали из пластмассы и химически стойкой резины, не подвергающейся старению. Сосуды элементов изготавливаются из химически стойкой пластмассы. Все это обеспечивает сохранность батарей в течение 10 лет и более.

Отказы батарей ампульного типа могут быть связаны с возможными неполадками в функционировании заливающих устройств довольно сложной конструкции, что чаще всего ведет к неравномерному распределению электролита в элементах. Возможны также отказы из-за повышенного саморазряда при потере герметичности.

3.3.5. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Батареи ампульного типа являются относительно дорогими источниками энергии из-за сложности конструкции и необходимости использования материалов, способных длительно храниться в контакте с крепкими щелочами и кислотами.

При изготовлении элементов, входящих в состав СЦ-батарей, применяются цинк и его оксидные соединения, относящиеся к вредным веществам. Кроме того, цинковый электрод подвергается амальгамированию, при котором в активную массу вводится небольшое количество оксида ртути (0,3—0,5 %). Помещения, в которых производится изготовление цинковых электродов, и рабочие столы должны быть оборудованы вентиляцией.

Список литературы к разд. 3.3

- 3.3.1. Howard P. Automatic Activable Battery // Electronic Ind. 1958. UP. P. 61—63.
- 3.3.2. Schult R., Stafford W. Study of Characteristics and Construction of Some Galvanic Power Sources Types for Missiles and Spaceships // Electro-Technology. 1961. V. 67. N 6. P. 84—90.

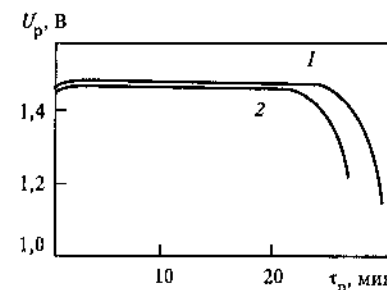


Рис. 3.3.4. Разрядные характеристики элементов СЦ-20 при плотности тока 16 А/дм²:

1 — свежеизготовленный элемент; 2 — элемент после 25-летнего хранения в сухом виде

3.3.3. Котоусов С.Г., Архангельская З.П., Шустов В.Е. Серебряно-цинковые батареи ампульного типа. М.: ЦИНТИЭП, 1961.

3.3.4. Котоусов С.Г., Архангельская З.П., Березина Н.В. Конструкция серебряно-цинковых аккумуляторов и батарей одноразового действия // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1966. Вып. 1. С. 111—126.

3.3.5. Серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые источники тока на современном этапе развития / З.П. Архангельская, Е.Г. Иванов, С.Г. Котоусов, Е.М. Неуворужева // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1975. Вып. 10. С. 249—269.

Раздел 3.4

ТЕПЛОВЫЕ ХИТ (БАТАРЕИ)

СОДЕРЖАНИЕ

- 3.4.1. Введение
- 3.4.2. Электрохимические системы. Компоненты
- 3.4.3. Конструкции
- 3.4.4. Разрядные кривые
- 3.4.5. Разработчики и промышленное производство
- Список литературы к разд. 3.4

3.4.1. ВВЕДЕНИЕ

Тепловые химические источники тока (ТХИТ) — резервные ХИТ, в которых активация (приведение в действие) достигается нагревом электролита до температуры выше точки его плавления. В отечественной научно-технической литературе наряду с этим названием обычно употребляется термин «тепловые батареи» (ТБ), иногда — «разогревные химические источники тока». Английское название — «Thermal Batteries».

В качестве электролитов в ТХИТ используют расплавленные соли, которые при температуре окружающей среды в твердом состоянии являются диэлектриками (их ионная проводимость 10^{-3} — 10^{-6} См/м). Саморазряд ТХИТ при обычных температурах практически отсутствует, они имеют длительный срок хранения: по данным разных фирм от 10 до 25 лет.

Активация осуществляется встроенными химическими нагревателями (пиротехническими смесями) или источниками внешней теплоты. Пиросмеси обеспечивают активацию даже при температурах -70 °С и ниже.

ТХИТ специальных конструктивно-технологических исполнений выдерживают большие механические нагрузки: ускорение свободного падения до 10^6 м/с², вращение с угловой скоростью до 10^5 об/мин, вибрацию до нескольких тысяч герц с ускорением свободного падения до 10^2 м/с² при каждом полупериоде колебаний.

ТХИТ имеют высокие удельные показатели по мощности, достигающие 10 кВт/кг при малом времени работы.

Основное назначение ТХИТ — энергообеспечение военной и космической техники. Потенциальными сферами использования тепловых батарей в гражданских областях техники являются:

запуск двигателей в аварийной ситуации и при низких температурах окружающей среды;

энергообеспечение средств пожаротушения при выходе из строя электросети;

аварийное открывание дверей в электропоездах;

электроснабжение научного оборудования в сверхглубоких скважинах;

энергоснабжение лифтов и подъемников шахт в аварийных условиях;

системы аварийной сигнализации.

Наиболее полные сведения об используемых в ТХИТ электродных и конструкционных материалах, технологии их изготовления и конструкции приведены в [3.1.8].

3.4.2. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ. КОМПОНЕНТЫ

В научно-технической и патентной литературе приведены многие десятки электрохимических систем (электродных пар окислитель — восстановитель), которые использовались или могут быть использованы для создания ТХИТ с различными эксплуатационными характеристиками.

В качестве анодных материалов предложены Li, Na, Mg, Ca, Zn, Fe, Ni, а также сплавы лития с алюминием, кремнием, бором, оловом, галлием, свинцом, висмутом; тройные сплавы Li-Si-Fe, Li-Si-B и ряд других. В качестве катодных материалов были рекомендованы: O_2 , Cl_2 , Br_2 , оксиды переходных металлов (Fe_3O_4 , CuO , V_2O_5 , MoO_3 , WO_3), двойные оксиды — в основном хроматы, бихроматы щелочных и щелочно-земельных металлов; халькогениды переходных металлов, в основном сульфиды железа, никеля, меди, кобальта, двойные халькогениды.

В современных ТХИТ в качестве анодных электроактивных веществ используются главным образом сплавы Li-Al и Li-Si, реже Ca и Li, а в качестве катодных материалов — в основном FeS_2 , реже — хлориды никеля и оксид ванадия.

Анодные материалы. Чистый литий используется для создания ХИТ большой мощности и устройств, не подвергающихся сильным механическим перегрузкам. Для изготовления анода применяют в основном два технологических приема: загущение лития порошком железа дисперсностью порядка 1 мкм и иммобилизацию лития в пористые ячеистые структуры или войлоки. Физико-химические и

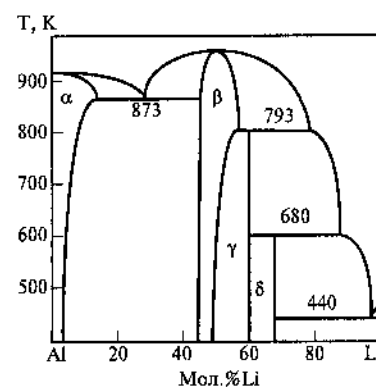


Рис. 3.4.1. Диаграмма состояния системы Li-Al

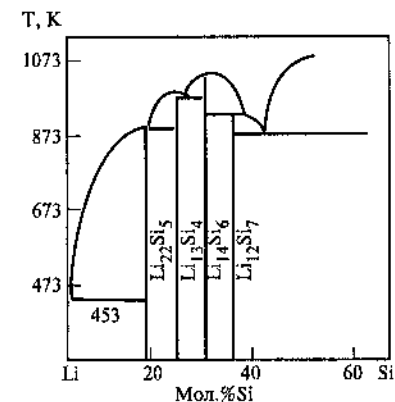


Рис. 3.4.2. Диаграмма состояния системы Li-Si

электрохимические свойства лития приведены выше. Свойства кальция представлены ниже:

Относительная атомная масса	40,08
Структура	Кубическая
Атомный радиус, нм	0,197
Плотность, г/см ³	1,54
Температура плавления, °C	851
Теплота плавления, кДж/моль	13,3
Удельная емкость, А · ч/кг	1,35
Удельное сопротивление, Ом · см	$437 \cdot 10^{-8}$

Сплавы лития с алюминием и кремнием имеют отрицательный потенциал, который всего на 0,1—0,3 В положительнее потенциала чистого лития, высокие значения емкости и электрохимической активности.

Диаграмма состояния Li-Al (рис. 3.4.1) характеризуется наличием трех химических соединений металлов (интерметаллидов) LiAl (β-фаза), Li_3Al_2 (γ-фаза) и Li_9Al_4 (δ-фаза), а также фазой α (твердый раствор лития). Диаграмма состояния сплава Li-Si (рис. 3.4.2) имеет четыре соединения: $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 , $Li_{13}Si_4$ и $Li_{22}Si_5$. В табл. 3.4.1 представлены некоторые термодинамические сведения об этих интерметаллидах.

Данные, приведенные в табл. 3.4.1 для сплавов Li-Al, взяты из [3.4.1], для Li-Si — из [3.4.2, 3.4.3]. Диаграммы состояний приведены по данным [3.4.2] и [3.4.4].

Таблица 3.4.1. Термодинамические характеристики сплавов лития

Характеристика	LiAl	Li ₃ Al ₂	Li ₉ Al ₄	Li ₁₂ Si ₇	Li ₇ Si ₃	Li ₁₃ Si ₄	Li ₂₂ Si ₅
Содержание Li, % (молярные доли)	50	60	69,2	63,1	70	76,5	81,5
Температура плавления, °C	697	520	335	648	754	722	628
Тип плавления	Конгруэнтное	Перитектическое	Инконгруэнтное	Перитектическое	Инконгруэнтное	Инконгруэнтное	Перитектическое
$\Delta_f G_{688}^0$, кДж/моль	-29,2	-58 (700K)	—	-384	-216	-344	-445

Примечание. $\Delta_f G_{688}^0$ — стандартное изменение энергии Гиббса (688 К) при образовании соединений.

Литий-алюминиевые сплавы. Кроме перечисленных фаз литий-алюминиевый сплав имеет область твердых растворов (α -фаза) в левой части диаграммы. По оценкам [3.4.1] концентрация лития в этой фазе составляет при 400 °C 8,5 %, при 500 °C 11 % и при 600 °C 13,7—16,2 % (молярные доли).

На практике используют сплавы с содержанием лития 47—48 %. При анодном процессе в области температур 400—450 °C до содержания лития 8—9 % наблюдается постоянство потенциала, обусловленное сосуществованием двух фаз: α и β . Потенциал сплава в этом интервале концентраций имеет значение примерно +0,3 В относительно чистого лития.

Сплавы с содержанием лития более 50 % (молярные доли) применяют редко. У сплавов с высоким содержанием лития возникает опасность появления жидких фаз, особенно во время активации ТХИТ. Электрохимическое извлечение лития из сплава, содержащего лития менее 9 % (молярные доли), также нецелесообразно из-за резкого смещения потенциала в положительную сторону и низких коэффициентов диффузии лития в α -фазе, которые на несколько порядков выше, чем в β -фазе. Коэффициенты диффузии в β -фазе, определенные электрохимическими методами, зависят от состава сплава и температуры. Данные разных авторов заметно различаются. В среднем для температуры 450 °C в области β -фазы они равны (1—2) 10^{-6} см²/с [3.4.1]. При высоких коэффициентах диффузии на электродах с раз-

витой поверхностью плотность тока составляет более 1 А/см² при перенапряжении, не превышающем несколько десятков милливольт.

Соединение Li-Al имеет кристаллическую структуру типа NaCl ($a = 0,6373$ нм) и плотность 1,725 г/см³, обладает стекловидной хрупкостью. Теоретическая емкость составляет 0,8 А · ч/г.

Технологии изготовления анодов из сплава Li-Al самые разнообразные [3.1.8]. Наиболее электрохимически активными являются электроды, полученные электролизом из расплавов солей, содержащих литий, главным образом из эвтектики LiCl-KCl. При этом используют либо твердофазные способы, при которых литий катодно осаждают на пластину или прессованную проволоку из алюминия, имеющих форму электрода, либо жидкофазные, при которых литий выделяется в специальной форме, рабочая часть которой выполнена из губчатого металла, не сплавляющегося с литием (Fe, Ni, Cr и их сплавы).

Термодиффузионный способ изготовления анодов из сплава Li-Al заключается в том, что чередующиеся между собой тонкие листы Li и Al нагревают под давлением при температурах ниже точки плавления лития в течение 2—8 ч.

Наиболее производительным, но требующим высокой культуры производства, является пирометаллургический метод. Прямое сплавление лития и алюминия осуществляется в инертной атмосфере или под слоем флюса при температуре выше 900 °C с перемешиванием сплава или при температуре, близкой к ликвидусу, с последующей гомогенизацией сплава в твердом состоянии путем выдержки ниже температуры ликвидуса. Затем сплавы измельчают и прессуют с порошкообразным электролитом на сетку, являющуюся коллектором тока.

Литий-кремниевый сплав. В анодном процессе сплав Li-Si имеет четыре задержки потенциала. По данным [3.4.3] при 415 °C в двухфазных областях потенциалы сплавов относительно литиевого электрода имеют следующие значения, мВ: Li₂₂Si₅-Li₁₃Si₄ — 44; Li₁₃Si₄-Li₇Si₃ — 158; Li₇Si₃-Li₁₂Si₇ — 288; Li₁₂Si₇-Si — 332.

Коэффициенты самодиффузии, см²/с, лития в кремнии и четырех интерметаллидах меньше зависят от состава по сравнению со сплавом Li-Al [3.4.3]: Si — (1,67—6,56) 10^{-8} ; Li₁₂Si₇ — (4,85—5,44) 10^{-7} ; Li₇Si₃ — (4,16—4,96) 10^{-7} ; Li₁₃Si₄ — (2,88—5,01) 10^{-7} ; Li₂₂Si₅ — (2,99—3,45) 10^{-7} .

Сплав Li-Si получают в основном пирометаллургическим методом. Одна из процедур синтеза следующая [3.4.5]: литий расплавляют в никелевом контейнере при температуре 320 °C и в расплав

медленно, избегая бурной реакции, добавляют расчетное количество кремниевого порошка; полученный продукт расплавляют и гомогенизируют при температуре 750—760 °С; после медленного охлаждения сплава его измельчают до частиц микронных размеров и прессуют на металлическую сетку совместно с порошком электролита.

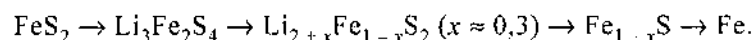
Теоретическая удельная емкость сплавов, $A \cdot ч/г$: Li_7Si_3 — 0,72; $Li_{13}Si_4$ — 1,72; $Li_{22}Si_5$ — 2,12.

На практике обычно используют сплавы с содержанием лития 70—75 % (молярные доли). Сравнивая сплавы $Li-Al$ и $Li-Si$, можно заметить, что второй сплав имеет примерно на 100 мВ более отрицательный потенциал и существенно, в 1,5—2 раза, более высокую емкость. В свою очередь, сплав $Li-Al$ имеет более высокую электрохимическую активность. Разрядная плотность тока на анодах из сплава $Li-Si$ составляет обычно несколько сот mA/cm^2 .

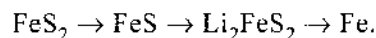
Катодные материалы. Основной тип современных ТХИТ — это батареи с катодами на основе FeS_2 . Кроме того, применяются катоды на основе $NiCl_2$ и V_2O_5 .

Дисульфид железа FeS_2 (пирит) — вещество золотисто-желтого (светло-кремового) цвета кубической структуры. Другая модификация FeS_2 — марказит, кристаллизующаяся в ромбической сингонии, такого же цвета, переходит в первую модификацию при 450 °С. Плотность пирита 5,03 $г/см^3$; марказита — 4,87 $г/см^3$. Теоретическая емкость FeS_2 при восстановлении до Fe составляет 0,89 $A \cdot ч/г$, до Li_2FeS_2 — 0,45 $A \cdot ч/г$.

Электровосстановление FeS_2 происходит стадийно. Согласно [3.4.6] маршрут катодной реакции с литиевым анодом описывается следующей схемой:



В [3.4.7] приводится несколько другой путь катодного процесса:



При наличии в расплавленном электролите ионов калия продукты восстановления содержат еще две фазы: $KFeS_2$ и $LiK_6Fe_{24}S_{20}Cl$ (β -фаза). Все продукты идентифицированы (табл. 3.4.2).

При катодном внедрении ионов лития в FeS_2 его объем увеличивается более чем на 25 %. Для того чтобы избежать набухания электрода, его делают высокопористым (порядка 50 % и выше) и вводят

Таблица 3.4.2. Характеристики продуктов восстановления FeS_2

Вещество	Цвет	Сингония	Параметры решетки*, пм
FeS_2	Светло-кремовый	Кубическая	$a = 541,7$
$KFeS_2$	Розовый	Моноклиная	$a = 705; b = 112,8;$ $c = 540; \beta = 112,5^\circ$
$Li_3Fe_2S_4$	Светло-серый	Моноклиная	$a = 701,8; b = 378,4;$ $c = 620,1; \beta = 90,92^\circ$
$Li_{2,33}Fe_{0,67}S_2$	Светло-серый	Гексагональная	$a = 679; c = 625$
$Fe_{1-x}S$	Желто-бронзовый	Гексагональная	$a = 602,7; c = 1171,2$
$LiK_6Fe_{24}S_{20}Cl$	Светло-оранжевый	Кубическая	$a = 1035$
Li_2FeS_2	Светло-серый — темпо-серый	Гексагональная	$a = 390; b = 625$

* a, b, c, β — общепринятые параметры решеток [О.28].

некоторые добавки из сульфидов переходных металлов и SiO_2 (около 2 % по массе). Изготавливают катоды из дисульфида железа прессованием порошков FeS_2 и электролита. Количество электролита подбирают с таким расчетом, чтобы при плавлении все поры были заняты расплавом.

Хлорид никеля $NiCl_2$ — кристаллическое вещество тригональной сингонии, плотность 3,55 $г/см^3$, возгоняется при 700 °С без плавления. Последнее свойство используют для очистки $NiCl_2$ от примесей, испаряя исходный реактив и осаждая его в холодной части реактора в инертной атмосфере. Теоретическая энергоемкость при восстановлении до металла 0,41 $A \cdot ч/г$.

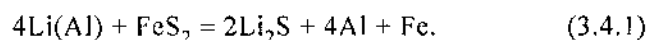
Среди хлоридов переходных металлов, перспективных в качестве катодного материала ТХИТ, отдают предпочтение $NiCl_2$ из-за его особых свойств: малое парциальное давление паров в интервале температур 400—600 °С, особенно над раствором в расплавленных солях, относительно малая растворимость в традиционных расплавах-электролитах. Последнее обстоятельство весьма важно, поскольку другие хлориды образуют в указанной области температур взаимные системы либо сильно летучи. Невысокая растворимость $NiCl_2$ в $LiCl-KCl$ позволяет технологически предотвратить его диффузионный перенос к аноду с помощью пористого сепаратора. При электровосстановлении хлорида никеля отсутствуют активационные виды перенапряжения.

ний, стандартные плотности токов обмена равны 120 А/см². Образующийся в ходе электровосстановления осадок металлического никеля имеет компактную структуру без образования игольчатых дендритов. Изготовление катодов осуществляется прессованием мелкодисперсного порошка (возгонов) NiCl₂ или его смеси с электролитом.

Пентаоксид ванадия V₂O₅ — вещество красно-желтого цвета, относится к ромбической сингонии, плотность 3,357 г/см³. Температура плавления 690 °С, выше которой он начинает разлагаться. Удельное сопротивление 3 · 10⁻³ Ом · м. Продуктами катодного процесса V₂O₅ являются низшие оксиды. Теоретическая емкость при восстановлении до V₂O₃ — 0,82 А · ч/г, до VO — 1,23 А · ч/г. Это одни из самых высоких емкостей среди оксидов переходных металлов. Пентаоксид ванадия хорошо растворяется в хлоридных расплавах (до 17 % в LiCl-KCl при 600 °С), другие оксиды ванадия имеют низкую растворимость.

Негативные последствия, обусловленные высокой растворимостью V₂O₅, значительно ослабляются при введении в него стеклообразователя B₂O₃. Наиболее часто используемая технология изготовления катодов — нанесение эмали из V₂O₅-B₂O₃ на никелевый коллектор тока.

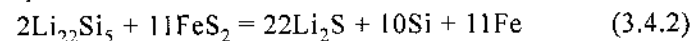
Токообразующие реакции в ТХИТ. Система Li-Al | FeS₂ характеризуется ступенчатыми электрохимическими превращениями на аноде и катоде. Поэтому следует говорить не об ЭДС этой системы, а о НРЦ. Токообразующая реакция данной системы записывается следующим образом:



Расчетное значение ЭДС E_3^0 этой реакции зависит от выбора термодинамических характеристик сплава и в среднем составляет 1,8 В при 423 °С. Напряжение разомкнутой цепи имеет значение около 2 В. Превышение НРЦ над ЭДС обусловлено тем, что первая стадия восстановления FeS₂ характеризуется другой потенциалопределяющей реакцией. Не исключено также, что на НРЦ влияют примеси сплавов железа в FeS₂ [3.4.8].

Первоначальное разрядное напряжение в зависимости от отбираемой мощности составляет 1,6—1,75 В.

Термодинамика токообразующих реакций для системы Li-Si | FeS₂ заметно зависит от выбора состава сплава. Расчетное значение ЭДС при 423 К для реакции



равно 1,9 В. Напряжение разомкнутой цепи и первоначальное разрядное напряжение примерно такие же, как и у ТХИТ с алюминиевым сплавом. Такое же значение приводят авторы [3.4.8], используя метод фазовых диаграмм Li-Fe-S-O.

Для системы Li | NiCl₂ значение $E_3^0 = 2,6$ В (500 °С). Токообразующая реакция



имеет один и тот же вид как для чистого лития, так и для сплава Li-B, так как активность лития в сплаве практически равна активности чистого лития. Для систем Li-Si | NiCl₂ и Li-Al | NiCl₂ ЭДС E_3^0 ниже на 0,2 и 0,3 В соответственно.

Восстановление V₂O₅ имеет многоступенчатый характер, происходит с рядом последовательных и параллельных реакций. Механизм реакции зависит от состава электролита и температуры, поэтому расчет ЭДС затруднен. На первоначальном этапе восстановления V₂O₅ в ТХИТ с литиевыми анодами происходит образование интеркалированных соединений (бронз) Li_xV₂O₅ [3.4.9]. На этом этапе НРЦ и разрядное напряжение выше 3 В. Такое же напряжение и у ТХИТ на основе Ca-V₂O₅.

Электролиты, используемые в ТХИТ. В ТХИТ используются разнообразные смеси галогенидов щелочных металлов, иногда с добавками щелочно-земельных металлов, а также с добавками сульфатов, нитратов и других солей. Электролиты всегда загущены инертными наполнителями-связками. Состав и температура плавления некоторых расплавленных смесей приведены ниже:

Состав, молярная доля	Температура плавления, °С
0,58LiCl-0,42KCl	354
0,592LiI-0,291LiCl-0,117LiF	341
0,31LiCl-0,47LiBr-0,22LiF	431
0,025LiF-0,34KBr-0,635LiBr	280
0,50LiNO ₃ -0,25LiCl-0,25KCl	160
0,318LiNO ₃ -0,584NaNO ₃ -0,098LiCl	124

Таблица 3.4.3. Напряжение разложения галогенидных солей при 700 К

Анионы солей	Напряжение разложения, В						
	Катионы солей						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Ba ⁺⁺
F ⁻	5,68	5,23	5,17	5,08	5,19	5,74	5,58
Cl ⁻	3,65	3,60	3,83	3,87	2,75	3,57	3,79
Br ⁻	3,23	3,24	3,56	3,65	2,31	3,15	3,52
I ⁻	2,73	2,71	3,08	3,23	1,66	2,56	2,90

Значения напряжения разложения галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов при 700 К приведены в табл. 3.4.3.

Другие свойства расплавленных солей приведены в различных справочниках: диаграммы состояний в [3.4.10], термодинамика, поверхностное натяжение, электропроводность, плотность и вязкость в [3.4.11].

В качестве загустителей используются порошкообразные материалы: каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), оксиды бериллия, магния, алюминия, кремния, циркония, алюминат лития и других соединений. Загустители необходимы для предотвращения вытекания электролита из межэлектродного пространства и фиксации расстояния между электродами. Особенно это важно при больших центробежных ускорениях. При больших механических перегрузках в ТХИТ применяют загустители с большой удерживающей способностью, оцениваемой удельной поверхностью порошка, которая для таких условий должна составлять сотни квадратных метров на грамм порошка.

К загустителям предъявляются довольно жесткие требования. Они не должны взаимодействовать с электродными материалами и электролитом при высоких температурах, обладать высокими электроизоляционными свойствами, низкими коэффициентами объемного расширения. В то же время их внесение в электролит не должно приводить к существенному ухудшению электропроводности расплава. Для повышения электропроводности электролит загущают твердыми электролитами, обычно с литий-катионной проводимостью.

Вместо загустителей с той же целью часто применяют ткани, войлоки из керамических материалов, прессованные смеси волокон и порошков. Часто используют ткань из нитрида бора. Последний обладает уникальной коррозионной стойкостью по отношению к агрес-

сивным средам и другими необходимыми свойствами, но дорог и плохо смачивается расплавами.

3.4.3. КОНСТРУКЦИИ

Виды конструкций. Конструкции ТХИТ самые разнообразные. Они различаются формой, размерами, способами электрических соединений единичных элементов между собой, наличием в одном корпусе одной или нескольких сборок единичных элементов на одинаковое или разное напряжение, способами активации и термостабилизации во время работы и рядом других особенностей. Многие конструктивно-технологические варианты ТХИТ приведены в [3.1.8].

Основная форма ТХИТ — цилиндрическая, но имеются призматические разновидности, конструкции из двух сочлененных цилиндров и другие более сложные формы. Размеры — от одного сантиметра по диаметру и высоте до нескольких десятков сантиметров по обоим параметрам. Единичные элементы: токоотвод (коллектор тока) — анод — сепаратор (или загущенный электролит) — катод — токоотвод бывают закрытого и открытого типа. В первом случае каждый единичный элемент размещается в отдельном герметизированном корпусе (чашечная конструкция), во втором (таблеточная конструкция) анод и катод, припрессованные к токоотводам или соединенные с ними другим способом, а также электролит между ними выполнены в виде таблеток. Компоненты дополнительно припрессовываются друг к другу в каждом единичном элементе или в составе всей сборки. Часто уплотнение компонентов единичных элементов между собой достигается механическим путем с помощью стяжки, пружины или другим способом.

Преимущество первого варианта — высокая сохраняемость и повышенная устойчивость к механическим перегрузкам, недостаток — сложная технология изготовления, поэтому чашечная конструкция применяется редко.

В некоторых единичных элементах таблеточного типа применяются вместо катодного токоотвода продуктов сгорания пиротехнической смеси, которые должны иметь хорошую электронную проводимость, а сам катодный материал не должен выходить из строя при сгорании пиротехнического состава. Схема единичного элемента в этом случае: токоотвод — анод — электролит — катод — пиротехническая смесь. Отсутствие одного компонента приводит к выигрышу в массе ТХИТ.

Наиболее простая и типичная конструкция приведена на рис. 3.4.3.

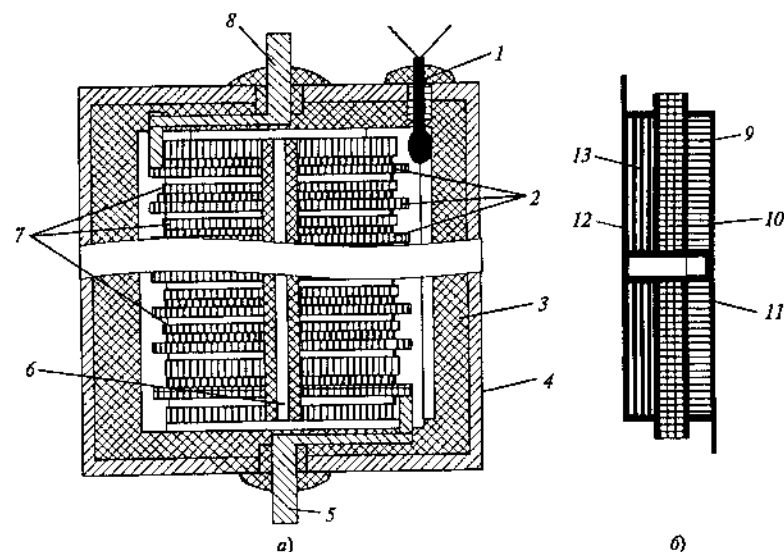


Рис. 3.4.3. Схема тепловой батареи (а) и единичного элемента батареи (б):

1 — электрозапал; 2 — единичные элементы; 3 — теплоизоляция; 4 — корпус; 5, 11 — катодный токоотвод; 6 — стяжка с изоляцией; 7 — химический нагреватель; 8, 12 — анодный токоотвод; 9 — электролит-сепаратор; 10 — катод; 13 — анод

В цилиндрическом корпусе с теплоизоляцией размещена сборка единичных элементов, электрически последовательно соединенных друг с другом. Между каждым двумя единичными элементами, а также на торцевых поверхностях сборки расположены химические нагреватели — таблетки пиросмеси. Уплотнение всех компонентов осуществляется стяжкой — металлическим стержнем, расположенным в середине и покрытым электроизоляционным слоем. В верхней части стержня имеется резьба. Уплотнение достигается закручиванием специальной шайбы. Активация осуществляется поджигом всех таблеток пиросмеси. Для этого вдоль столба сборки помещена лента быстрогорящего пиротехнического состава — огневой канал (на рис. 3.4.3 не показан). Лента механически контактирует с каждой таблеткой пиросмеси.

Поджиг пиротехнической ленты осуществляется с помощью пиропатрона, который, в свою очередь, запускается от внешнего источника тока. Ток, кратковременно использующийся для запуска пиропатрона, называется током срабатывания. Его минимальное значение обычно около 1 А.

Электрическая коммутация первичных элементов. Для последовательного соединения элементов используются три способа: с помощью металлических проводников, продуктами сгорания пиросмеси и комбинированный способ. Последний, чаще используемый метод обычно реализуется так. Два токовых коллектора — металлические пластины круглой формы — соединяются перемычкой (гантель). На один коллектор наносится анодный материал, на другой — катодный. Электролит припрессовывается к одному из полюсов.

Токоотводы могут находиться на одном торце цилиндра, на разных (как показано на рис. 3.4.3), иногда — на боковой поверхности.

Тепловые ХИТ могут работать на одного потребителя или на несколько, обычно — на два. При электроснабжении двух потребителей нужны три токоотвода, два — с конечных элементов и один промежуточный, чаще с середины сборки. Поскольку промежуточный токоотвод является для одной части сборки положительным полюсом, а для другой — отрицательным, то одно выходное напряжение обозначают знаком «+», а другое — знаком «-».

Батарея для одного потребителя называется односекционной, для двух — двухсекционной и т.д.

Механическое соединение элементов конструкции. Кроме уплотнения единичных элементов и пиросмеси с помощью стяжек и пружин имеются другие способы. Вместо одной стяжки в центре ТХИТ часто применяют несколько стяжек по периферии, а огневой канал располагают в центре.

Имеется много вариантов ТХИТ, в которых механическое соединение элементов не применяется, а сборка получается просто при прессовании всех ее компонентов.

Способы активации. Способы активации подразделяются на электрические, механические и тепловые. В уже описанном способе при помощи пиросмесей иногда вместо одного капсуля-детонатора (пиропатрона) используют два или несколько детонаторов, которые располагаются в различных частях ТХИТ. Это необходимо для уменьшения времени активации. При этом пиропатроны лучше соединять электрически последовательно с целью одновременного поджига химического нагревателя. Еще один способ электрической активации — применение электрозапального устройства в виде нити накаливания с высоким сопротивлением, которая располагается внутри пиротехнической смеси. При пропускании тока нить раскаляется и поджигает смесь. Ток срабатывания при таком способе может быть более 10 А.

Механические средства активации довольно разнообразны. Некоторые из них приведены в [3.1.8]. В простом случае механическое устройство для активации представляет собой боек с пружиной, который при воздействии на ТХИТ механических перегрузок ударяет по капсулю, содержащему бризантные вещества.

Тепловой способ активации применяется в тепловых батареях, используемых в устройствах пожарной сигнализации и в сверхглубоких скважинах. Активация происходит за счет внешней теплоты, электролит должен иметь низкую температуру плавления.

Термостатирование. В тепловых батареях с длительным временем работы необходимо поддерживать температуру выше точки плавления электролита. Методы термостабилизации можно условно разделить на активные и пассивные. Пассивные способы заключаются в использовании эффективной теплоизоляции. Активные способы имеют много вариантов. Один из них — использование тепловых аккумуляторов — контейнеров, содержащих металл, сплавы металлов или интерметаллиды (например, Zn, сплав Al-Mg, CuSb), а также расплавленные соли ($PbCl_2$, $LiCl-Li_2SO_4$ и др.). Контейнеры располагаются у крайних элементов батареи или встраиваются в сборку. Теплоаккумулирующие вещества должны иметь температуру плавления, примерно равную рабочей температуре ТХИТ, и высокую энтальпию плавления. Разогрев аккумуляторов происходит от добавочного количества пироподогревателя. Расплавленные компоненты стабилизируют температуру ТХИТ в точке фазового перехода.

Среди других методов активной термостабилизации можно отметить способ поддержания температуры с помощью медленно горящих порохов, использование теплоты отходящих газов ракет и др.

В качестве пиротехнических смесей используют большой ряд композиций [3.1.8]. Наиболее широкое применение находят пиромеси на основе $Fe-KClO_4$ и $Zr-BaCrO_4$. Федеральное государственное унитарное предприятие — Федеральный научно-производственный центр НИИ прикладной химии (ФГУП ФНИЦ НИИПХ) производит пиронагреватели в широком ассортименте: в виде гибких или жестких пластин, шайб, таблеток и т.п., различных размеров с удельной энергией от 13,5 до 4,0 Дж/г. Скорость линейного горения варьируется в пределах 5—2000 мм/с, объем выделяющихся газов при сгорании — в диапазоне 0,5—40 см³/г. Шлаки нагревателей могут быть твердыми, пластичными или порошкообразными, электрическими изоляторами или проводниками.

Сочетание описанных выше факторов приводит к большому разнообразию конструктивно-технологических вариантов тепловых батарей. Это — отличительная особенность тепловых батарей, вызванная разнообразием требований, предъявляемым к ним.

3.4.4. РАЗРЯДНЫЕ КРИВЫЕ

Разрядные кривые ТХИТ после выхода на режим обычно плавно ниспадают. Время разряда, как правило, определяется по достижению напряжения, равного 75—80 % первоначального. Разряд ТХИТ производят при постоянном сопротивлении, постоянном токе или мощности. Ток или мощность поддерживается электротехническими устройствами потребителя.

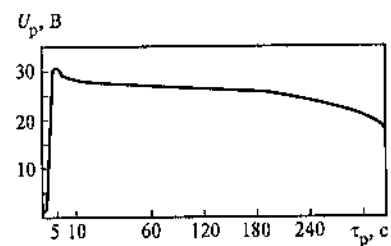


Рис. 3.4.4. Разрядная кривая ТБ системы $Li-Si | FeS_2$

Вследствие разряда при постоянной мощности к электрохимической части ТХИТ предъявляются особенно жесткие требования. На рис. 3.4.4 приведена разрядная кривая батареи ЕАР-12246 фирмы Eagle Picher (США) в режиме постоянной мощности 38 Вт.

3.4.5. РАЗРАБОТЧИКИ И ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Производством ТХИТ занимаются многие фирмы мира. Наиболее известные из них Eagle Picher (США), консорциум ASB Group (Европа), Мацусита Дэнки (Япония).

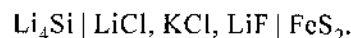
Ведущей организацией по разработке тепловых батарей в России является ФГУП НПП «Квант» (г. Москва). Разработаны ТХИТ широкой номенклатуры с значениями удельной энергии 3—30 Вт·ч/кг. Они обладают высокой надежностью в работе в диапазоне температур от −60 до +60 °С при воздействии значительных механических нагрузок. Вероятность безотказной работы находится в пределах 0,995—0,999.

Тепловые ХИТ активируются двумя способами:

путем подачи в цепь электрического импульса с параметрами: напряжение от 2 до 30 В при токе срабатывания 0,5—1,5 А, длительность импульса не менее 8 мс;

механическим воздействием на капсуль-воспламенитель бойком диаметром 1,6 мм с энергией удара не менее 0,471 Дж.

В тепловых батареях, разработанных за последние 15 лет, используется электрохимическая система:



В пиросмесях, обеспечивающих нагрев элементов до рабочих температур, используется смесь, горючим компонентом которой являются мелкодисперсные порошки железа, а окислителем — перхлорат калия (KClO_4). Объем газовой фазы при сгорании такой смеси не превышает $2 \text{ см}^3/\text{г}$, что позволяет сделать конструкцию ТХИТ герметичной и, следовательно, пожаро- и взрывобезопасной в процессе ее хранения и работы. Количество последовательно соединенных в блок элементов определяется требуемым напряжением. Диаметр и масса электродов определяются, исходя из требований к электрической емкости ТХИТ. Для увеличения емкости и тока в ТХИТ могут быть включены параллельно два и более одинаковых блоков элементов. Внутреннее сопротивление ТХИТ зависит от выше перечисленных параметров и составляет $0,2—1,0 \text{ Ом}$. В табл. 3.4.4 и 3.4.5 приведены параметры разработанных в ФГУП НПП «Квант» тепловых батарей на основе систем $\text{Li-Si} | \text{FeS}_2$ и $\text{Ca} | \text{NiCl}_2$ при длительности импульса тока $0,005 \text{ с}^*$.

Серийный выпуск ТХИТ осуществляют предприятия ОАО «Энергия» (г. Елец), ОАО «Литий-элемент» (г. Саратов) и ФГУП ФНПЦ НИИПХ (г. Сергиев Посад), причем ФГУП ФНПЦ НИИПХ производит пиротехнические источники тока — ПИТ. Особенностью ПИТ является малое время активации (десятые, сотые доли секунды).

В табл. 3.4.6—3.4.8 приведены данные о тепловых батареях российских предприятий, взятые из рекламных проспектов. В табл. 3.4.9. приведены сведения о наиболее типичных тепловых батареях, разработанных и запущенных в производство фирмой Eagle Picher в 90-х годах, в основном на системе $\text{Li-Si} | \text{FeS}_2$. Номенклатура выпускаемых этой фирмой тепловых батарей — более 300 типов изделий.

* Примечание. Материалы по ТХИТ, разработанным ФГУП «Квант», подготовили О. Ф. Белкин, А. Г. Денискин, С. Г. Курилюк, А. С. Луппов, М. Ю. Нахичин.

Таблица 3.4.4. Параметры тепловых батарей системы $\text{Li}_4\text{Si} | \text{FeS}_2$

Условное обозначение	Разрядное напряжение, В			НРЦ, В	Ток, А		Время выхода на режим, с	Время работы, с	Емкость (полезная), А·с	Температура окружающей среды, °С	Размеры, мм		Масса***, кг	Примечание
	U_{max}	$U_{\text{ном}}$	U_{min}		$I_{\text{ср}}$	I_{max}					диаметр	высота		
ТБ-1*	8,2	7,0	5,0	8,4	0,8	3,0	0,4	80	70	-60—+60	28,5	28	0,08	—
ТБ-2	46	40	34	46,2	2,2	4,4	0,4	20	44	-50—+50	28,5	61	0,11	Две секции, $I_{\text{min}} = 0,05 \text{ А}$
ТБ-3	21,0	20,0	15,0	21,0	0,01—2,0	2,0	0,4	350—80	3,5—160	60—+60	31,5	55	0,12	В импульсном режиме, $U_{\text{min}} = 13,0 \text{ В}$
ТБ-4	19,0	15,0	12,0	19,0	0,015—2,0	—	0,5	320—80	4,8—160	50—+50	31,5	50	0,12	—
ТБ-5	21,0	20,0	17,0	21,0	0,11—2,0	—	0,4	270—50	30—100	-50—+50	31,5	45	0,12	После 110 с $U_{\text{min}} = 15,0 \text{ В}$
ТБ-6	25	24	20,4	25,2	0,5	3,9	0,5	90	45	-50—+50	31,5	55	0,12	Две секции в импульсном режиме, $U_{\text{min}} = 9,0 \text{ В}$
ТБ-7	33,6	28,5	23,4	38,0	7,5	—	0,4	10	75	-50—+55	31,5	65	0,14	—
ТБ-8	36,0	28,5	18,0	36,0	0,5—2,0	8,0	0,4	180—100	90—200	-60—+60	31,5	70	0,16	—
ТБ-9	33	30	26,6	33,6	2,6	—	0,5	90	120	50—+55	31,5	60	0,13	Две секции
ТБ-10	34,0—24,0	28,5—20,5	24,5—17,5	35,7—25,2	2,7	—	0,4	60	160	50—+65	31,5	65	0,14	Имеется отвод

Продолжение табл. 3.4.4

Условное обозначение	Разрядное напряжение, В			НРЦ, В	Ток, А		Время входа на режим, с	Время работы, с	Емкость (полезная), А·с	Температура окружающей среды, °С	Размеры ТБ**, мм		Масса***, кг	Примечание
	$U_{\text{нах}}$	$U_{\text{ном}}$	$U_{\text{мин}}$		$I_{\text{ср}}$	$I_{\text{нах}}$					диаметр	высота		
ТБ-11	31,5	28,0	25,0	33,6	3,0	10,0	0,5	60	180	-50 — +60	31,5	66	0,15	—
ТБ-12*	38,0	28,5	27,0	38,0	0,45, 0,90, 1,20	—	0,4	300, 200, 150	135, 180, 180	-50 — +50	31,5	60	0,14	Три режима разряда
ТБ-13	16,0	14,0	12,0	16,6	2,9	—	0,5	70	200	-40 — +55	31,5	70	0,15	Две секции
ТБ-14	31,5	28,0	24,0	33,3	3,1	—	0,5	70	210	-40 — +55	31,5	68	0,14	—
ТБ-15	23,0	19,5	16,5	25,0	4,5	—	0,5	55	250	-40 — +55	31,5	50	0,13	—
ТБ-16*	12,0	10,0	8,2	12,6	3,3	—	0,4	80	260	-50 — +50	31,5	45	0,10	—
ТБ-17	24,4	24	18,6	25,2	1,9	—	0,9	160	300	-50 — +50	47,0	62	0,30	Две секции
ТБ-18	23,0	20,0	17,5	23,1	1,0	—	1,2	400	400	-4 — +35	47,0	115	0,50	—
ТБ-19	28,3	24,0	21,6	29,4	1,5	—	0,9	300	450	-50 — +50	47,0	100	0,45	Имеется отвод
ТБ-20	32,5	28,5	24,0	33,6	1,5	—	0,9	300	450	-55 — +60	47,0	94	0,45	То же

Продолжение табл. 3.4.4

Условное обозначение	Разрядное напряжение, В			НРЦ, В	Ток, А		Время входа на режим, с	Время работы, с	Емкость (полезная), А·с	Температура окружающей среды, °С	Размеры ТБ**, мм		Масса***, кг	Примечание
	$U_{\text{нах}}$	$U_{\text{ном}}$	$U_{\text{мин}}$		$I_{\text{ср}}$	$I_{\text{нах}}$					диаметр	высота		
ТБ-21	35,0	28,5	24,0	48,3	—	50,0	1,5	180	500	-4 — +35	47,0	145	0,57	$\tau_{\text{нах}} = 1 \text{ с}, n = 10$ Имеется отвод Две секции
ТБ-22	32,0	28,5	24,5	35,7	6,7	10,0	1,0	80	560	-55 — +60	47,0	97	0,42	Имеется отвод Две секции
ТБ-23	30	24	22	33,6	15,0	—	1,1	50	750	-50 — +50	47,0	128	0,50	Имеется отвод То же
ТБ-24	28,5	24,0	22,0	31,5	6,9	—	1,0	110	760	-50 — +60	47,0	89	0,40	Имеется отвод То же
ТБ-25	64,0	56,0	48,0	71,4	4,5	8,0	1,0	160	800	-50 — +50	47,0	145	0,55	—
ТБ-26	32,8	28,5	23,4	33,6	2,0	—	0,9	450	900	-4 — +35	47,0	115	0,46	Две секции
ТБ-27	19,6	15,0	13,0	21,0	5,0	—	1,0	160	800	50 — +50	47,0	133	0,50	Две секции
ТБ-28	30,0	28,5	23,4	33,6	6,5	—	1,0	150	1000	-4 — +35	47,0	145	0,60	Две изолированные секции
ТБ-29	33,6	28,5	24,5	35,7	7,5	—	0,9	170	1300	-50 — +65	47,0	120	0,50	Имеется отвод
ТБ-30	32,0	28,0	24,0	37,8	16,0	—	1,0	120	1900	-40 — +55	47,0	145	0,57	—
ТБ-31*	50,8	50	39,5	52,2	2,2	—	0,6	90	200	-50 — +50	56,0	83	0,50	Три секции

Продолжение табл. 3.4.4

Условное обозначение	Разрядное напряжение, В			НРЦ, В	Ток, А		Время выхода на режим, с	Время работы, с	Емкость (полезная), А·с	Температура окружающей среды, °С	Размеры ТБ**, мм		Масса***, кг	Примечание
	U_{\max}	$U_{\text{ном}}$	U_{\min}		$I_{\text{ср}}$	I_{\max}					диаметр	высота		
ТБ-32	37,0 32,8 30,8	32,0 28,5 27,0	26,8 24,0 22,8	37,8 33,6 29,4	2,5 — —	5,5 — —	1,5 — —	450 — —	1200 — —	-50— +50 —	70 — —	120 — —	0,90 — —	Имеется отвод
ТБ-33	34,8	28,5	23,4	35,7	3,8	7,6	1,5	420	1600	-4—+50	70	115	0,90	$I_{\min} = 0,5 \text{ А}$
ТБ-34	60,0	57,0	47,0	69,3	14,0	25,0	1,5	130	1850	-50— +65	70	161	1,3	—
ТБ-35	32,0 32,0	28,5 28,5	23,4 23,4	33,6 33,6	5,0 5,0	13,0 13,0	1,5	420 420	2100 2100	-50— +65	70	169	1,3	Две секции
ТБ-36	31,0	28,0	20,0	33,6	7,7	—	1,6	300	2350	-50— +55	70	140	0,90	—
ТБ-37	63,0	57,0	46,8	78,0	16,0 26,0	—	1,3	150 100	2400 2600	-4—+50	70	160	1,3	Два режима разряда
ТБ-38	63,0	57,0	44,0	65,1	4,7	—	1,5	700	3200	-50— +60	70	142	1,05	—
ТБ-39	30,5	27,0	24,3	31,5	5,0 3,3	—	1,5	600 1000	3000 3300	-55— +60	70	160	1,3	Два режима разряда
ТБ-40	32,0	28,5	23,4	33,6	5,5	—	1,3	600	3300	-4—+50	70	165	1,45	—
ТБ-41	49	40	33,8	50,4	4,1	—	1,2	850	3400	-50— +60	70	142	1,0	Две секции
ТБ-42	32,6	28,5	24,3	33,6	3,7	—	1,2	1200	4400	-50— +55	70	175	1,5	—

Окончание табл. 3.4.4

ТБ-43	33,6 33,6	28,5 28,5	23,4 23,4	33,6 33,6	13,0 13,0	25,0 25,0	1,5	350 350	4550 4550	-4—+50	70	165	1,4	Две изолированные секции, $I_{\min} = 0,5 \text{ А}$
ТБ-44	34,0	28,5	23,4	35,7	10,0	12,5	1,5	500	5000	-50— +60	70	171	1,3	—
ТБ-45	24,5	24,0	18,0	25,2	6,4	10,0	1,5	720	5000	-50— +60	70	142	1,0	—
ТБ-46	32,0	27,5	23,0	33,6	8,0	23,0	1,4	620	5000	-50— +60	70	175	1,5	В импульсном режиме, $U_{\min} = 19,0 \text{ В}$
ТБ-47	20,0 20,0	16,0 16,0	14,0 14,0	21,0 21,0	6,0 6,0	—	1,0	100 100	600 600	-50— +50	80	75	0,92	Две изолированные секции
ТБ-48	31,0 15,5	28,5 14,2	22,0 11,0	33,6 16,8	3,5	—	1,0	150	530	-50— +50	80	65	0,8	Имеется отвод

* Батареи вводятся механическим воздействием.

** Высоты батарей указаны без учета высоты контактов. Контакты из сплава «ковар» диаметром 1,6 мм, высотой 3—13 мм.

*** Массы батарей указаны максимальные.

Таблица 3.4.5. Параметры тепловых батарей системы Са | NiCl₂

Условное обозначение	Разрядное напряжение, В			НРЦ, В		Ток, А		Время выхода на режим, с	Время работы, с	Емкость (полезная), А · с	Температура окружающей среды, °С	Размеры**, мм		Масса***, кг
	U _{max}	U _{ном}	U _{min}			I _{ср}	I _{lim}					диаметр	высота	
ТБ-1С	210,0	180,0	150,0	210,0	0,005			0,8	60	0,3	-50 — +50	31,5	60	0,15
ТБ-2С			10,8	27,7	4,0			0,6	3	12,0	-50 — +60	20,0	42	0,04
ТБ-3С	23,0	20,0	17,5	23,0	1,5			0,6	25	37,0	-50 — +50	40,6	61	0,25
ТБ-4С	18,0	16,0	15,0	18,0	1,7	5,0		0,7	30	51,0	-50 — +50	40,6	47	0,18
ТБ-5С	30,5	27,0	23,5	30,0	2,2			0,6	25	55,0	-50 — +50	40,6	85	0,32
ТБ-6С*	32,8	28,5	24,2	32,8	0,6			0,8	100	60,0	-50 — +50	40,6	70	0,30
ТБ-7С	31	24	22	35,2	2,5			1,0	30	75	-50 — +50	31,5	60	0,13

* Батареи вводятся механическим воздействием.

** Высоты батарей указаны без учета высоты контактов. Контакты из сплава «ковар» диаметром 1,6 мм и высотой 3—13 мм.

*** Массы батарей указаны максимальные.

Таблица 3.4.6. Тепловые батареи, выпускаемые ОАО «Энергия»

Условное обозначение	Сопротивление внешней цепи, Ом	Разрядное напряжение, В	Ток разряда, А	Ток срабатывания, А	Время работы, с	Температура окружающей среды, °С	Размеры**, мм		Масса, кг	Гарантийный срок хранения, лет
							диаметр	высота		
9Б145М	1-, 3- и 4-я секции 1,67 2-, 6- и 7-я секции 22,0	20—32,7 10,8—13,8	—	—	13,4	-40 — +50	61,6	100,1	0,750	11

Продолжение табл. 3.4.6

9Б281	6,2—12,2	1-я и 2-я секции 13,3—16,5 3-я и 4-я секции 15,0	—	0,5—15	25	-50 — +55	31,3	63,6	0,135	11
9Б276	46 000	180 ± 30	—	0,5—15	20	-50 — +50	31,5	63,6	0,150	13
Т-480	—	21—27,5	0,1—2,0	0,5—15	45	-40 — +50	40	68	0,180	13,5
Т-500	2,4	Не менее 10,8	—	0,5—15	0,06	-50 — +60	23,5	48	0,040	12
Т-514АМ	29	Не менее 8,8	—	0,5	57	-40 — +50	31,3	58,6	0,120	11,5
Т-514А	1-я и 2-я секции 120 3-я секция 12	10,2—12,5 10,1—12,5	—	0,5	35	-40 — +50	31,3	63,5	0,125	11,5
Т-417	1,55	15—22,5	—	0,5—15	26	-50 — +50	79	81	0,925	12,5
Т-493	1-я и 2-я секции 13,3 3-я секция 15	11—15,5	—	0,5	21	-50 — +55	31,3	63,6	0,125	18
9Б266		22—31	—	0,5—15	85	-50 — +50	40,6	83,5	0,300	13
Т-170МА	15,3	28,5 20—20,7	0,6	—	22	-50 — +55	43,2	50	0,180	17
Т-307Б	10,66	15—18	1,5	—	17,5	-50 — +50	43,2	51	0,180	12,5
9Б239	1-я и 2-я секции 10,25 3-я секция 3,57	17,5—22,5 4,5—5,5	—	—	30	-50 — +50	57	82,5	0,460	10,5
Т-260Б	1-я секция 40 2-я секция 55	35—45 20—25	—	—	40	-40 — +50	57	69	0,460	10

Окончание табл. 3.4.6

Условное обозначение	Сопротивление внешней цепи, Ом	Разрядное напряжение, В	Ток разряда, А	Ток срабатывания, А	Время работы, с	Температура окружающей среды, °С	Размеры, мм		Масса, кг	Гарантийный срок хранения, лет
							диаметр	высота		
АБ-447	—	24,5—30,2	8—23	—	90	-60—+50	207×176	126,5	6,800	10
Т-486	—	17,5—23,0	0,05—2,3	—	21	-50—+50	150	186	1,750	8,5
Т-514Б	46 000	46,0—35,5 30,5—23,5	—	0,5	35	-50—+50	47,8	60	0,300	11,5

* Длина и ширина.

Таблица 3.4.7. Пиротехнические источники тока

Наименование	Размеры, мм		Время работы, с	Ток, А	Напряжение, В	Рабочее внешнее сопротивление, Ом
	диаметр	высота				
ПГЭТ	20	10	0,5	1,0	4,0	4,0
ПИРИТ	24	14	0,5	3,0	12,0	4,0
УТПИ	42	65	0,5	12,0	48,0	4,0
ПИТ-1	24	30	20	0,05	12,5	250,0
ПИТ-2	26	24	10	0,12	12,0	100,0
ПИТ-3	30	32	60	0,06	18,0	300,0
ПИТ-4	30	28	7	6	6	1,0
ПИТ-5	14	15	10	0,01	10	1000,0
ПИТ-6	30	32	180	0,001	6	6000,0
ПИТ-7	25	32	60	0,06	18	300,0
ПИТ-8	30	50	120	0,06	18	300,0

Таблица 3.4.8. Параметры тепловых батарей, выпускаемых ОАО «Литий-элемент»

Наименование	Номинальное напряжение, В	Номинальная емкость, А·с	Ток разряда, А	Время активации, с	Масса, кг	Размеры, мм	
						диаметр	высота
ЛТ-115260	27	10800	2,4—50	1—2,5	6	115	260
ЛТ-3065	25	70—110	0,6—5	0,3—0,45	0,1	30	65
ЛТ-4770	25	130—230	0,6—18	0,35—0,9	0,3	47	70
ЛТ-70127	25	1170	4	0,9	1,1	70	127
ЛТ-7095	25	300—600	0,6—18	1,1—2,5	0,8	70	95

Примечание. Рабочая внешняя температура -60—+60 °С. Срок сохраняемости 17 лет.

Таблица 3.4.9. Тепловые батареи, выпускаемые фирмой Eagle Picher (США)

Марка	Количество секций, режим разряда	Разрядное напряжение, В	Внешнее сопротивление, мощность или разрядный ток, постоянный	Разрядный ток, импульсный, А	Масса, г	Время активации минимальной температуры, с	Размеры, мм		Температура окружающей среды, °С	Время работы, с
							диаметр	высота		
ЕАР-12010	1 секция, переменный	38—66	5,43—200 Ом	—	225	0,5 до 38 В	41	64	-18—+82	25,5
ЕАР-12016С	1 секция, постоянный и импульсный	110—160	8 А	10—20	549	0,26 до 110 В	43	139	-36—+79	80
ЕАР-12016Е	1 секция, постоянный и импульсный	60—160	3,2 А	29—58	555	0,19 до 80 В	44	139	-36—+79	120,65

Продолжение табл. 3.4.9

Марка	Количество секций, режим разряда	Разрядное напряжение, В	Внешнее сопротивление, мощность или разрядный ток, постоянный	Разрядный ток, импульсный, А	Масса, г	Время активации минимальной температуры, с	Размеры, мм		Температура окружающей среды, °С	Время работы, с
							диаметр	высота		
ЕАР-12212	2 секции	40,5—57,75	1,4 А	18,6	1534	0,7 до 40,5 В	82	120	-17 — +76	270
	+51,4 В и +28 В, постоянный и импульсный	24—32	3 А	5						
ЕАР-12266	2 секции	51,4—56	1,4 А	18,6	3720	0,41 до 51,4 В	82	229	-17 — +76	220
	+51,4 В и +56 В, постоянный и импульсный		0,6 А	2		0,48 до 56 В				
ЕАР-12246	1 секция, постоянный	15—32	38 Вт	—	325	0,03 до 15 В	46	70	-37 — +98	300
ЕАР-12269	2 секции	30—41,5	7,13—9,17 А	16,58—17,40	2132	0,48 до 30 В	83	133	-22 — +108	360
	+80 В, переменный и импульсный		7,01—8,16 А	16,67						
ЕАР-12255	1 секция, переменный и импульсный	24—34,5	17,65—25,85 А	37,9—71	3629	0,5 до 24 В	89	210	-15 — +80	430

Окончание табл. 3.4.9

ЕАР-12317	1 секция, постоянный и импульсный	23,5—34,0	0,5 А	7	680	0,13 до 23,5 В	69	56	-37 — +89	470
ЕАР-12167	1 секция, постоянный и импульсный	26,0—36,0	5,75 А	10	2290	0,61 до 24 В	124	119	-32 — +100	600
ЕАР-12128	1 секция, постоянный и импульсный	24,0—34,0	8 А	12—25	3175	0,67 до 24 В	108	191	-36 — +89	900
ЕАР-12192	1 секция, переменный	24,5—35,0	11—16 А	1,85	3629	0,655 до 26 В	95	165	-36 — +92	920
ЕАР-12194	1 секция, переменный и импульсный	24,0—35,0	0,3—0,8 А		1249		76	89	-36 — +92	920
ЕАР-12113	1 секция, постоянный	24,0—32,0	30 А	—	4581	1,42 до 24 В	87	279	-36 — +89	1200
ЕАР-12243	1 секция, постоянный и импульсный	24,5—36,0	1 А	11	1905	0,73 до 24,5 В	83	122	36 — +89	2940
ЕАР-12187	Постоянный и импульсный	20,0—38,0	0,2 А	25	1474	0,17 до 20 В	83	122	-2 — +73	3600

Список литературы к разд. 3.4

- 3.4.1. Морачевский А.Г. ЖПХ, 1996. Т. 69. Вып. 4. С. 529—546.
- 3.4.2. Van der Marel C., Vinke G.J.B., Van der Lugt W. // Solid State Commun. 1985. V. 54. N 11. P. 917—919.
- 3.4.3. Wen C.J., Huggins R.A. // J. Solid State Chem. 1981. V. 37. P. 271—278.
- 3.4.4. Chen S.W., Jan C.-H., Chang Y.A. // Met. Trans. 1989. V. 20A. P. 2247—2258.
- 3.4.5. Sharma R.A., Seefurth R.N. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. N 12. P. 1763—1768.
- 3.4.6. Tomczuk Z., Tani B., Otto N.C. et al. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. N 5. P. 925—931.
- 3.4.7. Демидов А.И. Электрохимические и термодинамические характеристики рабочих тел для химических источников тока с анодами на основе лития и расплавленными электролитами: Автореф. докт. дисс. Санкт-Петербург, 1992.
- 3.4.8. Aselage T.L., Hellstrom E.E. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. N 8A. P. 1932—1938.
- 3.4.9. Львов А.Л., Самитин В.В., Селеменев А.П. В кн. VI Всесоюз. конф. по физич. химии ионных расплавов и твердых электролитов. Ч. 2. Киев, 1976. С. 42—43.
- 3.4.10. Диаграммы плавкости солевых систем / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. Т. 1—3. М.: Химия, 1977.
- 3.4.11. Справочник по расплавленным солям / Под ред. А. Г. Морачевского. Т. 1—3. Л.: Химия, 1972.

Часть четвертая**ВТОРИЧНЫЕ ХИТ
(АККУМУЛЯТОРЫ)**

Раздел 4.1

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.1.1. Развитие и значение аккумуляторов
- 4.1.2. Типы вторичных ХИТ
- 4.1.3. Типы и характеристики промышленно выпускаемых вторичных ХИТ
- 4.1.4. Типы и характеристики опытных и разрабатываемых ХИТ
- 4.1.5. Эксплуатация аккумуляторов
- Список литературы к разд. 4.1

4.1.1. РАЗВИТИЕ И ЗНАЧЕНИЕ АККУМУЛЯТОРОВ

Краткие исторические сведения. Первый работающий аккумулятор был создан в 1859 г. французским изобретателем Р. Г. Планте. Предложенный им аккумулятор состоял из двух спирально свернутых и разделенных сепаратором листов свинца, погруженных в раствор серной кислоты. После некоторых усовершенствований (табл. 4.1.1) аккумуляторы были запущены в производство в 1880-х годах. В конце XIX — начале XX веков были получены патенты на щелочные аккумуляторы (табл. 4.1.1), массовое производство которых было организовано с 1910 г.

Развитию аккумуляторов способствовали как научные достижения в области электрохимии и смежных наук, так и потребности техники. Если в 30-е годы XX в. производились аккумуляторы на основе

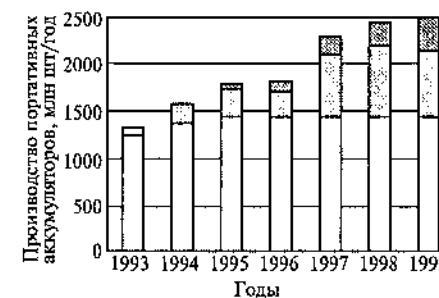


Рис. 4.1.1. Рост объема производства портативных аккумуляторов [4.1.1]:

- — литий-ионные аккумуляторы;
- ▨ — НМ-аккумуляторы;
- — НК-аккумуляторы

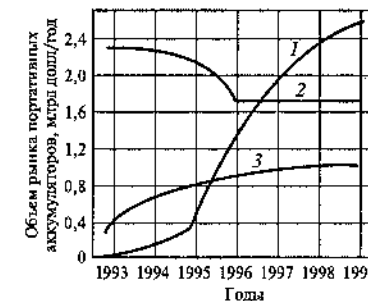


Рис. 4.1.2. Изменение объемов рынка портативных аккумуляторов [4.1.1]:

- 1 — литий-ионные аккумуляторы; 2 — НК-аккумуляторы; 3 — НМ-аккумуляторы

лишь трех электрохимических систем с водными растворами электролитов, то в настоящее время выпускаются аккумуляторы на основе более 20 систем не только с водными, но и с неводными растворами, расплавами и твердыми электролитами. Мощными стимулами развития аккумуляторов были создание автомобильной отрасли в на-

Таблица 4.1.1. Некоторые исторические события в развитии вторичных ХИТ

Годы	Событие	Авторы или фирмы
1859	Создан действующий свинцовый аккумулятор	Р.Г. Планте
1880	Предложен намазной электрод	К.Фор
1881	Предложена решетка из сплава свинец — сурьма как основа электродов	Э. Фолькмар, Дж. Селлон
1890	Предложена трубчатая конструкция электрода	Вудворд
1899	Получен патент на никель-кадмиевый (НК) аккумулятор	В. Юнгнер
1901	Получен патент на никель-цинковый (НЦ) аккумулятор	Т.Ф. Михайловский
1901	Получен патент на никель-железный (НЖ) аккумулятор	Т.А. Эдисон
1910	Налажен массовый выпуск щелочных аккумуляторов	
1942	Создан перезаряжаемый серебряно-цинковый (СЦ) ХИТ	Г. Андре
1943—1944	Организовано производство серебряно-цинковых перезаряжаемых ХИТ	
50-е годы XX в.	Налажено производство герметичных никель-кадмиевых и серебряно-кадмиевых (СК) аккумуляторов	
1964	Получен патент на никель-водородные (НВ) и серебряно-водородные аккумуляторы	А.И. Клосс и Б.И. Центер
1966	Предложен серно-натриевый аккумулятор	Фирма Ford
1975	Получен патент на аккумулятор системы хлорид металла — натрий	Дж. Уертс
1990	Налажено производство никель-металлогидридных (НМ) аккумуляторов	
1991	Организовано производство литий-ионных аккумуляторов	Фирма Sony
90-е годы XX в.	Организовано производство литий-полимерных аккумуляторов	
90-е годы XX в.	Налажено производство марганцево-цинковых (МЦ) перезаряжаемых ХИТ	

чале XX в., радиопромышленности в 30—40-х годах, электронной техники — в 60—70-х годах и микроэлектроники и разработка электрооборудования в настоящее время. Объем производства аккумуляторов ежегодно возрастает на 7—10 %, в настоящее время мировой рынок аккумуляторов оценивается приблизительно в 40 млрд долл. Особенно бурный рост наблюдается в производстве аккумуляторов, используемых в сотовых телефонах, компьютерной технике и других портативных системах (рис. 4.1.1 и 4.1.2). Примерно на порядок выросло с 1995 по 2001 г. использование перезаряжаемых марганцево-цинковых ХИТ [4.1.2].

4.1.2. ТИПЫ ВТОРИЧНЫХ ХИТ

Классификация вторичных ХИТ. Аккумуляторы и аккумуляторные батареи (АБ) классифицируются по различным признакам: по виду энергии для заряда, особенностям работы, количеству зарядно-разрядных циклов, типу электролита, температуре, назначению и т.п.

По виду энергии для заряда различаются электрически и механически перезаряжаемые ХИТ.

В качестве накопителей электрической энергии находят все более широкое применение электрохимические конденсаторы. Наиболее распространенные из них *двойнослойные конденсаторы*, по существу, не являются аккумуляторами, так как в них не происходят химические превращения реагентов. Однако к электрохимическим конденсаторам также относят устройства, в которых на электродах протекают адсорбция или электродные реакции. Разрабатываются также гибридные вторичные системы, у которых один электрод аналогичен электроду конденсатора, а второй электрод — электроду аккумулятора. Эти обстоятельства объясняют причину включения электрохимических конденсаторов в данную часть справочника.

По количеству зарядно-разрядных циклов вторичные ХИТ подразделяют на аккумуляторы и перезаряжаемые ХИТ. Вторичные ХИТ, выдерживающие небольшое число циклов, называют *перезаряжаемыми ХИТ*. О количестве циклов, по которым определяются аккумуляторы и перезаряжаемые ХИТ, имеются разные точки зрения. Например, некоторые исследователи предлагают относить к аккумуляторам только те вторичные ХИТ, которые способны выдержать не менее 300 полных циклов заряда-разряда (около 100 % глубины разряда) с сохранением 80 % первоначальной емкости. При таком определении из класса аккумуляторов выпадают серебряно-цинковые и никель-цинковые вторичные ХИТ, которые исторически всегда счи-

тались аккумуляторами. Исходя из исторически сложившихся традиционных названий аккумуляторов, целесообразно границу числа зарядно-разрядных циклов, разделяющую аккумуляторы и перезаряжаемые ХИТ, снизить до 50 циклов.

По типу электролита аккумуляторы подразделяют на кислотные и щелочные, с неводным, полимерным, расплавленным и твердым электролитом.

По конструкции аккумуляторы бывают негерметичные, герметизированные (с клапаном) и герметичные.

Наконец, вторичные ХИТ можно разделить на промышленно выпускаемые (табл. 4.1.2), опытные и разрабатываемые (табл. 4.1.3). В данном разделе приводятся краткие характеристики вторичных ХИТ. Более подробная информация о вторичных ХИТ будет приведена в последующих разделах справочника. Дополнительная информация может быть получена из справочной и монографической литературы [О.7—О.23, 4.1.3—4.1.20] и фирменных каталогов [4.1.21—4.1.30].

Герметичные и герметизированные аккумуляторы. Герметичными называют аккумуляторы, у которых накопления газов не происходит. Герметичными могут быть НК-, НМ- и НЦ-аккумуляторы. У герметизированных аккумуляторов существует вероятность накопления газов, поэтому они снабжены предохранительными клапанами. К герметизированным относят некоторые свинцовые аккумуляторы; по определению к герметизированным можно также отнести некоторые герметичные аккумуляторы, которые заряжаются в форсированном режиме и имеют предохранительные клапаны. В НВ-аккумуляторах при заряде накапливается водород и повышается давление, поэтому они имеют очень прочный корпус. При создании герметичных и герметизированных аккумуляторов используют кислородный цикл, сущность которого заключается в предотвращении выделения водорода при заряде и связывании в оксиды выделившегося кислорода. Для этого подбирают соотношение масс реагентов на отрицательном и положительном электродах таким образом, чтобы емкость положительного электрода была меньше емкости отрицательного электрода, который получает добавку емкости, называемую *резервом заряда* (рис. 4.1.3). При заряде сначала заканчивается заряд гидроксида никеля на положительном электроде и выделение кислорода начинается раньше, чем закончится заряд отрицательного электрода. Выделившийся кислород диффундирует к отрицательному электроду и реагирует с кадмием с образованием оксида кадмия, который затем восстанавливается до кадмия. Благодаря взаимодействию кислорода с отрицательным электродом предотвращается

Таблица 4.1.2. Параметры промышленно выпускаемых вторичных ХИТ

Вторичные ХИТ	Напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Плотность энергии, Вт·ч/л	Удельная мощность	Наработка, циклы	Ресурс, годы	Саморазряд при температуре 20 °С в месяц, %	Рабочие температуры, °С	Первоначальная стоимость
Свинцовые:	2,0—1,8	30—40	65—70	Высокая	200—400	3—6	20—30	—40—+55	Низкая
	2,0—1,8	15—25	30—50	Средняя	До 1200	18—25	—	—10—+40	»
	2,0—1,8	20—35	70—80	Высокая	1000	5—6	4—6	—20—+40	»
	2,0—1,8	25—35	80—90	»	250—500	2—8	4—8	—40—+40	»
Никель-кадмиевые: вентилируемые с электродами:	1,25—1	20—25	40—60	»	До 2000	8—25	5	—20—+45	Средняя
	1,25—1	35—40	80—90	»	2000	3—10	10	—40—+50	»
	1,25—1	35—50	80—150	От высокой до средней	500—800	3—5	15—20	—40—+50	»
	1,25—1	45—70	150—250	От высокой до средней	300—800	2—5	20—30	—20—+50	Высокая
Никель-металлогидридный	1,25—1	25—30	50—60	Средняя	1000—2000	8—25	20—40	—10—+45	От низкой до средней
Никель-железные	1,6—1,4	55—65	100—140	Высокая	50—300	—	10	—40—+50	Средняя

Окончание табл. 4.1.2

Вторичные ХИТ	Напря- жение, В	Удель- ная энер- гия, Вт · ч/кг	Плотность энергии, Вт · ч/л	Удельная мощность	Наработка, циклы	Ресурс, годы	Самораз- ряд при темпера- туре 20 °С в месяц, %	Рабочие тем- пературы, °С	Первоначаль- ная стоимость
Никель-водородные	1,3—1,1	50—60	55—70	Средняя	1500— 6000	—	60	0 — +50	Очень высокая
Серебряно-цинковые	1,7—1,3	80—120	160—240	Высокая	50—150	1—2	3—4	-25 — +70	То же
Серебряно-кадмиевые	1,4—1,0	50—60	90—110	»	150—600	2—3	3—4	-25 — +70	»
Литий-ионные	3,7—2,5	90—150	180—350	»	500—1000	3—8	5—10	-20 — +60	Высокая
Литий-полимерные	3,5—2,5	90—150	160—350	Средняя	500—1000	5—8	3—8	-10 — +60	»
Марганцево-цинковые перезаряжаемые	1,3—1,0	70—85	200—250	Низкая	15—25	—	1—2	-20 — +40	Низкая

Таблица 4.1.3. Характеристики опытных и разрабатываемых аккумуляторов

Вторичные ХИТ	Напряже- ние, В	Удельная энергия, Вт · ч/кг	Плотность энергии, Вт · ч/л	Удельная мощность	Наработка, циклы	Саморазряд при темпера- туре 20 °С, %	Рабочие тем- пературы, °С	Первоначаль- ная стоимость
Воздушно-цинковые механически перезаря- жаемые	1,3—1,0	150—250	170—270	Средняя	—	2	0 — +45	Низкая
Воздушно-цинковые электрически перезаря- жаемые	1,3—1,0	120—130	140—160	Низкая	300—500	2—3	0 — +45	От низкой до высокой
Бромно-цинковые	1,6—1,5	50—75	60—70	Низкая	До 500	15—25	-20 — +35	Низкая
Серно-натриевые	2,0	90—170	135—200	Высокая	500—600	—	+(310—350)	Высокая
Никселехлоридно-на- триевые	2,5—2,2	100—130	110—150	Средняя	700—1000	—	+(250—350)	Средняя
Железохлоридно-на- триевые	2,2—2,0	140	150	Низкая	—	—	+(250—350)	»
Сульфидно-литиевые	1,7—1,3	130—180	200—300	Высокая	700—1000	—	+(370—500)	Высокая
Литий-ионные с мар- ганцевой шинелью	3,5—2,5	100—120	200—250	Низкая	—	10—20	-20 — +40	»
Литиевые с твердым полимерным электро- литом	3,5—2,5	100—120	150—200	»	—	—	-20 — +60	»

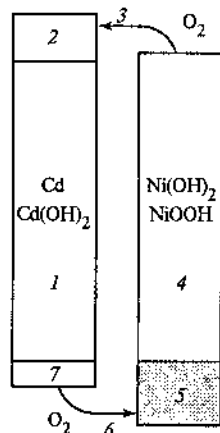


Рис. 4.1.3 Схема электродов и кислородного цикла в герметичном НК-аккумуляторе:

1 — основная часть активных компонентов отрицательного электрода (полезная емкость); 2 — резерв заряда; 3 — перенос кислорода к кадмиевому электроду при перезаряде; 4 — гидроксиды никеля (полезная емкость); 5 — антиполярная добавка; 6 — перенос кислорода к положительному электроду при перезаряде; 7 — резерв разряда

выделение водорода на катоде. При длительном заряде происходят только выделение кислорода на положительном электроде и его восстановление на отрицательном электроде. В этом случае подведенная электрическая энергия превращается в теплоту, поэтому повышается температура.

При разряде аккумуляторных батарей возможны переполусовка и соответственно перезаряд отдельного аккумулятора (см. § 1.7.5). В этом случае на кадмиевом электроде выделяется кислород, а на никелевом электроде — водород. Для предупреждения накопления водорода ограничителем емкости служит кадмиевый электрод, на котором выделение кислорода начинается раньше выделения водорода на никелевом электроде, в активную массу которого добавляют оксид кадмия (*антиполярную добавку*) (рис. 4.1.3). Соотношение масс компонентов на электродах выбирают таким образом, чтобы после восстановления оксидов никеля происходило восстановление оксидов кадмия антиполярной добавки. При этом на кадмиевом электроде начинается выделение кислорода, который диффундирует к никелевому электроду и окисляет кадмий антиполярной добавки. Для обеспечения кислородного цикла, кроме подбора соотношения масс компонентов электродов, также применяют высокопористые сепараторы, уменьшают расстояние между электродами (обычно порядка 0,2 мм) и количество электролита для обеспечения неполного насыщения пор сепаратора и электродов.

4.1.3. ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОМЫШЛЕННО ВЫПУСКАЕМЫХ ВТОРИЧНЫХ ХИТ

Свинцовые аккумуляторы и АБ. Реагентами в свинцовых аккумуляторах служат диоксид свинца (PbO_2) и свинец (Pb), электролитом — раствор серной кислоты. Они называются также свинцово-кислотными аккумуляторами. Их подразделяют на четыре основные

группы: стартерные, стационарные, тяговые и портативные (герметизированные) (см. табл. 4.1.2). Наиболее распространенные из них стартерные аккумуляторы предназначены для запуска двигателей внутреннего сгорания и энергообеспечения приборов различных машин. Они характеризуются невысокой стоимостью, горизонтальной разрядной кривой, способностью разряда с высокими скоростями, при низких температурах (до $-40^\circ C$), могут постоянно подзарядаться при стабилизированном напряжении. Выпускаются АБ призматической конструкции емкостью 30—200 А·ч (при разряде нормированным током 0,05С). В последние годы в основном применяются аккумуляторы, не требующие ухода (далее используется термин «безуходные»). К недостаткам относят невысокие удельную энергию и паработку, плохую сохраняемость заряда, выделение водорода.

Стационарные аккумуляторы применяются в энергетике, на телефонных станциях, в телекоммуникационных системах, в качестве аварийного источника тока и т.п. Обычно они работают в режиме постоянного подзаряда. Относятся к дешевым аккумуляторам. Выпускаются АБ емкостью 5—400 А·ч. Недостатки стационарных АБ аналогичны недостаткам стартерных АБ.

Тяговые аккумуляторы предназначены для энергоснабжения электрокаров, подъемников, шахтных электровозов, электромобилей и других машин. Работают в режимах глубокого разряда, имеют высокий ресурс и низкую стоимость. Выпускаются АБ емкостью 45—200 А·ч.

Портативные (герметизированные) свинцовые аккумуляторы применяются для питания приборов, инструмента, аварийного освещения. Выпускаются аккумуляторы и АБ призматической (1—30 А·ч) и цилиндрической (2,5—25 А·ч) конструкций. К их достоинствам относятся более низкая стоимость по сравнению со стоимостью других портативных ХИТ, широкий рабочий температурный диапазон, работа в любом положении. Недостатками ХИТ являются невозможность хранения в разряженном состоянии, трудность производства аккумуляторов малых размеров. По сравнению с НК-аккумуляторами портативные свинцовые аккумуляторы имеют несколько меньший ресурс.

Никель-кадмиевые (НК) аккумуляторы и АБ. Реагентами в НК-аккумуляторах служат гидроксид никеля и кадмий, электролитом — раствор КОН, поэтому они называются щелочными аккумуляторами. Имеются три основных вида НК-аккумуляторов: негерметичные с ламельными (ламельные аккумуляторы) и спеченными электродами (безламельные аккумуляторы) и герметичные (см. табл. 4.1.2). Наиболее дешевые ламельные НК-аккумуляторы характеризуются плоской разрядной кривой, высокими ресурсом и прочностью, но не высокой удельной энергией. Удельная энергия, ско-

рость разряда аккумуляторов со спеченными электродами выше, они работоспособны при низких температурах, но дороже, характеризуются эффектом «памяти» и способностью к тепловому разгону. Негерметичные аккумуляторы и АБ выпускаются призматической формы емкостью 5—1300 А · ч (ламельные) и 10—100 А · ч (безламельные). Применяются для питания шахтных электровозов, подъемников, стационарного оборудования, средств связи и электронных приборов, для запуска дизелей и авиационных двигателей и др. Герметичные аккумуляторы характеризуются горизонтальной разрядной кривой, высокими скоростями разряда и способностью работать при низких температурах, но они дороже герметизированных свинцовых аккумуляторов и характеризуются эффектом «памяти». Выпускаются цилиндрической (до 10 А · ч), дисковой (до 0,5 А · ч) и призматической форм. Применяются для питания портативной аппаратуры (сотовых телефонов, магнитофонов, компьютеров и др.), бытовых приборов, игрушек и т.п. Недостатком НК-аккумуляторов является применение токсичного кадмия.

Никель-железные (НЖ) аккумуляторы и АБ. Вместо кадмия в этих аккумуляторах применяется железо. Из-за выделения водорода с самого начала заряда аккумуляторы выпускаются только в негерметичном варианте. Они дешевле НК-аккумуляторов, не содержат токсичный кадмий, имеют длительный срок службы и высокую механическую прочность. Однако они характеризуются большим саморазрядом, низкой отдачей по энергии, практически неработоспособны при температуре ниже -10°C (см. табл. 4.1.2). Выпускаются в призматическом виде и применяются в основном как тяговые источники тока в шахтных электровозах, электрокарах и промышленных подъемниках.

Никель-металлогидридные (НМ) аккумуляторы и АБ. Активным материалом отрицательного электрода является интерметаллид, обратимо сорбирующий водород, т.е. фактически отрицательный электрод является водородным электродом, у которого восстановленная форма водорода находится в абсорбированном состоянии. Разрядная кривая этого аккумулятора аналогична кривой НК-аккумулятора. Удельная емкость и энергия НМ-аккумуляторов в 1,5—2 раза выше удельной энергии НК-аккумуляторов (см. табл. 4.1.2), кроме того, они не содержат токсичный кадмий. Выпускаются в герметичном исполнении цилиндрической, призматической и дисковой форм. Применяются для питания портативных приборов и аппаратуры.

Никель-цинковые (НЦ) аккумуляторы и АБ. Это щелочные аккумуляторы, у которых отрицательный электрод — цинковый. Удельная энергия этих аккумуляторов примерно в 2 раза выше удель-

ной энергии НК-аккумуляторов. Они характеризуются горизонтальной разрядной кривой, высокой удельной мощностью и относительно невысокой начальной стоимостью, однако ресурс их невелик (см. табл. 4.1.2), поэтому массового применения не имеют. Используются для питания портативной аппаратуры, рассматривается возможность применения в электромобилях.

Серебряно-цинковые (СЦ) и серебряно-кадмиевые (СК) аккумуляторы и АБ. Активными материалами служат оксид серебра на положительном и цинк или кадмий — на отрицательном электродах соответственно, электролитом является раствор щелочи. Характеризуются высокими удельными энергиями и мощностью, низким саморазрядом (см. табл. 4.1.2), но очень дороги. Серебряно-цинковые аккумуляторы имеют небольшой ресурс. Выпускаются в призматической и дисковой формах, используются для питания портативных приборов и аппаратов, в космосе и в военной технике.

Никель-водородные (НВ) аккумуляторы и АБ. Отрицательным электродом является пористый газодиффузионный электрод с платиновым катализатором, на котором обратимо реагирует газообразный водород. Характеризуются высокой удельной энергией и очень высоким ресурсом (см. табл. 4.1.2), но значительным саморазрядом и очень дороги. Применяются в космической технике.

Литий-ионные аккумуляторы и АБ. В качестве отрицательного электрода используется углеродистый материал, в который обратимо внедряются ионы лития. Активным материалом положительного электрода обычно служит оксид кобальта, в который обратимо внедряются ионы лития. Электролитом является раствор соли лития в неводном апротонном растворителе. Аккумуляторы имеют большую удельную энергию, высокий ресурс и способны работать при низких температурах (см. табл. 4.1.2). К недостаткам можно отнести высокую стоимость, наклонную разрядную кривую и относительно большой саморазряд. Благодаря высокой удельной энергии их производство в последние годы резко возросло. Выпускаются в виде цилиндрической и призматической форм. Они применяются в сотовых телефонах, ноутбуках и других портативных устройствах.

Литий-полимерные аккумуляторы. Анодом служит либо углеродистый материал, в который обратимо внедряются ионы лития, либо металлический литий. Активными материалами положительных электродов являются оксиды ванадия, кобальта или марганца. Электролитом служит либо раствор соли лития в неводных апротонных растворителях, заключенный в микропористую полимерную матрицу, либо полимер (полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, поливинилхлорид или другие), пластифицированный раствором соли

лития в апротонном растворителе (гель-полимерный электролит). По сравнению с литий-ионными аккумуляторами литий-полимерные аккумуляторы имеют более высокие удельную энергию и ресурс и лучшую безопасность. Применяются для питания портативных электронных устройств.

Перезаряжаемые марганцево-цинковые (МЦ) ХИТ. Первичные цилиндрические МЦ-ХИТ с щелочным электролитом определенного состава, изготовленные по специальной технологии, могут электрически перезаряжаться. Они характеризуются высокой удельной энергией, малым саморазрядом (см. табл. 4.1.2) и невысокой стоимостью, выпускаются в герметичном исполнении, однако имеют очень малый ресурс (до 25—50 циклов), небольшую скорость разряда и наклонную разрядную кривую. Выпускаются ХИТ типоразмеров R03, R6, R14 и R20. Применяются для питания фонарей, электрических приборов, игрушек и других устройств.

Характеристики имеющихся на рынке вторичных ХИТ. Как следует из табл. 4.1.2, среднее разрядное напряжение вторичных ХИТ находится в широком диапазоне от 1,25 В у НК-аккумуляторов до 3,5 В у литиевых аккумуляторов. У большинства вторичных ХИТ, за исключением литиевых и перезаряжаемых марганцево-цинковых, разрядные кривые имеют горизонтальный вид. С увеличением скорости разряда емкость аккумуляторов снижается (рис. 4.1.4), причем в минимальной степени у НК- и НМ-аккумуляторов. Емкость также снижается при уменьшении температуры. Наибольшее снижение емкости при низких температурах наблюдается у НЖ-аккумуляторов и минимальное снижение — у никель-кадмиевых со спеченными электродами и у свинцовых аккумуляторов. Высокую удельную мощность можно получить от НК-аккумуляторов, свинцовых (стартерных и герметизированных), НЦ- и СЦ-аккумуляторов. Невысокую удельную мощность имеют никель-железные и перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ. Удельная массовая энергия минимальна у свинцовых аккумуляторов и максимальна у литиевых аккумуляторов. Наибольшую наработку имеют никель-водородные аккумуляторы, минимальную наработку — перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ, невысоким ресурсом характеризуются серебряно-цинковые и никель-цинковые аккумуляторы. Следует отметить, что по мере циклирования уменьшаются емкость, напряжение и соответственно удельная энергия вторичных ХИТ (рис. 4.1.5), причем скорости уменьшения удельной энергии у разных вторичных ХИТ существенно различаются. В наименьшей степени снижаются емкость и энергия при циклировании НК-аккумуляторов. Наработка зависит от многих факторов и прежде

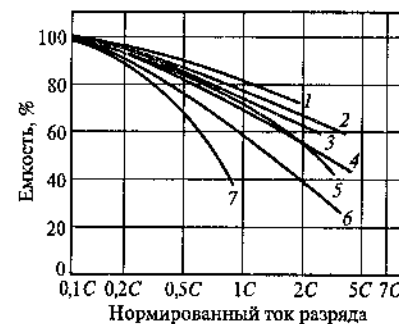


Рис. 4.1.4. Влияние нормированного тока разряда на емкость аккумуляторов:

1 — НК-аккумуляторы со спеченными электродами и НМ-аккумуляторы; 2 — СЦ-аккумуляторы; 3 — НК-аккумуляторы с ламельными электродами; 4 — НЦ-аккумуляторы; 5 — литий-ионный аккумулятор; 6 — свинцовые аккумуляторы; 7 — НЖ-аккумуляторы

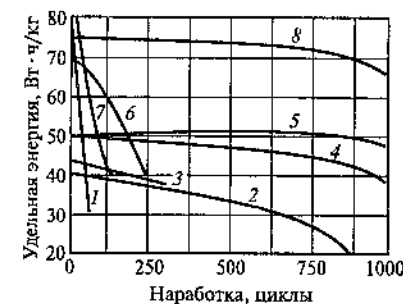
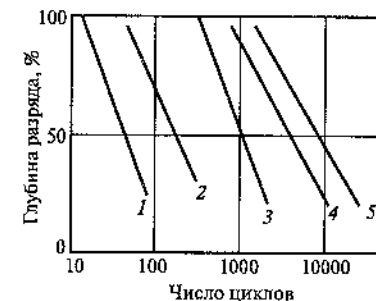


Рис. 4.1.5. Изменение удельной энергии перезаряжаемых ХИТ при глубоком циклировании:

1 — МЦ-ХИТ; 2 — НЦ-аккумулятор; 2, 3 — свинцовый аккумулятор с панцирными (2) и памазными (3) электродами; 4 — НЖ-аккумулятор; 5 — НК-аккумулятор; 6 — НЦ-аккумулятор; 7 — СЦ-аккумулятор; 8 — НМ-аккумулятор

Рис. 4.1.6. Зависимость числа зарядно-разрядных циклов от глубины разряда:

1 — МЦ-ХИТ; 2 — НЦ-аккумулятор; 3 — свинцовый аккумулятор; 4 — НК-аккумулятор; 5 — НВ-аккумулятор



всего от глубины разряда (рис. 4.1.6). Для многих аккумуляторов связь между числом зарядно-разрядных циклов N и глубиной разряда θ (в долях), выражается уравнением

$$\lg N = \lg N_1 - b\theta, \quad (4.1.1)$$

где N_1 — число циклов при $\theta = 1$; b — коэффициент.

Наиболее высокая скорость саморазряда наблюдается у НВ- и НЖ-аккумуляторов, наименьшая — у СК- и СЦ-аккумуляторов и перезаряжаемых марганцево-цинковых ХИТ. К наиболее дешевым относятся свинцовые аккумуляторы, к наиболее дорогим — никель-водородные, серебряно-кадмиевые и серебряно-цинковые аккумуляторы.

4.1.4. ТИПЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ОПЫТНЫХ И РАЗРАБАТЫВАЕМЫХ ВТОРИЧНЫХ ХИТ

Основные виды новых вторичных ХИТ. Под опытными в данном разделе понимаются ХИТ, которые проходят испытания в тех или иных устройствах или машинах: механически перезаряжаемые воздушно-цинковые ХИТ, бромно-цинковые, серно-натриевые и никель-хлоридно-натриевые аккумуляторы. Основными областями применения этих вторичных ХИТ могут быть электромобили и энергетика. В стадии разработки находятся воздушно-цинковые электрически перезаряжаемые ХИТ, железохлоридно-натриевые аккумуляторы, железосульфидно-литиевые, литий-ионные аккумуляторы с положительным электродом на основе оксидно-марганцевой шпинели и литиевые аккумуляторы с твердополимерным электролитом (ТПЭ).

Воздушно-цинковые электрически перезаряжаемые ХИТ. Отрицательным электродом является цинковый, положительным — углеродистый газодиффузионный, содержащий катализатор электрод, на котором обратимо восстанавливается кислород воздуха и окисляется гидроксид-ион. Электролитом служит раствор щелочи. К достоинствам можно отнести высокую удельную энергию (см. табл. 4.1.3) и невысокую стоимость. Основными задачами разработчиков является повышение срока службы и удельной мощности. После решения этих задач ХИТ может найти применение в электромобилях.

Воздушно-цинковые механически перезаряжаемые ХИТ. После разряда ХИТ проводятся замена электродов и электролита и их регенерация на специальном предприятии. ХИТ имеет высокую удельную энергию (см. табл. 4.1.3), среднюю удельную мощность и невысокую стоимость. К недостаткам ХИТ следует отнести необходимость специального обслуживания и регенерации электролита и электродов. Построено несколько предприятий по обслуживанию и регенерации ХИТ, проводятся испытания нескольких типов электромобилей с такими ХИТ.

Бромно-цинковые аккумуляторы. Активным веществом положительного электрода служит бром, входящий в состав комплекса с аминами, отрицательным электродом — цинк. Катодит отделяется мембраной от анолита. Катодит и анолит хранятся в отдельных резервуарах и подаются к электродам и отводятся от электродов по катодитным и анолитным циркуляционным контурам. Аккумуляторы имеют среднюю удельную энергию (см. табл. 4.1.3) и невысокую стоимость. К их недостаткам можно отнести относительно невысокую удельную мощность, высокую скорость саморазряда и наличие токсичного брома. Аккумуляторы испытываются на электромобилях

и в системах сглаживания графика нагрузок в электросетях. Применение этих аккумуляторов для сглаживания нагрузок в энергосистемах представляется достаточно перспективным.

Серно-натриевые аккумуляторы. Материалом отрицательного электрода является расплавленный натрий, положительного электрода — сульфиды натрия, электролитом служит твердый бета-глинозем, содержащий оксиды алюминия и натрия. Аккумулятор работает при повышенной температуре (см. табл. 4.1.3), характеризуется высокой удельной энергией и мощностью, относительно высокой стоимостью и требует специальных мер по обеспечению безопасности. Испытывается на электромобилях и в устройствах для сглаживания графика нагрузок в энергосистемах.

Никельхлоридно-натриевые и железохлоридно-натриевые аккумуляторы. Материалом положительного электрода служит либо хлорид никеля, либо хлорид железа. Электролит в аккумуляторах двойной: твердый бета-глинозем у натриевого электрода и расплавленный хлоридный около положительного электрода. Аккумуляторы имеют высокие удельную энергию и мощность (см. табл. 4.1.3) и приемлемую стоимость. Никельхлоридно-натриевый аккумулятор испытывается на электромобилях. Из-за более сложной технологии изготовления железохлоридно-натриевый аккумулятор пока не вышел на уровень испытаний, но разработка его продолжается, поскольку стоимость хлорида железа существенно ниже стоимости хлорида никеля.

Сульфидно-литиевые аккумуляторы. Активными материалами положительного электрода являются сульфиды железа, отрицательного электрода — сплав лития с алюминием, электролита — расплавленные хлориды щелочных металлов. Аккумуляторы работают при высокой температуре (см. табл. 4.1.3), имеют высокие удельные энергию и мощность, однако требуют специальных мер по обеспечению безопасности. Рассматриваются в качестве источника энергоснабжения электромобиля.

Литий-ионные аккумуляторы с марганцевой шпинелью и оксидами ванадия на катоде. В промышленно выпускаемых литий-ионных аккумуляторах активным материалом катода обычно служит дорогой оксид кобальта. В лабораториях разрабатываются литий-ионные аккумуляторы, в которых в качестве активного материала положительного электрода используются более дешевые марганцевая шпинель и оксиды ванадия. Наиболее сложной задачей является повышение ресурса катода и соответственно аккумулятора.

Литиевые аккумуляторы с твердым полимерным электролитом и металлическим анодом. В выпускаемых литий-полимерных аккумуляторах применяются не сухие полимерные электролиты, а

пластифицированные полимеры или микропористые мембраны, содержащие растворитель. Обычно в таких аккумуляторах применяется углеродистый анод, в который обратимо внедряется литий. Более высокие характеристики будут иметь аккумуляторы с металлическим литиевым анодом. Однако применение металлического лития ограничивает срок службы и снижает безопасность аккумуляторов, содержащих жидкие растворители. Поэтому ведутся активные работы по созданию литиевого аккумулятора с твердым (сухим) полимерным электролитом либо с полимерным пластифицированным электролитом, обеспечивающим высокий ресурс и безопасность аккумулятора.

Характеристики опытных и разрабатываемых вторичных ХИТ. Как следует из табл. 4.1.3, большинство разрабатываемых вторичных ХИТ имеет разрядное напряжение 1,5 В и более. Разрядные кривые у этих ХИТ пологие. Исключение составляют новые литиевые вторичные ХИТ, которые характеризуются наклонными разрядными кривыми. Удельная энергия новых вторичных ХИТ, за исключением бромно-цинковых, составляет 100 Вт · ч/кг и более. Такая высокая удельная энергия обуславливает большой интерес к этим ХИТ. Лишь в трех из приведенных в табл. 4.1.3 ХИТ применяются водные растворы электролитов. Новые вторичные ХИТ с водными растворами электролитов оказались наиболее дешевыми. Большинство из приведенных в табл. 4.1.3 ХИТ разрабатываются длительное время, однако практическое их применение тормозится либо по экономическим причинам, либо из-за нерешенных проблем.

4.1.5. ЭКСПЛУАТАЦИЯ АККУМУЛЯТОРОВ

Режимы эксплуатации аккумуляторов. Аккумуляторы могут эксплуатироваться в трех режимах: переключения (циклический), буферный и аварийный (рис. 4.1.7).

В широко распространенном *режиме переключения* (рис. 4.1.7, а) аккумулятор поочередно заряжается и разряжается. В циклическом режиме эксплуатируются, например, аккумуляторы электрокара, шахтных электровозов, электромобилей и портативных приборов. Глубина разряда и соответствующая степень заряженности зависят от типа и назначения аккумуляторов. Многие аккумуляторы подвергаются глубокому разряду, при котором возможны переплюсовки, уменьшающие ресурс аккумуляторов. Поэтому очень важно знать степень заряженности аккумулятора. Не менее важное значение имеет контроль заряда аккумулятора, так как перезаряды губительны для некоторых аккумуляторов.

При эксплуатации в *буферном* («плавающем») режиме аккумуляторная батарея работает параллельно с другим (основным) источником электроэнергии (рис. 4.1.7, б). Такой режим используется при переменном графике нагрузки: а) при периодической работе основного источника энергии, например ветроэлектростанции или электрогенератора автомобиля; б) при недостаточной мощности основного генератора в периоды пиковых нагрузок. При малых нагрузках на основной генератор его напряжение выше напряжения разомкнутой цепи аккумуляторной батареи и последняя заряжается. При

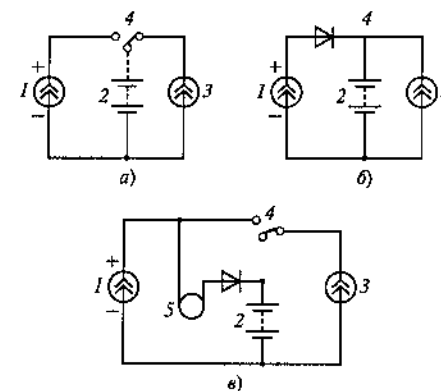


Рис. 4.1.7. Схемы эксплуатации аккумуляторов в различных режимах: переключения (а), буферном (б) и аварийном (в):

1 — зарядное устройство, генератор постоянного тока, солнечная батарея; 2 — аккумуляторная батарея; 3 — нагрузка; 4 — переключатель; 5 — преобразователь.

больших нагрузках или неработающем основном генераторе аккумуляторная батарея разряжается. Для буферного режима характерны неглубокие разряды аккумуляторов. В буферном режиме работают, например, стартерные аккумуляторы транспортных средств, аккумуляторы в составе ветроэнергетических установок, фотоэлектрических энергоустановок и солнечных батарей. Для того чтобы напряжение комбинированного источника энергии имело минимальные колебания, у аккумулятора должна быть небольшая разность между зарядным и разрядным напряжением. Например, у свинцового аккумулятора разность напряжений невелика и составляет 10—15 %, в то время как у НК-аккумулятора — 15—30 %, а у НЖ-аккумулятора — 25—35 %. Для предупреждения избыточного зарядного напряжения обычно применяют регуляторы напряжения генератора, а для защиты от разряда аккумуляторной батареи на обмотки генератора в цепь включают диоды.

При изготовлении и эксплуатации аккумуляторов также применяются специальные зарядно-разрядные циклы: *формировочные* для приведения электродных пластин в рабочее состояние и *контрольно-тренировочные*, включающие полный разряд и последующий полный заряд номинальным током. Контрольно-тренировочные циклы проводятся в случае нерегулярной эксплуатации аккумуляторов или при постоянном их разряде не на полную глубину.

При аварийном режиме работы аккумуляторная батарея включается на разряд при отключении основного источника электроэнергии. Используются различные схемы работы источников энергии. Может быть использована схема, аналогичная схеме при буферном режиме работы (рис. 4.1.7, б). В этом случае аккумуляторная батарея непрерывно подзаряжается от основного источника небольшим током (компенсационный подзаряд). При аварийном отключении основного источника начинает разряжаться аккумуляторная батарея. Недостатком этой схемы является снижение напряжения после отключения основного источника. По другой схеме (рис. 4.1.7, в) аккумуляторная батарея в режиме ожидания не соединена с потребителем, включается с помощью реле при отключении основного источника и разряжается при напряжении, близком к напряжению основного источника. Компенсационный подзаряд батареи производится через преобразователь, напряжение которого выше напряжения основного источника. Недостатком этой схемы работы является появление некоторого, пусть очень малого, перерыва в электропитании. Имеются более сложные схемы работы, например с двумя последовательно соединенными батареями, в которых отсутствуют недостатки вышеприведенных схем. Помимо аварийных систем режим с компенсационным подзарядом используется также в системах бесперебойного энергоснабжения, например, средств связи и сигнализации, систем автоматического регулирования и сохранения памяти.

Способы заряда аккумуляторов. У зарядных устройств может поддерживаться либо постоянный ток, либо постоянное напряжение. Соответственно применяются два основных способа заряда аккумуляторов: *при постоянном токе и при постоянном напряжении*. (рис. 4.1.8 и табл. 4.1.4) [О.7, О.14, О.21, 4.1.4, 4.1.10, 4.1.13, 4.1.18, 4.1.19, 4.1.21—4.1.31].

Получил распространение заряд при снижающемся или ступенчатом постоянном токе (рис. 4.1.8, б, в). Этим способом заряжаются НМ-, НЖ-, герметичные НК-, СЦ- и СК-аккумуляторы. Комбинированный способ заряда сначала при постоянном токе, затем — при постоянном напряжении (рис. 4.1.8, д) применяется при заряде литий-ионных, негерметичных НК-, НЦ-аккумуляторов, а в некоторых случаях и свинцовых аккумуляторов. При постоянном напряжении (рис. 4.1.8, з) заряжаются марганцево-цинковые ХИТ. Комбинированный способ — при постоянном напряжении / постоянном токе (рис. 4.1.8, е) широко используется при заряде свинцовых аккумуляторов.

Для каждого типа аккумуляторов имеются номинальные скорости заряда, при которых заряд продолжается от 5 до 15 ч. Некоторые

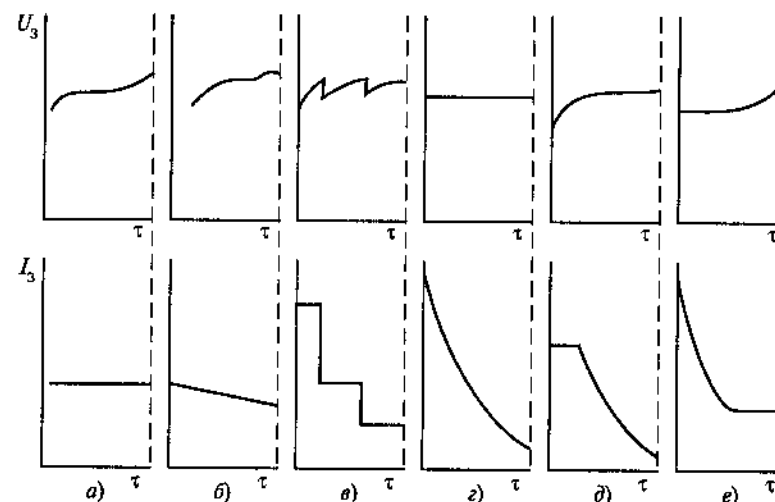


Рис. 4.1.8. Способы заряда аккумуляторов:

при постоянном токе (а), при снижающемся токе (б), при ступенчатом изменении тока (в), при постоянном напряжении (з) и при комбинированных способах (д, е); τ — время заряда

аккумуляторы, например герметичные НК- и НМ-аккумуляторы рулонной конструкции, имеющие предохранительные клапаны, могут заряжаться ускоренно (нормированный ток 0,3 С), быстро (нормированный ток 1 С) и сверхбыстро (нормированный ток 4 С). В этом случае применяются специальные методы контроля заряда, а аккумуляторы снабжаются предохранительными клапанами. Для улучшения характеристик и ускорения заряда предложен метод заряда асимметричным переменным током, получаемым наложением переменного тока на постоянный [О.17, 4.1.19]. Для некоторых типов, например традиционных тяговых свинцовых, аккумуляторов применяют пульсирующий заряд [О.21, 4.19, 4.1.31].

Способы контроля заряда. Большое влияние на характеристики аккумуляторов оказывают глубина и равномерность заряда. При избыточном заряде повышаются температура и давление у некоторых аккумуляторов, некоторые аккумуляторы, например серебряно-кадмиевые, серебряно-цинковые и литий-ионные очень чувствительны к перезарядам. У всех аккумуляторов уменьшается отдача по энергии. Для некоторых аккумуляторов, например свинцовых, вредны недозаряды. Для всех аккумуляторов при недостаточном заряде уменьшается емкость и удельная энергия.

Таблица 4.1.4. Некоторые способы заряда аккумуляторов

Способ заряда	Достоинства	Недостатки
При постоянном токе	Наиболее простой и надежный способ	Длительное время при малом токе; неполный заряд при большом токе
При снижающемся токе	Простой и экономичный способ, более равномерный заряд	Необходимость регулирования тока
При ступенчатом изменении тока	Обеспечивает более равномерный и полный заряд	Более сложное регулирование тока
При постоянном напряжении	Обеспечивает более полный и равномерный заряд	Сложность выбора напряжения, перегрев аккумулятора в начале заряда
При постоянном токе, затем при постоянном напряжении	Обеспечивает равномерный заряд свинцовых и негерметичных НК-аккумуляторов	Сложность регулирования
При постоянном напряжении, затем при постоянном токе	Обеспечивает ускоренный заряд	Сложность регулирования и контроля

Используют несколько способов контроля заряда: по количеству электричества, напряжению, температуре и давлению [О.14, О.21, 4.1.6, 4.1.10, 4.1.16, 4.1.18, 4.1.19, 4.1.32]. Наиболее простым является способ контроля по времени заряда τ (рис. 4.1.9, а). Применяется при заряде номинальным постоянным током по количеству прошедшего электричества. Окончание заряда определяется с помощью таймера. Несколько сложнее способ контроля по количеству прошедшего электричества (рис. 4.1.9, б). Применяется при заряде ступенчатым или изменяющимся по определенному графику током. Количество прошедшего электричества Q_k определяется с помощью кулонометра. К недостаткам этих методов относится сложность учета тока на побочные реакции и учета исходной степени заряженности. Также к относительно простым относится способ контроля по конечному напряжению. Способ широко применяется для контроля заряда свинцовых аккумуляторов. К недостаткам метода относится невозможность его использования при малом изменении напряжения в конце заряда. При ускоренных и быстрых способах заряда используется способ контроля по изменению напряжения ΔU (рис. 4.1.9, в), или по производной изменения температуры dT/dt (рис. 4.1.9, г), или по изменению напряжения и температуры одновременно. К недостаткам мето-

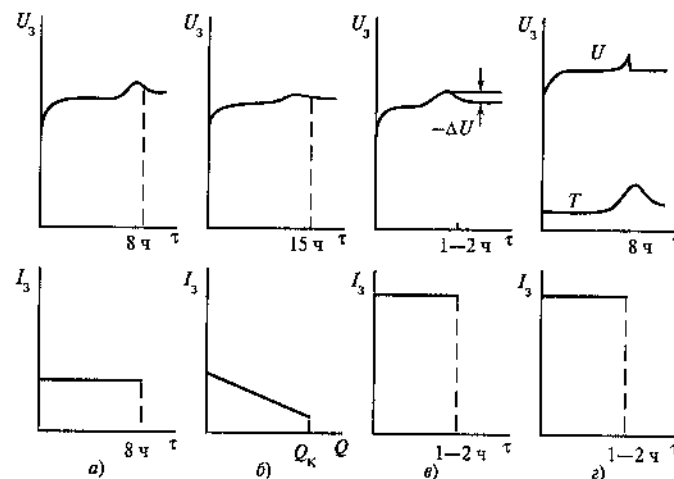


Рис. 4.1.9. Способы контроля заряда герметичных аккумуляторов: по времени (а); по количеству электричества (б); по падению напряжения ($-\Delta U$ или dU/dt) (в) и по изменению температуры (dT/dt) (г)

дов относится сложность аппаратного исполнения. В герметичных аккумуляторах, у которых при заряде выделяется и накапливается газ, например у никель-водородных аккумуляторов, степень заряженности и окончание заряда контролируются по изменению давления. В работе [4.1.32] изучался метод изменения полного сопротивления для контроля заряда аккумуляторов.

Особенности эксплуатации аккумуляторных батарей. Аккумуляторы в батареях в большинстве случаев соединяются последовательно. В батарею должны включаться только одинаковые аккумуляторы: одной и той же электрохимической системы, одинакового типоразмера, конструктивного и технологического исполнения и одинаковых емкости и других параметров, одинаковой степени заряженности. Несмотря на контроль изготовителя, может наблюдаться разброс характеристик, вызванный технологическими допусками. Разброс параметров аккумуляторов может возрасти при их хранении. При разряде один из элементов может разрядиться ранее других, при дальнейшем пропускании тока происходят *перезаряд* этого элемента и изменение полярности электродов, т.е. *переплюсовка*. При переплюсовке элемент работает как при заряде, т.е. потребляет энергию других элементов батареи. Напряжение батареи снижается на сумму разрядного и зарядного напряжения отдельного аккумулятора, т.е. на 2—8 В. Кроме того, возможно разрушение элемента из-за значитель-

ного газовыделения. При заряде аккумуляторной батареи отдельные аккумуляторы могут быть недозаряженными. Поэтому при длительном циклировании разброс параметров аккумуляторов может возрастать. Если требуется высокая надежность аккумуляторной батареи, то проводят ее поэлементный контроль. Для ликвидации возникшего разброса параметров аккумуляторов некоторых типов батарей проводят *уравнивательные заряды* путем продолжительного пропуска не большого нормированного тока ($0,03 C—0,05 C$).

Зарядные характеристики вторичных ХИТ. Скорости заряда аккумуляторов и зарядные кривые значительно различаются (рис. 4.1.10 и табл. 4.1.5). Так, рекомендуемая скорость заряда различных аккумуляторов находится в диапазоне нормированных токов $0,07C—1,0C$. Характер зарядных кривых у разных аккумуляторов также заметно различается: от монотонных для никель-металлгидридных и герметичных никель-кадмиевых до многоступенчатых для серебряно-цинковых (рис. 4.1.10). Диапазон рекомендуемых для заряда температур для разных аккумуляторов весьма широкий. Так, свинцовые, негерметичные НК-, СК- и НЦ-аккумуляторы могут заряжаться в широком диапазоне температур, включая и низкие температуры, в то время как НЖ-, герметичные НК-, НМ-, литий-ионные и СЦ-аккумуляторы рекомендуется заряжать при температурах выше $0^\circ C$. Очень узкий диапазон температур ($10—30^\circ C$) рекомендуется для заряда МЦ-ХИТ. Вследствие различных значений поляризации электродов при заряде и разряде и отдаче по емкости отдача по энергии аккумуляторов находится в диапазоне $50—80\%$.

Устройства для заряда и циклирования аккумуляторов. Для заряда аккумуляторов применяют электромашинные и полупровод-

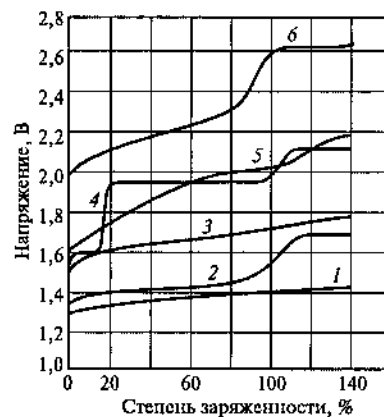


Рис. 4.1.10. Типичные зарядные кривые аккумуляторов, полученные при температуре $20^\circ C$ и заряде постоянным нормированным током:

$0,07C$ (кривая 6); $0,1C$ (кривые 1, 4); $0,2C$ (кривые 2, 3, 5) [0.21]; 1 — НК-, НМ-аккумуляторы (герметичные); 2 — НК-аккумуляторы (негерметичные); 3 — НЖ-аккумуляторы; 4 — СЦ-аккумуляторы; 5 — ПЦ-аккумуляторы; 6 — свинцовые аккумуляторы

Таблица 4.1.5. Зарядные параметры вторичных ХИТ

Вторичные ХИТ	Метод заряда	Рекомендуемый нормированный ток заряда, C	Диапазон температур, $^\circ C$	Стойкость к перезарядам	Отдача по энергии, %
Свинцовые	Постоянный ток, постоянное напряжение; постоянное напряжение, постоянный ток	0,07	$-40—+50$	Удовлетворительная	70—80
Никель-кадмиевые, ламельные негерметичные	Постоянный ток, постоянное напряжение	0,2	$-50—+40$	Очень хорошая	60—65
Никель-кадмиевые со спеченными электродами	Постоянный ток, постоянное напряжение	0,2	$-50—+75$	То же	60—72
Никель-кадмиевые герметичные	Постоянный ток	0,1—0,3	$0—+40$	Хорошая	55—70
Никель-металлогидридные	Постоянный ток	0,1	$0—+40$	Удовлетворительная	55—65
Никель-железные	Постоянный ток	0,2	$0—+45$	Очень хорошая	50—60
Никель-цинковые	Постоянный ток, постоянное напряжение	0,1—0,4	$-20—+40$	Удовлетворительная	60—70
Серебряно-цинковые	Постоянный ток	0,05—0,1	$0—+50$	Плохая	70—75
Литий-ионные	Постоянный ток, постоянное напряжение	0,2—1,0	$0—+45$	Чувствительны к перезарядам	70—75
Марганцево-цинковые	Постоянное напряжение	0,01—0,2	$+(19—30)$	Плохая	55—65

никовые преобразователи переменного тока в постоянный [0.7, 0.14, 4.1.9, 4.1.10, 4.1.16, 4.1.18, 4.1.19, 4.1.33—4.1.36, 4.1.37].

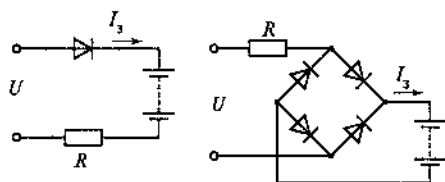


Рис. 4.1.11. Схемы устройств для заряда при постоянном токе малогабаритных НК-аккумуляторов:

а — однополупериодное выпрямление; б — двухполупериодное выпрямление

разователь с одного конца подсоединяется к сети переменного тока, с другого конца — к аккумуляторной батарее. Одноякорные преобразователи имеют более высокий КПД (80—85 %) и меньшие размеры, чем двигатель-генераторы (КПД около 70 %), но более сложную систему регулирования выходного напряжения.

В большинстве случаев для заряда используют устройства на силовых полупроводниковых ключах (диодах и тиристорах). Длительное время в зарядных устройствах применялись селеновые и кремниевые диоды. В последнее время широко применяются зарядные устройства на управляемых диодах-тиристорах. Простейшие схемы зарядных устройств для портативных аккумуляторов приведены на рис. 4.1.11. В однополупериодной схеме (рис. 4.1.11, а) диод, включенный в цепь, пропускает ток в одном направлении. Поэтому выпрямленный ток представляет собой последовательные импульсы одной полярности. Значение зарядного тока I_z определяется входным напряжением и сопротивлением резистора R . В двухполупериодной схеме (рис. 4.1.11, б) выпрямления ток в течение одного полупериода пропускается через один диод, в течение другого периода — через другой диод, соответственно на аккумулятор подается выпрямленное напряжение, пульсирующее с удвоенной частотой. При выпрямлении трехфазного тока получают постоянный ток с большей частотой и меньшей амплитудой пульсаций, чем ток, полученный выпрямлением однофазного переменного тока. Регулирование напряжения, а соответственно и тока заряда, осуществляется с помощью трансформаторов. При некоторых способах заряд аккумуляторной батареи проводят прямо от сети переменного тока без трансформатора. В этих случаях в схему включаются конденсаторы, от емкости которых зависит зарядный ток. Для уменьшения пульсаций выпрямленного тока в схему включают сглаживающие фильтры. В качественных заряд-

Применяются два вида машинных преобразователей — двигатель-генераторы и одноякорные преобразователи. Двигатель-генераторы состоят из электродвигателя переменного тока и генератора постоянного тока. Напряжение генератора с независимым возбуждением при постоянном токе нагрузки можно изменять в широком диапазоне. Одноякорный преоб-

ных устройствах пульсации не превышают 0,1 % выходного напряжения. Во многих зарядных устройствах предусмотрены системы стабилизации постоянного тока или напряжения.

Устройства для заряда и циклирования промышленных аккумуляторов и батарей. Для заряда и испытаний разных типов аккумуляторных батарей используется широкий ряд агрегатов (табл. 4.1.6).

Таблица 4.1.6. Зарядные и зарядно-разрядные устройства для промышленных аккумуляторных батарей

Тип	Напряжение, В	Ток, А	Назначение и особенности
ЗУ-20А-24В	1—24	1—20	Для заряда тяговых аккумуляторных батарей
ЗУ-110А-110В	1—110	5—110	Для заряда тяговых аккумуляторных батарей
63У-60В-50А	1—60 в каждом канале	1—50 в каждом канале	Для заряда батарей для полного транспорта. Одновременная зарядка шести батарей
ВАКЗБ, ВАЗП, ВАГЗБ	37—260	6—250	Для потребителей, требующих применения выпрямителей с автоматической стабилизацией напряжения и тока, с возможностью перехода из режима буферной работы в режим заряда
ВСА	6—220	0,6—900	Для заряда стартерных и других батарей. Имеют ручную плавную и ступенчатую регулировку выходного напряжения
ВСС, ВУ	26—240	—	Автоматизированные устройства буферные серии ВСС, зарядно-буферные и буферные серии ВУ предназначены для буферной работы совместно с батареями в устройствах автоматизации, телемеханики и связи на железнодорожном транспорте
ВУК	24, 60, 120, 220	—	Для заряда батареи и питания аппаратуры связи

Продолжение табл. 4.1.6

Тип	Напряже- ние, В	Ток, А	Назначение и особенности
ТПЭ, ТПП, ОПЭ	—	—	Для заряда в режиме выпрямления переменного тока и разряда в режиме инвертирования (рекуперации) постоянного тока в питающую сеть. При разряде и заряде обеспечивается стабилизация тока с точностью $\pm 2\%$. Преобразователи имеют возможность цифрового управления от внешних устройств контроля и управления
ТПЭ-40-320-У2	320	40	Для заряда аккумуляторных батарей электромобилей. В обозначении первая цифра указывает на максимальный ток, а вторая цифра — максимальное выпрямленное напряжение
ТПЭ-100-156-У2	156	100	
УЗАЭ-100-200-УХЛ4	200	100	
УЗАЭ-250-125-УХЛ4	125	250	
ЗР-20А-24В	1—24	1—20	Для заряда и разряда батарей
ЗР-20А-60В	0,5—20	1—20	Для заряда и разряда 5 батарей
ЗР-50А-80В	1—80	1—50	Для заряда и разряда тяговых батарей
ЗР-110А-110В	1—110	5—110	Для заряда и разряда тяговых батарей
ЗР-200А-110В	1—110	20—200	Для заряда и разряда тяговых батарей
КИС-СТА	До 6 До 12	2—55 120—2000	Набор оборудования для контрольно-испытательных станций для испытаний батарей стартерных аккумуляторов
УЗА-СЦ-А	—	—	Для заряда и разряда батарей типа 20НКБ-25УЗ и 20НКБН-25УЗ
АЗДС-20-М2	—	От 0,5 до 20	Дизельная зарядная станция предназначена для заряда и разряда батарей, имеет 12 зарядно-разрядных групп, расположенных в трех унифицированных зарядно-разрядных устройствах

Окончание табл. 4.1.6

Тип	Напряже- ние, В	Ток, А	Назначение и особенности
ЭСБ-0,5-ВЗЗ, ЭСБ-1-ВЗ-1, ЭСБ-1-ВЗ-П	—	2—16	Передвижные бензиновые зарядные станции для заряда батарей в полевых условиях. Станция ЭСБ-0,5-ВЗ предназначена для заряда и разряда двух батарей. Регулировка тока производится вручную реостатом. Станции ЭСБ-1-ВЗ-1 и ЭСБ-1-ВЗ-П рассчитаны на те же токи, но только для одной батареи
ЭСБ-2-ВЗ-1-М1, ЭСБ-2-ВЗ-П-МЗ, ЭСБ-4-ВЗ-1-М1 и ЭСБ-4-ВЗ-П-МЗ	—	До 20	Станции предназначены для заряда и разряда четырех батарей токами до 20 А
ЭСБА-8-ВЗ	—	От 0,3 до 40	Бензиновая автоматизированная зарядная станция располагается на автомобиле ГАЗ-66-05, комплектуется установкой УЗА-СЦ и предназначена для заряда батарей токами 0,3—40 А и их разряда токами 0,3—10 А и 45 А.

Кроме указанных в табл. 4.1.6 устройств имеются другие, например зарядно-разрядное устройство ЗРУ-1 с четырьмя независимыми каналами, каждый из которых обеспечивает ток заряда и разряда от 0,1 до 2 А. Устройство ЗРУ-2 также имеет четыре канала, но на токи от 0,5 до 10 А. Устройство ЗРУ-3 снабжено двумя каналами на токи от 1 до 30 А. Устройство ЗРУ-4 имеет один канал на токи от 5 до 100 А. Разрядное устройство РУ-5 обеспечивает токи разряда от 75 до 300 А. Данная аппаратура обычно эксплуатируется комплектно с блоком элементарного контроля БПК-66, который по сигналу одного из 30 датчиков напряжения выдает сигнал на отключение ЗРУ или РУ. Настройку уровня срабатывания датчиков можно менять от 0,3 до 3 В.

Зарядные устройства портативных герметичных и герметизированных аккумуляторов и батарей. Многие приборы и устройства зарубежных фирм снабжены зарядными устройствами, встроенными непосредственно в прибор. Другие приборы снабжены отдельными зарядными устройствами. Зарядные устройства имеют систему контроля заряда. Некоторые зарядные устройства для портативных

Таблица 4.1.7. Зарядные устройства для герметичных или герметизированных аккумуляторов и батарей

Название фирмы или устройства	Параметры	Назначение	Способы контроля заряда
ООО «Выбор»			
TRC6-300	6 В, 300 мА	Для заряда герметизированных свинцовых аккумуляторов	По напряжению
TRC6-500	6 В, 500 мА		
TRC6-800	6 В, 800 мА		
TRC12-300	12 В, 300 мА		
TRC12-600	12 В, 600 мА		
TRC12-1000	12 В, 1 А		
TRC12-2000	12 В, 2 А		
TRC12-4000	12 В, 4 А		
ЗАО «Элли-плюс»	12 В; ток (А): 0,15 и 0,5; 1,5	Для заряда герметичных НК- и НМ-аккумуляторных батарей	По времени для тока 0,15 и 0,5 А. По максимальному напряжению и температуре для тока 1,5 А
ЗАО «Элли-плюс»	12 В и 24 В; ток (А): 0,5; 1 и 2	Для заряда герметизированных свинцовых аккумуляторов	По напряжению
ООО «Мегатрон»	6 В (0,5; 1 и 1,8 А); 12 В (1 и 0,5 А)	Для заряда герметизированных свинцовых аккумуляторов	—
ЗАО «Галус»	2,7 и 4,56 В	Для заряда батарей НМ-аккумуляторов	—

приборов описаны в [4.1.18]. В России выпускаются зарядные устройства для герметичных и герметизированных батарей, применяемых в портативных аппаратах. В табл. 4.1.7 приведены некоторые из зарядных устройств, описанные в [4.1.19].

Список литературы к разд. 4.1

- 4.1.1. Broussely A., Biensan P., Simon B. Lithium insertion into host materials: the key to success for Li ion batteries // *Electrochimica acta*. 1999. V. 45. P. 3—32.
- 4.1.2. Kordesch K., Faistauer Ch. RAM cells with low cost chargers may compete with MnO_2 -Zn primaries on the global consumer market // *Batteries for portable appli-*

cation and electric vehicles / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Soc. Inc. 1997. P. 923—932.

- 4.1.3. Вайнел Д. Аккумуляторные батареи. М.—Л.: Госэнергоиздат, 1960.
- 4.1.4. Воронов Н.И. Эксплуатация аккумуляторов. М.: Воениздат, 1964.
- 4.1.5. Романов В.В. Серебряно-цинковые аккумуляторы. М.: Воениздат, 1969.
- 4.1.6. Falk S.U., Salkind A.J. Alkaline Storage Batteries. N. Y.: Wiley, 1969.
- 4.1.7. Дасоян М.А., Новодережкин В.В., Томашевский Ф.Ф. Производство электрических аккумуляторов. — 3-е изд. М.: Высшая школа, 1970.
- 4.1.8. Устинов П.И. Стационарные аккумуляторные устройства. М.: Энергия, 1970.
- 4.1.9. Зорохович А.Е., Бельский В.П., Эйгель Ф.И. Устройства для заряда и разряда аккумуляторных батарей. М.: Энергия, 1975.
- 4.1.10. Пионтковский Б.А., Идриль З.Я., Горбовицкий Р.М. Эксплуатация электрических аккумуляторов. М.: Связь, 1976.
- 4.1.11. Batteries. V. 2. Lead-acid batteries and electric vehicles / Ed. K. Kordesch. N. Y.: M. Dekker, 1977.
- 4.1.12. Bode H. Lead-acid batteries. N. Y.: Wiley, 1977.
- 4.1.13. Теньковцев В.В., Центр Б.И. Основы теории и эксплуатации герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1985.
- 4.1.14. Русин А.И. Основы производства свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1987.
- 4.1.15. Центр Б.И., Лызлов Н.Ю. Металл-водородные электрохимические системы. Теория и практика. Л.: Химия, 1989.
- 4.1.16. Вайлов А.М., Эйгель Ф.И. Контроль состояния аккумуляторов. М.: Энергоатомиздат, 1992.
- 4.1.17. Berndt D. Maintenance-free Battery. Lead-Acid, Nickel / Cadmium, Nickel / Metal Hydride: A Handbook of Battery Technology. 2nd ed. Taunton: Research Studies Press, 1997.
- 4.1.18. Варламов Р.Г. Современные источники питания. М.: ДМК, 1998.
- 4.1.19. Таганова А.А., Бубнов Ю.И. Герметичные химические источники тока. СПб.: Химиздат, 2002.
- 4.1.20. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002.
- 4.1.21. Panasonic. Nickel Cadmium Batteries Technical Handbook. 1998/1999.
- 4.1.22. Panasonic. Sealed Lead Acid Batteries Technical Handbook. 1999.
- 4.1.23. Panasonic. Lithium-ion Batteries Technical Handbook. 1999.
- 4.1.24. Nickel-Metal Hydride Batteries Technical Handbook. 2000.
- 4.1.25. SAFT. Portable Ni-Cd and Ni-MH cells and batteries catalogues. 1999.
- 4.1.26. SAFT. Medium Prismatic Lithium-ion Batteries. Update version. 2001.
- 4.1.27. VARTA. Sealed Ni-Cd Cells. Sealed Program and Technical Handbook. 1999.
- 4.1.28. VARTA. Ni-MH-Rund- und prismatisch Zellen. 1999.

4.1.29. **SANYO.** Cadnica. Sealed Type Nickel-Metal Hydride Batteries. Engineering Handbook, 1999.

4.1.30. **SANYO.** Twicell. Sealed Nickel-Metal Hydride Batteries. Engineering Handbook, 1999.

4.1.31. **Pulse-current** charging of lead / acid batteries — a possible means of overcoming premature capacity loss / L.T. Lam, Y. Ozgan, O.V. Lim et al. // J. Power Sources, 1995. V. 53. P. 215—228.

4.1.32. **Таганова А.А.** Изменения импедансных характеристик герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе заряда // Исследования в области электрохимической энергетики. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С. 70—77.

4.1.33. **Электротехнический справочник.** В 4-х т. Т. 2. Электротехнические изделия и устройства / Под общ. ред. проф. МЭИ В.Г. Герасимова и др. (гл. ред. И.Н. Орлов) 8-е изд. М.: Издательство МЭИ, 1998. С. 417—497.

4.1.34. **Бухаров А.И., Емельянов И.А., Суднов В.П.** Средства заряда аккумуляторов и аккумуляторных батарей. М.: Энергоатомиздат, 1988.

4.1.35. **Здрок А.Г.** Выпрямительные устройства стабилизации напряжения и заряда аккумуляторов. М.: Энергоатомиздат, 1988.

4.1.36. **Сафронов А.И.** Состояние и перспективы развития преобразователей для зарядки аккумуляторных батарей // Электротехническая промышленность. Сер. 5. Силовая преобразовательная техника. Вып. 23. М.: Информэлектро, 1989.

4.1.37. **Эксплуатация химических источников тока** / Р.Р. Вершинин, В.А. Тихомиров, А.Ю. Малыгин и др. Пенза: Изд-во ПГУ, 1999.

Раздел 4.2

СВИНЦОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.2.1. Общие сведения
 - 4.2.2. Положительный электрод
 - 4.2.3. Отрицательный электрод
 - 4.2.4. Электролит
 - 4.2.5. Сепараторы
 - 4.2.6. Стартерные батареи
 - 4.2.7. Стационарные аккумуляторы и батареи
 - 4.2.8. Тяговые аккумуляторы
 - 4.2.9. Тепловозные аккумуляторные батареи
 - 4.2.10. Авиационные аккумуляторные батареи
 - 4.2.11. Погружные аккумуляторы
 - 4.2.12. Мотоциклетные аккумуляторные батареи
 - 4.2.13. Герметизированные свинцовые аккумуляторы и батареи
 - 4.2.14. Технологии производства свинцовых аккумуляторов
 - 4.2.15. Режимы эксплуатации свинцовых аккумуляторов
 - 4.2.16. Основные неисправности АБ и методы их устранения
 - 4.2.17. Комплексная переработка использованных свинцовых аккумуляторов
 - 4.2.18. Перспективы дальнейшего развития свинцовых аккумуляторов
- Список литературы к разд. 4.2

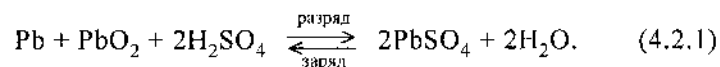
4.2.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

За период, прошедший с момента создания (1859 г.), свинцовые аккумуляторы и батареи стали массовыми химическими источниками тока. Обладая сравнительно высокой удельной мощностью в сочетании с надежностью и относительно низкой стоимостью, эти аккумуляторы находят разнообразное практическое применение. Своей популярностью и широким масштабом производства они обязаны стартерным батареям. В этой области их монопольное положение устойчиво. На базе свинцовых аккумуляторов комплектуется большинство стационарных и значительная часть вагонных, тепловозных и тяговых батарей. К традиционным областям использования свинцовых аккумуляторов в последние десятилетия добавились атомные электростанции, погружные подводные аппараты, электромобили, бытовая электротехника.

Таблица 4.2.1. Зависимость ЭДС свинцового аккумулятора от концентрации H_2SO_4 при 298 К

Концентрация кислоты		$E_{\text{экспер}}, \text{В}$	$E_{\text{расч}}, \text{В}$
моль/л	массовая доля, %		
0,05	0,488	1,76183	1,7719
0,1	0,97	1,79625	1,8061
0,2	0,925	1,83122	1,8411
0,5	4,675	1,88102	1,8887
1	8,933	1,91945	1,9291
2	16,4	1,97099	1,9805
3	22,737	2,0137	2,0237
4	28,179	2,05289	2,0628
5	32,901	2,08974	2,1
6	37,047	2,12368	2,1338
7	40,707	2,15504	2,1656

Основной токообразующий процесс в соответствии с общепринятой теорией двойной сульфатации в свинцовом аккумуляторе описывается следующей реакцией:



Как видно, при разряде раствор электролита разбавляется. Для расчета ЭДС E_0 используется уравнение

$$E_0 = E_0^0 + \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (4.2.2)$$

где E_0^0 — стандартное значение ЭДС ($E_0^0 = 2,041 \text{ В}$); $a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ — активность серной кислоты; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — активность воды.

По приведенному выше уравнению рассчитана ЭДС свинцового аккумулятора при различной концентрации серной кислоты (табл. 4.2.1).

Температурный коэффициент стандартной ЭДС определяется по формуле:

$$\left(\frac{\partial E_0^0}{\partial T} \right)_P = \frac{4,183 \Delta S^0}{2F}, \quad (4.2.3)$$

где $\Delta S^0 = 0,00548 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ — стандартная энтропия химической реакции.

Емкость свинцового аккумулятора существенно зависит от тока разряда (рис. 4.2.1). Существует большое количество эмпирических формул для пересчета емкости аккумуляторов при изменении токов разряда. Наиболее распространенным является приведенное в первой части справочника уравнение Пейкерта. Уравнение Пейкерта более правильно описывает зависимость емкости аккумулятора от тока разряда при средних режимах и, наоборот, при высоких и малых скоростях разряда дает наибольшие погрешности.

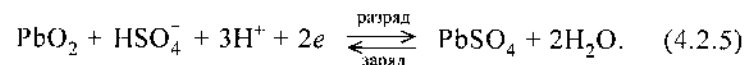
Зависимость емкости аккумулятора от температуры определяется выражением

$$C_{t_1} = \frac{C_{t_2}}{1 + \alpha(t_2 - t_1)}, \quad (4.2.4)$$

где α — температурный коэффициент емкости. Для практических расчетов можно принять $\alpha = 0,01$.

4.2.2. ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Уравнение реакции, протекающей на положительном электроде свинцового аккумулятора, выражается следующим образом:



Равновесный потенциал электрода описывается уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right). \quad (4.2.6)$$

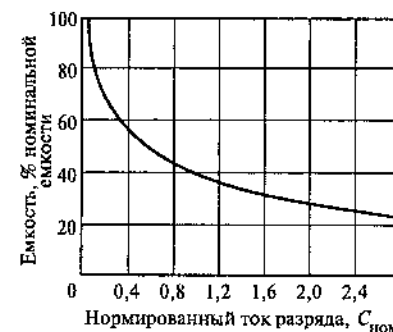


Рис. 4.2.1. Зависимость емкости свинцового стартерного аккумулятора от нормированного тока разряда

Значение E^0 зависит от вида кристаллической модификации диоксида свинца и составляет при температуре 298 К: для α -PbO₂ $E^0 = 1,6871$ В, для β -PbO₂ $E^0 = 1,6971$ В. Температурный коэффициент равновесного потенциала при температуре 298 К в 4,62-молярном растворе H₂SO₄ равен: $-0,36$ мВ/°С для α -PbO₂ и $-0,20$ мВ/°С для β -PbO₂ [4.2.1].

Фазовый состав, физико-химические и структурные свойства диоксида свинца. Активная масса положительного электрода состоит в основном из диоксида свинца, который может существовать в двух кристаллических модификациях: ромбической (α -PbO₂) и тетрагональной (β -PbO₂). Открытие полиморфизма диоксида свинца А.И. Заславским, Ю.Д. Кондрашовым и С.С. Толкачевым в 1952 г. сыграло немаловажную роль в улучшении показателей положительных электродов. Существование α -PbO₂ в активной массе положительных электродов, как полагают многие исследователи, связано с относительно малой кислотностью среды во внутренних слоях пластин при их формировании. Образование β -PbO₂ происходит в кислых растворах.

Вместе с тем, pH электролита не является единственным фактором, определяющим фазовый состав диоксида свинца [4.2.2]. Как следует из рис. 4.2.2, α -PbO₂ в чистом виде может быть получен при небольших скоростях осаждения из электролита, pH которого находится в пределах 3,0—4,8.

Состав диоксида свинца, полученного электрохимическими методами, как правило, отличается от стехиометрического. Значение n у оксида PbO _{n} , по данным Ж. Бербанк, равно $1,94 < n < 2,02$ для α -фазы и $1,87 < n < 2,02$ для β -фазы.

Диоксид свинца, как известно, обладает высокой электрической проводимостью, соизмеримой с электрической проводимостью металлов. Электрическое сопротивление PbO₂ зависит от условий его образования [4.2.3]. Как видно на рис. 4.2.3, увеличение содержания PbO₂ в области сравнительно малых объемных концентраций приводит к весьма резкому снижению электрического сопротивления. Влияние типа кристаллической модификации PbO₂ на сопротивление также зависит от объемной концентрации PbO₂. Сопротивление α -PbO₂ выше, чем β -PbO₂, до относительной объемной концентрации оксида, равной 42 %. При более плотных осадках соотношение ρ_α/ρ_β

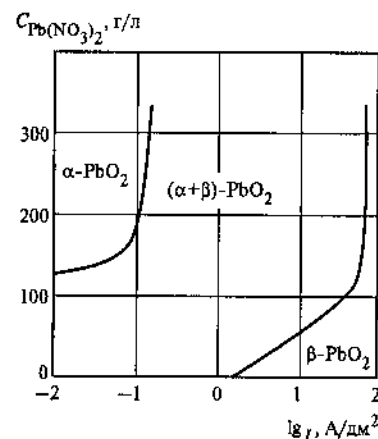


Рис. 4.2.2. Влияние условий электроосаждения: концентрации Pb(NO₃)₂ и логарифма плотности тока — на фазовый состав диоксида свинца

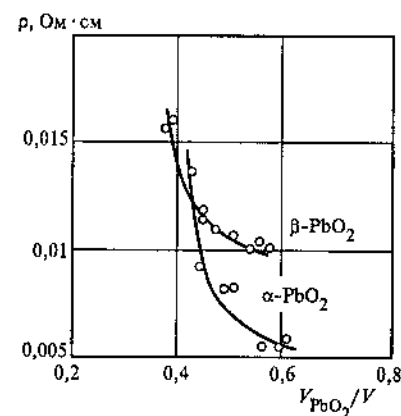


Рис. 4.2.3. Зависимость удельного сопротивления спрессованных порошков α -PbO₂ и β -PbO₂ от объемной концентрации PbO₂

изменяется на обратное. Экстраполяция кривых, которые в области высоких концентраций близки к прямым, дает следующие значения:

$$\rho_{\alpha\text{-PbO}_2} = 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}, \quad \rho_{\beta\text{-PbO}_2} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Плотность диоксида свинца, определенная разными методами, несколько различается по значению. Наиболее точными следует считать данные Г. Боде и Е. Фосса [4.2.4], полученные рентгенографическим методом (9,873 г/см³ для α -PbO₂ и 9,6489 г/см³ для β -PbO₂), и С. Боуна и М. Флейшмана (9,7594 г/см³ для α -PbO₂ и 9,6489 г/см³ для β -PbO₂) [4.2.5].

Кристаллические модификации PbO₂ заметно различаются по размерам кристаллов и механическим свойствам. По данным Б.Н. Кабанова, И.Г. Киселевой, И.И. Астахова, α -PbO₂ образует более прочные осадки, состоящие из сравнительно крупных (1 мкм) кристаллов, плотно прилегающих друг к другу. Осадки β -PbO₂ менее прочны. Они представляют собой рыхлую массу, состоящую из плохо связанных между собой мелких игольчатых кристаллов.

«Оплывание» положительной активной массы электродов намазного типа является одной из главных причин, ограничивающих срок службы свинцовых аккумуляторов. С применением более пористой пасты, исключением стеклосепараторов и уменьшением тол-

щины электродов, т. е. факторов, без которых невозможно дальнейшее увеличение удельной разрядной емкости современных аккумуляторов, еще более острой становится проблема борьбы с этим нежелательным явлением.

Прочность активной массы зависит от морфологии частиц, характера их сцепления друг с другом, объемной пористости и других структурных параметров. В процессе работы аккумуляторов при чередующихся зарядах и разрядах вследствие объемных изменений происходят разупрочнение активных масс, потеря механических связей между частицами, в результате чего активная масса разжижается и «оплывает». Этому явлению способствует выделение кислорода на поверхности электродов в процессе зарядов. «Оплавление» активной массы ускоряется при наличии в электролите таких вредных примесей, как железо, хлор и др.

Скорость «оплывания» активной массы положительных электродов зависит и от условий эксплуатации аккумуляторов. Известно, что снижение плотности электролита, повышение температуры и снижение плотности тока при разряде заметно снижают скорость «оплывания». Очень сильное влияние на скорость «оплывания» активной массы оказывает сульфат бария, являющийся составной частью расширителя отрицательных электродов. Из практики известно, что попадание BaSO_4 в пасту положительного электрода в небольших количествах способно привести к быстрому «оплыванию» активной массы уже через короткое время эксплуатации аккумуляторов. Поэтому при производстве аккумуляторов должна быть исключена возможность попадания BaSO_4 в пасту положительного электрода.

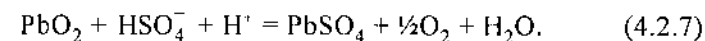
Наиболее эффективным методом борьбы с явлением «оплывания» является введение в электродную пасту различного рода связующих веществ. Их назначение, кроме того, сводится к сокращению технологического брака пластин. К основным требованиям, предъявляемым к связующим веществам, относятся: механическая прочность, стойкость к окислению, влияние на пористость пасты, экономичность, доступность сырьевой базы и др.

Известные добавки, используемые зарубежными фирмами и отечественными заводами, можно разделить на три типа: порошки, волокна, суспензии. К порошковым добавкам можно отнести прежде всего порошки фторопластов (марки 4Д, 4Б и др.). В качестве волокнистых связующих используются волокна из полипропилена, перхлорвинила, поливинилхлорида и других полимеров. Полимерные волокна вследствие воздействия капиллярных сил улучшают доступ электролита к внутренним слоям активной массы. Волокна применя-

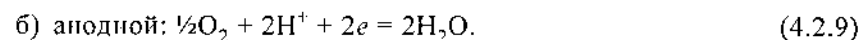
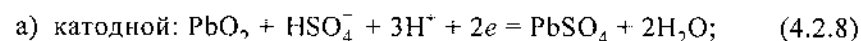
ются, как правило, в виде мелко нарезанных частиц длиной 3—5 мм в количестве до 1 % к массе свинцовых оксидов.

Наиболее эффективными связующими добавками являются водные суспензии фторопластов в сочетании с полимерными волокнами. За последние годы все больший интерес проявляется к электропроводящим волокнам, применение которых позволяет не только повысить прочность активных масс, но и сократить процесс формирования пластин и продолжительность заряда аккумуляторов.

Саморазряд положительного электрода. Основная реакция саморазряда положительного электрода протекает по схеме

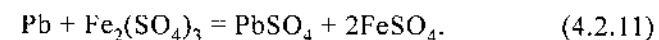
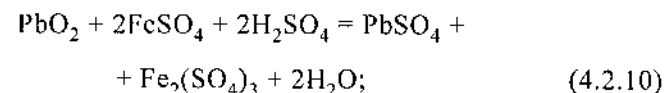


Это уравнение описывает суммарный процесс, состоящий из двух сопряженных электрохимических реакций:



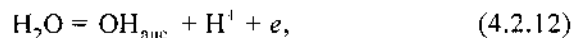
Скорость саморазряда диоксидно-свинцового электрода определяется перенапряжением выделения кислорода. Относительно низкое кислородное перенапряжение на $\alpha\text{-PbO}_2$ (по сравнению с $\beta\text{-PbO}_2$) обуславливает повышенную скорость самопроизвольного восстановления этой модификации. Саморазряд $\beta\text{-PbO}_2$ протекает вдвое медленнее саморазряда $\alpha\text{-PbO}_2$. Учитывая, что в процессе циклирования свинцового аккумулятора происходит постепенное превращение $\alpha\text{-PbO}_2$ в $\beta\text{-PbO}_2$, саморазряд положительного электрода должен снижаться по мере эксплуатации аккумуляторов.

Существенное влияние на скорость саморазряда положительного электрода оказывают примеси в электролите, и в первую очередь железо и хлор. Механизм влияния примесей подробно рассмотрен в [4.2.2]. Дж. Вайнел рассматривает «челночный» механизм действия железа — окисление его на положительном электроде и восстановление на отрицательном:

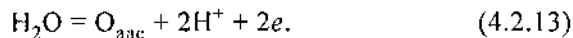


«Челночный» механизм не предусматривает внедрения железа в активные массы, хотя это явление обнаружено рядом авторов. При

содержании железа в электролите до 100 мг/л анодное поведение положительных электродов подобно их поведению в чистом электролите. При более высоких концентрациях железа заметно снижение перенапряжения выделения кислорода. Адсорбция железа на диоксидно-свинцовом электроде приводит к изменению механизма разряда воды с одноэлектронного, протекающего по схеме:



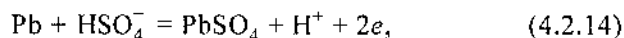
на двухэлектронный



Не менее вредной примесью, чем железо, являются ионы хлора. В их присутствии на поверхности электродов появляются сульфатные пятна, свидетельствующие о недозаряде электродов. Однако первоначально отрицательное влияние хлорид-ионов не всегда заметно, возможно даже некоторое увеличение емкости из-за разрыхления поверхности электродов. При содержании хлорид-иона, равном 200 мг/л, срок службы аккумуляторов сокращается вдвое.

Коррозия токоотводов положительных электродов. Коррозионное разрушение токоотводов положительных электродов ограничивает срок службы свинцовых аккумуляторов. Применение более тонких электродов в современных конструкциях аккумуляторов в еще большей мере обострило проблему повышения коррозионной стойкости материалов токоотводов. Главной причиной коррозионного разрушения токоотводов является, как известно, термодинамическая неустойчивость свинца и его сплавов в условиях работы положительных электродов, когда свинец стремится перейти в соединения с различной степенью окисления.

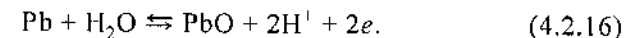
Существует несколько точек зрения на механизм анодной коррозии свинца [4.2.1]. При слабой анодной поляризации образуется сульфат свинца по реакции:



равновесный потенциал которой при $T = 298 \text{ K}$ выражается следующим образом:

$$E_{298} = -0,300 + \left(\frac{0,059}{2}\right) \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \right). \quad (4.2.15)$$

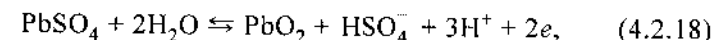
При более значительных анодных поляризациях становится возможным протекание реакций с образованием оксида свинца:



Оксиды реагируют с серной кислотой, образуя сульфат свинца. Возможно также появление диоксида свинца по реакции



Вполне понятно, что при значениях потенциала, меньших потенциала равновесия $\text{PbO}_2 \rightleftharpoons \text{PbSO}_4$, диоксид свинца термодинамически неустойчив, хотя может существовать некоторое время в качестве промежуточного продукта. Устойчивое существование диоксида свинца становится возможным, когда потенциал электрода превышает значение, отвечающее равновесию:



для которого при 298 K

$$E_{298} = 1,629 + \left(\frac{0,059}{2}\right) \lg \left(\frac{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right). \quad (4.2.19)$$

Б.Н. Кабанов считал анодную коррозию свинца процессом окисления металла кислородом, выделяющимся на поверхности PbO_2 . Известно, что кислород частично входит в кристаллическую решетку PbO_2 в виде сверхстехиометрических атомов и поэтому диффундирует к поверхности свинца, где может окислять его до PbO и $\alpha\text{-PbO}_2$.

Исследованиями Д. Павлова, Р. Рютчи, И.А. Агуфа, А.И. Русина, Ю.Б. Каменева показано, что при определенных условиях анодной поляризации возможно образование сульфатов свинца различной основности.

Проведенные И.А. Агуфом и другими специалистами исследования показали, что скорость коррозии свинца, свинцово-сурьмяного сплава убывает с ростом концентрации серной кислоты в широком диапазоне потенциалов. Повышение плотности тока снижает скорость коррозии как при обычной, так и при повышенной температуре.

К числу элементов, замедляющих коррозию, относятся: мышьяк, серебро, медь, кобальт, селен, теллур, таллий. Усиливают коррозию щелочные металлы, а также магний, цинк, сурьма, висмут. В работах М.А. Дасояна [4.2.1] показано, что классификация добавок по их воз-

действию может быть произведена на основе *теории модифицирования*. Согласно развитым представлениям добавки-модификаторы регулируют процесс кристаллизации, вызывая диспергирование размеров зерен сплава.

Наиболее распространенной легирующей добавкой, получившей промышленное применение, является мышьяк. Добавление As к Pb-сплаву до нескольких десятых долей процента повышает предел прочности на разрыв и твердость. Значительное влияние на показатели прочности мышьяковистых сплавов оказывает температурный режим литья. При охлаждении отливок на воздухе сплавы получают менее твердыми, чем при закалке в воде, но зато менее подверженными образованию трещин. При работе с мышьяковистыми сплавами важным является постоянство состава сплава, поскольку As может улетучиваться, хотя в присутствии сурьмы летучесть мышьяка несколько снижается. Мышьяковистые сплавы корродируют равномерно, что и является основной причиной антикоррозионного действия мышьяка. Оптимальная концентрация мышьяка в сплаве зависит от содержания в нем сурьмы. Для сплава с 4,5 % Sb рекомендуется вводить 0,1—0,15 % As.

Среди изученных антикоррозионных легирующих добавок особого внимания заслуживает серебро. Добавка серебра диспергирует структуру свинцово-сурьмяного сплава и увеличивает компактность анодной пленки. Образование интерметаллического соединения Ag_3Sb способствует повышению механической прочности. Наиболее оптимальным составом Pb-Sb-Ag-сплава является содержание 4,5 % Sb и 0,5 % Ag.

Известно, что применение свинцово-сурьмяных сплавов с 5—6 % сурьмы обеспечивает хорошие литейные свойства, достаточную механическую прочность, малую окисляемость при хранении на воздухе. В то же время сурьма обладает относительно низким водородным перенапряжением, что приводит к повышенному саморазряду и газовыделению из аккумуляторов.

Избегать указанных отрицательных эффектов можно путем снижения содержания сурьмы в сплаве. Однако это влечет за собой ухудшение физико-механических и литейных свойств сплавов. Кроме того, сплавы с низким содержанием сурьмы (<2,8—3,0 %) склонны к трещинообразованию при литье токоотводов.

Для достижения необходимых свойств в малосурьмяные сплавы вводят легирующие элементы. Наибольший интерес представляет добавка олова. Олово прежде всего повышает предел прочности Pb-Sb-Sn-сплавов. Олово образует твердые растворы со свинцом и

интерметаллиды с сурьмой, что и обуславливает повышенные механические и антикоррозионные свойства. Чем ниже содержание сурьмы в сплаве, тем эффективнее влияние олова.

Снижению скорости коррозии Pb-Sb-Sn-сплавов способствует увеличение доли плотной части коррозионной пленки. Олово способствует также депассивации границы раздела токоотвод—активная масса. Кроме того, олово снижает «горячее» трещинообразование при отливке токоотводов из малосурьмяных сплавов.

Важнейшей характеристикой аккумуляторных сплавов является их склонность к ползучести, т.е. к пластической деформации в условиях статических нагрузок, что приводит к «росту» токоотводов, следствием чего могут быть ускоренное «оплывание» активной массы и разрыв жилок токоотводов. Добавка олова к малосурьмяным сплавам существенно снижает склонность материала к ползучести.

Одной из важных характеристик свинцово-сурьмяных сплавов является процесс старения, т.е. изменение твердости после отливки токоотводов. Отличительной особенностью старения Pb-Sb-Sn-сплавов по сравнению с Pb-Sb-сплавами является их стабильная твердость во времени, что позволяет сократить период выдержки токоотводов перед последующей намоткой пластин.

Наконец, добавка олова к малосурьмяному сплаву повышает жидкотекучесть сплава при отливке токоотводов. По накопленным экспериментальным данным оптимальным содержанием сурьмы и олова в сплаве следует считать 2,5—3,0 и 0,5—2,5 % соответственно.

Широкое применение в стационарных и герметизированных аккумуляторах различного исполнения находят свинцово-кальциевые сплавы. Содержание кальция в таких сплавах составляет 0,06—0,1 %. Сплавы указанного состава обладают достаточно высокими механическими и коррозионными свойствами. Однако работа со свинцово-кальциевыми сплавами связана со значительными трудностями из-за «выгорания» кальция в процессе приготовления сплава и литья токоотводов.

Значительное улучшение характеристик Pb-Ca-сплавов достигается путем введения дополнительных легирующих элементов, таких как олово и серебро. Кроме того, для повышения стабильности состава сплава рекомендуется вводить 0,05 % алюминия. Для этого первоначально сплавляется олово с алюминием при температуре 300—350 °C, далее Sn-Al-сплав вводится в расплавленный свинец, после чего вводится кальций.

Добавка олова увеличивает прочность Pb-Ca-сплавов, однако высокий уровень прочности достигается через длительное время после

отливки токоотводов, что свидетельствует о необходимости дополнительной термообработки токоотводов.

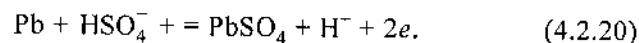
Коррозия Pb-Ca-Sn-сплавов снижается с ростом содержания олова в сплаве. Антикоррозионный эффект обусловлен образованием твердых растворов свинца с оловом, а также улучшением адгезии коррозионной пленки к металлу.

Оптимальным составом Pb-Ca-Sn-сплавов следует считать: содержание кальция 0,07—0,08 %, олова 1,5 %. Эти сплавы могут быть рекомендованы для безуходных аккумуляторов различного назначения, а также для отливки положительных токоотводов аккумуляторов, эксплуатирующихся в режиме постоянного подзаряда, например для безуходных и герметизированных стационарных аккумуляторов.

Для необслуживаемых стартерных аккумуляторов наиболее подходящими оказались свинцовые сплавы с малым содержанием сурьмы (от 1,5 до 2,5 %) с добавками легирующих элементов. В патентной литературе рекомендуются сплавы свинец-сурьма-кадмий или свинец-сурьма-мышьяк-селен. Преимущество таких сплавов перед обычными заключается прежде всего в резком снижении саморазряда и газовыделения при сохранении электрических характеристик и срока службы.

4.2.3. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД

Механизм анодной пассивации свинца. Основной процесс, протекающий на отрицательном электроде, описывается уравнением



Потенциал этого равновесия может быть выражен следующим образом:

$$E = E^0 + \left(\frac{2,3RT}{2F} \right) \lg \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \right), \quad (4.2.21)$$

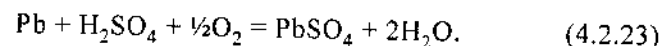
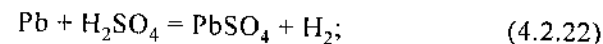
где $E_{298}^0 = -0,1237 \text{ В}$.

Из этого уравнения следует, что повышение концентрации сульфат-ионов приводит к сдвигу равновесного потенциала в отрицательную сторону. Поскольку образующийся в результате разряда сульфат свинца является практически нерастворимой солью, происходит пассивация поверхности свинца. К тому же сульфат свинца обладает высоким электрическим сопротивлением ($10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м}$).

Характерная кривая зависимости перенапряжения от количества электричества при гальваностатической анодной поляризации свинца в растворе H_2SO_4 приведена на рис. 4.2.4 [4.2.6]. Сдвиг потенциала в начальный момент анодной поляризации связан с перенапряжением реакции образования сульфата свинца вследствие пересыщения приэлектродного слоя ионами двухвалентного свинца. Таким образом, образованию сульфатной пленки на поверхности свинца предшествует пересыщение ионами Pb^{2+} приэлектродного слоя.

В процессе анодной поляризации свинца его поверхность равномерно закрывается сульфатным слоем, что приводит к линейному падению емкости двойного слоя. Сульфатная пленка при малых размерах пор ведет себя как селективно-проницаемая мембрана, в результате чего затрудняется доступ сульфат-ионов к поверхности металла. Это приводит к возможности роста pH-электролита в порах пленки у поверхности металла, что, в свою очередь, создает условия для образования основных сульфатов свинца, дополнительно пассивирующих электрод.

Саморазряд свинцового электрода определяет в основном саморазряд аккумулятора в целом. Механизм саморазряда отрицательного электрода определяется реакциями:



Первая реакция является суммарной двух сопряженных электрохимических процессов:



и

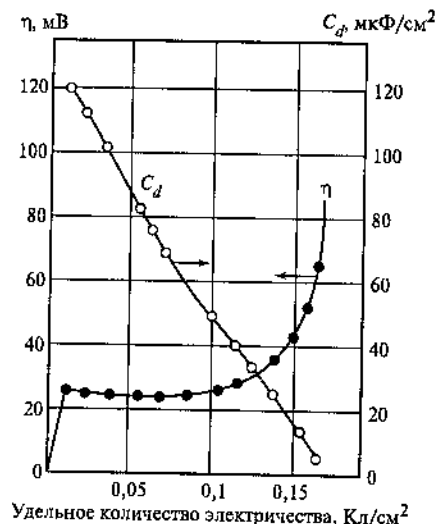
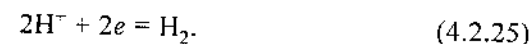


Рис. 4.2.4. Зависимость перенапряжения η и емкости двойного слоя C_d свинцового электрода от удельного количества прошедшего электричества в процессе его анодной поляризации в растворе H_2SO_4

Известно, что реакция выделения водорода на свинце протекает с большим перенапряжением, поэтому скорость этого процесса на чистом металле очень мала. Скорость второй реакции лимитируется диффузией кислорода, растворимого в электролите, к поверхности свинцового электрода. Если принять во внимание, что растворимость кислорода снижается с увеличением температуры и концентрации электролита, а скорость саморазряда свинцового электрода в этих условиях возрастает, то составляющая данной реакции в общей доле саморазряда электрода вряд ли играет существенную роль. Вместе с тем, в герметизированных конструкциях свинцовых аккумуляторов, в которых доступ кислорода с положительного электрода на отрицательный облегчен в результате применения специальных сепараторов, позволяющих реализовать кислородный цикл, доля этого процесса в общем процессе саморазряда будет возрастать.

Саморазряд свинцового электрода определяется в основном примесями металлов, входящих в состав сплава положительных токоотводов, анодно растворяющихся и осаждающихся электролитически на свинцовом электроде. Практически все примеси, попадающие на отрицательный электрод из анодного сплава или электролита, обладают меньшим перенапряжением выделения водорода, по сравнению с чистым свинцом. Поскольку эти примеси осаждаются преимущественно в поверхностных слоях электрода, то даже небольшое их количество может привести к высокой скорости саморазряда. К таким примесям относятся: сурьма, медь, мышьяк, серебро, висмут и др.

Поскольку поверхность губчатого свинца постепенно закрывается кристаллами сульфата свинца, то и скорость саморазряда свинцового электрода убывает во времени.

Скорость саморазряда возрастает с увеличением температуры электролита. На основании литературных данных можно принять, что скорость выделения водорода из свинцового аккумулятора возрастает на 12 % при увеличении температуры на 1 °C.

Существенное влияние на саморазряд отрицательного электрода играет хлор, который может попадать при доливках аккумуляторов технической водой, что нередко имеет место в реальных условиях эксплуатации. С учетом того, что хлор частично гидролизуется, на отрицательном электроде возможны следующие процессы:



с последующим превращением $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$, что, естественно, вызывает саморазряд отрицательного электрода.

Железо, кроме принципиально возможного электролитического осаждения на губчатом свинце, способно увеличивать саморазряд отрицательного электрода по ранее описанному «челночному» механизму.

Расширители и ингибиторы свинцового электрода. В процессе эксплуатации свинцового аккумулятора происходит так называемая усадка или спекание губчатого свинца. Усадка губчатого свинца приводит к возрастанию истинной плотности тока при разряде, что сокращает разрядную емкость свинцового электрода.

Для борьбы с этим нежелательным явлением в практике применяют так называемые *расширители (депассиваторы)*. Расширители, как правило, состоят из неорганических солей (в основном сульфата бария) и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Органические добавки — расширители, адсорбируясь на свинце, вызывают противосадочный эффект, однако роль ПАВ на свинцовом электроде гораздо шире. В присутствии добавок ПАВ увеличиваются пористость пленки PbSO_4 и ее толщина, что обеспечивает увеличение разрядной емкости, особенно при интенсивных режимах разряда и отрицательной температуре.

К наиболее распространенным расширителям, нашедшим широкое промышленное применение, относятся: гуминовые кислоты, дубители (Дубитель № 4, Дубитель БНФ, ГКД), лигнины. Самое широкое распространение в нашей стране нашел Дубитель синтетический БНФ, являющийся продуктом конденсации синтетического или каменноугольного фенола и 2-нафтолсульфоновой кислоты с формальдегидом.

Для снижения саморазряда свинцовых аккумуляторов применяют поверхностно-активные *ингибиторы*. Действие ингибиторов сводится к повышению перенапряжения выделения водорода на свинце и металлических примесях, накапливающихся на электроде в процессе эксплуатации аккумуляторов. Адсорбируясь на примесях, ингибиторы тормозят катодный процесс выделения водорода. Вместе с тем многие ПАВ могут адсорбироваться на свинце и тем самым затруднять разрядный процесс на отрицательном электроде свинцового аккумулятора. Это обстоятельство затрудняет выбор эффективных ПАВ в качестве ингибиторов саморазряда отрицательного электрода. Наибольшее практическое применение в качестве ингибитора саморазряда нашел α -нафтол. Введение α -нафтола в электролит аккумуляторов позволяет в 2—3 раза снизить саморазряд свинцового электрода и скорость выделения водорода.

Сульфатация отрицательных электродов является одной из основных причин преждевременного выхода из строя свинцовых аккумуляторов. Чаще всего это происходит при неумелой эксплуатации аккумуляторов. Под *сульфатацией* понимается такое состояние электродов, при котором их емкость не восстанавливается, сколько бы ни пропускали ток заряда. Не следует путать «сульфатация» с процессом сульфатации, протекающим при разряде аккумулятора, когда на обоих электродах образуется сульфат свинца, восстанавливающийся до губчатого свинца на отрицательном и диоксида свинца на положительных электродах при последующем заряде. Основными признаками сульфатации пластин являются: снижение номинальной плотности электролита, повышенное напряжение при заряде, обильное газовыделение, появление в электролите взвешенных частиц серого цвета (мелких кристаллов сульфата свинца), создающих «пену».

Сульфатация отрицательных электродов происходит по следующим причинам: длительное хранение аккумулятора в разряженном состоянии, систематические недозаряды аккумуляторов, повышенные плотность и температура электролита, короткие замыкания, загрязнение электролита. Известно несколько методов «лечения» засульфатированных электродов, прежде всего это замена аккумуляторного электролита на дистиллированную воду и проведение заряда малыми токами. Эта операция иногда повторяется несколько раз. Необходимо заметить, что удаление электролита из аккумуляторов с плотной сборкой пластин и высокопористыми сепараторами представляет собой весьма трудоемкий процесс. В конце заряда необходимо вновь корректировать плотность электролита крепкой кислотой. В работе [4.2.7] рекомендуется проведение заряда засульфатированных аккумуляторов большими токами с целью десорбции органических веществ с поверхности кристаллов $PbSO_4$. А.И. Русиным был успешно применен метод восстановления засульфатированных аккумуляторов чередованием толковых токов в конце заряда, пауз и малых токов. Более подробно способы десульфатации рассмотрены в § 4.2.9.

4.2.4. ЭЛЕКТРОЛИТ

Примеси. Электролитом в свинцовых аккумуляторах служат растворы серной кислоты высокой степени чистоты. Допустимое содержание примесей, устанавливаемое ГОСТ 667-73*, приведено в табл. 4.2.2.

Таблица 4.2.2. Допустимое содержание примесей в аккумуляторной кислоте

Наименование примесей	% (по массе)	
	Сорт А	Сорт Б
Нелетучий остаток	0,3	0,05
Марганец	0,00005	0,0001
Железо	0,006	0,012
Мышьяк	0,00005	0,0001
Хлор	0,0005	0,005
Оксиды азота	0,00005	0,0001

Таблица 4.2.3. Плотность электролита для заряженных аккумуляторов различных типов

Тип аккумулятора	Плотность электролита, г/см ³	
	для умеренного климата	для тропического климата
Автомобильный	1,26—1,28	1,21—1,23
Для электро-транспортных машин	1,275—1,325	1,24—1,275
Стационарный	1,21—1,225	1,2—1,22
Авиационный	1,26—1,285	1,26—1,285
Тепловозный	1,245	—

Электролит для современных стационарных аккумуляторов и аккумуляторов специального назначения готовят из серной кислоты марки «ч» и дистиллированной воды.

Концентрация и плотность электролита. Номинальная концентрация электролита выбирается для каждого типа аккумулятора с учетом многих факторов. Учитывая, что в свинцовом аккумуляторе электролит является расходуемым компонентом (на 1 А · ч расходуется 3,66 г H_2SO_4), его номинальную плотность выбирают такой, чтобы общий запас электролита не ограничил получение требуемой емкости на длительных режимах разряда (нередко при глубоких разрядах конечная плотность электролита достигает значения, равного 1,02—1,03 г/см³).

Известно также, что повышенная плотность электролита приводит к сокращению срока службы свинцовых аккумуляторов вследствие пассивации электродов обоим знаком. В табл. 4.2.3 приводятся номинальные значения плотности электролита для различных типов аккумуляторов.

Поскольку плотность электролита зависит от его температуры, ее значения приводятся к нормированным значениям. Этими значениями обычно являются 15, 20 или 30 °С. Ниже дается формула для расчета плотности электролита при разных температурах

$$\rho_t = \rho_{15} - k_p (t - 15), \quad (4.2.28)$$

где ρ_t — плотность электролита при измеренной температуре; ρ_{15} — плотность, отнесенная к 15 °С; k_p — температурный коэффициент,

Таблица 4.2.4. Зависимость плотности растворов H_2SO_4 от температуры

15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C	45 °C	50 °C
1,055	1,053	1,052	1,050	1,048	1,046	1,044	1,042
1,108	1,105	1,103	1,100	1,097	1,095	1,092	1,090
1,159	1,156	1,153	1,150	1,147	1,144	1,141	1,138
1,211	1,207	1,204	1,200	1,196	1,193	1,189	1,185
1,216	1,212	1,209	1,205	1,201	1,198	1,194	1,190
1,221	1,217	1,214	1,215	1,211	1,203	1,199	1,195
1,226	1,222	1,219	1,215	1,211	1,208	1,204	1,200
1,231	1,227	1,224	1,220	1,216	1,213	1,209	1,205
1,236	1,232	1,229	1,225	1,221	1,218	1,214	1,210
1,241	1,237	1,234	1,230	1,226	1,223	1,219	1,215
1,246	1,242	1,239	1,235	1,231	1,228	1,224	1,220
1,251	1,247	1,244	1,240	1,236	1,233	1,229	1,225
1,256	1,252	1,249	1,245	1,241	1,238	1,234	1,230
1,261	1,257	1,254	1,250	1,246	1,243	1,239	1,235
1,266	1,262	1,259	1,255	1,251	1,248	1,244	1,240
1,271	1,267	1,264	1,260	1,256	1,253	1,249	1,245
1,276	1,272	1,269	1,265	1,261	1,258	1,254	1,250
1,281	1,277	1,274	1,270	1,266	1,263	1,259	1,255
1,286	1,282	1,279	1,275	1,271	1,268	1,264	1,260
1,291	1,287	1,284	1,280	1,276	1,273	1,269	1,265
1,296	1,292	1,289	1,285	1,281	1,278	1,274	1,270
1,301	1,297	1,294	1,290	1,286	1,283	1,279	1,275
1,306	1,302	1,299	1,295	1,291	1,288	1,284	1,280
1,311	1,307	1,304	1,300	1,296	1,293	1,289	1,285
1,316	1,312	1,309	1,305	1,301	1,298	1,294	1,290
1,321	1,317	1,314	1,310	1,306	1,303	1,299	1,295
1,326	1,322	1,319	1,315	1,311	1,308	1,304	1,300
1,331	1,327	1,324	1,320	1,316	1,313	1,309	1,305

который в интервале температур 10—30 °C составляет 0,0007 (г/см³)/°C для раствора плотностью 1,22 г/см³.

Данные изменения плотности электролита от температуры приведены в табл. 4.2.4.

При заряде и разряде аккумуляторов одновременно с изменением концентрации электролита происходит также изменение его объема.

Таблица 4.2.5. Приготовление растворов серной кислоты по массе

ρ	m	ρ	m	ρ	m	ρ	m
1,01	1,4	1,21	39,7	1,26	52,4	1,31	67,5
1,05	7,9	1,22	42,1	1,27	53,7	1,32	70,7
1,1	16,7	1,23	44,5	1,28	58,4		
1,15	26,4	1,24	47,1	1,29	61,3		
1,2	37,4	1,25	49,7	1,3	64,2		

Примечание. ρ — заданная плотность раствора H_2SO_4 при 15 °C; m — количество частей (по массе) серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, которое должно быть прибавлено к 100 частям воды, чтобы получить раствор заданной плотности.

Приближенно можно считать, что при разряде на каждый 1 А · ч емкости происходит уменьшение объема электролита на 1 см³, а при заряде его объем соответственно увеличивается.

Приготовление электролита. Электролит требуемой концентрации обычно готовят из концентрированной кислоты (плотностью 1,84 г/см³), иногда из предварительно приготовленного и охлажденного до комнатной температуры раствора H_2SO_4 плотностью 1,4 г/см³. Последний предпочтительнее крепкой кислоты, так как разбавление крепкой кислоты приводит к чрезмерному разогреву электролита и длительному его охлаждению.

Для приготовления электролита применяют стойкую к действию серной кислоты посуду (керамическую, эбонитовую, деревянные баки, выложенные рольным свинцом).

Приготовление раствора электролита необходимо проводить в следующем порядке: первоначально заполнить емкость дистиллированной водой, затем вливать кислоту в воду, постепенно, небольшими количествами, при перемешивании, соблюдая осторожность. Ни в коем случае нельзя лить воду в кислоту во избежание разбрызгивания и ожогов.

Для ускорения расчета при приготовлении раствора серной кислоты требуемой концентрации следует руководствоваться табл. 4.2.5.

В ряде случаев для герметизированных аккумуляторов используется загущенный (гелеобразный) электролит. Для загущения электролита применяется высокодисперсный диоксид кремния. Иногда при приготовлении электролита в него вводят активизирующие добавки.

4.2.5. СЕПАРАТОРЫ

Требования к сепараторам. Сепараторы — пористые полимерные перегородки, служат для физического разделения разнополярных электродов, предотвращая их прямой контакт, и являются одним из основных элементов конструкции свинцового аккумулятора. Наряду с функцией разделителя, фиксирующего межэлектродное расстояние, сепараторы создают определенный запас кислоты в аккумуляторе, препятствуют чрезмерному разбуханию отрицательных электродов, уменьшают «оплывание» положительной активной массы. Поэтому сепараторы в свинцовом аккумуляторе играют существенную роль, влияя как на срок их службы, так и на электрические параметры. Не случайно сепараторы, особенно для герметизированных аккумуляторов, называют четвертым активным материалом.

К сепараторам предъявляются следующие требования: высокая химическая стойкость; достаточная механическая прочность и эластичность; минимальное электрическое сопротивление; постоянство свойств и минимальная гигроскопичность при хранении; высокая смачиваемость электролитом; минимальная усадка при повышенных температурах; наличие пор возможно малого диаметра с максимальной извилистостью; доступность и дешевизна исходного сырья; минимальное содержание примесей в сырье (хлора, железа, органики).

Удовлетворительная смачиваемость (способность пропитываться электролитом) обеспечивается обработкой сепараторов растворами ПАВ. В ряде случаев ПАВ вводится в композиционный состав полимера. Наиболее подходящим смачивателем для поливинилхлоридных и полиэтиленовых сепараторов оказался сульфанол.

Влияние сепараторов на емкость аккумуляторов определяется общим запасом кислоты в их порах, условиями доступа электролита к электродам, электрическим сопротивлением.

Сопротивление сепараторов. Находясь между электродами, сепараторы создают внутри аккумулятора дополнительное внутреннее сопротивление. По данным различных авторов доля внутреннего сопротивления батареи, приходящаяся на сепараторы, колеблется от 15 до 30 %. Чтобы уменьшить потери напряжения на преодоление внутреннего сопротивления и повысить один из основных показателей стартерного аккумулятора — начальное разрядное напряжение, необходимо иметь сепаратор с возможно низким электрическим сопротивлением.

Другим фактором, обуславливающим требование к малому сопротивлению сепаратора, является сохранение работоспособности батареи при низких температурах. При понижении температуры электролита изменение его удельного электрического сопротивления проис-

ходит нелинейно, поэтому преимущество сепаратора с низким сопротивлением тем значительнее, чем выше ток разряда и ниже температура электролита.

Относительное сопротивление сепаратора принято выражать через эквивалентный слой, т.е. толщину слоя электролита, имеющего электрическое сопротивление, равное электрическому сопротивлению сепаратора, пропитанного таким электролитом.

Эквивалентный слой δ_s может быть выражен через параметры сепаратора:

$$\delta_s = \frac{\beta^2}{\xi} l, \quad (4.2.29)$$

где β — коэффициент извилистости пор; ξ — объемная пористость в долях; l — толщина сепаратора.

Эффективное электрическое сопротивление сепаратора R_c зависит от его структурных параметров и удельного сопротивления электролита:

$$R_c = \rho \frac{\beta^2 l}{\xi} = \rho \frac{\beta^2 l}{N \pi r^2}, \quad (4.2.30)$$

где ρ — удельное сопротивление электролита; N — число пор; r — средний радиус пор.

Отсюда видно, что снижению сопротивления сепаратора способствуют уменьшение толщины сепаратора, увеличение объемной пористости, увеличение диаметра пор и их числа, уменьшение извилистости пор. Однако уменьшение толщины сепаратора влечет потерю механической прочности и увеличивает вероятность коротких замыканий.

Очевиден путь снижения сопротивления сепаратора за счет увеличения размера пор. Согласно закону Пуазейля при увеличении диаметра пор на порядок сопротивление течению электролита снижается на два порядка. Однако в большинстве случаев такой путь снижения электрического сопротивления сепараторов неприемлем, так как приводит к сокращению срока службы из-за ускоренного «прорастания» сепараторов дендритами свинца.

Наиболее оптимальным путем снижения R_c является увеличение объемной пористости материала. Изменение пористости при постоянных l и β равносильно увеличению числа пор N в единице объема (площади) образца

$$\xi = N \pi r^2 \quad (4.2.31)$$

или уменьшению размера пор при постоянном значении g . Этот вариант реорганизации структуры пор наиболее перспективен, так как

дает возможность уменьшить R_c с одновременным сохранением малого размера пор.

Важным параметром сепаратора с точки зрения предотвращения микрокоротких замыканий дендритами свинца является коэффициент извилистости пор. В литературе β интерпретируется как геометрический фактор, характеризующий наклон поры относительно нормали к поверхности сепаратора, однако применительно к электрохимическим системам, в том числе и к сепараторам, более точным по физическому смыслу будет понятие «электрической извилистости», которая характеризует путь прохождения тока по жидкой фазе пористого сепаратора. На основании экспериментальных исследований рекомендованы следующие оптимальные значения β :

$$\beta \leq 1,4 \text{ при диаметре пор } 3\text{—}5 \text{ мкм.}$$

В отличие от традиционной конструкции (с ребрами жесткости, обращенными к положительному электроду, и гладкой стороной, обращенной к отрицательному электроду), конструкция современного сепаратора имеет ребра жесткости с двух сторон (сепаратор с мультиребром) или гофрированную поверхность типа «вафли». Сепаратор с таким профилем создает запас свободного электролита у поверхности электродов обоего знака и улучшает конвективное перемешивание в приэлектродных зонах, а также облегчает выход пузырьков водорода вдоль поверхности отрицательных электродов.

Типы сепараторов. По способу изготовления сепарационные материалы можно разделить на три основные группы: материалы, получаемые 1) спеканием, 2) удалением жидких или твердых порообразователей, 3) укладкой волокон.

Основным представителем первой группы (порошковая технология) является *мипласт*, получаемый методом спекания. Поливинилхлорид в качестве исходного материала подвергают перемешиванию и просеиванию с тем, чтобы обеспечить точное распределение размеров зерен, так как средний размер пор сепараторов зависит от размеров зерен исходного ПВХ. Далее порошок подвергают сушке для удаления влаги и летучих веществ, поскольку влажная смола плохо укладывается на ленту и при последующем спекании дает трещины. Сушка порошка производится в течение примерно 1 ч при температуре 90—100 °С.

После сушки порошок ПВХ при помощи наносящего валика непрерывно наносится на стальную ленту. При этом происходит формирование ребер, общей толщины и толщины тела сепаратора. Далее осуществляется процесс спекания. Спекание смолы на ленте проис-

ходит при температуре 215—230 °С в течение 10 мин. Температура спекания определяет прочность сепараторов, их объемную пористость. Спеченная лента подвергается воздушному охлаждению методом противотока до 60 °С.

После снятия сепараторов с ленты производится их промывка и обработка ПАВ. При промывке удаляются растворимые соединения хлора. Необходимо отметить, что большинство зарубежных фирм отказалось от процесса промывки и последующей сушки сепараторов, так как эти операции существенно удлиняют технологический процесс, требуют установки дополнительного оборудования. Содержание хлора до требуемых значений (0,002 %) обеспечивается оптимальным режимом спекания и точностью его поддержания.

Хотя мипласт-сепараторы отличаются относительно простой изготовления, что делает их недорогими, проблемы, связанные с получением сепараторов с низким электрическим сопротивлением, общизвестны. Пока не удается создать мипласт-сепаратор с $R_c < 0,20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ без ущерба показателю «диаметр пор», значение которого и без того велико (30—45 мкм). При замене марки смолы ПВХ Е 625 Ж на ПВХ Е 664 2 Ж увеличилась объемная пористость до 40 % и улучшилась эластичность, однако этого оказалось недостаточно для конвертирования и переработки материала из рулона. Одной из проблем порошковой технологии является образование крупных пор и микротрещин в зоне «ребро—тело».

Ко второй группе материалов относятся сепараторы *мипор* и *поровинил*. Для изготовления мипор-сепараторов используется смесь из следующих компонентов: каучука синтетического, серы технической, парафина нефтяного очищенного, гуанида ф, силикагеля влажностью 72 %, резиновой смеси каландрованной. В состав резиновой смеси входят: натуральный каучук, сера, руберакс, масло индустриальное, силикагель.

Неравномерное смешивание массы на резиносмесителе и неравномерное распределение вулканизирующих материалов приводят к разрушению мипор-сепараторов в процессе эксплуатации аккумуляторов. Основное достоинство этого сепаратора — малый размер пор (3—5 мкм). Объемная пористость мипора составляет примерно 50 %.

Электрическое сопротивление мипора — 0,30—0,40 Ом · см². При более низком значении R_c (что принципиально возможно за счет уменьшения толщины тела) сепаратор становится хрупким и непрочным. Производство мипора слабо механизировано и осложнено экологическими проблемами.

Другим представителем этой группы сепараторов является поровинил. Сепараторы типа поровинил обладают высокой объемной

пористостью (75—80 %), химической стойкостью и эластичностью. Сырьем для изготовления поровинила служит полихлорвиниловая смола. В качестве порообразователя используется пищевая крахмал, а в качестве растворителя — циклогексанон. Производство поровинила требует нейтрализации сточных вод, связано с применением небезопасного циклогексанона.

Преимущество сепаратора поровинил заключается в высокой объемной пористости и эластичности. Остальные показатели: электрическое сопротивление, размер пор, механическая прочность — находятся на уровне мипласта. Уменьшение R_c за счет утоньшения листа не представляется возможным из-за потери прочности. Сепаратор имеет высокую стоимость. Производство сепаратора связано с использованием пищевого продукта, что резко ограничивает объем его выпуска. Сепараторы поровинил используются только для аккумуляторов, эксплуатирующихся в длительных режимах разряда, когда емкость определяется общим запасом электролита, в том числе и в сепараторах, вследствие их высокой объемной пористости.

П.Б. Животинским создан аналогичный сепаратор — *винитор*, имеющий одновременно весьма высокую объемную пористость (не менее 75 %) и вместе с тем средний диаметр пор, не превышающий 1 мкм. Производство этих сепараторов не требует дефицитного пищевого крахмала. Однако их производство в нашей стране отсутствует.

К третьей группе сепараторов относятся стекловолоконистые материалы, используемые, как правило, в комбинации с мипластом. Физико-химические свойства комбинированных сепараторов определяются в основном свойствами подложки. Основное преимущество стекловолоконистых сепараторов заключается в том, что они предотвращают «оплывание» положительной активной массы.

Стекловолоконистый сепаратор играет важную роль в герметизированных аккумуляторах, где помимо функций разделителя сепаратор выполняет роль электролитонесителя. Здесь стекловолоконистый сепаратор используется без подложки и состоит из ультратонких волокон специальных марок стекла.

Стекловолоконистые сепараторы обладают хорошей упругостью, высокой стойкостью к серной кислоте, высокой объемной пористостью (90—95 %), высокой температурной стойкостью, нулевым углом смачивания. Мировыми лидерами в производстве стеклянных микроволоконных сепараторов типа AGM являются компании Amer-sil (США), Nippon sheet glass Co LTD (Япония), Lydall axwhm (Франция). В России промышленное производство подобных сепараторов в настоящее время отсутствует.

Основными ограничениями в широкомасштабном использовании стекловолоконистых сепараторов являются высокая стоимость (~13 % от себестоимости аккумулятора), а также тот факт, что для крупногабаритных аккумуляторов сепаратор не способен удерживать электролит по всей высоте аккумулятора.

Наряду с традиционными типами сепараторов многие зарубежные фирмы создали и успешно применяют *полиэтиленовые сепараторы*, получаемые методом экструзии (фирма Daramic, Германия). В Болгарии (ЦЛЕХИТ) создан аналогичный по свойствам полиэтиленовый сепаратор «микрофин».

Исходное сырье для изготовления полиэтиленовых сепараторов состоит из высокомолекулярного полиэтилена (молекулярная масса свыше 1,5 млн), белой сажи (мелкого силикагеля), минерального масла (для растворения полиэтилена), антиоксидантов.

Достоинства полиэтиленовых сепараторов заключаются в высокой объемной пористости (~65 %), малом размере пор (3—7 мкм), низком электрическом сопротивлении — 0,10—0,13 Ом · см² при толщине тела 0,18—0,22 мм. Материал высокоэластичен, поступает в виде рулона и легко перерабатывается в конверт с помощью ультразвуковой или тепловой сварки. Композиционный состав материала и технологические особенности изготовления полиэтиленовых сепараторов являются предметом «ноу-хау».

В табл. 4.2.6 приведены основные параметры сепараторов, применяемых в настоящее время для изготовления свинцовых аккумуляторов. Для сравнения приведены аналогичные параметры лучших зарубежных сепараторов.

4.2.6. СТАРТЕРНЫЕ БАТАРЕИ

Типы и обозначения. Стартерные аккумуляторные батареи предназначены для пуска двигателей и питания электрического оборудования автомобилей, автобусов, тракторов, катеров и других машин. В нашей стране стартерные АБ выпускаются в соответствии с ГОСТ.

Батареи классифицируют:

- по основным параметрам (по номинальному напряжению: на 6- и 12-вольтовые и номинальной емкости);
- по конструктивно-функциональному признаку:
 - батарей обычной конструкции (в моноблоке с ячеечными крышками и перемычками над крышками);
 - батарей с общей крышкой (в моноблоке с общей крышкой и перемычками под крышкой);

батареи необслуживаемые (батареи с общей крышкой, не требующие ухода в процессе эксплуатации) — залитые электролитом и полностью заряженные или сухозаряженные.

Условное обозначение типов батарей устанавливается по следующей структуре:



Пример условного обозначения батарей:

6 СТ-55 А — батарея, состоящая из шести аккумуляторов, стартерная, номинальной емкостью 55 А · ч, с общей крышкой, предназначенная для нужд народного хозяйства;

6 СТ-55 АЗ — батарея, аналогичная предыдущей, необслуживаемая;

6 СТ-190 ТМ — батарея для колесных и гусеничных машин многоцелевого назначения емкостью 190 А · ч с мипласт-сепараторами в моноблоках из термопласта.

Требования. Общими требованиями для стартерных батарей различной емкости, назначения и габаритов являются следующие.

Батареи выдерживают испытания при повышенном или пониженном давлении по сравнению с атмосферным давлением на $(20,0 \pm 1,3)$ кПа. Конструкция АБ обеспечивает невыливаемость электролита при наклонах на угол 45° . Батареи являются стойкими к внешним воздействующим факторам, поэтому изготавливаются в климатических исполнениях УХЛ или ТУ категорий размещения 2 по

ГОСТ 15150-69*. При этом температура окружающего воздуха при эксплуатации должна быть от -50 до $+60$ °С для вида УХЛ, а для ТУ — от -40 до $+60$ °С. При изменении температур в указанных пределах сохраняется герметичность батарей.

Батареи являются механически прочными при испытании по I степени жесткости в следующем режиме:

ускорение — 147 м/с^2 (15 g);

длительность импульсов — 2—15 мс (только в вертикальном положении);

число ударов — 10 тыс.;

ориентировочное число ударов в минуту 40—80.

Переносные устройства (места крепления и ручки) выдерживают нагрузку, равную двукратной массе батарей с электролитом. Батареи являются вибропрочными при кратковременном испытании по IV степени жесткости при ускорении 3 g (для легковых автомобилей) и 5 g (для грузовых автомобилей и тракторов) в диапазоне частот от 20 до 30 Гц. При этом батареи подвергаются вертикальной, синусоидальной вибрации.

Характеристики. АБ могут изготавливаться залитыми электролитом, заряженными, а также в сухозаряженном исполнении.

Стартерные характеристики сухозаряженных батарей при начальной температуре заливаемого электролита (25 ± 5) °С в течение 1-го года хранения составляют (рис. 4.2.5):

напряжение через 30 с — 9 В;

продолжительность разряда — 2,5 мин;

конечное напряжение на выводах — 6 В.

При нормированном токе разряда $6C_{20}$ и выше допускается уменьшение продолжительности разряда. Для ряда батарей продолжительность разряда устанавливается равной 3 мин, а начальное напряжение 8,7 В через 5—7 с от начала разряда. Номинальная емкость АБ при 20-часовом режиме разряда достигается в пределах первых трех циклов.

Стартерные параметры батарей при начальной температуре электролита минус (18 ± 1) °С (разряд током холодной прокрутки) составляют (рис. 4.2.5):

напряжение на выводах через 10 с от начала разряда — 7,5 В;

общая продолжительность разряда до напряжения 6 В — не менее 60 или 150 с в зависимости от назначения.

Для ряда батарей, например для АБ 6 СТ-190 ТМ, допускается начальное напряжение через 5—7 с после начала разряда 8,2 В.

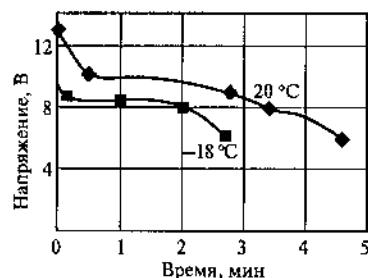


Рис. 4.2.5. Разрядные кривые батареи аккумуляторов 6СТ-55А при стартерном режиме разряда и при положительных (20 °С) и отрицательных (-18 °С) температурах

потеря емкости не превышает 7 %, а после бездействия в течение 21 сут — 10 %.

Нормированный ток, принятый батареями в конце 10-й минуты, должен быть не менее $(0,1—0,2)C_{20}$ в зависимости от конструктивного исполнения АБ.

Узлы пайки стартерных батарей выдерживают прерывистые разряды нормированным током $9C_{20}$, но не выше 1700 А в течение четырех периодов (5 с — разряд, 10 с — пауза).

Наработка стартерных батарей на стенде составляет не менее четырех периодов циклирования для батарей с легким режимом эксплуатации (класс 1) по ГОСТ 29111—91* и не менее пяти периодов циклирования для батарей с тяжелым режимом эксплуатации (класс Б) по ГОСТ 29111—91*.

Срок хранения стартерных батарей составляет не менее 36 мес, при этом срок сохранности сухозаряженности — не менее 12 мес.

Средний срок службы стартерных АБ зависит от их конструктивного исполнения. Для обычных батарей он составляет не менее 12 мес при наработке транспортного средства в пределах этого срока не более 150 тыс. км пробега или 24 мес при наработке не более 90 тыс. км пробега или 3000 мото-часов. Для необслуживаемых батарей средний срок службы составляет не менее 48 мес при наработке транспортного средства не более 100 тыс. км пробега или 4000 мото-часов.

Средний срок службы или наработка батареи в эксплуатации определяются до момента снижения емкости ниже 40 % номинального значения или до снижения продолжительности разряда током $I = 0,6$ А, но при температуре (25 ± 5) °С до конечного напряжения 9 В менее 1,5 мин.

Саморазряд стартерных батарей определяется обычно через 21 сут после бездействия при температуре (40 ± 2) °С при стартерном режиме разряда при температуре минус (18 ± 1) °С. Напряжение через 30 с после начала разряда составляет не менее 8 В, для необслуживаемых АБ — 8,5 В.

В соответствии с техническими условиями допускается определять саморазряд заряженных батарей после бездействия при температуре окружающей среды (20 ± 5) °С в течение 14 сут. В этом случае

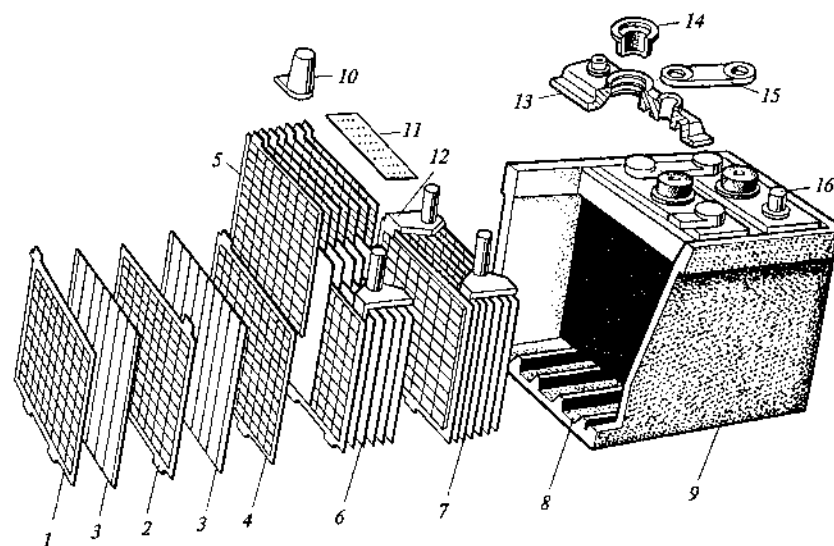


Рис. 4.2.6. Схема устройства стартерной аккумуляторной батареи:

1 — электрод отрицательный крайний; 2 — электрод положительный; 3 — сепаратор; 4 — электрод отрицательный; 5 — полублок электродов отрицательных; 6 — полублок электродов положительных; 7 — блок электродов; 8 — опорная призма; 9 — моноблок; 10 — борн; 11 — шиток предохранительный; 12 — мостик; 13 — крышка аккумулятора; 14 — пробка вентиляционная; 15 — межэлементные соединения; 16 — полюсный вывод

Конструкция и параметры. Конструктивно стартерные АБ различаются незначительно. Схема их устройства представлена на рис. 4.2.6. Современные стартерные АБ изготавливаются в эбонитовых или пластмассовых моноблоках. В качестве материала пластмассовых моноблоков используются полиэтилен, полипропилен, блоксополимер этилена с пропиленом. Блоки электродов в современных АБ соединяются между собой через стенки моноблока.

Основные параметры стартерных АБ представлены в табл. 4.2.7.

Массогабаритные показатели стартерных батарей емкостью 55 А · ч, изготавливаемых рядом ведущих фирм мира, приведены в табл. 4.2.8.

Кроме электрических и эксплуатационных характеристик стартерных батарей представляют интерес их удельные характеристики. Соответствующие данные для отдельных батарей приведены в табл. 4.2.9, 4.2.10.

Таблица 4.2.7. Основные параметры стартерных АБ

Тип АБ	Емкость, А·ч	Напряжение, В	Размеры, мм			Масса, кг	
			длина	ширина	высота	без электролита	с электролитом
6СТ-45ЭМ	45	12	238	178	221	14,8	18,8
6СТ-50ЭМ	50	12	258	174	234	15,9	20,8
6СТ-55ЭМ	55	12	260	172	223	17,4	21
6СТ-60ЭМ	60	12	280	180	237	19	24,5
6СТ-75ЭМ	75	12	356	176	236	23,3	30
6СТ-75ТМ	75	12	356	176	233	21,7	28,1
6СТ-90ЭМ	90	12	419	185	236	27,6	35
6СТ-105ЭМ	105	12	473	185	236	30,9	39,1
6СТ-132ЭМ	132	12	510	209	241	39,2	49,2
6СТ-182ЭМ	182	12	520	280	240	54,9	69,6
6СТ-190ТН	190	12	582	237	236	55,4	69,9
3СТ-150ЭМ	150	6	324	175	236	21,1	27,2
3СТ-150ТМ	150	6	324	175	234	19,8	26
3СТ-155ЭМ	155	6	324	175	236	22,7	29,2
3СТ-155ТМ	155	6	324	175	234	21,4	27,9
3СТ-215ЭМ	215	6	426	194	240	31,8	40,8
3СТ-225ЭМ	225	6	426	194	240	33,6	41,3

Батареи с общими крышками

6СТ-44А	44	12	206	175	210	9,1	13,5
6СТ-50А	50	12	242	168,5	224	12,2	16,7
6СТ-55А	55	12	242	175	210	11,2	16
6СТ-65А	65	12	304	162	213	16	21,3
6СТ-66А	66	12	301	175	210	13,2	19
6СТ-75А	75	12	340	168	232	19,4	25,2
6СТ-77А	77	12	339,1	175	210	15,1	22
6СТ-88А	88	12	376,9	175	210	17	25
6СТ-110А	110	12	330	239	230	22,8	32
6СТ-110АН	110	12	364	239	240	25,2	34,4
6СТ-132А	132	12	511	182	241	35,2	43
6СТ-190А	190	12	524	239	243	44	59,2
3СТ-215А	215	6	425	170	240	23,6	32,6

Необслуживаемые батареи

6СТ-55А3	55	12	241,5	175	210	—	16
----------	----	----	-------	-----	-----	---	----

Таблица 4.2.8. Массогабаритные параметры стартерных батарей емкостью 55 А·ч и напряжением 12 В

Страна, фирма	Масса без электролита, кг	Размеры, мм		
		длина	ширина	высота
Россия	17,4	260	172	223
	11,2	241,5	175	210*
Германия, Varta	11,4	246	175	190
Германия, Haggen	11,1	246	175	190
Испания, Tudor	11	242	175	190
Австрия, Ungfer	11	243	175	190

* Батарея с общей крышкой.

Приведенные в табл. 4.2.9 и 4.2.10 характеристики весьма близки для АБ емкостью 6 СТ-60, 6 СТ-75, 6 СТ-90, 6 СТ-132, 6 СТ-182, занимают промежуточное значение и поэтому здесь не приводятся.

Таблица 4.2.9. Батареи 6 СТ-190 ТМ-I и 6 СТ-190 ТМ-II

Основные характеристики	Режим разряда	
	20-часовой	стартерный
Удельная энергия:		
Вт·ч/кг, не менее	32,5	3,1
Вт·ч/дм ³ , не менее	67,8	6,8
Удельная материалоемкость, кг/(кВт·ч), не более	30,7	251,8
Удельный расход свинца, кг/(кВт·ч), не более	19,0	194,7

Таблица 4.2.10. Батареи 6 СТ-55

Основные характеристики	Режим разряда	
	20-часовой	стартерный
Удельная энергия:		
Вт·ч/кг, не менее	31,4	3,46
Вт·ч/дм ³ , не менее	66,2	7,3
Удельная материалоемкость, кг/(кВт·ч), не более	26,4	239,4
Удельный расход свинца, кг/(кВт·ч), не более	19,1	173,6

Примечание. Выводы батарей 6 СТ-190 ТМ-II предназначены под болтовое соединение, батарей 6 СТ-190 ТМ-I — под конус.

4.2.7. СТАЦИОНАРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

Особенности и применение. Характерной особенностью стационарных аккумуляторов является режим их эксплуатации. Эти аккумуляторы используются, как правило, в буферном режиме, т.е. находятся в полностью заряженном состоянии и готовы в любой момент принять на себя токовую нагрузку. Состояние полной заряженности поддерживается постоянным или периодическими подзарядами. Однако стационарные аккумуляторы могут эксплуатироваться и в режиме заряда-разряда.

В настоящее время стационарные аккумуляторы нашли широкое применение в системах телекоммуникаций для обеспечения бесперебойного электропитания. Перспективно применение стационарных аккумуляторов в энергетике для сглаживания колебаний нагрузки в энергосистемах в течение суток. Стационарные аккумуляторы широко используются на тепловых и атомных электростанциях, гидроэлектростанциях, электрических подстанциях, в ветровых и солнечных энергоустановках, в системах автоматизации управления. Используются также для электроснабжения отдельных зданий, метеорологических и ретрансляционных станций, бусов, систем катодной защиты газопроводов. Наконец, имеется большая потребность в системах аварийного энергоснабжения больниц, отелей, почтамтов.

Основными требованиями, предъявляемыми к стационарным аккумуляторам, являются:

- высокая надежность и долговечность;
- низкий саморазряд;
- малое обслуживание;
- продолжительность разряда в установках бесперебойного питания от нескольких минут до нескольких часов;
- сравнительно низкая стоимость;
- высокие токи разряда в толковых и импульсных режимах;
- высокая точность поддержания напряжения при постоянном подзаряде.

Типы. Существуют три основных типа свинцовых стационарных аккумуляторов, различающихся конструктивным исполнением электродов: *поверхностно-коробчатые, панцирные и намазные.*

Объем производства в мировой практике каждого из трех типов примерно одинаков и определяется требованиями потребителей: сроком службы, внутренним электрическим сопротивлением, объемом обслуживания, стоимостью.

Поверхностно-коробчатые аккумуляторы разработаны более 50 лет назад, производятся и в настоящее время, поскольку имеют

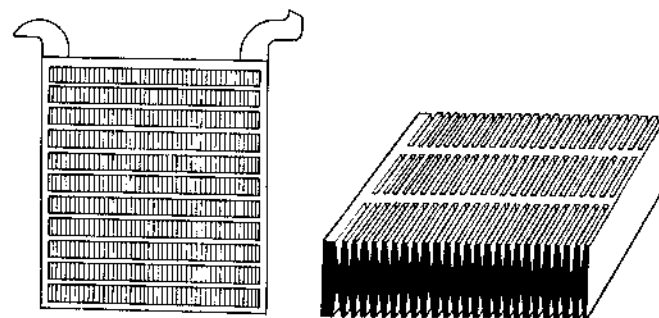


Рис. 4.2.7. Поверхностная положительная пластина и ее разрез

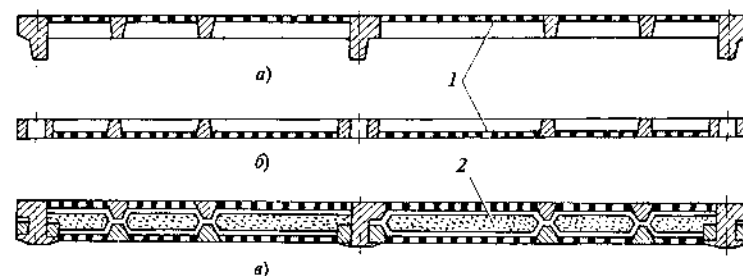


Рис. 4.2.8. Разрез коробчатой отрицательной пластины:

а — штифтовая часть решетки; б — дырчатая часть решетки; в — готовая пластина; 1 — перфорированные свинцовые листы; 2 — активная масса

срок службы 20 лет и более. В указанных аккумуляторах используются поверхностные положительные и коробчатые отрицательные пластины (рис. 4.2.7 и 4.2.8). Поверхностные пластины отливаются из чистого свинца в виде листов с рифленой поверхностью толщиной до 12 мм. Аккумуляторы изготавливаются в стеклянных, эбонитовых или деревянных, выложенных рольным свинцом, баках. Поверхностно-коробчатые аккумуляторы имеют открытое исполнение. Несмотря на большой срок службы, поверхностно-коробчатые аккумуляторы имеют существенные недостатки. Расход свинца для этих аккумуляторов, например СК-1, СК-5, СК-24, составляет 0,10—0,13 кг/(А · ч), в то время как для аккумуляторов с намазными электродами эта величина не превышает 0,08 кг/(А · ч). Открытое исполнение не позволяет размещать поверхностно-коробчатые аккумуляторы вблизи от аппаратуры.

Таблица 4.2.11. Электрические параметры стационарных аккумуляторов типа С

Тип аккумуля- тора	Режимы разряда						Ток заряда, А
	10-часовой		3-часовой		1-часовой		
	Емкость, А · ч	Ток, А	Емкость, А · ч	Ток, А	Емкость, А · ч	Ток, А	
С-1	36	3,6	27	9	18,5	18,5	9
С-2	72	7,2	54	18	37	37	18
С-3	108	10,8	81	27	55,5	55,5	27
С-4	144	14,4	108	36	74	74	36
С-5	180	18	135	45	92,5	92,5	45
С-6	216	21,6	162	54	111	111	54
С-8	288	28,8	216	72	148	148	72
С-10	360	36	270	90	185	185	90
С-12	432	43,2	324	108	222	222	108
С-16	576	57,6	432	144	296	296	144
С-20	720	72	540	180	370	370	180
С-28	1008	100,8	756	252	518	518	252
С-36	1246	129,6	972	324	666	666	324
С-44	1584	158,4	1188	396	814	814	396
С-52	1872	187,2	1404	468	962	962	468
С-60	2160	216	1620	540	1110	1110	540
С-64	2304	230,4	1728	576	1184	1184	576
С-68	2448	244,8	1836	612	1258	1258	612
С-72	2592	259,2	1944	648	1332	1332	648
С-80	2880	288	2160	720	1480	1480	720
С-88	3168	316,8	2376	792	1628	1628	792
С-92	3312	331,2	2484	825	1702	1702	825
С-100	3600	360	2700	900	1850	1850	900
С-108	3888	388,8	2816	972	1998	1998	972
С-116	4176	417,6	3132	1044	2145	2145	1044
С-124	4464	446,4	3348	1116	2294	2294	1116
С-132	4752	475,2	3564	1188	2442	2442	1188
С-140	5040	504	3784	1260	2590	2590	1260
С-148	5328	532,8	3996	1332	2738	2738	1332

Электрические и массогабаритные характеристики этих аккумуляторов приведены в табл. 4.2.11 и 4.2.12.

Таблица 4.2.12. Массогабаритные параметры аккумуляторов типа С

Тип аккумулятора	Размеры, мм			Масса, кг	
	длина	ширина	высота	без электролита	электролита (1,18 г/см ³)
С-1	80	215	270	8,6	3
С-2	130	215	270	14,1	5,5
С-3	180	215	270	18,5	8
С-4	215	230	270	22,5	9,5
С-5	220	230	270	28	11
С-6	220	195	485	31,9	15,8
С-8	220	195	485	41,9	15,5
С-10	220	260	485	51,6	15,5
С-12	220	270	485	60	17,5
С-16	220	345	485	78,6	23
С-20	460	425	485	95	36
С-28	460	365	588	157,6	51
С-36	470	440	588	196,6	64
С-44	470	520	588	233,5	75
С-52	470	595	593	271,9	87
С-60	470	670	593	311,2	99
С-64	470	705	593	329,3	105
С-68	470	745	593	347,3	111
С-72	470	780	593	368,6	118
С-80	470	855	593	406,2	131
С-88	470	930	593	448,2	144
С-92	470	965	593	468,5	150
С-100	470	1040	593	507,8	154
С-108	470	1115	598	547,1	177
С-116	470	1190	598	584,8	191
С-124	470	1260	598	622,5	204
С-132	470	1340	598	663,4	217
С-140	470	1410	598	704,4	231
С-148	470	1485	598	753,5	345

Конечное разрядное напряжение для всех аккумуляторов при длительных и средних режимах разряда (3—9 ч) составляет 1,8 В, а при коротких режимах (до 3 ч) — 1,7—1,75 В. Среднесуточный саморазряд после хранения в течение 30, 15 и 3 сут составляет соответственно 1; 1,4 и 1,8 %.

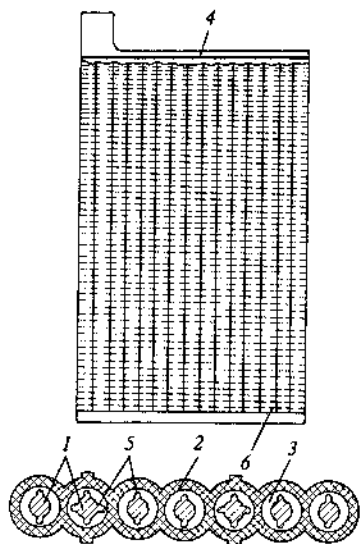


Рис. 4.2.9. Конструкция панцирного электрода

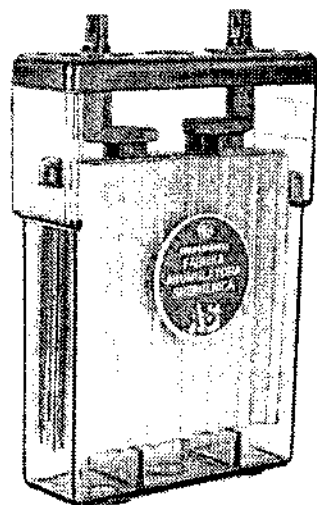


Рис. 4.2.10. Общий вид аккумулятора типа СН

Аккумуляторы с панцирными электродами. В аккумуляторах панцирной конструкции используются трубчатые положительные электроды (рис. 4.2.9) и намазные отрицательные. Панцирный электрод состоит из штыревой гребенки 1, отливаемой вместе с токоведущей рамкой 4 и ушком из свинцово-сурьмяного сплава. На штыри гребенки надеваются панцирные трубки 2 круглого или овального сечения из тканого материала. Пространство между штырями и трубкой заполнено активной массой 3. Для лучшей фиксации штырей последние имеют приливы 5 по всей высоте. Снизу панцирный электрод закрывается пластмассовой гребенкой 6. Толщина панцирных электродов обычно составляет примерно 8 мм. Отрицательные электроды аналогичны обычным намазным электродам.

Панцирные аккумуляторы изготавливаются в полипропиленовых, полистирольных или эбонитовых баках. Срок службы панцирных аккумуляторов составляет 15—20 лет. В России аккумуляторы аналогичной конструкции не производятся.

Аккумуляторы с намазными электродами. Стационарные аккумуляторы с намазными электродами отличаются от других аккумуляторов большей толщиной электродов. Аккумуляторы с намазными электродами, как и панцирные, имеют закрытое исполнение (рис. 4.2.10). Такие аккумуляторы изготавливаются с двойными сепараторами: мипласт и стекловолокно, полиэтилен и стекломат и др.

Срок службы стационарных аккумуляторов с намазными электродами составляет 10—15 лет, т.е. уступает этой величине для поверхностно-коробчатых и панцирных аккумуляторов. Однако намазные аккумуляторы имеют наименьшее внутреннее сопротивление, что обеспечивает лучшие характеристики при толковых и импульсных нагрузках и при коротких режимах разряда.

В России в Научно-техническом центре АОЗТ «Электротяга» (Санкт-Петербург) разработан и освоен промышленный выпуск серии стационарных аккумуляторов с намазными электродами. Основные массогабаритные и электрические параметры таких аккумуляторов приведены в табл. 4.2.13 и 4.2.14.

Аккумуляторы типа ССАН могут производиться в двух исполнениях: залитые с электролитом заряженные и сухие незаряженные. Отличительной особенностью сухих незаряженных аккумуляторов является то, что последние изготавливаются с неформированными намазными и высушенными отрицательными пластинами и отформированными и частично разряженными положительными пластинами.

Таблица 4.2.13. Электрические параметры аккумуляторов типа ССАН

Тип аккумулятора	Режимы разряда									
	10-часовой		5-часовой		3-часовой		1-часовой		0,5-часовой	
	Емкость, А·ч	Ток, А	Емкость, А·ч	Ток, А	Емкость, А·ч	Ток, А	Емкость, А·ч	Ток, А	Емкость, А·ч	Ток, А
ССАН-350	350	35	287	58	263	88	175	175	123	245
ССАН-420	420	42	344	69	315	105	210	210	147	294
ССАН-4900	490	49	402	81	368	122	245	245	172	343
ССАН-600	600	60	492	99	450	150	300	300	210	420
ССАН-700	700	70	574	116	525	175	350	350	245	490
ССАН-800	800	80	656	132	600	200	400	400	280	560
ССАН-1000	1000	100	820	165	750	250	500	500	350	700
ССАН-1200	1200	120	984	198	900	300	600	600	420	840
ССАН-2000	2000	200	1640	330	1500	500	1000	1000	700	1400
ССАН-2500	2500	250	2050	413	1875	625	1250	1250	875	1750
ССАН-3000	3000	300	2460	495	2250	750	1500	1500	1050	2100
ССАНЭ-2000	2000	200	1640	330	1500	500	1000	1000	700	1400
ССАНЭ-3000	3000	300	2460	495	2250	750	1500	1500	1050	2100

Таблица 4.2.14. Размеры и масса аккумуляторов

Тип аккумулятора	Размеры, мм			Масса аккумулятора, кг	
	длина	ширина	высота	с электролитом	без электролита
ССАН-350	124	206	543	29,0	22,5
ССАН-420	145	206	543	34,0	27,6
ССАН-490	166	206	543	40,0	30,2
ССАН-600	145	206	718	54,0	36,0
ССАН-700	191	210	718	55,6	42,3
ССАН-800	191	210	718	72,6	48,5
ССАН-1000	233	210	718	88,7	58,0
ССАН-1200	275	210	718	105,2	70,5
ССАН-2000	397	212	844	156,0	116,0
ССАН-2500	487	212	844	194,5	144,0
ССАН-3000	576	212	844	233,0	173,3
ССАНЭ-2000	193	365	1040	172,8	133,6
ССАНЮ-3000	284	365	1040	261,1	200,8

Основным преимуществом таких аккумуляторов перед сухозаряженными, выпускаемыми, в основном, западными фирмами, является практически неограниченный срок хранения в сухом виде до приведения в действие (10 лет и более по сравнению с 4 годами хранения у сухозаряженных аккумуляторов). В то же время продолжительность приведения в действие сухих незаряженных и сухозаряженных аккумуляторов практически одинакова.

Эксплуатация стационарных аккумуляторов. Характерной особенностью стационарных аккумуляторов является режим их эксплуатации. Эти аккумуляторы используются, как правило, в буферном режиме, т.е. находятся в полностью заряженном состоянии и готовы в любой момент принять на себя токовую нагрузку.

Существует несколько режимов заряда стационарных аккумуляторов:

- при постоянном токе (ступенчатые);
- при постоянном напряжении при плавно убывающем токе;
- комбинированные (при постоянном токе на первой ступени и постоянном напряжении на второй);
- форсированные.

При ступенчатых зарядах постоянным током переход с одной ступени на другую осуществляется при достижении переходного напря-

жения, равного 2,35—2,40 В на аккумулятор. Нормированный ток первой ступени обычно выбирается равным $0,2C_{10}$, затем он снижается до величины $0,05C_{10}$ и заряд продолжается до постоянства напряжения и плотности электролита аккумуляторов в течение 2 ч. При этом напряжение в конце заряда достигает 2,6—2,7 В на аккумулятор.

При комбинированном способе заряда ток на первой ступени поддерживается постоянным до достижения переходного напряжения. На второй ступени напряжение поддерживается постоянным путем плавного снижения тока. Признаком окончания заряда является постоянство тока и плотности электролита в течение 1—2 ч.

Заряды описанными режимами проводятся после длительного простоя батареи без заряда, после полного или частичного разряда, при снижении плотности электролита, после вывода АБ из эксплуатации на срок 2 мес и более.

Форсированный заряд используется преимущественно в случаях, когда аккумуляторная батарея подлежит заряду в течение ограниченного времени, например после аварийных ситуаций. Форсированный заряд, как и комбинированный, может проводиться двухступенчатым режимом. Если позволяют мощность зарядных средств и сечение подводящих кабелей, ток на первой ступени следует увеличивать. Окончание заряда определяется коэффициентом перезаряда $k = 0,95—1,05$. Сразу же по окончании форсированного заряда аккумуляторы следует переключить на поддерживающее напряжение.

При эксплуатации батареи постоянно должны быть присоединены к источнику постоянного тока. Для аккумуляторов с намазными электродами, например типа ССАН, при окружающей температуре не выше 35 °С напряжение соответственно снижается до $2,14 \pm 0,04$ В на аккумулятор.

Для аккумуляторов панцирной конструкции напряжение постоянного подзаряда составляет 2,23 В.

Контроль основных параметров аккумуляторов при эксплуатации осуществляется согласно табл. 4.2.15.

Малообслуживаемые аккумуляторы. За последние годы широкое применение получили малообслуживаемые и герметизированные стационарные аккумуляторы. Известно, что сокращение частоты доливов воды стационарных аккумуляторов достигается применением бессурьмяных свинцово-кальциевых сплавов для отрицательных токоотводов и малосурьмяных (содержание сурьмы 1,8—2,0 %) для положительных токоотводов. Такие аккумуляторы получили название «гибридных». В качестве электролита используется загущенный (с помощью аэросила) раствор серной кислоты.

Таблица 4.2.15. Контроль параметров аккумуляторов

Измеряемый параметр	Периодичность измерений
1. Напряжение на шинах постоянного тока и ток подзаряда батареи	1 раз в месяц
2. Напряжение на каждом аккумуляторе	1 раз в квартал
3. Плотность, уровень и температура электролита в контрольных аккумуляторах, а также на аккумуляторах с пониженным напряжением	1 раз в квартал
4. Определение емкости всех аккумуляторов на контрольном 10-часовом разряде	1 раз в год

Аккумуляторы с гелеобразным электролитом не требуют доливки воды в течение всего периода эксплуатации. На каждом аккумуляторе устанавливается предохранительный клапан. Напряжение постоянного подзаряда для таких батарей составляет 2,25 В на аккумулятор (при точности стабилизации напряжения $\pm 1\%$). Вместе с тем внутреннее сопротивление аккумуляторов с загущенным электролитом на 15—20 % превышает эту величину для обычных аккумуляторов, что естественно снижает их электрические параметры на коротких режимах разряда, при толковых и импульсных нагрузках.

4.2.8. ТЯГОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Тяговые аккумуляторы являются основным источником электрической энергии для питания электродвигателей машин напольного безрельсового электрифицированного транспорта (электрокар, электрогрузчиков, электротележек, штабелеров и других транспортных средств).

До последнего времени в России основными тяговыми источниками тока являлись железо-никелевые аккумуляторы. Однако к настоящему времени ряд аккумуляторных заводов России освоили производство свинцовых тяговых аккумуляторов.

Так, ЗАО Курский завод «Аккумулятор» на базе аккумулятора ЭН-400-42 выпускает батареи 12ЭН-400-42, 16ЭН-400-42, 20ЭН-400-42. Кроме того, производятся аккумуляторы 3А 210, 4А 280, 5А 350, 6А 420, 3В 210, 4В 280, 5В 350, 6В 420. Цифры 3, 4, 5 и 6 обозначают количество положительных электродов в аккумуляторе, 400, 210, 280, 350 и 420 — номинальную емкость в ампер-часах при 5-часовом режиме разряда. Буквы Н и В относятся к намазным электродам, а буква А — к панцирным электродам.

Таблица 4.2.16. Основные параметры тяговых аккумуляторов серии А

Тип аккумулятора	Максимальные размеры, мм			Масса, кг		Номинальная емкость, А · ч
	длина	ширина	высота	без электролита	с электролитом	
3А210	65	198	440	11,5	14,1	210
4А280	83	198	440	15,0	18,4	280
5А350	101	198	440	18,5	22,6	350
6А420	119	198	440	22,1	27,1	420

Аккумулятор ЭН-400 У2 имеет габариты 130×174×484 мм, масса с электролитом составляет 31 кг. Положительные намазные электроды законвертованы в пакет, скрепленный боковыми изоляторами. Пакет состоит из положительного электрода и прилегающих к нему с двух сторон сепараторов (стекловолокна и перфорированного винипласта). Между пакетом и отрицательными электродами помещаются ребристые мипластовые сепараторы. Зазор между полиэтиленовыми крышками и баками уплотнен шнуровым асбестом и залит битумной мастикой. Аккумулятор ЭН-400 работоспособен при температурах окружающей среды от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$, срок службы в эксплуатации составляет 2 года при наработке 500 циклов.

Основные характеристики тяговых аккумуляторов серии А (панцирные положительные электроды) приведены в табл. 4.2.16.

Токовыводы имеют отверстия под болтовые крепления соединительных перемычек. Баки и крышки из сополимера пропилена соединяются термоконтным способом с обеспечением герметичности сварного шва. Выводные борны в крышках залиты герметизирующей мастикой.

В России разработана серия тяговых аккумуляторов и батарей на их основе емкостью от 210 до 560 А · ч (табл. 4.2.17).

Аккумуляторы, характеристики которых приведены в табл. 4.2.17, соответствуют ГОСТ 28132—95.

Батареи состоят из 40 отдельных аккумуляторов, соединенных между собой последовательно с помощью межэлементных соединений. Соединения в указанных батареях могут выполняться в двух вариантах: сварными с помощью перемычек из свинцово-сурьмяного сплава, а также с помощью болтовых соединений кабельными перемычками.

Наработка батарей составляет: 1000—1200 циклов для типа А и 500 циклов для типа В до снижения емкости до 80 % от C_5 . Значения токов для каждого типа АБ указываются в эксплуатационных документах. Батареи выпускаются в двух вариантах: в сухом незаряжен-

Таблица 4.2.17. Массогабаритные и электрические параметры тяговых аккумуляторов

Тип аккумулятора	Емкость, А · ч	Высота, мм	Длина, мм	Ширина, мм	Масса с электролитом, кг
3А210	210	426 ± 3	64	196	16,5
4А280	280	426 ± 3	82	196	20,2
5А350	350	426 ± 3	100	196	24,7
6А420	420	426 ± 3	119	197	29,3
7А490	490	426 ± 3	137	197	33,5
8А560	560	426 ± 3	156	198	38,0
3В210	210	426 ± 3	64	196	16,5
4В280	280	426 ± 3	82	196	20,2
5В350	350	426 ± 3	100	196	24,7
6В420	420	426 ± 3	119	197	29,3
7В490	490	426 ± 3	137	197	33,5
8В560	560	426 ± 3	156	198	38,0

Примечание. Типы А и В — варианты соответственно панцирного и намазного исполнения.

ном виде и залитыми электролитом, заряженными. Герметизация бака с крышкой осуществляется с помощью кислотостойкого герметика или термоконтактной сваркой.

Аккумуляторные батареи после приведения их в рабочее состояние эксплуатируются в соответствии с руководством по эксплуатации предприятия-изготовителя. Поскольку тяговая аккумуляторная батарея подвергается глубоким разрядам, для предотвращения потери емкости вследствие сульфатации отрицательных электродов периодически (примерно 1 раз в 6 мес) проводятся лечебные циклы и ежемесячные уравнивающие заряды. Уравнивающие заряды проводятся по окончании нормального заряда током 15—20 % от максимального до постоянства плотности электролита и напряжения в течение 4 ч.

По-прежнему в нашей стране широко используются тяговые батареи Болгарии. Батареи выпускаются как с панцирными, так и с намазными электродами. Их основные характеристики приведены в табл. 4.2.18.

Таблица 4.2.18. Основные параметры тяговых батарей Болгарии

Тип батареи	Емкость, А · ч	Напряжение, В	Размеры, мм (ширина×длина×высота)	Масса без электролита, кг	Масса с электролитом, кг
<i>Панцирные</i>					
2Х40В/165ПАС	165	40	808×674×412	505	597
2Х40В/210ПАС	210	40	874×617×458	605	713
2Х40В/280ПАС	280	40	854×846×472	704	900
2Х40В/350ПАС	350	40	1018×843×460	910	1104
2Х40В/560ПАС	560	40	1350×1015×460	1461	1693
2Х12В/400ПАС	400	12	420×445×570	220	320
2Х12В/600ПАС	600	12	—	—	—
2Х24В/400ПАС	400	24	526×835×636	635	745
2Х24В/500ПАС	500	24	634×837×632	775	943
<i>Намазные</i>					
2Х40В/160КТ	160	40	808×674×412	505	597
2Х40В/200КТ	200	40	695×890×460	507	713
2Х40В/250КТ	250	40	685×1013×460	590	786
2Х40В/350КТ	350	40	941×1034×460	790	1104
2Х40В/560КТ	560	40	1350×1015×460	1461	1693

4.2.9. ТЕПЛОВОЗНЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ

Батареи предназначены для работы в стартерном режиме для запуска дизелей тепловозов от тягового генератора или от стартер-генератора, а также для питания цепей управления, освещения и вспомогательной нагрузки при неработающем дизеле. Батареи выпускаются по техническим условиям ИРФБ.563414.024 ТУ.

В условном наименовании тепловозных АБ буквы и цифры обозначают: 32 и 48 — количество аккумуляторов в АБ; Т — область применения (тепловозы); Н — тип электродных пластин (намазные). Цифры после букв — номинальная емкость батарей при 10-часовом режиме разряда в ампер-часах; У — климатическое исполнение; 2 — категория размещения; ТМ — материал моноблока (термопласт); материал сепаратора — мипласт; А — секция с общей приварной крышкой; 3 — залитая электролитом и полностью заряженная.

Пример записи обозначения АБ емкостью 450 А · ч — 32ТН-450 ТМЗ.

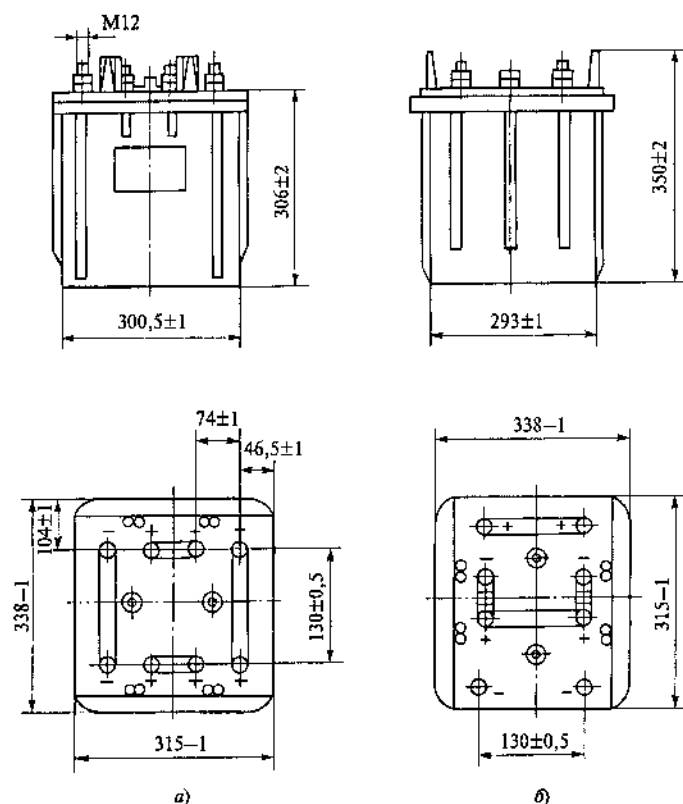


Рис. 4.2.11. Габаритные и присоединительные размеры секций тепловозных батарей:

а — секция для монтажа батарей 32ТН-450А; б — секция для монтажа батарей 48ТН-450А

Батареи собираются из отдельных секций, состоящих из четырех или трех аккумуляторов в эбонитовых моноблоках или из 16 отдельных секций по два аккумулятора в каждой секции для батарей 32ТН-450А и из 24 секций для батарей 48ТН-450А. Габаритные и присоединительные размеры секций из двух аккумуляторов серии А представлены на рис. 4.2.11. Масса секции без электролита — 50 кг, с электролитом — 70 кг. Удельная энергия секции по массе составляет $27,2 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$, по объему — не менее $50,0 \text{ Вт} \cdot \text{ч/дм}^3$, удельная материалоемкость — $21,33 \text{ кг/(кВт} \cdot \text{ч)}$.

Батареи эксплуатируются при номинальной плотности электролита $1,245 \text{ г/см}^3$ при уровне 25 мм над предохранительным щитком.

Аккумуляторы в одной секции и секции в батарее соединяются последовательно. Моноблоки и крышки секций аккумуляторов изготавливаются из ударопрочного морозостойкого термопласта, стойкого к воздействию масел, дизельного топлива и раствора серной кислоты.

Секция аккумуляторов 2ТН-450ТМ состоит из моноблока, разделенного перегородкой на два аккумулятора, каждый из которых имеет собственную крышку. Герметизация секций осуществляется резино-битумной мастикой. Секция аккумуляторов 2ТН-450А состоит также из двух аккумуляторов. Герметизация секций осуществляется приваркой общей крышки по периметру и перегородке моноблока. Герметизирующая мастика в секциях 2ТН-450ТМ, а также сварной шов в секциях 2ТН-450А обеспечивают герметичность аккумуляторов при температурах от -50 до $+60$ °С и при повышенном или пониженном давлении по сравнению с атмосферным на $(16 \pm 1,3) \text{ кПа}$. У тепловозных батарей при ремонте могут заменяться секции, крышки, перемычки и отдельные блоки электродов (для серии ТМ), секции и перемычки (для серии А).

Электрические параметры секций аккумуляторов при температуре окружающей среды (25 ± 10) °С соответствуют значениям, указанным в табл. 4.2.19.

Электрические параметры, указанные в табл. 4.2.19, обеспечиваются не позднее 10—20-го цикла.

АБ работоспособны при прерывистых токах разряда (табл. 4.2.20).

Среднесуточный саморазряд заряженной батареи, хранившейся в течение 15 сут при температуре окружающего воздуха (25 ± 10) °С, не превышает 1 %.

Батареи выдерживают перезаряд током 45 А в течение 4 циклов по 100 ч непрерывно в каждом цикле.

Батареи могут поставляться как в сухом (без электролита) состоянии, так и в залитом электролитом и заряженном состоянии.

Батареи работоспособны при синусоидальной вибрации в диапазоне частот 10—100 Гц и после воздействия механических ударов многократного действия (при этом емкость как при 10-часовом режиме разряда, так и при 5-минутном разряде составляет не менее 75 % номинального значения).

Минимальная наработка секции аккумуляторов в режиме непрерывного циклирования составляет 170 циклов, при снижении емкости до 75 % номинального значения. Эксплуатационный срок службы АБ — 4 года, срок сохраняемости сухозаряженных батарей — 3 года. В течение всего срока службы вероятность безотказной работы составляет 0,99.

Таблица 4.2.19. Электрические параметры секции тепловозных АБ

Режим разряда	Начальная температура электролита, °C	Ток, А	Напряжение на аккумуляторе в конце разряда, В, не менее	Емкость, А · ч, не менее
10-часовой (гарантийный)	30 ⁺² ₋₁	45	1,75	450
5-часовой	30 ⁺² ₋₁	68	1,70	340
5-минутный	30 ⁺² ₋₁	1350	1,45	112,5
Прерывистый (15 включений)	0 ⁺² ₋₁	—	—	85
	30 ⁺² ₋₁	—	—	85
Последующий доразряд:				
полностью заряженной секции	30 ⁺² ₋₁	45	1,75	270
разряженной на 50 % секции	30 ⁺² ₋₁	45	1,75	135
полностью заряженной секции	0 ⁺² ₋₁	45	1,75	135

Таблица 4.2.20. Параметры аккумуляторов при прерывистом режиме разряда

Длительность разряда, с	Номинальный ток разряда, А	Напряжение на секции (аккумуляторе), В, не менее
60	100	3,5 (1,75)
0,6	2100	2,0 (1,0)
12	1100	2,9 (1,45)

4.2.10. АВИАЦИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ

Авиационные АБ предназначены для автономного запуска двигателей самолетов, освещения кабины и приборов, посадочных фар и сигнальных огней, измерительных приборов, систем зажигания, для проверки электрооборудования самолетов перед полетом. Исходя из назначения, авиационные батареи подразделяются на бортовые и аэродромные.

К бортовым АБ относятся: 12А-5, 12А-10, 12А-30, 12САМ-28, 12САМ-55, к аэродромным — 12АСА-150.

Таблица 4.2.21. Массогабаритные показатели авиационных АБ

Тип АБ	Размеры, мм				Масса, кг	
	длина верхней части	длина нижней части	ширина	высота	АБ	электролита
12А-5	222	186	128	151	8	1
12А-10	226	189	189	170	14,5	1,5
12А-30	372	323	166	216	27,8	3,6
12САМ-28	369	323	163	214	28,5	3,6
Полубатарея:						
12САМ-55	369	323	163	214	29	4
12АСА-150	522	510	555	261	130	30

Таблица 4.2.22. Электрические параметры авиационных АБ типа А

Тип АБ	Режим разряда						Максимальный ток разряда, А
	10-часовой			5-минутный			
	Ток, А	Емкость, А · ч	Конечное напряжение, В	Ток, А	Емкость, А · ч	Конечное напряжение, В	
12А-5	5	0,5	20,4	15	1,25	16,8	30
12А-10	10	1	20,4	30	2,5	16,8	60
12А-30	26	3	20,4	107	8,92	14,4	210

Условные обозначения типов авиационных АБ: А — авиационная; САМ — стартерная авиационная моноблочная; АСА — авиационная стартерная аэродромная. Цифры, стоящие перед буквами, обозначают число аккумуляторов, а цифры после букв — номинальную емкость в ампер-часах.

Бортовые АБ работоспособны при внешней температуре от 50 до -50 °C в нерабочем, от 40 до -5 °C в рабочем состоянии на высоте до 15 км, при вибрации с перегрузкой 2,5 g, частотой 50 Гц и ударных нагрузках до 4 g.

Основные массогабаритные показатели приведены в табл. 4.2.21, а электрические параметры авиационных АБ — в табл. 4.2.22 и 4.2.23.

Номинальная плотность электролита авиационных АБ составляет: 1,285 г/см³ — для типа А, 1,260 г/см³ — для типа САМ-1 и 1,265 г/см³ — для типа АСА-1.

Некоторые разрядные характеристики авиационных АБ в зависимости от числа запусков, температуры электролита приведены на рис. 4.2.12, а параметры режимов заряда — в табл. 4.2.24.

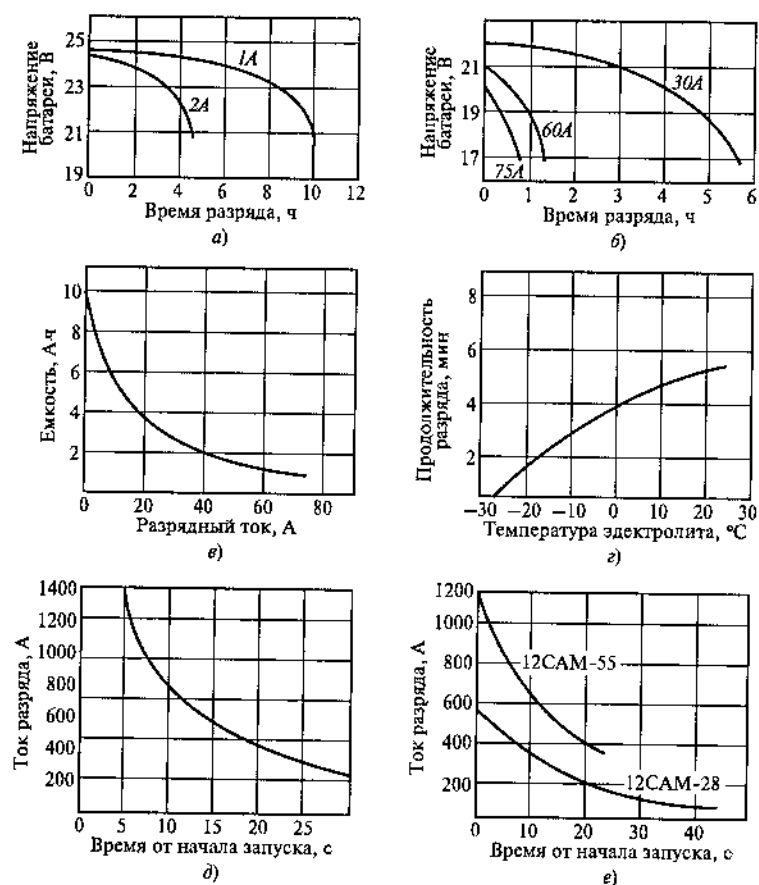


Рис. 4.2.12. Разрядные характеристики авиационных батарей:

а — изменение напряжение батареи 12А-10 при разряде 10-часовым режимом (цифры у кривых — значения тока); б — то же при 5-минутном режиме; в — зависимость емкости батареи 12А-10 от тока разряда при нормальной температуре; г — влияние начальной температуры электролита на длительность разряда батареи 12А-10 при 5-минутном режиме током 30 А; д — изменение тока в процессе одного запуска батареи 12АСА-140; е — то же для батарей 12САМ-28 и 12САМ-55

Ресурс батарей, т.е. число циклов заряд-разряд, составляет: 12А-5 — 65; 12А-10 — 80; 12А-30 — 100; 12АСА-150 — 75 при общем сроке службы 2 года (для АБ 12АСА-150 — 2,5 года). При этом сохраняемость сухих батарей гарантируется 5—7,5 лет. В связи с развитием никель-кадмиевых и серебряно-цинковых батарей объем выпускаемых свинцовых авиационных АБ резко сократился.

Таблица 4.2.23. Электрические параметры АБ типов САМ и АСА

Тип АБ	Режим разряда								Максимальный ток разряда, А
	5-часовой		стартерный (запусковой)						
	Емкость, А · ч	Ток, А	Ток, А	Длительность запуска, с	Длительность паузы, мин	Количество запусков при (t > °C)	Количество запусков при (t < °C)	Конечное напряжение, В	
12САМ-28	28	5,6	650—75	45	3	4 (20—22)	2 (—5—+5)	16	750
12САМ-55	55	11	1300—360	25	2	6 (23—27)	6 (—3—+5)	16	1500
12АСА-150	125	25	140—1350	30	1,5	18 (20—22)	16 (—40)	18	1500

Таблица 4.2.24. Режимы зарядов авиационных АБ

Тип АБ	Ток заряда, А		Продолжительность заряда ориентировочная, ч	
	I ступень	II ступень	I ступень	II ступень
12А-5	0,6	0,3	4—6	10—14
12А-10	1,2	0,6	4—6	10—14
12А-30	3,5	1,8	4—6	10—14
12АСА-150	8	16	—	—

4.2.11. ПОГРУЖНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

Проблема освоения ресурсов мирового океана считается одной из важнейших проблем современности. Среди технических средств, созданных с этой целью, наибольшего внимания заслуживают глубоководные аппараты. В нашей стране успешно эксплуатировались аппараты «Тинро-2», «Бентос-300», «Осмотр», «Аргус» и др. Наибольшее распространение как за рубежом, так и в нашей стране получили энергетические установки со свинцовыми аккумуляторными батареями, располагающимися в прочном корпусе или вне его, из-за их исключительно высокой надежности. Интересно, что проникновение человека в океан с помощью автономных технических средств началось сразу с больших глубин. Начиная примерно с середины 60-х годов XX в., почти во всех развитых странах мира начали строить автономные подводные транспортные средства для доставки исследова-

телей в глубь океана с целью проведения многочисленных океанологических исследований.

При размещении АБ непосредственно в морской воде возникает ряд проблем, основная из которых — компенсация наружного давления. При работе под водой необходимо предусматривать свободное выделение газа из аккумуляторов. При этом вентиляционный клапан должен не только обеспечивать необходимую скорость выхода газа, но и препятствовать попаданию морской воды в аккумуляторы. Кроме того, необходимо обеспечить исключение токов утечки через морскую воду от выводов батареи.

На первом этапе развития погружных аккумуляторов в нашей стране была создана компенсационная система, индивидуальная для каждого аккумулятора [4.2.8]. Компенсатор давления состоит из двух основных элементов: камеры с эластичными стенками, заполненной жидкой фазой, и газового клапана (рис. 4.2.13 и 4.2.14).

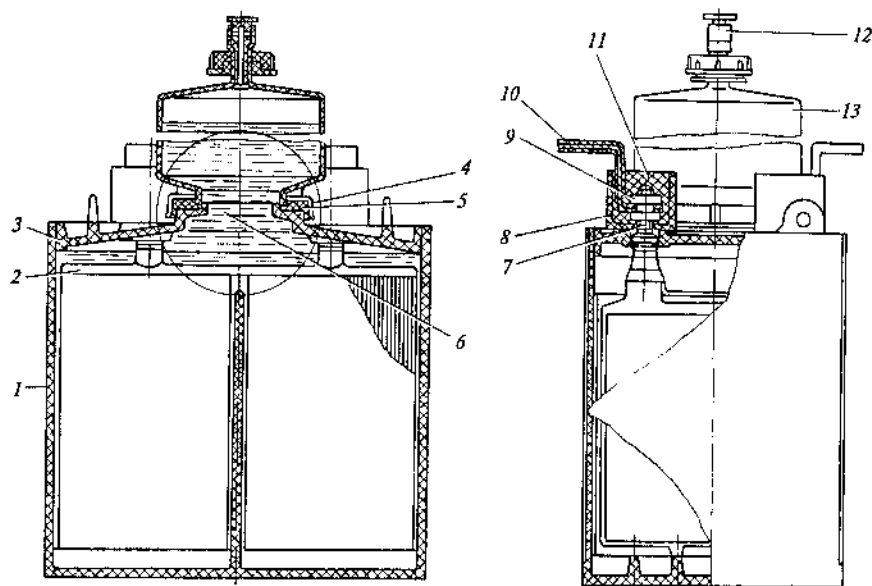


Рис. 4.2.13. Схематическое устройство погружного аккумулятора:

1 — пластмассовый бак; 2 — блок пластин; 3 — пластмассовая крышка; 4 — прокладка; 5 — гайка; 6 — отверстие для заливки электролита; 7 — борн; 8 — стакан; 9 — гайка; 10 — межэлементное соединение; 11 — электроизоляционный компаунд; 12 — стравливающий клапан; 13 — камера-компенсатор давления

Внутренняя полость компенсатора давления заполнена электролитом и сообщена с подкрышечным пространством аккумулятора. При погружении аккумулятора в морскую воду компенсатор под воздействием гидростатического давления сжимается и находящийся в нем электролит перетекает в бак. Объем камеры — компенсатора давления и номинальный объем электролита в камере определяются экспериментально с учетом изменения объема электролита вследствие сжимаемости жидкости; сжатия и растворения газа, имеющегося в порах активных масс и сепараторов; температурных колебаний электролита и изменений объема, связанных с фазовыми превращениями в активных массах. С известным приближением можно принять, что объем камеры V_k зависит от объема аккумулятора V : $V_k = (0,03—0,04)V$.

Определенное влияние давление должно оказывать и на электрохимические процессы, происходящие в аккумуляторе. Известно, что с ростом давления увеличивается электрическая проводимость электролита. Например, для 1,55-молярной H_2SO_4 при 25 °С это увеличение составило от $0,59 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 10^5 Па до $0,69 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $6,8 \cdot 10^6 \text{ Па}$ [4.2.9]. Повышение удельной электрической проводимости электролита, естественно, должно способствовать увеличению разрядного напряжения вследствие уменьшения омических потерь.

Характер воздействия давления на разрядные характеристики электродов с точки зрения теории пористых электродов может быть объяснен увеличением эффективной глубины протекающих процессов. Кроме того, повышение давления способствует снижению газонаполнения электродов, т.е. увеличению объема электролита, и, следовательно, снятию диффузионных ограничений непосредственно при большом гидростатическом давлении затруднено. В этом случае наблюдается не только рост разрядной емкости, но даже ее снижение. Это явление может быть объяснено затруднением перемешивания электролита вследствие малого размера пузырьков газа при большом давлении.

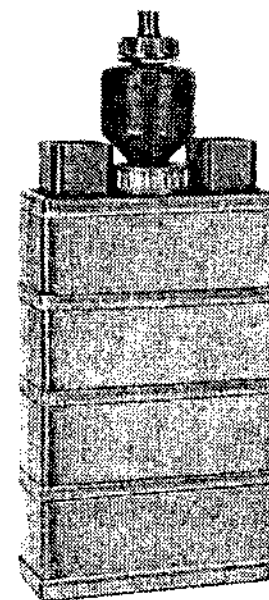


Рис. 4.2.14. Внешний вид аккумулятора типа СП

В нашей стране с использованием компенсаторов давления, описанных выше, созданы три типа аккумуляторов: СП-200М, СП-200М1 и СП-680. Основные массогабаритные показатели и электрические параметры этих аккумуляторов приведены в табл. 4.2.25—4.2.27.

Таблица 4.2.25. Основные массогабаритные показатели погружных аккумуляторов типа СП-200М и СП-680

Показатель	СП-200М, СП-200М1	СП-680
Масса аккумулятора в рабочем состоянии, кг	11,5	41,3
Объем компенсатора, см ³	160	900
Размеры аккумулятора, мм	180×77×420	272×186×470
Объем аккумулятора, см ³	5821,2	23 778
Отношение объема компенсатора к объему аккумулятора	0,03	0,04
Рабочее давление, МПа	2,3	6,4
Невыливаемость при крене, град	45	45
Рабочая температура, °С	-2 — +32	-2 — +32
Сопротивление изоляции, кОм	15	15
Плотность электролита, г/см ³	1,28	1,28
Давление, при котором возможен заряд, кПа	50	50
Удельная энергия при 10-часовом режиме разряда:		
Вт · ч/л	66,3	55
Вт · ч/кг	33,6	32

Таблица 4.2.26. Электрические параметры аккумуляторов СП-200М, СП-200М1

Ток, А	Время разряда, ч	Емкость, А · ч	Напряжение, В		Энергия, Вт · ч	Температура электролита, °С
			конечное	среднее		
6	34	204	1,8	1,95	397,8	20 ± 2
20	10	200	1,75	1,93	386	3 ± 2
40	4,75	190	1,75	1,92	364,8	20 ± 2
40	4	160	1,75	1,92	307,2	3 ⁺² ₋₃

Таблица 4.2.27. Электрические параметры аккумулятора СП-680

Ток, А	Время разряда, ч	Емкость, А · ч	Напряжение, В		Энергия, Вт · ч	Температура электролита, °С
			конечное	среднее		
10	75	750	1,8	1,98	1485	20 ± 2
35	20	700	1,8	1,94	1358	3 ± 2
68	10	680	1,75	1,93	1314,4	3 ± 2
130	4,5	585	1,75	1,91	1117,4	3 ± 2
300	1,67	500	1,65	1,86	930	3 ± 2

Внутренняя полость компенсаторов давления заполняется электролитом, для улучшения электрической изоляции в камеру заливают небольшое количество диэлектрической жидкости ПМС-10 с удельной массой меньше единицы. Межэлементные соединения выполнены в виде гибких перемычек с изоляционным покрытием. Изоляция токоведущего узла осуществляется при помощи стаканчиков из пластмассы, смонтированных на борнах и залитых компаундом.

Аккумуляторы выдерживают 60 зарядно-разрядных циклов до снижения емкости до 80 % номинального значения. Назначенный срок службы составляет 2 года. Аккумуляторы могут выпускаться как в сухозаряженном исполнении, так и залитыми электролитом заряженные.

В настоящее время разрабатывается аккумулятор СП-200М-2 с повышенным до 4 лет ресурсом и 120 зарядно-разрядными циклами.

Одним из существенных достоинств погружных аккумуляторов с индивидуальными компенсаторами давления является допустимость кратковременных наклонов аккумуляторов.

К числу недостатков аккумуляторов такого типа можно отнести необходимость изоляции межэлементных соединений, усложнение конструкции за счет применения компенсатора давления, что увеличивает объем и габариты аккумулятора и снижает удельные электрические показатели.

На втором этапе развития погружных аккумуляторов в нашей стране был использован способ компенсации давления при помощи диэлектрической жидкости, отделяющей серно-кислотный электролит от морской воды. При этом способе компенсации аккумуляторы устанавливаются в специальные металлические контейнеры, заполненные диэлектрической жидкостью. Этот способ полностью исключает проблему защиты выводов от утечек тока, а также необходи-

Таблица 4.2.28. Электрические параметры погружного аккумулятора емкостью 2650 А·ч

Режим разряда, ч	Ток разряда, А	Емкость, А·ч	Напряжение, В		Энергия, кВт·ч
			среднее	конечное	
3	700	2100	1,88	1,66	3,94
5	460	2300	1,91	1,71	4,39
10	265	2650	1,96	1,75	5,19
20	140	2800	1,97	1,78	5,51
100	29	2900	2,00	1,80	5,80

мость применения резиновых камер-компенсаторов и клапанов. Применяемая для этих целей диэлектрическая жидкость не должна взаимодействовать с конструкционными материалами, герметизирующими компаундами, морской водой, электролитом, выделяющимися газами. Плотность диэлектрической жидкости должна быть меньше плотности электролита, но больше плотности морской воды. В контейнерах, заполненных жидким диэлектриком аккумуляторы могут эксплуатироваться при гидростатическом давлении до 65 МПа. Окончание заряда в данном случае определяется по достижении постоянства напряжения АБ в течение 2 ч. Сопротивление изоляции АБ, смонтированной в контейнере с жидким диэлектриком, составляет не менее 10 МОм.

С использованием описанного способа компенсации гидростатического давления в нашей стране разработан и выпускается погружной аккумулятор емкостью 2650 А·ч. Аккумулятор имеет габариты: 208×249×857 мм. Электрические характеристики данного аккумулятора приведены в табл. 4.2.28.

Заряд погружных аккумуляторов под водой существенно повышает эффективность эксплуатации подводных аппаратов. Однако при разработке оптимальных режимов следует учитывать влияние гидростатического давления на зарядные процессы в аккумуляторах, поскольку это может привести в конечном итоге к снижению емкости при последующих разрядах.

Погружные аккумуляторы большой емкости уже в обозримом будущем найдут применение в качестве средств движения для подводных транспортных средств.

4.2.12. МОТОЦИКЛЕТНЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ БАТАРЕИ

Мотоциклетные АБ предназначены для питания системы зажигания мотоциклов и мотороллеров и соответствуют ГОСТ 6851—91*. Батареи подразделяют по основным параметрам и конструктивно-функциональным признакам. Номинальное напряжение АБ составляет 6 и 12 В. По конструктивным признакам АБ подразделяют на: АБ обычной конструкции (в моноблоке с ячеечными крышками и перемычками под крышками); АБ с общей крышкой (в пластмассовом моноблоке) и перемычками через перегородки моноблока. По функциональным признакам АБ подразделяют на: стартерные, предназначенные для пуска двигателя посредством стартера и питания других потребителей электрической энергией (МТС); нестартерные, предназначенные для питания потребителей электрической энергией (МТ).

Пример условного обозначения АБ номинальной емкостью 8 А·ч: ЗМТ-8.

Габаритные размеры и электрические параметры мотоциклетных АБ приведены в табл. 4.2.29.

Параметры стартерных мотоциклетных АБ на первом цикле при температуре электролита (25 ± 1) °С:

Нормированный ток разряда $3C_{20}$

Минимальная продолжительность разряда 3 мин

Начальное напряжение на выводах
(через 5—7 с после начала разряда):

для 6-вольтовой АБ 4 В

для 12-вольтовой АБ 8 В

Конечное напряжение:

для 6-вольтовой АБ 3 В

для 12-вольтовой АБ 6 В

Начальное напряжение стартерных АБ,
выпускаемых по высшей категории качества

для 6-вольтовой АБ 4,75 В

для 12-вольтовых АБ 9,5 В.

Нестартерные мотоциклетные АБ на первом цикле имеют емкость не менее 80 % номинальной в 20-часовом режиме, к четвертому циклу — 85 %. По согласованию с потребителем АБ могут

Таблица 4.2.29. Параметры мотоциклетных аккумуляторов

Номинальное напряжение, В	Номинальная емкость при 20-часовом режиме разряда, А · ч	Размеры, мм		
		длина	ширина	высота
6	4,5	110—126	46—52	102—108
	8	75—81	75—81	140—146
	12	120—126	56—62	132—138
	14	94—100	74—80	162—168
12	5	118—121	59—62	128—131
	9	134—140	73—79	140—146
	22	188—194	124—130	160—166
	32	226—234	124—132	160—168

выпускаться в залитом состоянии. При отрицательной температуре $-(5 \pm 1)^\circ\text{C}$ АБ имеют следующие параметры (не позднее пятого цикла):

Нормированный ток разряда $3C_{20}$

Минимальная продолжительность разряда 3 мин

Начальное напряжение на выводах
(через 5—7 с после начала разряда):

для 6-вольтовой АБ 4,5 В

для 12-вольтовой АБ 9 В

Саморазряд АБ после 14-суточного бездействия
при температуре $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ не превышает 10 %.

Батареи выдерживают перезаряд при постоянном
нормированном токе $0,1C_{20}$ в течение четырех
периодов по 100 ч непрерывно в каждом периоде.

Батареи герметичны в выводах и зазорах между крышками и стенками моноблока. Места герметизации и герметизирующие материалы являются стойкими при воздействии температуры от -40 до $+60^\circ\text{C}$ и выдерживают пониженное или повышенное давление по сравнению с атмосферным на $(20 \pm 1,33)$ кПа при температуре $+25^\circ\text{C}$.

Узлы пайки и токоведущие детали АБ выдерживают разряд нормированным током $9C_{20}$ для стартерных и $5C_{20}$ для нестартерных АБ в течение четырех циклов (5 с разряд, 10 с пауза).

Мотоциклетные АБ изготавливают в климатическом исполнении вида «В» категории размещения 2 по ГОСТ 15150-69*. При этом

температура окружающего воздуха при эксплуатации должна быть не ниже -40°C , температура электролита не ниже -25°C .

Батареи являются механически прочными и выдерживают синусоидальную вибрацию при частоте 50 Гц и ускорении 6 g в течение 1 ч в нормальных климатических условиях.

Минимальная наработка АБ на стенде методом «заряд-разряд» составляет 100 циклов для стартерных батарей и 120 циклов для нестартерных батарей. Батареи эксплуатируются до снижения емкости, равной 40 % номинальной. При этом продолжительность стартерного разряда обеспечивается не менее 1 мин при $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

Минимальный срок службы АБ при эксплуатации составляет 18 мес, при этом пробег транспортных средств должен быть не более 20 000 км. Срок сохраняемости АБ составляет 2 года, при этом минимальный срок сохраняемости сухозаряженности — 12 мес.

4.2.13. ГЕРМЕТИЗИРОВАННЫЕ СВИНЦОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

Особенности герметизированных свинцовых аккумуляторов. Появление герметизированных свинцовых АБ обусловлено потребностью в дешевых и простых в эксплуатации ХИТ для бытовой радио- и электротехники. Кроме того, появилась необходимость в источниках тока, размещаемых непосредственно вблизи электронной аппаратуры, например в объектах связи.

Срок службы герметизированных свинцовых аккумуляторов (ГСА) в 300—500 циклов, как правило, согласуется с фактическим сроком эксплуатации радиоаппаратуры.

При создании ГСА пришлось решать целый ряд сложных задач, поскольку проблема герметизации свинцового аккумулятора значительно сложнее, чем щелочных. Во-первых, потенциалы электродов свинцового аккумулятора находятся за пределами области устойчивого состояния воды и, следовательно, с точки зрения термодинамики образование водорода и кислорода возможно при любом состоянии аккумулятора (заряд, разряд, хранение). Во-вторых, электролит свинцового аккумулятора является активным материалом и его количество нельзя снизить до минимума, как это имеет место в щелочных системах. Относительно высокое содержание электролита $[3,66 \text{ г}/(\text{А} \cdot \text{ч})]$ определяет межэлектродный зазор, соизмеримый с толщиной электродов, что существенно затрудняет процесс газопереноса. Наконец, использование полимерных корпусов в свинцовых аккумуляторах, в отличие от металлических корпусов, применяе-

мых в щелочных аккумуляторах, не позволяет повысить давление кислорода в газовой фазе.

Принцип герметизации свинцового аккумулятора основан на следующих решениях. Необходимо, во-первых, чтобы весь кислород, выделяющийся на положительных электродах, восстанавливался на отрицательных электродах. Во-вторых, выделение водорода должно быть минимальным. Скорость восстановления кислорода лимитируется скоростью молекулярной диффузии, которая в растворе серно-кислотного электролита крайне мала. Принципиальным решением данной проблемы является создание в межэлектродном зазоре газовых каналов, через которые кислород может перемещаться от положительного электрода к отрицательному по механизму газовой диффузии, скорость которой в 10^7 раз выше скорости молекулярной диффузии в жидкости. Для этого должно использоваться ограниченное количество электролита, размещаемого в порах электродов и сепараторов.

Другим решением является использование загущенного электролита, в объеме которого имеются трещины и поры, через которые может осуществляться перенос кислорода. Наиболее часто в качестве загустителя серно-кислотных растворов применяется аморфный диоксид кремния — аэросил, имеющий высокую удельную площадь поверхности ($300\text{—}400\text{ м}^2/\text{г}$).

Реализация аналогичного водородного цикла в свинцовом аккумуляторе практически невозможна из-за крайне низкой скорости окисления молекулярного водорода на положительном электроде. Однако с термодинамической точки зрения водород на отрицательном электроде может выделяться при любом режиме работы аккумулятора. Поэтому свинцовый аккумулятор не может быть полностью герметичным без использования рекомбинационных или газопоглощающих систем.

Одной из проблем герметизированных аккумуляторов является отвод тепла из аккумулятора. Если для обычных аккумуляторов источниками тепла служат тепловой эффект основного токообразующего процесса и тепло, выделяемое при прохождении электрического тока через токопроводящие элементы, то для герметизированных аккумуляторов появляются дополнительные источники тепла: реакция восстановления кислорода; реакция рекомбинации газов на внешних устройствах.

Таким образом, основными задачами при создании герметизированных аккумуляторов следует считать:

оптимизацию условий протекания кислородного цикла;

резкое сокращение скорости выделения водорода;
обеспечение оптимального теплового режима аккумулятора;
выбор оптимальных режимов заряда.

Кислородный цикл включает в себя выделение кислорода на положительных электродах, его транспортировку через межэлектродные зазоры (сепараторы) и последующее восстановление на отрицательных электродах. Скорость диффузии может быть выражена известным уравнением:

$$J_d = 4FD_0c_0S/\delta, \quad (4.2.32)$$

где F — постоянная Фарадея; D_0 — коэффициент диффузии кислорода; c_0 — концентрация кислорода на границе раздела газ/электролит; S — реакционная поверхность на отрицательных электродах; δ — толщина диффузионного слоя.

Для обеспечения ускоренного переноса кислорода необходимо обеспечить поровую структуру сепаратора с крупными газовыми порами. Последнее может быть достигнуто путем правильного выбора сепарационного материала, степени его сжатия, дозировки электролита. Реализация этих требований позволит увеличить параметры D_0 и c_0 и уменьшить значение δ . Увеличение поверхности S , на которой протекает процесс восстановления кислорода, возможно за счет частичной гидрофобизации, подбора ПАВ, улучшающих токораспределение в объеме электрода, а также изменения соотношения активных масс в пользу отрицательного электрода.

Параметры. В нашей стране были созданы АБ емкостью от 2 до $6\text{ А} \cdot \text{ч}$, напряжением от 6 до 12 В.

Их основные технические характеристики приведены в табл. 4.2.30. Однако в силу небольших объемов заказов, недостаточной отработанности конструкции и технологии, широкого распространения на российском рынке первичных элементов, никель-кадмиевых и никель-металлгидридных герметичных аккумуляторов их производство в России практически прекращено.

Вместе с тем западными фирмами герметизированные АБ выпускаются разнообразной номенклатуры емкостью от 1 до $36\text{ А} \cdot \text{ч}$ с удельной энергией $23\text{—}24\text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$, $80\text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$.

В табл. 4.2.31—4.2.34 приводятся данные [4.2.10] о герметизированных батареях различных фирм.

Герметизированные АБ являются необслуживаемыми источниками тока, т.е. не требующими доливки воды. Это достигается, с одной стороны, реализацией замкнутого кислородного цикла, с другой —

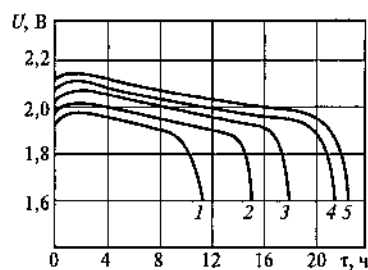


Рис. 4.2.15. Разрядные кривые герметизированного аккумулятора при температуре:

-40 °C (кривая 1); -20 °C (кривая 2); 0 °C (кривая 3); +25 °C (кривая 4); +50 °C (кривая 5)

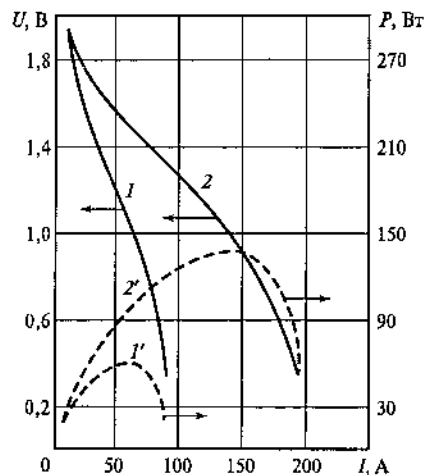


Рис. 4.2.16. Зависимости среднего разрядного напряжения (кривые 1 и 2), мощности (кривые 1' и 2') от тока разряда герметизированного аккумулятора. Разряд при температуре -20 °C (кривые 1 и 1') и +22 °C (кривые 2 и 2')

выбором таких режимов заряда, которые обеспечивают минимальное газовыделение.

Наиболее предпочтителен заряд при постоянном значении тока с переходом на постоянное напряжение при достижении примерно 2,40 В на аккумулятор. Такой способ заряда является компромиссом между гальваностатическим зарядом, при котором возможен перезаряд, и потенциостатическим зарядом. При оптимальном заряде отношение расхода количества электричества на побочный и основной процессы будет минимальным.

На рис. 4.2.15 приведены разрядные кривые аккумулятора цилиндрической конструкции фирмы Gates Energy Products. На рис. 4.2.16 для идентичного аккумулятора приведены зависимости среднего напряжения разряда и мощности от тока разряда.

Герметизированные заряженные аккумуляторы лучше сохраняют заряд, чем свинцовые аккумуляторы негерметичной конструкции (саморазряд 0,1—0,2 % в сутки по сравнению с 0,5—2 % в сутки).

Необходимо отметить, что во избежание пассивации наиболее целесообразный способ хранения герметизированных АБ — при постоянном подзаряде малыми нормированными токами (0,005—0,01) С.

Факторами, ограничивающими срок службы ГСБ, являются: потеря воды электролитом, коррозия положительных токоотводов при

Таблица 4.2.30. Свинцовые герметизированные аккумуляторы и АБ с абсорбирующим электролитом, разработанные во ВНИИ (Россия)

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм			Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина	ширина	высота	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
6СТ-2	12	2	100	790	135	26	75	29,7	90,4
6СТ-2,3	12	2,3	115	820	184	25	71	33,6	84,6
6СТ-3,5	12	5	250	1700	167	35	120	24,7	60
6СТ-6	12	6	300	3200	175	72	100	22,5	57,7
СТ-6	2	6	300	326	40	36	118	36,1	69,6

Таблица 4.2.31. Свинцовые герметизированные аккумуляторы и АБ с абсорбирующим электролитом типа РА фирмы SAFT (Франция)

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм			Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина	ширина	высота	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
РА-201	2	4	200	260	45	34	60	30,8	87,1
РА-202	2	8	400	530	40	50	90	30,2	88,9
РА-203	2	10	500	630	52	50	90	31,7	85,4
РА-601	6	4	200	750	134	34	60	32	87,8
РА-602	6	8	400	1550	116	50	90	30,9	91,9
РА-603	6	10	500	1850	151	50	90	32,4	88,3

Таблица 4.2.32. Батареи, собранные из герметичных цилиндрических аккумуляторов фирмы Gates Energy Products (США)

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм			Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина	ширина	высота	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
0810-0004	4	2,7	135	299	109,2	76,2	68,6	36,1	18,9
0800-0004	4	5,2	260	373	139,7	96,5	81,3	55,8	19
0810-0005	6	2,7	135	448	109,2	76,2	68,6	36,2	28,4
0800-0005	6	5,2	260	1045	139,7	96,5	81,3	29,9	28,5
0802-0002	6	10,4	520	1978	139,7	96,5	81,3	31,5	56,9
0810-0006	8	2,7	135	597	109,2	76,2	68,6	36,2	37,8
0800-0006	8	5,2	260	1344	139,7	96,5	81,3	31	38
0810-0007	10	2,7	135	746	109,2	76,2	68,6	36,2	47,3
0800-0007	10	5,2	260	1642	139,7	96,5	81,3	31,7	47,4
0810-0008	12	2,7	135	896	109,2	76,2	68,6	36,2	56,7
0800-0008	12	5,2	260	1978	139,7	96,5	81,3	31,5	56,9
0803-0001	2	15,6	780	1008	139,7	96,5	81,3	31	28,5
0806-0001	2	31,2	1560	1903	139,7	96,5	81,3	32,8	56,9
0810-0009	4	2,7	135	299	71,1	34,3	64,5	36,1	68,8
0819-0004	4	2,7	135	373	109,2	76,2	68,6	29	18,9
0800-0009	4	5,2	260	642	88,9	44,2	76,2	31	69,6
0813-0001	4	8,1	405	869	109,2	76,2	68,6	36,2	56,7
0802-0001	4	10,4	520	1306	139,7	96,5	81,3	31,9	38

Окончание табл. 4.2.32

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм			Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина	ширина	высота	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
0803-0002	4	15,6	780	1903	139,7	96,5	81,3	32,8	56,9
0810-0010	6	2,7	135	448	68,6	—	64,5	36,2	—
0810-0011	6	2,7	135	448	101,6	34,3	64,5	36,2	72,3
0810-0012	6	2,7	135	448	188	34,3	—	36,2	93,6
0810-0017	6	2,7	135	485	66,8	66,8	111,2	33,4	32,7
0819-0005	6	2,7	135	522	109,2	76,2	68,6	31	28,4
0800-0010	6	5,2	260	1008	88,9	—	76,2	31	—
0800-0011	6	5,2	260	1008	132,1	44,2	76,2	31	70,1
0800-0012	6	5,2	260	1008	222,3	44,2	—	31	91,5
0810-0013	12	2,7	135	869	102,9	68,6	64,5	36,2	71,2
0810-0014	12	2,7	135	869	119,4	63,5	64,5	36,2	66,3
0810-0016	12	2,7	135	869	205,7	34,3	64,5	36,2	71,2
0800-0013	12	5,2	260	1903	133,4	87,6	76,2	32,8	70,1
0800-0014	12	5,2	260	1903	154,9	82,6	76,2	32,8	64

Таблица 4.2.33. Герметичные свинцовые аккумуляторы с абсорбированным электролитом цилиндрической конструкции фирмы Gates Energy Products (США)

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм		Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина с выводом	диаметр	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
3/4 D								
0811-0001	2	1,9	95	165	51,6	34,3	23	79,2
0811-0002	2	1,9	95	165	54,6	34,3	23	76
0811-0003	2	1,9	95	165	54,6	34	23	77,6
D								
0810-0001	2	2,7	135	199	62,5	34,3	27	93,1
0800-0002	2	2,7	135	199	65,5	34,3	27	90
0810-0003	2	2,7	135	199	65,5	34	27	91,5
X								
0800-0001	2	5,2	260	417	73,9	44,2	24,9	92
0800-0002	2	5,2	260	417	78,7	44,2	24,9	86
0800-0003	2	5,2	260	417	78,7	44,2	24,9	86

Таблица 4.2.34. Свинцовые герметичные АБ серии Dryfit А300 фирмы Sonnenschein (Германия)

Тип	Номинальные данные			Масса, г	Размеры, мм			Удельная энергия	
	напряжение, В	емкость при 20-часовом разряде, А · ч	ток разряда, мА		длина	ширина	высота	Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
A300-6V-1,0Ah-S	6	1	100	245	51	42	50	24,5	56
A300-6V-1,1Ah-S	6	1,1	110	285	97	25	50,5	23,2	54
A300-12V-1,1Ah-S	12	1,1	110	540	96,8	49	50,5	24,4	55
A300-6V-2,0Ah-S	6	2	200	460	75	51	53	26,1	59,1
A300-4V-3,0Ah-S	4	3	300	415	90	34	60	28,9	65,4
A300-6V-3,0Ah-S	6	3	300	620	134	34	60	29,6	65,8
A300-12V-5,7Ah-S	12	5,7	570	2225	151,2	65	94	30,7	74
A300-6V-5,5Ah-S	6	6,5	650	1230	116	50,5	90	31,7	73,9
A300-2V-9,5Ah-S	2	9,5	950	575	52,5	50	94	33	77
A300-6V-9,5Ah-S	6	9,5	950	1710	151,2	50	94	33,3	80,2
A300-12V-9,5Ah-S	12	9,5	950	3380	151	97	94	33,7	82,7

повышенном зарядном напряжении, повышенная температура электролита при эксплуатации.

Обычно разработчик ГСБ гарантирует 300—500 полных циклов заряд-разряд. При неглубоком циклировании срок службы возрастает.

4.2.14. ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Виды технологий. Существует несколько принципиальных технологий производства свинцовых аккумуляторов. Первоначально наиболее распространенной являлась технология изготовления залитых электролитом заряженных аккумуляторов.

В 50-е годы XX в. в мировой практике широкое распространение получила технология производства сухозаряженных аккумуляторов, что в тот период имело неоспоримые преимущества, поскольку решалась проблема транспортирования батарей от заводов-изготовителей до потребителей, а также появилась возможность хранения аккумуляторов в течение определенного времени (до 4 лет) в сухом состоянии.

Одновременно с созданием малообслуживаемых стартерных аккумуляторов появилась технология батарейного формирования, нашедшая также широкое распространение.

Несколько лет назад в НТЦ АОЗТ «Электротяга» (Санкт-Петербург) разработана и успешно применяется технология производства аккумуляторов в сухом незаряженном виде. Сущность технологии заключается в том, что на сборку АБ поступают отформированные и частично разряженные и высушенные положительные пластины и намазанные высушенные и неформированные отрицательные пластины. В этом случае срок хранения АБ в сухом виде практически не ограничен, а условия хранения (температура, влажность) не регламентируются.

Принципиальная технологическая схема производства сухозаряженных стартерных аккумуляторов приведена на рис. 4.2.17.

Производство свинцового порошка. В настоящее время самое широкое распространение в мировой практике для приготовления электродных паст получили *свинцовые порошки*. Производство свинцового порошка является более экономичным, чем производство сурика и глета.

Для производства свинцового порошка используются марки свинца С0, С1 и реже С2, допустимое количество примесей в которых приведено в табл. 4.2.35.

Свинцовые порошки могут быть получены различными методами: истиранием шаров, цилиндров, чушек (или их кусков) в мельнич-



Рис. 4.2.17. Технологическая схема производства сухозаряженных стартерных аккумуляторов

ных установках; распылением расплавленного свинца (метод Бартона); электролитическим способом и др. Выбор того или иного метода и его аппаратного оформления должен зависеть как от технико-экономических параметров, таких как производительность, энергозатраты, управляемость процессом, шумность, запыленность окружающей среды, так и от физико-химических свойств порошков.

Основной составляющей свинцового порошка является оксид (60—70 %), образуемый по реакции:



которая является экзотермической: при образовании PbO выделяется 1044—1045 кДж/кг свинца.

К наиболее важным свойствам свинцовых порошков относятся: фазовый и гранулометрический состав, степень окисленности, удельная поверхность, насыпная масса, абсорбционная способность, влагоемкость, морфология агломератов и частиц и комкуемость. Естественно, что многие из перечисленных свойств взаимосвязаны.

Большое влияние на процесс окисления свинца оказывают примеси металлов. Тормозящее действие оказывают примеси цинка, олова и

Таблица 4.2.35. Предельно допустимое содержание примесей в свинце

Содержание примесей, %	Марка свинца		
	C0	C1	C2
Серебро	$3 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,0015
Медь	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,001
Цинк	0,001	0,001	0,001
Висмут	0,004	0,006	0,03
Мышьяк	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002
Олово	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,002
Сурьма	$5 \cdot 10^{-4}$	0,001	0,005
Железо	0,001	0,001	0,002
Магний + кальций + натрий	0,002	0,003	0,015
Всего нормируемых примесей	0,008	0,015	0,15

особенно алюминия (его добавка в количестве 0,02 % (массовые доли) полностью прекращает процесс окисления). Не влияют на ход процесса висмут, серебро, медь. Весьма ускоряют процесс окисления примеси щелочно-земельных металлов и особенно примеси магния.

Основные физико-химические параметры свинцовых порошков приведены в табл. 4.2.36.

По фазовому составу свинцовые порошки представляют собой тетрагональный (красный оксид или α -PbO), ромбический (желтый оксид или β -PbO) свинец, иногда сурик. Оксид, получаемый в мельничных установках, представляет собой тетрагональную форму. При методе Бартона образуются обе модификации.

Микроструктура играет немаловажную роль в реакционной способности свинцовых порошков. Здесь понимается не только удельная поверхность порошков, но и их «тонкая» структура, т.е. наличие структурных дефектов. Используемый нами метод сканирующей электронной микроскопии и рентгенографические данные позволили установить, что свинцовые порошки имеют скелетно-чешуйчатое строение. Скелет порошка, который можно назвать вторичной структурой, состоит из отдельных агломератов, имеющих ярко выраженное чешуйчатое строение (первичная структура).

Одной из основных характеристик свинцового порошка является насыпная масса или кажущаяся плотность. Определение насыпной

Таблица 4.2.36. Основные физико-химические характеристики свинцовых порошков

Параметры порошков	Производители и тип установок			
	Chloride	Uranio	Berger	XBS-IV
Окисленность, %	63 ± 5	70 ± 10	60—70	60—95
Насыпная плотность, г/см ³	1,2—1,4	1,2—1,4	2,3	1,4—1,6
Влагоемкость, мл/г	110—130	—	110—130	—
Удельная площадь поверхности, м ² /г	—	2	—	1,2—1,4
Дисперсность, мкм:				
<5	32	60	—	59,5
5—20	52,5	25	—	29
>20	15,5	15	—	10,6

Примечание. Установка XBS-IV (фирма Houbach, Германия) производит свинцовый порошок по методу Бартона (распыление расплавленного свинца).

массы проводят с помощью специальных волюметров. В зависимости от режима работы установок и метода получения порошка насыпная масса колеблется в пределах 1,2—2,6 г/см³.

Абсорбционная способность порошков, оцениваемая по количеству серной кислоты, прореагировавшей с окисленной частью порошка, определяет его реакционную способность и зависит от многих факторов: степени окисленности, фазового состава, дефектности кристаллической структуры. Абсорбция серной кислоты колеблется от 160 до 280 мг/г в зависимости от метода получения порошка.

Свинцовый порошок в силу высокой дисперсности весьма чувствителен к влаге, поэтому влагоемкость определяет в первую очередь комкуемость порошка. Эта величина, как правило, находится в пределах 110—130 мл/кг.

Отливка токоотводов и мелких деталей. В литейных цехах аккумуляторных заводов изготавливают токоотводы, борны, межэлементные соединения, баретки, втулки, паяльные и формировочные прутки. Для отливки токоотводов в настоящее время используют различные сплавы: свинцово-сурьмяные с содержанием сурьмы от 4 до 6 %, малосурьмяные сплавы (1,5—2,5 %), легированные мышьяком, оловом, селеном.

Токоотводы массовых типов аккумуляторов (стартерных) отливаются на литейных автоматах карусельного типа (к настоящему времени достаточно устаревших), а также на более современных автома-

тах типа УСОТ-1С, Агат-2, VIRTZ (США), Моника (ОАО «Источники тока», г. Смоленск).

Изготовление большинства типов аккумуляторов (стартерных, крупногабаритных и др.) производится методом свободного литья. Однако способ свободной заливки в форму не всегда обеспечивает полное вытеснение жидким сплавом воздуха, что нередко вызывает брак отливок. Для устранения этого недостатка используются автоматы для вакуумной отливки, где в литейных формах создается разрежение, обеспечивающее полное заполнение формы. На таких автоматах производится отливка особо тонких токоотводов (~1,0 мм).

Для отливки токоотводов тепловозных аккумуляторов, стационарных, штыревых рамок панцирных электродов в современной мировой практике используются установки литья под давлением. Сплав, подаваемый в литейные формы под высоким давлением, способствует более полному заполнению их, созданию более плотной структуры сплава с повышенной коррозионной стойкостью.

Особое значение для качественных отливок токоотводов имеют конструкция литейных форм, их температура и температура заливаемого сплава. Известно, например, что общий перегрев и особенно местные перегревы являются основной причиной возникновения в отливках внутренних напряжений и образования в них трещин. Другая важная особенность литейных форм — наличие в них системы водяного охлаждения для регулирования процесса кристаллизации.

Существенную роль при отливке токоотводов играет покрытие рабочей поверхности форм теплоизолирующим слоем, который, предотвращая потерю тепла отливкой, обеспечивает равномерное заполнение каналов формы. Наилучшим оказалось покрытие, состоящее из водной суспензии, содержащей пробковую муку (50—100 г/л) и силикат натрия (10—25 г/л).

Для современных литейных автоматов температура сплава в котле поддерживается несколько выше температуры плавления (320—350 °С), и только при подаче сплава насосом в заливочную насадку он дополнительно разогревается до температуры (500—520 °С). Такой режим предохраняет сплав от угара и позволяет избежать шлакования.

Приготовление электродной пасты, намазка и сушка пластин. Как уже отмечалось, для приготовления электродной пасты в основном используются свинцовые высокоокисленные порошки и реже — глет и сурик. Паста готовится в специальных смесителях периодического или непрерывного действия путем смешивания свинцового порошка и раствора серной кислоты. В состав отрицательной пасты вводятся, кроме того, специальные добавки-расширители и инги-

биторы. В электродную пасту обоих электродов вводятся также связующие добавки. Приготовление электродной пасты является весьма важным технологическим процессом, так как фазовый состав и структура пасты во многом определяют в последующем свойства активной массы. Основными составляющими пасты являются трехосновной сульфат свинца $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксид свинца PbO . При температуре выше 80 °С образуется четырехосновная соль. Поэтому очень важно осуществлять контроль и регулирование температуры в процессе смешивания свинцового порошка с серной кислотой.

Наиболее распространенными рецептами для приготовления электродных паст для стартерных аккумуляторов являются следующие:

Для положительных электродов:

свинцовый порошок	100 кг
раствор H_2SO_4 ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$)	15,0 л
раствор H_2SO_4 ($\rho = 1,40 \text{ г/см}^3$)	2,85 л
вода	0—2 л
волокно	0,05—0,1 кг

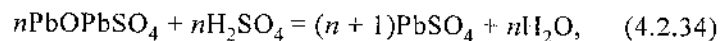
Для отрицательных электродов:

свинцовый порошок	100 кг
сульфат бария	0,6—1,0 кг
дубитель BNF (твердый)	0,2—0,3 кг
раствор H_2SO_4 ($\rho = 1,20 \text{ г/см}^3$)	12,0 л
волокно	0,05—0,1 кг
вода (общая)	1,5—2,0 л

Намазанные пластины подвергаются сушке. При этом происходят отверждение пасты, уменьшение в ней содержания свободного свинца, окисление компонентов сплава токоотводов. В процессе испарения влаги с поверхности слоев пластин в первые минуты сушки в пасте создается градиент влажности, под влиянием которого влага перемещается из центральных слоев к поверхности. Разная степень влажности наружных и внутренних слоев пасты ведет к появлению трещин и усадке пасты. Поэтому очень важным в технологии сушки является выбор оптимального значения температуры, влажности и скорости воздуха.

Формирование пластин. В процессе электрохимического формирования пластин происходят сложные структурно-фазовые превращения в активной массе, характер и скорость протекания которых существенно образом зависят от технологических параметров. В процессе пропитки пластин в формирочном электролите до включения

тока происходят реакции сульфатации оксидов свинца и основных сульфатов, записываемые в общем виде как



где $n = 1, 3, 4$.

В процессе формирования в результате экзотермических реакций сульфатации и джоулева тепла происходит повышение температуры электролита, что оказывает несомненное влияние на электрические и эксплуатационные параметры свинцовых аккумуляторов. Увеличение температуры, повышая скорость сульфатации пасты, снижает начальную разрядную емкость аккумуляторов.

Серная кислота, используемая для приготовления формовочного электролита, должна быть столь же чистой, что и кислота, используемая для приведения в действие готовых аккумуляторов. Примеси в электролите могут не только оказывать вредное влияние на процесс формирования пластин, но и снижать срок службы аккумуляторов.

Общепринятым режимом формирования является двухступенчатый, при котором плотность тока на 1-й ступени составляет 1 А/дм², на 2-й ступени — 0,7 А/дм², продолжительность формирования составляет примерно одни сутки. Плотность формовочного электролита находится в пределах 1,07—1,1 г/см³.

В настоящее время на большинстве заводов практикуется беспайковое формирование пластин. Сущность его заключается в том, что электрический контакт обеспечивается без непосредственной припайки пластин к токоподводящим шинам, он возникает под действием силы тяжести. Очень важное значение для обеспечения надежного контакта имеет форма контактных шин.

Источник постоянного тока для беспайкового формирования должен быть оборудован переключателем для изменения полярности на формовочной группе. При загрузке формовочных групп положительные пластины должны опираться ушками на шины, которые в предыдущем цикле формирования были отрицательными, и наоборот. С целью создания хорошего контакта между пластинами и токоведущими шинами в течение первых 10 мин проводится катодная поляризация положительных пластин, т.е. подключение положительных электродов к отрицательному полюсу источника питания. Ток поляризации 150—200 А. По окончании катодной поляризации переключается полярность группы. В этом случае знаки загруженных пластин будут соответствовать полярности источника тока.

Один из рекомендуемых режимов беспайкового формирования стартерных пластин приведен ниже:

I ступень	
Ток на группу, А	400
Продолжительность формирования, ч	13,5
II ступень	
Ток на группу, А	200
Продолжительность формирования, ч	3—5

При выпуске малообслуживаемых батарей используется батарейное формирование. Преимущества этого способа очевидны. В производстве свинцовых аккумуляторов исключаются такие ручные и весьма трудоемкие операции, как загрузка и выгрузка формовочных групп, припайка пластин к токоведущим шинам. Режимы батарейного формирования, естественно, отличаются от обычного формирования пластин. Во-первых, объем электролита на единицу массы электродной пасты ниже, чем при обычном формировании. Во-вторых, плотность заливаемой кислоты выше (1,23—1,24 г/см³). Это приводит к более быстрому разогреву электролита вследствие его реакции с оксидом свинца и основными сульфатами. Время после заливки батарей электролитом не должно превышать 1 ч. Как правило, при батарейном формировании используются многоступенчатые режимы. Один из рекомендуемых режимов приведен в табл. 4.2.37.

Если температура электролита достигает 65 °С, то процесс формирования прекращается или снижается ток. В ряде случаев батареи формируются в ваннах с проточной водой для охлаждения. По окончании формирования батареи промываются и высушиваются.

Сушка отформированных пластин. От режима сушки отформированных пластин, предназначенных для сборки сухозаряженных аккумуляторов, во многом зависит их емкость на начальных циклах. Для производства свинцовых аккумуляторов в сухозаряженном исполнении существует несколько технологий, однако они различаются в

Таблица 4.2.37. Режим многоступенчатого формирования

Ступень формирования	Продолжительность, ч	Ток на одну положительную пластину, А	Количество электричества на одну пластину, А · ч
1	4	1,0	4,0
2	10	1,25	12,5
3	16	1,0	16,0
4	12	0,50	6,0

основном способом сушки отрицательных пластин. Известно несколько способов сушки:

сушка в вакууме;

сушка в среде перегретого пара;

сушка в инертной среде;

сушка в воздушной атмосфере с ингибиторами.

Сушка в вакууме требует сложного дорогостоящего оборудования, малопроизводительна, не позволяет конвейеризировать процесс, т.е. сделать его непрерывным. Сушка в среде перегретого пара осуществляется в автоклавах. Этот процесс занимает длительное время, малопроизводителен. Сушка в инертной атмосфере требует применения герметичного оборудования, так же как и два предыдущих способа, не позволяет вести процесс непрерывно.

В России разработана технология воздушной сушки с использованием ингибиторов. Сущность влияния ингибиторов сводится к их адсорбции на поверхности губчатого свинца или образованию химических соединений и защите таким образом от окисления свинца при сушке воздухом.

Ингибитор можно вводить в пасту при ее приготовлении, а также непосредственно перед загрузкой пластин в сушило путем их орошения.

Сушка пластин осуществляется в конвейерном сушиле непрерывного действия в течение 20—25 мин. В различных зонах сушильного агрегата по длине создаются различные температурные условия, что достигается применением паровых или электрических калориферов.

Качество сушки (степень окисления губчатого свинца, степень высушивания) определяется концентрацией ингибитора в водном растворе перед орошением, температурой раствора, температурой среды в каждой зоне сушила, скоростью движения нагретого воздуха. Наиболее распространенными ингибиторами являются борная и альфа-оксинафтойная кислоты.

Для борной кислоты оптимальными являются: концентрация водного раствора 80 г/л, температура 70 °С, температура воздуха в туннельном сушиле 170 °С (1-я зона), 120 °С (2-я зона) и 75 °С (3-я зона).

Следует иметь в виду, что при температуре сушки положительных пластин свыше 80 °С происходит *термопассивация*, заключающаяся в образовании промежуточного слоя между поверхностью токоотвода и активного материала плохо проводящего оксидного слоя свинца.

Сборка аккумуляторов и батарей является конечной стадией в их производстве. Сборка аккумуляторов производится в основном на овальных конвейерах или автоматизированных линиях. При сборке аккумуляторов на овальных конвейерах первоначально сдвоенные

отформированные и высушенные пластины поступают на разделение (разрубку). Разрубка пластин производится на штамповочных эксцентриковых станках-полуавтоматах. После разделения, т.е. обрубки формовочной части ушка и вырубки профиля нижней кромки пластин с двумя ножками, готовые электроды проходят отбраковку.

Сборка блоков состоит в поочередной укладке отрицательных электродов, сепараторов положительных электродов, и т. п., причем сепараторы ребристой стороной укладываются в сторону положительных электродов.

Далее собранные блоки устанавливаются в паяльную машинку с гребенками, одна из которых (передняя) является откидной. Электроды вставляются ушками в пазы неподвижной гребенки, после чего подается подвижная гребенка и плотно примыкает к неподвижной. В образующееся гнездо с торчащими из пазов ушками вставляются баретки с выводными штырями. В одной паяльной машинке может устанавливаться несколько блоков. Затем производится припайка бареток к ушкам электродов. При пайке блоков приходится защищать сепараторы, выступающие за верхние кромки электродов, от обгорания пламенем. Поэтому наибольшее распространение получила сборка отдельно полублоков положительных и отрицательных электродов, припайка бареток, с последующей вставкой полублоков друг в друга и установкой сепараторов.

После сепарирования блоков осуществляются их вставка в моноблоки, установка предохранительных щитков, надевание (набивка) крышек и вставка уплотнительных прокладок. Далее производятся установка межэлементных соединений (МЭС) и их припайка к выводным штырям и втулкам, впрессованным в крышки. Зазоры между стенками моноблоков и крышек заливаются герметизирующей мастикой. Залитые батареи проверяются на герметичность, отсутствие коротких замыканий и переполюсовку. После ввинчивания глухих вентиляционных пробок батареи поступают на упаковку и склад готовой продукции.

Сборка аккумуляторов с общей крышкой осуществляется на автоматизированных линиях и включает в себя: автоматический набор блоков; заливку блоков электродов с оформлением выводных штырей; вставку блоков в моноблоки; сварку блоков через стенки моноблоков (для чего предварительно осуществляется пробивка отверстий в стенках моноблоков); термоконтактную приварку крышки к стенкам моноблока; проверку АБ на герметичность, отсутствие коротких замыканий и переполюсовки и упаковку.

Сборка тяговых, тепловозных и стационарных аккумуляторов осуществляется, как правило, на конвейерных линиях вручную.

4.2.15. РЕЖИМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Заряды. Известно большое число методов заряда свинцовых аккумуляторов. Последние могут быть классифицированы по количеству ступеней заряда, постоянству тока или напряжения при заряде, признакам окончания заряда.

Широко распространенным является заряд при постоянном токе, когда значение тока поддерживается постоянным в течение всего заряда. Поскольку напряжение на батарее непрерывно увеличивается, достигая к концу заряда 2,7—2,8 В, поддержание постоянного значения тока осуществляется при помощи реостатов, тиристоров или иных регуляторов тока. Заряд при постоянном токе сопряжен с большим газовыделением (аккумулятор «кипит»), что приводит к снижению коэффициента использования тока. Снижение тока существенно удлиняет процесс заряда. Поэтому более предпочтительными являются двух- и многоступенчатые заряды. Ток на первой ступени выбирается с учетом возможности зарядных средств, сечения токоподводящих кабелей и токоведущих частей аккумулятора. При достижении напряжения на одном аккумуляторе, равного 2,4 В (начало электролиза воды и обильного газовыделения), ток заряда снижается вдвое, заряд продолжается вновь до достижения указанного напряжения. На последней ступени заряда напряжение возрастает до 2,6—2,7 В. Признаком окончания ступенчатых зарядов при постоянном значении тока на каждой ступени является установление постоянства значения напряжения и плотности электролита в течение 1—2 ч.

Вместо многоступенчатого режима может быть применен заряд при постоянном напряжении постепенно убывающим током. Такой заряд осуществляется с незначительным газовыделением, с высоким коэффициентом использования тока, однако продолжительность его велика. К тому же зарядные средства в данном случае достаточно сложны.

Наиболее оптимальным следует считать двухступенчатый комбинированный способ заряда. При этом способе на первой ступени заряда устанавливается постоянное значение тока. Ток на первой ступени должен быть максимально возможным, однако необходимо учитывать вероятность чрезмерного разогрева выводов батареи и соединительных кабелей. При достижении напряжения, равного переходному, обеспечивается плавное снижение тока заряда при постоянном напряжении $U_{\text{пер}} = \text{const}$. Значение переходного напряжения выбирается с учетом температуры электролита и колеблется в интервале 2,36—2,46 В. Признаком окончания заряда является постоянство тока и плотности электролита в течение 1—2 ч. Этот режим обеспечивает максимальный

коэффициент использования тока, так как сводит к минимуму разложение воды с выделением водорода и кислорода.

При всех способах заряда, с учетом расхода электроэнергии на электролиз воды, батарее сообщается перезаряд, который возрастает от 10—15 % в начале эксплуатации до 25 % и более в конце срока службы.

Для некоторых типов свинцовых аккумуляторов применяются форсированные (ускоренные) заряды. Форсированный заряд используется преимущественно в тех случаях, когда аккумуляторная батарея подлежит заряду в течение ограниченного времени, например после аварийных ситуаций для стационарных аккумуляторов. Форсированный заряд наиболее целесообразно проводить комбинированным двухступенчатым режимом. Окончание заряда определяется достижением коэффициента перезаряда 0,95—1,05. Допускается проведение нескольких форсированных зарядов подряд. После форсированных зарядов рекомендуется проводить полный заряд, т.е. заряд с коэффициентом перезаряда 1,15—1,20 одним из описанных выше режимов.

В процессе эксплуатации свинцовых аккумуляторов иногда прибегают к проведению уравнивающих зарядов малыми токами для устранения сульфатации отрицательных электродов. Заряд ведется до достижения постоянства плотности электролита в течение не менее 3 ч.

Постоянные и периодические подзаряды наиболее применимы для стационарных аккумуляторов. Напряжение постоянного подзаряда выбирается в зависимости от конструкции аккумуляторов и срока службы с целью полной компенсации потери емкости от саморазряда. Например, для аккумуляторов с панцирными положительными электродами напряжение постоянного подзаряда выбирают равным 2,23 В на аккумулятор.

Для поддержания аккумуляторов с низким саморазрядом в заряженном состоянии достаточно проведения периодических подзарядов. Режим подзаряда регламентируется условиями эксплуатации, типом и степенью изношенности аккумулятора.

Разряды аккумуляторов осуществляются на нагрузку потребителей, например для стационарных аккумуляторов — при исчезновении сетевого питания, для стартерных — при запуске двигателя внутреннего сгорания, для тяговых — для обеспечения движения средств наземного электротранспорта. Разряды проводятся также при испытаниях батарей на емкость, саморазряд, при проведении восстановительных мероприятий.

При разрядах для каждого режима определены минимально допустимые значения конечных разрядных напряжений.

4.2.16. ОСНОВНЫЕ НЕИСПРАВНОСТИ АБ И МЕТОДЫ ИХ УСТРАНЕНИЯ

Неисправности и их устранение. При эксплуатации свинцовых аккумуляторов нередко выявляются дефекты или возникают неисправности, которые вполне могут быть устранимы или непосредственно владельцами автотранспорта, или специалистами в мастерских по ремонту и обслуживанию аккумуляторных батарей [4.2.12].

В практике эксплуатации иногда имеет место повышенный саморазряд аккумуляторной батареи (более 1 % в сутки для нормальных батарей). Основными причинами повышенного саморазряда являются: наличие вредных примесей в электролите сверх допустимого количества (хлор, железо, медь и др.); загрязнение поверхности батарей, обуславливающее появление токов утечки; хранение батарей при повышенной температуре электролита; наличие коротких замыканий через сепараторы или по боковым кромкам пластин.

Серная кислота с поверхности АБ не испаряется, поэтому она должна быть удалена путем нейтрализации кальцинированной содой или 10 %-ным раствором аммиака.

Для удаления вредных примесей из электролита последний рекомендуется заменить после глубокого разряда АБ. Поскольку значительная часть электролита находится в порах активной массы и сепараторов и поэтому трудно удаляема, дополнительно производится многократная промывка блоков электродов дистиллированной водой.

Признаками появления коротких замыканий являются: снижение плотности электролита ниже ее номинального значения для заряженных батарей и как следствие — уменьшенное значение ЭДС аккумуляторов, быстрый рост температуры при заряде, быстрое падение напряжения при разряде. Короткие замыкания могут быть устранены только заменой сепаратора, механическим удалением свинцовой губки с кромок пластин и удалением шлама.

В процессе эксплуатации аккумуляторных батарей уровень электролита непрерывно изменяется. Он снижается при разрядах, особенно заметно при глубоких разрядах, а также при снижении температуры электролита или его «выкипании» в результате электролитического разложения воды при чрезмерных перезарядах. Отмеченные причины могут привести к оголению верхних кромок пластин, что ускорит процесс глубокой их сульфатации. В целях предотвращения этого явления необходимо регулярно проводить доливку дистиллированной воды. Если уровень электролита понизился не из-за выплескивания или его проливания, ни в коем случае нельзя его доводить

до номинального значения доливкой электролита, так как это приведет в последующем к пассивации электродов.

При последовательном соединении аккумуляторов в АБ иногда наблюдаются случаи переплюсовки отдельных (отстающих) аккумуляторов. Появление отстающих аккумуляторов вызвано ускоренным их саморазрядом вследствие попадания в электролит примесей, образования коротких замыканий. При разряде батареи конечное напряжение у этих аккумуляторов достигается быстрее, что и приводит к изменению полярности и последующему выходу этих аккумуляторов из строя. В этих случаях обычно проводится дополнительный заряд отстающих элементов или вывод их из общей цепи электропитания потребителей. При появлении отстающих аккумуляторов в АБ с общими крышками последние становятся непригодными для ремонта.

Наконец, часто встречающейся неисправностью при эксплуатации свинцовых аккумуляторных АБ, изготавливаемых в эбонитовых моноблоках с индивидуальными крышками, является появление трещин в стенках моноблоков и в герметизирующей мастике.

Появление трещин создает утечку электролита. Способы устранения этих видов дефектов описаны в литературе по ремонту и обслуживанию аккумуляторных АБ [4.2.12] и поэтому в данном разделе не излагаются.

Сульфатация, ее диагностика и восстановление АБ. Одним из основных факторов, ограничивающих эксплуатационный срок службы свинцовых аккумуляторов, является необратимая сульфатация отрицательных электродов. Это явление чаще всего наблюдается в стартерных аккумуляторах в осенне-зимний период, когда АБ менее всего обслуживаются, особенно на машинах сельхозтехники. Нередки случаи, когда через год батареи заменяются на новые, хотя могли бы эксплуатироваться в течение еще нескольких сезонов при проведении восстановительных работ.

В литературе описан ряд способов восстановления засульфатированных батарей. Однако многие из них, такие, например, как многократная замена электролита на дистиллированную воду и последующие заряды малыми токами, в реальных условиях или мало эффективны, или практически невозможны.

К настоящему времени накоплен достаточный опыт восстановления АБ после их длительного бездействия. Восстановлению батарей должна предшествовать диагностика их технического состояния для выявления причин снижения их электрических параметров.

В основу разработки метода диагностики положена зависимость ЭДС свинцового аккумулятора от концентрации серноокислотного электролита. Наиболее удобно концентрацию электролита выражать

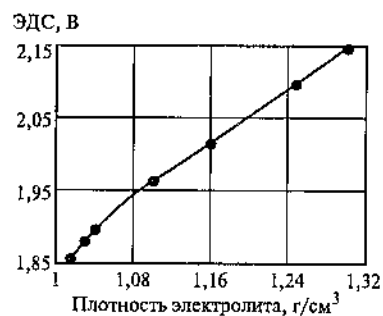


Рис. 4.2.18. Зависимость ЭДС свинцового аккумулятора от плотности электролита

могут быть: образование свинцовой губки на краях свинцовых электродов вследствие восстановления шлама, проращение крупных пор сепараторов дендритами свинца, поломки мипласт-сепараторов, разрывы конверт-сепараторов из полиэтилена при надевании их на положительные электроды. Признаками коротких замыканий являются: повышенная (на 2—3 °C и более) температура при разряде, пониженное напряжение при разряде и заряде, пониженная плотность электролита.

Низкая плотность электролита может свидетельствовать не только о коротких замыканиях, но и о глубокой сульфатации электродов. Проведение же зарядно-разрядных циклов весьма трудоемко.

В случае микрокоротких замыканий, например, при проращении дендритами свинца пор сепараторов, когда токи утечки невелики, обнаружение коротких замыканий затруднено. Для обнаружения токов утечки может быть использована графическая зависимость, приведенная на рис. 4.2.18.

Для испытываемой батареи измеряются плотность и температура электролита и ЭДС каждого аккумулятора. Полученные значения (плотность электролита приводится к температуре 20 °C по табл. 4.2.4) наносятся на кривую рис. 4.2.18.

Если для определенного значения плотности электролита измеренное значение ЭДС совпадает с теоретическим, то это свидетельствует об отсутствии токов утечки, т.е. внутренних коротких замыканий. Если же измеренное значение ЭДС ниже графического, то это говорит о том, что измерена не электродвижущая сила аккумулятора, а напряжение при протекании тока какого-то значения. При внешней разомкнутой цепи это может быть только ток короткого замыкания.

косвенно через единицу плотности (г/см^3), поскольку последняя поддается непосредственному измерению. На рис. 4.2.18 показана графическая зависимость ЭДС от плотности электролита при температуре 20 °C. Анализ приведенной зависимости показывает, что в широком диапазоне плотностей электролита она близка к линейной.

Для восстановления засульфатированных аккумуляторов очень важно убедиться в отсутствии внутренних коротких замыканий.

Причиной коротких замыканий

Чем больше отклонение измеренного значения ЭДС от теоретического, тем больше ток короткого замыкания.

Аккумуляторы с признаками короткого замыкания подлежат ремонту (в случае использования индивидуальных крышек).

Засульфатированные аккумуляторы могут быть восстановлены с помощью поверхностно-активных веществ или так называемых десульфатирующих добавок в электролит, например добавок под торговыми марками Русь или Гомол.

В зависимости от степени сульфатации эффективное действие десульфатирующих добавок (повышение плотности электролита) становится заметным через 5—10 дней после их введения в электролит. Введение добавок может осуществляться при любом состоянии аккумулятора (при заряде, разряде, бездействии). Тем не менее, наиболее целесообразно вводить добавки в конце заряда, когда начинается перемешивание электролита выделяющимися газами (аккумулятор «кипит»). В этом случае добавка быстрее проникает внутрь электродов, а не остается на поверхности электролита вследствие низкой растворимости в серной кислоте.

Эффективное действие десульфатирующих добавок сохраняется примерно в течение 1 года, после чего они могут быть введены вновь. Введение десульфатирующих добавок кроме устранения или предупреждения сульфатации электродов позволяет в 2—3 раза снизить саморазряд и газовыделение.

Накопленный опыт показывает, что использование десульфатирующих добавок позволяет увеличить эксплуатационный срок службы свинцовых аккумуляторов различного назначения на 1 год и более.

4.2.17. КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Вторичные сырьевые ресурсы играют все возрастающую роль в производстве цветных металлов. Это в полной мере относится и к свинцу. В мировой практике все большее значение приобретает использование вторичного свинца, получаемого от переработки аккумуляторного лома, кабельных оболочек, ролного свинца и других видов свинецсодержащих отходов. Этому способствуют ограниченность сырьевых ресурсов свинца, ухудшение их качества, а также все возрастающие требования по охране окружающей среды.

В сложившихся условиях единственным правильным выходом из существующего положения являются создание региональных систем сбора аккумуляторного лома и его комплексная переработка с получением товарного свинца и его сплавов. В пользу создания таких произ-

водств свидетельствует и то обстоятельство, что в последнее время появилось множество кустарных, несанкционированных производств на недопустимо низком технологическом уровне. Попадание свинца, его соединений и серной кислоты в окружающую среду (воздух, почвы, водоемы) может резко ухудшить экологическую обстановку.

Из мировой практики известны следующие методы переработки аккумуляторного лома:

- металлургические;
- химические;
- электрохимические.

В свою очередь, металлургические методы включают переработку:

- в шахтных печах совместно с первичным сырьем;
- самостоятельно в шахтных печах;
- в короткобарабанных вращающихся печах;
- в электротермических печах.

К химическим методам относится восстановление свинцовых соединений с помощью металлов-цементаторов. Электрохимические методы включают электролиз как водных растворов, так и расплавов.

Основными требованиями по переработке свинецсодержащего сырья являются:

- максимально возможное использование всех компонентов исходного сырья;
- минимальные потери металла;
- минимальный расход энергоресурсов;
- минимальное образование отходов производства;
- утилизация неперерабатываемой части отходов;
- исключение загрязнения окружающей среды вредными выбросами сверх предельно допустимых концентраций.

Существуют различные подходы к выбору технологической схемы переработки, а именно: восстановительная плавка неразделанного лома или плавка с предварительной разделкой на отдельные составляющие (металлическая часть, оксидно-сульфатная фракция, пластмасса, эбонит и сепараторы).

Переработка аккумуляторного лома с предварительной его разделкой имеет ряд преимуществ: органические соединения (корпуса, крышки, сепараторы) выводятся из процесса до стадии металлургического передела. Из них могут быть извлечены полезные компоненты, например полипропилен. Металлургическая переработка предварительно разделанного сырья идет с меньшим выделением газа и пыли, с получением примерно половины свинца в виде сплава с сурьмой.

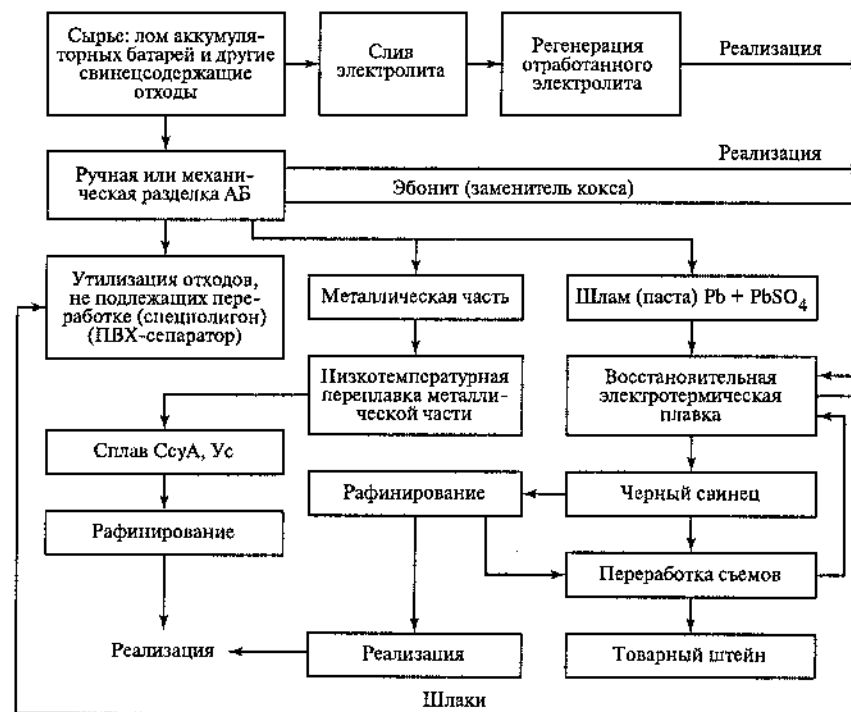


Рис. 4.2.19. Технологическая схема комплексной переработки лома аккумуляторных батарей

Наиболее распространенная технологическая схема переработки аккумуляторного лома приведена на рис. 4.2.19. Схема предусматривает прежде всего централизованный слив электролита и его последующую регенерацию. Это исключает попадание серной кислоты в почвы и водоемы. Нейтрализация собранного электролита экономически нецелесообразна. Поэтому разработана технология его очистки, т.е. фильтрация от шлама и последующая электрохимическая очистка от органических и металлических примесей. Очищенный электролит представляет собой товарную продукцию.

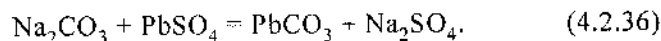
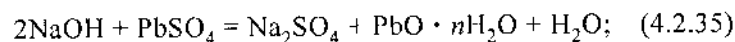
Аккумуляторы после слива электролита поступают на ручную или механизированную разделку. Механизированная разделка заключается в дроблении аккумуляторов в молотковых дробилках и последующем гидросепарировании, при котором лом разделяется на металлическую часть, шлам, пластмассу и сепараторы.

Металлическая часть лома подвергается низкотемпературной переплавке с получением свинцово-сурьмяного сплава СсуА после его рафинирования. Плавка производится в электрокотлах при температуре 450—500 °С, что не требует особых мер экологической защиты.

Шлам, представляющий собой оксидно-сульфатную фракцию, подвергается высокотемпературному восстановлению в металлургических установках. Наиболее пригодны для этих целей электротермические установки, имеющие ряд преимуществ перед другими печами. В электротермических установках предусмотрена трехступенчатая очистка отходящих газов от пыли. Пыль по замкнутому циклу возвращается в печь. Извлечение свинца из шлама составляет примерно 98 %, т.е. потери со шлаком не превышают 2 %.

В качестве шихты кроме аккумуляторного шлама используются кокс, сода, известняк, железный скрап.

Получаемый черновой свинец далее подвергается рафинированию до марок С1 и С0. Одной из основных проблем при металлургической переработке оксидно-сульфатной фракции аккумуляторного лома является утилизация серы, входящей в состав сульфатов свинца. Фирмой Engitec (Италия) предложен способ предварительной десульфатации оксидно-сульфатной фракции с помощью кальцинированной или каустической соды. Десульфатация осуществляется по реакциям:



Паста, представляющая собой оксиды или карбонаты свинца, после обезвоживания на фильтр-прессе подвергается высокотемпературному восстановлению.

Раствор сульфата натрия направляется в испарительно-кристаллизационную установку, в которой поток насыщенного кристаллами рассола экстрагируется и центрифугируется. Маточный раствор возвращается в процесс, а кристаллы Na_2SO_4 высушиваются и реализуются в качестве товарной продукции.

Пластмасса после отмывки и сушки подвергается дроблению, после чего может быть использована как товарный продукт. Сепараторы подлежат захоронению. Эбонит может быть использован в термических печах в качестве дополнительного топлива и восстановителя.

В ряде случаев появляется необходимость свинцово-сурьмяный сплав, получаемый выплавкой металлической части аккумулятор-

ного лома, рафинировать до мягкого свинца. Разработана и запатентована технология данного процесса [4.2.13].

Комплексная переработка аккумуляторного лома организована на Северо-Западном свинцовом заводе (г. Гатчина, Ленинградская обл.).

4.2.18. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ СВИНЦОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Новые материалы. Прошло не так много времени с тех пор, когда применение новых полимерных и композиционных материалов для изготовления корпусов, крышек и других комплектующих деталей, замена внешних межэлементных соединений на сварку блоков через перегородки позволили существенно повысить электрические параметры свинцовых аккумуляторов и их эксплуатационную надежность. Однако выявляются все новые и новые области применения АБ, поэтому изучение изменения свойств этих материалов (скорости деградации, электрического сопротивления, модуля упругости и других механических свойств) должно явиться предметом специальных исследований.

Не менее перспективен и поиск новых, более легких и электропроводных сплавов и металлов по сравнению со свинцовыми сплавами. В этом отношении уже создана принципиальная технология термодиффузионного свинцевания и лужения алюминия и его сплавов [4.2.2], позволяющая применить вкладыши в МЭС и в выводах из этих материалов (рис. 4.2.20) с целью снижения потерь напряжения аккумуляторов различного назначения на коротких режимах разряда. Массовое применение алюминиевых вкладышей в токоведущие детали таких аккумуляторов, как тяговые, тепловозные, стационарные,

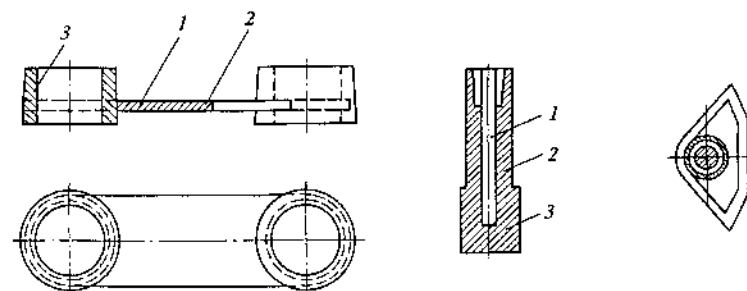


Рис. 4.2.20. Разрез межэлементного соединения и борна с алюминиевыми вкладышами:

1 — вкладыш из алюминия; 2 — термодиффузионное покрытие; 3 — свинцовый сплав

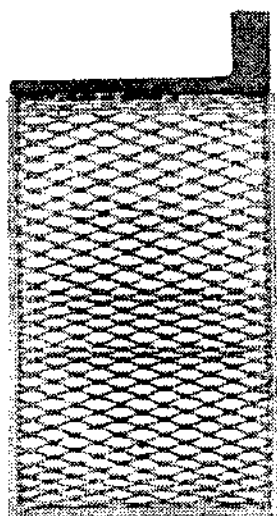


Рис. 4.2.21. Общий вид токоотвода

дало бы существенный экономический эффект, выигрыш в мощности и энергии аккумуляторов.

Использование титана в качестве токоведущих основ в литературе обсуждалось неоднократно. Применение титановых токоотводов затруднено образованием на их поверхности пленки из TiO_2 , создающей высокое электрическое сопротивление на границе токоотвод—активная масса. Основные исследования следует направить на поиски оксидных или ипных электропроводных покрытий, исключающих непосредственный контакт титановой основы с серной кислотой.

В связи с тем, что дальнейшее увеличение ресурса, надежности и срока службы свинцовых аккумуляторов практически невозможно при использовании существующих сепараторов из-за прорастания их дендритами свинца и образова-

ния вследствие этого микрокоротких замыканий, основные исследования должны быть направлены на создание отечественных сепараторов с высокой объемной пористостью, низким электрическим сопротивлением, минимальным диаметром пор (~ 1 мкм) и с максимальным коэффициентом извилистости.

Технология. К числу приоритетных направлений дальнейших работ в области технологии можно отнести промышленное использование меди в качестве токоведущих основ отрицательных электродов (рис. 4.2.21). Хотя медные основы известны более 40 лет (впервые в мировой практике применены в АОЗТ «Электротяга», Санкт-Петербург) и преимущества их очевидны, они, тем не менее, не нашли массового применения в стационарных, тяговых, тепловозных, электро-мобильных и других типах АБ. Основные усилия, кроме создания механизированной технологии изготовления медных токоотводов, должны быть направлены на отработку надежного способа защиты меди от воздействия серной кислоты.

Отливка токоотводов из свинцовых сплавов хотя и является в настоящее время высокопроизводительным процессом, его, тем не менее, нельзя назвать перспективным, прежде всего с точки зрения экологической безопасности. Альтернативой методу свободного литья

токоотводов или литью под давлением (для тяговых и стационарных аккумуляторов) могут стать процессы непрерывной отливки тонкой ленты из свинцового сплава, ее дисперсионного упрочнения, просечки, вытяжки (по типу технологии изготовления медных основ) и последующей намотки.

Основным направлением дальнейших исследований электродных паст должна явиться разработка промышленной технологии для получения паст с заданными фазовым составом и структурными свойствами.

Процесс формирования электродных пластин является одним из самых «узких» мест в производстве свинцовых аккумуляторов из-за его большой продолжительности. Одними из основных направлений интенсификации процесса формирования электродных пластин следует считать охлаждение электролита путем его перемешивания при помощи аэролифтных систем, применение электропроводящих волокон или других добавок в активные массы.

Как и для большинства ХИТ, одним из реальных путей дальнейшего повышения удельной энергоемкости свинцовых аккумуляторов являются создание научных основ моделирования электродных процессов, оптимизация конструкции как отдельных узлов и деталей, так и аккумулятора в целом. Например, заслуживает внимания создание крупногабаритных аккумуляторов (тяговых и стационарных) с горизонтальным расположением электродов.

Увеличению эксплуатационного срока службы аккумуляторов будут способствовать работы по созданию средств диагностики их технического состояния.

АБ для электромобиля. Электромобиль впервые появился раньше обычного автомобиля. Однако интенсивные исследования в области электромобилестроения начались лишь с начала 70-х годов прошлого столетия, когда разразился энергетический кризис. В СССР работы по развитию электромобилей были начаты с 1974 г. Исследования велись в основном по трем видам источников тока: свинцовым, никель-железным и никель-цинковым.

Был создан 24-вольтовый модуль свинцовой АБ емкостью $100 \text{ А} \cdot \text{ч}$ с удельной энергией $40 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Хотя свертывание программы электромобилестроения в России приостановило дальнейшее развитие химических источников тока, тем не менее это направление следует считать перспективным. Повышение удельной энергии и мощности может быть достигнуто применением медных токоведущих основ отрицательных электродов, уменьшением толщины положительных электродов с обеспечением высокой коррозионной стойкости за счет малосурьмяных многокомпонентных сплавов.

Не менее важным является выбор состава и структуры активных масс с заданными свойствами. Совершенствование конструкции электрооборудованных свинцовых аккумуляторов следует вести в направлении оптимизации конструкции токоведущего узла, создания биполярных электродов, разработки систем циркуляции электролита, использования тонкостенных моноблоков.

Не менее важным является создание форсированных режимов заряда и системы диагностирования основных параметров батареи.

Список литературы к разд. 4.2

- 4.2.1. Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора Л.: Энергия, 1975.
- 4.2.2. Русин А.И. Основы технологии свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1987.
- 4.2.3. Агуф И.А., Русин А.И., Дасоян М.А. Об электропроводности кристаллических модификаций двуокиси свинца // Сб. Защитные покрытия и исследования в области электрохимии. М.: Наука, 1966. С. 328—333.
- 4.2.4. Bode H., Voss E. Modifikation PbO_2 in der Bleiakкумуляtors // Z. Elektrochem. 1956. Bd. 60. S. 1053—1056.
- 4.2.5. Bone S.J., Fleischman M. Electrochemical behaviour of PbO_2 in lead acid battery // Direct current. 1961. Vol. 6. P. 53—55.
- 4.2.6. Кабанов Б.Н. Анодное пассивирование Pb в H_2SO_4 // Труды 2-й конференции по коррозии металлов. М.: Изд. АН СССР, 1943. Т. 2. С. 67—85.
- 4.2.7. Попова Т.И., Кабанов Б.Н. Механизм сульфатации свинцового аккумулятора и методы его устранения // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 32. № 2. С. 326—336.
- 4.2.8. Nikolskii V.A., Dasojan M.A., Syrovegina A.P. Development of lead batteries in USSR // Proceed 7th IECCEC. San-Diego, 1972.
- 4.2.9. Horne R.A. The operation of batteries of great ocean depth // Naval Engineers. 1963. Vol. 75. № 4. P. 807—809.
- 4.2.10. Конструкция и условия эксплуатации герметичного свинцового аккумулятора / И.А. Агуф, М.А. Дасоян, Н.Ю. Лызов и др. М.: Информэлектро, 1984.
- 4.2.11. Лызов Н.Ю., Даниленко И.Ф., Агуф И.А. Теория заряда аккумуляторных электродов // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1330.
- 4.2.12. Болотовский В.И., Вайсгант З.И. Эксплуатация, обслуживание и ремонт свинцовых аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1988.
- 4.2.13. Серебряков В.С., Русин А.И., Козлов В.А., Сороко Т.И., Лелеков Б.Н., Кольцов М.А. Способ рафинирования свинцово-сурьмяного сплава от сурьмы. Патент России № 2130087 от 11.03.97.

Раздел 4.3 НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫЕ И НЕГЕРМЕТИЧНЫЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ ОБЩЕПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.3.1. Оксидно-никелевые электроды
- 4.3.2. Никель-железные аккумуляторы и батареи
- 4.3.3. Никель-кадмиевые аккумуляторы и батареи
общепромышленного назначения
Список литературы к разд. 4.3

4.3.1. ОКСИДНО-НИКЕЛЕВЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ

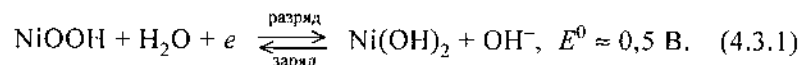
Положительный электрод на основе гидроксидов никеля, называемый оксидно-никелевым или просто никелевым электродом, применяется в аккумуляторах нескольких систем. Поэтому целесообразно рассмотреть его в данном разделе, чтобы не повторяться в других разделах. Обзор процессов на оксидно-никелевом электроде, типов и характеристик электродов можно найти в источниках [О.7, О.14, О.21, О.23, 4.1.4, 4.1.11].

Оксиды и гидроксиды никеля. Никель образует следующие оксиды и гидроксиды [4.3.1]: NiO , (α и β) $Ni(OH)_2$, $Ni_3O_2(OH)_4$, (α , β и γ) $NiOOH$ и NiO_2 . Светло-зеленый гидроксид никеля имеет гексагональную слоистую структуру, в которой по обе стороны плоскости решетки ионов никеля находятся плоскости гидроксидных ионов. Между этими слоями расположены молекулы воды, количество которых определяет существование гидроксида никеля в двух структурных модификациях. Плотность гидроксида никеля равна $4,1 \text{ г/см}^3$. Продуктом термического разложения гидроксида никеля является NiO . Степень окисления никеля в следующем по содержанию кислорода оксиде $Ni_3O_2(OH)_4$, находится между двумя и тремя, причем этот оксид характеризуется двойной кристаллической решеткой с чередованием слоев $Ni(OH)_2$ и β - $NiOOH$ [4.3.1].

Гидроксид никеля $NiOOH$ существует в виде трех структурных модификаций (α , β и γ). Степень окисления никеля в β - $NiOOH$ равна 3, а в γ - $NiOOH$ колеблется в пределах 3,32—3,7. Этот факт объясняется существованием твердого раствора оксидов $Ni(+3)$ и $Ni(+4)$.

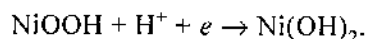
Плотность β -фазы составляет $4,15 \text{ г/см}^3$, а γ — $3,85 \text{ г/см}^3$. Высший оксид NiO_2 неустойчив и рентгеноаморфен.

Процессы и особенности оксидно-никелевых электродов. Основную токообразующую реакцию обычно представляют уравнением:



Механизм реального процесса еще более сложен, что обусловлено несколькими причинами, прежде всего твердофазным характером процесса, существованием β - и γ -модификаций NiOOH и образованием при заряде оксидов с более высокой степенью окисления никеля, чем +3.

В твердофазном процессе разряда и заряда принимают участие протоны воды, диффундирующие в зону реакции. Поэтому реакцию разряда иногда представляют уравнением:

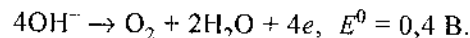


Поскольку коэффициент диффузии протона в гидроксиде никеля очень мал (порядка $10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$), то для повышения скорости электродного процесса применяют активную массу с малыми размерами зерен. Электропроводность гидроксида NiOOH значительно выше электропроводности Ni(OH)_2 , поэтому NiOOH восстанавливают не более чем на 80 %. Кроме того, для снижения электрического сопротивления в активную массу добавляют графит, а в трубчатых электродах — и никелевые лепестки.

Модификация β - NiOOH имеет одинаковую с β - Ni(OH)_2 гексагональную кристаллическую решетку, поэтому при зарядах и разрядах не происходит изменения решетки и деформации электрода. При высокой концентрации щелочи или высоких зарядных токах может образоваться γ - NiOOH , имеющий меньшую плотность и вызывающий набухание электрода.

Образующиеся высшие оксиды никеля постепенно разлагаются с выделением кислорода, что является одной из причин высокой скорости саморазряда свежезаряженного электрода. Кроме того, образование высших оксидов никеля приводит к повышению напряжения разомкнутой цепи аккумуляторов, которое снижается по мере разложения высших оксидов. В сложные оксиды с высокой степенью окисления никеля также входит гидроксид калия, особенно в концентрированных щелочных растворах. Включение щелочи в состав оксидов приводит к разбуханию электрода и уменьшению концентрации раствора.

После получения электродом некоторого количества электричества (при комнатной температуре примерно половины зарядной емкости) на электроде начинает выделяться кислород по реакции:



Благоприятное влияние на характеристики (емкость и ресурс) электрода оказывает добавление в электролит LiOH , который повышает перенапряжение выделения кислорода и соответственно глубину заряда, а также способствует сохранению мелкодисперсной структуры активной массы. Также повышают емкость и ресурс *активирующие добавки бария* и особенно *кобальта* в активную массу электрода. Примеси магния, кремния, алюминия и железа снижают емкость электрода, поэтому нормируются. Также вредными примесями являются нитрат- и хлорид-ионы.

Типы электродов. Оксидно-никелевые электроды в массовом производстве выпускаются в трех конструктивных модификациях: ламельные, безламельные спеченные (металлокерамические) и прессованные, включая таблеточные. В последние годы начинают применяться безламельные войлочные и пенополимерные электроды.

Ламельные электроды представляют собой набор соединенных между собой перфорированных коробочек (*ламелей*), изготовленных из тонкой (толщиной 0,1 мм) никелированной стальной ленты. Толщина ламелей положительных электродов равна 2,4—4,7 мм. Ламели предназначены для поддержания активной массы в виде электрода, отвода и подвода тока. Количество отверстий в ленте ламелей — в диапазоне 250—400 на 1 см^2 , площадь одного отверстия — 0,03—0,04 мм^2 . Относительная доля площади отверстий невелика (0,1—0,18), что вызывает экранирование активной массы и повышение поляризации электрода. Дальнейшее увеличение степени открытия поверхности ламелей не допускается из-за вымывания активной массы. В ламельных электродах для стартерных режимов разряда при перфорировании ламельной ленты иглами достигаются количество отверстий 800 на 1 см^2 и 0,25—0,3 суммарная доля площади отверстий. К разновидности ламельных электродов относятся *трубчатые электроды*, которые являются набором соединенных между собой трубок, свитых из перфорированной стальной ламельной ленты, расположенных параллельными рядами и закрепленных в металлических рамках. В качестве токопроводящей добавки применяется лепестковый никель, размещенный в трубке послойно с другими компонентами массы.

Активная масса ламельных электродов содержит % (по массе): CoSO_4 — 2—5 или BaSO_4 — 2—3, природный чешуйчатый графит — 18—20 и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ — остальное. Барий в виде раствора его гидроксида вводится в процессе осаждения гидроксида никеля и осаждается в виде сульфата бария. Кобальт вводят в готовую активную массу в виде сульфата кобальта. Существуют и другие способы введения кобальта в активную массу. Например, половину доли кобальта вводят при осаждении гидрата совместно с графитом, остальную часть кобальта вводят в виде раствора сульфата кобальта в готовый гидроксид никеля. На качество активной массы существенно влияет качество токопроводящей добавки графита. В отечественном графите марки ГАК регламентируются только зольность и содержание железа, а фирмой NIFE (Швеция) помимо этих параметров контролируется содержание кремния, магния, алюминия и титана, а также величина удельной поверхности графита.

К достоинству ламельных электродов относятся: большой срок службы, механическая прочность, возможность механизации процесса и относительно невысокие затраты на изготовление. Однако они разряжаются и заряжаются при относительно невысоких токах.

Спеченные (металлокерамические) электроды состоят из пористой (с пористостью не менее 70 %) металлокерамической основы, в порах которой находится активная масса. Основу производят из карбонильного никелевого мелкодисперсного порошка, который в смеси с карбонатом аммония или карбамидом (60—65 % никеля, остальное — наполнитель) напрессовывают, накатывают или напыляют на стальную или никелевую сетку. После этого сетку с порошком подвергают термообработке в восстановительной атмосфере (обычно в атмосфере водорода) при температуре 800—960 °С, при этом карбонат аммония или карбамид разлагается и улетучивается, а никель спекается. Полученные таким образом основы имеют толщину 1—2,3 мм, пористость 80—85 % и радиус пор 5—20 мкм. Основу поочередно пропитывают концентрированным раствором нитрата никеля или сульфата никеля и нагретым до 60—90 °С раствором щелочи, которая вызывает осаждение оксидов и гидроксидов никеля. Пропитку проводят несколько раз (до 4 раз), чтобы заполнить оксидами до 40—60 % объема пор пластин. Затем пластины тщательно отмывают от нитрат- и сульфат-ионов в конденсате или деминерализованной воде до слабо розового окрашивания пробы воды при добавлении фенолфталеина. После этого пластины сушат при температуре 80—139 °С. Пластины формируют путем двух-трехкратных зарядов-разрядов в растворе КОН плотностью 1,09—1,11 г/см³ при опреде-

Таблица 4.3.1. Параметры оксидно-никелевых электродов

Тип электродов	Удельная емкость, А · ч/г	Плотность емкости, А · ч/см ³	Наработка, циклы	Удельная трудоемкость *
Ламельные	0,06—0,12	0,19—0,25	1000	1
Трубчатые	0,06—0,1	0,2—0,3	2000—3000	12
Спеченные	0,1—0,14	0,38—0,45	600—800	20
Таблеточные	0,1	0,3	1000	—
Пеноникелевые	0,13	0,4—0,45	—	—
Войлочные	0,11—0,15	0,3—0,4	До 2000	—

* За единицу относительной трудоемкости принята трудоемкость изготовления ламельных электродов.

ленных режимах. В настоящее время применяется также электрохимический метод пропитки, при котором электрод подвергается катодной обработке в растворе нитрата никеля. Из-за выделения водорода раствор в порах пластины подщелачивается, что приводит к осаждению оксидов и гидроксидов никеля в порах пластины.

К разновидностям спеченных электродов относят фольговые электроды. Электроды изготавливают нанесением на тонкую (0,05 мм) перфорированную никелевую ленту с двух сторон методом пульверизации спиртовой эмульсии никелевого карбонильного порошка, содержащей связующие вещества (обычно клей БФ), спеканием и последующей химической или электрохимической пропиткой реагентами. Толщина электрода составляет 0,4—0,6 мм.

Спеченные электроды имеют более высокие электрическую проводимость и удельную емкость (табл. 4.3.1), могут разряжаться и заряжаться при более высокой скорости и в более широком диапазоне температур, однако они дороже ламельных электродов, имеют относительно невысокий ресурс. Кроме того, у них выше скорость саморазряда.

Прессованные электроды получают методом напрессовки под давлением 35—60 МПа активной массы на сетку или стальную перфорированную ленту. Активная масса состоит из гидроксида никеля (+2), гидроксида кобальта (3—6 %), графита (16—23 %) и связующего (раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, содержащего 5 г/л КОН). Масса перед прессованием вальцуется. Для увеличения прочности полученные пластины покрывают щелочестойким лаком, а на некоторых предприятиях обклеивают бумагой или тканью. Толщина пластин 0,8—1,8 мм. Во избежание осыпания и вымывания

активной массы прессованные электроды используют в аккумуляторах с плотной сборкой, при которой пластины, разделенные сепараторами, плотно прижимаются друг к другу. Для повышения устойчивости в активную массу иногда вводят связующие вещества. Прессованные электроды изготавливают также методом вальцевания.

К разновидностям прессованных электродов относят *таблеточные электроды*, имеющие круглую форму.

Прессованные электроды имеют высокую удельную энергию и меньшую стоимость по сравнению со спеченными электродами, могут работать при низких температурах, но характеризуются меньшим ресурсом.

Металловолокнистые электроды имеют высокопористую основу, изготовленную из никелевых или углеродных волокон. Пористость этих основ — 95 % и более. Войлочный электрод выполнен на базе никелированного полимерного или углеграфитового фетра. Толщина электрода в зависимости от его назначения находится в диапазоне 0,8—10 мм. Активная масса вносится в войлок различными методами в зависимости от его плотности. Применяются электрохимическая пропитка, намазка суспензии, вибрационное заполнение сухой активной массой с последующей подкаткой готового электрода. В последнее время для приготовления суспензии получил применение мелкодисперсный порошок $\text{Ni}(\text{OH})_2$, кристаллизация которого остановлена на стадии образования зародышей (так называемый сферический гидроксид никеля). Вместо войлока может применяться *пеноникель*, получаемый никелированием пенополиуретана с последующим отжигом в восстановительной среде. В высокопористую среду вносятся обычно методом намазки паста, содержащая гидроксид никеля, и связующее. Затем основа с пастой сушится и вальцуется. Войлочные и пенополимерные электроды характеризуются высокой удельной емкостью и высоким ресурсом (табл. 4.3.1).

4.3.2. НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

В России и странах СНГ никель-железные аккумуляторы и батареи используются главным образом как тяговые для питания электродвигателей наземного и подземного электрического транспорта [4.3.2, 4.3.3].

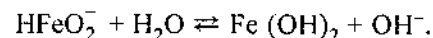
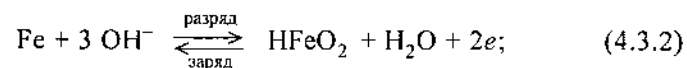
Серийный выпуск тяговых никель-железных аккумуляторов, начатый в г. Саратове с 1948 г., в 1960 г. более чем в 1,3 раза превысил их производство во всех остальных странах, вместе взятых [4.3.2]. В настоящее время Россия является ведущей страной по выпуску никель-железных аккумуляторов.

а) Процессы. Электроды и электролит

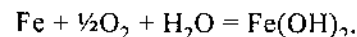
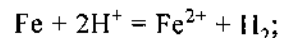
Процессы. Электрохимическая система никель-железного аккумулятора состоит из оксидно-никелевого и железного электродов и раствора щелочи. Процессы на оксидно-никелевом электроде были рассмотрены в § 4.3.1.

Исходным материалом для изготовления отрицательного электрода никель-железного аккумулятора могут быть оксиды железа — гематит Fe_2O_3 или магнетит Fe_3O_4 и термически восстановленное железо.

Реакции, протекающие на железном электроде, выражаются следующими уравнениями:

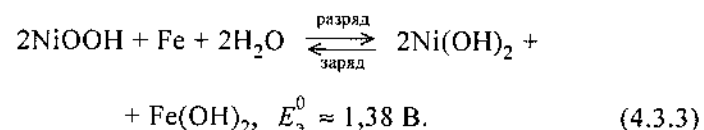


Стандартный равновесный потенциал железного электрода равен —0,877 В, равновесный потенциал зависит от концентрации щелочи. Стационарный потенциал железного электрода в щелочи отрицательнее потенциала водородного электрода в том же растворе примерно на 40—50 мВ. Следовательно, железный электрод способен к самопроизвольному растворению в растворах щелочей с выделением водорода, что, в свою очередь, обуславливает наблюдаемый на практике значительный саморазряд. Кроме реакции с выделением водорода возможна коррозия с поглощением кислорода. Процессы саморазряда железного электрода описываются уравнениями:



Оба этих процесса протекают с достаточно большой скоростью, первый — из-за малой величины водородного перенапряжения на железном электроде, второй — вследствие незначительного перенапряжения ионизации кислорода. По данным С.А. Розенцвейг, *саморазряд железного электрода* составляет примерно 40 % за месяц для чистых материалов и доходит до 80 % для технического железа.

Общая реакция при циклировании никель-железного аккумулятора может быть записана в следующем виде:



В соответствии с законом Фарадея на $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ теоретически необходимо $3,6 \text{ г Ni(OH)}_2$, (или около $2,2 \text{ г}$ никеля) и $1,04 \text{ г}$ железа. Практически закладка на $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ в серийных аккумуляторах составляет: 4 г никеля, т.е. 55% использования (в современных аккумуляторах $3,5 \text{ г}$, т.е. 63% использования); 6 г железа, т.е. $17,3 \%$ использования.

Теоретическая удельная энергия никель-железного аккумулятора составляет $260 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг веществ, участвующих в реакции (или примерно $800 \text{ Вт} \cdot \text{ч/дм}^3$), а практически серийные аккумуляторы имеют удельную энергию $16\text{—}32 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ или $32\text{—}65 \text{ Вт} \cdot \text{ч/дм}^3$. Помимо низкого использования активной массы это обусловлено большими массой и объемом электрохимически балластных конструктивных деталей.

Положительные электроды. В никель-железных аккумуляторах массовое применение получил положительный электрод ламельной конструкции. На параметры ламельных электродов оказывают влияние форма электродов (трубки или плоская ламель), качество перфорации оболочки, состав активной массы, плотность набивки массы, конструктивное оформление оболочки. Плоская ламель в традиционном оформлении образуется двумя стальными лентами, механически соединенными в замок путем завальцовки. Трубчатый электрод имеет каркас из спирально навитой стальной ленты, которая дополнительно укрепляется бесшовными кольцами, надеваемыми на трубку после заполнения ее активной массой.

Для перфорации стальной ленты используется игольчатый или роликовый метод. Игольчатый метод позволяет получить высокую степень открытия ламельной ленты при достаточно малых размерах отверстий. Наибольшие преимущества игольчатой перфорации проявляются при стартерных режимах работы аккумулятора [нормированный ток $j = (3\text{—}10) C_{\text{ном}}$]. К недостаткам игольчатого метода перфорации ленты следует отнести малую стойкость иглоков (20 ч), что приводит к необходимости организации специального их производства, и низкую производительность процесса, не превышающего скорость 5 м/мин . В связи с относительно небольшими объемами выпуска щелочных аккумуляторов за рубежом большинство фирм: NIFE (Швеция), SAFT (Франция), Varta (Германия), FERAK (Чехия) — используют только этот метод, несмотря на его недостатки.

В России для перфорации ламельной ленты используется роликовый способ, обеспечивающий необходимую производительность до 60 м/мин , но не удовлетворяющий требованиям к качеству перфорации по некоторым параметрам. К ним относятся значительно большие, чем при игольчатой перфорации, размеры отверстий и сравни-

тельно низкая их плотность на единицу площади поверхности. Это приводит к вымыванию активной массы и снижает параметры аккумуляторов при коротких режимах разряда. Кроме того, роликовая перфорация не обеспечивает стабильности размеров отверстий в связи с недостаточной жесткостью заусенцев, образующихся при перфорации и частично перекрывающих отверстия при опрессовке электродов. Несмотря на указанные недостатки способа роликовой перфорации, он является предпочтительным для режимов разряда аккумуляторов нормированными токами (A) в диапазоне $(0,2\text{—}0,5) C_{\text{ном}}$ по производственным и экономическим соображениям.

С развитием производства стартерных щелочных аккумуляторов в России игольчатый метод перфорации будет более предпочтителен, но для его внедрения потребуются значительные капиталовложения. Российские заводы усовершенствуют роликовый метод перфорации в направлении уменьшения размеров отверстий и увеличения их плотности на единицу поверхности. Так, Саратовский завод АИТ достиг при роликовом методе таких параметров перфорации, которые обеспечили хорошую работоспособность ламельного электрода в стартерном аккумуляторе для запуска дизельных двигателей железнодорожных локомотивов.

Трубчатые и ламельные электроды отличаются составом активной массы. Плоские ламели используются как в положительных, так и в отрицательных электродах. Трубчатая конструкция используется только в положительных электродах. Отличительной особенностью этого типа электродов является своеобразное расположение гидроксида никеля и никелевых лепестков, которые запрессовываются в трубки под большим давлением в виде тонких чередующихся слоев. В традиционных ламельных электродах активная масса состоит из равномерной смеси гидроксида никеля и графита.

Технологии изготовления традиционных ламельных электродов на зарубежных и отечественных заводах несколько различаются. Помимо различия в способах перфорации ламельной ленты эти отличия сводятся к следующему. Многие зарубежные фирмы предварительно брикетируют активную массу, готовые брикеты укладывают в коробки, после чего заготовка опрессовывается на роликах или в специальном штампе, где ламельная оболочка гофрируется для увеличения ее жесткости. Опрессовка ламельных электродов обеспечивает точность габаритных размеров, что положительно сказывается на качестве аккумуляторов. Используется и более производительный способ изготовления ламельных электродов путем засыпки порошкообразной активной массы. На отечественных заводах положительные

В соответствии с законом Фарадея на $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ теоретически необходимо $3,6 \text{ г Ni(OH)}_2$, (или около $2,2 \text{ г}$ никеля) и $1,04 \text{ г}$ железа. Практически закладка на $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ в серийных аккумуляторах составляет: 4 г никеля, т.е. 55% использования (в современных аккумуляторах $3,5 \text{ г}$, т.е. 63% использования); 6 г железа, т.е. $17,3 \%$ использования.

Теоретическая удельная энергия никель-железного аккумулятора составляет $260 \text{ Вт} \cdot \text{ч}$ на 1 кг веществ, участвующих в реакции (или примерно $800 \text{ Вт} \cdot \text{ч/дм}^3$), а практически серийные аккумуляторы имеют удельную энергию $16\text{—}32 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ или $32\text{—}65 \text{ Вт} \cdot \text{ч/дм}^3$. Помимо низкого использования активной массы это обусловлено большими массой и объемом электрохимически балластных конструктивных деталей.

Положительные электроды. В никель-железных аккумуляторах массовое применение получил положительный электрод ламельной конструкции. На параметры ламельных электродов оказывают влияние форма электродов (трубки или плоская ламель), качество перфорации оболочки, состав активной массы, плотность набивки массы, конструктивное оформление оболочки. Плоская ламель в традиционном оформлении образуется двумя стальными лентами, механически соединенными в замок путем завальцовки. Трубчатый электрод имеет каркас из спирально навитой стальной ленты, которая дополнительно укрепляется бесшовными кольцами, надеваемыми на трубку после заполнения ее активной массой.

Для перфорации стальной ленты используется игольчатый или роликовый метод. Игольчатый метод позволяет получить высокую степень открытия ламельной ленты при достаточно малых размерах отверстий. Наибольшие преимущества игольчатой перфорации проявляются при стартерных режимах работы аккумулятора [нормированный ток $j = (3\text{—}10) C_{\text{ном}}$]. К недостаткам игольчатого метода перфорации ленты следует отнести малую стойкость иглоков (20 ч), что приводит к необходимости организации специального их производства, и низкую производительность процесса, не превышающего скорость 5 м/мин . В связи с относительно небольшими объемами выпуска щелочных аккумуляторов за рубежом большинство фирм: NIFE (Швеция), SAFT (Франция), Varta (Германия), FERAK (Чехия) — используют только этот метод, несмотря на его недостатки.

В России для перфорации ламельной ленты используется роликовый способ, обеспечивающий необходимую производительность до 60 м/мин , но не удовлетворяющий требованиям к качеству перфорации по некоторым параметрам. К ним относятся значительно большие, чем при игольчатой перфорации, размеры отверстий и сравни-

тельно низкая их плотность на единицу площади поверхности. Это приводит к вымыванию активной массы и снижает параметры аккумуляторов при коротких режимах разряда. Кроме того, роликовая перфорация не обеспечивает стабильности размеров отверстий в связи с недостаточной жесткостью заусенцев, образующихся при перфорации и частично перекрывающих отверстия при опрессовке электродов. Несмотря на указанные недостатки способа роликовой перфорации, он является предпочтительным для режимов разряда аккумуляторов нормированными токами (A) в диапазоне $(0,2\text{—}0,5) C_{\text{ном}}$ по производственным и экономическим соображениям.

С развитием производства стартерных щелочных аккумуляторов в России игольчатый метод перфорации будет более предпочтителен, но для его внедрения потребуются значительные капиталовложения. Российские заводы усовершенствуют роликовый метод перфорации в направлении уменьшения размеров отверстий и увеличения их плотности на единицу поверхности. Так, Саратовский завод АИТ достиг при роликовом методе таких параметров перфорации, которые обеспечили хорошую работоспособность ламельного электрода в стартерном аккумуляторе для запуска дизельных двигателей железнодорожных локомотивов.

Трубчатые и ламельные электроды отличаются составом активной массы. Плоские ламели используются как в положительных, так и в отрицательных электродах. Трубчатая конструкция используется только в положительных электродах. Отличительной особенностью этого типа электродов является своеобразное расположение гидроксида никеля и никелевых лепестков, которые запрессовываются в трубки под большим давлением в виде тонких чередующихся слоев. В традиционных ламельных электродах активная масса состоит из равномерной смеси гидроксида никеля и графита.

Технологии изготовления традиционных ламельных электродов на зарубежных и отечественных заводах несколько различаются. Помимо различия в способах перфорации ламельной ленты эти отличия сводятся к следующему. Многие зарубежные фирмы предварительно брикетируют активную массу, готовые брикеты укладывают в коробки, после чего заготовка опрессовывается на роликах или в специальном штампе, где ламельная оболочка гофрируется для увеличения ее жесткости. Опрессовка ламельных электродов обеспечивает точность габаритных размеров, что положительно сказывается на качестве аккумуляторов. Используется и более производительный способ изготовления ламельных электродов путем засыпки порошкообразной активной массы. На отечественных заводах положительные

В последние годы в связи с развитием работ по созданию электро-мобилей рядом ведущих зарубежных фирм разработаны безламельные железные электроды спеченного типа с высокими удельными параметрами для никель-железных и воздушно-железных систем. Высокие параметры электродов достигаются за счет использования высокочистых порошков, структура которых позволяет получить высокопрочные тонкие электроды со строго заданной структурой пор.

В России разработано три типа безламельного железного электрода, которые прошли стадию макетно-экспериментальных, опытно-конструкторских и серийных испытаний. К ним относятся: намазной с полимерным связующим, намазной с эпоксидным покрытием и *вальцованный* из восстановленной железной губки. В намазных электродах несущей основой является растяжная стальная решетка, в вальцованных — тканая стальная сетка или стальная растяжная решетка. Каждый из указанных типов имеет свои достоинства и недостатки. Намазные электроды не требуют предварительного восстановления оксидов железа, процесс намазки осуществляется на стандартном высокопроизводительном оборудовании, что обуславливает низкие трудоемкость и себестоимость. Однако использование влажной пасты ограничивает возможность уплотнения активной массы, что снижает содержание ее в единице объема электрода. Кроме того, применение влажной пасты, полимерного связующего или эпоксидной добавки требует дополнительной термообработки электродов для удаления влаги, летучих растворителей и полимеризации связующего материала. Вальцованный электрод из *железной губки* требует предварительного восстановления оксидов железа, а электрод из магнетита — специального оборудования для прокатки оксидов с полимерным связующим. В последнем случае также требуется термообработка готовых электродов. Достоинством вальцованного электрода является высокая плотность активной массы, что обеспечивает лучшие удельные объемные параметры электродов и аккумуляторов. Однако для электродов из железной губки требуется довольно большая закладка железа на 1 А · ч номинальной емкости, так как в противном случае электрод не обладает достаточной прочностью. В настоящее время в серийное производство внедрен только вальцованный электрод из железной губки. Восстановленное губчатое железо обладает специфической разветвленной формой частиц, что обуславливает его хорошую прессуемость при необходимой электрохимической активности. Это обеспечивает достаточно высокую стабильность вальцованных электродов, что и решило выбор на современном этапе в его пользу. Кроме того, толщину железного вальцованного электрода можно варьировать в достаточно широком диапазоне

Таблица 4.3.2. Сравнительные технические параметры железных электродов

Параметр	Ламельный	Прессованный железомедный	Вальцованный из железной губки	Вальцованный из магнетита с полиэтиленом	Намазной	
					с эпоксидной смолой	с полиэтиленом
Плотность активной массы (по железу), г/см ³	1,32	1,55	2,3	2,1	1,47	1,47
Удельная емкость электрода:						
А · ч/см ³	0,24	0,43	0,46	0,52	0,37	0,37
А · ч/г	0,07	0,13	0,12	0,14	0,10	0,10
Срок службы, циклы	До 2000	До 3000	1500	1100	1100	1100
Удельный расход железа, г/(А · ч)	5,5	3,5	5	4	4	4

(0,6—2,0 мм), что позволяет обеспечивать на электродах как тяговые, так и стартерные режимы разряда. Эти электроды имеют достаточно высокую удельную емкость (табл. 4.3.2).

Активная масса железного электрода. Железный электрод с высоким коэффициентом использования активного компонента можно изготовить только из весьма чистого оксидно-железного сырья. Исследования наглядно показывают, что введение в электродную массу сотых долей процента алюминия, марганца, магния, кальция, титана, хрома и некоторых других элементов вызывает снижение коэффициента использования железа на единицы процента. По своей склонности к отравлению малыми количествами примесей и числу примесей, способных вызвать отравление, железный электрод не имеет себе равных среди других электродов ХИТ. Положение усугубляется еще и тем, что многие из вредных для железного электрода примесей являются постоянными спутниками железа в рудах и техническом металле. Подобные свойства железа как электродного материала заставляют разработчиков аккумуляторов решать задачу об оптимальной чистоте применяемого сырья, поскольку с повышением чистоты растет стоимость. Кривая зависимости коэффициента использования от чистоты в области малого содержания примесей поднимается все медленнее, а кривая стоимости, напротив, все круче загибается вверх. Следует принять во внимание, что пределы повышения удельной энергии совре-

менных никель-железных аккумуляторов за счет увеличения коэффициента использования железа относительно невелики.

Отечественная аккумуляторная промышленность на протяжении последних 30 лет в качестве основного сырья для отрицательного электродного материала использует концентраты железных руд Кривого Рога и Курской магнитной аномалии. Суммарное массовое содержание вредных для железного электрода примесей в этих концентратах колеблется в пределах 0,2—0,3 %. Тем не менее, в большинстве случаев электроды из указанного материала по набору емкости и значению емкости при длительном циклировании отвечают требованиям соответствующих стандартов на аккумуляторы.

Превышение нормы загрязнений электродных материалов загораживает набор емкости при приемосдаточных испытаниях. Однако замедление формирования аккумуляторов не единственный недостаток загрязненных железорудных материалов. Эти материалы помимо примесей, вредных для железного электрода, содержат и химические элементы, способные снижать работоспособность положительного электрода. К числу таких элементов относятся кремний и алюминий, растворимые в щелочном электролите. Их постепенный переход в работающем аккумуляторе с отрицательного электрода на положительный может приводить к снижению емкости последнего, а вместе с ним и аккумулятора в целом значительно раньше, чем это предусматривается требованиями стандартов на наработку. Это более существенный недостаток, чем замедление набора емкости на несколько циклов. Устранение подобного положения возможно лишь при условии применения чистого оксидно-железного сырья. Как известно, все зарубежные фирмы готовили электродный материал не из природных, а из искусственных оксидов железа. Как следует из табл. 4.3.3, зарубежные фирмы применяют более чистые оксидно-железные материалы.

При учете нестабильности состава природного сырья и ограничения возможности существующих способов обогащения железных руд, можно прийти к выводу, что для создания надежной сырьевой базы аккумуляторной промышленности следует организовать производство искусственных оксидно-железных материалов. Такое производство может быть построено по различным технологическим схемам. Из рассмотренных в отечественной и мировой практике способов получения чистых оксидно-железных материалов выбор остановлен на довольно простом методе получения оксидов железа. На основе освоенных в металлургической промышленности способов производства порошков из расплава распылением в воду получают исходный железный порошок, изготовленный из полупродукта, в котором

Таблица 4.3.3. Химический состав оксидно-железных материалов, используемых в отрицательном электроде тяговых аккумуляторов в России и за рубежом

Производитель и тип материала	Требования или фактические данные	Массовое содержание примесей, % по отношению к содержанию железа					
		Al	Si	Ca	Mg	Mn	Ti
SAFT	Фактические данные	0,024	0,085	0,022	0,011	0,02	0,017
NIFE	То же	0,017	0,08	0,02	0,011	0,017	—
Россия:							
Искусственный оксид железа	ОСТ 16-509-001—73	0,02	—	0,02	0,02	0,032	0,02
	Фактические данные	0,029	—	0,036	0,012	0,043	0,017
Природные концентраты:	ТТ-1-45	0,05	0,3	0,03	0,03	0,03	0,02
криворожская руда «Синька»	Фактические данные	0,018	1,5	0,08	0,03	0,04	0,02
магнетитовый суперконцентрат	То же	0,1	2	0,03	0,04	0,04	0,02

содержание вредных примесей минимально. Далее порошок подвергают окислению либо в кислоте для получения магнетита, пригодного для применения в ламельных электродах, либо термически для последующего восстановления его водородом или сажей с целью получения железной губки для безламельных электродов.

Сепараторы. К сепараторам, используемым в тяговых никель-железных аккумуляторах, предъявляются следующие требования: надежное разделение разноименных пластин, обеспечение хорошего доступа электролита к поверхности электродов, обеспечение отвода газов и свободного оседания шлама в межэлектродном пространстве, устойчивость к воздействию щелочи, длительный срок службы в диапазоне температур от +45 до -40 °С при воздействии давления, возникающего в блоке электродов вследствие набухания активной массы. Наиболее известными сепараторами, применяемыми в мировой практике при производстве щелочных аккумуляторов, являются: эбонитовые палочки; шнуровой сепаратор из резины или пластифицированного поливинилхлорида, который наносится на электрод механически или методом экструзии; сетчатые сепараторы из полиэтилена с дополнительной защитой ребер (боковых кромок) электрода, а также

сепараторы из поливинилхлоридной пленки, перфорированные и гофрированные или растяжные с предварительной просечкой пленки. На практике применяются все перечисленные типы сепараторов, основанием для их выбора служат режимы заряда-разряда, экономические, технологические и сырьевые возможности предприятия. Вместе с тем, предпочтение следует отдать сепаратору из полимерной жилки, нанесенной непосредственно на поверхность электрода, поскольку он отвечает всем требованиям, предъявляемым к сепараторам в никель-железном аккумуляторе, а технология нанесения жилки на электрод хорошо механизмуется.

Электролит. Исходными материалами для электролита аккумуляторов являются растворы NaOH или KOH. Состав электролита, используемого для отечественных тяговых аккумуляторов, отличается от применяемого зарубежными фирмами. В России применяются два состава электролита: так называемый «летний» раствор NaOH плотностью 1,2 г/см³ с добавкой 5—10 г/л LiOH (для работы при температуре от 15 до 60 °С) и «зимний» раствор KOH плотностью 1,25—1,26 г/см³ без добавки гидроксида лития (для работы при температуре от +15 до -40 °С). Применение натриевого электролита обусловлено его благоприятным влиянием на окисдно-никелевый электрод при повышенной температуре. Активирующее влияние на указанный электрод в условиях повышенной температуры оказывает добавка гидроксида лития. Калиевый электролит является предпочтительным для работы при низкой температуре вследствие его более высокой электропроводности, а также более низкой температуры замерзания. Натриево-литиевый электролит наиболее широко используется в России в шахтных батареях, где имеет место повышенная температура эксплуатации, и в батареях для безрельсового напольного транспорта, работающих в обогреваемых помещениях.

Зарубежные фирмы применяют для щелочных аккумуляторов исключительно калиевый электролит с добавкой гидроксида лития. Это объясняется тем, что калиевый электролит марок ЧДА и ХЧ содержит значительно меньше примесей и соответствует чистоте применяемой активной массы.

В отечественных аккумуляторах для изготовления калиевого электролита используется KOH марок Ч и ЧДА, а для приготовления натриевого электролита — технический NaOH. Количество вредных примесей в последнем заметно больше, чем в калиевом электролите, однако в связи с использованием природных руд для железного электрода, содержащих значительное количество растворимых примесей (Al, Si), использование высокочистого электролита для таких никель-железных

аккумуляторов нецелесообразно. При переходе на более чистое железосодержащее сырье, очевидно, возникнет необходимость в использовании более чистого натриевого электролита марок Ч и ЧДА.

С повышением удельной энергии аккумуляторов снижается удельный расход электролита на 1 А · ч емкости, поэтому рекомендуется увеличить плотность электролита для первоначальной заливки до 1,23—1,26 г/см³ и количество LiOH — до 10—12 г/л. Повышение плотности заливочного электролита обусловлено разбавлением его в процессе пропитки и формировки [4.1.4, 4.3.4]. Экспериментальные данные, полученные при анализе электролита энергоемких аккумуляторов, показали, что фактическая плотность электролита оказывается выше плотности, рассчитанной на основании данных анализа по содержанию NaOH. Это расхождение объясняется присутствием в электролите иона SO_4^{2-} , концентрация которого значительно возрастает с введением активирующей добавки кобальта в положительную активную массу и уменьшением количества электролита, приходящегося на единицу активной массы в модернизированных и энергоемких аккумуляторах (например, типа ТНЖК). Расчет показал, что в таких аккумуляторах в электролите содержится около 30 г/л Na_2SO_4 . При этом измеренная плотность электролита оказывается больше соответствующей данным химического анализа по концентрации NaOH почти на 0,03 г/см³, что может привести к снижению емкости аккумулятора на 5 %. Для калиевого электролита, в котором растворимость сульфата значительно ниже, чем в растворе NaOH, изменение плотности будет значительно меньше.

Снижение концентрации щелочи в электролите вызывают карбонаты, накапливающиеся в работающих никель-железных аккумуляторах. Одним из процессов накопления карбонатов, особенно в энергоемких аккумуляторах, является окисление графита в положительном электроде, резко ускоряющееся при интенсификации работы аккумуляторов и повышении температуры. Экспериментально установлено, что накоплению карбонатов в электролите за счет окисления графита соответствует выражение:

$$\rho_k = (1,18 \cdot 10^{-3}) n A C_{\text{ном}} / V,$$

где ρ_k — концентрация Na_2CO_3 , г/л; n — количество циклов; A — расход Ni + Co на 1 А · ч номинальной емкости; $C_{\text{ном}}$ — номинальная емкость аккумулятора, А · ч; V — объем электролита.

Наиболее надежным способом предотвращения карбонизации следует считать применение вентиляционной пробки. Снижение

интенсивности карбонизации достигается применением неокисляющихся графитов в положительной активной массе.

6) Конструкции и характеристики аккумуляторов и АБ

Конструкции. Никель-железные аккумуляторы и аккумуляторные батареи выпускаются в виде призматической формы. Конструктивно аккумулятор состоит из блока разноименных электродов (оксидно-никелевого и железного), разделенных сепараторами. Одноименные электроды прочно связаны между собой механическим соединением токоведущих ушек через болтовое соединение или приваркой загнутых ушек электродов к токоведущему мосту. Каждый мост снабжен общим борном, который через крышку аккумулятора выводится наружу и служит для соединения аккумуляторов в последовательную или параллельную цепь при помощи металлических токоведущих планок (перемычек). Блок электродов помещен в бак с крышкой и перед проверкой или эксплуатацией заливается натриевой или калиевой щелочью. В крышке аккумулятора имеется вентиляционная клапанная пробка, которая служит для заливки электролита, доливки воды и выпуска газов, образующихся в процессе электрохимических реакций в аккумуляторе. В связи с тем что на заряженном железном электроде постоянно идет процесс саморазряда с выделением водорода, а в процессе заряда практически с самого начала выделяется водород, герметизация никель-железного аккумулятора невозможна. Поэтому никель-железный аккумулятор может эксплуатироваться только с клапанной пробкой, особенно в режиме с глубиной разряда 100 % при циклировании заряд — разряд.

Стандарты и обозначения. Общие технические условия для никель-железных аккумуляторов отражены в ГОСТ 26500—85* «Аккумуляторы щелочные никель-железные тяговые. Общие технические условия», который распространяется на аккумуляторы емкостью свыше 150 А·ч, предназначенные для питания электродвигателей рудничных электровозов и машин напольного безрельсового электрифицированного транспорта в условиях эксплуатации групп М26 и М28 по ГОСТ 17516—72** на высоте над уровнем моря до 2000 м. Обозначения и габаритные размеры даны в ГОСТ 26992—86.

Аккумуляторы выпускаются как для внутрироссийских поставок, так и для поставок на экспорт. Для внутренних поставок в условном обозначении аккумуляторов и батарей из них буквы и цифры означают:

цифры перед буквами — количество последовательно соединенных аккумуляторов в батарее;

Т, ТП, В — область применения (тяговый, тепловозный, вагонный);

НЖ — электрохимическая система (никель-железная);

К — комбинированные электроды; Ш — назначение (шахтный);

цифры после букв — номинальная емкость в ампер-часах;

буквы после указания емкости означают:

П — пластмассовый корпус аккумулятора;

В — высокий; М — модернизированный;

У, Т — климатическое исполнение (умеренный, тропический климат);

2; 5 — категория размещения по ГОСТ 15150—69*.

Обозначения по международной системе означают:

цифры перед буквами — количество последовательно соединенных аккумуляторов в батарее;

F — никель-железная система;

L, M, H, X — буквы, означающие режим разряда, отвечающий нормированным токам;

L — длительный (до $0,5 C_{ном}$); M — средний (выше $0,5$ до $3,5 C_{ном}$);

H — короткий (выше $3,5$ до $7 C_{ном}$); X — сверхкороткий (выше $7 C_{ном}$).

За этой группой букв следует группа цифр, обозначающих емкость аккумулятора в ампер-часах. Буквы, следующие за цифрами, означают материал исполнения корпуса аккумулятора: P — из пластического материала. Далее знак дефис (-) и могут быть указаны варианты исполнения в типоразмерном ряду аккумуляторов или другие конструктивные особенности по системе обозначений, принятой предприятием-изготовителем, а затем после второго знака дефис, при необходимости, указываются климатическое исполнение и категория размещения по ГОСТ 15150—69*.

Например, FM 280P-П-У5 — никель-железный аккумулятор среднего режима разряда с номинальной емкостью 280 А·ч в пластическом корпусе, климатическое исполнение У, категория размещения 5.

Электрические и эксплуатационные характеристики. Номинальное напряжение никель-железного аккумулятора независимо от назначения равно 1,2 В. Номинальная емкость в ампер-часах — это емкость аккумулятора (батареи), полученная при его разряде током, составляющим 0,2 от номинальной емкости до напряжения не ниже 1,0 В. Начальное, среднее и конечное напряжение должно соответствовать величинам, указанным в табл. 4.3.4.

Основные параметры никель-железных аккумуляторов представлены в табл. 4.3.5. Большой интерес представляет величина $U_{p.c}$

интенсивности карбонизации достигается применением неокисляющихся графитов в положительной активной массе.

6) Конструкции и характеристики аккумуляторов и АБ

Конструкции. Никель-железные аккумуляторы и аккумуляторные батареи выпускаются в виде призматической формы. Конструктивно аккумулятор состоит из блока разноименных электродов (оксидно-никелевого и железного), разделенных сепараторами. Одноименные электроды прочно связаны между собой механическим соединением токоведущих ушек через болтовое соединение или приваркой загнутых ушек электродов к токоведущему мосту. Каждый мост снабжен общим борном, который через крышку аккумулятора выводится наружу и служит для соединения аккумуляторов в последовательную или параллельную цепь при помощи металлических токоведущих планок (перемычек). Блок электродов помещен в бак с крышкой и перед проверкой или эксплуатацией заливается натриевой или калиевой щелочью. В крышке аккумулятора имеется вентиляционная клапанная пробка, которая служит для заливки электролита, доливки воды и выпуска газов, образующихся в процессе электрохимических реакций в аккумуляторе. В связи с тем что на заряженном железном электроде постоянно идет процесс саморазряда с выделением водорода, а в процессе заряда практически с самого начала выделяется водород, герметизация никель-железного аккумулятора невозможна. Поэтому никель-железный аккумулятор может эксплуатироваться только с клапанной пробкой, особенно в режиме с глубиной разряда 100 % при циклировании заряд — разряд.

Стандарты и обозначения. Общие технические условия для никель-железных аккумуляторов отражены в ГОСТ 26500—85* «Аккумуляторы щелочные никель-железные тяговые. Общие технические условия», который распространяется на аккумуляторы емкостью свыше 150 А·ч, предназначенные для питания электродвигателей рудничных электровозов и машин напольного безрельсового электрифицированного транспорта в условиях эксплуатации групп М26 и М28 по ГОСТ 17516—72** на высоте над уровнем моря до 2000 м. Обозначения и габаритные размеры даны в ГОСТ 26992—86.

Аккумуляторы выпускаются как для внутрироссийских поставок, так и для поставок на экспорт. Для внутренних поставок в условном обозначении аккумуляторов и батарей из них буквы и цифры означают:

цифры перед буквами — количество последовательно соединенных аккумуляторов в батарее;

Т, ТП, В — область применения (тяговый, тепловозный, вагонный);

НЖ — электрохимическая система (никель-железная);

К — комбинированные электроды; Ш — назначение (шахтный);

цифры после букв — номинальная емкость в ампер-часах;

буквы после указания емкости означают:

П — пластмассовый корпус аккумулятора;

В — высокий; М — модернизированный;

У, Т — климатическое исполнение (умеренный, тропический климат);

2; 5 — категория размещения по ГОСТ 15150—69*.

Обозначения по международной системе означают:

цифры перед буквами — количество последовательно соединенных аккумуляторов в батарее;

F — никель-железная система;

L, M, H, X — буквы, означающие режим разряда, отвечающий нормированным токам:

L — длительный (до $0,5 C_{ном}$); M — средний (выше $0,5$ до $3,5 C_{ном}$);

H — короткий (выше $3,5$ до $7 C_{ном}$); X — сверхкороткий (выше $7 C_{ном}$).

За этой группой букв следует группа цифр, обозначающих емкость аккумулятора в ампер-часах. Буквы, следующие за цифрами, означают материал исполнения корпуса аккумулятора: P — из пластического материала. Далее знак дефис (-) и могут быть указаны варианты исполнения в типоразмерном ряду аккумуляторов или другие конструктивные особенности по системе обозначений, принятой предприятием-изготовителем, а затем после второго знака дефис, при необходимости, указываются климатическое исполнение и категория размещения по ГОСТ 15150—69*.

Например, FM 280P-П-У5 — никель-железный аккумулятор среднего режима разряда с номинальной емкостью 280 А·ч в пластическом корпусе, климатическое исполнение У, категория размещения 5.

Электрические и эксплуатационные характеристики. Номинальное напряжение никель-железного аккумулятора независимо от назначения равно 1,2 В. Номинальная емкость в ампер-часах — это емкость аккумулятора (батареи), полученная при его разряде током, составляющим 0,2 от номинальной емкости до напряжения не ниже 1,0 В. Начальное, среднее и конечное напряжение должно соответствовать величинам, указанным в табл. 4.3.4.

Основные параметры никель-железных аккумуляторов представлены в табл. 4.3.5. Большой интерес представляет величина $U_{p.c}$

Окончание табл. 4.3.5

Марка аккумулятора. Объект применения. Марка АБ	Документ	Размеры $L \times B \times H$, мм	Масса с электро- литом, кг	Удельная энергия		Заряд		Разряд		Нара- ботка, циклы
				Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³	Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	
ТНЖК-500-У2. Электропозвучники. 36ТНЖК-500-У2, 40ТНЖК-500-У2	ТУ 16-563.054—86 (ИКСЖ.563337. 002ТУ)	130×167× ×485	21,6	27,7	57	110	7	100— 167	5—3	1000
ТНЖ-600-У2. Элек- тропозвучники. 24ТНЖ-600-У2, 36ТНЖ-600-У2	ТУ 16-563.054—86 (ИКСЖ.563337. 002ТУ)	155×167× ×561	37	26	54	150	6	120— 180	5—3	1200
ТНЖШ-500-У5. Шахтные электрово- зы. 96ТНЖШ-500-У5, 112ТНЖШ-500-У5	ТУ 16-563.055—86 (ИКСЖ.563337. 010ТУ)	155×167× ×538	27	22,2	43,1	125	6	100— 150	5—3	1000
ТНЖШ-550-У5. Шахтные электрово- зы. 90ТНЖШ-550-У5, 102ТНЖШ-550-У5, 112ТНЖШ-550-У5, 125ТНЖШ-550-У5	—	130×167× ×586	25	27	51,9	140	6	110— 165	5—3	1000
ТНЖ-550-У2. Же- лезнодорожные ло- комотивы. 46ТНЖ-550-У2	ТУ 16-529.913—78	251×195× ×484	45	14,7	27,8	150	6	110, 220, 800	5 ч, 1 с, 15 с	750

* Длина × ширина × высота.

на среднее напряжение разряда оказывает конструкция электродов, токоведущих узлов, сепараторов. Для форсированных режимов разряда толщина электродов играет решающую роль [4.1.4].

Полное *сопротивление аккумулятора* является суммой активного $R_{ом}$ и поляризационного $R_{п}$ сопротивлений (см. часть 1). Значение $R_{ом}$ зависит от степени разряженности и конструкции аккумулятора, состояния электролита и температуры. Значение $R_{п}$ зависит от тока, степени разряженности аккумулятора и температуры. Нормированным сопротивлением называют произведение внутреннего сопротивления R на номинальную емкость $C_{ном}$ (см. часть 1). Нормированное сопротивление тяговых никель-железных аккумуляторов, определенное из вольт-амперных характеристик, составляет 0,2—0,5 Ом · А · ч. При средних режимах работы тяговых аккумуляторов (плотность тока на электродах приблизительно равна 1 А/дм²) поляризационное сопротивление составляет значительную часть полного внутреннего сопротивления. Между отдельными частями аккумулятора распределение внутреннего сопротивления оценивается в следующих долях: тоководящий узел 10—15 %, электролит — 10 %, оксидно-никелевый электрод — 60—65 %. Высокое внутреннее сопротивление аккумулятора, большая продолжительность нагрева (20—30 ч для батарей и 4—5 ч для отдельных аккумуляторов), определяемая отношением теплоемкости аккумулятора к скорости теплоотдачи, обуславливают неизбежность повышения температуры аккумулятора. Энергетические характеристики тяговых никель-железных аккумуляторов зависят от тока разряда, тока заряда и температуры разряда и заряда.

На примере аккумулятора емкостью 350 А · ч с ламельными электродами покажем зависимость энергетических характеристик: емкости, среднего разрядного напряжения и энергии — от тока разряда (рис. 4.3.2). Из приведенных данных следует, что превышение нормированного тока разряда бата-

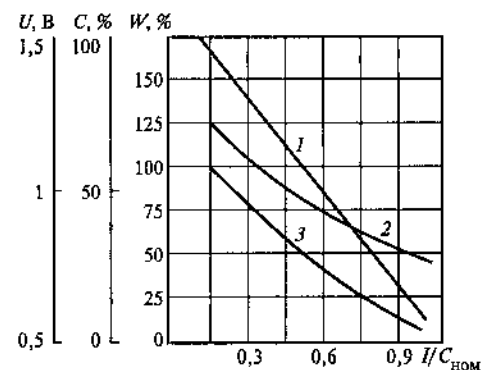


Рис. 4.3.2. Зависимость емкости (1), среднего напряжения разряда (2) и энергии (3) при разряде до 0,8 В от нормированного тока разряда ламельного ПЖ-аккумулятора емкостью 350 А · ч

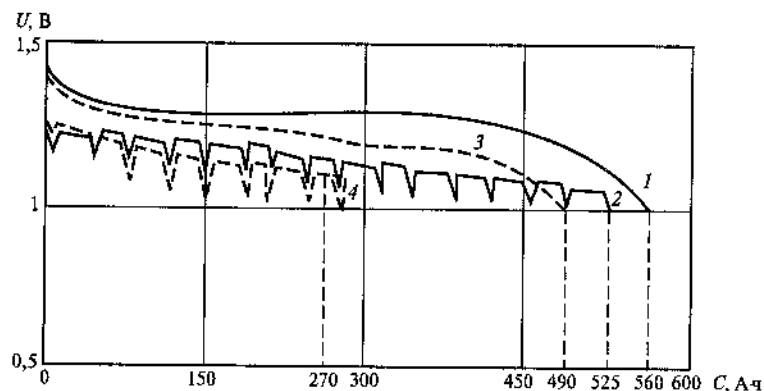


Рис. 4.3.3. Разрядные характеристики аккумуляторов ТНЖШ-500-У5 и ТНЖ-350: 1, 2 — ТНЖШ-500-У5; 3, 4 — ТНЖ-350; 1, 3 — номинальный режим; 2, 4 — условно-тяговый режим

реи выше $0,2 C_{\text{ном}}$, при котором определяется значение номинальной емкости, приводит к снижению энергетических характеристик, что и подтверждается на практике. Часто без учета этой особенности потребитель рассчитывает на отдачу номинальной емкости, объясняя невысокую энергию плохим состоянием батареи. Для примера на рис. 4.3.3 показаны разрядные характеристики шахтных батарей из аккумуляторов ТНЖ-350 и ТНЖШ-500-У5, которые при номинальном нормированном токе разряда $0,2 C_{\text{ном}}$ отдают соответственно 490 и 560 А · ч, а в эксплуатационном режиме, где нормированный ток разряда для батареи емкостью 350 А · ч достигает $0,6 C_{\text{ном}}$, емкость составила только 270 А · ч. Для батареи емкостью 500 А · ч эксплуатационный режим на том же электровозе — $0,4 C_{\text{ном}}$, а фактическая емкость — 525 А · ч. При этом следует иметь в виду, что с увеличением тока разряда снижается конечное напряжение разряда батареи. Например, при разряде номинальным нормированным током $0,2 C_{\text{ном}}$ конечное напряжение устанавливается 1 В, при разряде током $0,33 C_{\text{ном}}$ конечное напряжение — 0,8 В. Следовательно, напряжение батареи рекомендуется подбирать не по номинальным параметрам батареи, а по фактическим токам разряда, которые предполагаются в эксплуатации. Чтобы повысить среднее напряжение разряда при нормированных токах разряда более чем $0,2 C_{\text{ном}}$, необходимо увеличить количество электродов в аккумуляторе при соответствующем уменьшении толщины электродов. Этим достигается снижение плотности тока разряда и соответственно увеличива-

ется среднее напряжение разряда. Однако номинальная емкость аккумулятора при этом также снижается. Поэтому оптимизация энергетических характеристик тяговой щелочной батареи является сложной технической задачей, которую должны профессионально решать как потребители, так и разработчики тяговых батарей.

Повышение удельной энергии в никель-железном аккумуляторе ограничивается высоким тепловыделением. Как следует из табл. 4.3.5, удельная объемная энергия щелочных тяговых аккумуляторов колеблется в диапазоне 40—65 Вт · ч/дм³. Это значение зависит от объекта и условий эксплуатации. На практике придерживаются такой точки зрения: если батарея эксплуатируется при повышенной температуре, например, в глубоких шахтах Донбасса, где температура окружающей среды около +30 °С, а температура электролита при интенсивной работе шахтного электровоза достигает 60—70 °С, то не следует на электровоз ставить энергоемкие батареи, так как высокотемпературный режим работы батарей в 2—3 раза сокращает срок их службы. В условиях менее напряженных по температуре (например, на электропогрузчиках), рационально применение энергоемких батарей, так как их характеристики существенно влияют на характеристики машины в целом. Поэтому при выборе никель-железной батареи необходимо учитывать температурный режим ее работы. Как видно из рис. 4.3.4, при высоких токах заряда кривая зависимости энергии от температуры проходит через максимум. Емкость аккумуляторов и батарей также зависит от температуры заряда (рис. 4.3.5).

Что касается характеристик аккумуляторов при температуре ниже 0 °С, то однозначно охарактеризовать всю группу никель-железных аккумуляторов не представляется возможным. Никель-железный аккумулятор предпочтителен для использования при положительной температуре. При отрицательной температуре более предпочтителен никель-кадмиевый аккумулятор. И те и другие аккумуляторы сохраняют работоспособность после пребывания при температуре −50 °С, но разрядные характеристики при отрицательной температуре в сильной степени зависят от соотношения активной массы в положительном и отрицательном электродах и закладки никеля и железа на 1 А · ч емкости. Например, тяговые ламельные никель-железные аккумуляторы (ТНЖ) при −20 °С отдают 40 % номинальной емкости, аккумуляторы с безламельными железными электродами (ТНЖК) отдают 60 % номинальной емкости, никель-кадмиевые аккумуляторы с ламельными электродами отдают более 60 % номинальной емкости. В целях повышения емкостных характеристик при отрицательной температуре в железный электрод никель-железного аккумулятора

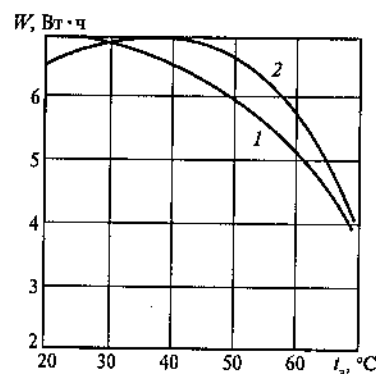


Рис. 4.3.4. Зависимость разрядной энергии никель-железного аккумулятора от температуры заряда при плотности тока заряда 90 А/м^2 (кривая 1) и 200 А/м^2 (кривая 2). Плотность тока разряда — 70 мА/см^2

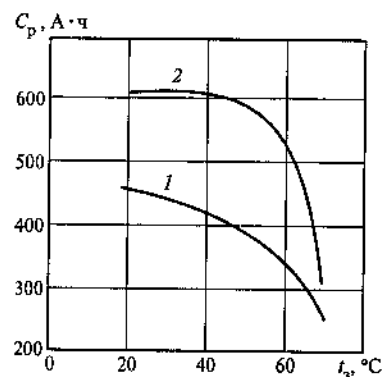


Рис. 4.3.5. Зависимость емкости аккумуляторов ТНЖ-350 (кривая 1) и ТНЖШ-500-У5 (кривая 2) от температуры заряда. Нормированный ток заряда $0,25 C_{ном}$. Нормированный ток разряда $0,2 C_{ном}$

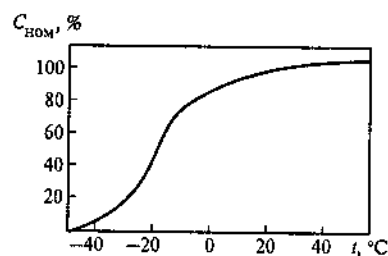


Рис. 4.3.6. Зависимость разрядной емкости аккумулятора ВПЖ-300 от температуры окружающей среды. Заряд нормированным током $0,25 C_{ном}$ при 20°C

закладывают компоненты с емкостью, которая в 2—3 раза больше, чем емкость аккумуляторов, работающих в диапазоне положительных температур. Так, вагонные аккумуляторы ВНЖ-300 и ВЖК-300 при заряде малыми токами при температуре -50°C отдают соответственно 30 и 50 %, а при -20°C — не менее 80 % номинальной емкости. Емкость ВНЖ-300, заряженного при $+20^\circ\text{C}$ и разряженного при различной температуре окружающей среды, приведена на рис. 4.3.6. У тепловозных никель-железных аккумуляторных батарей с безламельным железным электродом (ТПНЖК-250) при -20°C сохраняется 80 % емкости.

Никель-железные аккумуляторы заметно уступают по удельной энергии свинцовым, но превосходят последние по сроку службы. Основными условиями при создании никель-железных аккумуляторов,

обеспечивающими высокий срок службы, являются: чистота исходных материалов для приготовления активной массы; качество сепараторов, предотвращающих оседание в них шлама, который приводит к микрокоротким замыканиям; оптимальная удельная энергия для конкретных условий эксплуатации; качество электродов, обеспечивающих доступ электролита к активной массе и удержание активной массы в ламели или на основе электрода; оптимальная конструкция аккумулятора, обеспечивающая работу электродов достаточным количеством электролита, и высокое сопротивление изоляции бака аккумулятора. При выполнении этих условий и соблюдении правил эксплуатации никель-железный аккумулятор способен работать в течение 1000—1500 полных зарядно-разрядных циклов, а в режиме постоянного подзаряда (вагоны и железнодорожные локомотивы) оставаться работоспособными 10—12 лет. Сравнительно длительный срок службы щелочных тяговых аккумуляторов связан с их нечувствительностью к перезарядам и глубоким разрядам в отличие от аналогичных свинцовых аккумуляторов. Вместе с тем нельзя не учитывать тех факторов, которые снижают срок службы аккумуляторов. Одним из главных факторов, отрицательно сказывающихся на сроке службы аккумулятора, является осуществление заряда при температуре выше 45°C . Как показано на рис. 4.3.5, емкость аккумуляторов ТНЖ-350 и ТНЖШ-500-У5 снижается почти вдвое, причем чем больше удельная энергия аккумулятора, тем интенсивнее тепловыделение и тем круче кривая потери емкости. Циклирование аккумуляторов при повышенной температуре (60°C) приводит к снижению коэффициента использования никеля на положительном электроде в среднем на 30—40 %. Возобновление циклирования при нормальной температуре несколько повышает коэффициент использования никеля, но не до первоначального значения. При температуре 60°C активирующие добавки кобальта в оксидно-никелевый электрод несколько ослабляют снижение коэффициента использования никеля, но не исключают его. Из рис. 4.3.7 следует, что начиная с 50-го цикла емкость аккумулятора, циклирующегося при повышенной температуре, заметно снижается и к 125-му циклу становится ниже номинальной. В то же время контрольный аккумулятор, циклировавшийся при температуре электролита не выше 40°C , сохранял до 300-го цикла емкость выше номинальной.

По ресурсу работы и режимам заряда никель-железных аккумуляторов можно сделать следующие выводы.

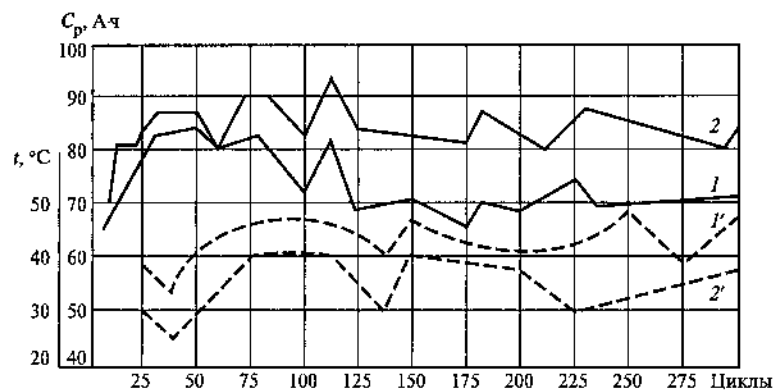


Рис. 4.3.7. Изменение емкости (кривые 1, 2) и температуры (кривые 1', 2') аккумулятора НЖ-75 при непрерывном циклировании:

1, 1' — аккумулятор в теплоизоляции; 2, 2' — контрольный аккумулятор

Аккумуляторы сохраняют достаточно большой срок службы (более 1000 циклов), если температура электролита не поднимается выше 45 °C.

Повышение плотности тока заряда до 200 А/м² (3-часовой режим заряда) мало влияет на отдачу по емкости и по энергии. Следовательно, при соблюдении температурного режима работы аккумулятора ускоренные режимы заряда приемлемы.

Существенное влияние на срок службы никель-железного аккумулятора оказывают плотность и состав электролита. Важную роль играет наличие карбонатов в электролите. Превышение нормы по карбонатам в электролите (70 г/л) и длительное циклирование аккумуляторов в 1,5—2 раза снижают емкостные характеристики батареи и ужесточают температурный режим работы аккумулятора, так как зарядная емкость сообщается из расчета номинальной емкости, а фактическая емкость будет значительно ниже. Избыток зарядной энергии идет на разогрев аккумулятора и на разложение воды.

Тепловой режим работы аккумулятора. В связи с вышеизложенными особенностями никель-железных аккумуляторов, связанными с влиянием температурных режимов эксплуатации на энергетические характеристики и срок службы батарей, целесообразно более подробно осветить вопрос *тепловыделения никель-железных аккумуляторов*. Этот параметр при эксплуатации существенно влияет на характеристики аккумуляторных батарей.

Для оценки работоспособности проектируемого энергоемкого аккумулятора с точки зрения его температурного режима необходим метод определения теплового режима аккумулятора в условиях эксплуатации. Тепловой режим аккумулятора является функцией нескольких независимых параметров, а именно: токов заряда и разряда, среднего напряжения, температуры окружающей среды, условий естественного или принудительного охлаждения, времени бездействия (обесточивания) батарей, места аккумулятора в батарее и т.п.

Для прогнозирования теплового режима в аккумуляторе наиболее прост для практических целей энтальпийный метод расчета. По этому методу необходимы данные по энтальпиям ΔH соответствующих химических реакций, происходящих при заряде—разряде аккумулятора, и данные о напряжении аккумулятора. Тепловой эффект определяется по уравнениям

$$Q_p = I(E_{3H} - U)\tau;$$

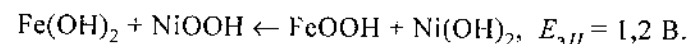
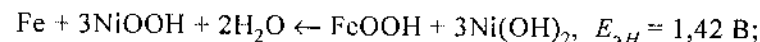
$$Q_3 = I(U - E_{3H})\tau.$$

Согласно опытным и расчетным данным с удовлетворительной точностью для практических расчетов теплового эффекта по энтальпийному методу величину E_{3H} можно принять равной 1,5 В для зарядного и разрядного процессов с глубиной разряда до 1 В. Тогда формулы для количества теплоты можно записать в следующем виде:

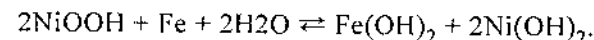
$$Q_3 = \int_0^{\tau} I_3(U_3 - 1,5) d\tau;$$

$$Q_p = \int_0^{\tau} I_p(1,5 - U_p) d\tau.$$

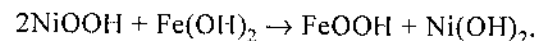
Первая ступень заряда с $E_{3H} = 1,35$ В соответствует совместному протеканию реакций:



Основной зарядно-разрядный процесс с $E_{3H} = 1,5$ В соответствует реакции



Вторая ступень разряда с $E_{3H} = 1,2$ В соответствует реакции



По характеру изменения $E_{\text{эН}}$ глубокий разряд резко повышает тепловой эффект. Следовательно, глубокий разряд НЖ-аккумулятора крайне нежелателен.

Был проведен расчет теплового режима батарей по известной методике [4.3.5] при следующих допущениях: аккумулятор принимается изотропным с точки зрения распределения температуры по объему аккумулятора; теплоемкость аккумулятора в исследуемом диапазоне температуры постоянна; температура окружающей среды постоянна.

Теплоемкость аккумулятора рассчитывалась по уравнению

$$C_p = \sum C_{p,j} m_j,$$

где $C_{p,j}$ — удельная теплоемкость материала j -й группы однородных по материалу элементов; m_j — масса однородных по материалу элементов j -й группы.

Использовались экспериментальные значения среднеарифметических величин начальной и конечной температуры [4.3.6].

Расчеты и эксперименты показали, что разность температуры аккумуляторов, расположенных в углу батарейного ящика и в середине, достигает 15 °С, что крайне нежелательно для нормальной работы батареи. В шахтных батареях, содержащих более сотни аккумуляторов, половина аккумуляторов работает в напряженном тепловом режиме, определяя емкостные характеристики батареи в целом. Направляется в связи с этим одна из простейших рекомендаций: производить через 5—10 зарядно-разрядных циклов перестановку аккумуляторов, при этом средние аккумуляторы должны занять место периферийных и наоборот. Это позволит значительно повысить срок службы батарей.

Целесообразно определить связь энергии тепловыделения с удельной емкостью ТНЖ-аккумуляторов. Повышению удельной емкости (удельной энергии) сопутствует обычно увеличение токов заряда и разряда, а следовательно, и увеличение мощности тепловых потоков. В большинстве случаев повышаются удельные характеристики аккумуляторов за счет увеличения емкости при сохранении габаритных размеров. Это можно объяснить установившимся в производстве и у потребителя рядом определенных ранее типоразмеров аккумуляторов. С учетом того, что

$$U_p = E_3 - I_p R; U_3 = I_3 R + E_3$$

(для простоты расчета R принимается постоянной величиной для заряда и для разряда в пределах разряда до 1 В), уравнения тепловых эффектов можно записать в виде

$$Q_3 = I_3 \tau_3 (I_3 R + E_3 - E_{\text{эН}});$$

$$Q_p = I_p \tau_p (E_{\text{эН}} - E_3 + I_p R).$$

Подставив известные значения $E_3 = 1,4$ В, а $E_{\text{эН}} = 1,5$ В, получим

$$Q_3 = I_3 \tau_3 (I_3 R - 0,1);$$

$$Q_p = I_p \tau_p (0,1 + I_p R).$$

Приняв для упрощения $I_p = I_3 = I$; $\tau = \tau_3 = 1,5 \tau_p$, просуммируем выделение теплоты за зарядно-разрядный цикл:

$$Q_{\text{з.р.}} = I \tau (0,1 + IR) + 1,5 I \tau (IR - 0,1) = I \tau (2,5 IR - 0,05).$$

Поделив обе части уравнения на массу или объем аккумулятора, получим зависимость удельного тепловыделения от удельной емкости, зависящей, в свою очередь, от тока заряда—разряда. Указанная зависимость приведена на рис. 4.3.8 для аккумулятора с габаритными размерами 129×166×655 мм и объемом 14 дм³.

Внутреннее сопротивление аккумулятора. Представляет интерес для разработчиков и потребителей изменение *внутреннего сопротивления никель-железного аккумулятора* в процессе заряда и разряда. Изменение внутреннего сопротивления аккумулятора емкостью 75 А·ч, измеренного методом постоянного тока, показано на рис. 4.3.9. Вольт-амперные характеристики полностью заряженных

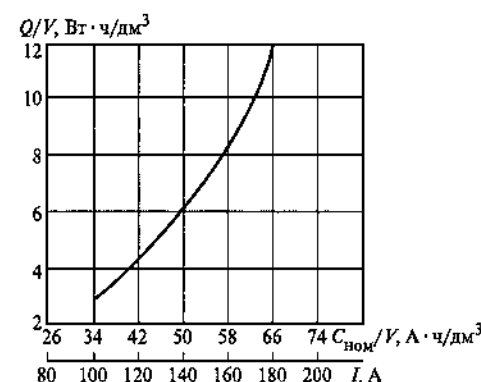


Рис. 4.3.8. Зависимость удельного тепловыделения от удельной емкости ТНЖ-аккумулятора

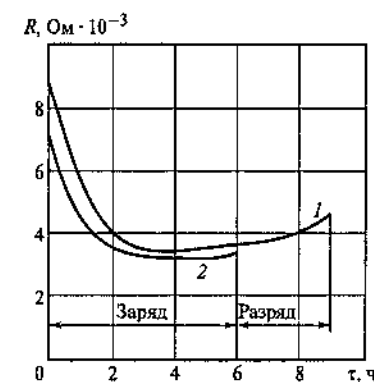


Рис. 4.3.9. Изменение внутреннего сопротивления ламельного НЖ-аккумулятора емкостью 75 А·ч при заряде и разряде:

1 — положительный электрод без кобальта; 2 — с кобальтом

Таблица 4.3.6. Сравнительные параметры аккумуляторов ТНЖК-350 и KEV-42

Тип аккумулятора	Фактическая разрядная емкость при $I_p = 0,2 C_{ном}$, А · ч	Фактическая удельная энергия, Вт · ч/дм ³	Сопротивление аккумулятора, Ом	Нормированное сопротивление аккумулятора, Ом · А · ч	Сопротивление, %	
					положительных электродов	отрицательных электродов
ТНЖК-350	387	78,6	$1,28 \cdot 10^{-3}$	0,45	76,5	23,5
KEV-42	440	58	$0,75 \cdot 10^{-3}$	0,31	59	41

аккумуляторов емкостью 75 А · ч (рис. 4.3.10) подтверждают данные по определению внутреннего сопротивления методом постоянного тока. По вольт-амперным характеристикам $R = \Delta U / \Delta I$ составляет приблизительно $4 \cdot 10^{-3}$ Ом. На рис. 4.3.11 представлены вольт-амперные характеристики аккумуляторов ТНЖК-350 (Россия) и KEV-42 шведского производства (420 А · ч). Из приведенных данных видно, что внутреннее сопротивление аккумулятора KEV-42 почти в 1,5 раза ниже, чем аккумулятора ТНЖК-350. Эта разница объясняется более низким внутренним сопротивлением положительного электрода аккумулятора KEV-42, на долю которого приходится примерно 2/3 внутреннего сопротивления аккумулятора (табл. 4.3.6).

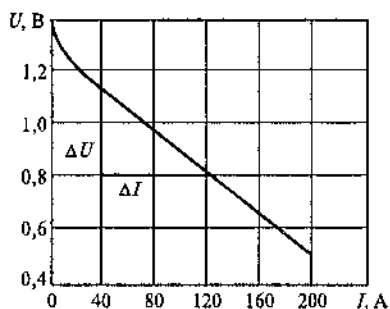


Рис. 4.3.10. Вольт-амперная характеристика ламельного НЖ-аккумулятора емкостью 75 А · ч

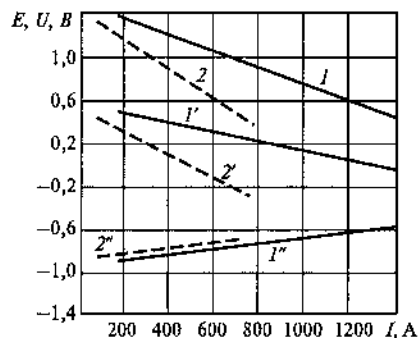


Рис. 4.3.11. Вольт-амперные характеристики (кривые 1, 2), потенциалы положительных (кривые 1', 2') и отрицательных (кривые 1'', 2'') электродов (по цинковому электроду сравнения) тяговых никель-железных аккумуляторов: 2, 2', 2'' — ТНЖК-350; 1, 1', 1'' — KEV-42 (Швеция)

Более низкое сопротивление положительного блока электродов в аккумуляторе KEV-42 вызвано большей степенью открытия ламелей и лучшим контактом ламельных замков на положительном электроде.

Выделение газов. При эксплуатации щелочных никель-железных аккумуляторов полезно знать об объемах и составе газов, выделяющихся в процессе заряда и разряда. Приближенные значения объемов водорода V_{H_2} и кислорода V_{O_2} , выделяющихся во время заряда в никель-железном аккумуляторе, определяются эмпирическими формулами

$$V_{H_2} = 0,2 I_3 \tau_3; \quad V_{O_2} = 0,1 I_3 \tau_3.$$

Более точный расчет объема выделившегося водорода можно провести по уравнению, л:

$$V_{H_2} = 0,392 a I_3 \tau_3,$$

где 0,392 — теоретический объем (при нормальных условиях) водорода при получении электродом емкости 1 А · ч [(л/(А · ч)); a — коэффициент, учитывающий долю зарядной емкости, расходуемой на газовыделение (принимается равным 0,34).

Объем газов, выделяющихся в никель-железных аккумуляторах в процессе хранения их в заряженном состоянии (саморазряд), определяется следующими выражениями [4.3.7].

Для водорода, мл:

$$V_{H_2} = (v_{H_2} / \alpha b_{H_2}) \left(1 - e^{-b_{H_2} \tau} \right),$$

где v_{H_2} — начальная скорость выделения водорода, мл/мин; $\alpha = (1,26 - 2)$ — относительный коэффициент, зависящий от времени, прошедшего с момента окончания заряда до закрытия крышки клапана; $b_{H_2} = 0,023 \text{ мин}^{-1}$ — постоянный коэффициент; τ — время саморазряда батареи, мин;

$$v_{H_2} = \theta_{H_2} C_{ном} m,$$

где θ_{H_2} — коэффициент пропорциональности, для никель-железного аккумулятора $\theta_{H_2} = 0,18$, для никель-кадмиевого $\theta_{H_2} = 0,07$; m — число аккумуляторов в батарее;

Таблица 4.3.7. Интенсивность выделения водорода, тепла и расход охлаждающего воздуха при заряде аккумуляторов

Тип аккумулятора	Выделение водорода за 7 ч заряда		Интенсивность тепловыделения при заряде, Вт	Ориентировочный расход воздуха, имеющего температуру не выше 30 °С, м³/ч
	Ток заряда, А	Объем H ₂ , л		
ТНЖ-250	62,5	87,5	16,5	20
ТНЖ-300	75	105	19	22
ТНЖ-350	90	126	22,5	24
ТНЖ-450	125	175	29	28
ТНЖ-950	180	304	50	34

для кислорода, мл:

$$V_{O_2} = (v_{O_2} / \alpha b_{O_2}) (1 - e^{-b_{O_2} \tau}),$$

где $v_{O_2} = 0,34 C_{\text{ном}} m$ — начальная скорость выделения кислорода в батарее, мл/мин; $b_{O_2} = 0,023 \text{ мин}^{-1}$ — постоянный коэффициент.

Для приближенных оценок выделения водорода, тепла и расхода воздуха на охлаждение никель-железных аккумуляторов рекомендуется пользоваться экспериментальными данными, приведенными в табл. 4.3.7.

Сравнение характеристик аккумуляторов. По запасам никеля Россия занимает одно из ведущих мест в мире. Таким образом, сырьевая база для расширения производства никель-железных аккумуляторов в России имеется. По стоимости производства никель-железные аккумуляторы занимают выгодное положение по сравнению со свинцовыми и никель-кадмиевыми (табл. 4.3.8).

Из приведенных в табл. 4.3.8 данных следует, что группа никель-железных аккумуляторов занимает с экономической точки зрения выгодное положение, и, в первую очередь, из-за дешевизны железосодержащего сырья. С экологической точки зрения производство никель-железных аккумуляторов и их эксплуатация более предпочтительны по сравнению со свинцовыми и никель-кадмиевыми аккумуляторами. Железо не относится к категории вредных веществ. Необходима защита окружающей среды от производственных никель-содержащих материалов, которые достаточно легко утилизируются и очищаются. Очистка производства от железосодержащих отходов

Таблица 4.3.8. Сравнительные параметры свинцовых, никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов

Тип аккумулятора	Удельная энергия, Вт · ч/л	Отдача по энергии, %	Срок службы, цикл	Относительные затраты на 1 кВт · ч
Свинцовые с электродами:				
намазными	50—60	75	200—300	1
панцирными	80—90	75	800—1000	3,7
Никель-кадмиевые с электродами:				
ламельными	45—50	70	800—1000	1,75
металлокерамическими	55—70	70	600—800	4,7
металловолокнистыми	50—55	80	1000—1200	14,3
Никель-железные с электродами:				
ламельными	45—50	47	1000	0,6
комбинированными (железный безламельный)	55—65	47	1000—1300	0,9—1

имеет ряд простых инженерных решений с учетом магнитных свойств железа.

в) Некоторые пути совершенствования никель-железных аккумуляторов

Задачи совершенствования никель-железных аккумуляторов можно сформулировать следующим образом:

- повышение удельной энергии и мощности никель-железного аккумулятора для наземного электротранспорта;
- повышение срока службы тягового аккумулятора;
- снижение внутреннего сопротивления никель-железного аккумулятора и повышение среднего напряжения разряда;
- расширение температурного диапазона эксплуатации никель-железного аккумулятора до -50 °С ;
- снижение степени саморазряда никель-железного аккумулятора;
- снижение тепловых потерь батарей в процессе эксплуатации;
- повышение сопротивления изоляции батарей.

Для оценки возможностей повышения удельной энергии тягового аккумулятора важно знать влияние параметров блока электродов (удельной емкости и толщины электродов, значения межэлектрод-

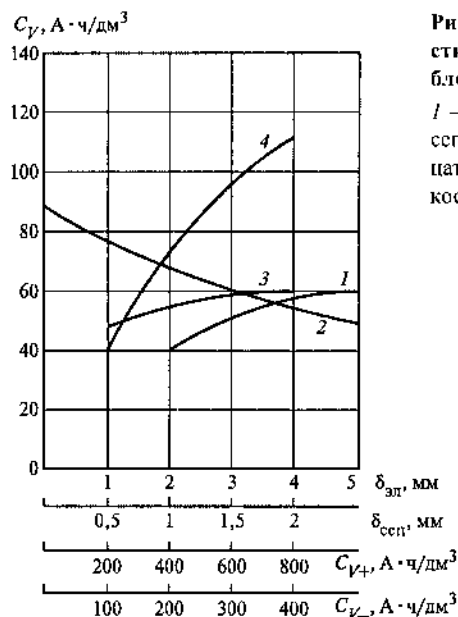


Рис. 4.3.12. Зависимость удельной емкости блока электродов C_u от параметров блока в серийных аккумуляторах:

1 — толщины электродов; 2 — толщины сепаратора; 3 — удельной емкости отрицательного электрода; 4 — удельной емкости положительного электрода

ного сепараторного зазора) на параметры аккумулятора.

Проведенный в работе [4.3.8] анализ влияния конструктивно-технологических параметров на удельную емкость блока электродов аккумулятора ТНЖ-350 показал, что наиболее важную роль в повыше-

нии удельной емкости никель-железного аккумулятора играет удельная емкость положительного электрода (рис. 4.3.12).

Поиск путей повышения удельной емкости положительного электрода прежде всего сводится на первом этапе к повышению коэффициента использования никеля в электроде и на втором этапе — к замене ламельного электрода безламельным. За счет введения активирующих добавок кобальта в массу оксидно-никелевого ламельного электрода удалось поднять удельную емкость электрода от 130 до 190 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$ при уменьшении степени набухания посредством плотной сборки блока электродов. При этом удельная емкость блока электродов (кривая 4) повышается с 51,5 до 68 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$, или на 33 %. Уменьшение сепараторного зазора от 2,5 до 1,4 мм (кривая 2) увеличивает удельную емкость блока с 51,5 до 63 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$, или на 22 %. Если заменить ламельный отрицательный электрод безламельным толщиной 1,4 мм с удельной емкостью до 600 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$, то это повысит удельную емкость блока с 51,5 до 58 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$, или на 13 % (кривая 3). Комплексное улучшение рассмотренных параметров позволяет увеличить удельную емкость блока электродов почти в 2 раза. Повышение удельной емкости положительного электрода путем замены ламельного электрода безламельным очевидно, и применение в

НЖ-аккумуляторе, например, металлокерамического оксидно-никелевого электрода удельной емкостью 360—400 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$ позволило бы увеличить удельную емкость блока сразу до 120—130 $\text{А} \cdot \text{ч}/\text{дм}^3$. Однако высокие трудоемкость изготовления и стоимость последнего не позволяют использовать его в массовом производстве тяговых никель-железных аккумуляторов. Поэтому создание безламельного оксидно-никелевого электрода для тяговых аккумуляторов сосредоточено на поиске дешевой технологии без применения спеченной металлокерамической основы. Введение связующего инертного материала в массу оксидно-никелевого электрода и необходимость конструктивного обеспечения плотной сборки снижают удельную энергию аккумуляторов. Вместе с тем, внутреннее сопротивление у опытного образца на 20—30 % ниже, чем у аккумуляторов ламельного типа, поэтому среднее напряжение заряда выше, а разогрев меньше.

Германское автомобильное общество DAUG организовало в 70-х годах XX в. разработку металловолокнистого оксидно-никелевого электрода с волокнистой структурой из никелированных полимерных волокон с высокой пористостью основы. В таких электродах 80 % объема электрода заполнено активной массой и отсутствуют графит и железо. Все это обеспечивает низкое внутреннее сопротивление и большой срок службы электрода (до 2000 циклов). Металловолокнистый электрод предпочтительнее применять в аккумуляторах стартерного типа. Однако стоимость металловолокнистых электродов достаточно высока по сравнению со стоимостью ламельных электродов, что и ограничивает их широкое применение. Сочетание металловолокнистого положительного электрода с безламельным железным электродом из восстановленной железной губки может рассматриваться как компромиссный вариант обеспечения высоких удельных энергетических и мощностных параметров никель-железных аккумуляторов при снижении затрат на его производство.

К работам по усовершенствованию технологии оксидно-никелевого электрода ламельного типа следует отнести активацию массы, в частности, добавкой соединений кобальта и гранулирование активной массы, которое позволяет повысить плотность и стабильность набивки ламелей и соответственно увеличить удельную объемную емкость электрода, практически исключить пыление и высыпание активной массы из ламелей в процессе производства [4.3.9].

Расширение областей применения аккумуляторов никель-железной системы предопределило ряд новых разработок, в частности разработку новой никель-железной батареи для запуска дизельных двигателей железнодорожных локомотивов. Совместная разработка такой

батарей ВНИАИ с фирмой NIFE (Швеция) показала, что сочетание шведского ламельного оксидно-никелевого электрода для стартерных режимов и отечественного железного электрода из восстановленной железной губки позволило создать стартерную батарею, пусковая мощность которой составила 75 Вт/кг и 150 Вт/дм³ при емкости вдвое меньшей, чем свинцовой батареи производства США [4.3.10]. На основе этой разработки показана возможность использования НЖ-аккумуляторов в качестве стартерных для дизельных двигателей внутреннего сгорания для зоны с умеренным климатом.

Основные работы по увеличению срока службы аккумуляторов направлены на повышение чистоты исходных материалов для приготовления активной массы и в первую очередь чистоты железосодержащих материалов. Повышение срока службы НЖ-батарей зависит от теплового режима последних. Организация принудительного охлаждения батарей позволяет в 1,5—2 раза увеличить срок службы.

Улучшение сохраняемости НЖ-аккумуляторов достигается главным образом путем увеличения закладки железной массы в отрицательный электрод, этот же способ применяется и для расширения температурного диапазона эксплуатации НЖ-аккумулятора в направлении отрицательных температур. Однако увеличение закладки железа в отрицательный электрод требует пересмотра зарядных режимов на подвижном составе в сторону увеличения тока заряда для обеспечения заряжаемости отрицательного электрода при отрицательных температурах [4.3.11].

4.3.3. НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ ОБЩЕПРОМЫШЛЕННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Аккумуляторы по промышленному назначению подразделяются: на тяговые (транспортные) для питания тяговых электродвигателей; на стартерные для запуска мощных двигателей внутреннего сгорания; на стационарные для питания систем бесперебойного электропитания.

Никель-кадмиевые аккумуляторы общепромышленного назначения нашли широкое применение в различных устройствах и отраслях промышленности.

Железнодорожный транспорт и метро:

для запуска дизельных двигателей железнодорожных локомотивов;
для электроснабжения пассажирских вагонов и рефрижераторов;
для сигнализации и связи на железнодорожном транспорте и в метро.

Подземный электротранспорт:

тяговые батареи для рудничных электровозов.

Напольный безрельсовый электротранспорт:

тяговые батареи для электропоездов, электротягачей, электропоездов.

Городской транспорт (трамваи и троллейбусы):

для аварийного движения и освещения.

Морской и речной транспорт:

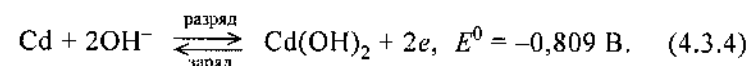
для запуска аварийных дизельных двигателей;
для аварийного освещения.

Системы бесперебойного электроснабжения в электроэнергетике, в системах связи, телекоммуникаций и системах автоматики, в компьютерных центрах и т.п.

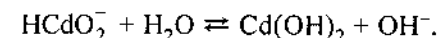
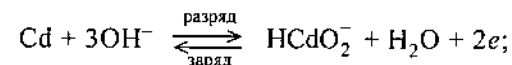
а) Процессы и особенности

Процессы. В качестве положительного электрода в никель-кадмиевом аккумуляторе применяется оксидно-никелевый электрод, описанный в § 4.3.1 и 4.3.2, любой модификации.

Отрицательным служит кадмиевый электрод, на котором процессы заряда и разряда могут быть описаны уравнением

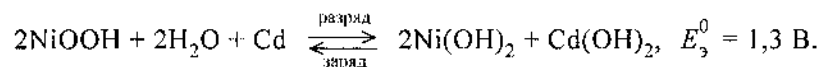


В современной интерпретации реакции на кадмиевом электроде записываются в следующем виде:



Стационарный потенциал кадмиевого электрода в щелочи на 15—20 мВ положительнее равновесного потенциала водородного электрода в той же среде. Следовательно, кадмиевый электрод не способен к самопроизвольному растворению в указанной среде с выделением водорода. Практически наблюдаемый саморазряд кадмиевого электрода щелочного аккумулятора вызван его окислением кислородом.

Общая реакция при циклировании никель-кадмиевого аккумулятора может быть записана в следующем виде:



Особенности. Следует отметить отличительные особенности НК-аккумулятора по сравнению с НЖ-аккумуляторами. В первую очередь, НК-аккумулятор отличается от никель-железного низким значением саморазряда, поэтому он незаменим в системах с длительным хранением батарей в заряженном состоянии. Это прежде всего батареи, расположенные в труднодоступных местах, не требующие постоянного ухода. Низкое значение саморазряда обуславливает меньший объем газовой выделений как при хранении батарей, так и при их заряде. Поэтому снижаются требования по вентиляции аккумуляторных помещений.

Никель-кадмиевые батареи имеют более широкий диапазон температуры эксплуатации, а именно от -50 до $+60$ °С, что делает их незаменимыми для применения как в районах с холодным климатом, так и в тропиках.

К особенностям НК-аккумуляторов также относится более высокая отдача по энергии по сравнению с НЖ-аккумуляторами из-за более низкого коэффициента перезаряда и, как следствие, меньший расход электролита (воды) в зарядном процессе.

6) Конструкции и обозначения. Параметры

Конструктивно никель-кадмиевые аккумуляторы общепромышленного назначения аналогичны никель-железным, но имеют некоторые особенности. Так как положительные электроды, описанные в § 4.3.1 и 4.3.2, во всех модификациях применимы и в НК-аккумуляторах, остановимся только на особенностях отрицательных электродов.

Отрицательные (кадмиевые) электроды. По технологии изготовления отрицательные кадмиевые электроды подразделяются на ламельные и безламельные. Конструкция ламельных кадмиевых электродов не отличается от конструкции ламельных железных и оксидно-никелевых электродов, кроме содержания активной массы.

В качестве активной массы кадмиевого ламельного электрода используют смесь оксида кадмия CdO и искусственного оксида железа Fe_2O_3 в соотношении кадмия к железу 2,7:1 или 1:1 в зависимости от условий работы аккумулятора. Зарубежные фирмы используют только чистый оксид кадмия без добавок железа. Теоретически необходи-

мое количество кадмия на $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ составляет 2,1 г, практически закладывается 3,5—4 г. В расчет емкости кадмиевого электрода включают только кадмий, железо в активной массе отрицательного электрода при расчете не учитывается.

Безламельные кадмиевые электроды выполняются в различных конструктивно-технологических вариантах. Металлокерамические электроды производятся в две технологические стадии: на токоотводящую никелевую основу (решетку, сетку, никелированную ламельную ленту) наносится порошок или паста из карбонильного никеля, которая затем спекается при температуре $800\text{—}900$ °С в водородной среде, образуя при этом пористую никелевую основу. На второй стадии полученные основы пропитываются в растворе хлорида кадмия до необходимого содержания активной массы.

Другая довольно распространенная группа безламельных кадмиевых электродов относится к типу *пластифицированных*. Активная масса в виде оксида кадмия смешивается с пластификаторами (поливиниловым спиртом, карбоксиметилцеллюлозой или другими термопластичными наполнителями), позволяющими связать между собой частицы оксида кадмия, затем проводятся напрессовка, памазка или прокатка на токоведущую основу и термообработка электрода. В активную массу электрода добавляют порообразователи и расширители в различных сочетаниях по отношению к оксиду кадмия. Одним из расширителей для активной массы является соляровое масло.

К следующей группе безламельных кадмиевых электродов относятся металловолокнистые электроды, принципиальная технология изготовления которых изложена ранее.

Характеристики кадмиевых электродов, описанных выше, заметно различаются (табл. 4.3.9).

Применение кадмиевых электродов определяется главным образом назначением аккумулятора. В тяговых и стационарных аккумуляторах используются, как правило, электроды ламельной конструкции. В ряде случаев электроды ламельной конструкции применяются и в аккумуляторах для коротких режимов разряда типа Н. Аккумуляторы со сверхкороткими режимами разряда типов Х и ХХ выпускаются с безламельными электродами обеих полярностей.

Сепараторы. В отличие от никель-железных аккумуляторов, в которых невозможно применение микропористых сепараторов из-за проникновения железа через поры сепаратора во время циклирования и возникновения микроразрывов замыканий между разнополярными электродами, в никель-кадмиевом аккумуляторе предпочтительны именно микропористые сепараторы с плотной сборкой блока

Таблица 4.3.9. Сравнительные параметры кадмиевых электродов различной конструкции

Параметр	Конструкция электрода			
	ламельный	металлокерамический	намазной и прессованный с пластификатором	металло-войлочный
Плотность активной массы (по кадмию), г/см ³	2,5	1,5	1,05—2,4	0,5
Удельная емкость электрода:				
$A \cdot ч/см^3$	0,5	0,5	0,3—0,65	0,23
$A \cdot ч/г$	0,12	0,16	0,2—0,3	0,44
Срок службы, циклы	До 1000	До 1000	До 1000	До 2000
Удельный расход кадмия, г/($A \cdot ч$)	5	3	2,7—3,3	2,9

электродов. В никель-кадмиевых аккумуляторах применяются те же сепараторы, что и в никель-железных, для дистанционного разделения электродов (эбонитовые продольные палочки, резиновые шнуры, полимерные сепараторы в виде продольных жилок и т.п.), а также микропористые щелочестойкие сепараторы на основе поливинилхлорида, полиэтилена, а также из полипропиленового волокна в виде войлочных пластин. Нередко в никель-кадмиевых аккумуляторах применяются и тканевые сепараторы из капрона или хлорина. Применение микропористых сепараторов в плотной сборке блока электродов позволяет свести к минимуму объем блока и электролита и способствует тем самым повышению удельной энергии или мощности аккумулятора.

Электролит. В никель-кадмиевых аккумуляторах применяется только калиевый электролит. Так как в большинстве случаев никель-кадмиевые аккумуляторы эксплуатируются в широком диапазоне температуры, КОН-электролит более предпочтителен как при отрицательной, так и при высокой положительной температуре. Состав и плотность калиевого электролита приведены в § 4.3.2.

Следует отметить особенность никель-кадмиевого аккумулятора, способного работать при минимальном объеме электролита, обеспечивающем смачиваемость поверхности электродов.

Стандарты и обозначения. Общие технические требования на никель-кадмиевые аккумуляторы отражены в ГОСТ 26992—86 «Аккумуляторы и батареи аккумуляторные щелочные никель-кадмиевые

Таблица 4.3.10. Сводные данные по размерам призматических негерметичных аккумуляторов в стальных корпусах по ГОСТ 26692—93 (МЭК 623—90) и ГОСТ 27174—86Е

Ширина, мм	Высота, мм	Длина, мм
47	135	22
81	291	83
83	126	34
105	350	40, 91, 130
107	216	34, 35
111	238	36, 56, 76
131	409	36, 50, 56, 66, 78, 94
131	352	47, 62, 72
148	409	52, 76, 100
157	409	66, 84, 95, 116, 134, 143, 147, 166, 200, 225, 242, 410
157	352	96
169	368, 460, 485, 510, 538, 561, 567, 586, 610, 647, 655, 665, 670, 785	80, 95, 130, 133, 155
175	341, 385, 461, 810	132, 142, 195
188	409	128
195	333	46

негерметичные емкостью свыше 150 $A \cdot ч$. Общие технические условия», а на никель-кадмиевые аккумуляторы емкостью до 150 $A \cdot ч$ — в ГОСТ 27174—86. Перечень технических условий на никель-кадмиевые аккумуляторы приведен в табл. 4.4.5. Размеры негерметичных призматических аккумуляторов определены ГОСТ 26692—86 (табл. 4.3.10 и 4.3.11).

В условном обозначении никель-кадмиевых аккумуляторов и батарей первые буквы (русские НК или латинская К) характеризуют никель-кадмиевую электрохимическую систему. В остальном цифры и буквы, обозначающие число последовательно соединенных аккумуляторов в батарее, емкость ($A \cdot ч$), конструктивные особенности и климатическое исполнение, полностью идентичны обозначениям никель-железных аккумуляторов, описанных в § 4.3.2. Например, 20KL-160P означает, что батарея состоит из 20 последовательно соединенных никель-кадмиевых аккумуляторов длительного режима разряда емкостью 160 $A \cdot ч$, выполненных в корпусах из полимерного материала.

Таблица 4.3.11. Сводные данные по размерам призматических негерметичных аккумуляторов в пластмассовых корпусах по ГОСТ 26692—93 (МЭК 623—90) и ГОСТ 27174—86*

Ширина, мм	Высота, мм	Длина, мм
36	94	18
51	103	35
62	178	28
81	212	31
81	241	28, 36, 43, 48
81	215	43
81	241	28, 36, 43, 48
87	273	40, 47, 86
123	273	28, 40, 50, 61
138	406	48, 52, 55, 61, 70, 73, 77, 85, 105, 115, 265
147	285	53, 78, 102
165	406	42, 66, 75, 105, 110, 130, 160
169	368, 460, 485, 510, 538, 561, 567, 586, 610	—
173	375	122, 197, 287, 392, 517
175	341, 385, 461, 810	132, 142, 195
195	406	29, 34, 40, 50, 64, 80, 94, 115

Электрические и эксплуатационные характеристики аккумуляторов. Заводы России по выпуску общепромышленных никель-кадмиевых аккумуляторов поставляют все типы вышеперечисленных групп, которые производятся и ведущими зарубежными фирмами. Требования, предъявляемые к разрядным характеристикам негерметичных аккумуляторов, регламентируются ГОСТ 26692—93 (МЭК 623—90) (табл. 4.3.12).

В России к крупным производителям общепромышленных НК-аккумуляторов относятся следующие предприятия: ЗАО «Курский завод «Аккумулятор»» (г. Курск); ОАО «Кузбассэлемент» (г. Ленинск-Кузнецкий Кемеровской обл.); ОАО «Импульс» (г. Великие Луки Псковской обл.); ОАО «Завод автономных источников тока» (г. Саратов).

Параметры продукции этих заводов приведены в табл. 4.3.13 и 4.3.14.

Основными конкурентами российских заводов по производству никель-кадмиевых аккумуляторов общепромышленного назначения являются довольно известные западные фирмы, занимающие веду-

Таблица 4.3.12. Требования ГОСТ 26692—93 (МЭК 623—90) к разрядным характеристикам призматических негерметичных никель-кадмиевых аккумуляторов различных видов исполнения

Условия разряда			Минимальная продолжительность разряда, мин, для вида исполнения			
Нормированный ток разряда	Температура, °C	Конечное напряжение, В	L	M	H	X
0,2C ₅	20	1,0	300	300	300	300
0,2C ₅	−18	1,0	150	180	210	225
1C ₅	20	0,9	—	40	50	54
1C ₅	−18	0,9	—	10	25	35
2C ₅	−18	0,9	—	—	5	12
5C ₅	20	0,8	—	—	4	8
5C ₅	−18	0,8	—	—	—	3,5
10C ₅	20	0,8	—	—	—	2

Примечание. ГОСТ 27174-86E допускает при нормированном токе разряда 0,2C₅ и температуре 20 °C снижение продолжительности разряда до 285 мин.

щее положение в мире: SAFT (Франция), NIFE (Швеция), Норреске (Германия), SAFT-FERAK (Чехия).

В табл. 4.3.15 приведены технические параметры никель-кадмиевых аккумуляторов зарубежных фирм, аналогичных по емкости и назначению аккумуляторам российского производства.

в) Эксплуатационные особенности никель-кадмиевых аккумуляторов

В описании НЖ-аккумуляторов и батарей общепромышленного применения особенности их эксплуатации подробно изложены в разделах, относящихся к техническим характеристикам, в том числе и к режимам эксплуатации.

Никель-кадмиевые аккумуляторы и батареи имеют более широкий диапазон применения в различных отраслях промышленности благодаря своим преимуществам как перед никель-железными, так и перед свинцовыми батареями. Поэтому имеет смысл более подробно остановиться на эксплуатационных особенностях НК-батарей.

Прежде всего, никель-кадмиевые аккумуляторы отличаются друг от друга своими электрическими характеристиками, которые диктуются назначением и режимами заряда—разряда батарей типов L, M,

Продолжение табл. 4.3.13

Тип аккумулятора или АБ	ТУ	Размеры $L \times B \times H$, мм	Масса с электро- литом, кг	Удельная энер- гия, Вт · ч/кг; Вт · ч/дм ³ (или мощность)	Заряд		Разряд		Наработка, циклы
					Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	
KL-350-T5	—	132×169× ×510	25	16,8; 36,8	70	7	70—120	5—3	1000
96KL-350T5; 112KL-350T5									
KL-375P	МЭК-623	174×171× ×370	18	25; 41	75	8	75	5	1200
3KL-375P; 90KL-375P									
KL-400-Y5	ИЛТГ.563337.100ТУ	132×169× ×510	20	24; 42,1	80	7	80—140	5—3	1000
88KL-400-Y5; 106KL-400-Y5									
ТНК-525-T2	ТУ16-529.980—75	152×167× ×561	30	21; 44,2	130	7	105	5	1000
24ТНК-525-T2	ТУ16-729.213—79	—	—	—	—	—	—	—	—
ТНКШ-550-Y5	ТУ516-563.07—84	132×167× ×675	27	24,4; 40	140	6	110— 183	5—3	750
112ТНКШ-550-Y5; 161 ТНКШ-550-Y5	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Окончание табл. 4.3.13

ТНК-650-Y5	ИКШЖ.563337.054ТУ	155×169× ×665	33	23,6; 44,8	130	7	130	5	1000
600 ТНК-600-Y5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ТНК-950-Y2	ТУ16-529.945—75	195×173× ×810	55	20,7; 41,8	190	7	190— 320	5—3	1000
35ТНК-950-Y2; 55ТНК-950-Y2									

Таблица 4.3.14. Параметры никель-кадмиевых аккумуляторов и батарей общепромышленного применения отечественного производства емкостью до 150 А · ч

Тип изделия	ГОСТ, ТУ	Размеры, мм	Масса с электролита, кг	Удельная энергия, Вт · ч/кг; Вт · ч/дм ³	Заряд		Разряд		Наработка, циклы
					Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	
Аккумуляторы									
НК-13	27174—86*	34×103×126	0,75	20,8; 35,5	3,25	6	1,3	10	1000
НК-13П	ТУ-16—90	34×83×126	0,55	28,3; 35,5	3,25	6	1,3	10	1000
НК-28	27174—86*	34×127×216	1,69	19,9; 36,1	7	6	2,8	10	1000
НК-55	27174—86*	55×127×216	2,78	23,7; 44	13,75	6	5,5	10	1000
КМ-55	ИЛТГ.563334.011ТУ	47×150×352	5,5	12; 26,6	11	8	11	5	1000
КРЛ-55	—	45×148×354	4	16,5; 27,9	14	6	11	5	1200
КРЛ-70	—	62,5×127×282	3,8	22,1; 37,5	20	6	7	10	1200
НКЛБ-70	—	62,5×127×246	3,6	23,3; 43	20	6	14	5	1200
НК-80	27174—86*	47×150×354	4,5	21,5; 37,8	20	6	8	10	1000
КМ-80	ИЛТГ.563334.011ТУ	47×150×352	5,7	16,8; 38,7	16	8	16	5	1000

Окончание табл. 4.3.14

Тип изделия	ГОСТ, ГУ	Размеры, мм	Масса с электролитом, кг	Удельная энергия, Вт·ч/кг; Вт·ч/дм ³	Заряд		Разряд		Наработка, циклы
					Ток, А	Время, ч	Ток, А	Время, ч	
НК-125	27174—86*	72×150×352	6,6	22,7; 38,5	32	6	12,5	10	1000
НК-125П	—	78×137×353	6,2	24,2; 39,9	32	6	12,5	10	1000
КМ-125	ИЛТГ.563334.011ТУ	74×150×352	7,5	20; 38,5	32	6	12,5	10	1000
КМ-150	То же	74×150×352	8,5	21,2; 46,1	30	8	30	5	1000
Батареи									
5НК-13	27174—86*	192×92×131	4	19,5; 33,9	—	—	—	—	—
5НК-13П	ИЛВЕ.563330.001ТУ				—	—	—	—	—
10НК-28Г*	27174—86*	511×148×257	20,6	16,3; 17,3	—	—	—	—	—
4НК-55	То же	308×148×257	13,7	19,3; 22,6	—	—	—	—	—
4НК-55Г*	»	335×148×257	13,8	19,1; 20,8	—	—	—	—	—
5НК-55	»	373×148×257	16,8	19,6; 23,2	—	—	—	—	—
5KPL-70	—	335×148×305	22	19,1; 27,6	—	—	—	—	—
9НКСЛБ-70	—	407×186×255	35	21,6; 39,2	—	—	—	—	—
5НК-80	27174—86*	332×170×393	26,1	18,4; 22,3	—	—	—	—	—
5НК-80Г*	То же	356×170×393	26,3	8,2; 20,2	—	—	—	—	—
5НК-125	»	461×170×393	39,1	19,2; 24,3	—	—	—	—	—
5НК-125Г*	»	495×170×393	39,3	19,1; 22,7	—	—	—	—	—

* Токовыводы на торцевой стенке батареи.

Таблица 4.3.15. Некоторые параметры никель-кадмиевых аккумуляторов общепромышленного назначения, выпускаемых зарубежными фирмами

Область применения. Тип по току разряда	Фирма	Обозначение	Емкость, А·ч	Конструкция электродов	Удельная энергия, Вт·ч/кг Вт·ч/дм ³	Удельная мощность, Вт/кг Вт/дм ³
Стационарные типа L (длительный режим разряда)	NIFE	SCL	11—1440	Ламельные	—	—
		SCL60	60		24/36	—
		SCL157	157		18,3/27,7	—
		SCL284	284		23/40,3	—
		SCL505	505		23,7/37,2	—
	FERAK	SCL960	960		27,8/47,4	—
		MKDU11	11		33/50	—
		KPL30P	30		21,8/34,6	—
		KPL54P	54		21,3/33,5	—
		KPL70P	70		28,5/43,7	—
	HOPPECKE	KPL120P	120		24,8/36,6	—
		KPL160P	160		25,2/38,4	—
		FNC 82LR	60	Металловолокнистые	25,7/40,6	—
		FNC 112LR	80		24,6/35,5	—
		FNC 162LR	120		27,6/41,6	—
		FNC 222LR	160		28,6/44,3	—
		FNC 354LR	300		31,3/51,9	—
Транспортные (тяговые) типа M (средний режим разряда)	NIFE	FNC 454LR	415		31,3/50,3	—
		SCM	11—1220	Ламельные	—	—
		SCM 83	83		17,4/31,1	—
		SCM 145	145		20,3/25,7	—
		SCM 167	167		18,5/29,6	—
		SCM 254	254		20,3/36,2	—
		SCM 298	298		20,5/35	—
		SCM 355	355		23,5/39,4	—
		SCM 406	406		23,8/39,2	—
		SCM 500	500		21,6/36,8	—

Продолжение табл. 4.3.15

Область применения. Тип по току разряда	Фирма	Обозначение	Емкость, А · ч	Конструкция электродов	Удельная энергия, $\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}}{\text{Вт} \cdot \text{ч/дм}^3}$	Удельная мощность, $\frac{\text{Вт/кг}}{\text{Вт/дм}^3}$	
Транспортные (тяговые) типа М (средний режим разряда)	NIFE	SCM 555	555	Ламельные	21,9/36,8	—	
		SCM 605	605		23,3/40,1		
		SCM 985	985		22,2/37,8		
	FERAK	KPM 54P	54		21,3/33,7	—	
		KPM 120P	120		24/36,5		
		KPM 160P	160		25,2/38,4		
		KPM 250P	250		28,1/45,9		
		KPM 375P	375		25,8/48,4		
	Hoppecke	FNC 142MR	80	Металло-войлочные	24/35,5	—	
		FNC 202MR	120		27,6/41,6		
		FNC 262MR	160		27,8/44,3		
		FNC 444MR	300		31,3/51,9		
		FNC 554MR	375		28,3/45,4		
	SAFT	FNC 634MR	450		32,3/54,5	—	
		SRM	46—440		Положительный — металлокерамический, отрицательный — пластифицированный		21,3/26,6
		2SRM 80	80				
		2SRM 125	125				
		2SRM 170	170				
Аккумуляторы типа Н (коротко-разрядные)	NIFE	SCH	11—955	Ламельные		—	
		SCH 85	85		109/201,3		
		SCH 147	147		129/250		
		SCH 244	244		85/148		
		SCH 412	412		85/146		
		SCH 525	525		89/156		
		SCH 955	955				

Окончание табл. 4.3.15

Область применения. Тип по току разряда	Фирма	Обозначение	Емкость, А · ч	Конструкция электродов	Удельная энергия, Вт · ч/кг $\frac{\text{Вт} \cdot \text{ч/кг}}{\text{Вт} \cdot \text{ч/дм}^3}$	Удельная мощность, Вт/кг $\frac{\text{Вт/кг}}{\text{Вт/дм}^3}$
Аккумуляторы типа Н (коротко-разрядные)	FERAK	KPH	15—280	Ламельные	—	—
		KPH 80P	80		—	125/231
		KPH 150P	150		—	122/241
		KPH 250	250		—	100/204
	Hoppecke	KPH 280	280	Металло-войлочные	—	103/212
		FNC-HR	35—240		—	—
		FNC 1002HR	80		—	156/261
		FNC 1803HR	160		—	156/256
		FNC 2403HR	220		—	172/285
	SAFT	STH	21—190	Положительный — металлокерамический, отрицательный — пластифицированный	—	—
		STH-800	80		—	157/234
		STH-1300	130		—	130/172
		STH-1500	150		—	126/168
		STH-1900	190		—	132/187
Аккумуляторы типа Х (сверхкороткие режимы разряда)	Hoppecke	FNC-X	10—77	Металло-войлочные	—	—
		FNC 114X	45		—	265/476
		FNC 218X	77		—	248/451
	SAFT	SRX	73—375	Положительный — металлокерамический, отрицательный — пластифицированный	—	—
		2SRX-800	81		—	153/179
		2SRX-1700	170		—	197/252
		2SRX-2200	220		—	200/247
		2SRX-3700	375		—	203/260

Конечное напряжение
разряда, В

1,14—0,65	X								
1,10			H						
1,05						M			
1,90								L	

Время разряда
до 1 мин 10 мин 20 мин 30 мин 60 мин 2 ч 3 ч 5 ч 8 ч

Рис. 4.3.13. Общий выбор типа аккумулятора

H, X и XX. На рис. 4.3.13 показано общее разделение типов в соответствии с режимом разряда. Выбор зависит от времени разряда и окончательного разрядного напряжения. В зависимости от применения изменяются режимы работы разряда. В этом случае необходимо определить наиболее оптимальный режим разряда батареи либо при несовместимости режимов разряда иметь различные типы батарей.

В общих чертах можно рекомендовать следующий подход к выбору батарей: тип L — батареи для стационарных режимов — разряд малыми токами с постоянным или периодическим подзарядом; тип M — батареи для тяговых режимов разряда, а именно для питания электродвигателей постоянного тока в режимах разряда от 30 мин до 3 ч либо при стационарном заряде, либо при постоянном подзаряде от генератора постоянного тока; тип H — батареи для коротких режимов разряда продолжительностью менее 30 мин, как правило, с постоянным подзарядом от генератора постоянного тока; типы X и XX — для стартерных режимов разряда током большой величины в течение нескольких секунд для многократных запусков, например дизельных двигателей большой мощности, с постоянным подзарядом от генератора постоянного тока.

Типовые разрядные характеристики ламельных НК-аккумуляторов типов L, M и H представлены на рис. 4.3.14.

Для правильного выбора батареи необходимо знать ее электрические параметры при различной температуре окружающей среды. Влияние температуры на емкость ламельных НК-аккумуляторов типов H, M и L приведены на рис. 4.3.15.

Никель-кадмиевые батареи отличаются от никель-железных и свинцовых более низким саморазрядом, что и обеспечивает им преимущество применения в труднодоступных и малообслуживаемых объектах. Вместе с тем, степень саморазряда никель-кадмиевых батарей существенно зависит от температуры окружающей среды. Влия-

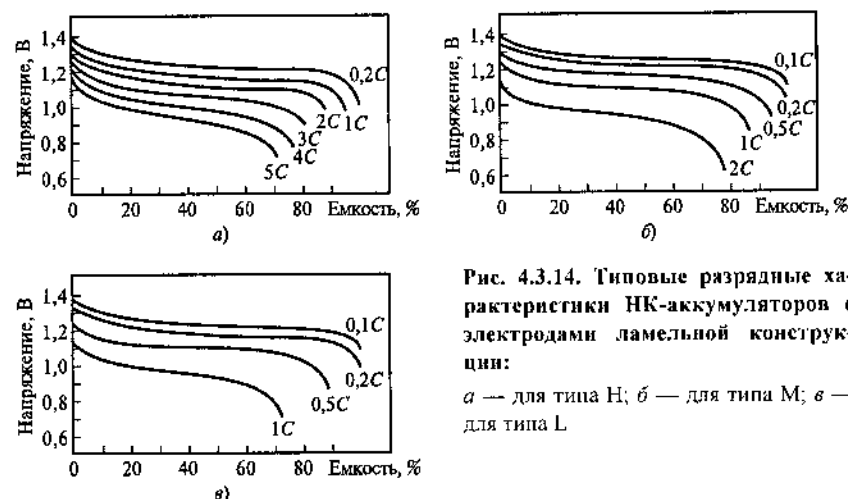


Рис. 4.3.14. Типовые разрядные характеристики НК-аккумуляторов с электродами ламельной конструкции:

а — для типа H; б — для типа M; в — для типа L

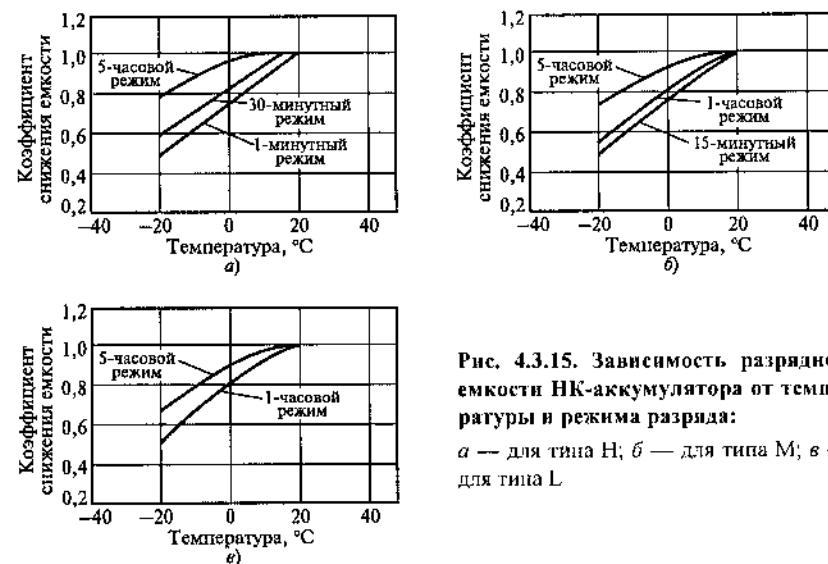


Рис. 4.3.15. Зависимость разрядной емкости НК-аккумулятора от температуры в режиме разряда:

а — для типа H; б — для типа M; в — для типа L

ние температуры окружающей среды на саморазряд НК-аккумуляторов ламельной конструкции показано на рис. 4.3.16.

Срок службы НК-аккумуляторов зависит от режима эксплуатации. Если батарея работает в режиме циклирования, то срок службы зависит от глубины разряда при циклировании. Наименьшее число циклов — при разряде глубиной 100 %. Чем меньше глубина разряда,

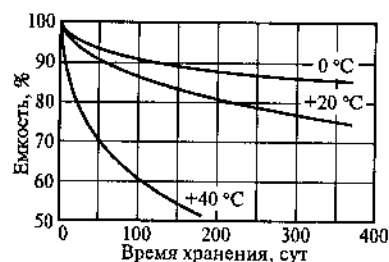


Рис. 4.3.16. Зависимость потери емкости при саморазряде НК-аккумулятора от температуры окружающей среды (при отключенной нагрузке)



Рис. 4.3.17. Зависимость срока службы НК-аккумулятора от глубины разряда при циклировании

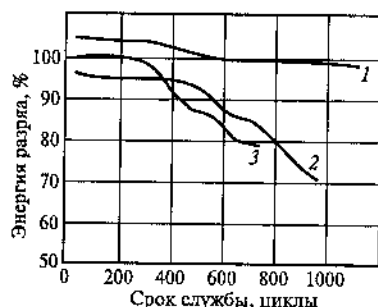


Рис. 4.3.18. Зависимость разрядной емкости НК-аккумуляторов с электродами различной конструкции от срока службы при циклировании. Нормированный ток разряда $0,5C_5$:

1 — с металловолокнистыми электродами; 2 — с ламельными электродами; 3 — с металлокерамическими электродами

тем больше циклов заряда—разряда выдерживает батарея. Зависимость срока службы от глубины разряда аккумуляторов с ламельными электродами представлена на рис. 4.3.17.

Срок службы НК-аккумулятора зависит также и от конструкции электродов. Сравнение срока службы аккумуляторов с положительными ламельными, металлокерамическими и металловолокнистыми электродами при глубине разряда 100 % представлено на рис. 4.3.18. Различие в сроке службы аккумуляторов объясняется поведением положительного электрода при циклировании. Срок службы металлокерамического электрода ограничен коррозией никелевой металлокерамической основы, которая теряет прочность в процессе циклирования и перестает удерживать в порах активную массу уже на 700—800 циклах. Емкость ламельного электрода ограничена несколькими факторами: вымыванием активной массы из ламелей в процессе заряда, когда идет процесс газовой выделения; деградацией зерен гидроксида никеля в процессе циклирования и карбонизацией токопроводящей

добавки графита, которая приводит к повышению внутреннего сопротивления положительного электрода, а следовательно, к уменьшению степени заряжаемости электрода. Средний срок службы ламельного электрода составляет 1000—1200 циклов. Металловолокнистый электрод не содержит в активной массе графита, поэтому снижение его емкости при циклировании определяется только деградацией зерен гидроксида никеля. Металловолокнистый электрод работоспособен в течение 2500 циклов.

Срок службы НК-аккумуляторов в режиме постоянного подзаряда (стационарные и стартерные батареи) определяется конкретными условиями эксплуатации (механические нагрузки, температура окружающей среды, токовые нагрузки). Они могут оставаться работоспособными от 10 до 30 лет.

Представляет интерес поведение никель-кадмиевого аккумулятора в процессе циклирования при различной температуре окружающей среды. Как было указано выше, НК-аккумулятор способен в нормальных температурных условиях работать до 30 лет, однако отклонение температуры окружающей среды от нормальных условий существенно сокращает срок службы аккумулятора. Тем не менее температура окружающей среды влияет на срок службы НК-аккумулятора в меньшей степени, чем на срок службы свинцового аккумулятора. Общим является правило, по которому при каждом повышении температуры на 10 °C сверх нормальной температуры эксплуатации 25 °C срок службы НК-батареи снижается на 20 %, а срок службы свинцовой батареи — на 50 %. При выборе батареи для эксплуатации при повышенной температуре окружающей среды предпочтение следует отдать НК-батареи, так как свинцовая батарея при температуре 50 °C сокращает свой срок службы примерно в 7 раз по сравнению с эксплуатацией при нормальной температуре.

При выборе батареи необходимо знать данные о ней по расходу воды и объему газовыделений. Известно, что при заряде батарея получает большее количество электричества, чем она отдает при нормальном разряде. Чтобы на каждом разрядном цикле батарея отдавала номинальную емкость, необходимо дать ей дополнительный заряд, который для НК-батареи колеблется от 10 до 40 % в зависимости от конструкции аккумулятора и назначения батареи. Этот избыточный заряд (перезаряд) разлагает воду на кислород и водород. Эту потерю необходимо возместить чистой дистиллированной или деминерализованной водой. Количество использованной воды определяется по уравнению Фарадея, согласно которому при прохождении $1 \text{ А} \cdot \text{ч}$ количества электричества разлагается $0,366 \text{ см}^3$ воды. На практике

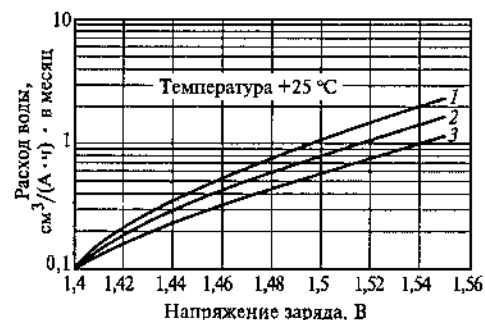


Рис. 4.3.19. Влияние зарядного напряжения на НК-аккумуляторе на расход воды в электролите для типов Н, М и L:

1 — тип Н; 2 — тип М; 3 — тип L.

расход воды будет меньше, так как ток перезаряда идет также на восполнение емкости от саморазряда электродов.

Ток перезаряда зависит от напряжения и температуры, так что оба параметра влияют на расход воды. На рис. 4.3.19 показано типичное потребление воды для разных напряжений и разных типов аккумуляторов.

Для примера, аккумулятор емкостью 160 А · ч типа L ламельной конструкции, заряжаемый при постоянном напряжении 1,42 В, имеет общий объем электролита 360 мл. По рис. 4.3.19 этот аккумулятор имеет потерю воды 0,16 см³ на 1 А · ч. Таким образом, аккумулятор теряет $0,16 \times 160 = 25,6$ см³ воды в месяц и запас электролита израсходуется через $360 : 25,6 = 14,06$ мес. Количество выделяющихся газов непосредственно связано с количеством воды, разложенной электролизом на водород и кислород. Газ начинает выделяться в конце заряда, при нормальном разряде газ не выделяется. При электролизе 1 мл воды образуется 1865 см³ газообразной смеси, две трети которой образованы водородом и одна треть — кислородом.

Особый интерес для потребителя НК-аккумуляторов представляют зарядные режимы батарей, так как они определяют расход материальных средств на их эксплуатацию. На рис. 4.3.20 показаны зарядные параметры НК-батарей типов Н, М и L с безламельными электродами при постоянном напряжении заряда, из которого следует, что время заряда определяется значением зарядного напряжения на аккумуляторе и типом аккумулятора.

Ограничение тока заряда при постоянном напряжении также влияет на время заряда. На рис. 4.3.21 показано влияние ограничения тока заряда по величине на время заряда для НК-аккумулятора типа М.

Эффективность заряда НК-батарей зависит от степени заряда и от температуры. В основном действует правило, согласно которому при степени заряда до 80 % эффективность заряда остается высокой, а затем заметно понижается (рис. 4.3.22). Отсюда следует вывод, что

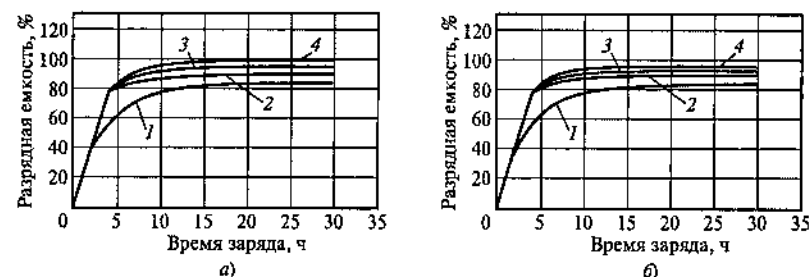


Рис. 4.3.20. Влияние зарядного напряжения на разрядную емкость НК-аккумулятора для типов: Н (а), М (б), L (в). Ограничение нормированного тока 0,2C₅. Температура от +20 до +25 °C. Напряжение заряда:

1 — 1,4 В; 2 — 1,45 В; 3 — 1,50 В; 4 — 1,55 В

Рис. 4.3.21. Влияние ограничения тока заряда при заряде НК-аккумулятора типа М при постоянном напряжении на время заряда и разрядную емкость. Напряжение заряда 1,5 В; температура от +20 до +25 °C:

1 — ограничение нормированного тока 0,5C₅; 2 — то же 0,2C₅; 3 — то же 0,1C₅



циклирование никель-кадмиевой батареи более эффективно и по энергии, и по сроку службы при глубине заряда до 80 %. При этом снижается (или в ряде случаев исключается) газовыделение, а следовательно, и расход воды в электролите. Срок службы батареи при этом существенно увеличивается.

В процессе эксплуатации щелочных аккумуляторов в электролите накапливается карбонат калия K₂CO₃, который отрицательно сказывается на сроке службы аккумуляторов. Проникновение карбонатов в поры электродов уменьшает площадь активной поверхности электродов, повышая внутреннее сопротивление аккумулятора. Источниками появления карбонатов в аккумуляторе служат графит, присутствующий в активной массе положительного ламельного электрода, и углекислый газ из воздуха. Предельно допустимая норма примеси



Рис. 4.3.22. Зависимость разрядной емкости НК-аккумулятора от емкости заряда при заряде нормированным постоянным током $0,2C_5$

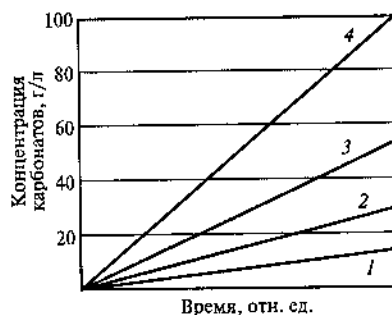


Рис. 4.3.23. Влияние температуры на скорость накопления карбонатов в электролите НК-аккумулятора:

1 — $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 — $37\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3 — $45\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4 — $52\text{ }^{\circ}\text{C}$

карбоната в электролите для щелочных аккумуляторов российского производства составляет 70 г/л . Интенсивность накопления карбонатов в электролите в значительной степени зависит от температуры электролита, что графически показано на рис. 4.3.23.

Как было сказано выше, плотность тока разряда зависит от конструкции электродов аккумулятора. Чем тоньше электроды, тем выше плотность разрядного тока, но тем меньше удельная энергия аккумулятора. На рис. 4.3.24 представлены параметры аккумуляторов различной конструкции при коротких режимах разряда. Из данных рис. 4.3.24 следует, что токовую нагрузку 1500 А в течение 30 с до конечного напряжения на аккумуляторе $0,65\text{ В}$ обеспечит аккумулятор с металловолокнистыми электродами типа Х емкостью $50\text{ А} \cdot \text{ч}$, а для обеспечения той же токовой нагрузки аккумулятором с ламельными электродами типа М понадобится емкость $150\text{ А} \cdot \text{ч}$, а типа КРН — $120\text{ А} \cdot \text{ч}$.

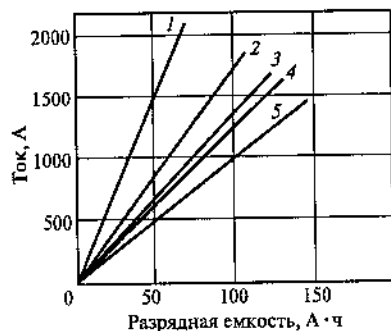


Рис. 4.3.24. Зависимость разрядной емкости от интенсивности токовой нагрузки для различных конструкций никель-кадмиевых аккумуляторов при разряде до конечного напряжения на аккумуляторе $0,65\text{ В}$ в течение 30 с :

1 — металловолокнистые электроды типа Х; 2 — металлокерамические электроды; 3 — металловолокнистые электроды типа Н; 4 — пластифицированные электроды типа Н; 5 — ламельные электроды типа М

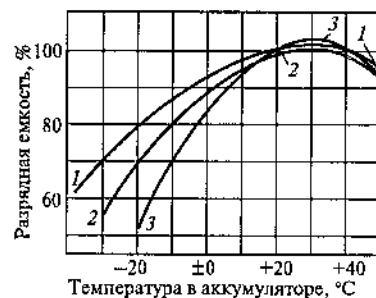


Рис. 4.3.25. Зависимость разрядной емкости аккумуляторов от температуры:

1 — НК-аккумулятор с металловолокнистыми электродами; 2 — НК-аккумулятор с ламельными электродами; 3 — свинцовый аккумулятор

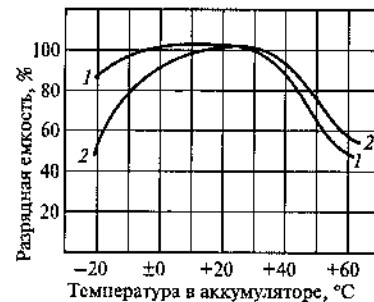


Рис. 4.3.26. Влияние температуры на емкость НК-аккумулятора при различных режимах разряда:

1 — разряд нормированным током $0,2C_5$; 2 — разряд нормированным током $5C_5$

Правильный выбор типа аккумулятора для объекта эксплуатации является одним из главных условий оптимального сочетания источника тока с потребителем электроэнергии. Особое место занимают никель-кадмиевые батареи при эксплуатации в условиях низкой температуры окружающей среды. Здесь также необходим правильный выбор типа аккумулятора. Влияние температуры на емкость никель-кадмиевых аккумуляторов различных типов и свинцовых аккумуляторов показано на рис. 4.3.25, а металловолокнистых НК-аккумуляторов с металловолокнистыми электродами — на рис. 4.3.26. Анализируя данные, указанные на рис. 4.3.25 и 4.3.26, можно заключить, что работоспособность никель-кадмиевого аккумулятора при низкой температуре тем выше, чем более развитой активной поверхностью обладают электроды и чем меньшей токовой нагрузке подвергается аккумулятор. Емкость свинцового аккумулятора при температуре $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет 50% номинальной, а никель-кадмиевого с ламельными электродами — 70% , с металловолокнистыми электродами — 80% .

Особый интерес для потребителя представляют батареи для питания систем бесперебойного электроснабжения. В настоящее время все больше потребителей вынуждены применять на практике системы бесперебойного электроснабжения, чтобы исключить перерыв подачи электроэнергии в условиях, когда отключается по тем или иным причинам основной источник электроэнергии. Операционные отделения в больницах, системы охранной и противопожарной сигнализации, компьютерные центры и другие объекты по своему функциональному

назначению не могут оставаться без электропитания. Для этих целей применяют системы бесперебойного электроснабжения, в которых в качестве аварийного источника электроэнергии служит аккумуляторная батарея.

Для правильного выбора аккумуляторной батареи в качестве аварийного источника электроснабжения приведем пример расчета такой батареи из никель-кадмиевых аккумуляторов.

Пример расчета. Система бесперебойного электроснабжения мощностью $50 \text{ кВт} \cdot \text{А}$ должна обеспечить аварийную нагрузку в течение 10 мин. Инвертор имеет диапазон по напряжению 264—187 В, зарядное напряжение на 1 аккумулятор — 1,42 В, минимальное зарядное напряжение — 1,37 В. Температура эксплуатации батареи около 20 °С. Инвертор должен питаться батареей мощностью не ниже 45 кВт.

1. Расчет количества аккумуляторов.

При максимальном напряжении по постоянному току 264 В получаем 186 аккумуляторов, т.е. зарядное напряжение на 1 аккумулятор составляет 1,42 В.

2. Расчет конечного напряжения на 1 аккумулятор.

При минимальном напряжении постоянного тока 187 В получаем 1 В на 1 аккумулятор, т.е. количество аккумуляторов в батарее составляет 186.

3. Расчет мощности аккумулятора.

При мощности по постоянному току на инверторе 45 000 Вт получаем 241,9 Вт на аккумуляторе, т.е. количество аккумуляторов в батарее составляет 186.

4. Выбор типа аккумулятора.

Далее необходимо найти аккумулятор, который обеспечит токовую нагрузку в течение 10 мин не менее 242 А при разряде до 1 В на аккумулятор. Таким требованиям отвечает аккумулятор типа КРМ-160 Р ламельного типа фирмы FERAK емкостью 160 А·ч или аккумулятор типа КРН-80 Р емкостью 80 А·ч той же фирмы.

Таким образом, для вышеобозначенной системы могут быть выбраны два варианта батарей 186 КРМ-160 Р или 186 КРН-80 Р. Далее конкретный выбор аккумуляторов определяется размерами места для размещения батареи, а также экономическими характеристиками аккумуляторов.

Заключение. Аккумуляторные батареи со щелочным электролитом имеют определенные преимущества перед свинцовыми батареями:

более широкий диапазон температуры окружающей среды: от -50 до +60 °С, что обеспечивается постоянством плотности электролита в процессе заряда и разряда на щелочном аккумуляторе, следовательно, холодостойкость щелочного аккумулятора не зависит от степени разряженности батареи. В свинцовом разряженном аккумуляторе электролит имеет низкую плотность, близкую к плотности воды. Морозостойкость щелочного аккумулятора зависит только от плотности электролита, залитого в аккумулятор;

Таблица 4.3.16. Эксплуатационные параметры щелочных батарей общепромышленного назначения

Параметр	Аккумуляторы	
	Никель-железные	Никель-кадмиевые
Заряд при постоянном токе		
Нормированный ток	(0,2—0,25) C_5	(0,2—0,25) C_5
Время заряда, ч	6—7	6—7
Средний коэффициент перезаряда:		
по емкости	1,5	1,25
по энергии	1,83	1,57
Заряд при постоянном напряжении		
Напряжение, В	1,5—1,9	1,45—1,55
Время заряда, ч	6—7	6—7
Средний коэффициент перезаряда по емкости	1,5	1,2—1,3
Отдача по емкости	0,67	0,8
Отдача по энергии	0,47	0,64
Остаточная емкость после хранения в течение 28 сут при 20 °С, %	50	70—95
Температура окружающей среды при эксплуатации, °С	От -20 до +40	От -40 до +50
Сохранение работоспособности после пребывания при низкой температуре окружающей среды, °С	-40	-60
Наработка при циклировании при глубине разряда, циклы:		
100 %	До 1000	До 1000
50 %	2000	2000
20 %	7000	7000
Общий ресурс работы, лет, при глубине разряда:		
100 %	3	3
50 %	6	10
30 %	10	15
20 %	15	20

высокий ресурс;

полное восстановление характеристик после перегрузок по заряду и разряду путем уравнительного зарядно-разрядного цикла;

относительно невысокий саморазряд у никель-кадмиевых аккумуляторов, что позволяет использовать их в качестве резервных сохраняемых источников тока без подзаряда;

простота обслуживания при любом применении;

высокая стойкость к механическим нагрузкам благодаря специфическим конструкциям электродов;

малый расход электролита (воды) в никель-кадмиевом аккумуляторе.

Вместе с тем, аккумуляторы со щелочным электролитом существенно дороже по исходным материалам (никель, чистое железо, кадмий, щелочь, стальная лента, стальная сетка и т.п.).

Таким образом, щелочные аккумуляторные батареи общепромышленного назначения в ряде случаев являются незаменимыми источниками тока, в особенности для условий эксплуатации в широком диапазоне температуры (от -50 до $+60$ °C), в труднодоступных местах и для условий с переменным режимом заряда и подзаряда батарей.

Одним из достоинств щелочных батарей является их способность заряжаться как при постоянном токе, в том числе и при высоком токе (быстрый заряд), так и при постоянном напряжении при ограничении начального нормированного тока до $0,5C_5$. Поэтому в инструкциях по эксплуатации щелочных батарей рекомендуются наиболее оптимальные режимы заряда батарей (табл. 4.3.16), которые обеспечивают приемлемые характеристики батарей в процессе всего срока эксплуатации.

Список литературы к разд. 4.3

- 4.3.1. Чалый В.П. Гидроокиси металлов. Киев: Наукова думка, 1972.
- 4.3.2. Состояние и перспективы развития производства никель-железных и никель-кадмиевых тяговых щелочных аккумуляторов / М.Б. Шапот, Б.И. Ужинов, Е.В. Константинов и др. // Сб. работ по химическим источникам тока. Труды ВНИАИ. Л.: Энергия, 1974. С. 149—159.
- 4.3.3. Толыпина Н.Ф., Касьян Т.Б. Тяговые никель-железные аккумуляторы в СССР и за рубежом // Электротехническая промышленность. Сер. хим. и физ. источники тока. Л.: Энергия, 1978. Вып. 4 (61). С. 18—21.
- 4.3.4. Изменение концентрации электролита в работе модернизированных тяговых никель-железных аккумуляторов / Н.Ю. Уфлянд, А.М. Новаковский, Ю.А. Кузьмин и др. // Электротехническая промышленность. Сер. хим. и физ. источники тока. 1978. Вып. 5 (62). С. 15—17.
- 4.3.5. Михеев М.А. Основы теплопередачи. М.: Госэнергоиздат, 1956.
- 4.3.6. Машевич М.Н., Ужинов Б.И., Савинов А.М. Тепловыделение тяговых никель-железных аккумуляторов // Сб. работ по хим. источникам тока. Труды ВНИАИ. Л.: Энергия, 1973. Вып. 8. С. 90—95.

4.3.7. Хорунжий М.В., Терновский Н.А., Бойков Н.А. К вопросу расчета площади вентиляционных разгрузочных устройств в аккумуляторных батареях во взрывозащищенном исполнении. Газовыделение из щелочных аккумуляторов при саморазряде и разряде // Электротехническая промышленность. Сер. хим. и физ. источники тока. 1976. Вып. 6.

4.3.8. Факторный анализ тяговых никель-железных аккумуляторов / Б.И. Ужинов, А.М. Новаковский и др. // Сб. работ по хим. источникам тока // Труды ВНИАИ. Л.: Энергия, 1980. Вып. 14. С. 39—40.

4.3.9. Гранулирование электродных материалов щелочных аккумуляторов / А.М. Новаковский, И.П. Аксельрод, Н.Ю. Шибасва и др. // Исследования в области технологии производства ХИТ. Труды ВНИАИ. Л.: Энергоатомиздат, 1984. С. 46—48.

4.3.10. Исследование эксплуатационных характеристик никель-железной стартерной тепловозной батареи / В.М. Лавренов, В.О. Попов, Ю.И. Химанин. // Химические источники тока. Труды ВНИАИ. Л.: Энергоиздат, 1987. С. 34—38.

4.3.11. Особенности работы никель-железных аккумуляторов / В.М. Лавренов, В.О. Попов, Ю.И. Химанин // Технология производства химических источников тока. Труды ВНИАИ. Л.: Энергоатомиздат, 1985. С. 57—60.

Раздел 4.4

НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫЕ ГЕРМЕТИЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

4.4.1. Общие сведения

4.4.2. Конструкции аккумуляторов и АБ

4.4.3. Обозначения аккумуляторов и батарей. Размеры

4.4.4. Параметры аккумуляторов

4.4.5. Способы заряда аккумуляторов

4.4.6. Срок службы никель-кадмиевых батарей. Типы отказов

4.4.7. Основы технологии изготовления никель-кадмиевых аккумуляторов

4.4.8. Экологические характеристики. Утилизация использованных аккумуляторов

Список литературы к разд. 4.4

4.4.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Никель-кадмиевые герметичные аккумуляторы нашли широкое применение в портативных устройствах, космической, военной, общепромышленной и бытовой технике. При эксплуатации герметичных аккумуляторов не происходит выделения газа и электролита и они могут работать в любом положении, но требуют автоматической защиты от перезаряда и переразряда, так как при нарушении режимов эксплуатации могут разгерметизироваться. Принципы герметизации аккумуляторов были рассмотрены в § 4.1.2. Информация о герметичных НК-аккумуляторах имеется в обзорной и справочной литературе [О.10, О.12—О.14, О.17, 4.1.11, 4.1.16, 4.4.1—4.4.3].

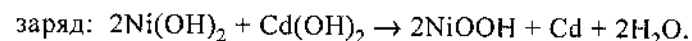
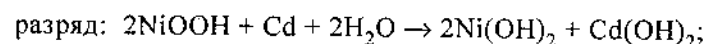
Основные электрохимические реакции, протекающие в аккумуляторе. Свойства оксидов и гидроксидов никеля, процессы на оксидно-никелевом электроде и в НК-аккумуляторе рассмотрены в разд. 4.3, поэтому остановимся лишь на некоторых особенностях процессов в герметичных аккумуляторах.

Гидроксид кадмия имеет две модификации: β - и γ - $\text{Cd}(\text{OH})_2$. По своей кристаллической структуре β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ изоморфен с гидроксидом никеля (+2) и имеет гексагональную слоистую решетку. Его плотность 4,79 г/см³. Модификация γ - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ представляет собой бесцветный порошок с кристаллами размером от 50 до 300 мкм и плотностью 4,81 г/см³. Его растворимость в воде меньше, чем моди-

фикации β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$, и равна $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Он менее устойчив, чем β - $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Никель-кадмиевый аккумулятор состоит из двух рабочих электродов. В разряженном состоянии положительный электрод содержит гидроксид никеля, а отрицательный — гидроксид кадмия.

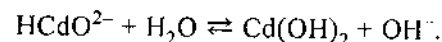
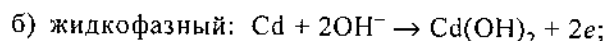
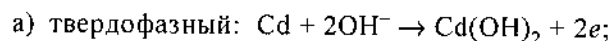
Основная реакция, протекающая в аккумуляторе, описывается уравнениями



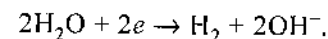
Во время заряда из активной массы электродов в электролит выделяется вода, которая разбавляет электролит и увеличивает его объем. Во время разряда происходит обратный процесс.

Выделившийся при заряде на положительном электроде кислород ионизируется на отрицательном электроде или на дополнительном угольном (кислородном) электроде. Поскольку кислород полностью поглощается внутри аккумулятора, то в итоге вся энергия, потраченная на его выделение, превращается в тепло.

Для кадмиевого электрода предложено два механизма электродной реакции:



На отрицательном электроде в конце заряда возможно выделение водорода по реакции



Выделившийся водород ионизируется очень медленно. Были предложены специальные водородные электроды, предназначенные для его ионизации, но они не нашли широкого применения.

Равновесный потенциал кадмиевого электрода при 298 К описываются следующим уравнением:

$$E_{\text{Cd}} = 0,019 - 0,0591 \text{ pH}.$$

Тепловыделение и способы охлаждения АБ. Тепловыделение при работе аккумуляторов рассмотрено в § 1.7.7. Энтальпия основного процесса ΔH для НК-системы равна 138,3 кДж/моль-экв.

После окончания заряда батарея может храниться при постоянном подзаряде (перезаряде) небольшим током. При подзаряде вся энергия превращается в тепло и

$$Q_{\text{п}} = U_{\text{п}} I_{\text{п}} \tau_{\text{п}},$$

где $U_{\text{п}}$ — среднее напряжение подзаряда, В; $I_{\text{п}}$ — ток подзаряда, А; $\tau_{\text{п}}$ — продолжительность подзаряда, ч.

При разряде количество выделившегося тепла (Вт · ч) будет равным:

$$Q_{\text{р}} = I_{\text{р}} \tau_{\text{р}} n (\Delta H / 23,06 - U_{\text{р}}),$$

где $I_{\text{р}}$ — ток разряда, А; $\tau_{\text{р}}$ — продолжительность разряда, ч; $U_{\text{р}}$ — среднее напряжение разряда, В.

При больших токах заряда или разряда приходится учитывать джоулево тепло, которое выделяется на внутреннем сопротивлении аккумулятора (батареи). Оно может быть оценено по формуле

$$Q_{\text{д}} = I^2 r \tau,$$

где I — ток заряда (разряда), А; r — внутреннее сопротивление источника тока, Ом; τ — время разряда (заряда), ч.

Количество тепла, выделенного АБ за цикл, равно сумме тепла, выделившегося при заряде, подзаряде и разряде. Процесс заряда НК-аккумуляторов идет с поглощением тепла, и поэтому до середины разряда, пока не начнется выделение кислорода, аккумулятор охлаждается, а потом начинает разогреваться из-за рекомбинации выделяющегося кислорода. При разряде и подзаряде аккумулятор нагревается.

Если АБ предназначена не для аварийного питания или разрядов малыми токами, а для интенсивного циклирования (не реже цикла в сутки), то ее конструкция должна предусматривать такой теплоемкостью аккумуляторов, чтобы перепад температуры между поверхностью аккумулятора и окружающей средой не превышал 10 °С. Аккумуляторы в большинстве случаев охлаждаются принудительным обдувом воздухом. В этом случае количество воздуха, продуваемое через батарею в течение 1 ч, можно определить из соотношения

$$G = q / (C_{\text{р}} \Delta T),$$

где q — средняя мощность тепловыделения батареи за цикл, Вт; $C_{\text{р}}$ — теплоемкость воздуха; ΔT — изменение температуры воздуха на входе АБ и выходе из нее.

Теплоемкость воздуха можно без большой ошибки принять равной теплоемкости азота, которая составляет, Дж/(моль · К):

$$C_{\text{р}} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot \Delta T.$$

При 298 К теплоемкость азота равна 29,1 Дж/(моль · К).

Аккумуляторы могут охлаждаться путем теплоотдачи на термостабилизированную плиту (например, с помощью тепловых труб). В этом случае предпочтительно, чтобы аккумуляторы располагались на плите в один ряд, широкой стороной к плоскости плиты, через которую идет теплоотдача. Перепад температуры между аккумуляторами и плитой можно определить из соотношения

$$\Delta T = q (\delta_1 / \lambda_1 + \delta / \lambda_2) / S,$$

где S — площадь соприкосновения аккумулятора и плиты; δ_1 и δ_2 — толщина стенок корпуса аккумулятора и изоляционной прокладки между аккумулятором и плитой; λ_1 и λ_2 — коэффициенты теплопроводности материалов корпуса аккумулятора и изоляционной прокладки.

Эффективность использования тепловых труб для охлаждения аккумуляторов подтверждена экспериментально [4.4.4].

Аккумуляторная батарея может охлаждаться также с помощью излучения. Плотность теплового потока определяется по закону Стефана—Больцмана:

$$P = \epsilon C_0 (T / 100)^4,$$

где C_0 — постоянная, равная 5,67 Вт/(м² · град); ϵ — степень черноты (для специальных лакокрасочных покрытий от 0,92 до 0,96); T — температура, К.

В случае охлаждения АБ с помощью излучения она должна иметь нагреватели, которые автоматически включаются при снижении температуры аккумуляторов ниже допустимой, и датчики температуры или температурные реле, по сигналу которых автоматически прекращается разряд или заряд.

4.4.2. КОНСТРУКЦИИ АККУМУЛЯТОРОВ И АБ

Электроды. В НК-аккумуляторах применяются безламельные электроды, описанные в § 4.3.1. Технические данные различных типов отрицательных электродов приведены в табл. 4.4.1.

Конструкции аккумуляторов. Герметичные аккумуляторы производятся в металлических корпусах призматической, цилиндрической и дисковой форм (рис. 4.4.1—4.4.4).

Герметизируют цилиндрические и дисковые аккумуляторы путем обжатия (завальцовки) полиамидной или винилпластовой прокладки между зигом корпуса и крышкой. Уплотнение борнов призматических аккумуляторов осуществляется, как правило, при помощи рези-

Таблица 4.4.1. Технические данные окисидно-кадмиевых электродов

Тип электрода	Удельная емкость	
	А · ч/г	А · ч/см ³
Спеченный (металлокерамический)	0,14—0,16	0,50—0,65
Вальцованный из оксида кадмия	0,18—0,22	0,7—0,8
Прессованный из оксида кадмия	0,16—0,22	0,70—0,75
Ламельный сеточный	0,13	0,39—0,45
Ламельный тяговый	0,1	0,28
Волоконный с электрохимической пропиткой	0,16—0,23	—
Намазной из оксида кадмия	0,16—0,3	0,7—0,8

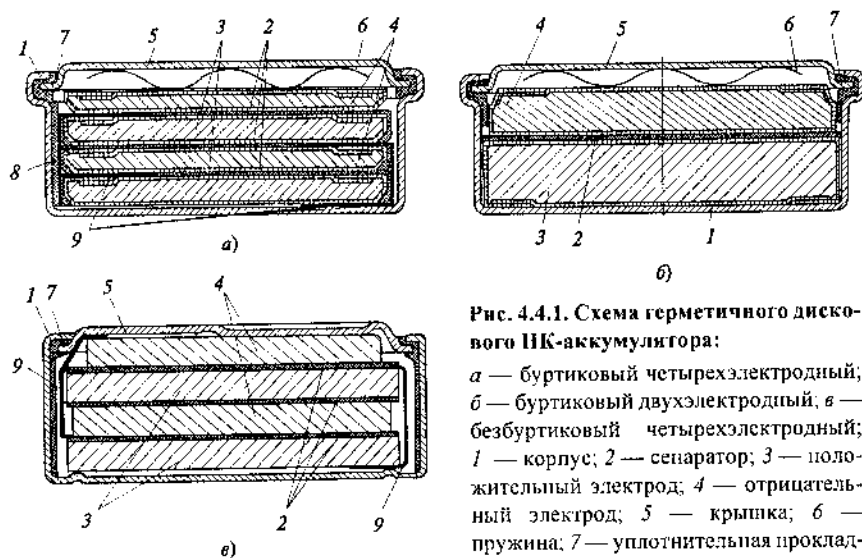


Рис. 4.4.1. Схема герметичного дискового НК-аккумулятора:

а — буртиковый четырехэлектродный; б — буртиковый двухэлектродный; в — безбуртиковый четырехэлектродный; 1 — корпус; 2 — сепаратор; 3 — положительный электрод; 4 — отрицательный электрод; 5 — крышка; 6 — пружина; 7 — уплотнительная прокладка; 8 — изолирующая прокладка; 9 — токоотвод

новых колец в виде тора овального сечения. Сжимается кольцо в радиальном направлении от борна к втулке крышки. В зарубежных призматических герметичных аккумуляторах широко применяются керамические уплотнения борнов.

В качестве сепараторов используются ткани и нетканые материалы (войлоки, фетры) из поливинилхлорида, полипропилена, полиамида, капрона и других материалов. Могут быть комбинации нескольких слоев сепараторов из различных материалов.

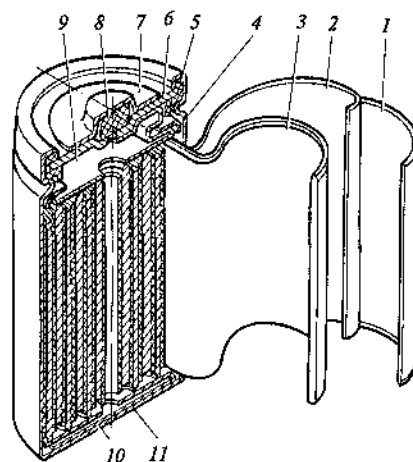


Рис. 4.4.2. Устройство герметичного цилиндрического НК-аккумулятора с рулонными электродами:

1 — отрицательный электрод; 2 — сепаратор; 3 — положительный электрод; 4 — изоляционный колпачок; 5 — уплотнительная прокладка; 6 — крышка аккумулятора; 7 — крышка клапана; 8 — предохранительный клапан; 9 — мостик положительный; 10 — мостик отрицательный; 11 — корпус аккумулятора

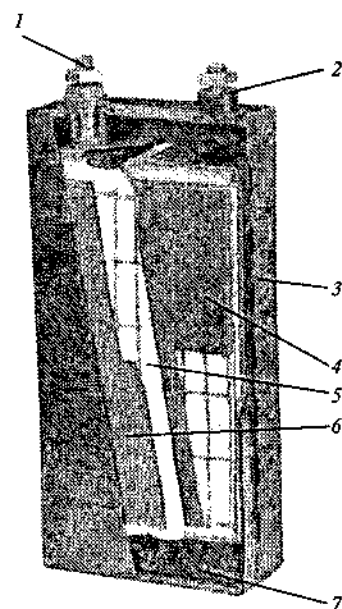


Рис. 4.4.3. Устройство призматического герметичного НК-аккумулятора НКГ-30С:

1 — положительный борн; 2 — отрицательный борн; 3 — корпус; 4 — положительный электрод; 5 — сепаратор; 6 — отрицательный электрод; 7 — кислородный (угольный) электрод

Призматические аккумуляторы в большинстве случаев содержат спеченные положительные электроды. Если не требуется большого ресурса, то используются прессованные положительные электроды. Отрицательные электроды бывают как спеченной, так и прессованной, вальцованной и намазной конструкции. Спеченные электроды получают пропиткой активной массой высокопористых (не менее 70 %) никелевых пластин, которые изготавливают спеканием заготовок из порошка карбонильного никеля. Прессованные, вальцованные и намазные электроды получили свое название по технологии нанесения активного материала на металлическую подложку. В цилиндрических аккумуляторах применяются спеченные положительные электроды, в паре с которыми могут использоваться как спеченные, так и намазные или вальцованные отрицательные электроды. В дисковых

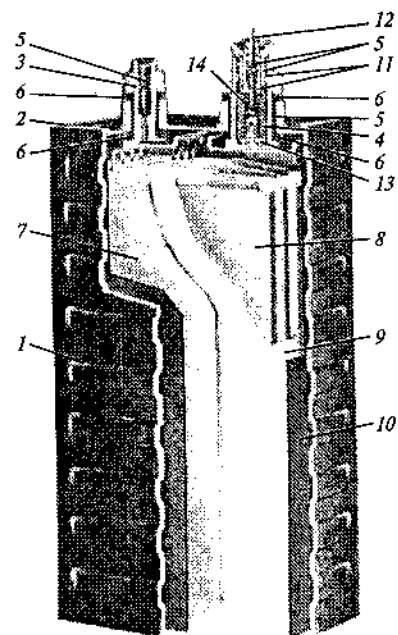


Рис. 4.4.4. Устройство призматического герметичного НК-аккумулятора НКТ-110СА с сигнализатором давления:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — отрицательный борн; 4 — положительный борн; 5 — технологический винт; 6, 13 — изоляционные втулки; 7 — отрицательный электрод; 8 — положительный электрод; 9 — сепаратор; 10 — изоляционная прокладка; 11 — втулки сигнализатора давления; 12 — регулировочный винт с контактом; 14 — сильфон

аккумуляторах в основном используются ламельные электроды, хотя могут применяться прессованные и спеченные электроды. В качестве материала ламели используется никелевая сетка.

Расположение электродов по отношению к корпусу аккумулятора также различно. В дисковых

аккумуляторах электроды располагаются параллельно крышке, в цилиндрических — перпендикулярно. В призматических аккумуляторах в большинстве случаев электроды размещаются перпендикулярно крышке. Только в таблеточных аккумуляторах (НКТБ-80) электроды расположены параллельно крышке. Таблеточный электрод представляет собой перфорированную металлическую чашечку (таблетку), на которую напрессовывается активная масса. По существу таблеточный электрод — это разновидность ламельного электрода.

В некоторых отечественных герметичных аккумуляторах, имеющих толстые (до 2 мм) положительные электроды, в донную часть засыпается активированный уголь. Поскольку металлический корпус в этих случаях электрически соединен с отрицательным электродом, то уголь играет роль кислородного электрода. Для того чтобы обеспечить эффективный подвод кислорода, используют крупнозернистый уголь. В зарубежных аккумуляторах кислородный электрод, как правило, не используется, так как рабочие электроды обычно спеченные, малой толщины (до 0,8 мм), что обеспечивает высокую скорость газопоглощения. В космических аккумуляторах производства США нашли применение адсорбционные кислородные электроды, которые

выдают сигнал в виде напряжения для автоматического прекращения заряда. В отечественных аккумуляторах для этой цели используются сигнализаторы давления (рис. 4.4.4). Принцип действия сигнализатора основан на замыкании контактов, которые сближаются по мере возрастания давления в аккумуляторе.

В герметичных аккумуляторах емкость отрицательного электрода должна быть больше, чем емкость положительного. Экспериментально определяемое соотношение емкостей должно быть не менее 1,2. Такое соотношение позволяет избежать выделения водорода на отрицательном электроде. При формировании аккумуляторов, когда положительный электрод полностью разряжен, в отрицательном электроде еще остается некоторое количество заряженной активной массы. Небольшой избыток заряженной активной массы отрицательного электрода позволяет стабилизировать начальную емкость аккумулятора и уменьшить потерю емкости при циклировании. Поэтому в практике зарубежных фирм применяется операция так называемого «предзаряда», заключающегося в том, что перед герметизацией аккумулятор заряжают так, чтобы некоторое количество кислорода выделилось в атмосферу. Хотя «предзаряд» несколько улучшает начальные параметры аккумулятора, но в связи с тем, что при его эксплуатации степень заряженности отрицательного электрода постепенно повышается, эта операция в итоге сокращает ресурс аккумулятора.

Электролит. В качестве электролита используется 20—40 %-ный раствор КОН с добавкой LiOH. Конкретный состав электролита выбирается в зависимости от температуры при эксплуатации. Если аккумуляторы предназначены для работы при отрицательной температуре, то концентрацию КОН повышают, а содержание LiOH уменьшают до нуля. Улучшение работоспособности при повышенной температуре достигается использованием 20—30 %-ного раствора КОН с добавкой LiOH 15—50 г/л. Для герметичных аккумуляторов большое значение имеет правильный выбор количества электролита, что также определяется условиями эксплуатации аккумулятора. Для поглощения кислорода, выделяющегося при заряде, необходимо, чтобы часть порового пространства отрицательного электрода и сепаратора была свободна от электролита. При слишком большом количестве электролита поглощение кислорода замедляется и аккумулятор во время заряда может деформироваться (при заряде по времени) или преждевременно отключиться от заряда при срабатывании сигнализатора давления. При недостаточном количестве электролита, особенно при малых токах заряда и повышенной температуре окружающей среды, аккумулятор может попасть в так называемый «тепловой разгон», когда из-за повышенной скорости ионизации кислорода

аккумулятор начинает разогреваться, в результате чего напряжение на нем снижается. Более подробно природа «теплого разгона» будет рассмотрена в § 4.4.6. При еще большем уменьшении количества электролита это сказывается на разрядных характеристиках аккумулятора. В различных типах аккумуляторов количество электролита колеблется от 2 до 4 см³/(А · ч). С увеличением концентрации электролита его плотность растет, а объем уменьшается.

Батарей. Крепление аккумуляторов в батарее должно обеспечить отсутствие перемещения любого из них при механических перегрузках. Расположение герметичных аккумуляторов в пространстве произвольное, но вниз крышкой не рекомендуется, особенно для аккумуляторов с аварийным клапаном, так как в конце заряда часть электролита из блока электродов стекает на крышку аккумулятора. Межэлементные соединения должны быть рассчитаны на минимальные потери напряжения и не вызывать механических нагрузок на токовыводы аккумуляторов. Пайка непосредственно к корпусу или крышке аккумулятора не допускается. Для этого должны использоваться никелевые токовыводы, приваренные точечной сваркой. В батареях из герметичных аккумуляторов рекомендуется предусматривать выводы от каждого аккумулятора, выполняемые по двухпроводной схеме, при помощи выводов осуществляются поэлементный доразряд и контроль за напряжением аккумуляторов. Если поэлементный контроль вызывает затруднения, то допускается контроль напряжения на группах из двух-пяти аккумуляторов. Напряжение на каждой группе должно контролироваться автоматическим устройством, прекращающим разряд при достижении предельно допустимого напряжения. Потребление устройства на собственные нужды должно быть минимальным при работе и равным нулю при хранении батареи в составе изделия. Значения уставок должны составлять:

Для одного аккумулятора	(0,5 ± 0,4) В
Для двух аккумуляторов	(1,7 ± 0,3) В
Для трех аккумуляторов	(2,8 ± 0,2) В
Для четырех аккумуляторов	(3,8 ± 0,2) В
Для пяти аккумуляторов	(5,0 ± 0,2) В

Если в батарее не более пяти аккумуляторов, контроль напряжения ведется на выводах батареи. Если батарея не делится на одинаковое количество групп, то допустим перекрестный контроль нескольких аккумуляторов соседними отключающими устройствами.

4.4.3. ОБОЗНАЧЕНИЯ АККУМУЛЯТОРОВ И БАТАРЕЙ. РАЗМЕРЫ

Обозначения. В наименовании аккумуляторов буквы НК указывают на электрохимическую систему (никель-кадмиевая). Буквы Г и Ц относятся к конструктивному исполнению аккумуляторов: Г — герметичные, Ц — цилиндрические. Дисковые аккумуляторы обозначаются одной буквой Д без указания электрохимической системы. Далее, при необходимости, следуют буквы, указывающие тип электродов: Б — безламельные (спеченные), Ф — фольговые (для цилиндрических аккумуляторов), П — прессованные, Т — таблеточные, К — комбинированный блок электродов («плюс» — спеченные, «минус» — вальцованные), Н — намазные, Л — ламельные. В обозначении аккумуляторов НКТБ буква Б указывает, что аккумулятор предназначен для буферной работы. Буква Ш перед буквами НК ставится, когда батарея применяется в шахтных светильниках. После букв через тире проставляют номинальную емкость аккумулятора. За значением номинальной емкости проставляются буквы, указывающие режим разряда: К — короткий (менее 1 ч), С — средний (2—8 ч), Д — длительный (10—20 ч). Буква А ставится в тех случаях, когда аккумулятор снабжен датчиком давления. Цифры перед буквенным обозначением аккумулятора соответствуют количеству аккумуляторов в батарее. В отдельных случаях в конце обозначения записывается климатическое исполнение и категория размещения.

С 2003 г. введены ГОСТ Р МЭК 60285—2002, 60509—2002 и 60623—2002 на цилиндрические, дисковые и герметичные призматические НК-аккумуляторы, которые представляют полный аутентичный текст соответствующих стандартов МЭК на НК-аккумуляторы, где предусматриваются следующие обозначения аккумуляторов латинским шрифтом. Первая буква К относится к никель-кадмиевой электрохимической системе. Далее записывается одна из букв, обозначающих форму корпуса: С — призматический (герметичный), В — дисковый. После этого для герметичных призматических аккумуляторов указывается вид положительной пластины: Р — ламельная, S — спеченная (металлокерамическая). Затем для всех типов аккумуляторов записывается режим разряда: L — длительный, М — средний, Н — короткий, Х — сверхкороткий, после чего для призматических аккумуляторов указывается номинальная емкость, а для дисковых и цилиндрических — диаметр и высота (через дробь). Для дисковых аккумуляторов габариты указываются в десятых долях миллиметра. Для цилиндрических аккумуляторов дополнительно дается расположение и форма токовыводов: CF — без специальных

токовыводов; НН — с выводами в виде пластин, направленных вверх; НВ — пластина от «плюса» направлена вверх, а от «минуса» — вниз. В конце обозначения записывают класс стойкости к воздействию температуры. Класс I — температура от -30 до $+50$ °С (без обозначения); класс II — от -40 до $+60$ °С; класс III — от -60 до $+60$ °С.

Обозначение батареи состоит, как правило, из обозначения аккумулятора, перед которым стоит цифра, указывающая количество аккумуляторов в батарее. В конце иногда указывают климатическое исполнение батареи (например, 10НКГ-8К-В1). В некоторых случаях производитель дает батарее условный индекс (например, 11МО1) или даже собственное имя (например, «Ника»).

Таблица 4.4.2. Размеры цилиндрических аккумуляторов по ГОСТ Р МЭК 60285—2002

Тип	Диаметр, мм	Высота, мм	Тип	Диаметр, мм	Высота, мм
KR 11/45	10,5	44,5	KR 23/27	23,0	26,4
KR 12/30	12,0	30,0	KR 23/43	23,0	26,4
KR 15/18	14,5	18,0	KR 27/33	26,2	32,8
KR 15/29	14,5	29,0	KR 27/50	26,2	50,0
KR 15/32	14,5	32,0	KR 35/44	34,2	44,0
KR 15/92	14,5	91,5	KR 35/62	34,2	61,5
KR 16/51	16,0	50,5	KR 35/92	34,2	91,3
KR 17/51	16,5	50,5	KR 35/104	34,2	103,5
KR 18/18	17,5	17,6	KR 35/154	34,2	154,0
KR 18/29	17,5	28,5	KR 44/91	43,5	91,0
KR 18/51	17,5	50,5			

Таблица 4.4.3. Размеры дисковых аккумуляторов по ГОСТ Р МЭК 60285—2002

Тип	Диаметр, мм	Высота, мм	Тип	Диаметр, мм	Высота, мм
KB 116/055	11,6	5,5	KB 232/067	23,2	6,7
KB 156/048	15,6	4,8	KB 252/064	25,2	6,4
KB 156/061	15,6	6,1	KB 252/077	25,2	7,7
KB 157/068	15,7	6,6	KB 252/095	25,2	9,5
KB 200/066	20,0	6,6	KB 346/055	34,6	5,5
KB 222/050	22,2	5,0	KB 346/098	34,6	9,8
KB 229/055	22,9	5,5	KB 432/081	43,2	8,1
KB 232/030	23,2	3,0	KB 505/105	50,5	10,5
KB 232/055	23,2	5,5			

Таблица 4.4.4. Размеры призматических герметичных аккумуляторов по ГОСТ Р МЭК 60623—2002

Ширина, мм	Длина, мм	Высота, мм	Ширина, мм	Длина, мм	Высота, мм
31	47	129	77	31	117
36	15	71	77	31	126
37	31	64	77	31	222
42	17	100	77	43	222
42	39	102	77	63	222
50	35	129	77	81	222
51	30	111	77	121	222
51	37	111	93	84	126
64	63	84	97	19	107

Примечание. Высота — вместе с борнами и клапанами.

Размеры аккумуляторов, предлагаемые государственными стандартами России и рекомендациями Международной электротехнической комиссии (МЭК), приведены в табл. 4.4.2—4.4.4.

4.4.4. ПАРАМЕТРЫ АККУМУЛЯТОРОВ

Герметичные аккумуляторы в России производятся ОАО «Аккумуляторная компания Ригель», ОАО «НИАИ Источник», «Кузбасс-элемент», Уральским электрохимическим комбинатом (УЭХК) и др. За рубежом они выпускаются фирмами SAFT (Франция), Christoph Emmerich и Varta (ФРГ), Yuasa Battery и MEMO Power (Япония) и др.

Дисковые аккумуляторы. Батареи из дисковых аккумуляторов используются в фонариках, телефонных аппаратах, запоминающих устройствах и устройствах защиты памяти ЭВМ.

Дисковые аккумуляторы выпускаются в двух вариантах: с буртиком и без него (см. рис. 4.4.1). Аккумуляторы безбуртиковой конструкции Д-0,4С и Д-0,75С имеют значительные преимущества перед их аналогами — аккумуляторами Д-0,26С и Д-0,55С — как по емкостным характеристикам, так и по плотностям разрядных токов. Все типы дисковых аккумуляторов и батареи из них, выпускаемые ОАО «Аккумуляторная компания Ригель», работоспособны в интервале температур от -20 до $+50$ °С и имеют технический ресурс 800 циклов или 10 лет. Требования МЭК к разрядным характеристикам дисковых аккумуляторов приведены в табл. 4.4.5, а обобщенные параметры некоторых аккумуляторов и батарей — в табл. 4.4.6.

Фирма SAFT выпускает дисковые аккумуляторы емкостью от 60 до 280 мА · ч с удельной энергией от 21 до 24 Вт · ч/кг и от 64 до

Таблица 4.4.5. Требования ГОСТ Р МЭК 60509—2002 к разрядным характеристикам дисковых герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов различных видов исполнения

Условия разряда			Минимальная продолжительность разряда, мин, для вида исполнения		
Нормированный ток разряда	Температура, °С	Конечное напряжение, В	L	M	H
0,1C ₁₀	−18	1,0	180	—	—
0,2C ₅	+20	1,0	300	300	300
0,2C ₅	−18	1,0	—	165	180
1C ₅	+20	1,0	—	12	30
1C ₅	−18	0,9	—	15	30
2C ₅	−18	0,8	—	—	9
5C ₅	+20	0,8	—	—	6

Таблица 4.4.6. Основные обобщенные параметры дисковых аккумуляторов и батарей из них производства ОАО «Аккумуляторная компания Ригель»

Аккумуляторы и батареи	Номинальные параметры			Размеры, мм	Удельная энергия		Ток разряда, мА
	Напряжение, В	Емкость, мА·ч	Масса, г		Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
Аккумуляторы	1,2	От 20 до 750	От 2,5 до 30	От 17,0×2,5 до 34,6×9,8*	От 9,6 до 32	От 42,3 до 104,6	От 4 до 150
Батареи	От 3,6 до 12	От 60 до 550	От 12 до 310	От 16,7×21,4 до 35,6×112	От 18 до 24	От 46,1 до 66,7	От 12 до 110
Батареи	От 4,8 до 12	От 100 до 550	От 42 до 330	От 24,8×17×48,5 до 76×43×59**	От 20 до 32,3	От 24 до 44	От 20 до 110

* Два размера означают диаметр и высоту.

** Три размера означают длину, ширину и высоту.

85 Вт·ч/л. Фирма Christoph Emmerich производит аккумуляторы емкостью от 35 до 600 мА·ч с удельной энергией от 17 до 25 Вт·ч/кг и от 55 до 83 Вт·ч/л и батареи аккумуляторов с напряжением от 2,4 до 6 В. Фирма Varta выпускает аккумуляторы емкостью от 10 до 1000 А·ч с удельной энергией от 15 до 27 Вт·ч/кг и от 50 до 75 Вт·ч/л и батареи аккумуляторов напряжением 2,4—3,6 В. Японская фирма MEMO Power выпускает батареи дисковых аккумуляторов для защиты памяти компьютеров серий MPC, MPB и MPF напряжением 2,4; 3,6 и 4,8 В.

Таблица 4.4.7. Требования ГОСТ Р МЭК 60285—2002 к разрядным характеристикам цилиндрических герметичных НК-аккумуляторов различных видов исполнения

Условия разряда			Минимальная продолжительность разряда, мин, для вида исполнения		
Нормированный ток разряда	Температура, °С	Конечное напряжение, В	L	M	H
0,2C ₅	+20	1,0	285	285	285
0,2C ₅	−18	1,0	120	180	180
1C ₅	+20	1,0	—	42	48
1C ₅	−18	0,9	—	15	30
2C ₅	−18	0,8	—	—	8
5C ₅	+20	0,8	—	—	6

Цилиндрические аккумуляторы. Устройство цилиндрического аккумулятора с рулонными электродами показано на рис 4.4.2. Требования к разрядным характеристикам приведены в табл. 4.4.7.

Российские производители выпускают цилиндрические аккумуляторы серии ЦНК емкостью 0,6 и 0,8 А·ч и НКГЦ емкостью 0,9; 1,3; 3,5 и 6 А·ч (ОАО «НИАИ Источник») и 45 и 0,9 А·ч («Кузбассэлемент»), КРН 15/51 емкостью 0,7 А·ч, а также батареи 5НКГЦ-0,9; 6НКГЦ-0,9; 10НКГЦ емкостью от 0,9 до 6 А·ч (ОАО «НИАИ Источник»). Японская фирма Yuasa Battery выпускает цилиндрические аккумуляторы с параметрами, указанными в табл. 4.4.8.

Аккумуляторы фирмы Yuasa Battery Co. Ltd, представленные в табл. 4.4.8, предназначены для заряда при температурах от 0 до 45 °С. Температура разряда от −20 до +65 °С. Хранение заряженных аккумуляторов допускается при температурах от −20 до +35 °С. Ускоренный заряд можно производить при температурах от 10 до 45 °С. Нормированный ток постоянного подзаряда (0,02—0,05)C_{ном} (мА).

Призматические аккумуляторы и батареи. На рис. 4.4.3 и 4.4.4 представлены устройства двух герметичных призматических аккумуляторов, один из которых (см. рис. 4.4.4) имеет сигнализатор давления. Требования к призматическим аккумуляторам приведены в табл. 4.4.9.

В ОАО «НИАИ Источник» выпускаются призматические аккумуляторы марки НКГ емкостью от 1,5 до 200 А·ч с удельной энергией от 18 до 40 Вт·ч/кг и от 47 до 80 Вт·ч/л и батареи на их основе с напряжением от 2,4 до 36 В. Эта организация является разработчиком и изготовителем герметичных НК-аккумуляторных батарей для космических аппаратов. Выпускается 10 типов аккумуляторов, которые

Таблица 4.4.8. Параметры цилиндрических аккумуляторов фирмы Yuasa Battery Co. Ltd (Япония)

Исполнение	Марка	Номинальные параметры		Диаметр × высота, мм	Удельная энергия	
		Емкость, А · ч	Масса, г		Вт · ч/кг	Вт · ч/л
Для широкого применения	Y-1U	1,2	90	34×61	16,0	26,0
	Y-2U	1,2	57	26×50	25,3	54,3
	Y-3U	0,5	25	14,5×50	24,0	72,8
	Y-4U	0,18	10	10,5×44,5	21,6	56,1
Для быстрого заряда	250AAF (250RF)	0,25	14	14,5×30	21,4	58,6
	500AAF (500RF)	0,5	25	14,5×50	24,0	72,5
	600AAF (600RF)	0,6	25	14,5×50	28,8	87,3
	700AAF	0,7	25	14,5×50	33,6	101,9
	1300SCF (1200RF)	1,2	50	23×43	28,8	80,7
	1800CF	1,8	75	26×50	28,8	81,5
	2200CF	2,2	80	26×50	33,0	99,6
	100AA (100RS)	0,1	8	14,5×17	15,0	42,8
Стандартные	150N (150RS)	0,15	9	12×29	20,0	54,9
	160A (160RS)	0,16	11	17×17	17,5	77,0
	180AAA (180RS)	0,18	10	10,5×44,5	21,6	56,1
	270AA (270RS)	0,27	15	14,5×30	21,6	65,5
	450A (425RS)	0,45	19	17×28	28,4	85,1
	500AA (500RS)	0,50	25	14,5×50	24,0	72,8
	1200SC (1200RS)	1,2	50	23×43	28,8	80,7
	2200C	2,2	80	26×50	33,0	99,6
	4000D (4000RS)	4,0	165	33×61,5	29,1	91,4
	1200 CH (NR-SCH)	1,2	50	23×43	28,8	80,7
Для постоянного подзаряда	2000 CH (NR-SCH)	2,0	75	26×50	32,0	90,5
	2300 CH	2,3	80	26×50	34,5	104,1
	4000 DH (NR-DH)	4,0	165	33×61,5	29,1	91,4

применяются более чем в 20 батареях, работавших или работающих на Международной космической станции, на станциях «Мир», «Салют» и «Алмаз», на космических аппаратах «Марс», «Венера», «Вега», на спутниках серий «Метеор», «Молния», «Астрон», «Надежда», а также на многих спутниках серии «Космос».

Германская фирма Норреске начала производство аккумуляторов с войлочными электродами в ФРГ и США, в том числе и для аэрокос-

Таблица 4.4.9. Требования ГОСТ Р МЭИ 60509—2002 к разрядным характеристикам призматических герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов различных видов исполнения

Условия разряда			Минимальная продолжительность разряда, мин, для вида исполнения			
Нормированный ток разряда	Температура, °C	Конечное напряжение, В	L	M	N	X
0,2C ₅	+20	1,0	300	300	300	300
0,2C ₅	-18	1,0	150	180	210	225
1C ₅	+20	0,9	—	40	50	54
1C ₅	-18	0,9	—	10	25	35
2C ₅	-18	0,9	—	—	5	12
5C ₅	+20	0,8	—	—	4	8
5C ₅	-18	0,8	—	—	—	3,5
10C ₅	+20	0,8	—	—	—	2

Примечание. ГОСТ 27174—86E допускает при токе разряда 0,2C₅ и 20 °C снижение продолжительности разряда до 285 мин.

Таблица 4.4.10. Параметры аккумуляторов фирмы Норреске с войлочными электродами

Тип	Емкость, А · ч	Масса, кг	Размеры, мм	Удельная энергия	
				Вт · ч/кг	Вт · ч/л
KCF X7	6,5	0,156	27×60×118	26,0	40,8
KCF X15	13,5	0,3	27×60×172	32,4	58,1
KJFL 14	14	0,43	42×48×153	39,1	54,5
FNC-C1116	16	0,48	30×69×131	40,0	70,8
KCF XX16	16	0,725	37×70×138	26,5	53,7
KCF X18	17	0,68	37×70×138	30,0	57,1
KCF H19	17	0,67	37×70×138	30,4	57,1
KCF XX45	45	2,09	52×123×168	25,8	49,3
KCF H50	48	1,9	47×122×187	30,3	53,7
KCF V90	90	2,83	47×122×253	38,2	74,4

мических целей. Работы в этом направлении ведутся во Франции и США. По информации фирмы Норреске, из аккумуляторов типа KCF X 15 изготавливается вертолетная батарея на 24 В. Аккумулятор KCF XX 45 применяется в качестве стартерного для гражданской авиации. Его можно зарядить за 20 мин. При температуре -40 °C он обеспечивает 10 с разряда нормированным током более 10C_{ном} (500 А). В табл. 4.4.10 приведены основные параметры аэрокосмических аккумуляторов с войлочными электродами фирмы Норреске.

4.4.5 СПОСОБЫ ЗАРЯДА АККУМУЛЯТОРОВ

Заряд герметичных аккумуляторов обычно проводится при постоянном токе, при этом сообщается количество электричества, составляющее 105—150 % номинальной емкости. Нормированный ток заряда обычно составляет $(0,1—0,3)C_{ном}$. Для герметичных аккумуляторов кроме контроля времени заряда также применяется контроль конечного напряжения заряда, внутреннего давления (при помощи сигнализаторов давления) и полученной емкости (при помощи электронных счетчиков ампер-часов). В некоторых случаях применяют датчики максимального напряжения, уставку срабатывания которых зависит от температуры и (или) тока заряда, или термореле, выдающие сигнал на отключение заряда при повышении температуры до заданного значения. Хотя герметичные аккумуляторы дороже открытых и для них требуется более сложное зарядное и контрольно-испытательное оборудование, эксплуатационные расходы для герметичных аккумуляторов меньше, чем для открытых аккумуляторов, так как для герметичных аккумуляторов не требуются устройства вентиляции и периодическая доливка электролита, что связано с содержанием дополнительного персонала.

Эффективность заряда зависит от температуры и тока заряда. С увеличением тока заряда напряжение заряда возрастает (рис. 4.4.5). Для герметичных аккумуляторов следует избегать условий, при которых напряжение заряда достигает значений 1,6 В, так как это способствует выделению водорода. Для аккумуляторов, предназначенных для коротких режимов разряда, с увеличением тока заряда разрядная емкость возрастает, а для аккумуляторов, предназначенных для средних режимов, проходит через максимум (рис. 4.4.6). Оптимальным является заряд при температуре 15—25 °С нормированным током $(0,1—0,5)C_{ном}$ (рис. 4.4.7). С повышением температуры заряда и снижением тока заряда отдаваемая при разряде емкость снижается и может составлять до 50—70 % номинальной. Цилиндрические аккумуляторы допускают заряд при коротком режиме нормированным током $0,4C_{ном}$ в течение 3 ч, при этом разрядная емкость снижается на 10 %.

При заряде аккумуляторов от источника с постоянным напряжением может возникнуть явление, получившее название «тепловой разгон». Суть его заключается в том, что, когда аккумуляторы полностью заряжены, весь ток расходуется на выделение на положительном электроде кислорода, большая часть кислорода, в свою очередь, поглощается на кадмиевом электроде, в результате чего практически

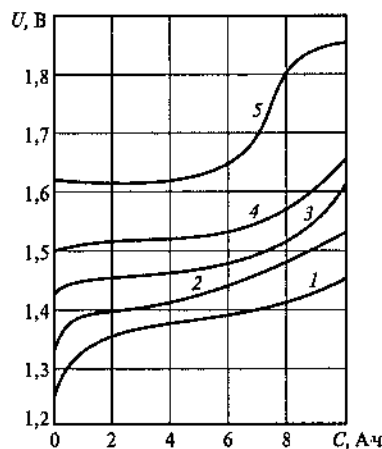


Рис. 4.4.5. Изменение напряжения аккумулятора НКГ-8К при его заряде при комнатной температуре и различных токах:

1 — 0,8 А; 2 — 5 А; 3 — 10 А; 4 — 25 А; 5 — 50 А

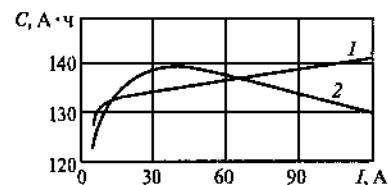


Рис. 4.4.6. Влияние тока заряда на разрядную емкость аккумуляторов:

1 — НКГ-110КА; 2 — НКГ-120СА

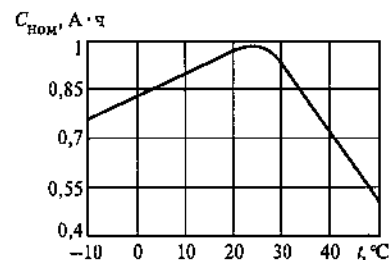


Рис. 4.4.7. Зависимость емкости аккумулятора НКГ-120СА от температуры окружающей среды. Токи заряда и разряда равны 30 А. Температура заряда равна температуре разряда

вся получаемая электрическая энергия превращается в теплоту и аккумулятор начинает быстро разогреваться. С повышением температуры напряжение аккумуляторов снижается, что приводит к повышению тока заряда и дальнейшему лавинообразному разогреву. Если при комнатной температуре «тепловой разгон» открытых аккумуляторов начинается при напряжениях, близких к 1,7 В, то после длительного перезаряда, сопровождавшегося перегревом, тепловой разгон может начинаться и при напряжении 1,3 В. Обычно это происходит в процессе длительного заряда при постоянном напряжении, когда в результате разогрева аккумулятора ток ионизации кислорода на отрицательном электроде возрастает настолько, что скорость прохода кислорода через сепаратор и скорость выхода кислорода из блока электродов становятся соизмеримыми. После нескольких циклов в таких условиях кадмиевый электрод пассивируется до такой степени, что при заряде на нем выделяется водород.

Для герметичных аккумуляторов тепловой разгон может начаться при напряжениях ниже 1,7 В, поскольку в них весь выделяющийся

при заряде кислород должен поглотиться внутри аккумулятора. Для того чтобы избежать теплового разгона, следует размещать батарею вдали от источников тепла (двигателей, мощных приборов и т.п.), тщательно выбирать режим заряда, а сам заряд проводить на автоматизированных стендах, имеющих несколько уровней защиты (по времени заряда, напряжению, току, емкости и т.д.). Необходимо, чтобы погрешность стабилизации напряжения была не более $\pm 1\%$. При выборе напряжения заряда необходимо, чтобы после сообщения аккумулятору 110—150 % номинальной емкости значение нормированного зарядного тока не превышало 0,02—0,003 $C_{\text{ном}}$. Заряд при повышенных напряжениях можно использовать только при одновременном ограничении его длительности. При низкой температуре заряд при постоянном напряжении теряет свою эффективность из-за значительного снижения токов заряда.

Герметичные батареи ЗНКГК-11Д заряжаются в течение 16 ч при напряжении, поддерживаемом в пределах 4,4—4,6 В с точностью $\pm 0,05$ В.

Возможен заряд импульсными токами, но в каждом конкретном случае режим подбирается отдельно. Отмечается [4.4.5], что при заряде импульсными токами уменьшается газовыделение. Для этого скважность импульсов должна зависеть от сигналов обратных связей по току и напряжению таким образом, чтобы средний нормированный ток заряда был не более 0,1 $C_{\text{ном}}$ при среднем напряжении аккумуляторов менее 1,43—1,45 В со снижением тока при подходе напряжения к этому значению. Заряд же аккумуляторов импульсами с постоянными параметрами позволяет сократить время заряда за счет увеличения среднего тока заряда благодаря деполяризации в период пауз или обратных импульсов тока. В работе [4.4.6] предложен комбинированный режим заряда, который состоит из трех этапов. На первом этапе заряд проводится постоянным нормированным током, максимальное значение которого должно быть не более 0,45 $C_{\text{ном}}$. Когда напряжение увеличится до 1,54—1,55 В, начинается второй этап заряда при постоянном напряжении падающим током. При снижении нормированного тока до 0,2 $C_{\text{ном}}$ он отключается и начинается третий этап заряда пульсирующим током, заключающийся в том, что при снижении напряжения разомкнутой цепи до 1,44—1,45 В вновь включается заряд падающим током и при достижении 1,54—1,55 В заряд снова отключается и т.д. По мере продолжения заряда таким режимом ширина импульсов тока заряда уменьшается, а длительность пауз между импульсами возрастает. За счет этого среднее значение тока уменьшается.

При параллельном соединении батарей заряжать их надо через разделительные диоды или подключать каждую батарею к собственному зарядному устройству. Батареи не следует длительное время хранить в заряженном или полужарженном состоянии (кроме, конечно, батарей хранения), так как из-за различия токов саморазряда аккумуляторов может появиться разбаланс по степени заряженности, что создает опасность перезаряда наиболее полно заряженных аккумуляторов и снижает емкость батареи вследствие падения напряжения наиболее разряженных аккумуляторов. Разбаланс по уровню заряженности может привести к переплюсовке одного из аккумуляторов во время разряда и выделению на окисдно-никелевом электроде водорода, что может сопровождаться срабатыванием клапана или сигнализатора давления и даже деформацией герметичных аккумуляторов. Перед длительным хранением в разряженном состоянии рекомендуется доразрядить каждый аккумулятор на индивидуальные резисторы до напряжения не выше 0,1 В, что позволяет выровнять заряженность аккумуляторов.

Для заряда и испытаний разных типов аккумуляторных батарей используется широкий ряд устройств (см. разд. 4.1).

4.4.6. СРОК СЛУЖБЫ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ БАТАРЕЙ. ТИПЫ ОТКАЗОВ

Факторы, влияющие на ресурс аккумуляторов и батарей. Ресурс аккумуляторов определяется как их конструкцией, так и режимом эксплуатации. Если конкретный тип аккумулятора не имеет явных конструктивных недостатков, то определяющим фактором являются условия эксплуатации. В большинстве случаев циклирование аккумуляторов является наиболее часто употребляемым способом их эксплуатации. Достаточно широкое распространение получило использование аккумуляторов в аварийных режимах, когда заряженные аккумуляторы большую часть времени хранятся в заряженном состоянии, как правило, при небольшом токе подзаряда, который компенсирует саморазряд аккумуляторов и небольшое снятие емкости при кратковременных подключениях аккумуляторов на нагрузку. Наибольшие изменения в аккумуляторах происходят при их циклировании. Обзор причин отказов НК-аккумуляторов дан в [4.4.7].

Наибольшие потери емкости происходят при циклировании батареи на малую глубину разряда, когда конечное напряжение разряда находится в пределах 1,09—1,14 В. Потери емкости увеличиваются, если еще снижено и конечное напряжение заряда до 1,48—1,50 В на аккумуляторе. Наиболее благоприятным является следующий диапа-

зон циклирования: конечное напряжение заряда не ниже 1,54 В (при контроле заряда по сигнализатору давления или управляющему счетчику ампер-часов), а конечное напряжение разряда не выше 1,04 В (при поэлементном или групповом контроле напряжения).

При исчерпании ресурса батареи снижение напряжения разряда аккумуляторов происходит неравномерно. Разбаланс аккумуляторов по степени заряженности может достигать 50 %. При этом наибольшую потерю емкости имеют аккумуляторы с короткими замыканиями в результате миграции активной массы отрицательного электрода, о чем свидетельствуют появление кадмия в активной массе положительного электрода и «прилипание» сепаратора к отрицательному электроду. Скорость миграции возрастает с увеличением концентрации и температуры электролита, а также содержания в нем карбонатов. Процесс прорастания дендритов кадмия зависит от толщины сепаратора, структуры и диаметра пор. С увеличением толщины сепаратора и уменьшением диаметра пор процесс существенно замедляется. У аккумулятора НКГ-50СА через 4500 циклов сопротивление дендритов кадмия, измеренное при температуре жидкого азота, составляло 0,19—130 Ом, в то время как у аккумуляторов, не имеющих коротких замыканий, сопротивление превышало 135 кОм.

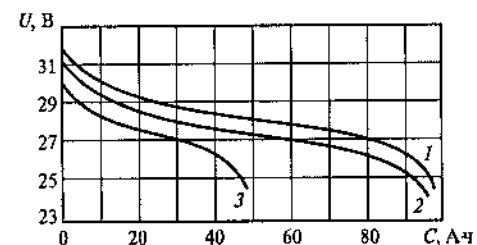
Короткие замыкания могут возникать и в начале эксплуатации в результате производственных и конструктивных дефектов аккумуляторов, вызванных наличием заусенцев на электродах, продавливанием сепаратора продуктами локальной коррозии основы положительного электрода и др.

В процессе циклирования происходит повышение уровня заряженности отрицательного электрода по отношению к положительно-му. Избыток заряженности может стать настолько большим, что в конце заряда, особенно при низкой температуре, начнет выделяться водород. Причинами возникновения избыточной заряженности отрицательного электрода являются окисление на положительном электроде неустойчивых органических добавок, вводимых в электроды, продуктов деструкции сепаратора, а также коррозия никелевой основы положительного электрода. Эти процессы имеют еще несколько последствий.

Одно из них — изменение состава газовой фазы герметичного аккумулятора. В конце заряда содержание водорода иногда достигает 45—65 % при снижении доли кислорода до 2—15 %. Аномально высокое содержание азота (35—92 %) объясняется восстановлением примесей нитратов, попадающих в электролит в основном из положительного электрода. Окисление органических веществ вызывает увеличение карбонатов в электролите, а это приводит к тому, что на раз-

Рис. 4.4.8. Влияние поаккумуляторного доразряда на параметры батареи 23НКГК-90СА:

1 — до циклирования; 2 — после доразряда в конце ресурса; 3 — до доразряда в конце ресурса



рядной кривой появляется задержка напряжения, расположенная на 0,2 В ниже площадки основного процесса, обусловленная разрядом карбоната кадмия вместо его гидроксида. Кроме того, вредное влияние карбонизации электролита на параметры аккумулятора объясняется появлением плохо проводящих пленок карбоната кадмия, удельный объем которого почти в 1,5 раза больше удельного объема гидроксида кадмия, выпадением кристаллических фаз из электролита (карбонаты лития и калия) и понижением электропроводности электролита. Источниками карбонатов могут быть также и сепараторы. Капрон окисляется незначительно, потеря его прочности происходит за счет структурных изменений волокна. Хлорин разрушается в результате окисления и поэтому очень чувствителен к воздействию кислорода. Чем тоньше хлориновое волокно и выше температура, тем сильнее хлорин разрушается при контакте с положительным электродом. Полипропиленовые сепараторы практически не окисляются при контакте с положительным электродом. Продукты разложения нейлонового сепаратора подвержены электрохимическому окислению.

Снижение напряжения разряда может быть вызвано образованием в активной массе кадмиевого электрода интерметаллического соединения Ni_5Cd_{21} , которое разряжается при напряжении на аккумуляторе 1,05—0,95 В (так называемая «вторая площадка» или «эффект памяти»). Наиболее характерно образование этого сплава для электродов, полученных пропиткой спеченных основ. Образованию сплава способствуют заряды при повышенной температуре. Интерметаллическое соединение полностью разрушается при разряде аккумулятора до 0,8—0,5 В. Лучшее всего проводить поэлементный разряд батареи на сопротивления, при этом напряжение каждого аккумулятора снижается до нуля без опасности переплюсовки. После поэлементного доразряда емкость аккумуляторов восстанавливается до значений, близких к первоначальным (рис. 4.4.8).

Во время циклирования происходит разбухание электродов с соответствующим увеличением их пористости. Положительные спе-

ченные электроды толщиной 1,5 мм после 4500 циклов разбухают на 15—20 % при увеличении пористости от 35 до 46 %. Для отрицательного электрода, полученного прессованием оксида кадмия, толщина увеличивается на 20—25 %, а пористость возрастает с 19 до 32 %. Емкость положительных электродов, определенная в избытке электролита, возрастает почти на 35 %. Отрицательные электроды теряют около 13 % емкости. Увеличение емкости положительных электродов связано с коррозией никелевой спеченной основы.

При циклировании происходит постоянное изменение фазового состава электродов, исчезновение одних кристаллов, появление и рост других. Аккумуляторные электроды обладают большой степенью дисперсности, а поскольку любая дисперсная система стремится к минимуму поверхностной энергии, то при неизменном режиме эксплуатации размер кристаллов активной массы постоянно увеличивается, что приводит к росту электродного перенапряжения. Укрупнение кристаллов гидроксида кадмия происходит наиболее интенсивно с уменьшением тока разряда. Уменьшение удельной поверхности связано не только с укрупнением отдельных кристаллов, но и с образованием их конгломератов. Металлический кадмий склонен к агломерации, особенно с увеличением температуры. Для него температура начала рекристаллизации всего 7 °С. При повышении температуры заряда последующее окисление кадмия идет при более положительном потенциале, а разрядная емкость несколько уменьшается. Это объясняется образованием более крупных кристаллов металлического кадмия в процессе восстановления при высокой температуре, что приводит к уменьшению истинной поверхности электрода и соответственно к увеличению плотности тока разряда.

В качестве основного механизма расширения оксидно-никелевого электрода рассматривается изменение плотности активной массы в процессе циклирования. Образующаяся в процессе заряда фаза $\gamma\text{-NiOOH}$ имеет меньшую плотность, чем Ni(OH)_2 . Этот механизм действует с самых первых циклов формирования электродов и приводит к усталости спеченной основы и деформации электрода. При дальнейшем циклировании ухудшается контакт между металлом и гидроксидом, уменьшается электропроводность электрода, чему способствует также коррозия основы.

В результате набухания электрода активная масса перемещается от центра к поверхности электрода, уменьшаются размеры пор на поверхности, где осуществляется контакт электрода с сепаратором. При этих условиях часть электролита отсасывается из сепаратора и внутреннее сопротивление аккумулятора возрастает. В целом же по электроду происходит увеличение объема крупных пор и уменьшение

объема мелких пор. После 400 циклов удельная поверхность может снизиться почти вдвое. Укрупнение размеров зерна активной массы приводит к ухудшению параметров электродов вследствие затрудненности разрядного процесса. Увеличение тока разряда развивает поверхность электродов. Повышение концентрации электролита имеет обратный эффект.

Работоспособность аккумуляторов при различных режимах циклирования. Все описанные выше механизмы отказов действуют одновременно. На их протекание оказывают влияние как особенности аккумуляторов, определяемые разбросом основных технологических параметров, так и условия эксплуатации.

К основным параметрам режима эксплуатации относятся ток разряда, разрядная емкость, способ защиты от переразряда, ток заряда, способ защиты от перезаряда, температура. При разряде НК-аккумуляторы нагреваются.

Допустимый ток разряда определяется типом аккумулятора (тонкие или толстые электроды) и интенсивностью охлаждения. Увеличение тока разряда и снижение температуры ведут к снижению среднего напряжения разряда и потере емкости (рис. 4.4.9—4.4.14), если защита от переразряда основана на прекращении разряда при снижении напряжения до достаточно высокого уровня (выше чем 1 В на аккумулятор). Срок службы существенно зависит и от глубины разряда. Он уменьшается почти в 10 раз при ее изменении от 10 до 70 %.

Снижение тока заряда ведет к увеличению длительности заряда и уменьшению коэффициента использования тока (КПД по току, который колеблется от 80 до 95 %), в результате чего снижается разрядная емкость, особенно если температура заряда превышает 30 °С. Увеличение тока заряда также может приводить к снижению разрядной емкости, если заряд прекращается при достижении достаточно низкого напряжения (менее 1,5 В при 25 °С). Отдача по энергии колеблется от 70 до 85 % и растет при увеличении напряжения разряда, снижении напряжения заряда и увеличении отдачи по емкости. Для негерметичных аккумуляторов отдача по энергии несколько ниже, чем для герметичных, так как негерметичные аккумуляторы допускают больший перезаряд, чем герметичные.

Срок службы герметичных аккумуляторов зависит также от сочетания значений конечного напряжения заряда и конечного напряжения разряда. Наибольшие потери емкости происходят при циклировании на режимах, где заряд ограничивается низким напряжением (около 1,48 В), а разряд — высоким напряжением (1,10—1,16 В). Достаточно быстро снижается емкость и в тех случаях, когда заряд

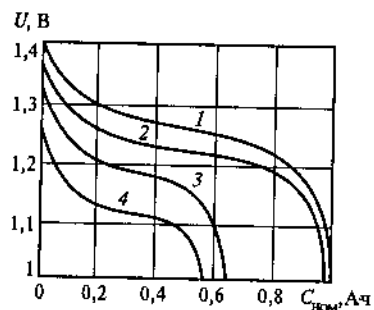


Рис. 4.4.9. Разрядные характеристики аккумулятора НКГ-8К при комнатной температуре и различных токах: 1 — 2 А; 2 — 10 А; 3 — 25 А; 4 — 50 А

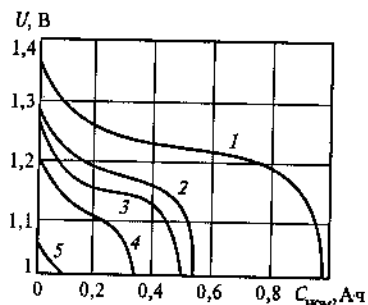


Рис. 4.4.10. Разрядные характеристики аккумулятора ПКГ-8К при различной температуре и токе 10 А: 1 — +25 °C; 2 — -10 °C; 3 — -20 °C; 4 — -30 °C; 5 — -50 °C

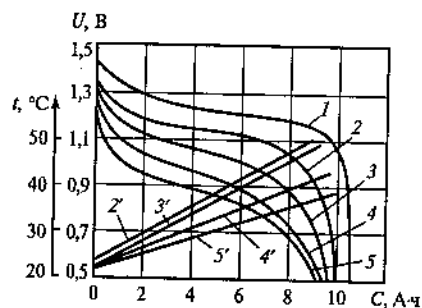


Рис. 4.4.11. Изменение напряжения (кривые 1—5) и температуры (кривые 2'—5') аккумуляторов НКГ-10Д при комнатной температуре и различных токах:

1 — 2 А; 2, 2' — 10 А; 3, 3' — 20 А; 4, 4' — 30 А; 5, 5' — 40 А

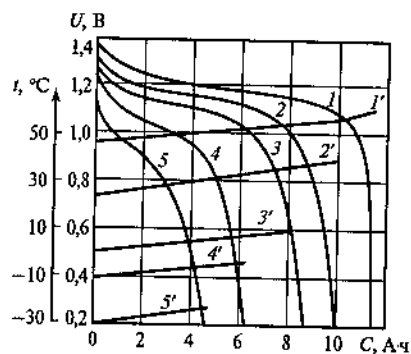


Рис. 4.4.12. Изменение напряжения (кривые 1—5) и температуры (кривые 1'—5') аккумуляторов ПКГ-10Д при различной температуре и токе 10 А:

1, 1' — +45 °C; 2, 2' — +25 °C; 3, 3' — 0 °C; 4, 4' — -10 °C; 5, 5' — -30 °C

постоянно прекращается по срабатыванию сигнализатора давления, а глубина разряда находится на уровне 15—20 % с ограничением разряда по напряжению (не ниже 1,09 В). В этом случае кислород не успевает поглощаться и избыточное давление в аккумуляторе находится на уровне 123—147 кПа, при этом увеличивается крутизна зарядных и разрядных кривых. Изменение характеристик связано с пассивацией активных масс электродов. Активно работающая часть

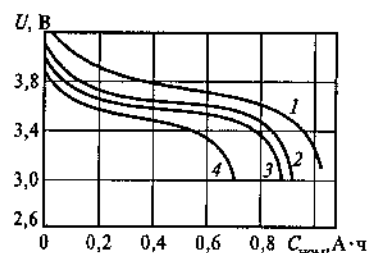


Рис. 4.4.13. Разрядные характеристики батареи ЗНКГК-11Д при различной температуре: 1 — +20 °C; 3 — +35 °C; 4 — +3 °C; 5 — -18 °C

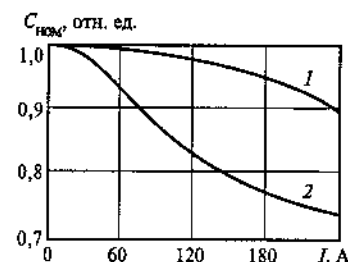


Рис. 4.4.14. Зависимость разрядной емкости аккумуляторов ПКГ-110КА (кривая 1) и НКГ-120СА (кривая 2) от тока разряда. Ток заряда 30 А

электродов оказывается нагруженной током большей плотности, что также проявляется в изменении крутизны зарядно-разрядных кривых [4.4.8]. Потери емкости уменьшаются при снижении конечного напряжения разряда с 1,16 до 1,04 В и увеличении конечного напряжения заряда с 1,48 до 1,54 В. Наибольшей стабилизации емкости можно добиться, уменьшив конечное напряжение разряда до 0,8—0,5 В. При дополнительном проведении периодических коротких замыканий на сопротивления каждого аккумулятора батареи емкость может даже увеличиться по сравнению с начальной.

Крупнейшей программой испытаний герметичных аккумуляторов как по количеству испытанных аккумуляторов (более 1000 штук), так и по длительности испытаний (1964—1977 гг.) явилась программа лаборатории Naval Weapons Support Center (США) [4.4.9]. Изучалось изменение напряжения, емкости и давления в зависимости от количества циклов, температуры и глубины циклирования. Основные выводы опубликованных отчетов следующие:

1. Интенсивность отказов при 40 °C, как правило, на порядок выше, чем при 0 °C.
2. Минимальная интенсивность отказов наблюдалась при степени перезаряда 1,15 при 25 °C.
3. После 2000 циклов интенсивность отказов возрастает по мере увеличения количества циклов при 25 и 40 °C, но снижается при 0 °C.
4. После 2000 циклов интенсивность отказов при 40 %-ной глубине разряда в 5 раз выше, чем при 25 %-ной глубине разряда.

На основании результатов получено уравнение надежности герметичных НК-аккумуляторов:

$$R_{(z)} = \exp[-(z/\alpha)^B],$$

где z — количество циклов;

$$\alpha = \alpha_1 \alpha_2;$$

$$\alpha_1 = 3300 - 17T^2;$$

$$\alpha_2 = 0,7 + 2,75 \exp(-10,8 Q_p);$$

$$B = 1,3 + 3,3(T/10) - 0,8(T/10)^2;$$

T — температура, °C; Q_p — глубина разряда, доли $C_{\text{ном}}$.

Оптимальное значение надежности находится в диапазоне 10—20 °C. Уменьшение надежности при высокой температуре объясняется потерей емкости, а при низкой температуре увеличением вероятности коротких замыканий.

Работоспособность аккумуляторов при подзаряде. В режиме длительного подзаряда используются в основном призматические аккумуляторы. Срок эксплуатации в зависимости от тока подзаряда составляет 2—15 лет и более. Оптимальным является нормированный ток, численно равный $(0,001—0,005)C_{\text{ном}}$. При увеличении тока подзаряда срок службы и надежность сокращаются. При эксплуатации в режиме подзаряда типы отказов те же, что и при циклировании, но их интенсивность ниже.

На первом разряде после длительного подзаряда напряжение батареи несколько ниже, чем у свежезаряженных, но после нескольких циклов оно быстро возвращается к нормальному уровню. Снижение напряжения разряда после длительного подзаряда связано с уменьшением уровня заряженности положительного электрода.

Результаты исследования аккумуляторов НКГ-200 после 10—16-летнего подзаряда рассмотрены в [4.4.10]. Примерно две трети аккумуляторов имели один или несколько внешних дефектов. В основном, это ухудшение герметичности борнов и незначительное увеличение габаритных размеров. Течь электролита через уплотнение борнов проявляется в появлении на крышке аккумулятора вокруг борна тонкой пленки электролита, карбонизирующегося на воздухе.

Ниже приведены внешние дефекты аккумуляторов после длительного подзаряда, %:

Течь электролита по отрицательному борну	1,08
Твердые карбонаты на отрицательном борне	45,6
Твердые карбонаты на положительном борне	8,8
Увеличенные габаритные размеры	22,8
Коррозия на борнах	5,3

Емкость аккумулятора после 10 лет подзаряда — до 25 %, а после 16 лет — до 35 % выше начальной, что свидетельствует об увеличении емкости положительного электрода. При определении емкости электродов в избытке электролита в негерметичном виде установлено, что емкость положительного электрода возросла на 58—70 %, а емкость отрицательных электродов — на 10—13 %. При циклировании емкость отрицательного электрода падает. После длительного подзаряда практически весь избыток емкости отрицательного электрода находится в заряженном состоянии, поэтому на разряде емкость аккумулятора ограничивается не положительным электродом, как в начале срока службы, а обоими электродами сразу. Напряжение заряда аккумуляторов после 10 лет подзаряда находится на обычном уровне и не превышает 1,5 В. После 16 лет подзаряда на контрольном цикле напряжение заряда повышается до 1,55—1,58 В, а у трети аккумуляторов оно достигает 1,6—1,7 В, причем повышение с 1,55 до 1,65 В происходит в конце заряда, что также является следствием избыточной заряженности отрицательного электрода. Причины этих явлений те же, что и при циклировании аккумуляторов.

В структуре гидроксида кадмия из электродов аккумуляторов после длительного подзаряда преобладает фаза $\beta\text{-Cd(OH)}_2$. В некоторых пробах, в основном на поверхности, присутствует $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$. После 16 лет эксплуатации $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$ содержится во всех пробах. Кроме того, везде есть металлический кадмий и оксид кадмия. Электронно-микроскопические снимки активной массы показали некоторое уменьшение размеров кристаллов и появление в разряженных электродах кристаллов игольчатой формы, что связано с наличием $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$. При исследовании аккумуляторов, эксплуатировавшихся в режиме циклирования, в активной массе отрицательных электродов не обнаруживалось $\gamma\text{-Cd(OH)}_2$.

В газовой фазе заряженных аккумуляторов преобладает азот (83—99 %). Доля кислорода составляет 0,5—16 %, а доля водорода — 0,5—9 %. Большое количество азота в газовой фазе, так же как и при циклировании, связано с восстановлением примесей нитратов, макси-

мальное содержание которых (в пересчете на азот) уменьшается с 0,021 г/л после 10 лет подзаряда до 0,014 г/л после 13 лет и до 0,010 г/л через 16 лет эксплуатации.

Состав электролита также претерпевает изменения. Часть ионов электролита связывается активными массами электродов, поэтому масса свободного электролита через 16 лет подзаряда снижается на 16 %. В заряженных аккумуляторах концентрация КОН составляет от 110 до 160 г/л при начальной концентрации около 300 г/л, а в разряженных она колеблется от 180 до 250 г/л при начальной концентрации около 400 г/л. Концентрация K_2CO_3 увеличивается с 30—50 г/л в начале срока службы до 60—90 г/л после 10 лет эксплуатации, до 70—130 г/л после 13 лет и до 130—175 г/л через 16 лет эксплуатации. Причины изменения состава электролита и влияние этого на параметры аккумулятора те же, что и при циклировании. Концентрация хлорид-иона в электролите также увеличивается со сроком службы. В начале эксплуатации его концентрация не превышает 2 г/л. Через 10 лет его содержание увеличивается до 3—6 г/л, через 13 лет — до 4—6 г/л, а через 16 лет — до 8—17 г/л. Первоначальное появление примеси хлоридов связано с использованием хлорида кадмия для пропитки отрицательных пластин. Увеличение количества хлоридов во время эксплуатации объясняется выделением их из хлоринового сепаратора, который разрушается главным образом за счет окисления и поэтому очень чувствителен к действию кислорода, выделяющегося на положительном электроде. Тем не менее, прочность на разрыв и его относительное удлинение остаются в пределах нормы. При подзаряде разрушение хлоринового сепаратора идет сильнее, чем при циклировании. Короткие замыкания аккумуляторов из-за прорастания кадмия через сепаратор не зафиксированы, хотя миграция соединений кадмия происходит и на подзаряде, свидетельством чему может быть «срастание» в отдельных случаях двоянных отрицательных пластин. «Срастание» пластин, если оно происходит, наблюдается в центре пластин в середине аккумулятора и свидетельствует о преобладающем влиянии на миграцию кадмия местного перегрева.

4.4.7. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Изготовление оксидно-никелевых электродов было рассмотрено в § 4.3.1, поэтому остановимся на технологии отрицательного электрода. Изготовление спеченных основ, применяемых для отрицательного электрода, также описано в § 4.3.1.

Пропитка спеченных основ для отрицательных электродов производится либо химически, либо электрохимически (в контакте с кадмием). Электрохимическая пропитка проводится в растворе хлорида кадмия с добавкой нитратов кадмия и никеля плотностью 1,65—1,67 г/см³. Кассеты с пластинами навешивают на штанги, закороченные с кадмиевыми анодами, которые имеют более отрицательный потенциал, чем никелевые основы. Таким образом обеспечивается поляризация основы и предотвращается ее травление, что, в свою очередь, ограничивает содержание никеля в активной массе на уровне, предотвращающем вредное влияние интерметаллида Ni_5Cd_{21} . Осаждение гидроксида кадмия производится так же, как и гидроксида никеля для положительных пластин. Количество пропиток до достижения заданного привеса — от одной до трех.

Химическая пропитка кадмиевых электродов менее эффективна, чем электрохимическая. Она проводится при комнатной температуре в растворе нитратов кадмия (970—1180 г/л) и никеля (не более 40 г/л) при pH не менее 3. Пропитку с последующей обработкой в щелочи повторяют не более 8 раз.

В зависимости от условий осаждения можно получить мелко- и крупнокристаллические осадки гидроксида кадмия, свободные от примесей основных солей или содержащие их. Гидроксид кадмия при взаимодействии с концентрированными растворами натриевой щелочи дает кадматы натрия. Гидроксид кадмия стареет по механизму собирательной рекристаллизации (укрупнение частиц). Рост крупных частиц за счет исчезновения мелких протекает даже при комнатной температуре.

Гидроксид кадмия образует непрерывный ряд твердых растворов замещения с $Ca(OH)_2$, ограниченный ряд твердых растворов (до 50 %) с $Mn(OH)_2$ и механическую смесь компонентов с $Ni(OH)_2$.

Дегидратация $\beta-Cd(OH)_2$ до CdO зависит от условий осаждения гидроксида и, начинаясь при 170—200 °С, заканчивается при 325—350 °С. При температуре выше 300 °С происходит дегидратация $\beta-Cd(OH)_2$ с образованием продукта $CdO_{0,8}$.

Перед формировкой отрицательные пластины обрабатывают в бензиновом растворе солярового масла, которое служит стабилизатором емкости. Отрицательные электроды формируют в растворе калиевой щелочи плотностью 1,19—1,21 г/см³ и плотностью тока около 1 А/дм². Минимально допустимая емкость составляет 0,54 А · ч/см³.

Изготовление отрицательных электродов непосредственно из оксида кадмия. Отрицательные электроды можно изготавливать без

применения спеченной основы или ламелей путем прессования, вальцевания или намазки активной массы на токоотвод. Достоинством таких электродов являются большая, чем у спеченных электродов, энергоемкость, малый технологический цикл и практически полное отсутствие жидких отходов. К недостаткам этих электродов относится небольшая механическая прочность, что приводит к осыпанию активной массы в процессе сборки аккумуляторов и возникновению коротких замыканий.

Оксид кадмия представляет собой порошок от светло- до темно-коричневого цвета. Аморфный оксид кадмия имеет плотность $6,95 \text{ г/см}^3$, а кристаллический — $8,15 \text{ г/см}^3$. Средний размер частиц оксида кадмия изменяется от 0,17 до 0,57 мкм. С увеличением частиц насыпная плотность оксида кадмия уменьшается. Плотность оксида изменяется при транспортировании и хранении, что связано с агломерацией частиц. Оксид кадмия относится к полупроводникам *n*-типа. С увеличением степени окисленности оксида от 0,5 до 0,92 электрическое сопротивление порошка возрастает практически линейно.

Активная масса для намазных и прессованных электродов, включая брикеты для электродов дисковых аккумуляторов, имеет следующий состав, % (массовые доли):

оксид кадмия 88—92;

гидроксид никеля (+2) 5,5—7,5;

соляровое масло 2,5—4,5.

В качестве электропроводных добавок используют карбонильный никель (6—20 %) или графит (2 %). Связующим обычно является 3 %-ный раствор поливинилового спирта (ПВС). Для получения более сыпучей активной массы раствор ПВС рекомендуется предварительно вспенивать.

Для вальцованных электродов в качестве связующего используется 6—10 %-ный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Электропроводные добавки и соляровое масло, как правило, не применяются.

Намазные электроды готовят нанесением вязкой пасты оксида кадмия в водно-этиленгликолевом растворе КМЦ или в водном растворе ПВС.

Природа связующего оказывает существенное воздействие на электрохимические процессы, протекающие на кадмиевом электроде. В работе [4.4.11] исследовалось несколько связующих: фторпластовая водная эмульсия (ФП), ПВС, КМЦ, полиэтиленоксид (ПЭО) и синтетический каучук (СК). Заряд легче всего протекает у электродов со связующим КМЦ, затем у электродов с ПЭО, ПВС и труднее всего

у электродов с СК. В таком же порядке располагаются эти связующие по значению разрядной емкости электродов и коэффициенту использования активной массы.

Все связующие в большей или меньшей степени растворяются в электролите и могут окисляться на положительном электроде с образованием карбонатов. Накопление карбонатов и органических веществ возрастает в ряду: ФП, СК, ПЭО, ПВС, КМЦ. При циклировании аккумуляторов в узком диапазоне напряжений с использованием 10—20 % номинальной емкости наиболее быстрое ухудшение параметров наблюдается у аккумуляторов с кадмиевыми электродами с КМЦ, затем с СК. Аккумуляторы с ПВС и ФП имели меньшие потери емкости. При увеличении глубины разряда значения емкости отрицательных электродов почти полностью восстанавливаются. В работе [4.4.12] получено, что на первых циклах в герметичном виде емкость аккумуляторов с ПВС на 7—10 % ниже, чем у аккумуляторов с КМЦ. При циклировании первоначально заниженные параметры аккумуляторов с использованием ПВС постепенно достигают уровня емкости аккумуляторов с КМЦ. Наиболее быстрый рост напряжения заряда при длительных испытаниях наблюдается при использовании КМЦ, что коррелируется с интенсивным накоплением в отрицательном электроде избыточного металлического кадмия вследствие окисления КМЦ на положительном электроде.

Влияние добавок и примесей в активной массе и электролите на эксплуатационные параметры аккумуляторов. Механизм влияния добавок и примесей на параметры аккумуляторов не достаточно ясен. Это связано со сложностью процессов, протекающих на аккумуляторных электродах, сопровождающихся одновременными изменениями в химическом состоянии жидких и твердых фаз, а также их дисперсности. Добавки и примеси могут как стабилизировать пористую структуру электродов, так и способствовать ускоренному их старению. Хорошей стабилизирующей способностью обладают не только поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные соединения (ВМС), но и тонкоизмельченные порошки, не обладающие поверхностной активностью. Стабилизации электрических параметров в процессе циклирования кадмиевых электродов можно также добиться введением в активную массу оксида полиэтилена, солярового масла, изопропилового спирта с поливинилбутиролом [4.4.13].

Наиболее распространенными добавками в оксидно-никелевый электрод являются литий, барий и кобальт, которые повышают коэффициент использования активной массы в результате диспергирования последней. Эти добавки улучшают заряжаемость аккумулятора при повышенной температуре. Литий вводится в активную массу

электрода через раствор электролита. При заряде он поглощается активной массой, а при разряде он возвращается в раствор. Положительное влияние гидроксида лития наблюдается лишь до некоторой концентрации LiOH в электролите, превышение которой приводит к отравлению электрода из-за образования электрохимически инертного никелата лития LiNiO_2 . Содержание гидроксида лития в электролите колеблется от 5 до 30 г/л в зависимости от конструкции и температуры эксплуатации аккумулятора. При повышенной температуре (40 °C) добавка бария усиливает стабилизирующее влияние лития и позволяет уменьшить содержание последнего в электролите. Гидроксид бария адсорбируется на гидроксида никеля, что приводит к его диспергированию. Добавка кобальта стабилизирует и диспергирует $\beta\text{-NiOOH}$ даже при тех режимах эксплуатации, при которых в отсутствие кобальта заведомо образуется $\gamma\text{-NiOOH}$. Кобальт рекомендуется вводить в электрод путем пропитки основы в смешанном растворе солей никеля и кобальта при катодной поляризации (электрохимическая пропитка). В этом случае образуются гидроксиды никеля и кобальта с изоморфной структурой [4.4.14]. Массовая доля кобальта по отношению к никелю должна быть около 3 %. Рекомендуется также введение кобальта и висмута (8 молярных % к нитрату никеля). В работе [4.4.15] отмечается положительное влияние одновременного введения Co(OH)_2 в активную массу и LiOH — в электролит. За счет снижения саморазряда при наличии добавки LiOH при сохранении большой обратимости оксидно-никелевого электрода при наличии Co(OH)_2 совместное их присутствие обеспечивает получение большой емкости аккумуляторов после длительного хранения. Добавка LiOH в электролит предохраняет активную массу положительного электрода от старения при хранении аккумулятора в заряженном состоянии. Добавка Co(OH)_2 в активную массу стабилизирует структуру оксидно-никелевого электрода при хранении аккумулятора в разряженном состоянии.

В ряду веществ, способных диспергировать гидрат закиси никеля, упоминаются соединения пирозалона. В целях увеличения коэффициента использования оксидно-никелевого электрода в активную массу одновременно вводят соединения лития и фосфора. Пластины пропитывают в растворе нитрата никеля, в который добавлено 20 г/л гидроксида лития, а затем осаждают активную массу в растворе щелочи, насыщенном Na_2HPO_4 . Для облегчения зарядного процесса при повышенной температуре рекомендуют также добавлять в гидроксид никеля (+2) соединения титана, цинка, стронция путем пропитки готового электрода в растворе соли или смеси солей перечисленных

металлов. Диоксид марганца стабилизирует емкость электрода в процессе циклирования. Добавки солей свинца и мышьяка снижают саморазряд оксидно-никелевого электрода [4.4.13].

В качестве активирующих добавок в активную массу кадмиевого электрода вводят, % (массовые доли): гидроксид никеля (+2) до 5, диоксид титана — до 10, диоксид марганца и оксид сурьмы — до 4.

Гидроксид никеля (+2), добавляемый в гидроксид кадмия для стабилизации емкости при длительной эксплуатации, способен образовывать интерметаллическое соединение $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$, которое, как отмечалось выше, снижает разрядное напряжение аккумулятора. Для предотвращения вредного влияния избыточного содержания гидроксида никеля (+2) в кадмиевом электроде пропитку спеченных основ необходимо вести в контакте с металлическим кадмием при содержании никеля в пропиточной ванне 4—6 г/л. При этом массовая доля никеля в электроде составляет около 1 % [4.4.26]. Кроме того, с этой же целью пропитанные, но еще не сформированные электроды предлагается подвергать термической обработке при температуре 270 °C в течение 2 ч. Стабилизирующее влияние оксидов никеля сохраняется, но образование $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ затрудняется. Для электродов, прессованных из оксида кадмия, оптимальной является массовая доля гидроксида никеля (+2) 5—8 %. Это объясняется тем, что для таких электродов образование интерметаллического соединения затруднено, так как частицы гидроксида никеля имеют больший размер, чем частицы оксида кадмия. С уменьшением среднего размера частиц гидроксида никеля емкостные параметры электродов возрастают. Для устранения негативного влияния интерметаллидов кадмия с никелем предложено вводить в активную массу Sb_2O_3 и другие добавки [4.4.17].

Для стабилизации емкости кадмиевого электрода во время циклирования в активную массу вводят 5—9 % солярового масла. На первых циклах соляровое масло несколько снижает емкость электрода, поскольку затрудняет зарядный процесс. В дальнейшем этот эффект перекрывается положительным влиянием диспергирования активной массы и емкость электродов оказывается выше, чем у контрольных электродов.

Нитриты и некоторые органические соединения, растворенные в электролите, могут окисляться на положительном электроде и восстанавливаться на отрицательном, приводя к саморазряду аккумулятора при длительном хранении. Аналогичный эффект вызывают нитраты, восстанавливающиеся на отрицательном электроде. Органические соединения, окисляясь, служат источником карбонатов в электролите, которые затрудняют электродные реакции на кадмиевом электроде. Потенциал разряда карбоната кадмия примерно на 0,2 В

положительнее потенциала разряда гидроксида кадмия. На кадмиевый электрод отрицательно воздействуют также примеси кальция и таллия. Первый образует пленки, нарушающие электрический контакт между частицами металлического кадмия, необходимый для осуществления электрохимических реакций в катодном и анодном направлениях. В результате в электроде накапливается неактивный металлический кадмий [4.4.18]. Таллий сокращает истинную поверхность электрода из-за укрупнения кристаллов кадмия и сплаживания их поверхности.

Примеси, отравляющие оксидно-никелевый электрод, — железо, галогены, алюминий, сурьма. Загрязнение спеченного электрода ионами железа снижает зарядный потенциал на 10 мВ и уменьшает перенапряжение выделения кислорода, что ограничивает коэффициент использования тока заряда и тем самым снижает емкость аккумулятора. Были случаи, когда из-за некачественного никелевого покрытия стальной решетки токоотвода образовывались очаги коррозии стали, приводящие к значительному местному увеличению содержания железа в активной массе. Через несколько лет хранения аккумуляторов в разряженном состоянии это приводило к снижению емкости ниже гарантированной. Установлено [4.4.19], что местное повышение содержания железа в электроде способствует усиленной коррозии никелевой основы, что, в свою очередь, приводит к продавливанию продуктов коррозии через сепаратор и возникновению коротких замыканий. Данный дефект носит скрытый характер и проявляется во время эксплуатации. Очаги местного повышения содержания железа в электроде можно обнаружить визуально, наложив на промытый и высушенный электрод фильтровальную бумагу, смоченную раствором состава: 10 г/л $K_4Fe(CN)_6$ и 20 г/л NaCl. Признаком дефекта является появление примерно через 10 мин синих пятен.

Отрицательно воздействуют на положительный электрод галоидные ионы. Хлорид-ионы вызывают коррозию спеченной никелевой основы, а также снижают использование никеля в ламельном электроде.

Примесь магния сдвигает потенциал заряженного электрода в положительную сторону, увеличивая скорость разряда гидроксид-ионов и разложения высших оксидов никеля, что увеличивает саморазряд аккумулятора.

Сборка, формирование и электрические испытания аккумуляторов. Сборка аккумуляторов имеет свои особенности для каждого типа. Наиболее легко поддается механизации и автоматизации сборка дисковых и цилиндрических аккумуляторов. Призматические

аккумуляторы, как правило, собираются вручную. Технология сборки и применяемый инструмент должны обеспечивать целостность электродов и сепаратора при установке его в корпус, а также эффективное охлаждение при выполнении сварочных операций с тем, чтобы не допустить подгара или усадки сепаратора и перегрева активных масс. Собранный аккумулятор до заливки его электролитом должен, если возможно, проверяться на отсутствие коротких замыканий.

Режимы формирования, применяемые для различных аккумуляторов, разнообразны. В одних случаях в аккумуляторы сразу заливается составной электролит, содержащий калиевую щелочь и добавку гидроксида лития. В других аккумуляторах для того, чтобы увеличить содержание лития в положительном электроде, производят предварительную пропитку в растворе гидроксида лития плотностью 1,1 г/см³. Для аккумуляторов, которые должны работать в основном при повышенной температуре, проводят заряд в растворе гидроксида лития на 150—170 % номинальной емкости. После пропитки блока электродов в растворе гидроксида лития его сливают и заменяют на основной электролит плотностью 1,24—1,26 г/см³ с добавкой 10—30 г/л гидроксида лития.

Если аккумуляторы предназначены для работы при отрицательной температуре, то рекомендуется формировать их в закрытом объеме при 3—4-кратном избытке электролита с тем, чтобы предотвратить накопление карбонатов и стабилизировать концентрацию электролита, который в разряженном аккумуляторе должен содержать около 290 г/л КОН и 5 г/л LiOH.

При первой заливке электролита для ускорения его впитывания в блок электродов следует проводить вакуумирование аккумуляторов в течение несколько минут. Затем проводят 2—4 цикла формирования. Токи и длительность заряда выбирают таким образом, чтобы отрицательный электрод был полностью заряжен. На промежуточных циклах снимают емкость, приблизительно равную емкости положительного электрода. На последнем, контрольном, цикле проводится усиленный заряд примерно на 120—150 % средней емкости отрицательного электрода. Для уменьшения перегрева аккумуляторов нормированный ток заряда целесообразно снизить примерно до $0,1 C_{ном}$. Во второй половине заряда начинается интенсивное газовыделение. Образующиеся пузырьки газа заполняют сепаратор и электроды. При плотной сборке газ может экранировать часть поверхности, что приводит к ухудшению проработки активных масс, особенно для низкопористых прессованных электродов из оксида кадмия. Часть выделяющегося на положительном электроде кислорода может поглощаться на спеченных

отрицательных электродах, особенно при плотной сборке и применении нетканых сепараторов. Для удаления газа из межэлектродного зазора иногда во второй половине заряда делают кратковременное вакуумирование с последующим продолжением заряда [4.4.19]. На специальных стендах проводят многократное вакуумирование, не прерывая заряда. Разряд ведут до напряжения 1,2 В. При напряжении на аккумуляторе от 0,8 до 1,0 В определяют емкость положительного электрода, а при напряжении 1,2 В — емкость отрицательного электрода. В то время как емкость отрицательного электрода мало зависит от режима формирования, емкость положительного электрода существенно снижается при увеличении температуры заряда. Так как стабилизировать температуру аккумуляторов в цеховых условиях не всегда возможно, то во время контрольного заряда периодически замеряют температуру электролита в некоторых аккумуляторах и в зависимости от средней температуры по графику определяют минимально допустимую емкость положительного электрода и соотношения емкостей отрицательного и положительного электродов.

Для герметичных аккумуляторов по разнице масс до начала формирования и после слива электролита в конце формирования проводят дозировку количества электролита.

При цеховом контроле полностью готовых аккумуляторов их дополнительно циклируют (3—5 циклов) при номинальных режимах заряда и разряда, на которых контролируются разрядная емкость, конечное напряжение заряда, герметичность сварных швов и уплотнений. Герметичность проверяют водно-спиртовым раствором фенолфталеина.

Герметичные аккумуляторы, снабженные сигнализаторами давления, проверяют на скорость газопоглощения. Аккумулятор, заряженный до срабатывания сигнализатора давления, либо автоматически переключают на разряд, либо на несколько часов дают паузу в цикле и определяют продолжительность замыкания контактов сигнализатора давления при разряде или без разряда. Продолжительность замыкания контактов сигнализатора давления увеличивается с уменьшением тока разряда.

Существует несколько методик проверки аккумуляторов на отсутствие микроротких замыканий [4.4.20, 4.4.21]. Чувствительность и точность методик различна. Наиболее чувствительная методика заключается в том, что разряженный аккумулятор на 10—15 ч закорачивается на сопротивление 0,03—0,3 Ом. После того как сопротивление снято, напряжение аккумулятора за двое суток должно восстановиться до 1,16 В. Увеличение напряжения должно быть монотонным, снижение напряжения при дальнейшей выдержке недопустимо. Для

различных аккумуляторов возможны некоторые отклонения от этой методики. По одной из них закорачивание ведут в течение 5 сут; восстановление напряжения происходит за 5—10 сут; контрольное значение напряжения 0,5 В. К наиболее точным методикам можно отнести две. Одна из них — хранение аккумуляторов в заряженном состоянии. Кроме коротких замыканий она выявляет и химический саморазряд аккумулятора. Ее недостаток — длительность. Вторая методика — измерение сопротивления аккумулятора в состоянии, когда электролит заморожен.

4.4.8. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. УТИЛИЗАЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аккумуляторы в готовом виде, используемые в составе аппаратуры, особенно герметичные, не представляют угрозы окружающей среде. Однако в процессе производства выделяются вредные выбросы. Соединения кадмия очень ядовиты. До 15 % острых отравлений заканчиваются смертельным исходом. Доза 30 мг CdSO_4 , принятая внутрь, является смертельной. При стаже работы не менее 2 лет первым признаком хронического отравления является желтая кайма на зубах. Соединения никеля канцерогенны, вызывают кожные заболевания и аллергии [4.4.22].

Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны для CdO 0,05 мг/м³, среднесменная 0,01 мг/м³. Предельно допустимая концентрация соединений никеля (в пересчете на металл) 0,05 мг/м³ (ГОСТ 12.1.005—88).

При изготовлении аккумуляторов необходимо руководствоваться «Правилами техники безопасности и производственной санитарии при производстве щелочных аккумуляторов». При сварке металлического кадмия необходимо соблюдать «Санитарные правила при сварке, наплавке и резке металлов», утвержденные Министерством здравоохранения СССР 5.03.73 г. № 1009—73. Рабочие места должны быть оборудованы вытяжной вентиляцией. Для индивидуальной защиты используются респираторы, защитные очки, халаты, передники, резиновые перчатки и сапоги. Для защиты от соединений никеля руки смазывают защитной пастой ИЭР-2, ланолиново-касторовой мазью и т.п. На участках, где используется щелочь, должна находиться борная кислота.

Очистка сточных вод. На участке изготовления электродов щелочные эфлюенты, содержащие никель и кадмий, должны быть подвергнуты обработке с декантацией и фильтрацией, затем нейтрализации и только после этого их можно спускать в канализацию. Собранный

ные отстой упаковываются в герметичные бочки и отправляются к месту разрешенного выброса. Норма по содержанию кадмия в жидких стоках — не более 0,5 мг/л.

Очистка атмосферных выбросов. Отсасываемый вытяжной вентиляцией воздух с рабочих мест, содержащих никель и кадмий, должен проходить сначала через центробежный пылеуловитель, где оседают наиболее крупные частицы. Затем он проходит через тканевый фильтр, размеры пор которого соответствуют размерам фильтруемых частиц.

Утилизация аккумуляторов. Отработавшие свой ресурс аккумуляторы должны быть утилизированы. В последнее время появились мелкие фирмы, которые оказывают потребителям аккумуляторов услуги по их утилизации. Централизованно переработку электродов щелочных аккумуляторов ведут АООТ «Электроцинк» во Владикавказе и Рижский никелевый завод (г. Рига Свердловской обл.).

Положительные пластины продаются как никелевый лом для переработки в ферроникель. Отрицательные пластины подвергают переработке одним из трех процессов. При химическом процессе электроды сначала обрабатываются серной кислотой, а затем растворенный кадмий извлекается в виде гидроксида кадмия. При электрохимическом процессе пластины обрабатываются в серной кислоте, затем после отделения никеля кадмий электролизом высаживается на катоде в виде металла. При термическом процессе отрицательные пластины моются, сушатся и загружаются вместе с коксом в электрическую печь, в которой кадмий при 900 °С восстанавливается до металла. Кадмий возгоняется, перегоняется из печи, затем конденсируется и каплями падает в воду, где образуются маленькие металлические шарики. Небольшие герметичные аккумуляторы также перерабатываются в такой печи. Перед дистилляцией пластмассовые детали подвергаются пиролизу при 400 °С, отходящие газы сжигаются, промываются в скруббере и фильтруются. При годовом выпуске кадмия 90 т атмосферные выбросы составляют не более 10 кг, а со сточными водами выбрасывается не более 1 кг кадмия [4.4.23].

Требования техники безопасности к аккумуляторным помещениям [4.4.24]. Размещение в одном помещении свинцовых и щелочных аккумуляторов запрещено. Во время заряда негерметичных аккумуляторов выделяется смесь водорода и кислорода (гремучий газ). При концентрации водорода в воздухе более 4 % он взрывоопасен. Максимальным разрушительным действием обладает смесь, содержащая 28 % водорода. На дверях должны быть надписи: «Аккумуляторная» и «Огнeоопасно». Полы помещения аккумуляторной выполняют на бетонном основании. Покрытие пола, а также все лакокрасочные покрытия должны быть щелочестойкими. Помещение

оборудуют приточно-вытяжной вентиляцией, которую включают перед началом заряда и выключают не ранее чем через 1,5 ч после окончания заряда. Аккумуляторы и батареи устанавливают на стеллажах или полках вытяжного шкафа. При напряжении батарей выше 48 В батареи изолируют подкладками от стеллажей, а стеллажи — от земли. Проходы для обслуживания батарей должны быть не менее 0,8 м при напряжении менее 250 В и 1 м при напряжении 250 В и более. Помещение должно быть снабжено аптечкой и борной кислотой.

При обслуживании аккумуляторных батарей запрещается:

- касание токоведущих частей и расположение на аккумуляторах посторонних предметов;
- проверка заряженности аккумуляторов «на искру» замыканием проводов на борны;
- курение, зажигание огня, пользование электронагревательными приборами;
- применение металлического инструмента, наждачной или стеклянной бумаги для удаления ржавчины с поверхности аккумуляторов;
- применение металлических воронок для заливки электролита в аккумуляторы;
- пользование металлической посудой;
- касание незащищенными руками кусков щелочи или разлитого электролита;
- прием пищи в аккумуляторном помещении.

Список литературы к разд. 4.4

- 4.4.1. Scott W.R., Rusta D.W. Sealed-Cell Nickel-Cadmium Battery. Application Manual // NASA Reference Publication, 1979.
- 4.4.2. Перечень электрорадиоизделий, разрешенных к применению при разработке (модернизации), производстве и эксплуатации аппаратуры, приборов, устройств и оборудования военного назначения. Ч. 16. Источники тока химические и приборы электрохимические. МОП 44 001.16-2000 // 22ЦНИИ МО РФ, г. Мытищи, 2000.
- 4.4.3. Химические источники тока. Номенклатурный каталог. СПб.: НИО «Источник» НИИ, 1992.
- 4.4.4. Тепловыделение и теплосъем с буферных батарей в системах единого питания автономных объектов / В.В. Теньковский, В.Н. Михайлова, Б.А. Борисов, Т.Д. Вошикова // Сб. науч. трудов НИИ. Химические источники тока. СПб., 1993. С. 131—140.
- 4.4.5. Усовершенствованный способ заряда батареи на основе аккумуляторов НКГК / Ю.В. Венедиктов, А.Г. Козлов, О.М. Репин и др. // Сб. науч. трудов ВНИИ. Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1984. С. 85—88.

4.4.6. **Новый режим заряда аккумуляторных батарей из герметичных никель-кадмисовых аккумуляторов** / Е.В. Пугачев, Б.Я. Розеншток, Л.В. Козеков и др. // Сб. науч. трудов ВНИИАИ. Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С. 58—64.

4.4.7. **Таганова А.А., Золотов А.И.** Виды и отказы химических источников тока на основе герметичных никель-кадмисовых аккумуляторов и аналитические модели прогноза их работоспособности // Библиографический указатель ВИАИТИ «Депонированные научные работы». 1988. № 1. С. 183.

4.4.8. **Теньковцев В.В., Ткачева А.Ш., Борисов Б.А.** Влияние режима эксплуатации на стабильность характеристик герметичных никель-кадмисовых аккумуляторов // Сб. науч. трудов ВНИИАИ. Исследования в области электрохимической энергетики. Л.: Энергоатомиздат, 1989.

4.4.9. **Kirsh R.A.** Reliability Model for the Nickel-Cadmium Cells // Proc. 11-th IECES. State Line, 1976. P. 521—527.

4.4.10. **Работоспособность герметичных никель-кадмисовых аккумуляторов в режиме постоянного подзаряда** / А.И. Золотов, М.В. Леонова, В.А. Солдатенко и др. // Сб. науч. трудов ВНИИАИ. Исследования в области электрохимической энергетики. Л.: Энергоатомиздат, 1989.

4.4.11. **Влияние связующих веществ на окислительно-восстановительные процессы, протекающие на кадмиевом электроде** / В.А. Никольский, Г.П. Андреева, В.А. Малецкая и др. // Сб. науч. трудов ВНИИАИ. Исследование в области электрических аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1988. С. 81—87.

4.4.12. **Теньковцев В.В., Ардабаская М.В., Вошикова Т.Д.** Окисление органических компонентов в герметичном аккумуляторе и стабильность их характеристик // Сборник работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1975. № 10. С. 177—184.

4.4.13. **Теплинский В.Ю., Волинский В.А.** Влияние примесей на эксплуатационные характеристики никель-кадмисовых аккумуляторов // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1980. № 1 (70).

4.4.14. **Влияние кобальта на химический и фазовый состав ОНЭ** / О.Г. Маландин, А.В. Васев и др. // Электрохимия. 1978. Т. 12. № 1. С. 91—94.

4.4.15. **Влияние добавок гидроксида кобальта и лития на саморазряд никель-кадмисовых аккумуляторов** / О.Г. Маландин, А.В. Васев, В.В. Ежов и др. // Исследования в области химических источников тока. Саратов: Изд. Саратовского университета, 1960. № 7.

4.4.16. **Болдин Р.В., Акбулатова А.Д., Карпова Ф.Ф.** Исследование причин изменения характеристик герметичных никель-кадмисовых аккумуляторов при длительной эксплуатации // Сборник работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия, 1975. № 10. С. 189—196.

4.4.17. **Казаринов И.А.** Физико-химические основы теории кадмиевого электрода и механизм влияния комбинированных активирующих добавок на его работу: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: РАН Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 1992.

4.4.18. **Новаковский А.М., Горелова Л.К.** О причинах влияния кальция на кадмиевый электрод // Сб. науч. трудов ВНИИАИ. Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С. 36—40.

4.4.19. **А. с. СССР № 544002. М. Кл. 2 Н 01 М 10/28, Н 01 М 4/24.** Способ формирования электрического аккумулятора / А.И. Золотов, Ю.М. Позин, О.Н. Беляева, Е.А. Костин, В.А. Никольский // Открытия. Изобретения. 1977. № 3.

4.4.20. **Воробьева Н.Б., Золотов А.И.** Методы выявления утечек тока в аккумуляторах // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1981. Вып. 2 (77).

4.4.21. **Теньковцев В.В., Ткачева А.Ш.** Контроль утечки в герметичных никель-кадмисовых аккумуляторах // Электротехническая промышленность. Сер. Хим. и физ. источники тока. М.: Информэлектро, 1981. Вып. 2 (77).

4.4.22. **Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей.** 7-е изд., пер. и доп. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1977.

4.4.23. **Torbjorn Anulf.** SAB NIFE recycling concept for nickel-cadmium batteries — an industrialized and environmentally safe process // Cadmium 98. Edited proceedings sixth international cadmium conference. Paris, 1989.

4.4.24. **Бухаров А.И., Емельянов И.А., Суднов В.П.** Средства заряда аккумуляторов и аккумуляторных батарей: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1988.

Раздел 4.5

НИКЕЛЬ-МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.5.1. Характеристика системы
- 4.5.2. Конструкция и основы технологии. Обозначения
- 4.5.3. Характеристики аккумуляторов
- 4.5.4. Особенности сборки в батареи, способы заряда
- 4.5.5. Утилизация использованных аккумуляторов. Экономические показатели
- Список литературы к разд. 4.5

4.5.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

Общие сведения. Никель-металлогидридные (НМ) аккумуляторы по своей конструкции являются аналогами никель-кадмиевых (НК) аккумуляторов, а по электрохимическим процессам — никель-водородных (НВ) аккумуляторов. Удельная энергия НМ-аккумулятора значительно выше удельной энергии НК- и НВ-аккумуляторов (табл. 4.5.1).

Значительный разброс некоторых параметров в табл. 4.5.1 связан с различным назначением (конструкциями) аккумуляторов. Отличи-

тельными особенностями НМ-аккумулятора являются высокая емкость, высокие мощностные (критические) характеристики (способность заряда и разряда большими токами), способность выдерживать избыточный заряд и сверхглубокий разряд (переполнюровку), отсутствие дендритообразований. Очень важным преимуществом НМ-аккумулятора перед НК-аккумулятором является отсутствие экологически очень вредного вещества — кадмия. По напряжению, типоразмерам, конструктивному исполнению и технологии НМ-аккумулятор соответствует НК-аккумулятору, и они могут быть взаимозаменяемы как в производстве, так и в эксплуатации. В результате область применения НМ-аккумуляторов близка к области применения НК-аккумуляторов. НМ-аккумуляторы используются в сотовых телефонах; пейджерах; радиотелефонах; сканерах; фонарях; радиостанциях; электровелосипедах; электромотоциклах; гибридных автомобилях; электронных таймерах и декадных счетчиках; резервных запоминающих устройствах (МВУ) и центральных процессорах (СР) компьютеров и ноутбуков; устройствах обнаружения наличия огня и дыма; устройствах охранной сигнализации; приборах экологического анализа воды и воздуха; блоках памяти электронно-управляемых обрабатывающих станков; радиоприемниках; диктофонах; калькуляторах; электрических бритвах; слуховых аппаратах; электрических игрушках и т.п.

Работы по созданию НМ-аккумулятора были начаты в 50-х годах XX века. Первый НМ-аккумулятор, в котором в качестве основного активного материала металлогидридного электрода использовался сплав LaNi_5 , был запатентован Виллом в 1975 г. [4.5.1]. Но промышленное использование НМ-аккумуляторов началось только в середине 80-х годов после создания сплава La-Ni-Co , позволяющего электрохимически обратимо абсорбировать водород на протяжении более 100 циклов [4.5.2]. В СССР разработка этих аккумуляторов началась во Всесоюзном научно-исследовательском аккумуляторном институте (ВНИАИ) в конце 80-х годов, а промышленный выпуск — в 1993 г.

Согласно исследованиям, проведенным Avicenne Development (Франция), в 2000 г. объем выпуска НМ-аккумуляторов (1325 млн шт.) практически сравнялся с объемом выпуска НК-аккумуляторов (1360 млн шт.) [4.5.3]. Лидером по производству НМ-аккумуляторов в 2000 г. являлась японская фирма SANYO (56 %). В России серийный выпуск НМ-аккумуляторов освоили АОТ «Завод МЕЗОН» (цилиндрические аккумуляторы четырех типоразмеров) и ОАО «АК Ригель» (цилиндрический аккумулятор типоразмера АА, призматические и дисковые аккумуляторы).

Таблица 4.5.1. Сравнительные параметры щелочных аккумуляторов

Параметр	Аккумуляторы		
	Ni-Cd	Ni-H ₂	Ni-MH*
Номинальное напряжение, В	1,2	1,2	1,2
Удельная энергия:			
Вт · ч/кг	20—40	40—55	50—80
Вт · ч/дм ³	60—120	60—80	100—270
Удельная мощность, Вт/кг	50—400	50—100	50—1100
Срок службы:			
годы	1—5	2—7	1—5
циклы	500—1000	2000—3000	500—2000
Саморазряд, %	20—30 (за 28 сут)	20—30 (за 1 сут)	20—40 (за 28 сут)
Рабочая температура, °C	—50 — +60	—20 — +30	—40 — +60
Вредные вещества	Cd	Нет	Нет

* Никель-металлогидридный аккумулятор (англ.).

Токообразующие и побочные реакции. В упрощенном виде электродные реакции, протекающие в НМ-аккумуляторе, можно представить следующим образом:

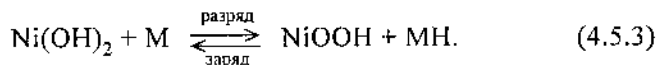
на положительном электроде



на отрицательном металлгидридном электроде

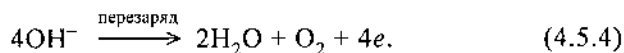


Общая токообразующая реакция в НМ-аккумуляторе записывается в следующем виде:

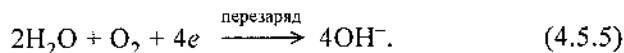


Из общей реакции видно, что водород (протон) переносится от положительного электрода к отрицательному во время заряда и в обратном направлении при разряде. Зарядно-разрядный процесс в НМ-аккумуляторе проходит без изменения концентрации щелочного электролита.

В конце заряда аккумулятора на положительном электроде (при перезаряде) протекает побочная реакция выделения кислорода:

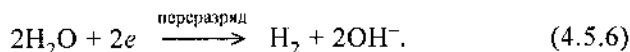


Кислород через пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и восстанавливается на нем:

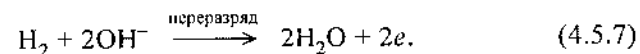


Реакции (4.5.4) и (4.5.5) реализуют замкнутый кислородный цикл и обеспечивают стабилизацию давления в герметичном НМ-аккумуляторе при его перезаряде. Выделение кислорода по реакции (4.5.4) начинается после получения оксидно-никелевым электродом 70—80 % емкости.

При разряде после исчерпания емкости положительного электрода (при перезаряде) на нем протекает побочная реакция выделения водорода:



Водород через пористый сепаратор достигает отрицательного электрода и окисляется на нем:



Реакции (4.5.6) и (4.5.7) реализуют замкнутый водородный цикл при перезаряде (при переполюсовке) НМ-аккумулятора.

Давление в НМ-аккумуляторе при перезаряде (при кислородном цикле) и при перезаряде (при водородном цикле) определяется реальным соотношением скоростей происходящих на электродах процессов, которые, в свою очередь, зависят от конструкционных и технологических особенностей аккумуляторов, а также от температуры.

4.5.2. КОНСТРУКЦИИ И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Конструкции НМ-аккумуляторов. Конструктивные исполнения НМ-аккумуляторов очень сходны с конструкциями НК-аккумуляторов. Это связано с тем, что в этих аккумуляторах развиваются близкие по значению давления газов внутри корпуса, используются близкий по составу щелочной электролит и одинаковые конструкции положительного оксидно-никелевого электрода.

НМ-аккумуляторы выпускаются различных конструкций и емкостей — от дисковых, которые имеют емкость в несколько мА·ч, до мощных призматических емкостью до 250 А·ч. *Дисковые НМ-аккумуляторы* имеют буртиковую и безбуртиковую конструкции корпуса, аналогичные НК-аккумуляторам (см. разд. 4.3). Безбуртиковая конструкция корпуса позволяет получить на 20—30 % выше емкость аккумулятора при сохранении габаритных размеров за счет большого внутреннего объема аккумулятора. В последнее время появились дисковые аккумуляторы овальной формы, которая позволяет в ряде случаев при изготовлении батарей призматической формы эффективнее использовать заданный объем. Дисковые аккумуляторы состоят из одной или двух пар положительных и отрицательных электродов.

Наибольшее распространение среди НМ-аккумуляторов нашли *аккумуляторы цилиндрической формы*. Положительный и отрицательный электроды, разделенные сепаратором, скручены в виде рулона, который вставлен в корпус и закрыт герметизирующей крышкой с прокладкой (рис. 4.5.1). Крышка имеет предохранительный клапан, срабатывающий при давлении 2—4 МПа в случае неправильной эксплуатации аккумулятора. Малогабаритные цилиндрические аккумуляторы небольшой мощности выпускаются и с ламельной конструкцией электродов.

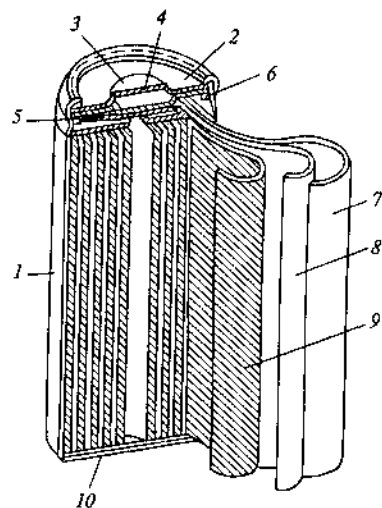


Рис. 4.5.1. Цилиндрический НМ-аккумулятор:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — колпачок клапана; 4 — клапан; 5 — коллектор положительного электрода; 6 — изоляционное кольцо; 7 — отрицательный электрод; 8 — сепаратор; 9 — положительный электрод; 10 — изолятор

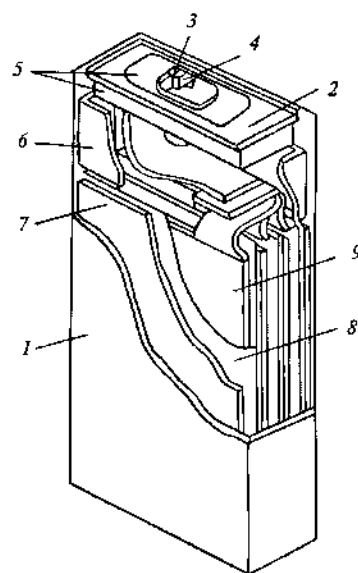


Рис. 4.5.2. Призматический НМ-аккумулятор:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — колпачок клапана; 4 — клапан; 5 — изоляционная прокладка; 6 — изолятор; 7 — отрицательный электрод; 8 — сепаратор; 9 — положительный электрод

В *призматических НМ-аккумуляторах* (рис. 4.5.2) положительные и отрицательные электроды расположены поочередно, а между ними располагается сепаратор. Блок электродов вставлен в металлический или пластмассовый корпус и закрыт герметизирующей крышкой. На крышке обычно устанавливается клапан или датчик давления.

В НМ-аккумуляторах используется щелочной электролит, состоящий из КОН (6—8 М) с добавкой 10—30 г/дм³ LiOH. В качестве сепаратора в НМ-аккумуляторах используются нетканые полипропилен и полиамид толщиной 0,12—0,25 мм, обработанные смачивателем.

Положительный электрод. В НМ-аккумуляторах применяются положительные оксидно-никелевые электроды, аналогичные используемым в НК-аккумуляторах. Способы получения и удельные характеристики положительных электродов различных конструкций, используемых в НМ- и НК-аккумуляторах, были даны в § 4.3.1. В НМ-аккумуляторах

ляторах в основном используются металлокерамические, а в последние годы — войлочные и пенополимерные электроды.

В НМ-аккумуляторах, применяемых при повышенных температурах, в состав оксидно-никелевого электрода вводят добавки оксидов редкоземельных металлов Yb_2O_3 , Tm_2O_3 и Lu_2O_3 [4.5.5]. Эти добавки увеличивают перенапряжение выделения кислорода при повышенных температурах и улучшают прием заряда: при 60 °С разрядная емкость НМ-аккумулятора увеличивается при введении добавок с 40 до 90 %.

Отрицательный электрод. Практическое применение в НМ-аккумуляторах нашли пять конструкций отрицательного металлогидридного электрода:

ламеллярная, когда порошок водородабсорбирующего сплава со связующим веществом или без него запрессован в никелевую сетку;

пеноникелевая, когда паста со сплавом и связующим веществом вводится в поры пеноникелевой основы, а затем сушится и прессуется (вальцуется);

фольговая, когда паста со сплавом и связующим веществом наносится на перфорированную никелевую или стальную никелированную фольгу, а затем сушится и прессуется;

вальцованная, когда порошок активной массы, состоящей из сплава и связующего вещества, наносится вальцеванием (прокаткой) на растяжную никелевую решетку или медную сетку;

спеченная, когда порошок сплава напрессовывается на никелевую сетку и затем спекается в атмосфере водорода.

Удельные емкости металлогидридных электродов различных конструкций близки по значению (0,24—0,3 А · ч/г) и определяются, в основном, емкостью используемого сплава. Удельная объемная емкость металлогидридного электрода (1,2—1,5 А · ч/см³) в 1,5—3 раза превышает емкость кадмиевого электрода, что и позволяет получить более высокие значения удельной энергии НМ-аккумуляторов по сравнению с НК-аккумуляторами.

Основным материалом, определяющим характеристики НМ-аккумулятора, является водородабсорбирующий сплав, который способен поглощать объем водорода, в 1000 раз превышающий их собственный объем.

Водородабсорбирующие сплавы состоят из металла А, образование гидридов которого протекает экзотермически, и металла В, образование гидридов которого протекает эндотермически. В зависимости от содержания металлов А и В сплавы делятся на следующие типы: АВ (например, TiFe), АВ₂ (например, ZrMn₂), АВ₅ (например,

LaNi_5) и A_2B (например, Mg_2Ni). С точки зрения эффективности заряда, разряда и срока службы, список металлов, подходящих для электродов в аккумуляторных батареях, ограничивается сплавами типа AB_5 , в которых используются редкоземельные металлы, особенно металлы из группы лантана, и никель в качестве металла-хозяина, и сплавами типа AB_2 , в которых используется титан и в качестве металла-хозяина — никель. Типичный состав [4.5.6] используемого в настоящее время сплава AB_5 : $\text{MmNi}_{3,5}\text{Co}_{0,7}\text{Mn}_{0,4}\text{Al}_{0,3}$, где Мм — мишметалл, который представляет собой смесь редкоземельных элементов; их соотношение в смеси близко к соотношению в природных рудах. В НМ-аккумуляторах обычно используют обогащенный лантаном мишметалл с составом: 50—60 % La, 30—40 % Ce, 10—15 % Nd, 1—2 % Pr.

Одним из сплавов типа AB_2 (фаз Лавеса) является, например, сплав состава: 15 % Ti, 20 % Zr, 28 % Ni, 15 % V, 6 % Fe, 6 % Mn, 5 % Co, 5 % Cr [4.5.7].

Сплавы типа AB_2 имеют более высокую емкость (0,35—0,4 А · ч/г), чем сплавы типа AB_5 (0,28—0,32 А · ч/г). Сплавы типа AB_2 также обладают хорошими мощностными характеристиками и низкой ценой. Но их широкое применение сдерживается прежде всего нестабильностью характеристик и снижением емкости при циклировании.

В настоящее время большинство производителей НМ-аккумуляторов используют сплавы типа AB_5 . Они имеют гексагональную структуру типа CaCu_5 (пространственная группа $\text{P6}/\text{mmm}$).

При зарядно-разрядном циклировании происходит расширение и сжатие на 15—25 % кристаллической решетки водородабсорбирующих сплавов из-за абсорбции и десорбции водорода. Такие изменения приводят к образованию трещин в сплаве из-за увеличения внутреннего напряжения. Измельчение вызывает увеличение площади поверхности, которая подвергается коррозии при взаимодействии со щелочным электролитом. По этим причинам разрядная емкость отрицательного электрода постепенно снижается. Скорость диспергирования зависит от состава и режима изготовления (режимы плавления и термообработки) сплава, которые влияют на объемный эффект расширения и пластические свойства материала [4.5.8]. Измельчение сплава приводит к изменению пористой структуры металлгидридного электрода, что в аккумуляторе с ограниченным количеством электролита вызывает проблемы, связанные с его перераспределением. Коррозия сплава приводит к химической пассивности поверхности из-за образования стойких к коррозии оксидов и гидроксидов,

которые увеличивают перенапряжение основной токообразующей реакции металлгидридного электрода. Образование продуктов коррозии происходит с потреблением кислорода и водорода из раствора электролита, что, в свою очередь, вызывает уменьшение количества электролита в аккумуляторе и увеличение его внутреннего сопротивления. Кроме того, в результате коррозии происходит снижение емкости металлгидридного электрода и увеличение резерва разряда (уменьшение резерва заряда), нарушающее баланс между положительными и отрицательными электродами и вызывающее деградацию аккумулятора.

Для замедления нежелательных процессов диспергирования и коррозии сплавов, определяющих срок службы НМ-аккумуляторов, используются (помимо оптимизации состава и режима изготовления сплава) два основных способа. Первый способ заключается в микрокапсулировании частиц сплава, т.е. в покрытии их поверхности тонким пористым слоем (5—10 %) — по массе никеля или меди [4.5.9, 4.5.10]. Второй способ, нашедший наиболее широкое применение в настоящее время, заключается в обработке поверхности частиц сплава в щелочных растворах с образованием защитных пленок, проникаемых для водорода. Обработка поверхности частиц проводится раствором 6—8 М КОН при температуре 70—80 °С с добавкой восстановительных агентов, например H_3PO_2 [4.5.11], KBH_4 [4.5.12, 4.5.13] или без них [4.5.14]. Такая обработка поверхности сплава не только значительно увеличивает срок службы НМ-аккумулятора, но и повышает мощностные и температурные характеристики металлгидридного электрода, снижает давление при перезаряде в НМ-аккумуляторе. Это происходит за счет образования в поверхностном слое никелевых кластеров, обладающих высокой электрохимической активностью по отношению к основной электродной реакции [4.5.13].

По данным [4.5.15] сплавы нестехиометрического состава $\text{AB}_{5,1}$ имеют разрядную емкость и кинетические характеристики выше, чем сплавы AB_5 . Для улучшения кинетических (мощностных) свойств сплава целесообразно использовать измельчение слитков сплава не механическим способом, а гидридным диспергированием за счет проведения нескольких циклов газовой сорбции — десорбции водорода сплавом [4.5.8].

Герметизация аккумулятора. Для герметизации НМ-аккумулятора, кроме создания условий для осуществления кислородного (при перезаряде) и водородного (при переразряде) циклов, необходим правильный выбор соотношения емкостей отрицательного и положи-

тельного электродов C_-/C_+ , а также степени окисленности (заряженности) активных масс электродов в момент герметизации [4.5.14, 4.5.16]. Отрицательный электрод должен иметь более высокую емкость, чем положительный электрод, для обеспечения работоспособности аккумулятора при перезаряде и переразряде (в том числе и при длительном циклировании, когда емкость отрицательного электрода уменьшается). Для металлгидридного аккумулятора с неформированным положительным электродом C_-/C_+ обычно составляет 1,6—1,8 (дисковые и некоторые цилиндрические аккумуляторы), а для аккумуляторов, в которых положительный электрод подвергается формировке вне аккумулятора или в негерметичном аккумуляторе, — 1,2—1,3 (ряд цилиндрических и призматических аккумуляторов). Избыточная масса (емкость отрицательного электрода) состоит из двух частей: одной из них является незаряженная часть (резерв заряда), а другая — гидридная часть (резерв разряда). При коррозии сплава в ходе циклирования аккумулятора уменьшается общая емкость отрицательного электрода и увеличивается резерв разряда. Это может привести к полному исчезновению резерва заряда и, следовательно, к выделению водорода на отрицательном электроде в конце заряда. Окисление графита в положительном ламельном электроде при циклировании приводит к такому же эффекту относительного смещения зарядов положительного и отрицательного электродов, что и коррозия сплава (т.е. к уменьшению резерва заряда).

Стандарты, обозначения. В соответствии со стандартами Международной электрохимической комиссии IEC 61436 [4.5.17] и IEC 61951-2 [4.5.18] цилиндрические НМ-аккумуляторы обозначаются буквами HR, призматические — буквами HF и дисковые — буквами HB. После букв для цилиндрических НМ-аккумуляторов указываются через дробную черту диаметр и высота аккумулятора в миллиметрах (округленная до целого числа в большую сторону), а для призматических — ширина, толщина и высота. Например, HR 15/51, HF 15/09/49. Для дисковых аккумуляторов указываются через дробную черту диаметр и высота, но не в миллиметрах, а с использованием размерности в 1/10 миллиметра. Например, дисковый аккумулятор диаметром 15,6 мм и высотой 6,4 мм обозначается как HB 156/064.

Отметим наиболее важные требования к НМ-аккумуляторам по этим стандартам:

режим заряда нормированным током $0,1C$ в течение 16 ч при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;

продолжительность разряда при температуре $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ нормированным током $0,2C$ до напряжения 1 В должна быть не менее 5 ч, а током $1C$ до напряжения 0,9 В не менее 42 мин для цилиндрических и призматических НМ-аккумуляторов и не менее 35 мин для дисковых;

срок службы должен быть не менее 500 циклов.

Данные стандарты не устанавливают требований к НМ-аккумуляторам при повышенных температурах и при температурах ниже 0°C .

4.5.3. ХАРАКТЕРИСТИКИ АККУМУЛЯТОРОВ

Напряжение разомкнутой цепи. Значение напряжения разомкнутой цепи $U_{p.c}$ НМ-системы точно определить трудно вследствие зависимости равновесного потенциала оксидно-никелевого электрода от степени окисленности никеля, а также зависимости равновесного потенциала металлгидридного электрода от степени насыщения его водородом. Тем не менее, при приблизительном значении потенциала 0,490 В для электрода $\text{Ni}(\text{OH})_2 | \text{NiOOH}$ и при значении потенциала $-0,828$ В для металлгидридного электрода, имеющего равновесное значение давления водорода 0,1 МПа, значение $U_{p.c}$ составит 1,318 В [4.5.4]. Снижение равновесного давления водорода в 10 раз приведет к увеличению теоретического потенциала электрода (и, таким образом, к снижению $U_{p.c}$) только на 29 мВ. Для НМ-электрохимической системы принято номинальное напряжение 1,2 В.

Технические характеристики. Основные зарядно-разрядные характеристики типичных НМ-аккумуляторов цилиндрической и призматической конструкций даны на рис. 4.5.3—4.5.7. Дисковые аккумуляторы имеют более низкие мощностные характеристики, чем цилиндрические и призматические аккумуляторы (рис. 4.5.8), что связано с относительно большой толщиной электродов. Саморазряд НМ-аккумуляторов (рис. 4.5.9) зависит от температуры хранения. Нарботка большинства НМ-аккумуляторов (рис. 4.5.10) при циклировании по стандартам МЭК (с глубиной разряда около 60 %) составляет 500—1000 циклов. Некоторыми фирмами (Varta, Sanyo, Panasonic) достигнуты наработка 2000—2500 циклов и срок службы 3—5 лет. Как уже отмечалось, срок службы и наработка НМ-аккумуляторов ограничиваются в основном процессом коррозии и диспергирования водородабсорбирующего сплава, приводящим к осушению сепаратора, повышению внутреннего сопротивления аккумулятора и снижению разрядной емкости. Иногда срок службы ограничивается возникновением микрокоротких или коротких замыканий электродов в аккумуляторе.

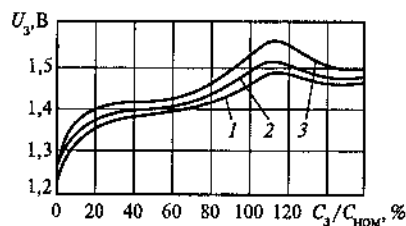


Рис. 4.5.3. Зарядные характеристики НМ-аккумулятора при температуре $20^\circ C$ и различных нормированных токах заряда:

1 — $0,1C$; 2 — $0,5C$; 3 — $1C$

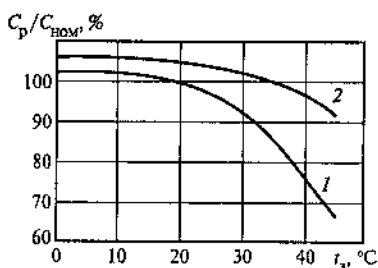


Рис. 4.5.5. Зависимость разрядной емкости НМ-аккумулятора от температуры при различных нормированных токах заряда:

1 — $0,1C$; 2 — $1C$

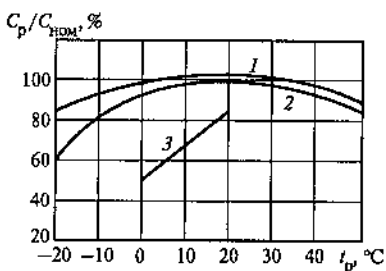


Рис. 4.5.7. Зависимость разрядной емкости НМ-аккумулятора от температуры при различных токах разряда:

1 — $0,2C$; 2 — $1C$; 3 — $3C$

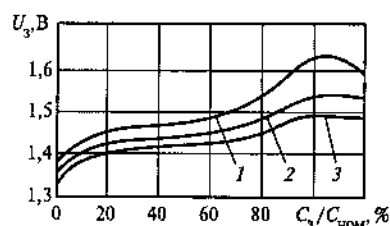


Рис. 4.5.4. Зарядные характеристики НМ-аккумулятора при нормированном токе заряда $1C$ и различных температурах:

1 — $0^\circ C$; 2 — $20^\circ C$; 3 — $40^\circ C$

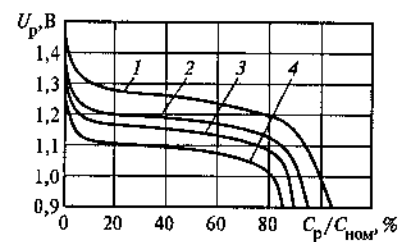


Рис. 4.5.6. Разрядные характеристики НМ-аккумулятора при температуре $20^\circ C$ и различных нормированных токах разряда:

1 — $0,2C$; 2 — $1C$; 3 — $2C$; 4 — $3C$

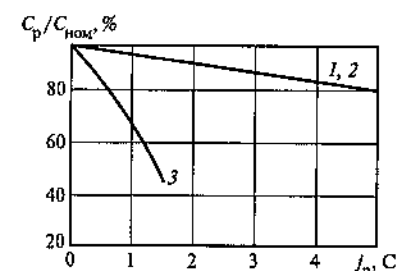


Рис. 4.5.8. Зависимость разрядной емкости цилиндрических (1), призматических (2) и дисковых (3) НМ-аккумуляторов при температуре $20^\circ C$ от тока разряда

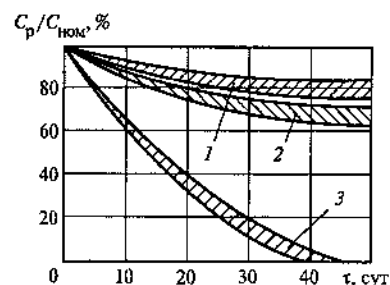


Рис. 4.5.9. Зависимость разрядной емкости НМ-аккумулятора от времени хранения при различных температурах:

1 — $0^\circ C$; 2 — $20^\circ C$; 3 — $40^\circ C$

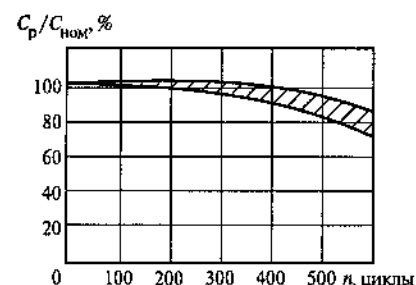


Рис. 4.5.10. Зависимость разрядной емкости НМ-аккумулятора от количества циклов

Минимальная сохраняемость НМ-аккумуляторов согласно стандарту МЭК [4.5.18] составляет 1 год. В отличие от НК-аккумуляторов испытание на сохраняемость по этому стандарту НМ-аккумуляторов проводится в заряженном состоянии. Также рядом фирм рекомендуется хранить НМ-аккумуляторы в заряженном состоянии для замедления процессов коррозии водородабсорбирующего сплава.

В целом эксплуатационные характеристики НМ-аккумуляторов близки к характеристикам НК-аккумуляторов. Главное отличие НМ-аккумуляторов от НК связано с тем, что при заряде НМ-аккумулятора выделяется тепловая энергия (экзотермическая реакция), а в результате реакции заряда НК-аккумулятора тепловая энергия поглощается (эндотермическая реакция). Для НМ-аккумуляторов это означает:

быстрое увеличение температуры в конце заряда, когда к теплоте токообразующей реакции добавляются теплота реакции восстановления кислорода на отрицательном электроде и джоулево тепло, что является причиной недозаряда НМ-аккумуляторов (особенно с большой емкостью);

улучшение приема заряда при пониженной температуре, когда аккумулятор подогревается за счет токообразующей реакции;

высокую разрядную емкость при повышенных температурах, когда аккумулятор охлаждается за счет токообразующей реакции;

снижение разрядной емкости при пониженной температуре, когда аккумулятор дополнительно охлаждается не только за счет токообразующей реакции, но еще и за счет образования воды на металлогидридном электроде, которая снижает концентрацию щелочи в порах отрицательного электрода, что может вызвать замерзание электролита (НМ-аккумуляторы некоторых фирм могут работать при темпера-

турах до -40°C , но только при небольших токах разряда, когда скорости поглощения теплоты и образования на отрицательном электроде воды относительно небольшие).

Основные технические параметры дисковых НМ-аккумуляторов различных фирм даны в табл. 4.5.2, цилиндрических аккумуляторов — в табл. 4.5.3, призматических аккумуляторов и батарей — в табл. 4.5.4.

В последние годы ряд фирм начали выпуск мощных НМ-аккумуляторов цилиндрической и призматической формы емкостью 3,6—14 А·ч для гибридных автомобилей. Эти аккумуляторы способны разряжаться нормированными токами более 20 С. Батареи из таких аккумуляторов (до 240 аккумуляторов в батарее) имеют удельную мощность 0,9—1,1 кВт/кг. Характерные примеры: батарея фирмы Panasonic из 240 призматических аккумуляторов емкостью 6,5 А·ч имеет мощность 1080 Вт/кг, батарея фирмы Sanyo из цилиндрических аккумуляторов емкостью 6,5 А·ч — 900 Вт/кг, батарея фирмы Makevell из цилиндрических аккумуляторов емкостью 3,4 А·ч — 870 Вт/кг, батарея фирмы Varta — 1100 Вт/кг при 20°C и 500 Вт/кг при -25°C . Срок службы батареи фирмы Varta оставляет 2400 циклов при 100 %-ной глубине разряда, 5000 циклов — при 80 %-ной, 78 000 циклов — при 12 %-ной, 255 000 циклов — при 5 %-ной и 360 000 циклов — при 4 %-ной.

КПД аккумуляторов. Для НМ-аккумуляторов КПД по напряжению η_U составляет 83--87 %. КПД (отдача) по емкости η_C и по энергии η_W НМ-аккумуляторов зависит от скоростей протекания основной и побочной (выделения кислорода) реакций на оксидно-никелевом электроде. При зарядной емкости C_3 до $0,8 C_{\text{ном}}$ скорость побочной реакции очень мала и $\eta_C \approx 100\%$, $\eta_W \approx 85\%$. При $C_3 = C_{\text{ном}}$ $\eta_C = 93$ —96 % и $\eta_W = 79$ —82 %. При $C_3 = 1,5 C_{\text{ном}}$ $\eta_C = 67\%$ и $\eta_W = 55$ —58 %.

Значения η_U , η_C , η_W для НМ- и НК-аккумуляторов близки, так как эти аккумуляторы имеют близкие напряжения U_z , U_p и в качестве положительного электрода в них используется оксидно-никелевый электрод (с одинаковой зависимостью скоростей протекания основной и побочной реакций от степени заряженности).

4.5.4. ОСОБЕННОСТИ СБОРКИ В БАТАРЕИ, СПОСОБЫ ЗАРЯДА

Батареи НМ-аккумуляторов. Основные требования при сборке НМ-аккумуляторов в батарее близки к требованиям для НК-батарей:

небольшое отличие в разрядной емкости аккумуляторов (для батарей из более чем пяти аккумуляторов — обычно менее 2 %);

Таблица 4.5.2. Технические параметры дисковых НМ-аккумуляторов

Фирма (страна)	Емкость, А·ч	Размеры, мм		Масса, г	Удельная энергия	
		диаметр	высота		Вт·ч/кг	Вт·ч/дм ³
ОАО «АК Ригель» (Россия)	0,4	25,2	9,2	15	32	105
	0,6	25,2	9,5	17	42	152
	0,8	34,6	9,8	31	31	104
Varta (Германия)	0,015	11,5	3,1	1,2	15	56
	0,04	11,5	5,35	1,7	28	86
	0,08	15,5	6	4	24	85
	0,25	25,1	6,7	10	30	91
	0,3	25,1	7,55	11	33	96
Emmerich	0,042	11,5	5,4	1,8	28	90
	0,1	15,5	6,4	4,2	29	100
	0,16	22,1	4,8	6,6	24	104
	0,24	25,2	5,5	10,3	28	105
	0,35	25,2	7,8	13	32	108
	0,5	34,7	6	19,4	31	106
GP Batteries (Япония)	0,015	9,4	2,5	0,7	26	104
	0,025	11,6	3,5	1,3	23	81
	0,04	11,6	5,5	1,7	28	83
	0,08	15,5	6,3	3,5	27	81
	0,12	15,5	7,8	4,8	30	98
	0,25	25	6,4	11,5	26	96
SAFT (Франция)	0,32	25	8,7	14,5	26	90
	0,06	15,6	6,1	3,5	21	62
	0,07	15,6	6,1	3,5	24	72
Sonic (Китай)	0,065	15	5,8	4	20	78
	0,28	25	6,5	13	26	105
	0,4	25	8,8	18	27	112
Mobius (Китай)	0,06	15	6	—	—	72
	0,1	15	8	—	—	86
	0,17	25	6,8	—	—	61
	0,28	25	9	—	—	76

для батарей, работающих при больших токах заряда—разряда, близкое внутреннее сопротивление;

турах до -40°C , но только при небольших токах разряда, когда скорости поглощения теплоты и образования на отрицательном электроде воды относительно небольшие).

Основные технические параметры дисковых НМ-аккумуляторов различных фирм даны в табл. 4.5.2, цилиндрических аккумуляторов — в табл. 4.5.3, призматических аккумуляторов и батарей — в табл. 4.5.4.

В последние годы ряд фирм начали выпуск мощных НМ-аккумуляторов цилиндрической и призматической формы емкостью 3,6—14 А·ч для гибридных автомобилей. Эти аккумуляторы способны разряжаться нормированными токами более 20 С. Батареи из таких аккумуляторов (до 240 аккумуляторов в батарее) имеют удельную мощность 0,9—1,1 кВт/кг. Характерные примеры: батарея фирмы Panasonic из 240 призматических аккумуляторов емкостью 6,5 А·ч имеет мощность 1080 Вт/кг, батарея фирмы Sanyo из цилиндрических аккумуляторов емкостью 6,5 А·ч — 900 Вт/кг, батарея фирмы Makevell из цилиндрических аккумуляторов емкостью 3,4 А·ч — 870 Вт/кг, батарея фирмы Varta — 1100 Вт/кг при 20°C и 500 Вт/кг при -25°C . Срок службы батареи фирмы Varta оставляет 2400 циклов при 100 %-ной глубине разряда, 5000 циклов — при 80 %-ной, 78 000 циклов — при 12 %-ной, 255 000 циклов — при 5 %-ной и 360 000 циклов — при 4 %-ной.

КПД аккумуляторов. Для НМ-аккумуляторов КПД по напряжению η_U составляет 83--87 %. КПД (отдача) по емкости η_C и по энергии η_W НМ-аккумуляторов зависит от скоростей протекания основной и побочной (выделения кислорода) реакций на оксидно-никелевом электроде. При зарядной емкости C_3 до $0,8 C_{\text{ном}}$ скорость побочной реакции очень мала и $\eta_C \approx 100\%$, $\eta_W \approx 85\%$. При $C_3 = C_{\text{ном}}$ $\eta_C = 93$ —96 % и $\eta_W = 79$ —82 %. При $C_3 = 1,5 C_{\text{ном}}$ $\eta_C = 67\%$ и $\eta_W = 55$ —58 %.

Значения η_U , η_C , η_W для НМ- и НК-аккумуляторов близки, так как эти аккумуляторы имеют близкие напряжения U_z , U_p и в качестве положительного электрода в них используется оксидно-никелевый электрод (с одинаковой зависимостью скоростей протекания основной и побочной реакций от степени заряженности).

4.5.4. ОСОБЕННОСТИ СБОРКИ В БАТАРЕИ, СПОСОБЫ ЗАРЯДА

Батареи НМ-аккумуляторов. Основные требования при сборке НМ-аккумуляторов в батарее близки к требованиям для НК-батарей:

небольшое отличие в разрядной емкости аккумуляторов (для батарей из более чем пяти аккумуляторов — обычно менее 2 %);

Таблица 4.5.2. Технические параметры дисковых НМ-аккумуляторов

Фирма (страна)	Емкость, А·ч	Размеры, мм		Масса, г	Удельная энергия	
		диаметр	высота		Вт·ч/кг	Вт·ч/дм ³
ОАО «АК Ригель» (Россия)	0,4	25,2	9,2	15	32	105
	0,6	25,2	9,5	17	42	152
	0,8	34,6	9,8	31	31	104
Varta (Германия)	0,015	11,5	3,1	1,2	15	56
	0,04	11,5	5,35	1,7	28	86
	0,08	15,5	6	4	24	85
	0,25	25,1	6,7	10	30	91
	0,3	25,1	7,55	11	33	96
Emmerich	0,042	11,5	5,4	1,8	28	90
	0,1	15,5	6,4	4,2	29	100
	0,16	22,1	4,8	6,6	24	104
	0,24	25,2	5,5	10,3	28	105
	0,35	25,2	7,8	13	32	108
	0,5	34,7	6	19,4	31	106
GP Batteries (Япония)	0,015	9,4	2,5	0,7	26	104
	0,025	11,6	3,5	1,3	23	81
	0,04	11,6	5,5	1,7	28	83
	0,08	15,5	6,3	3,5	27	81
	0,12	15,5	7,8	4,8	30	98
	0,25	25	6,4	11,5	26	96
SAFT (Франция)	0,32	25	8,7	14,5	26	90
	0,06	15,6	6,1	3,5	21	62
	0,07	15,6	6,1	3,5	24	72
Sonic (Китай)	0,065	15	5,8	4	20	78
	0,28	25	6,5	13	26	105
	0,4	25	8,8	18	27	112
Mobius (Китай)	0,06	15	6	—	—	72
	0,1	15	8	—	—	86
	0,17	25	6,8	—	—	61
	0,28	25	9	—	—	76

для батарей, работающих при больших токах заряда—разряда, близкое внутреннее сопротивление;

Таблица 4.4.3. Технические параметры цилиндрических НМ-аккумуляторов

Фирма (страна)	Емкость, А · ч	Размеры, мм		Масса, г	Удельная энергия	
		диаметр	высота		Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
ОАО «АК Ригель» (Россия)	1,5	14,3	50,3	26,5	68	223
Sanyo (Япония)	0,72	10,5	44,5	13	67	224
	1,65	14,2	50	27	73	250
	2,7	17	50	40	81	286
	3	23	43,5	61	59	199
	7,5	33,3	60	173	52	172
Panasonic (Япония)	0,65	10,5	44,5	1,3	60	203
	1,5	14,5	50	26	69	218
	2,1	17	50	38	66	222
	3	23	43	55	66	202
	6,5	33	60,8	170	46	150
SAFT (Франция)	0,65	10	44	12	65	226
	1,5	13,9	48,9	26	69	243
	3	22	41,9	58,2	62	226
	8,5	32,2	58,2	160	64	215
	0,55	10,5	43,6	12	55	175
Varta (Германия)	1,6	14,4	49,5	26	74	238
	2,1	17	50	52	49	222
	1,8	14,2	50	27	80	273
GP (Япония)	0,7	10,5	44	13	65	221
Everfortune battery (Китай)	1,65	14,5	49	29	68	245
	2,3	17	49	39	71	248
	8	33	60	165	58	187
Dison (Китай)	12	33	90	245	59	187
	2,6	22,5	42,5	60	52	185
	7,5	33	61	170	53	173
TIPS (Китай)	2,2	23	43,5	55	48	146
	6	33	60	160	45	140
	10	33	91,5	240	50	153
Vinic (Китай)	1,5	14,5	49,1	25	72	222

соединение аккумуляторов между собой с помощью никелевой или стальной никелированной фольги, приваренной точечной контактной сваркой (пайка запрещена);

Таблица 4.5.4. Технические параметры призматических НМ-аккумуляторов и батарей

Фирма (страна)	Напря- жение, В	Емкость, А · ч	Размеры, мм	Масса, г	Удельная энергия	
					Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
ОАО «АК Ригель» (Россия)	1,2	15	40,5×36×113	0,31	58	109
ОАО «НИИИ Ис- точник» (Россия)	1,2	20	49×33×129	0,45	53	115
АОЗТ «Курский завод «Аккумуля- тор» (Россия)	1,2	240	120,5×69×237	5	58	146
Panasonic (Япония)	1,2	0,75	17,3×6,1×48,2	17	53	—
	1,2	1,25	17,3×6,1×67,3	27	70	—
	12	95	388×116×175	18,7	61	—
	288	30	—	146	59	—
Yuasa (Япония)	12	50	388×85×138	10,5	57	132
	12	95	388×116×175	18,8	61	145
Northeast (Япония)	12	100	—	30	40	—
Electric power (Япония)	6	90	—	12,5	43	—
Matsushita (Япония)	12	100	—	17,2	70	—
	6	130	—	11	71	—
Varta (Германия)	1,2	0,75	14,5×7,4×48,2	18	50	174
	1,2	0,65	17×6,3×47,8	17	46	152
	1,2	40	—	0,96	50	—
	1,2	60	—	1,2	60	—
Ovonic (США)	12	100	—	17,25	70	—
Electric Ltd. Co. (США)	12	20	—	4,8	50	—
	13,2	95	—	17,8	70	—
TIPS (Китай)	1,2	20	—	0,55	43	—
	1,2	70	—	1,62	52	—
	1,2	35	—	10	42	—
GRINM (Китай)	12	80	—	19	51	—
	6	150	—	22,5	40	—
Sanyo (Япония)	1,2	0,65	17×6,1×35,5	12	65	212
	1,2	1,35	17×6,1×67	26	62	233

Окончание табл. 4.5.4

Фирма (страна)	Напряжение, В	Емкость, А · ч	Размеры, мм	Масса, г	Удельная энергия	
					Вт · ч/кг	Вт · ч/дм ³
McNair (Китай)	1,2	0,5	17×6,1×35,5	12	50	163
	1,2	1,1	17×6,1×67	26	51	190
Shenzhen delipow (Китай)	1,2	0,5	17×6,1×35,5	14	43	163
	1,2	1,1	17×6,1×67	25	53	190
SAFT (Франция)	1,2	0,38	16,2×5,6×31,8	10,8	42	158
	1,2	0,9	16,4×5,6×66,3	24	45	177

обеспечение хорошего теплоотвода с аккумуляторов;

установка в батарею различных датчиков, ограничивающих ее заряд (обычно при ускоренном заряде) или разряд.

Заряд. Контроль заряда и разряда. Для исключения перезаряда НМ-аккумуляторов (батарей) применяются следующие методы контроля заряда с соответствующими датчиками, устанавливаемыми в батареи или зарядные устройства:

метод отключения по абсолютной температуре T_{\max} . Температура батареи постоянно контролируется во время процесса заряда, а при достижении максимального значения быстрый заряд прекращается;

метод отключения по скорости изменения температуры $\Delta T/\Delta t$. При использовании этого метода крутизна температурной кривой батареи постоянно контролируется во время процесса заряда, а когда этот параметр становится выше определенно установленного значения, заряд прекращается;

метод отключения по отрицательной дельте напряжения $-\Delta U$. В конце заряда аккумулятора при осуществлении кислородного цикла начинает повышаться его температура, приводя к уменьшению напряжения (см. рис. 4.5.5). Этот метод тоже позволяет вовремя прекратить заряд;

метод отключения по максимальному времени заряда τ_{\max} ;

метод отключения по максимальному давлению p_{\max} . Используется обычно в призматических аккумуляторах большой емкости. Уровень допустимого давления в призматическом аккумуляторе зависит от его конструкции и лежит в диапазоне 0,05—0,8 МПа;

метод отключения по максимальному напряжению U_{\max} . Используется для отключения заряда аккумуляторов с высоким внутренним сопротивлением, которое возникает в конце срока службы из-за недостатка электролита (см. § 4.5.2) или при пониженной температуре.

Рассмотрим достоинства и недостатки методов. При использовании метода T_{\max} батарея может быть слишком перезаряжена, если температура окружающей среды понижается, или батарея может получить недостаточно заряда, если температура окружающей среды значительно повышается. Метод $\Delta T/\Delta t$ может использоваться очень эффективно для прекращения заряда при низких температурах окружающей среды. Но если при более высоких температурах использовать только этот метод, то аккумуляторы внутри аккумуляторных блоков будут подвергаться нагреванию до нежелательно высоких температур до того, как может быть достигнуто значение $\Delta T/\Delta t$ для отключения. Для данного установленного значения $\Delta T/\Delta t$ может быть получена большая входная емкость при более низкой температуре окружающей среды, чем при более высокой температуре. В начале заряда батареи (как и в конце заряда) происходит быстрое увеличение температуры, что может привести к преждевременному отключению заряда при использовании метода $\Delta T/\Delta t$. Для исключения этого разработчики батарей часто используют таймеры первоначальной задержки срабатывания датчика при методе $\Delta T/\Delta t$.

Метод $-\Delta U$ является эффективным для отключения процесса заряда при низких температурах окружающей среды, а не при повышенных температурах. В этом смысле метод похож на метод $\Delta T/\Delta t$. Но метод $-\Delta U$ более привлекателен, так как исключает преждевременное отключение заряда в начале, которое может иметь место при методе $\Delta T/\Delta t$. Для обеспечения отключения заряда в тех случаях, когда непредвиденные обстоятельства препятствуют нормальному отключению заряда, рекомендуется также применять контроль по таймеру, регулирующему продолжительность операции заряда (метод τ_{\max}).

Таким образом, для быстрого заряда батарей нормированными токами 0,5—1С при температурах 0—50 °С целесообразно использовать одновременно методы T_{\max} (с температурой отключения 50—60 °С в зависимости от конструкции аккумуляторов и батарей), $-\Delta U$ (5—15 мВ на аккумулятор), τ_{\max} (обычно для получения 120 % номинальной емкости) и U_{\max} (1,6—1,8 В на аккумулятор). Вместо метода $-\Delta U$ может использоваться метод $\Delta T/\Delta t$ (1—2 °С/мин) с таймером первоначальной задержки (5—10 мин).

После проведения быстрого заряда батареи в зарядных устройствах предусматривают переключение их на подзаряд нормированным током 0,1С — 0,2С в течение определенного времени.

Для исключения переразряда аккумуляторов в батареях целесообразна в зарядных устройствах (или батареях) установка датчика отключения по минимальному напряжению U_{\min} . Обычно используется

значение $U_{\min} = 1$ В на аккумулятор для батарей из 2—6 аккумуляторов и значение 1,1 В на аккумулятор для батарей из 7—12 аккумуляторов.

Для НМ-аккумуляторов не рекомендуется заряд при постоянном напряжении, так как может произойти «тепловой выход из строя» аккумуляторов. Это связано с тем, что в конце заряда происходит увеличение тока, который пропорционален разности между напряжением электропитания и напряжением аккумулятора, а напряжение аккумулятора в конце заряда уменьшается из-за повышения температуры. Кроме того, если один или более аккумуляторов в батарее закорачиваются, зарядный ток может стать избыточным.

Большинство НМ-аккумуляторов может эксплуатироваться в буферном режиме при заряде нормированным током 0,01 С — 0,03 С без ограничения времени.

4.5.5. УТИЛИЗАЦИЯ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Утилизация. НМ-аккумуляторы — экологически чистые, так как в них отсутствуют токсичные и вредные элементы, такие как кадмий, свинец и ртуть. Это является одной из основных причин широкого распространения НМ-аккумуляторов.

НМ-аккумуляторы, физические размеры которых являются такими же, как и у НК-аккумуляторов, естественно, собирают после окончания эксплуатации вместе с НК-аккумуляторами. Хотя НМ-аккумуляторы не содержат кадмия, их сжигание или захоронение на свалках не представляется целесообразным из-за высокого содержания в них тяжелых металлов. Автоматическое отделение НМ- от НК-аккумуляторов, например, по принципу различия их плотности, является затруднительным. Поэтому НМ- и НК-аккумуляторы подвергаются совместной утилизации в целях извлечения, прежде всего, кобальта и никеля (иногда извлекают и редкоземельные металлы).

Типичный состав основных элементов в НМ-аккумуляторе, %: 30—40 Ni, 20—40 Fe, 2—4 Co, 6—10 редкоземельных элементов (La, Ce, Nd, Pr), 8—18 Н и О (в воде и оксидах).

В настоящее время ведутся работы по получению Co, Ni и редкоземельных металлов из НМ-аккумуляторов с помощью процесса разделения в растворах.

Экономические показатели. Благодаря увеличению объемов выпуска НМ-аккумуляторов и снижению цены используемых материалов, в настоящее время цены 1 А · ч НК- и НМ-аккумуляторов практически сравнялись.

Таблица 4.5.5. Объем выпуска портативных аккумуляторов в 2000 г. и прогноз на 2005 г.

Аккумулятор	2000 г.			Прогноз на 2005 г.		
	Объем, млн шт.	Объем, млн долл. США	Средняя цена, долл. США/шт.	Объем, млн шт.	Объем, млн долл. США	Средняя цена, долл. США/шт.
НК	1360	1401	1,03	1170	1107	0,95
НМ	1325	1078	0,81	1621	1043	0,64
Li-ион	545	2869	5,26	933	2976	3,19
Li-полимер	19	138	7,26	350	1240	3,54
Итого	3249	5486	1,69	4074	6366	1,56

В табл. 5.4.5 приведены данные [4.5.3] по ценам и объемам производства портативных НМ-, НК-, литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов в 2000 г. и прогноз на 2005 г.

Как видно из табл. 4.5.5, к 2005 г. ожидается увеличение в 1,22 раза объема выпуска НМ-аккумуляторов по отношению к 2000 г. и снижение их средней цены в 1,26 раза.

Список литературы к разд. 4.5

- 4.5.1. Will F.G. US Patent, № 3874928, 1975.
- 4.5.2. Van Beek J.R., Donkersloot H.C., Willems J.J.G. // J. Power Sources. 1985. V.10. P. 317—338.
- 4.5.3. Pillot C. The Worldwide Rechargeable Battery Market & Its Main Application 2000—2005 // Proceedings China International Battery Fair. 2001. P. 17—24.
- 4.5.4. Sakai T., Muta K., Miyamura H., et al. // Proc. Simp. Hydrogen Storage Materials, Batteries and Electrochemistry. 1992. Proc. V. 92. Electrochemical Society. Pennington. NJ. USA. P. 59—91.
- 4.5.5. Kobayashi A., Kishimoto T., Hino Y. et al. // The 17th International Electric Vehicle Symposium. Montreal. Oct. 2000.
- 4.5.6. Adzie G.D., Johnson J.R., Mukerjee S. et al. // Ext. Abstr. The Electrochemical Society Fall Meet. Miami Beach. FL. USA. 1994. Abstr. N. 34. P. 50—51.
- 4.5.7. Ovshinski S.R., Fetcenko M.A., Ross J. // Science. 1993. V. 260. P. 176—181.
- 4.5.8. Otto A., Guther V. Development of fast kinetics metal hydride alloys and battery electrodes for high power applications // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 293—295. P. 734—736.
- 4.5.9. Natio K., Matsuunami T., Okuno K. et al. // J. Appl. Electrochem. 1994. V. 24. P. 808.
- 4.5.10. Sakai T., Ishikawa H., Oguro K. et al. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 558.

4.5.11. Matsuoka M., Asai K., Kohno T. et al. // J. Power Sources. 1992. V. 38. P. 335.

4.5.12. Matsuoka M., Asai K., Fukumoto Y. et al. // J. Alloys and Compounds. 1993. V. 192. P. 149.

4.5.13. Effects of surface treatment on performances of metal hydride electrodes and Ni/MH batteries / W.Chen, Z.Tang, H.Guo et al. // J. Power Sources. 1998. V. 74. P. 34—39.

4.5.14. Effect of alkali-treatment of hydrogen storage alloy on the degradation of Ni/MH batteries / M. Ikoma, K. Komori, S. Kaida, C. Iwakura // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 284. P. 92—98.

4.5.15. Zuttel A., Guther V., Otto A. About the mechanism and the rate limiting step of the metalhydride electrode reaction // J. Alloys and Compounds. 1999. V. 293—295. P. 663—669.

4.5.16. Никель-водородный аккумулятор с отрицательным электродом из водородабсорбирующего сплава / М. Ю. Березин, Ю. М. Позин, А. В. Нескина и др. // Химические источники тока. Сб. научн. трудов НИИХ. СПб: Энергоатомиздат, 1993. С. 44—51.

4.5.17. CEI/IEC 61436. Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes. Sealed nickel-metal hydride rechargeable single cells. 1998.

4.5.18. CEI/IEC 61951-2. Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes. Portable sealed rechargeable single cells. Part 2: Nickel-metal hydride. 2001.

Раздел 4.6

НИКЕЛЬ-ВОДОРОДНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

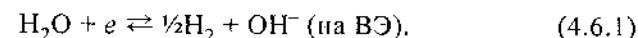
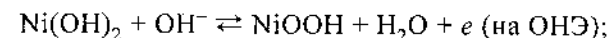
4.6.1. Процессы в никель-водородных аккумуляторах и их конструкции

4.6.2. Основные характеристики НВ-батарей и их эксплуатация

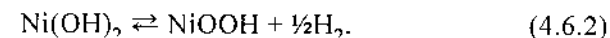
4.6.1. ПРОЦЕССЫ В НИКЕЛЬ-ВОДОРОДНЫХ АККУМУЛЯТОРАХ И ИХ КОНСТРУКЦИИ

Процессы. Особенности никель-водородных аккумуляторов. Никель-водородные (НВ) аккумуляторы впервые были созданы в России во Всесоюзном научно-исследовательском аккумуляторном институте (г. Ленинград) в 1964 г. [4.1.15]. НВ-аккумулятор представляет собой герметичный щелочной аккумулятор, сочетающий в себе традиционный оксидно-никелевый электрод (ОНЭ) и газовый водородный электрод (ВЭ).

Основные токообразующие реакции:



Суммарная реакция



Основные термодинамические параметры суммарной реакции в НВ-аккумуляторе приведены ниже:

E_{298}^0 , В	1,267
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	—143,04
ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)	—69,59
ΔG_{298}^0 , кДж/моль	—122,3

Как следует из уравнения (4.6.2), в НВ-аккумуляторах применяются водород и гидроксид никеля (табл. 4.6.1).

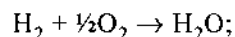
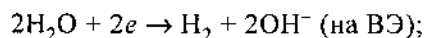
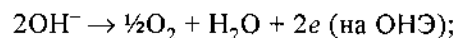
Таблица 4.6.1. Основные теоретические параметры реагентов реакции (4.6.2)

Реагент	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	Удельный расход, г/(А · ч)	Удельная емкость	
				А · ч/кг	А · ч/л
H ₂	0	0	0,0376	26,587	12,040
NiOOH	-676	-561	3,421	292,3	132,6
Ni(OH) ₂	-537,8	-453,5	3,458	289,2	131,2
H ₂ O(ж)	-285,8	-237,2	—	—	—

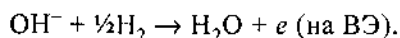
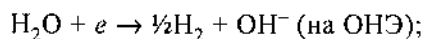
Теоретическая удельная энергия НВА составляет 387 Вт · ч/кг, что превышает аналогичный параметр для НК-аккумуляторов (214 Вт · ч/кг).

Наряду с основными токообразующими процессами в НВ-аккумуляторе протекают также вторичные реакции:

при перезаряде аккумулятора



при переразряде (переполюсовке) аккумулятора



Электролитом в НВА является 20—40 %-ный раствор КОН.

При заряде на ВЭ выделяется водород, который накапливается в свободном объеме аккумулятора, повышая его внутреннее давление. Причем это давление прямо пропорционально сообщенной зарядной емкости. При разряде водород электрокаталитически ионизируется на ВЭ и давление снижается.

НВ-аккумулятор имеет следующие преимущества:

большой срок службы, определяемый в основном работоспособностью ОНЭ (до 40 000 циклов при глубине разряда 40 %);

высокие удельные энергетические характеристики (50—60 Вт · ч/кг, 80—90 Вт · ч/л);

возможность контроля степени заряженности аккумулятора по значению его внутреннего давления в процессе как эксплуатации, так и хранения;

полная герметичность и экологическая безопасность эксплуатации батареи, возможность работать при любой пространственной ориентации и в непосредственной близости от любых технических средств;

надежное управление.

Основными недостатками НВА следует считать:

потенциальную взрывоопасность в результате перезаряда большим током, переполюсовки или разрушения сосуда аккумулятора под действием высокого внутреннего давления. Для предотвращения этого НВА снабжаются многоступенчатой системой контроля напряжения, давления и температуры, делающей их эксплуатацию безопасной;

большой саморазряд (до 30 % за 24 ч и до 50 % за 72 ч);

значительная мощность тепловыделения (до 30 % полезной мощности), требующая эффективных систем теплоотвода;

высокая стоимость (100 000—120 000 долл. США за 1 кВт · ч);

цилиндрическая форма корпусов НВА, затрудняющая компактную установку их в батарее и создание эффективных поверхностей теплоотвода.

Сочетание вышеуказанных преимуществ и недостатков предопределило основную область применения НВА — в космической технике. Первое практическое использование НВА осуществлено в России в 1979 г. на борту спутника серии «Космос».

Ведущими фирмами-поставщиками НВА на космический рынок являются АО «НИАИ Источник» (Россия), АО «Сатурн» (Россия), SAFT (Франция), Eagle-Picher Industries (США), Whittaker-Yardney (США), Gates Aerospace Batteries (США), Hughes Aerospace Corporation (США), DAUG (Германия), Harwell / Marconi (Англия), TIPS (Китай).

Конструкции. Существуют две применяемые на практике конструкции НВ-батарей:

батарея, состоящая из требуемого количества аккумуляторов, каждый из которых расположен в индивидуальном герметичном корпусе — технология IPV (Individual Pressure Vessel);

батарея с размещением нескольких последовательно соединенных аккумуляторов в общий герметичный корпус и имеющих соответственно общий газовый водородный объем — технология CPV (Common Pressure Vessel). Частным случаем такой батареи является батарея с установкой в общий герметичный корпус двух электродных блоков, симметричных относительно среднего сечения НВА (технология DPV — Double Stack Pressure Vessel). Такая конструкция упрощает терморегулирование благодаря тепловой симметрии модуля и

позволяет использовать как параллельное, так и последовательное электрическое соединение двух блоков.

В настоящее время основной является конструкция IPV.

Следует отметить существование двух принципиально различных подходов к конструкции таких батарей. Большинство изготовителей батарей используют двухслойный гидрофобный каталитический водородный электрод с тыльной подачей реагента (водорода). Такой электрод устойчиво и обратимо работает практически при любом давлении водорода, что позволяет создать НВ-батарею с предельным верхним рабочим давлением 5—6 МПа и предельным нижним давлением 100—300 кПа. Наряду с такой конструкцией нашел применение и гидрофильный водородный электрод, изготавливаемый на основе использования спеченных никелевых матриц. Такой электрод ограниченно работоспособен при давлении водорода ниже 1—1,2 МПа и обычно проектируется на верхнее предельное давление 10—11 МПа. Эта конструкция несколько уступает первой по удельной массовой энергии из-за необходимости использования тяжелых никелевых основ и прочных корпусов, но имеет значительные преимущества по удельной объемной энергии.

Гидрофобный водородный электрод получают путем прессования на никелевую сетку смеси платиновой черни и фторопласта. Таким образом формируется фронтальный реакционный слой. Тыльная диффузионная сторона образуется намазкой фторопласта. Между двумя водородными электродами, обращенными газодиффузионными сторонами друг к другу, расположена газодиффузионная сетка, обеспечивающая подвод водорода в зону реакции. Гидрофильный водородный электрод получают путем нанесения платины на металлокерамическую никелевую основу, создаваемую путем спекания карбонильного никеля в атмосфере водорода. Температура спекания обычно составляет 600—800 °С. Такой электрод не требует использования газодиффузионной сетки, так как высокое давление водорода в таких аккумуляторах обеспечивает эффективную транспортировку его в зону реакции.

Оксидно-никелевый электрод принципиально мало отличается от аналогичных электродов НК-аккумуляторов. Применяются никелевые основы, получаемые либо спеканием карбонильного никеля в водородных печах, либо нанесением никеля на полимерные материалы (войлок, пена) с последующим выжиганием последних. Активный материал $\text{Ni}(\text{OH})_2$ вводится в электрод либо способом химической или электрохимической пропитки основ в солях никеля, либо способом намазки их с использованием сферического гидроксида никеля.

В качестве сепараторов обычно применяют асбест или нетканый полипропилен.

Блоки с определенной степенью сжатия помещают в корпуса, выполненные из никелевых сплавов типа инконель. Токовыводы располагаются либо по одну сторону аккумулятора — тип «Rabbit ear», либо по разные стороны вдоль оси аккумулятора — тип «Axial».

Работа НВА при высоком внутреннем давлении требует использования их только в составе батарей, состыкованных с устройством контроля и управления. Кроме того, комплектация батареи осуществляется из аккумуляторов с идентичными характеристиками (разброс по емкости не более 3—5 %). Системы управления обычно включают в себя устройства поэлементного и группового контроля напряжения при разряде, не допускающего снижения напряжения на элементе ниже 0,8 В, устройства контроля давления внутри аккумулятора и температуры.

Наряду с аппаратной защитой в НВА реализуется так называемая химическая защита. При перезаряде она стабилизирует давление в аккумуляторе за счет реализации замкнутого кислородного цикла, когда выделяющейся на ОНЭ избыточный кислород восстанавливается на ВЭ. При переразряде (переполюсовке) водород, генерируемый на ОНЭ, ионизируется на ВЭ и опасный процесс электролиза блокируется водородным циклом.

4.6.2. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НВ-БАТАРЕЙ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИЯ

Характеристики. Основные характеристики НВ-батарей космического назначения ведущих фирм-производителей даны в табл. 4.6.2. Среднее разрядное напряжение аккумулятора составляет 1,25 В, напряжение батарей пропорционально числу последовательно соединенных аккумуляторов, указанному в таблице.

Срок службы. Ресурс аккумуляторов зависит от глубины циклирования. Так, при глубоких разрядах (80 %) он составляет соответственно 1000—1500 циклов, а при глубине разряда 40 % — 30 000 циклов.

Ресурс НВ-аккумуляторов в основном определяется работоспособностью ОНЭ. При циклировании аккумулятора происходят снижение прочности его токонесущих основ из-за протекания коррозионных процессов и увеличение объема активной массы. Последнее приводит к уменьшению пористости активного материала и способствует переносу электролита в ОНЭ из сепаратора, повышая его внутреннее сопротивление. В конечном итоге это приводит к снижению

Таблица 4.6.2. Никель-водородные батареи космического применения

Тип батареи	Фирма-производитель	Страна	Емкость, А·ч	Число аккумуляторов	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Размер, мм	Масса, кг
21HB-25	«Са-турн»	Россия	20	21	30,2	433×399×140	15,5
28HB-45			43	28	36,3	531×546×199	39,5
28HB-60			54	28	40,8	531×546×202	45,5
2×20HB-70			70	40	48,6	752×282×240	70,0
24HB-40	«Источник»	Россия	35	24	29,2	450×276×420	36
28HB-40			35	28	30,6	530×196×545	36
14HB-100			90	14	—	881×585×132	63
24HB-40M			40	24	32,9	665×425×255	36,5
SAR-10027	Eagle Picher	США	6	10	22,4	406×356×73,9	7,93
SAR-10037			10	11	32,5	564×289×194	9,48
SAR-10035			12	11	31,6	311×222×206	11,35
SAR-10065			50	22	54,6	627×257 (CPV)	30,4
EPI 27			60	27	—	—	—
SAR-10009			70	27	47,5	600×450×270	48,6
SAR-10013			90	22	52,9	570×322×259	50,4
6923	Aero-space	Англия	50	27	—	232×578×869	—
CPV	SAFT	Франция	18	11	31,5	284×316×324	16

емкости аккумулятора. Разбухание активной массы приводит также к потере ее контакта с основой.

Увеличение объема активной массы происходит из-за превращения β -NiOOH в γ -NiOOH в процессе циклирования (удельный объем β -NiOOH составляет 0,24 см³/г, а γ -NiOOH — 0,26 см³/г). Это приводит к возникновению механических нагрузок на стенки никелевой основы, частичному ее разрушению и отслаиванию активной массы. Разрушению никелевой основы способствует также ее коррозия, особенно в условиях систематического перезаряда из-за разогрева и снижения pH приэлектродного слоя.

Увеличение ресурса достигается оптимизацией:

электрохимической группы НВ-аккумулятора для создания максимальной буферной емкости, компенсирующей изменение содержания электролита в течение срока службы;

окисдно-никелевого электрода, определяющего срок службы аккумулятора, для чего применяют оптимальный состав активной массы, электрохимическую пропитку ОНЭ, позволяющую регулировать закладку активной массы и снизить степень коррозионных потерь, и другие способы;

состава электролита (снижение концентрации электролита приводит к повышению срока службы);

режимов эксплуатации, исключающих длительные перезаряды и форсированные заряды.

Эксплуатация НВ-батарей. В процессе эксплуатации тепловые условия работы аккумуляторов в батарее могут быть неидентичными, что приводит к различной скорости их саморазряда и разбросу по емкости. Для исключения этого необходимы процедуры выравнивания емкости в пределах батареи, включающие длительный перезаряд малыми токами. Эффективным способом выравнивания характеристик аккумуляторов в батарее является их длительное хранение.

Аварийные ситуации при эксплуатации никель-водородных батарей могут быть связаны с перезарядом, механическим разрывом сосудов из-за наличия в них дефектов и возникновением внешних или внутренних коротких замыканий. Перезаряд током, большим, чем указано в сопровождающей технической документации на емкость выше 1,5—2,0 $C_{ном}$ (нормированный ток больше 1 $C_{ном}$), приводит к интенсивному тепловыделению, деформации и разрушению сепаратора, возникновению коротких замыканий, что, в свою очередь, ускоряет разогрев аккумулятора. Интенсивное выделение кислорода может привести к затоплению электролитом гидрофильного водородного электрода, ухудшению поглощения на нем кислорода и накоплению в аккумуляторе опасной кислородно-водородной смеси, которая при инициировании может привести к взрыву. Для предотвращения этой ситуации нормированный ток разряда не должен превышать 0,5 $C_{ном}$, а система теплоотвода должна обеспечивать температуру аккумулятора не выше 60—70 °С. Для аккумуляторов с гидрофобными электродами такая ситуация маловероятна из-за большой скорости поглощения кислорода и устойчивости таких электродов к затоплению.

Если водородный цикл при перезаряде не реализуется, то на ВЭ возможно выделение кислорода. При последующем заряде этот кислород будет ионизироваться с выделением теплоты, что может инициировать взрыв кислородно-водородной смеси. Для исключения такой ситуации ВЭ должен иметь запас по емкости, по сравнению с емкостью ОНЭ, что осуществляется введением дополнительного коли-

чества водорода перед герметизацией аккумулятора. Кроме того, аккумулятор должен быть снабжен средством контроля напряжения.

Надежность сосудов НВ-аккумулятора обеспечивается значительным запасом прочности (коэффициент запаса 2,5), строгим соблюдением технологии их изготовления и надежными средствами контроля качества сварных швов.

При качественном теплоотводе внутренние короткие замыкания, в принципе, не приводят к аварийным ситуациям. При внешнем коротком замыкании батарея является источником теплоты. Кроме того, при больших токах разряда возможна переполосовка отдельных аккумуляторов. Защита от внешних замыканий осуществляется использованием предохранителей в силовой цепи батареи.

Раздел 4.7

НИКЕЛЬ-ЦИНКОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.7.1. Характеристика системы
- 4.7.2. Характеристики НЦ-аккумуляторов
- Обозначения
- 4.7.3. Ресурс. Сохраняемость. Основные отказы
- 4.7.4. Эксплуатационные характеристики
- 4.7.5. Экологические и экономические характеристики
- Список литературы к разд. 4.7

4.7.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

Общие сведения. Никель-цинковые (НЦ) аккумуляторы (НЦ-аккумуляторы) по удельным массовым и объемным параметрам среди известных систем находятся на втором месте после серебряно-цинковых источников тока. Их достоинствами являются большая мощность и максимальное для щелочных аккумуляторов разрядное напряжение, стабильное в широком диапазоне нагрузок. По основным параметрам они превосходят НК-аккумуляторы и имеют более низкую стоимость. Обладая повышенными мощностными характеристиками, НЦ-аккумуляторы являются перспективными источниками тока для силовых установок, транспортных средств и портативной аппаратуры.

Их созданию в России и за рубежом предшествовал длительный период исследований и опытно-конструкторских работ, направленных на обеспечение длительной работоспособности цинкового электрода совместно с оксидно-никелевым электродом. Возникавшие проблемы связаны с высокой растворимостью и нестабильностью продуктов разряда цинкового электрода в щелочном электролите, что в сочетании с неполной сбалансированностью протекающих на электродах основных и побочных процессов ведет к частичному разрушению активной массы цинкового электрода — «потере формы». Решение этих вопросов с момента, когда система была предложена Т. Михайловским [4.7.1], заняло более 100 лет и шло поэтапно, параллельно с изучением протекающих в ней процессов [4.7.2].

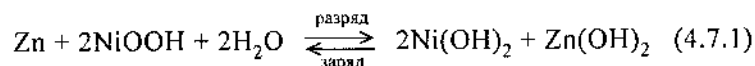
Применение конструкции НЦ-аккумулятора с уплотненным блоком пластин и ограниченным количеством электролита позволило решить часть проблем, связанных с работой обратимого цинкового электрода: при разряде обеспечивается его растворение преимущественно на вторичном процессе с накоплением в электролите незначи-

тельной части компонентов активной массы; при заряде процессы выделения водорода и кислорода в значительной степени подавляются применением ингибирующих добавок и рациональных режимов заряда. Сбалансированность процессов на электродах достигается при работе аккумулятора в герметизированном состоянии [4.7.3].

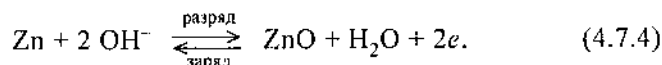
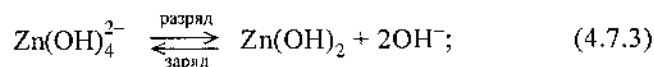
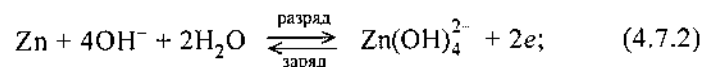
В настоящее время в России работы по созданию и усовершенствованию НЦ-аккумуляторов и их промышленный выпуск производит ОАО «АК Ригель». За рубежом работы ведутся в США (фирмами Yardney, Eagle-Picher, Energy Research Corporation), в Японии (фирмами Yuasa и Kyushu), в Германии (Deutsche Automobil Gesellschaft и др.) [О.14, 4.1.14]. В Швеции проводятся работы по созданию батарей с вибрирующими цинковыми электродами.

Реакции. Никель-цинковая система имеет вид $\text{Zn}|\text{KOH}|\text{NiOOH}$.

При зарядах и разрядах протекает суммарная реакция



Реакции на отрицательном электроде описываются уравнениями:



Первая реакция отвечает первичному процессу. Она протекает в несколько стадий и лимитируется, вероятнее всего, стадией перехода второго электрона [4.7.5]. Последующая реакция характерна для вторичного процесса, который определяет работоспособность отрицательных электродов. При недостатке в зоне реакции ионов OH^- процессы могут протекать по уравнению (4.7.4). Стационарный потенциал цинкового электрода определяется концентрацией гидроксидных ионов, в 6—8-молярных растворах KOH он находится в пределах от $-1,35$ до $-1,40$ В. При таких значениях заряд цинкового электрода сопровождается выделением водорода по реакции

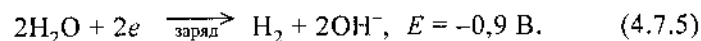
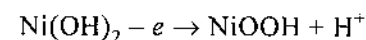


Таблица 4.7.1. Параметры цинкового электрода толщиной 1 мм при различных режимах анодной поляризации (пористость 65 %; $V_{p,ц} = -1,35$ В; $C_{кон} = 8$ моль/л)

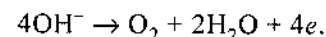
Параметр	Режим разряда, доли от $C_{ноч}$					
	0,1	0,5	1	2	3	5
Плотность тока, А/дм ²	0,3	1,5	3	6	9	15
$E_{(-)}$, В	-1,35	-1,32	-1,3	-1,3	-1,26	-1,15 — -1,2
Отдача по емкости, %	85	80	80	75	70	60

При добавлении ингибиторов коррозии повышается перенапряжение водорода на цинке. Коэффициент использования тока на основной процесс в этом случае достигает 98 %.

Реакции, протекающие на оксидно-никелевом электроде, рассмотрены в разд. 4.3. В НЦ-, также как и в НК-аккумуляторе, протекающая при заряде реакция



сопровождается выделением кислорода:



Скорость выделения кислорода увеличивается по мере повышения степени заряженности электрода. Поэтому заряд ограничивается значениями емкости или конечного напряжения аккумулятора.

Отрицательный электрод. В НЦ-аккумуляторах применяются отрицательные электроды с пористой активной массой, работоспособные при разрядах в широком интервале плотностей тока. В табл. 4.7.1 показано изменение параметров электрода при различных режимах.

Активная масса состоит из высокодисперсных порошков оксида цинка и металлического цинка, а также ингибирующих (Hg , Pb , Cd , In и др.) и поверхностно-активных добавок: карбоксиметилцеллюлозы (КМС), полиэтиленоксида (ПЭО), поливинилового спирта (ПВС). Электроды имеют пористость 60—70 % и площадь внутренней поверхности до $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

При длительных режимах разряда сдвиг потенциала цинкового электрода от стационарного значения в положительную сторону невелик, что связано с большим значением внутренней поверхности и с незначительной активационной поляризацией. Повышение токовых нагрузок из-за ограниченного количества электролита [$3—4 \text{ см}^3/(\text{А} \cdot \text{ч})$]

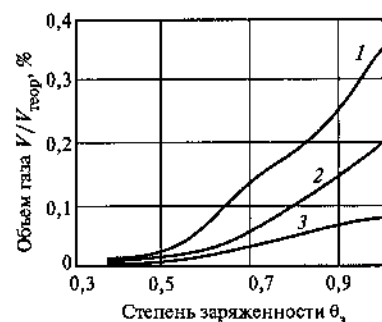


Рис. 4.7.1. Кривые изменения отношения объема выделяющегося водорода к теоретически возможному объему $V/V_{\text{теор}}$, %, с увеличением степени заряженности θ_3 аккумулятора ИЦ-25 при различных добавках в отрицательный электрод, %:

1 — PbO—1, CdO—2; 2 — HgO—1, PbO—0,25; 3 — Hg—2, PbO—0,5; электролит, моль/л: КОН—8,5, LiOH—0,6

сопровождается увеличением концентрации ионов $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ и снижением концентрации ионов OH^- в порах электрода вплоть до образования пересыщенных цинкатных растворов [4.7.6]. Потенциал электрода сдвигается при этом на 100—200 мВ и приближается к потенциалу пассивации цинка (–1,1 В). Основную роль в изменении потенциала играют диффузионные затруднения, связанные с тем, что отрицательно заряженный ион $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ тормозит поступление ионов гидроксида к рабочей поверхности. При снижении концентрации ионов OH^- в поровом пространстве электрода вторичный процесс возникает на ранней стадии разряда, т.е. при невысоком содержании цинкатных ионов, что способствует стабилизации состава электролита на определенном уровне, зависящем от плотности тока.

При отклонении в щелочных растворах стационарного потенциала цинкового электрода от потенциала водородного электрода приблизительно на 0,5 В заряд электрода с самого начала сопровождается выделением водорода, но при наличии эффективных ингибиторов затрата тока на этот процесс составляет менее 0,5 %, что видно по изменению отношения объема V выделявшегося водорода к теоретически возможному объему водорода $V_{\text{теор}}$ (рис. 4.7.1). Содержание даже малых количеств примесей в активной массе электрода, снижающих перенапряжение выделения водорода на цинке (Fe, Ni и др.), строго ограничивается, так как в их присутствии скорость выделения водорода на электродах увеличивается в 5—10 раз и более. Так, содержание железа в электролите не должно превышать 0,003 %, в активной массе 0,0004 %.

Степень заряженности цинкового электрода обычно составляет 0,85—0,95. Не восстанавливается лишь небольшая часть оксидных соединений цинка из-за отсутствия контакта отдельных частиц с токоотводящим каркасом. В конечный период заряда доля тока, затра-

чиваемая на выделение водорода, увеличивается до 10 %. Для компенсации потерь цинка от перезаряда, его перехода в раствор и в положительный электрод, а также от необратимой пассивации количество активной массы отрицательного электрода по отношению к положительному электроду берется с большим запасом.

Положительный электрод. Процессы, протекающие на оксидно-никелевом электроде, осложнены наличием тетраоксицинкат-ионов, образующихся на отрицательном электроде. Заряд аккумуляторов сопровождается химической реакцией разложения в порах ОНЭ цинкатного комплекса, что частично восполняет возникающий в этом электроде дефицит ионов гидроксида [4.7.7, 4.7.8]. Окисление Ni^{12} в ИЦ-аккумуляторе производится только до степени заряженности не более 1,0—1,2 в расчете на Ni^{13} и заканчивается на стадии образования $\beta\text{-NiOOH}$, а аккумуляторы, от которых требуется повышенный циклический ресурс (250—500 циклов), эксплуатируются при степени заряженности 0,8—1,0. Более полные заряды допускаются только для аккумуляторов с ограниченным циклическим ресурсом (50—150 циклов). Ограничения связаны с увеличением выделения в аккумуляторе кислорода, нарушающим сбалансированность процессов на электродах. Потенциал оксидно-никелевого электрода в применяющемся электролите (6,0—8,5-молярный раствор КОН) уже в начальный период заряда выше стационарного потенциала кислорода (0,3—0,35 В по отношению к $\text{HgO}|\text{Hg}$ -электроду). При добавлении в электролит гидроксида лития в количествах, соответствующих его растворимости в растворах КОН, кислород в начальный период заряда выделяется в незначительных количествах. Заметное его выделение начинается при степени заряженности 0,5 ($E_{(+)} = 0,55$ В). Далее кислород выделяется даже при оптимизированном ступенчатом режиме с увеличивающейся скоростью (рис. 4.7.2). При снижении концентрации КОН от 8,5 до 6,8 моль/л (и возможном при этом повышении кон-

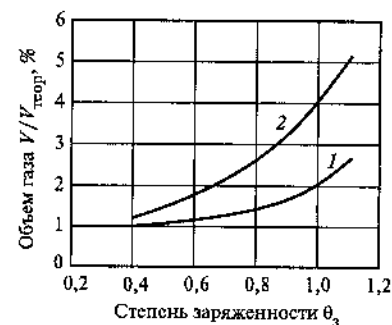


Рис. 4.7.2. Кривые изменения отношения объема выделяющегося кислорода к теоретически возможному объему $V/V_{\text{теор}}$, %, с увеличением степени заряженности аккумулятора ИЦ-25 при различном составе электролита, моль/л:

1 — КОН—6,8, LiOH—1; 2 — КОН—8,5, LiOH—0,6

центрации LiOH) объем выделяющегося кислорода в 2 раза меньше, что связано в основном с повышением перенапряжения его выделения в присутствии больших количеств ионов Li^+ . Увеличение скорости выделения O_2 с повышением степени заряженности свыше 0,8—1,0 обуславливает необходимость прекращения заряда. При степени заряженности свыше 1,3 практически весь ток затрачивается на выделение кислорода [4.7.9].

Процессы разряда ОНЭ в цинкатных растворах приводят к возрастанию концентрации ионов OH^- в порах и сопровождаются химическим растворением образовавшегося в нем гидроксида цинка. Установлено, что 20—25 % общего количества цинка, содержащегося в отрицательном электроде, накапливается на положительном электроде.

Обратимая работа электродов в аккумуляторах. Цинковый электрод с пористой активной массой и металлокерамический оксидно-никелевый электрод работоспособны в широком диапазоне токов. Они обладают большой внутренней поверхностью, и электрохимические процессы на них протекают при небольшой активационной поляризации.

Основные затруднения при совместной работе электродов связаны с нахождением их потенциалов в области термодинамической неустойчивости воды и протеканием побочных процессов с различной скоростью (рис. 4.7.1 и 4.7.2).

Соотношение теоретических емкостей электродов C_+/C_- в НЦ-аккумуляторе составляет 1:3. Избыток емкости отрицательного электрода необходим в связи с переходом до 25 % цинка на положительный электрод в процессе циклирования. Кроме того, наличие в отрицательном электроде невосстановленной фазы позволяет поддерживать высокую степень заряженности аккумуляторов несмотря на то, что коэффициенты использования тока на основные процессы в обоих электродах различны. Хотя степень заряженности активной массы отрицательного электрода при наличии ее избытка повышается, но в ней на протяжении некоторого периода циклирования сохраняется невосстановленная фаза, что предотвращает выделение водорода в конечный период заряда аккумулятора. При дальнейшем циклировании аккумулятора по мере восстановления большей части активной массы необходим глубокий разряд для перевода накопившегося металлического цинка в окисленное состояние. Интервал между глубокими разрядами зависит, главным образом, от состава электролита и степени заряженности аккумуляторов (табл. 4.7.2).

Таблица 4.7.2. Влияние состава электролита и степени заряженности ОНЭ при циклировании на интервал между глубокими зарядами на примере аккумулятора НЦ-25

Параметр	Состав электролита, моль/л							
	6,8 KOH, 1 LiOH				8,5 KOH, 0,6 LiOH			
	Степень заряженности							
	0,6	0,8	1,0	1,2	0,6	0,8	1,0	1,2
Конечное напряжение заряда, В	1,96	1,98	2,0	2,02	1,96	1,98	2,0	2,0
Уменьшение содержания окисленной фазы в цинковом электроде за один цикл, %	0,5	0,64	0,9	2,5	1,7	2,00	2,6	6,7
Количество рабочих циклов между глубокими разрядами	200	150	110	40	60	50	34	15

Примечания. 1. При расчете учтены экспериментальные данные по окислению цинка выделяющимся кислородом по окончании заряда.

2. Окисленная фаза в активной массе цинкового электрода полностью восстанавливается при получении цинковым электродом количества электричества, равного $25 \text{ А} \cdot \text{ч}$.

Увеличения интервала между глубокими разрядами можно достигнуть снижением начальной концентрации KOH в электролите при одновременном повышении содержания LiOH и ограничении конечного напряжения до 1,96—1,98 В. При этом несоответствие в затратах тока на выделение кислорода и водорода уменьшается, а глубокие разряды, способствующие разрушению и пассивации цинкового электрода, можно проводить реже через 50—100 циклов, что менее снижает циклический ресурс аккумулятора. Для конкретных НЦ-аккумуляторов интервал между глубокими циклами регламентируется.

4.7.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ НЦ-АККУМУЛЯТОРОВ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Типы НЦ-аккумуляторов и их технические характеристики. В соответствии с условиями, необходимыми для обратимой работы цинкового электрода, по конструктивному оформлению они подразделяются на два типа: аккумуляторы с уплотненным блоком электродов и аккумуляторы со свободной сборкой. Аккумуляторы первого типа обладают повышенной удельной энергией, работоспособны в жестких условиях эксплуатации и выпускаются промышленно. Основной недостаток — ограниченный срок службы. У аккумуляторов

со свободной сборкой электродов предусматриваются проведение заряда при перемешивании электролита (вибрации цинкового электрода) и периодическая смена электролита [4.7.10]. Аккумуляторы со свободной сборкой электрода имеют большой циклический ресурс (до 1000 циклов), но в связи с пониженной удельной энергией и сложностью обслуживания не получили промышленного освоения.

По условиям функционирования НЦ-аккумуляторы подразделяются на вентилируемые — с клапаном низкого давления и герметизированные — с клапаном повышенного давления.

В России практическое применение получили аккумуляторы с уплотненным блоком электродов призматической формы номинальной емкостью от 10 до 200 А · ч. В зависимости от предъявляемых требований они могут быть изготовлены в вентилируемом или герметизированном виде. Основные технические параметры НЦ-аккумуляторов представлены в табл. 4.7.3.

Как следует из табл. 4.7.3, НЦ-аккумуляторы имеют максимальное для щелочных аккумуляторов разрядное напряжение, что является одним из основных достоинств данной системы. Указанный интервал значений $U_{p.н}$ обусловлен возможными различиями в значении потенциала оксидно-никелевого электрода, зависящего от условий заряда и продолжительности хранения.

По значению допустимых токовых нагрузок НЦ-аккумуляторы также находятся в числе лучших. Так, у аккумулятора НЦ-200, предназначенного для работы в интенсивном режиме разряда при нормированных токах (0,5—1С), значение предельной мощности достигает 300 Вт/кг и более.

Достоинствами НЦ-аккумуляторов являются и возможность быстрого заряда: за 1—1,5 ч им можно сообщить до 50 % номинальной емкости, а за 3—8 ч — 80 % и более, а также медленное снижение напряжения в процессе разряда в широком интервале тока (рис. 4.7.3). Они допускают длительные перерывы в разряде и не повреждаются при переполюсовке.

Аккумулятор работоспособен в широком интервале температур от -40 до +50 °С (рис. 4.7.4). В области низких температур емкость аккумулятора снижается и при $T = -40$ °С составляет 30 % $C_{ном}$. Работоспособность НЦ-аккумуляторов при пониженной температуре ограничивается пассивацией цинкового электрода.

Из емкостных характеристик следует, что НЦ-аккумуляторы имеют высокий КПД по напряжению — 90 %, по емкости — 88—95 % и по энергии — 85—88 %.

Таблица 4.7.3. Технические параметры вентилируемых НЦ-аккумуляторов

Параметр	НЦ-10	НЦ-25	НЦ-50	НЦ-180	НЦ-200
Номинальная емкость, А · ч	10	25	60	180	200
Напряжение разомкнутой цепи $U_{p.н}$, В			1,8—1,85		
Номинальное напряжение, В			1,6—1,65		
Конечное напряжение, В			1,2		
Токи разряда, А:					
номинальный	2	6	40	60	50
рабочие пределы	2—10	4—12	2—40	15—150	15—150
максимальный (импульсный)	25	200	500	1000	1000
Удельная энергия при номинальном токе 0,1С, Вт · ч/кг	50	52	55	63	74
Температура разряда, °С			-40 — +50		
Размеры (с борном), мм	112×40×36	136×80×40	109×52,1× ×168	251,5×123× ×83	251,5×123× ×69
Масса с электролитом, кг	0,3	0,78	1,75	4,6	4,3
Технический ресурс, циклы	200	450	200	300	150
Срок сохраняемости, годы:					
без электролита	2	5	5	5	5
с электролитом	1	2	2	2	2

Важным этапом в развитии НЦ-аккумуляторов явилось создание герметизированного аккумулятора. При герметизации аккумулятора возникает ряд проблем, связанных с выделением и поглощением кислорода и водорода, что выдвигает дополнительные требования к параметрам цинкового электрода, сепараторам и условиям заряда. Требуется создание определенных условий для регенерации кислорода и водорода, обеспечивающей снижение давления до значений, исключаящих нарушение герметичности сосуда. Поэтому основной задачей явилась разработка принципов герметизации аккумуляторов.

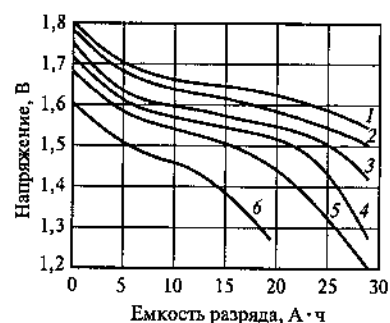


Рис. 4.7.3. Разрядные кривые аккумулятора НЦ-25 при различных нормированных токах C :

1 — 0,08; 2 — 0,2; 3 — 0,6; 4 — 1,0; 5 — 1,4; 6 — 2,0. Электродлит, (моль/л): КОН — 7; LiOH — 1

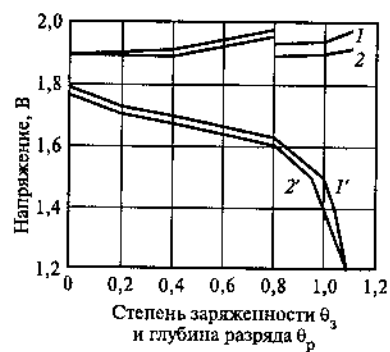


Рис. 4.7.5. Кривые изменения напряжения в процессе заряда ($I, 2$) и разряда ($I', 2'$) вентилируемого (I, I') и герметизированного ($2, 2'$) аккумулятора НЦ-25. Ток заряда, А:

I ступень — 3 (до $\theta_3 = 0,8$); II ступень — 1,5 θ_3 выше 0,8. (Ток разряда 5 А)

Работы в этом направлении велись параллельно как в России (ОАО «АК Ригель»), так и за рубежом. Герметизация НЦ-аккумулятора основана на возможности поглощения выделяющихся газов на противоэлектродах [4.7.11, 4.7.12]. В аккумуляторе обеспечивается кислородный цикл с поглощением 0,6—0,75 объема выделяющегося кислорода в период заряда и остальной части кислорода в период нахождения без тока и при разряде. Скорость ионизации кислорода зависит от давления, и в пределах значений $(0,2—1) \cdot 10^2$ кПа составляет соответственно 0,2—1 мА/см² [4.7.3].

Изучение динамики накопления водорода в герметизированном НЦ-аккумуляторе показало возможность стабилизации его давления на уровне, зависящем от соотношения скоростей выделения водорода

и его окисления при взаимодействии с ОНЭ. На значение устанавливающегося давления водорода влияют ингибирующие добавки: при содержании в цинковом электроде 1—2 % Hg давление стабилизируется на уровне $(1—1,5) \cdot 10^2$ кПа; в присутствии менее эффективных ингибиторов Pb, Cd, In — на уровне $(2—2,5) \cdot 10^2$ кПа.

Диффузия кислорода от положительного электрода к отрицательному и диффузия водорода в обратном направлении обеспечиваются благодаря применению в аккумуляторах вместо регенерированной целлюлозы сепараторной пленки из микропористого полипропилена типа Celgard (2—3 слоя). Это позволяет обеспечить равномерное проникновение кислорода к поверхности цинкового электрода. Кроме того, в аккумуляторе используется меньшее количество электролита (приблизительно 85 % объема в вентилируемом аккумуляторе), что облегчает доступ кислорода во внутренние слои цинкового электрода. В условиях эксплуатации при степени заряженности $\theta_3 = 0,8 C_{ном}$ вентилируемый и герметизированный аккумуляторы имеют идентичные зарядные и разрядные характеристики (рис. 4.7.5).

Герметизированные аккумуляторы ОАО «АК Ригель» могут сохранять работоспособность на протяжении 300—500 циклов при наличии клапана с давлением открытия $(1,5—2) \cdot 10^2$ кПа. При этом отпадает необходимость в проведении периодических глубоких разрядов аккумуляторов и доливках электролита. В перспективе срок службы герметизированного аккумулятора может быть увеличен до 600 и более циклов.

Конструкция и компоненты НЦ-аккумуляторов. Работоспособность НЦ-аккумуляторов с уплотненным блоком электродов обеспечивается применением электродов, обладающих высокой пористостью, и сепараторов, выполняющих одновременно с основной функцией роль электролитоносителей. Большое значение имеет конструкция электродов и токоотводящего каркаса, который должен способствовать равномерному распределению тока по поверхности электродов.

Цинковый электрод изготавливается из оксида цинка и цинкового порошка, массовая доля которого составляет приблизительно 10 %, добавок ингибиторов коррозии (PbO, CdO, HgO), а также связующих и поверхностно-активных веществ (политетрафторэтилен, крахмал, полиэтиленоксид). Активная масса наносится прессованием или вальцеванием на каркас из сетки или медной просеченной фольги, покрытой электролитически кадмием или свинцом.

Оксидно-никелевый электрод применяют, как правило, с металло-керамической основой. Процесс его изготовления и основные пара-

метры рассмотрены в разд. 4.3, так как аналогичный электрод используется в НК-аккумуляторах. Металлокерамический электрод до недавнего времени имел наиболее высокие и стабильные характеристики по сравнению с другими типами оксидно-никелевых электродов (прессованного типа, ламельные и др.) в щелочных электролитах, в том числе электролитах, содержащих тетраоксицинкат-ионы.

Для разделения электродов противоположной полярности применяют сложные сепараторы, состоящие из микропористых пленок, устанавливаемых на каждом из электродов и выполняющих роль электролитоносителей. Для положительного электрода применяют нетканый полипропилен, нейлон, полиамид, фильтрующая перхлорвиниловая пленка Петрянова (ФПП), для отрицательного электрода — щелочестойкая бумага, нетканый полипропилен или полиамид. Кроме того, отрицательные электроды попарно заворачивают в несколько слоев пленки из регенерированной целлюлозы для предотвращения прорастания дендритов цинка и возможных в связи с этим коротких замыканий.

В качестве электролита используется 6—7-молярный раствор КОН, содержащий 1,2—1,0-молярный раствор LiOH в количествах, необходимых для заполнения пор сепаратора и набухания гидратцеллюлозной пленки. Свободное пространство в сухом аккумуляторе равно суммарной толщине набухающей сепараторной пленки.

Электродный блок имеет токоотводящий узел, как правило, сварного типа, что обеспечивает надежную работу при высоких токах. Блок устанавливается в термостойкий пластмассовый сосуд с привариваемой крышкой. Сосуд аккумулятора может выдерживать давление газов до $(3—5) \cdot 10^2$ кПа. В собранный аккумулятор вставляется клапан с давлением открытия: для вентилируемого аккумулятора $0,4 \cdot 10^2$ кПа, для герметизированного — $(1,5—2,0) \cdot 10^2$ кПа.

В последнее время достигнуты значительные успехи в области разработки технологии изготовления неспеченых безламельных ОНЭ с применением основы из пеноникеля и сферического $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Стабильность характеристик таких электродов обеспечивается введением добавок кобальта, цинка и др. Характеристики НЦ-аккумуляторов с такими электродами повышаются на 20—50 %, что связано с меньшей массой токоотводящей основы по сравнению с массой в металлокерамическом электроде, при этом обеспечивается работоспособность электрода при высоких плотностях тока. Основа из пенометаллов, например пеномеди, может быть использована и для цинкового электрода, что должно снизить нежелательное изменение его формы при циклировании. Проводимые работы, направленные на использо-

вание электродов этого типа в НЦ-аккумуляторах, позволяют надеяться на значительное увеличение электрических характеристик НЦ-аккумулятора и срока его службы.

Обозначения. НЦ-аккумуляторы имеют стандартные обозначения: негерметичные (вентилируемые) — НЦ, герметизированные — НЦГ. В названии аккумулятора, например, НЦГ-25, НЦ обозначает электрохимическую систему (никель-цинковая), Г — вид исполнения (герметизированный), 25 — номинальную емкость.

4.7.3. РЕСУРС. СОХРАНЯЕМОСТЬ. ОСНОВНЫЕ ОТКАЗЫ

Ресурс. НЦ-аккумулятор имеет относительно небольшой циклический ресурс, что является фактором, ограничивающим его практическое применение. При необходимости обеспечения максимальной удельной энергии при нормированных токах разряда 1—2С срок службы может составлять 50—60 циклов. При средних нормированных токах (до 0,5С) он составляет 200—500 циклов в зависимости от требуемой энергоемкости и условий эксплуатации.

Важную роль играет применяемый сепаратор, который должен обеспечивать максимально возможный ресурс аккумулятора, предотвращая возникновение проводимости между электродами и прорастание дендритов цинка, и одновременно обладать небольшим сопротивлением, позволяющим обеспечивать требуемую удельную энергию.

Фактором, лимитирующим срок службы НЦ-аккумулятора, является изменение формы цинкового электрода. Оно вызывается неполной сбалансированностью основных и побочных электрохимических процессов, протекающих на обоих электродах, что постепенно приводит почти к полному исчерпанию в цинковом электроде невозстановленной фазы. Вследствие этого процесс восстановления активной массы при заряде заменяется выделением водорода на наиболее перезаряжаемых верхних участках электрода. Растворяющийся цинк на эти участки не возвращается, что вместе с переходом цинка на положительный электрод и ведет к изменению формы. Наиболее эффективным путем предотвращения этого процесса является снижение растворимости цинка и повышение перенапряжения выделения на нем водорода, а также улучшение распределения тока на оксидно-никелевом электроде. В результате поддержания сбалансированности процессов на электродах интервал между глубокими разрядами увеличивается до 50—100 и более циклов, а общий срок службы до 450—500 циклов. В настоящее время наибольший циклический ресурс (600 цик-

Таблица 4.7.4. Снижение емкости при хранении заряженных НЦ-аккумуляторов, %, от ее значения до хранения

Метод определения	Время, сут								
	1	3	15	30	40	60	90	180	300
	Снижение емкости, %								
По данным разряда	6,4	8,9	16,8	—	20	25	25	26	30
По газовыделению (расчет)	7,2	7,9	8,0	8,1	8,1	8,1	8,1	8,5	9

лов) имеют НЦ-аккумуляторы, выпускаемые фирмой Energy Research Corporation [4.7.4].

Сохраняемость. НЦ-аккумулятор относится к электрохимическим системам, в которых даже в отсутствие поляризации возможно выделение как кислорода, так и водорода. На ОНЭ при свойственном ему в заряженном состоянии потенциале 0,5 В по отношению к $\text{HgO}|\text{Hg}$ электроду возможно выделение кислорода, потенциал которого составляет 0,3 В. Неустойчивы и сами оксидные соединения никеля, разлагающиеся с выделением кислорода. Этот процесс продолжается до тех пор, пока потенциал электрода не сравняется с кислородным. Скорость саморазряда зависит от содержания примесей и вводимых добавок. Так, введение в электролит гидроксида лития приводит к заметному снижению саморазряда электрода.

Сохраняемость НЦ-аккумулятора определяется термодинамической нестабильностью высших оксидов никеля. В связи с лучшей заряжаемостью цинковый электрод обычно сохраняет избыток заряженной фазы. При хранении его саморазряд протекает с меньшей скоростью по сравнению с ОНЭ приблизительно в 10 раз [4.7.9]. Снижение емкости НЦ-аккумуляторов происходит наиболее интенсивно в начальный период хранения (табл. 4.7.4).

Потеря емкости по данным разряда не совпадает со значениями, рассчитанными по данным газовой выработки. В течение первых суток хранения расчетные данные превышают фактические потери. Замеряемый объем включает кислород, образовавшийся при заряде и находящийся в активной массе в адсорбированном состоянии. В последующий период фактическая потеря емкости превышает рассчитанную по объему выделяющегося кислорода, что свидетельствует о протекании наряду с разложением высших оксидов никеля процессов, ведущих к регрессии активной массы. В случае длительных перерывов в работе НЦ-аккумулятор целесообразно хранить в заряженном состоянии.

Таблица 4.7.5. Эксплуатационные параметры НЦ-аккумуляторов

Параметр	Обеспечиваемые значения	
	Россия	Зарубежные фирмы
Нормируемый ток разряда	До 3С, импульс — до 5С	До 3—5 С
Удельная энергия, Вт · ч/кг	До 75	60—70
Удельная мощность, Вт/кг	250—300	До 400
Циклический ресурс, циклы	До 500	400—600
Срок хранения, годы:		
в незалитом состоянии	5	5
в залитом состоянии	2	2
Сохраняемость заряда, %	75 после 6 мес.	—

Основные отказы. Возможные отказы могут быть связаны с образованием шунтирующих мостиков при прорастании дендритов цинка через сепараторы, что приводит к появлению утечек тока. При хранении заряженных аккумуляторов это проявляется в снижении напряжения $U_{\text{рц}}$ до значений ниже 1,7 В. В процессе заряда обнаруживается, что при сообщении требуемой емкости напряжение не достигает значений 1,95—1,98 В. Отказы могут быть связаны и с разрушением сепараторов при воздействии механических нагрузок и с наличием дефектов в электродах (заусениц, частиц активной массы), а в герметизированном аккумуляторе — с неоткрытием клапана, что может привести к увеличению внутреннего давления и разрыву сосуда. Тем не менее, вероятность безотказной работы НЦ-аккумуляторов различных типов и назначений оценивают от 0,99 до 0,995.

4.7.4. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Основным достоинством НЦ-аккумулятора являются высокая удельная энергия (до 80 Вт · ч/кг), высокие разрядное напряжение и скорость разряда, длительная сохраняемость в залитом состоянии и широкий диапазон рабочих температур. По большинству параметров аккумуляторы, изготавливаемые в России, не уступают зарубежным образцам (табл. 4.7.5).

Батареи фирмы Yardney имеют по рекламным данным емкость до 300 А · ч и высокую удельную энергию — до 70 Вт · ч/кг. Аккумуляторы фирмы Energy Research Corporation емкостью 2—15 А · ч и крупные батареи для гибридного электромобиля с удельной энергией 60 Вт · ч/кг, также по рекламным данным, имеют срок службы до 600 циклов, а при глубине разряда 10 % — 2000. Созданные на базе

аккумуляторов батареи небольшой емкости используются преимущественно в медицинских приборах.

На аналогичном уровне по эксплуатационным характеристикам находятся НЦ-аккумуляторы, разработанные в Японии для электромоторолдеров. Их удельная энергия составляет 60 Вт · ч/кг, циклический ресурс — 400 циклов [4.7.4], а ежедневный пробег в условиях городского движения — 20 км за один заряд батареи.

Заряд аккумуляторов. Зарядные устройства, применяющиеся для подготовки к работе источников тока, должны обеспечивать не только установленную емкость, но и оптимальный режим для взаимосвязанной работы электродов.

Опыт эксплуатации НЦ-аккумуляторов показал, что длительное поддержание баланса в степени заряженности электродов обеспечивается при зарядной емкости 80—100 % номинального значения. Более полные заряды допустимы, если требующаяся наработка не превышает 50—150 циклов. Заряд должен производиться с минимальным выделением кислорода. Эффективность заряда на ОНЭ повышается при снижении тока в конечный период заряда. Поэтому оптимальным является заряд в потенциостатическом режиме или со ступенчатым снижением тока, сводящим к минимуму газовыделение. При эксплуатации НЦ-батарей разработки ОАО «АК Ригель» рекомендуется использовать зарядные устройства, обеспечивающие при ступенчатом режиме заряда емкость до $0,6C_{\text{ном}}$ при плотности тока $J_z = 0,5 \text{ А/дм}^2$; до $0,8C_{\text{ном}}$ при $J_z = 0,2 \text{ А/дм}^2$ и до $1,0C_{\text{ном}}$ при $J_z = 0,1 \text{ А/дм}^2$.

Поскольку различие в значениях КПД по емкости на цинке и ОНЭ резко увеличивается с увеличением плотности тока, заряд целесообразно вести со ступенчатым снижением тока. Рекомендуемые режимы приведены ниже:

Аккумулятор	Плотность тока, А/дм ²
НЦ-10, НЦ-25.	0,5; 0,2; 0,1
НЦ-50.	0,4; 0,2
НЦ-180, НЦ-200.	0,4; 0,2

Применение ступенчатого режима позволяет обеспечить заряд аккумуляторов с обеспечением номинальной емкости при напряжении, не превышающем 1,96—1,98 В, и затрате до 98 % тока на основной процесс. Рекомендуется использовать специальные зарядные устройства. Иностранные фирмы поставляют НЦ-батареи потребителю только одновременно с зарядными устройствами, в которых используется указанный принцип заряда снижающимся током.

При необходимости быстрого заряда НЦ-батарей применяются зарядные устройства с напряжением, составляющим 1,96—1,98 В в расчете на один аккумулятор. Вначале НЦ-батарея заряжается в гальваностатическом режиме при установлении постоянного тока, затем — в потенциостатическом режиме, при котором ток резко падает. Заряд прекращают при снижении тока до установленного значения. Отсутствие газовыделения обеспечивается при степени заряженности до 85 %.

4.7.5. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Токсичные компоненты. НЦ-аккумуляторы и батареи, эксплуатирующиеся в негерметичном виде, закрыты клапанами, открывающимися при установленном давлении. Поэтому при эксплуатации из них выделяется незначительное количество кислорода и водорода. Выделение брызг щелочи практически исключается.

При производстве активных масс электродов применяются вещества, относящиеся к категории вредных. К ним относятся оксиды свинца и кадмия, используемые в небольших количествах в виде добавок к основным компонентам активной массы, а также металлический цинк и оксид цинка. Применяющийся в герметизированном аккумуляторе цинк может амальгамироваться и содержать около 1 % ртути. Изготовление активных масс и электродов производится в помещениях, снабженных вытяжной и приточной вентиляцией и оборудованием, обеспечивающим улавливание этих веществ.

Оценка стоимости. Для производства НЦ-аккумуляторов используются относительно недорогие и недефицитные материалы. Цинковый порошок и оксид цинка являются материалами, используемыми в больших количествах для производства первичных источников тока (марганцево-цинковых, цинк-воздушных и др.). Более высокую по сравнению с цинковым электродом стоимость имеет положительный электрод, состоящий, в основном, из металлического никеля и его соединений. Стоимость 1 А · ч НЦ-аккумулятора в зависимости от его конструкции и емкости составляет от 0,5 до 1,5 долл. США.

Список литературы к разд. 4.7

4.7.1. Пат. 5100 Россия / Т. Михайловский. 1901.

4.7.2. Райхельсон Л.Б., Архангельская З.П. Развитие технологии никель-цинкового аккумулятора в России. К 100-летию создания аккумулятора // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. № 1, 2. С. 31—35.

4.7.3. Здыренкова Т.В., Архангельская З.П., Решетова Г.Н. Герметизированный никель-цинковый аккумулятор // Исследование в области электрических аккумуляторов. Л.: Энергоатомиздат, 1988. С. 122—127.

4.7.4. Jindra J. Scaled nickel-zinc cells // J. of Power Sources. 2000. V. 88. P. 202—205.

4.7.5. Ротнциян А.А., Ревина Е.М., Шошина И.А. Поведение активного цинкового электрода в щелочных цинк-цинковых растворах // ЖПХ. 1973. Т. 46. № 12. С. 2654—2659.

4.7.6. Решетова Г.Н., Архангельская З.П. Макрокинетика процессов на цинковом электроде щелочных источников тока // Сб. работ по химическим источникам тока. Л.: Энергия 1975. Вып. 10. С. 268—281.

4.7.7. Болдин Р.В., Акбулатова А.Д., Мельникова Т.А. Расчет изменения концентрации электролита в электродах герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов при заряде и разряде // Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1983. С. 47—51.

4.7.8. Участие цинк-ионов в процессах, протекающих в оксидно-никелевом электроде никель-цинкового аккумулятора / З.П. Архангельская, Р.П. Иванова, Т.Б. Касьян, Л.Б. Райхельсон // ЖПХ. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 589—592.

4.7.9. Решетова Г.Н., Кузьмин Ю.А., Архангельская З.П. Газовыделение никель-цинковых аккумуляторов // Химические источники тока. Л.: Энергоатомиздат, 1984. С. 60—83.

4.7.10. Никель-цинковые аккумуляторы с быстрой зарядкой / М.Д. Кочергинский, Л.П. Есаян, К.А. Белянкина, Л.Л. Пелчукова // Электрохимия. 1980. Т. 16. Вып. 8. С. 1110—1116.

4.7.11. Выделение и поглощение водорода в герметизированном никель-цинковом аккумуляторе / М.Е. Алексеева, З.П. Архангельская, Р.П. Иванова, Л.Б. Райхельсон // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 9. С. 1487—1491.

4.7.12. Ионизация кислорода в герметизированном никель-цинковом аккумуляторе / М.Е. Алексеева, З.П. Архангельская, Р.П. Иванова, Л.Б. Райхельсон // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 9. С. 1492—1497.

Раздел 4.8 СЕРЕБРЯНО-ЦИНКОВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

СОДЕРЖАНИЕ

4.8.1. Характеристика системы

4.8.2. Характеристики СЦ-аккумуляторов

4.8.3. Конструкция и компоненты СЦ-аккумуляторов. Обозначения

4.8.4. Ресурс. Сохраняемость. Основные отказы

4.8.5. Эксплуатационные характеристики

4.8.6. Экологические и экономические характеристики

Список литературы к разд. 4.8

4.8.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

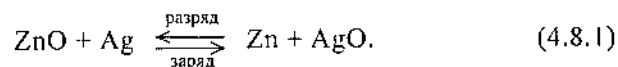
Общие сведения. Серебряно-цинковые (СЦ) аккумуляторы по энергоемкости занимают первое место среди источников тока с водным электролитом. Они способны обеспечивать энергию до 140 Вт · ч/кг при теоретической удельной энергии 465 Вт · ч/кг и отдавать большую мощность за короткое время (6—10 мин) в широком интервале температур.

СЦ-аккумуляторы разработаны во Франции в 1943 г. профессором Н. Андре [4.8.1], которому впервые удалось создать на основе этой системы обратимо работающий источник тока, применив в качестве сепаратора целлофан. Массовый выпуск начат в 1948 г. в США фирмой Yardney Technical Product Inc. [4.8.2], затем рядом европейских фирм. В СССР работы по созданию СЦ-аккумуляторов проводились с начала 50-х годов в первую очередь для нужд авиации [4.8.3]. За прошедший период был пройден путь от опытных образцов до технически совершенных источников тока, серийно выпускаемых промышленностью [4.8.4]. Их отличают простота технологии изготовления, высокая воспроизводимость и стабильность характеристик.

В настоящее время СЦ-аккумуляторы как в России, так и за рубежом используются в авиации, подводных средствах передвижения, на военных объектах. При значительных преимуществах по техническим и эксплуатационным параметрам перед источниками тока других систем области их применения ограничиваются высокой стоимостью и небольшим циклическим ресурсом.

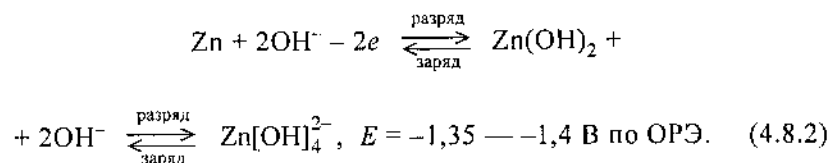
Токообразующие реакции. Серебряно-цинковая система имеет обозначение $Zn | KOH | Ag_2O$.

В ЦА-аккумуляторе при зарядах и разрядах протекает реакция

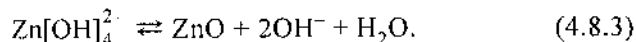


Реакция протекает обратимо только в ограниченном объеме электролита, что обусловлено макрокинетикой процессов на пористом цинковом электроде.

При разряде на отрицательном электроде сначала происходит растворение цинка с образованием цинкатионов — первичный процесс, который идет в две стадии и описывается уравнениями:

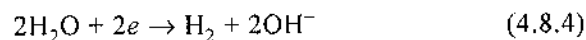


Процесс сопровождается снижением концентрации гидроксидных ионов OH^- и накоплением комплексных цинкат-ионов Zn[OH]_4^{2-} вплоть до образования растворов повышенной против равновесной при химическом растворении концентрации (до 250 г/л против 80 г/л) [4.8.5]. При дальнейшем снижении концентрации ионов OH^- в порах электрода создается пересыщение электролита по ионам цинката. В результате комплекс разлагается с осаждением ZnO и регенерацией ионов OH^- . Это вторичный процесс, обуславливающий обратимую работу электрода:



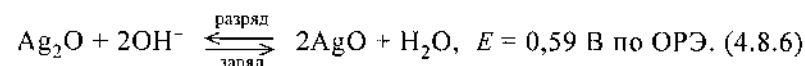
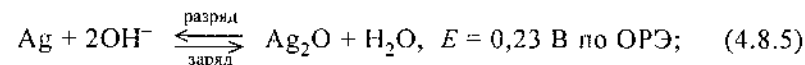
Для прохождения вторичного процесса необходимо, чтобы осаждение оксида цинка было локализовано в реакционной зоне в порах электрода, что может быть обеспечено при его высокой пористости и оптимальном размере пор с использованием ограниченного количества электролита, необходимого только для заполнения порового пространства и пропитки сепараторов. Электрод при этом эффективно работает в широком диапазоне плотностей тока и температур.

Наряду с основными реакциями на цинковом электроде происходит реакция восстановления воды, сопровождающаяся выделением водорода:

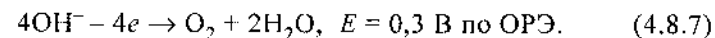


и коррозией цинка.

На положительном электроде при заряде последовательно протекают реакции: сначала образование на нижней потенциальной ступени оксида серебра (со степенью окисления +1 (I)) Ag_2O , затем на верхней (со степенью окисления +2 (II)) — доокисление Ag и образование оксида AgO :



Потенциал оксида серебра (+2) положительнее потенциала выделения кислорода, поэтому реакция на второй потенциальной ступени может сопровождаться побочным процессом с выделением кислорода:



При разряде (катодной поляризации) протекают обратные реакции. Оксид серебра AgO (II) восстанавливается сначала до Ag_2O (I), а затем до металлического серебра.

Отрицательный электрод. Активный материал отрицательного электрода в большинстве случаев представляет собой смесь высокодисперсных порошков оксида цинка и металлического цинка, а для сухозаряженных аккумуляторов — металлический цинк в виде растянутой сетки или губки, осажденной из щелочных растворов на подложку. Основное внимание при изготовлении уделяется развитию удельной поверхности электрода при начальной пористости активной массы 60—70 %.

Как отмечалось ранее, обратимая работа отрицательного электрода возможна только при протекании вторичного процесса. При плотностях разрядного тока выше 5 А/дм² вторичный процесс протекает со скоростью, отвечающей скорости первичного процесса (рис. 4.8.1), в результате чего концентрация ионов Zn[OH]_4^{2-} в электролите стабилизируется на невысоком уровне при достаточной концентрации ионов OH^- и разряд проходит устойчиво без пассивации [4.8.6]. Электроды могут разряжаться при плотностях тока до 40 А/дм² и в этих условиях имеют медленно снижающуюся вольт-амперную характеристику (рис. 4.8.2).

При заряде аккумулятора в начальный период на токоотводе начинает осажаться из электролита губчатый цинк. Постоянство концен-

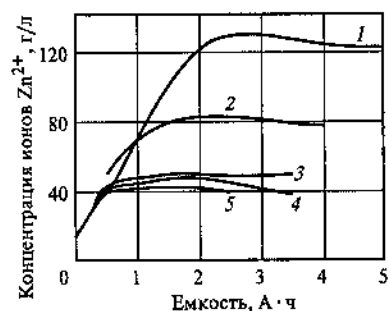


Рис. 4.8.1. Кривые изменения концентрации цинковых ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в электролите (в расчете на Zn) в процессе анодной поляризации пористых цинковых электродов токами различной плотности, А/дм²:

1 — 0,5; 2 — 5; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40

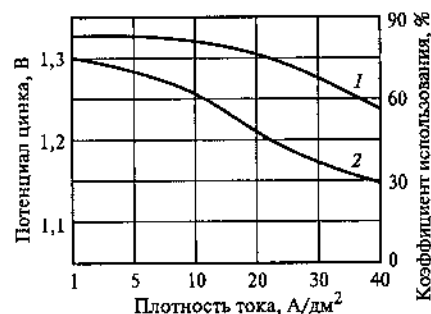


Рис. 4.8.2. Зависимость коэффициента использования цинка в активной массе (1) и потенциала цинкового электрода (2) из цинковой губки от плотности разрядного тока

трации ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в катодном пространстве поддерживается вследствие растворения оксида цинка. Пока концентрация ионов $Zn[OH]_4^{2-}$ в порах остается постоянной, скорость их восстановления контролируется только значением зарядного тока.

По мере заряда количество оксида цинка, содержащегося в активной массе, становится недостаточным для поддержания раствора цинката в насыщенном состоянии в глубинных и поверхностных слоях. В результате кристаллы цинка начинают расти от центра к периферии, образуя дендриты. Обычно это наступает после увеличения емкости электрода до 60 % теоретической емкости. Поэтому количество оксида цинка (по зарядной емкости) к количеству серебра берут в 1,2—2,0 раза больше, в зависимости от желаемого количества циклов. Кроме того, избыток оксида цинка в заряженном электроде сверх 20 % играет роль расширителя, механически увеличивая реальную поверхность цинка.

В связи со склонностью цинка к образованию при заряде дендритных осадков, прорастающих через сепараторы, большое значение имеет правильный выбор поверхностно-активных добавок (ПАВ), способных адсорбироваться на цинке в щелочной среде, препятствовать росту дендритов цинка и укрупнению частиц активной массы. Потенциал цинка в щелочном растворе удален от потенциала нулевого заряда,

поэтому адсорбция на растущих при заряде кристаллах затруднена. Практическое применение получили такие ПАВ, как поливиниловый спирт, карбоксиметилцеллюлоза, полиэтиленоксид (ПЭО), полиакриламид, полиэтиленгликоли и др. Полиакриламид и ПЭО с высокой молекулярной массой одновременно выполняют роль связующей добавки и применяются для этой цели наряду с политетрафторэтиленом в виде порошка или суспензии.

Положительный электрод. Активным материалом положительного электрода являются как серебро в виде дисперсного порошка, так и оксид серебра (I), полученные различными способами. Оксид серебра (I), материал высокой дисперсности, обладает высокой степенью заряжаемости. Степень его окисления после заряда, в расчете на Ag_2O , может достигать 80—85 %, при этом первый заряд с самого начала сопровождается выделением кислорода. Затраты тока на этот побочный процесс при полном заряде электрода доходят до 15—20 %, что может привести к разбалансу емкостей положительного и отрицательного электродов. Поэтому, несмотря на более низкую степень заряжаемости, в качестве исходного материала для изготовления положительного электрода используются серебряные порошки.

Наиболее широкое применение до последнего времени имели серебряные порошки марок ПСЭХА и ПСЭХА-2у, выпускаемые промышленностью и получаемые термическим разложением оксида серебра (I), которые имеют гарантированный коэффициент использования при разряде 63 %. Однако на практике разброс значений коэффициента составляет от 63 до 85 %, что заведомо ухудшает удельные характеристики аккумуляторов. Основным достоинством этих порошков является возможность практически полного разделения основного и побочного процессов в конце заряда, что позволяет производить отключение по достижении определенного значения конечного напряжения. Основные недостатки — низкий коэффициент использования серебра, необходимость производить отмывку электродов от примесей растворимых в воде щелочных соединений и затруднения при механизации процесса изготовления электродов.

В 1980—1990 гг. в России разработан субтрактивный метод получения серебряных порошков, основанный на выщелачивании одного из компонентов двойных сплавов серебра. Практическое применение получил порошок марки ПСр-АС, изготавливаемый из серебряно-магниевого сплава [4.8.7], гарантированный коэффициент использования которого при разряде 73 %. Его достоинствами являются стабильность электрических характеристик, высокая текучесть, позволяющая механизировать процесс изготовления положительных электропроводов, отсутствие в порошке растворимых в воде щелочных

Таблица 4.8.1. Параметры серебряных порошков

Тип порошка	Параметр								
	Химический состав по компонентам, %					Насынная плотность, г/см ³	Текучесть, г/с	Коэффициент использования на 1 цикле, %	
	Ag	Fe	Cu	Mg	КОН и КСІ в пересчете на КОП			Заряд	Разряд
ПСЭХА-2у	>97	≤0,004	≤0,01	Не определяется	0,8—1,1	1—1,5	Не нормируется	71	65
ПСр-АС	99,5 ± ± 0,3	≤0,01	≤0,01	≤0,4	Отсутствует	2,5	0,9—1,4	75	73

соединений и, следовательно, исключение отмывки электродов. Сравнительные характеристики порошков ПСЭХА-2у и ПСр-АС приведены в табл. 4.8.1.

Строение частиц серебряных порошков определяется способом их получения. Частицы малодисперсного порошка марки ПСЭХА имеют преимущественно сферическую форму. Внутреннее строение этих частиц — хаотичное, дендритообразное. Оно обусловлено характером кристаллизации серебра, при котором происходят срастание отдельных кристаллов в дендриты и их дальнейший совместный рост. Толщина ветвей дендритов составляет от 1 до 6 мкм.

Частицы порошка ПСр-АС наследуют пространственную форму кристаллов сплава, из которого они получены, и представляют объем, заполненный прилегающими друг к другу кристаллами серебра размером 750—800 нм. Пористая структура имеет два уровня: поры в несколько десятков нанометров заключены между кристаллами серебра; поры в несколько микрон образуются в результате удаления магния из кристаллов твердого раствора на основе магния, заключенных в эвтектике [4.8.8].

Коэффициент использования серебра в электродах из ПСЭХА-2у существенно зависит от давления прессования, обеспечивающего прочность электродов, и составляет максимально 60—70 %. Порошок марки ПСр-АС обладает большей жесткостью, чем ПСЭХА-2у, и требует большего давления, но характеристики электродов от него меньше зависят. Электрические характеристики электродов из сереб-

Таблица 4.8.2. Параметры положительных электродов

Порошок	Давление прессования, МПа	Плотность, г/см ³	Степень заряженности θ , на 1-й ступени, %	Предельные плотности токов, А/дм ² , при степени заряженности, %						Коэффициент использования, %, при $J = 0,3$ А/дм ²	
				15	30	после перехода с 1-й потенциальной ступени на 2-ю	30	55	70	с ограничением газовыделения	без ограничения газовыделения
ПСЭХА-2у	34	4,5	30	1,6	0,5	0,4	—	0,19	0,08	69,1	74,5
	69	5,28	25	1,1	—	0,09	0,3	0,03	0,01	58,0	—
ПСр-АС	34	3,65	42	2,7	1,1	0,3	—	0,16	0,12	79,6	91,0
	69	4,65	40	2,5	1,0	0,27	—	0,13	0,11	77,0	—
	98	5,7	32	2,0	0,85	0,2	—	0,12	0,1	70,0	—

ряных порошков ПСЭХА-2у и ПСр-АС с различным удельным содержанием активного материала при работе в свободном объеме электролита приведены в табл. 4.8.2 (по данным [4.8.6]).

На рис. 4.8.3 приведена зависимость коэффициента использования на заряде электродов из порошка ПСр-АС от пористости активной массы. Более высокий коэффициент использования серебра на разряде в электродах из порошка ПСр-АС определяется, в основном, большей степенью окисленности при анодной поляризации. Катодный процесс протекает достаточно полно даже при очень высоких плотностях тока.

Газовыделение в СЦ-аккумуляторе. Токообразующие реакции в СЦ-аккумуляторе не связаны с образованием газов. Газы (H_2 и O_2) выделяются в результате побочных процессов. Газообразный водород выделяется в результате восстановления воды по реакции (4.8.4), так как потенциал цинка находится в области термодинамической неустойчивости воды. Эта реакция протекает при поляризации электрода и без нее, т.е. в процессе зарядов и разрядов, а также при хранении. Ее скорость при комнатной температуре невелика, что связано с высоким перенапряжением выделения водорода на цинке и применением особо чистых материалов при изготовлении СЦ-аккумуляторов,

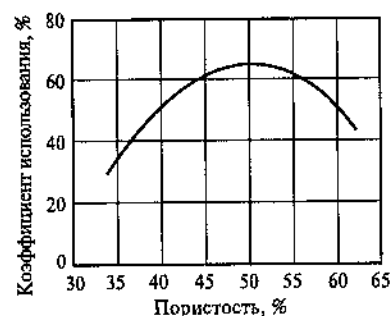


Рис. 4.8.3. Зависимость коэффициента использования активной массы из порошка ПСр-АС от пористости

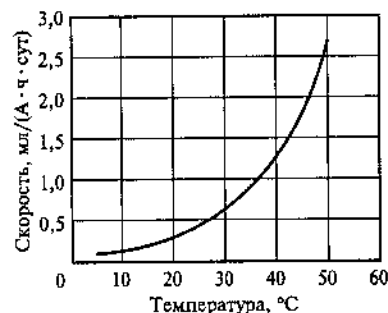


Рис. 4.8.4. Зависимость скорости выделения водорода при хранении заряженных СЦ-аккумуляторов от температуры

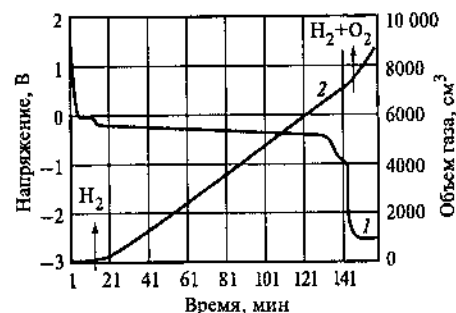


Рис. 4.8.5. Изменение напряжения (1) и объема выделяющегося газа (2) при переплюсовке током 10 А аккумулятора емкостью 110 А·ч после хранения в заряженном состоянии в течение 9 мес

но увеличивается по мере повышения температуры по экспоненциальному закону. При введении в электрод добавок, повышающих перенапряжение выделения водорода на цинке (Hg, Cd, Pb, Sn), скорость газовыделения снижается. На рис. 4.8.4 приведена зависимость скорости выделения водорода при хранении СЦ-аккумуляторов емкостью 24 А·ч, содержащих 0,6 % HgO в активной массе отрицательного электрода, от температуры [4.8.9].

Газообразный водород может также выделяться при переплюсовке аккумуляторов на металлическом серебре после осаждения на нем цинка из электролита.

Газообразный кислород может выделяться на отрицательных электродах после разряда оставшегося цинка в результате разложения воды (рис. 4.8.5) или перезаряда положительных электродов по реакции (4.8.7). При хранении аккумуляторов в заряженном состоянии при повышенных температурах наблюдается выделение некоторого количества кислорода из-за разложения оксидов серебра.

4.8.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ СЦ-АККУМУЛЯТОРОВ

Типы. Существуют различные модификации СЦ-аккумуляторов, основанные на продолжительности разряда (табл. 4.8.3).

Для различных режимов работы аккумуляторы выпускаются или в негерметичном виде по отдельности и собранными в батареи в общем корпусе, или в герметичных батареях с использованием поглотителей водорода и кислорода [4.8.10], или в сухозаряженном исполнении.

СЦ-аккумуляторы зарубежных фирм подразделяются на два типа в зависимости от режима разряда: LR — для длительных режимов и HR — для коротких режимов.

Технические характеристики. В России разработчиками СЦ-аккумуляторов являлись Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока (ВНИИТ), г. Москва (ныне ФГУП НПП «Квант»), и Всесоюзный научно-исследовательский аккумуляторный институт (ВНИАИ), г. Ленинград. В настоящее время СЦ-аккумуляторы разрабатывает и выпускает ОАО «АК Ригель», Санкт-Петербург. Во ВНИИТ была разработана широкая гамма СЦ-аккумуляторов для различных применений. Во ВНИАИ разрабатывались аккумуляторы для коротких режимов разряда, для герметичных батарей космической техники, управляемых роботов, погружных батарей и т.п. ОАО «АК Ригель» промышленно выпускает аккумуляторы для средних режимов разряда емкостью от 25 до 400 А·ч и аккумуляторы для коротких режимов разряда емкостью 40, 80 и 110 А·ч. Основные параметры аккумуляторов, разработанных во ВНИИТ, даны в табл. 4.8.4 [0.17].

Аккумуляторы, выпускаемые фирмой ОАО «АК Ригель», относятся к модификациям средне- и короткоразрядных аккумуляторов. Их основные параметры приведены в табл. 4.8.5.

Короткоразрядные аккумуляторы СЦ-110К, СЦ-80К и СЦ-40К, благодаря технологии изготовления электродов из высокодисперсного серебряного порошка ПСр-АС, имеют наиболее высокие характеристики. Они устойчиво разряжаются в режиме 6—10С в составе ак-

Таблица 4.8.3. Модификации СЦ-аккумуляторов

Тип разряда	Продолжительность разряда	Нормированный ток разряда
Особо короткий	Менее 15 мин	Более 4С
Короткий	15—30 мин	2—4С
Средний	30—60 мин	1—2С
Длительный	1—10 ч	0,1—1С

Таблица 4.8.4. Параметры СЦ-аккумуляторов ВНИИТ

Тип аккумулятора	Емкость, А·ч	Нормированный ток разряда, ч ⁻¹	Удельная энергия, Вт·ч/кг	Ресурс, циклы	Общий срок службы, годы
СЦК	3—400	1—5 С	80—90	10—20	0,5—0,8
СЦС	1,5—300	0,2—40 С	110	20—60	0,75—1
СЦД	3—50	0,05—0,1 С	130—150	30—50	1—1,5

Таблица 4.8.5. Параметры СЦ-аккумуляторов ОАО «АК Ригель»

Параметр	Аккумуляторы для средних режимов разряда		Аккумуляторы для коротких режимов разряда		
	СЦ-25	СЦ-300	СЦ-40К	СЦ-80К	СЦ-110К
Номинальная емкость, А·ч	25	300	40	80	110
Ток разряда номинальный, А	5,0	70	420	560	1100
Номинальное напряжение, В	1,5	1,5	1,25	1,25	1,25
Рабочие температуры, °С	-40 — +50	-2 — +35	-2 — +50	-2 — +50	-2 — +50
Масса с электролитом, кг	0,3	4,2	0,75	1,4	2,115
Размеры, мм	40,6×36×113	139×57×256	60×44×176	60×44×247	80×50×237
Срок службы, мес	12	12	6	6	6
Ресурс, циклы	60	30	8	8	8

кумуляторных батарей, обеспечивая среднее разрядное напряжение около 1,25 В и удельную энергию 65 Вт·ч/кг.

4.8.3. КОНСТРУКЦИЯ И КОМПОНЕНТЫ СЦ-АККУМУЛЯТОРОВ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Конструкция и компоненты. Принципы конструкторских решений для СЦ-аккумуляторов в России и за рубежом практически одинаковы. Характерна плотная сборка блока, обеспечивающая обратимую работу цинкового электрода при минимальном объеме заливаемого электролита.

Положительный электрод представляет собой пластину толщиной 0,4—1,5 мм, изготавливаемую из серебряного порошка или ок-

сида серебра, которые наносятся прессованием или вальцеванием на основу из серебряных проволок, сетки или растянутой ленты. Для упрочнения электроды спекаются при температуре 360—550 °С. Активная масса имеет пористость 50—60 %. Для сухозаряженных аккумуляторов электроды до сборки подвергают формированию для окисления до Ag₂O.

Токовыводы — части токоотводов, присоединяющие положительные пластины к токовыводящему узлу аккумулятора (борну), обычно изготавливаются из чистого серебра и соединяются с пластинами контактной электросваркой. Токовыводы соединяются с борном пайкой припоем путем контактного или высокочастотного нагрева. Конструкция токоотвода зависит от требований, предъявляемых к аккумулятору. Для аккумуляторов, рассчитанных на интенсивные режимы разряда или длительный срок службы, массовая доля токоотводящих частей составляет значительную часть общей массы аккумулятора.

Отрицательный электрод представляет собой пластину толщиной 0,5—2,0 мм, состоящую из активной массы, нанесенной прессованием или вальцеванием на основу из серебряной или медной, покрытой кадмием или свинцом, сетки или петель проволоки. Полученную пластину заворачивают в конверт из щелочестойкой бумаги, для придания прочности пропитывают водным раствором крахмала или поливинилового спирта и высушивают. При изготовлении сухозаряженных аккумуляторов электроды изготавливают из нескольких слоев просеченной или перфорированной цинковой фольги, чередующихся с токоотводом.

Материалами для основного *сепаратора*, позволяющего СЦ-аккумулятору работать обратимо, являются целлофан, регенерированная целлюлоза или гидратцеллюлоза, причем они должны быть специально обработаны для удаления глицерина, вызывающего ускоренную деградацию аккумулятора. Толщина используемых сепараторов 25—33 мкм. Она увеличивается в 2—3 раза после заливки аккумулятора электролитом (раствор КОН). Степень набухания зависит от концентрации щелочи (рис. 4.8.6). Присутствие ионов цинка в растворе практически не оказывает влияния на набухание (рис. 4.8.7).

Сепараторы этого типа препятствуют прорастанию дендритов цинка от отрицательного электрода к положительному и проникновению растворяющихся на положительном электроде соединений серебра к отрицательному электроду. Количество слоев пленочного сепаратора толщиной 25 мкм составляет от 3 до 6 (в зарубежных аккумуляторах до 8) в зависимости от гарантируемого срока службы

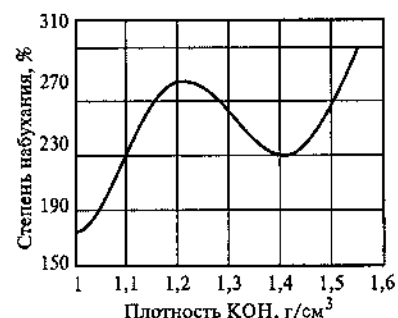


Рис. 4.8.6. Зависимость набухания гидратцеллюлозной пленки от плотности раствора КОН

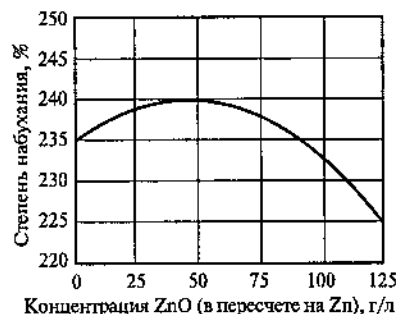


Рис. 4.8.7. Кривые влияния присутствия Zn в электролите (КОН плотностью 1,4 г/см³) на набухание гидратцеллюлозной пленки

[4.8.11]. Стойкость целлюлозного сепаратора тем больше, чем выше концентрация гидроксида калия. В аккумуляторах, предназначенных для длительного срока эксплуатации, применяют целлюлозные или гидратцеллюлозные пленки, пропитанные солями серебра.

В зарубежных СЦ-аккумуляторах наряду с целлюлозными сепараторами применяют пленки из микропористого полипропилена типа Celgard (размер пор 0,05 мкм).

Помимо основного, в СЦ-аккумуляторах применяют дополнительные сепараторы. Одни из них выполняют функцию электролитоносителя и состоят из макропористых материалов (нетканый войлок из нейлона типа Pellon на положительном и отрицательном электродах, щелочестойкая или динамная бумага на отрицательном электроде), другие используются для отделения положительного электрода от целлюлозного сепаратора (капроновая ткань, полипропилен).

В качестве электролита применяется раствор гидроксида калия с (массовые доли) 40—45 % концентрацией. В целях уменьшения растворимости цинка используют различные добавки в электролит (ZnO , SiO_2 , хроматы), благодаря чему наблюдается минимальное изменение формы отрицательного электрода. Объем электролита обычно составляет $2,0—3,5 \text{ см}^3/(\text{А} \cdot \text{ч})$ в зависимости от температурных условий эксплуатации, а также требований к циклическому ресурсу и мощности.

Бак аккумулятора, как правило, призматической формы изготавливается из прозрачной или полупрозрачной щелочестойкой пластмассы (полиамид, сополимер акрилонитрила со стиролом, полисульфон и др.), что позволяет визуально контролировать уровень

электролита. Находят применение и металлические баки из магниевого сплава или нержавеющей стали. На крышке бака имеются от двух до шести отверстий для борнов и вентиляционное отверстие, закрываемое клапаном или пористой пробкой для выхода образующихся газов. В полиамидных баках крышка приклеивается или приваривается к баку путем локального нагрева места соединения токами высокой частоты. Сосуды в загерметизированном состоянии обладают высокой прочностью, выдерживая внутреннее давление до 0,4—0,7 МПа.

Обозначения. Пример условного наименования российских аккумуляторов: СЦ-40К (аккумуляторы ОАО «АК Ригель») или СЦД-40 (аккумуляторы ФГУП НПП «Квант»).

В наименовании буквы и цифры обозначают:

СЦ — серебряно-цинковая электрохимическая система;

40 — номинальная емкость для указанного режима разряда (для аккумуляторов «АК Ригель») или условный типоразмер (для аккумуляторов НПП «Квант»).

К, Д (или иные буквы) указывают на особенность режима разряда или эксплуатации и ставятся после букв СЦ или обозначения цифр:

К — для коротких режимов разряда (от 15 до 30 мин или в долях от номинальной емкости $2C—4C$);

С — для средних режимов разряда (от 0,5 до 1 ч или $1C—2C$);

Д — для длительных режимов разряда (от 1 до 10 ч или $0,1C—1C$);

М — для средних режимов разряда и большого количества циклов;

Б — аккумуляторы для средних режимов разряда, выдерживающие импульсные нагрузки при малом изменении напряжения;

П — аккумуляторы для батарей, работающих на больших глубинах.

Например, СЦ-80К или СЦК-45 — серебряно-цинковый аккумулятор для коротких режимов разряда емкостью 80 (45) А · ч; СЦП-300 — серебряно-цинковый аккумулятор в погружном исполнении емкостью 300 А · ч.

Зарубежные СЦ-аккумуляторы подразделяются на несколько типов в зависимости от режима разряда. Фирма Yardney Technical Product Inc. [O.15] выпускает 19 типоразмеров аккумуляторов емкостью от 0,5 до 525 А · ч: для длительных режимов (LR) (80—100 циклов при разрядах $0,7C—1C$); для коротких режимов (HR) (5—20 циклов для режима $1C$; 10—15 циклов при режиме $2C$, 1 цикл при разряде $10C$). Фирма Eagle Picher выпускает СЦ-аккумуляторы в двух модификациях: HR — для разрядов менее часового режима, LR — для более длительных.

4.8.4. РЕСУРС. СОХРАНЯЕМОСТЬ. ОСНОВНЫЕ ОТКАЗЫ

Ресурс. СЦ-аккумуляторы имеют ограниченный циклический ресурс: для длительных режимов, 80—100 циклов; для средних режимов 50—60 циклов; короткоразрядные 10—20 циклов при режиме 3—5 С и 6—8 циклов при 10 С.

Циклический ресурс отечественных и зарубежных СЦ-аккумуляторов примерно одинаков и зависит в основном от применяемого сепаратора. В то же время существенное значение имеют и процессы, происходящие на электродах при циклировании. В начальный период ограничителем разрядной емкости является положительный электрод. Отрицательные электроды не ограничивают работоспособность СЦ-аккумулятора, так как в них заложен 1,2—2-кратный запас активного материала (в расчете на зарядную емкость q_z) по отношению к серебру, за исключением аккумуляторов типа СЦК при разряде токами 3—10 С. Их разрядная емкость, особенно при пониженных температурах, ограничивается отрицательным электродом.

В табл. 4.8.6 приведен коэффициент использования серебра в электродах, изготовленных из различных порошков, при циклировании в большом объеме электролита.

При длительном циклировании ограничителем разрядной емкости становится отрицательный электрод, что связано с протеканием процессов:

разложения образующихся цинкат-ионов вне зоны отрицательного электрода из-за преимущественного распределения тока в поверхностных слоях активной массы;

уменьшения рабочей поверхности пластин вследствие растворения активной массы из верхней части и с краев электрода, что связано с неэквипотенциальностью поверхности и возникновением градиента концентрации по ионам $Zn[OH]_4^{2-}$ и OH^- [4.8.12];

Таблица 4.8.6. Коэффициенты использования серебра

Исходный материал	Параметры порошков в исходном состоянии		Коэффициент использования на циклах, %					
	Площадь поверхности, м ² /г	Пористость электрода, %	1	20	50	100	150	200
ПСЭХА-2у	0,16—0,20	50	70	61	50	40	37	36
ПСр-АС	1,5—2,0	55	85	78	72	70	65	62
	4—6	60	61	58	55	52	46	45

укрупнения структуры частиц металлического цинка в активной массе в результате многократной перекристаллизации и агломерации.

Стабилизация параметров цинкового электрода при циклировании достигается обеспечением высокой пористости в исходном состоянии, а также применением эффективных ПАВ.

Сохраняемость. Срок хранения СЦ-аккумулятора зависит от их конструктивных особенностей и определяется, как правило, типом сепараторов и количеством слоев пленки, а также составом активной массы отрицательного электрода. Эти данные указываются в эксплуатационной документации.

Циклический ресурс и время эксплуатации для каждого аккумулятора оговариваются в эксплуатационных документах. Срок хранения аккумуляторов составляет:

в сухом состоянии до 5 лет;

в залитом разряженном состоянии в диапазоне температуры 20—25 °С до 12 мес;

в залитом заряженном состоянии в диапазоне температуры 25—50 °С от 100 до 5 сут в зависимости от температуры хранения.

После хранения в сухом разряженном состоянии при последующей эксплуатации параметры СЦ-аккумуляторов не отличаются от параметров свежизготовленных аккумуляторов. Циклический ресурс хранившихся аккумуляторов уменьшается на 10—20 % из-за ухудшения состояния сепаратора.

Если СЦ-аккумуляторы хранятся в залитом разряженном состоянии, последующая работоспособность зависит от изменений в сепараторе. Происходит деструкция целлюлозы с образованием растворимой гемицеллюлозы, снижением прочности пленки и ухудшением кристаллодержавных свойств, особенно в случае хранения при температурах ниже –20 °С.

Хранение аккумуляторов в залитом заряженном состоянии сопровождается более интенсивными изменениями в электродах и сепараторах. При взаимодействии оксидов серебра с продуктами деструкции органических сепараторов восстановление оксидов серебра происходит и в зоне сепараторов и на поверхности положительных электродов. Растворяющиеся на электроде оксиды серебра диффундируют через слои сепаратора, восстанавливаясь до металлического состояния в сепараторе, что приводит к возникновению проводимости и постепенному снижению, а затем и к полной потере емкости. Для примера на рис. 4.8.8 приведена зависимость скорости потери емкости аккумулятора СЦ-80К от температуры хранения в заряженном состоянии.

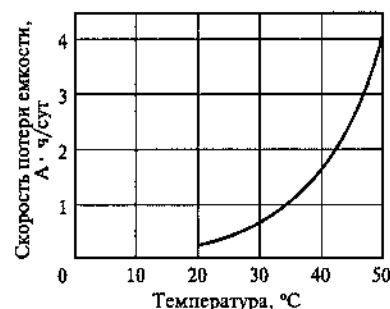


Рис. 4.8.8. Зависимость скорости потери емкости аккумулятором СЦ-80К при хранении в заряженном состоянии от температуры хранения

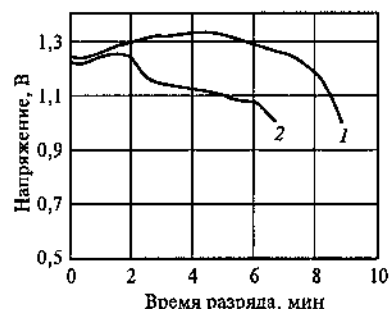


Рис. 4.8.9. Изменение напряжения при разряде аккумуляторов, емкость которых ограничивается положительным (1) и отрицательным (2) электродами

Основные отказы. Отказы СЦ-аккумуляторов связаны, главным образом, с возникновением проводимости в сепараторах или их разрушением, а также прокалыванием пленочного сепаратора дендри-том цинка. Это явление сопровождается ухудшением заряжаемости. Напряжение в конце заряда не поднимается выше 1,8—1,9 В. В аккумуляторах большой емкости возникновение токов утечки может сопровождаться значительным повышением температуры внутри аккумулятора. Напряжение разомкнутой цепи снижается до 1,78—1,80 В через 1—2 сут после заряда, что говорит о внутреннем коротком замыкании (КЗ) аккумулятора. Возникновения КЗ вследствие дендри-тообразования цинка можно избежать, контролируя процесс заряда и не допуская перезаряда цинкового электрода.

В остальных случаях происходит снижение емкости ниже гарантированного предела из-за изменений в состоянии положительных и отрицательных электродов при циклировании. В положительном электроде вследствие частичного растворения в начальный период и последующей рекристаллизации активной массы коэффициент использования серебра снижается, стабилизируясь на уровне, зависящем от исходных параметров материалов. Уменьшение емкости связано, в основном, с изменением формы цинкового электрода, перераспределением массы цинка в нем и накоплением пассивного цинка. Характер разрядных кривых при ограничении емкости положительным или отрицательным электродом различен (рис. 4.8.9).

4.8.5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Эксплуатационные характеристики. Удельные электрические параметры СЦ-аккумуляторов в 2—4 раза превышают параметры лучших аккумуляторов других систем с водным электролитом. Кроме высокой массовой и объемной удельной энергии, которая зависит от циклического ресурса и сохраняемости, а также от типоразмера, они отличаются высоким напряжением и способностью разряжаться нормированными токами до 10С, обеспечивая мощность до 500 Вт/кг и более. Эти параметры сочетаются с другими высокими эксплуатационными качествами СЦ-аккумуляторов: высокой механической прочностью, незначительным газовыделением, сохраняемостью и работоспособностью в широком диапазоне температур: от –50 до +50 °С при хранении и от –40 до +50 °С при эксплуатации.

Для СЦ-аккумуляторов очень важна пропитка электролитом всех компонентов. Время пропитки при атмосферном давлении доходит до 72 ч. Для ускорения процесса аккумуляторы помещают в вакуум-камеру и выдерживают при остаточном давлении порядка 1,33 кПа в течение 10—20 мин, повторяя процедуру 4—5 раз. СЦ-аккумуляторы для коротких режимов, выпускаемые «АК Ригель», заливают дозированным количеством электролита с помощью специального заливочного устройства, создающего внутри аккумулятора разрежение.

Разрядные кривые на среднем и длительном режимах разряда имеют двухступенчатую форму (рис. 4.8.11). При коротких режимах разряда верхняя ступень слабо выражена или отсутствует, при очень высоких нагрузках на кривых имеется короткий участок с пониженным напряжением (рис. 4.8.12).

Удельная массовая энергия при снижении температуры до –10 °С уменьшается незначительно, а при дальнейшем снижении — более резко. При температуре –20 °С емкость уменьшается на 20 %, при температуре –30 °С аккумуляторы обеспечивают 50 %, при –40 °С — приблизительно 25 % $C_{ном}$. Положительным свойством СЦ-аккумулятора является способность к быстрому саморазогреву. При замыкании аккумулятора, охлажденного до –50 °С, на небольшое сопротивление обеспечивается его разогрев за 1—2 мин. Несмотря на некоторую потерю емкости, это свойство успешно используется при эксплуатации батарей авиационного типа.

Заряд СЦ-аккумулятора. Заряд обычно проводят гальваностатически током в течение 10—20 ч. Для ускорения его можно проводить в несколько ступеней, постепенно уменьшая ток. Применяются и комбинированные режимы: сначала заряд проводят гальваностати-

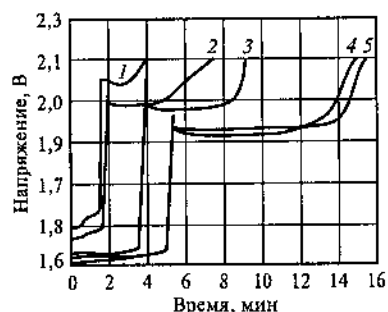


Рис. 4.8.10. Кривые изменения напряжения при заряде аккумулятора СЦД-12 разными токами, А:
1 — 5; 2 — 3; 3 — 2; 4 — 1; 5 — 0,6

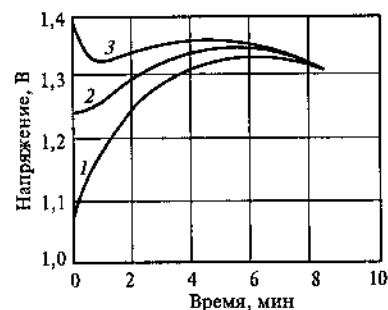


Рис. 4.8.11. Кривые изменения напряжения при разряде аккумулятора СЦ-80К нормированным током 0,3 С при температурах, °С:
1 — -5; 2 — +20; 3 — +50

Рис. 4.8.12. Кривые изменения напряжения при разряде аккумуляторов СЦ-80К нормированным током 6 С (ограниченный разряд на 80 А · ч) при температурах, °С:
1 — -5; 2 — +20; 3 — +50

чески, а при подъеме напряжения до второй потенциальной ступени — потенциостатически (при постоянном напряжении). Кривые изменения напряжения при заряде аккумуляторов СЦД-12 разными токами приведены на рис. 4.8.10 [О.17].

Заряд можно проводить ускоренным режимом (2—3 ч), при этом емкость и циклический ресурс аккумуляторов снижаются. Отключение проводят по значению напряжения (в пределах от 2,0 до 2,10 В), когда окисление серебра, как правило, заканчивается, и в дальнейшем ток расходуется на побочный процесс — выделение кислорода. Следует отметить, что конечное напряжение зависит от зарядного тока и температуры окружающей среды.

Зарядные устройства. Наиболее распространенным для СЦ-аккумуляторов является способ заряда при постоянном значении тока с применением одно- или двухступенчатого режима до определенного значения конечного напряжения. Эти зарядные устройства (ЗУ)

должны поддерживать необходимую точность и стабильность параметров заряда. Напряжение источника питания должно быть не менее 2,2—2,5 В из расчета на аккумулятор. В случаях, когда необходимо обеспечить разряд СЦ-аккумулятора при одноступенчатом характере разрядной кривой, используют ЗУ асимметричного тока.

4.8.6. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Экологические характеристики. Опыт, накопленный на протяжении почти 50 лет промышленного производства СЦ-аккумуляторов, свидетельствует об отсутствии вредного влияния используемых материалов и технологических операций на здоровье работающего персонала при соблюдении правил техники безопасности.

При работе с высокодисперсным серебряным и оксидно-серебряным порошками (2-й класс опасности) принимаются меры для их максимального улавливания в целях снижения потерь серебра, поэтому воздействие на окружающую среду минимально. При работе с ними, особенно с оксидом серебра, следует применять индивидуальные средства защиты (респираторы и т. п.).

Некоторые затруднения в обеспечении экологической чистоты представляет производство цинкового электрода. Оксид цинка относится ко 2-му классу опасности. Кроме того, при изготовлении электродов из смеси оксида цинка и металлического цинкового порошка вводятся небольшие количества ингибиторов коррозии (Hg, Pb, Cd, Sn) — вещества 1-го класса опасности. Производство оксидно-цинкового электрода требует оснащения помещения и рабочих мест приточно-вытяжной вентиляцией и применения индивидуальных средств защиты.

Экономические показатели. Для производства положительного электрода и иногда для изготовления токоотводов отрицательных электродов СЦ-аккумуляторов используются дорогие серебряные материалы: порошки, лента или проволока. Стоимость серебра составляет ориентировочно от 40 до 60 % всей стоимости аккумулятора. Довольно дороги применяющаяся в качестве сепаратора целлюлозная пленка и полимерный материал, из которого изготавливаются бак и крышка аккумулятора.

Отличительной особенностью технологического процесса изготовления СЦ-аккумулятора является относительно низкий уровень производственных затрат. Хотя технологический процесс механизирован лишь частично, операции достаточно просты и производительны при использовании средств малой механизации. Для некоторых

СЦ-аккумуляторов применяется способ изготовления серебряных и оксидно-цинковых электродов методом прокатки с использованием в качестве основы растянутой фольги, при этом производительность повышается в 2—3 раза по сравнению с методом индивидуального прессования. Стоимость 1 А·ч в СЦ-аккумуляторах колеблется от 1,5 до 3—4 долл. США в зависимости от модификации.

Список литературы к разд. 4.8

- 4.8.1. Andre H. Патент США № 2 317 711, 1943.
- 4.8.2. Yardney P.M. Silvered Battery. New York, 1967.
- 4.8.3. Котоусов С.Г., Архангельская З.П., Берзина Н.В. Серебряно-цинковый источник тока // Сборник работ по аккумуляторам. М.: ЦБТИ ЭП, 1958. С. 37—46.
- 4.8.4. Серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые источники тока на современном этапе развития / З.П. Архангельская, Е.Г. Иванов, С.Г. Котоусов, Е.М. Нефедова // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1975. Вып. 10. С. 249—268.
- 4.8.5. Карпова О.В., Резник И.Ф., Мендерицкий Э.А. Образование пересыщенных цинкзатных щелочных растворов в серебряно-цинковых аккумуляторах // Новое в производстве ХИТ. М.: Информэлектро, 1969. Вып. 9. С. 12—18.
- 4.8.6. Исследование электродов из ультрадисперсных порошков в условиях работы щелочного аккумулятора / С.Д. Селиверстов, А.А. Шенелев, В.В. Кароник и др. // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1980. Вып. 14. С. 45—49.
- 4.8.7. Кароник В.В. Управление структурой порошков, полученных методом субтрактивной металлургии // Изв. АН СССР. Металлы. 1983. № 66. С. 188—193.
- 4.8.8. Электронно-микроскопическое исследование изменения структуры оксидно-серебряного электрода в процессе заряда и разряда / П.Г. Левенфиш, И.Я. Пальмская, В.В. Кароник, А.В. Иванищев // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1987. С. 78—85.
- 4.8.9. Яблокова И.Е., Казакевич Г.З., Граусман А.М. Газовыделение из СЦ-аккумуляторов при их эксплуатации // Новое в производстве ХИТ. М.: Информэлектро, 1969. Вып. 9. С. 47—55.
- 4.8.10. Иванов Е.Г., Левенфиш П.Г., Пальмская И.Я. Герметичная резервная СЦ-аккумуляторная батарея // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1975. Вып. 10. С. 322—327.
- 4.8.11. Himy A. Silver-Zinc Battery. Phenomena and Design Principles. N-Y.: Vantage Press, 1989.
- 4.8.12. Некоторые причины миграции активной массы отрицательного электрода СЦ-аккумулятора / Н.С. Лидоренко, В.Е. Дмитренко, В.И. Баулова, В.С. Левинсон // Новое в производстве ХИТ. М.: Информэлектро, 1968. Вып. 8. С. 17—21.
- 4.8.13. Жигалова Т.В., Ландышева В.А., Клепикова Н.И. Изучение поведения гидратцеллюлозных мембран в растворах электролитов // Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977.

Раздел 4.9 СЕРЕБРЯНО-КАДМИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.9.1. Характеристика системы
- 4.9.2. Характеристики герметичных СК-аккумуляторов
- 4.9.3. Конструкции. Обозначения
- 4.9.4. Ресурс. Сохраняемость. Основные отказы
- 4.9.5. Эксплуатационные характеристики герметичных СК-аккумуляторов
- 4.9.6. Экологические и экономические характеристики. Утилизация СК-аккумуляторов
- 4.9.7. Области применения герметичных СК-аккумуляторов
- Список литературы к разд. 4.9

4.9.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

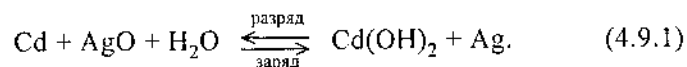
Общие сведения. Серебряно-кадмиевые (СК) аккумуляторы по конструкции и протекающим реакциям являются аналогами СЦ-аккумуляторов. По энергетическим параметрам они вместе с аккумуляторами никель-цинковой системы занимают промежуточное положение между СЦ- и широко распространенными НК-аккумуляторами. Преимущество перед вышеперечисленными системами заключается в большей сохраняемости в заряженном и разряженном состояниях, а перед СЦ-аккумуляторами — в большем сроке службы.

Существенным достоинством СК-аккумуляторов является практически полное отсутствие газовыделения при зарядах и разрядах, а также при хранении. Поэтому они получили практическое применение в космических объектах как герметичные источники тока, не требующие установки клапанов или датчиков давления. Аккумуляторы выдерживают жесткие механические нагрузки, работают в широком диапазоне токовых нагрузок и температурных условий, не выделяют вредных веществ.

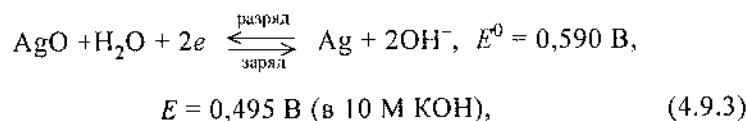
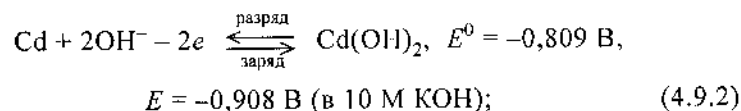
Работы по созданию СК-аккумуляторов были начаты в 50-х годах XX в. и вызваны необходимостью увеличения срока службы и сохранности энергоемких источников тока. Патенты и авторские свидетельства на их создание были получены практически одновременно в ФРГ, Франции, США и СССР (1953—1960 гг.). Среди первых публикаций наибольшую известность получила работа [4.9.1]. Промышленный выпуск за рубежом начал фирмой Yardney в 1956 г. В СССР разработка этих источников началась в 60-х годах [4.9.2], а промышленный вы-

пуск — в 65—70-х годах. В настоящее время СК-аккумуляторы за рубежом выпускаются фирмами Yardney, Eagle-Picher, Silberkraft и др., в России — ОАО «АК Ригель».

Токообразующие реакции. Серебряно-кадмиевая электрохимическая система имеет вид $\text{Cd}|\text{KOH}|\text{AgO}$. При заряде и разряде протекает следующая суммарная реакция:



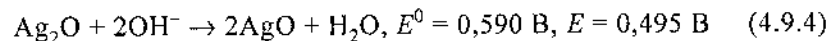
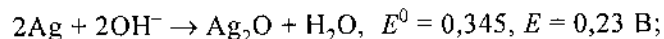
Реакции на электродах описываются нижеприведенными уравнениями (4.9.2)—(4.9.4). Для оценки их обратимости приведены стандартные потенциалы электродов и их значения в используемом электролите:



т.е. в 10-молярном растворе КОН.

Кроме основных на отрицательном электроде может протекать реакция, сопровождающаяся выделением водорода.

Анодное окисление положительного электрода протекает в две стадии:

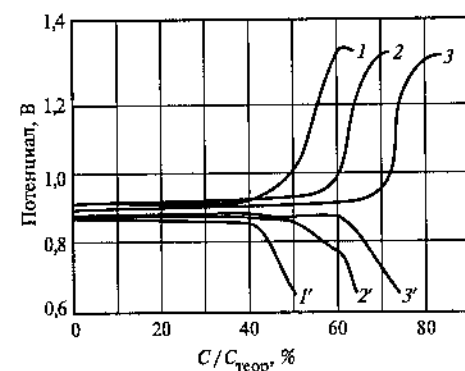


и сопровождается выделением кислорода.

В СК-аккумуляторах применяется более концентрированный, чем в СЦ- и НК-аккумуляторах, электролит — 10—11 М КОН, что необходимо для снижения растворимости оксидов серебра на положительном электроде и обеспечения стабильности состава электролита при температурах до -40°C .

Отрицательный электрод. В СК-аккумуляторах применяются электроды, аналогичные применяемым в НК-аккумуляторах. Активная масса состоит из оксида кадмия с добавками гидроксида никеля (II) (5 %) и поверхностно-активных веществ (ПАВ). Гидроксид никеля способствует развитию активной поверхности электрода и стаби-

Рис. 4.9.1. Разрядные ($1'$ — $3'$) и зарядные (1 — 3) кривые кадмиевого электрода с различными добавками в активную массу при плотности тока $J_a = 0,3 \text{ А/дм}^2$ и $J_p = 1 \text{ А/дм}^2$: 1 — $1'$ — без добавок; 2 — $2'$ — 5 % Ni(OH)_2 ; 3 — $3'$ — 5 % Ni(OH)_2 + 1 % ПЭО



лизации его характеристик [4.9.3]. Добавляемые ПАВ способствуют диспергированию активной массы и увеличению истинной поверхности электрода. Выбор этих веществ ограничен. Легко взаимодействуют с поверхностью кадмия только высокомолекулярные полимеры с образованием водородных связей [4.9.4]. Наибольший эффект получен в концентрированном растворе КОН при использовании карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и ПЭО в сочетании с добавкой Ni(OH)_2 (рис. 4.9.1).

Степень восстановления оксидных соединений кадмия до начала выделения водорода высокая, так как этот процесс начинается только при потенциале $E_{(-)} = -1,1 \text{ В}$ (рис. 4.9.2) [4.9.5]. При $J_a = 0,01$ — $0,5 \text{ А/дм}^2$ электродом без газовыделения достигается емкость 60—85 % теоретической емкости, при $J_a = 1 \text{ А/дм}^2$ — 45—50 %. При больших плотностях тока скорость выделения газа возрастает не сразу, и до накопления максимально допустимого количества водорода может быть получена еще дополнительная емкость (табл. 4.9.1).

Таблица 4.9.1. Степень заряженности кадмиевого электрода

Условие окончания заряда	Степень заряженности θ при плотностях тока, А/дм^2						
	0,01	0,1	0,2	0,4	0,5	0,8	1,0
До начала выделения водорода	75	70	68	63	60	52	46
До выделения максимально допустимого объема водорода ($1,2 \% V_{\text{практ}}/V_{\text{теор}}$)	85	76	74	70	69	67	66

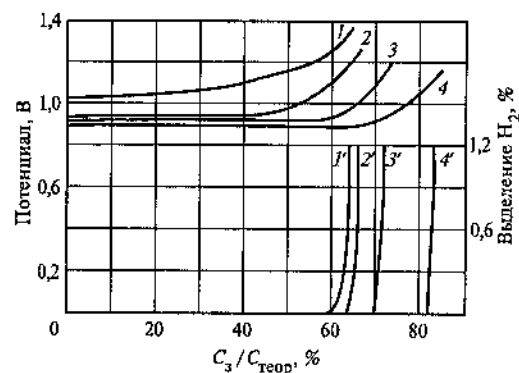


Рис. 4.9.2. Зависимость потенциалов кадмиевых электродов (кривые 1—4) и скорости выделения водорода $V/V_{\text{теор}}$ (кривые 1'—4') от сообщаемой емкости $C_3/C_{\text{теор}}$ при заряде током различной плотности, $\Lambda/\text{дм}^2$ ($t = 20^\circ\text{C}$):

1—1' — 1; 2—2' — 0,5; 3—3' — 0,1; 4—4' — 0,01

При разрядах степень окисления кадмиевого электрода составляет 60—70 %. В активной массе разряженного аккумулятора остается около 20 % неокисленного кадмия.

Для надежной работы кадмиевого электрода без выделения водорода необходимо иметь соотношение емкостей отрицательного и положительного электродов (1,3—1,2)/1,0.

Положительный электрод. Положительный электрод для СК-и СЦ-аккумуляторов изготавливается из серебряных порошков ПСЭХА-2у и ПСр-АС, различающихся размером частиц и пор как в исходном состоянии, так и после изготовления электродов (табл. 4.9.2).

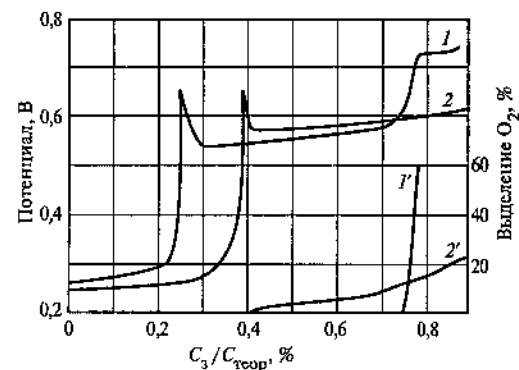
Анодный процесс у электродов из разных порошков протекает неодинаково (рис. 4.9.3). Окисление электродов на первой потенциальной ступени происходит при потенциале $E_{(+)} = 0,25—0,30$ В по отношению к окисно-ртутному электроду в том же растворе. При переходе с первой потенциальной ступени на вторую наблюдается скачок потенциала до $E_{(+)} = 0,65$ В, что отвечает образованию новой фазы оксида серебра AgO. Последующее образование AgO, проводника с n -проводимостью порядка 0,1 См/м, изменяет условия прохож-

Таблица 4.9.2. Параметры серебряных порошков и электродов

Наименование	Порошок			Электрод			
	Размер кристаллов, мкм	Размер частиц, мкм	Площадь поверхности, м ² /г	Преобладающий размер пор, мкм		Общая пористость, %	
				цикл		цикл	
				1	70	1	70
ПСЭХА-2у	—	40—280	0,15—0,2	1—100	10—100	63	50
ПСр-АС	0,2—0,4	20—100	2,0	0,01—1,0	1—10	68	67

Рис. 4.9.3. Кривые изменения потенциалов серебряных электродов из различных порошков и газовой выделении при заряде током плотностью 0,2 $\Lambda/\text{дм}^2$:

1, 1' — ПСЭХА-2у; 2, 2' — ПСр-АС



дения тока, что обуславливает краткость периода потенциального пика (1—3 мин). Анализ активных материалов [4.9.6] и исследования методом энтальпийного анализа [4.9.7] показали, что на этой стадии протекают параллельно два процесса: образование AgO и доокисление Ag до Ag₂O. Начиная с некоторого момента окисление Ag₂O до AgO при повышающемся потенциале сопровождается и выделением кислорода. Соотношение скоростей протекающих процессов зависит от структурных параметров электрода (см. табл. 4.9.2) и условий заряда. Выделение кислорода начинается после полной экранизации пор и сопровождается подъемом потенциала (от 0,5 В), при этом более резким у электродов из ПСЭХА-2у. Это позволяет разделить основной и побочный процессы, прекратив заряд при потенциале $E_{(+)} = 0,6—0,62$ В, что соответствует общему напряжению 1,52—1,53 В. При циклировании наблюдается увеличение размеров частиц и пор у электродов с разными порошками, вследствие чего облегчается разделение основного и побочного процессов.

При катодной и анодной поляризации потенциальные кривые окисно-серебряного электрода имеют двухступенчатую форму. Значение потенциала электрода и характер его изменения зависят от режима заряда — постоянным или асимметричным током, плотности поляризующего тока, степени заряженности активной массы. При разрядах верхняя ступень исчезает при нагрузках, отвечающих режимам более 2—3 С. На нижней ступени потенциал электрода стабилен практически до полного восстановления оксидов серебра, после чего резко снижается до достижения потенциала выделения водорода (−1,1 В). Поэтому разряд прерывают при $E_{(+)} = 0$ (по отношению к окисно-ртутному электроду), что соответствует конечному напряжению на аккумуляторе 0,9 В.

Таблица 4.9.3. Параметры электродов

Параметр	Нормированный ток разряда, $C_{ном}$						Температура разряда, °C					
	0,1	0,5	1	2	3	4	75	50	25	0	-20	-40
Коэффициент использования отрицательного электрода, %	64	60	54	51	50	48	45	70	65	48	40	30
Коэффициент использования положительного электрода, %	78	75	74	71	68	66,5	65	80	75	70	60	50
Отдача (КПД) по емкости	75	70	66,5	65	60	58	56	75	70	60	40	30
Среднее напряжение разряда, В	1,12	1,1	1,05	1,03	1,0	0,94	0,88	1,15	1,1	1,05	1,0	0,7—0,85

Обратимая работа электродов. Совместная работа положительного и отрицательного электродов оценивается на основании результатов сопоставления основных характеристик и их изменения в зависимости от режимов разряда и температуры (табл. 4.9.3).

Коэффициент использования активной массы оксидно-серебряного электрода выше, чем кадмиевого, что подтверждает необходимость использования в отрицательном электроде избытка активной массы.

4.9.2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМЕТИЧНЫХ СК-АККУМУЛЯТОРОВ

Типы СК-аккумуляторов. На основе серебряно-кадмиевой системы в России созданы и получили распространение герметичные аккумуляторы призматической формы с номинальной емкостью 1,5; 3; 6 и 15 А · ч (табл. 4.9.4).

Зарубежные фирмы изготавливают СК аккумуляторы дисковой формы емкостью 0,5—2 А · ч в металлических сосудах и призматической формы емкостью от 0,1 до 300 А · ч. Конструкция дисковых аккумуляторов аналогична конструкции дисковых никель-кадмие-

Таблица 4.9.4. Параметры герметичных СК-аккумуляторов

Параметр	СКГ-1,5	СКГ-3	СКГ-6	СКГ-15
Номинальная емкость, А · ч	1,5	3,0	6,0	15,0
Напряжение разомкнутой цепи, В	1,4			
Среднее напряжение разряда, В:				
при часовом режиме	1,05			
при 5 ч	1,1			
Конечное напряжение разряда, В	0,9			
Токи разряда стационарные, А:				
максимальный	3,0	5,0	10,0	30,0
минимальный	0,01	0,01	0,01	0,01
импульсный	5,0	10,0	30,0	60,0
Температура разряда, °C	-40 — +50			
Технический ресурс, циклы	300	500	500	500
Срок сохраняемости, годы:				
в разряженном состоянии	10	10	10	10
в заряженном состоянии	1	2,5	1	2
Размеры (с бортами), мм	26,6×46×53	45×20×74	50×30×87	66,5×33×103
Масса аккумулятора, г:				
сухого	36	85	167	335
залитого	46	114	235	435
Удельная энергия:				
Вт · ч/кг	39	46	45	53
Вт · ч/дм ³	89	94	93	115

вых аккумуляторов. СК- аккумуляторы прямоугольной формы выпускаются как в герметичном, так и в негерметичном исполнении и различаются по значению емкости в значительной степени. Так, фирма Yardney производит 16 типоразмеров аккумуляторов этой системы.

Характеристики СК-аккумуляторов. Основные параметры герметичных отечественных аккумуляторов приведены в табл. 4.9.4. СК-аккумуляторы отличаются высокой воспроизводимостью и стабильностью характеристик при использовании их в качестве резервных

источников тока и в условиях циклирования. Это определило их применение в объектах, где требуется высокая надежность.

СК-аккумуляторы предназначены для средних и коротких режимов разряда с нормированными токами $3C_{ном}$, но используются и при работе в жестких импульсных режимах с нормированными токами $5C_{ном}$. Напряжение при работе зависит от способа заряда, степени заряженности, режима и температуры разряда. Оно находится в пределах 1,38—0,9 В в случае заряда постоянным током. Заряд асимметричным током позволяет стабилизировать разрядное напряжение в более узких пределах.

Для некоторых объектов существенное значение имеет начальное напряжение («просадка») в течение 0—200 мс при включении импульсной нагрузки. Характер ее изменения зависит от степени заряженности положительного электрода, о чем можно судить по значению $U_{р.ц}$ (рис. 4.9.4) [4.9.8]. При высокой степени заряженности ($U_{р.ц} = 1,40$ В) «просадка» наблюдается в момент включения нагрузки. Ее появление обусловлено торможением катодного процесса на

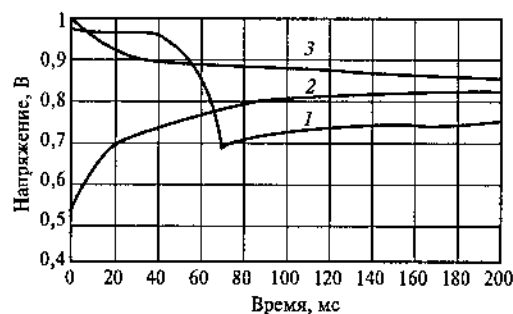


Рис. 4.9.4. Кривые изменения напряжения аккумулятора в момент включения на разряд при значениях $U_{р.ц}$, В:

1 — 1,4; 2 — 1,17; 3 — 1,14

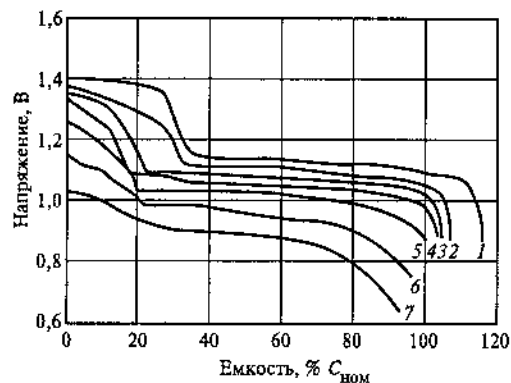


Рис. 4.9.5. Разрядные кривые СК-аккумуляторов при нормированных токах разряда, % $C_{ном}$:

1 — 0,025; 2 — 0,12; 3 — 0,25; 4 — 0,5; 5 — 1; 6 — 2; 7 — 3

Рис. 4.9.6. Разрядные кривые СК-аккумуляторов в режиме с нормированным током 0,1С при различных температурах, °С:

1 — +24; 2 — -10; 3 — -20; 4 — -30; 5 — -40; 6 — -50

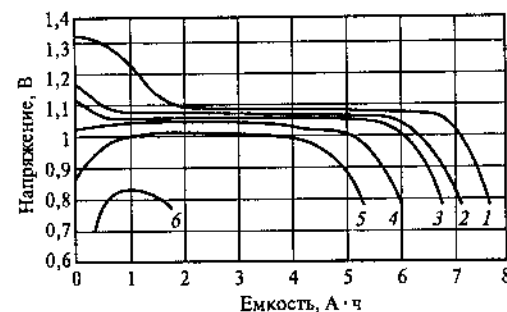
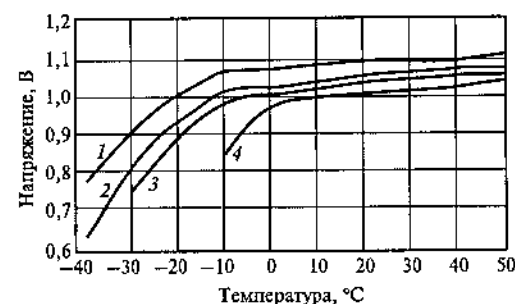


Рис. 4.9.7. Изменение среднего напряжения аккумулятора СКГ-15 в зависимости от температуры при различных токах разряда, А:

1 — 5; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30



оксидно-серебряном электроде и связано с полупроводниковой природой оксидов серебра: в начальный период идет формирование слоя $Ag_2O \rightarrow Ag_2O$, при катодной поляризации которого возникает $p-n$ -переход. При $U_{р.ц} = 1,17$ В напряжение в течение 100 мс уменьшается, после чего начинает возрастать. При значении $U_{р.ц} = 1,14$ В «просадки» отсутствуют.

Разрядные кривые при заряде в нормальных температурных условиях и при нормированных токах разряда 0,025—3С имеют двухступенчатую форму, как у положительного электрода (рис. 4.9.5). С понижением температуры разрядное напряжение и емкость аккумулятора снижаются (рис. 4.9.6), особенно при нормированных токах до 2—3 $C_{ном}$ и температурах ниже -20 °С (рис. 4.9.7).

4.9.3. КОНСТРУКЦИЯ. ОБОЗНАЧЕНИЯ

Конструкция и основы технологии. Аккумулятор состоит из установленного в полиамидный сосуд блока положительных и отрицательных электродов, разделенных сепараторами.

Электроды изготавливаются методом прессования или вальцевания активной массы на основу из растяжной серебряной фольги

(Ag-электрод) и из медной просеченной фольги (Cd-электрод). К электродам точечной сваркой приваривают токоотводы из серебряной проволоки, которые в дальнейшем соединяют с борнами пайкой или аргоно-дуговой сваркой. Крышку приваривают к сосуду токами высокой частоты.

Для разделения электродов применяют комбинированные сепараторы: многослойный (пять слоев) основной сепаратор из набухающей гидратцеллюлозной пленки и дополнительный сепаратор из капрона, нейлона или полипропилена, отделяющий основной сепаратор от положительного электрода.

Для получения максимального срока службы и высокой сохранности существенное значение имеет степень уплотнения аккумуляторного блока. Его следует рассчитывать так, чтобы разница между внутренней шириной сосуда и толщиной собранного блока до его пропитки электролитом не превышала суммарной толщины слоев сухого гидратцеллюлозного сепаратора.

При разработке источника тока учитывалось, что аккумулятор может работать с минимальным количеством электролита, так как он в процессе работы не расходуется. Состав электролита указан в табл. 4.9.5.

Содержание карбонатов в электролите и активных массах должно быть минимальным и не превышать значений, указанных в таблице, что особенно важно для аккумуляторов, разряжающихся при температурах -30 — -40 °C. В случае большего содержания карбонатов из электролита на поверхность кадмиевого электрода выпадают кристаллы льда или K_2CO_3 , что сопровождается экранизацией поверхности отрицательного электрода и его пассивацией, т.е. аккумулятор перестает работать.

Особенности сборки батарей аккумуляторов. Корпуса батарей изготавливают, в основном, из алюминиевого сплава, толщину которого определяют, исходя из требований по механическим нагрузкам. Крепление аккумуляторов внутри корпуса осуществляется путем заливки их компаундом. Соединение крышки с корпусом батареи про-

Таблица 4.9.5. Состав электролита для СК-аккумулятора

Концентрация	KOH		K_2CO_3 , г/л
	моль/л	г/л	
Начальная	10	480—560	10—80
После формирования	—	460—525	10—80
В конце хранения или циклирования	6—7	250—350	180—200

изводится аргоно-дуговой сваркой. На корпусе имеются силовой и технологический разъемы. Последний предназначен для доразряда аккумуляторов до нуля с целью выравнивания емкостных характеристик аккумуляторов перед длительным хранением в разряженном состоянии (поочередно четных и нечетных аккумуляторов на специально разработанном устройстве).

Обозначения. СК-аккумуляторы имеют стандартные обозначения: негерметичные — СК, герметичные — СКГ. В названии, например СКГ-6, СК обозначает электрохимическую систему (серебряно-кадмиевая), Г — вид исполнения (герметичный), 6 — номинальную емкость. В качестве номинальной емкости принято значение, обеспечиваемое после максимального срока хранения в заряженном состоянии для данной системы.

4.9.4. РЕСУРС. СОХРАНЯЕМОСТЬ. ОСНОВНЫЕ ОТКАЗЫ

Ресурс. СК-аккумуляторы работоспособны на протяжении 500 циклов с отдачей к концу циклирования 60 % начальной емкости заряда C_3 . В процессе циклирования при полном заряде емкость положительных и отрицательных электродов снижается приблизительно в одинаковой степени и к 100—150-му циклу стабилизируется на уровне 80 % C_3 . При заряде на 75 % характеристики аккумуляторов остаются стабильными на протяжении 200 циклов с отдачей 90—95 % емкости.

Ограничение срока службы СК-аккумуляторов при хранении или циклировании связано с диффузией комплексных соединений серебра через слои гидратцеллюлозного сепаратора и образованием в слоях пленки металлического серебра (табл. 4.9.6).

Наблюдаемое в конце циклирования снижение напряжений $U_{p.u}$ и U_p свидетельствует о появлении проводимости и токов утечки в

Таблица 4.9.6. Изменение емкости СК-аккумуляторов при циклировании

Цикл	Уменьшение емкости, %	Уменьшение массы серебра, %	Количество серебра в сепараторах, %
1	0	0	—
100	21	8	8
200	18	16	18
300	28	18	—
400	38—29	20	19

аккумуляторном блоке, при этом отдача по емкости уменьшается. Замедление диффузии серебра в слоях сепаратора достигается:

применением основного сепаратора с повышенными барьерными свойствами (пленка 101) и дополнительного — около положительного электрода;

повышением концентрации КОН в электролите;

введением в электролит добавок, понижающих растворимость оксидных соединений серебра;

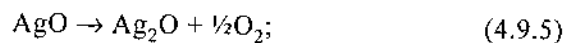
повышением степени заряженности положительного электрода для увеличения содержания оксида серебра (II) (Ag_2O), растворимость которого меньше растворимости оксида серебра (I) (Ag_2O).

Срок хранения СК-аккумуляторов в залитом электролитом *разряженном состоянии* составляет 8—10 лет. В серебряном электроде при хранении изменений не наблюдается, в кадмиевом — происходят укрупнение частиц активной массы и образование пассивационных слоев на поверхности. Как и при циклировании, эти процессы тормозятся в присутствии полимерных соединений. Источник тока должен храниться в полностью разряженном состоянии. Для восстановления активности кадмиевого электрода после хранения в разряженном состоянии более 6 мес аккумуляторам дается тренировочный цикл (неполный заряд—разряд), благодаря которому они будут иметь такие же характеристики, как и новые аккумуляторы. СК-аккумуляторы могут храниться и в сухом виде (до 12 лет).

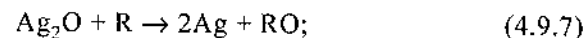
Срок хранения *полностью заряженных* герметичных серебряно-кадмиевых аккумуляторов со снижением емкости до 60 % составляет от 1,5 до 3 лет. Для длительно хранящихся батарей рекомендуется заряжать их на максимально допустимую емкость. Так, при повышении зарядной емкости аккумулятора СКГ-15 от 67 до 77 % $C_{\text{теор}}^+$ сохранность увеличилась в 1,5—2 раза.

Потеря емкости при хранении определяется сначала процессами, протекающими на положительном электроде, в конце — скоростью саморазряда из-за возникновения проводимости в сепараторах. Заряженный положительный электрод содержит оксиды серебра Ag_2O (II), Ag_2O (I) и небольшие количества не окисленного серебра. При хранении оксиды постепенно восстанавливаются в результате протекания нескольких процессов [4.9.9, 4.9.10]:

самопроизвольного разложения оксида (II) по реакции



восстановления оксидов серебра непосредственно на электроде продуктами деструкции сепараторов и другими органическими веществами R:



восстановления растворившихся с электродов оксидов серебра при взаимодействии с сепараторами и кадмиевым электродом.

Вклад вышеприведенных процессов в общий саморазряд различен и при степени заряженности положительных электродов 75 % составляет 15 % для процесса по реакции (4.9.5); 60—65 % суммарно по реакциям (4.9.6) и (4.9.7) и 20—25 % для тех же процессов в электролите. Для реакций (4.9.6), (4.9.7) он зависит от химического состава присутствующих органических веществ, их концентрации и условий диффузии к положительному электроду. Вначале вклад этих реакций незначителен, так как восстановление оксида серебра (II) происходит медленно. Процесс ускоряется, когда начинает восстанавливаться оксид серебра (I) по реакции (4.9.7), т.е. основное значение при саморазряде имеют процессы, протекающие непосредственно на положительном электроде.

Другим эффективным способом повышения сохраняемости аккумуляторов является улучшение барьерных свойств комплекта сепараторов.

Основные отказы. СК-аккумуляторам свойственны воспроизводимость характеристик, высокий срок службы и сохраняемости, что обусловило их применение в ракетных и космических комплексах. Основным отказом может явиться нарушение герметичности аккумуляторов из-за несоблюдения требований по значению конечного напряжения при заряде или разряде и, вследствие этого, потеря сопротивления изоляции. Вероятность безотказной работы для серебряно-кадмиевых источников тока оценивается величиной 0,999.

4.9.5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕРМЕТИЧНЫХ СК-АККУМУЛЯТОРОВ

Режимы эксплуатации. Эти источники тока можно использовать для работы в различных режимах:

как резервные источники тока с обеспечением 1—3 циклов (в случае отмены штатной работы);

в режиме циклирования при разрядах на полную емкость (до 500 циклов);

в буферном режиме с глубиной разряда 10—30 % — до 2—6 тыс. циклов.

Таблица 4.9.7. Режим заряда СК-аккумуляторов

Ступень	Плотность тока, А/дм ²	Время заряда, ч	Суммарная емкость, % $C_{теор}$	Состав положительной активной массы, %		
				Ag ²⁺	Ag ⁺	Ag
I	0,4—2,0	5—1	40	—	—	—
II	0,2—0,4	6—3	—	—	—	—
Пауза		1	—	—	—	—
III	0,1—0,2	4	—	—	—	—
IV	0,04	8—16	65	48—58	53—36	5—9

Таблица 4.9.8. Режим заряда СК-аккумуляторов асимметричным током

Ступень заряда	Время заряда, ч	Плотность тока (постоянная составляющая), А/дм ²	Максимальный ток зарядного импульса, А	Параметры импульса	
				$(i^+/i^-)_{ср}$	J^-/J^+
I	6	0,2—0,3	4—11		
II	10	0,1—0,15	4—11	1,6—2,0	1,5—1,7
III	14	0,07—0,1	4—11		

Заряд. СК-аккумуляторы могут заряжаться постоянным (в гальваностатическом режиме) или асимметричным током в зависимости от предъявляемых требований. Заряд постоянным током можно проводить в потенциостатическом режиме или постепенно снижающимся током в три-четыре ступени. Начальное напряжение при последующем разряде находится в диапазоне 1,38—0,9 В для нормированного тока 0,1—3 $C_{ном}$. Если начальное разрядное напряжение лимитируется, то заряд производится с применением асимметричного тока, и диапазон напряжений в этом случае составит 1,30—0,9 В для нормированного тока 0,1—0,5 C .

Заряд в гальваностатическом режиме со ступенчатым снижением тока позволяет оптимизировать структуру активных масс электродов и разделить основной и побочный процессы, а также обеспечить высокую степень заряженности электродов (до 70 % $C_{теор}^+$). На каждой ступени сообщается определенная емкость до напряжения 1,52—1,53 В (табл. 4.9.7).

Заряд асимметричным током применяют, когда необходимо получить разрядную кривую, близкую к одноступенчатой. Способ заключается в наложении переменного тока частотой 47—50 Гц на ступенчато изменяющийся постоянный ток (табл. 4.9.8).

При заряде сообщается емкость около 70 % $C_{теор}$, что обеспечивается длительную сохраняемость СК-аккумуляторов при эксплуатации. Степень снижения начального напряжения при разряде зависит от соотношения переменного тока к постоянному.

4.9.6. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ. УТИЛИЗАЦИЯ СК-АККУМУЛЯТОРОВ

СК-аккумуляторы и батареи выпускаются в России в герметичном исполнении и являются экологически чистыми. Из веществ, относящихся к вредным, следует отметить оксид кадмия, используемый при изготовлении отрицательного электрода. Он может распространяться в воздухе в виде пыли при изготовлении активных масс и электродов. В производственных помещениях устанавливается мощная вытяжная и приточная вентиляция.

По окончании эксплуатации в России СК-аккумуляторы должны разбираться со сдачей в Госфонд серебра и дальнейшей утилизацией остальных составляющих.

При изготовлении батарей применяются дорогостоящие материалы (оксид кадмия и металлическое серебро), поэтому стоимость СК-аккумуляторов весьма велика — около 3—4 долл. США за 1 А · ч. После использования источники тока направляются на переработку, и потребителю в дальнейшем возвращается до 90—95 % стоимости серебра.

4.9.7. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ГЕРМЕТИЧНЫХ СК-АККУМУЛЯТОРОВ

Сравнение параметров СК-аккумуляторов, производимых в России и за рубежом [О. 14], показывает, что они находятся на одном и том же техническом уровне (табл. 4.9.9).

Таблица 4.9.9. Параметры отечественных и зарубежных аккумуляторов

Параметр	ОАО «АК Ригель»	Yardney
Удельная энергия, теоретическая, Вт · ч/кг	295	295
Удельная энергия по массе практическая, Вт · ч/кг	39—53	30—75
Удельная энергия по объему, практическая, Вт · ч/дм ³	89—115	60—150

Окончание табл. 4.9.9

Параметр	ОАО «АК Ригель»	Yardney
Напряжение, В:		
разомкнутой цепи	1,40	1,40
номинальное при 5-часовом режиме	1,10	1,15
конечное	0,9	0,9—0,95
Время заряда, ч	15—25	10—20
Подъем напряжения до значения, В	1,52—1,53 (герметичные аккумуляторы)	1,55—1,60 (негерметичные аккумуляторы)
Сохраняемость заряда, %	Не менее 85 $C_{ном}$ после 3 мес хранения; не менее 60 $C_{ном}$ после 1,5—2,5 лет хранения	Не менее 85 $C_{ном}$ после 3 мес хранения
Циклический ресурс, циклы	500 (или 2000—6000 в буферном режиме при $C_p/C_z = 0,1—0,3$)	
Срок годности, годы:		
в залитом состоянии	10	2—3
в незалитом состоянии	10	5
Диапазон рабочих температур, °C:		
возможный	−40 — +65	−21 — +73
оптимальный	0—50	0—51
Диапазон допустимых температур хранения, °C:		
в залитом состоянии	−40 — +50	−47 — +37
в незалитом состоянии	−50 — +50	−64 — +73
Рабочее положение	Любое, в том числе в перевернутом положении не более 30 сут	Любое, за исключением перевернутого

Области применения: энергоснабжение космических объектов, питание радиостанций, вычислительной техники, переносной медицинской аппаратуры, приборов ночного видения.

Список литературы к разд. 4.9

4.9.1. Howard P. Cadmium-silver oxide batteries // Proc. 11th Annual Battery Research and Development Conference. 1957. P. 76—80.

4.9.2. Источники тока на основе электрической пары окись серебра-кадмий // Новое в производстве аккумуляторов / С.Г. Котоусов, З.П. Архангельская, Н.В. Бс-резина, Е.Н. Молоткова. М.: ЦНИИТИЭП, 1962. С. 68—76.

4.9.3. Казаринов И.А., Львов А.Л. Разработка принципов подбора комбинированных активирующих добавок на основе гидроксида никеля в активную массу кадмиевого электрода // Тезисы доклада III Всесоюзной научной конференции по электрохимической энергетике. М.: Издательство МЭИ. 1989. С. 95—96.

4.9.4. Изучение взаимодействия ПАВ на основе ПЭО с отрицательным электродом щелочных источников тока / З.П. Архангельская, М.Е. Алкссева, В.Н. Згонник, Г.Н. Решетова // ЖПХ. 1982. № 10. С. 2246—2251.

4.9.5. Андреева Г.П., Никольский В.А., Папазова Е.И. Исследование процесса заряда кадмиевого электрода источников тока со щелочным электролитом. // Сб. работ по ХИТ. 1975. Вып. 10. С. 292—298.

4.9.6. Исследование процессов на окисно-серебряном электроде щелочных источников тока / З.П. Архангельская, И.Н. Шувалова, Е.Н. Сегаль и др. // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1976. Вып. 10. С. 281—292.

4.9.7. Дибров И.А., Быков Б.А. Энтальпийный метод анализа электрохимических систем на примере СК- и СП-аккумуляторов // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 350—355.

4.9.8. Изменение природы торможения катодного процесса при длительном хранении окисно-серебряного электрода / З.П. Архангельская, Р.П. Иванова, Г.А. Левина, А.А. Прокофьев // Исследования в области электрохимической энергетики: Сборник статей. Л.: Энергоатомиздат, 1989. С. 91—96.

4.9.9. Левина Г.А., Архангельская З.П. О вкладе отдельных реакций в процессе саморазряда окисно-серебряного электрода СК-аккумулятора при хранении // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1978. Вып. 13. С. 58—63.

4.9.10. Алексеева Н.И., Даниленко И.Ф. Кинетика химических реакций в процессе саморазряда щелочных аккумуляторов с окисно-серебряным электродом // Сборник работ по ХИТ. Л.: Энергия, 1978. Вып. 13. С. 54—58.

Раздел 4.10

ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.10.1. Введение. Типы литиевых аккумуляторов
 - 4.10.2. Электрохимические и другие процессы, протекающие в литиевых аккумуляторах
 - 4.10.3. Особенности конструкции и технологии
 - 4.10.4. Электрические характеристики
 - 4.10.5. Эксплуатационные характеристики
 - 4.10.6. Области применения. Основные производители
 - 4.10.7. Литиевые аккумуляторы с полимерными электролитами
- Список литературы к разд. 4.10

4.10.1. ВВЕДЕНИЕ. ТИПЫ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Первичные элементы с литиевым анодом (разд. 2.6) появились в начале 70-х годов прошлого века и быстро нашли применение благодаря высокой удельной энергии и другим достоинствам. Таким образом, было реализовано давнее стремление создать химический источник тока с наиболее активным восстановителем — щелочным металлом, что позволило резко увеличить как рабочее напряжение источника тока, так и его удельную энергию. Если разработка первичных элементов с литиевым анодом увенчалась относительно быстрым успехом и такие элементы прочно заняли свое место как источники питания портативной аппаратуры, то создание литиевых аккумуляторов натолкнулось на принципиальные трудности, преодоление которых заняло более 20 лет.

Химия вторичных элементов с апротоными электролитами очень близка к химии первичных элементов с твердым катодом. И в тех и в других элементах при разряде происходят одни и те же процессы — анодное растворение лития на отрицательном электроде и катодное внедрение лития в кристаллическую решетку материала положительного электрода. При заряде вторичного элемента электродные процессы должны протекать в обратном направлении. Уже в конце 70-х годов были найдены материалы для положительного электрода, на которых катодное внедрение и анодная экстракция (иными словами, катодное интеркалирование и анодное деинтеркалирование) лития протекают практически обратимо. Примерами таких соединений служат дисульфид титана и дисульфид молибдена.

Основная проблема возникла с отрицательным электродом. При его заряде, т.е. при катодном осаждении лития возникают осложнения. При катодном осаждении лития образуется свежая очень активная поверхность, на которой нарастает пассивная пленка, а так как литий осаждается в форме дендритов, то во многих случаях в зарядо-разрядных циклах пленка полностью обволакивает отдельные микро-частицы лития, предотвращая их электронный контакт с основой. Такое явление получило название «инкапсулирование». Инкапсулирование приводит к тому, что при каждом заряде часть лития выбывает из дальнейшей работы. Поэтому во вторичные элементы с металлическим литиевым электродом приходится закладывать избыточное по сравнению со стехиометрическим количество лития. Этот избыток составляет от 4- до 10-кратного, таким образом, эффективная удельная емкость лития уменьшается от теоретического значения $3828 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ до значений $380\text{—}800 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$. Кроме того, дендритообразование приводит к опасности коротких замыканий, т.е. к пожаро- и взрывоопасности таких устройств. Много усилий было направлено на поиск различных методов обработки поверхности (или введения в электролит соответствующих добавок), которая препятствовала бы дендритообразованию при катодном осаждении лития. На этом пути были достигнуты определенные успехи, но до сих пор проблему создания обратимо работающего литиевого электрода нельзя признать решенной.

Проблемы, связанные с использованием металлического лития, пытались обойти, применив в качестве отрицательного электрода подходящий литиевый сплав. Наиболее популярным был сплав лития с алюминием. На таком электроде при разряде происходит вытравливание лития из сплава, т.е. понижение его концентрации, а при заряде концентрация лития в сплаве возрастает. Активность лития в сплаве несколько меньше, чем в чистом металлическом литии, так что потенциал сплавного электрода несколько более положителен (примерно на $0,2\text{—}0,4 \text{ В}$). Это приводит, с одной стороны, к снижению рабочего напряжения, но, с другой стороны, к уменьшению взаимодействия сплава с электролитом, т.е. к уменьшению саморазряда. Небольшая глубина разряда приводит, конечно, к существенному снижению удельных характеристик, т.е. к практической потере преимуществ аккумуляторов с литиевым электродом. Основная принципиальная проблема использования литий-алюминиевых сплавов состоит в том, что при изменении состава сплава (при циклировании) очень сильно изменяется удельный объем сплава. При глубоких разрядах происходит охрупчивание и осыпание электрода, поэтому данное направление не получило развития. С точки зрения удельных объемов более предпочтитель-

ны сплавы лития с тяжелыми металлами (типа сплава Вуда). Такие варианты также разрабатывались, но удельные характеристики электродов на основе сплавов тяжелых металлов оказались очень низкими, так что и это направление считается малоперспективным.

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых источников тока произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. Углерод оказался очень удобной матрицей для интеркаляции лития. Удельный объем многих углеродных графитизированных материалов при внедрении достаточно большого количества лития изменяется не более чем на 10 %. Потенциал углеродных электродов, содержащих не слишком большое количество интеркалированного лития, может быть положительнее потенциала литиевого электрода на 0,5—0,8 В. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно высоким, японские исследователи применили в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта. Литированный оксид кобальта имеет потенциал около 4 В относительно литиевого электрода, так что рабочее напряжение аккумулятора имеет характерное значение 3 В и более.

При разряде аккумулятора происходят деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Таким образом, во всей системе отсутствует металлический (нуль-валентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. По этой причине такие аккумуляторы получили название «литий-ионных», или аккумуляторов типа кресла-качалки (rocking chair cells), или аккумуляторов SWING.

Литий-ионные аккумуляторы получили очень широкое развитие, однако идея использовать в качестве отрицательного электрода металлический литий не была похоронена окончательно. Одним из путей решения этой проблемы стало использование полимерного электролита, что само по себе должно было исключить явление инкапсулирования и снизить или элиминировать полностью короткие замыкания из-за дендритообразования. Однако значительное развитие получили также варианты литий-ионных аккумуляторов с полимерным электролитом. Таким образом, в настоящее время можно рассматривать три основных типа литиевых аккумуляторов: аккумуляторы с металлическим литиевым электродом и жидким электролитом; литий-ионные аккумуляторы; литий-полимерные аккумуляторы (последний термин не вполне удачен, но он получил широкое распространение).

4.10.2. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ В ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Процессы на металлическом литиевом электроде. Характерная особенность литиевого электрода состоит в том, что во всех электролитах его поверхность самопроизвольно покрывается тонкой (толщиной в единицы нанометров) пассивной пленкой, обладающей свойствами твердого электролита с проводимостью по ионам Li^+ ; такая пленка не препятствует анодному растворению лития, но предотвращает взаимодействие лития с электролитом, т.е. предотвращает саморазряд. Анодное растворение лития при разряде аккумуляторов



в апротонных электролитах протекает без особых осложнений. При заряде на отрицательном литиевом электроде происходит обратный процесс — катодное осаждение лития



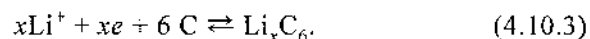
Как анодный, так и катодный процессы могут протекать с достаточно большой скоростью, примерно так же, как в первичных литиевых элементах. Типичные значения тока обмена литиевого электрода составляют доли и единицы миллиампер на квадратный сантиметр. Поляризация литиевого электрода относительно мала и определяется, главным образом, прохождением заряда через пассивную пленку. Состав и структура пассивной пленки зависят от технологии изготовления электрода, состава электролита, времени контакта электрода с электролитом; пленка представляет собой сложную гетерогенную композицию из солевых и полимерных компонентов. Важно то, что пленка проявляет свойства твердого электролита с проводимостью по ионам лития. Именно проводимость пленки зачастую определяет поляризацию литиевого электрода. Уже указывалось, что основные проблемы функционирования электрода из металлического лития связаны с дендритообразованием и инкапсулированием. Проводятся интенсивные поиски составов электролитов, которые позволяли бы избежать образования дендритов. Примером такого электролита может служить раствор гексафторарсената лития (LiAsF_6) в 1,3-диоксолане с добавкой трибутиламина (эта добавка препятствует полимеризации диоксолана).

Процессы на отрицательном электроде литий-ионного аккумулятора. Во всех литий-ионных аккумуляторах, доведенных до стадии коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из

углеродных материалов. Интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в значительной степени зависят от природы углеродного материала и природы электролита.

При первом контакте углеродного материала (независимо от его структуры) с анионным электролитом на этом материале устанавливается потенциал в интервале 2,5—3,5 В относительно литиевого электрода. Этот стационарный потенциал определяется химическими группами (в первую очередь, содержащими кислород) на поверхности углерода. При катодной поляризации потенциал смещается в отрицательном направлении и начинается внедрение лития. Одновременно происходит восстановление электролита (как растворителя, так и различных примесей). Восстановление электролита на поверхности углерода протекает гораздо легче (при менее отрицательных потенциалах), чем на поверхности металлического лития. Продукты этого восстановления частично нерастворимы и образуют на поверхности углеродного материала пленку, состав и свойства которой аналогичны составу и свойствам пассивной пленки на поверхности лития. Таким образом, при первом катодном ходе электричество расходуется как на интеркаляцию лития, так и на образование пассивной пленки. После того как эта пленка полностью сформирована, она предотвращает непосредственный контакт электролита с углеродом, и в дальнейшем восстановления электролита практически не происходит.

При интеркаляции лития в хорошо выраженные графитовые структуры можно получить термодинамически стабильное соединение LiC_6 . Активность лития в этом соединении равна единице, т.е. потенциал такого соединения обычно равен потенциалу литиевого электрода. Поэтому уравнение интеркаляции-деинтеркаляции обычно имеет вид



На кривой зависимости потенциала соединения Li_xC_6 от степени интеркаляции x , т.е. на кривой заряда графитового электрода, отмечаются несколько почти горизонтальных ступенек, соответствующих соединениям LiC_6 , LiC_{12} , LiC_{18} и т.д. Интеркаляция лития в графитовые структуры протекает при достаточно отрицательных потенциалах — основная часть лития внедряется при потенциалах отрицательнее 0,5 В, т.е. активность лития в таких интеркалятах довольно велика. Это хорошо с точки зрения напряжения аккумуляторов, но плохо в том отношении, что восстановление электролитов на таких интер-

калятах протекает интенсивнее, чем на неграфитированных образцах. Кроме того, при интеркаляции лития в графитовые структуры часто происходит и коинтеркаляция растворителя, графит разбухает и расслаивается.

В аморфные структуры литий внедряется при более положительных потенциалах, как правило, в области потенциалов от 0,9 В до 0; зависимость потенциала от значения x в этих случаях выражается плавной кривой, соответствующей однородной системе. Неграфитированные структуры не расслаиваются при интеркаляции лития.

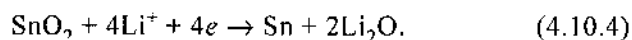
Были попытки отыскать корреляцию между кристаллической структурой углеродистых материалов и их способностью к обратной интеркаляции лития. Окончательно такая корреляция не установлена, но все же, как некое общее правило, можно считать, что оптимальные материалы должны содержать аморфную матрицу с включением мезофазы — зародышей кристалликов графита. Такими материалами являются различные коксы, пирографит и продукты пиролиза (карбонизации) различных полимеров. Для практических целей промышленностью освоены некоторые специальные материалы, обеспечивающие высокие характеристики отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов. Наиболее популярный материал выпускается японской фирмой Osaka Gas Co. под названием «мезоуглеродные микробиды» (mesocarbon microbeads, MCMB); он представляет собой продукт карбонизации пековых смол в определенном температурном режиме.

Были описаны некоторые углеродные материалы (получаемые пиролизом некоторых органических соединений), интеркаляционная емкость которых превышает значение $372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, соответствующее предельному составу LiC_6 , т.е. формально отвечающие формуле Li_xC_6 при $x > 1$. Реальная интеркаляционная емкость может достигать до $600\text{—}700 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$, однако впоследствии оказалось, что такие материалы страдают относительно высокой деградацией характеристик и повышенная интеркаляционная емкость проявляется только в начале их работы.

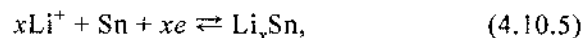
Огромное значение для процессов интеркаляции и деинтеркаляции лития имеет пассивная пленка на поверхности углеродного материала, образующаяся при первом катодном заряде. Проблема пассивных пленок на углеродистых материалах многими исследователями рассматривается чуть ли не как центральная в вопросах создания литий-ионных аккумуляторов. Изучению механизма образования, состава, структуры и свойств таких пленок было посвящено большое количество исследований, однако до сих пор эта проблема не имеет

однозначного решения. Выше уже указывалось, что пассивные пленки на углеродных материалах по своему составу и свойствам аналогичны пассивным пленкам на чистом литии. Они возникают в результате необратимого восстановления компонентов электролита и служат естественным барьером, предотвращающим дальнейшее восстановление электролита. На восстановление электролита при первой катодной поляризации расходуется определенное количество электричества, вполне сравнимое с удельной емкостью материала; это количество электричества представляет собой необратимую емкость отрицательного электрода. Для снижения этой необратимой емкости вначале рекомендовались различные добавки в электролит, например, диоксид углерода, краун-эфиры, диоксид серы, этиленсульфит, диоксид азота, ненасыщенный винилкарбонат и т.п. Позже были предложены различные виды поверхностной обработки самого углеродного материала или даже нанесение на него определенных защитных фазовых покрытий.

Начиная с 1997 г. внимание многих исследователей и разработчиков направлено на создание отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов, основанных не на углеродных материалах, а на оксидах олова. В этом случае литий внедряется не собственно в оксид, а в металлическое олово, которое образуется при первоначальной катодной поляризации электрода:



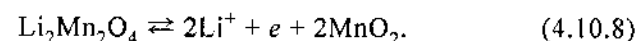
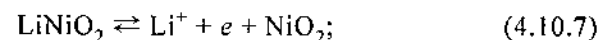
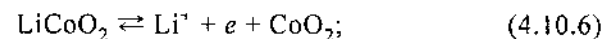
Дальнейшее внедрение лития в олово протекает формально аналогично его внедрению в углерод:



но в отличие от внедрения в углерод показатель x в данном случае может быть довольно большим — до 4,4. При $x = 4,4$ теоретическая удельная емкость оловянного электрода составляет $991 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ и $7234 \text{ мА} \cdot \text{ч/см}^3$. Столь высокие значения теоретической удельной емкости, в особенности при расчете на единицу объема, объясняют повышенный интерес исследователей к такому активному материалу.

Процессы на положительном электроде. Если в первичных литиевых элементах используются разнообразные активные материалы для положительного электрода, то в литиевых аккумуляторах выбор материала положительного электрода ограничен. Положительные электроды литий-ионных аккумуляторов изготавливают исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей.

Работа положительного электрода сводится к деинтеркаляции лития при заряде аккумулятора (при окислении положительного электрода) и к интеркаляции лития при разряде:



Характеристики всех указанных вариантов (4.10.6)—(4.10.8) примерно одинаковы. Выбор конкретного варианта активного вещества положительного электрода в какой-то степени зависит от вкуса разработчиков. Японские фирмы-производители ориентируются почти исключительно на оксид кобальта. Хотя материалы на основе оксидов кобальта заметно дороже других материалов, их промышленный синтез характеризуется относительной простотой и воспроизводимостью. Электроды на основе литированного оксида кобальта отличаются наименьшей поляризацией и наибольшей удельной емкостью. Во Франции и Канаде предпочтение отдается более дешевому оксиду никеля. Литированный оксид никеля работает при несколько менее положительном потенциале, чем оксид кобальта, что снижает требования к выбору электролита, стойкого к окислению при заряде. В то же время, разрядная кривая электродов из оксида никеля более крутая, т.е. изменение напряжения по мере разряда больше, чем в элементах с оксидно-кобальтовыми электродами. В США основное внимание уделяется материалам на основе оксидов марганца (литий-марганцевых шпинелей), которые считаются лучшими с экономической и экологической точек зрения.

Электрохимические характеристики положительных электродов в значительной степени зависят от технологии их изготовления. Технология синтеза литированных оксидов основана на разнообразных высокотемпературных (спекание) и низкотемпературных (золь-гель, ионный обмен, осаждение из растворов) процессах. Литированный оксид кобальта получают в основном по низкотемпературной технологии. Литированный оксид никеля чаще всего получают спеканием.

Основной недостаток никелатов лития, как материала положительного электрода, состоит в невозможности провести полную деинтеркаляцию лития. Как правило, материал формулы Li_xNiO_2 циклируют только в интервале $0,5 < x < 1,0$. Более глубокое делитирование приводит к необратимым структурным изменениям. Расширение диапазона циклирования никелатов достигается при использовании

смешанных оксидов. Так, большой популярностью пользуются смешанные литированные оксиды никеля и кобальта.

Что касается литированных оксидов марганца, то чаще всего рассматривают шпинели состава близкого к LiMn_2O_4 . При внедрении лития в такой материал (т.е. при разряде литий-ионного аккумулятора) образуются соединения состава $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$, и такие электроды имеют номинальное значение потенциала около 3 В. При экстракции лития, т.е. при получении соединений типа $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ значение потенциала близко к 4 В. Основной упор в последнее время делался именно на такие шпинели. Описано много вариантов технологии синтеза шпинелей, различающихся как стехиометрией (LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ и т.п.), так и методом синтеза; наилучшие результаты достигаются при использовании низкотемпературных «мокрых» технологий, позволяющих получить достаточно мелкодисперсные материалы.

Главный недостаток литий-марганцевых шпинелей (наряду с несколько меньшей, чем у кобальтитов и никелатов, удельной емкостью) состоит в относительно большой деградации емкости при циклировании, особенно при повышенных температурах. Для улучшения циклируемости катода в шпинель вводят хром, кобальт, алюминий, галлий и другие металлы.

4.10.3. ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ И ТЕХНОЛОГИИ

Конструкция и технология изготовления литиевых аккумуляторов очень близки к конструкции и технологии изготовления первичных литиевых элементов [2.6.2]. Подавляющее большинство литий-ионных аккумуляторов выпускают в призматических вариантах, поскольку главное назначение таких аккумуляторов — обеспечение работы сотовых телефонов и ноутбуков. Как правило, конструкции таких аккумуляторов не унифицированы и большинство фирм-производителей сотовых телефонов и других устройств не допускают использование в них аккумуляторов других фирм. В то же время, достаточно велик объем производства дисковых и цилиндрических литиевых и (особенно) литий-ионных аккумуляторов.

Как литиевые, так и литий-ионные аккумуляторы выпускают и рулонной и бобинной конструкции в зависимости от требуемой мощности. Отрицательный электрод литиевого аккумулятора не отличается от анода литиевого первичного источника тока. Такие электроды изготавливают из тонких литиевых листов (лент), напессованных (или

накатанных) на токоотводы из сеток или пластин из меди, нержавеющей стали или никеля.

Отрицательные электроды литий-ионных аккумуляторов изготавливают намазкой или напессовкой активной массы, состоящей из углеродного материала (например, МСМВ) и связующего, чаще всего поливинилиденфторида, растворенного в N-метилпирролидоне. В некоторых случаях в состав активной массы отрицательного электрода вводят добавки сажи, назначение которой состоит не в увеличении электропроводности, а в улучшении пластичных свойств активной массы и повышении буферной емкости электрода по электролиту.

Положительные электроды литиевых и литий-ионных аккумуляторов, так же как и положительные электроды первичных элементов, изготавливают напессовыванием, намазкой или иным способом нанесения активной массы на токоотводы из сеток (тканых или просечных), решеток, сплошных или пористых пластин и т.п. Активная масса положительных электродов представляет собой смесь активного вещества, электропроводной добавки и связующего. В качестве электропроводных добавок используются почти исключительно углеродные материалы — сажа, графит, углеродные волокна и т.п. Связующим в большинстве случаев служат фторированные полимеры. Содержание каждой добавки в активной массе колеблется от 3 до 15 %.

Разноименные электроды в литиевых и литий-ионных аккумуляторах разделяются сепаратором из пористого полипропилена, в частности из материала Celgard.

Конструкция литий-ионных и других литиевых аккумуляторов, как и конструкция всех первичных источников тока с литиевым анодом, отличается абсолютной герметичностью. Требование абсолютной герметичности определяется как недопустимостью вытекания жидкого электролита (вредно воздействующего на аппаратуру), так и недопустимостью попадания в аккумулятор кислорода и паров воды из воздуха; кислород и пары воды взаимодействуют с материалами электродов и электролита и полностью выводят аккумулятор из строя.

Технологические операции по изготовлению электродов и других деталей, а также сборку аккумуляторов проводят в специальных сухих комнатах или в герметичных боксах в атмосфере чистого аргона. При сборке аккумуляторов используют сложные современные технологии сварки, сложные конструкции гермовыводов и т.п.

Литий-ионные аккумуляторы изготавливают (собирают), как правило, в разряженном состоянии, т.е. отрицательным электродом служит чистый углеродный материал, а положительный электрод изготовлен из литированных оксидов кобальта или никеля или из литий-

марганцевой шпинели. Это связано с тем, что литированные оксиды кобальта и никеля, как и литий-марганцевые шпинели, гораздо более стойки к атмосферному воздействию, чем литированные углеродные материалы, которые довольно энергично взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха.

Литий-полимерные аккумуляторы, т.е. аккумуляторы с полимерным электролитом, выпускают, как правило, в виде тонких плоских эластичных изделий, имеющих вместо металлического корпуса пластиковую оболочку.

4.10.4. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Аккумуляторы с металлическим литиевым анодом выпускаются в довольно ограниченном объеме, и показатели таких аккумуляторов разных производителей имеют, скорее, историческое значение. Наиболее солидным современным производителем литиевых аккумуляторов остается израильская фирма Tadiran [4.10.1]. Типичные разрядные характеристики цилиндрического аккумулятора типоразмера AA этой фирмы номинальной емкостью 0,75 А · ч с катодом на основе литированной марганцевой шпинели приведены на рис. 4.10.1. Эти характеристики относятся к разряду при комнатной температуре. Влияние температуры разряда на разрядные характеристики видно на рис. 4.10.2. Удельная энергия составляет 125—140 Вт · ч/кг и 280—315 Вт · ч/л.

Фирма Tadiran гарантирует ресурс аккумуляторов 300 циклов. Фирма провела специальное тестирование аккумуляторов на безопасность (короткое замыкание, перезаряд и переразряд, прокалыва-



Рис. 4.10.1. Типичные разрядные характеристики цилиндрического аккумулятора типоразмера AA фирмы Tadiran при комнатной температуре и токах, А:

1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 2



Рис. 4.10.2. Типичные разрядные характеристики цилиндрического аккумулятора типоразмера AA фирмы Tadiran при токе 0,25 А и температурах, °С:

1 — -30; 2 — -25; 3 — 0; 4 — +25

Таблица 4.10.1. Параметры литиевых перезаряжаемых аккумуляторов производства фирмы «Радуга-ХИТ» (г. Подольск Московской обл.)

Тип аккумулятора	Разрядное напряжение, В	Номинальная емкость, мА · ч	Размеры, мм		Ток разряда, мА		Ресурс, циклы
			диаметр	толщина	номинальный	максимальный	
NLR2016	2,0—0,8	10	20	1,6	0,5	1,0	100
NLR2325	2,0—0,8	10	23	2,5	1,5	3,0	100
VLР2016	3,4—2,6	7	20	1,6	0,5	1,0	100
VLР2325	3,4—2,6	14	23	2,5	1,5	3,0	100
VLР3094	3,4—2,6	280	30	9,4	30	60	50
XLР2325	3,4—2,0	45	23	2,5	1,5	3,0	100

ние иглой) и не обнаружила ни возгорания, ни взрыва. Более высокий ресурс аккумуляторов с металлическим литиевым анодом достигнут фирмой Panasonic Ind. Co. (Япония) — 1000 циклов, но этот показатель относится к дисковым аккумуляторам емкостью 30 мА · ч [О.26].

Некоторые параметры отечественных перезаряжаемых литиевых дисковых аккумуляторов приведены в табл. 4.10.1 [О.26].

Технические параметры литий-ионных аккумуляторов разных производителей довольно близки; их можно представить следующими обобщенными показателями:

Напряжение разряда, В	3,5—3,7
Ресурс, цикл	500—1000
Удельная энергия:	
Вт · ч/кг	100—150
Вт · ч/л	250—330
Саморазряд, % в год	6—10 %
Диапазон рабочих температур °С	от -20 до +60 °С
Максимальный нормированный ток разряда	2С

Приведенные показатели следует рассматривать как некоторые номинальные ориентиры. Для каждого конкретного изделия разрядное напряжение зависит от тока разряда, степени разряженности, температуры; ресурс зависит от режимов (токов) разряда и заряда, температуры, глубины разряда; диапазон рабочих температур зависит от степени выработки ресурса, допустимых рабочих напряжений и т.п. Так, с ростом тока разряда общая емкость уменьшается незначительно, но заметно снижается разрядное напряжение. При температурах выше 0 °С разрядная кривая почти не зависит от температуры, однако отрицательные температуры сильно сказываются на раз-

Таблица 4.10.2. Основные параметры цилиндрических аккумуляторов типоразмера 18650 разных фирм-производителей

Фирма	Напряжение разряда, В	Емкость, мА · ч	Масса, г	Удельная энергия, Вт · ч/кг
Sanyo	3,6	1350	40	121
Lishen	3,6	1600	43	135
Sony	3,6	1400	40	126
Power Tech. Int.	3,7	1350	42	119
Lixing	3,6	1400	42	120
Pacific Energytech	3,7	1700	43	150

рядных характеристиках. К недостаткам литий-ионных аккумуляторов следует отнести чувствительность к перезарядам и переразрядам, поэтому они должны иметь ограничители заряда и разряда.

Характерно, что технические параметры изделий разных фирм, в основном, совпадают, что иллюстрируется, например, данными табл. 4.10.2, в которой приведены основные параметры цилиндрических аккумуляторов типоразмера 18650.

На рис. 4.10.3 показаны типичные разрядные кривые цилиндрического аккумулятора UR 18650 (диаметр 18 мм, высота 65 мм, масса 40 г) фирмы Sanyo при температуре 25 °С и разных токах. Как видно, с ростом тока разряда общая емкость уменьшается незначительно, но заметно снижается разрядное напряжение. При нормированных токах меньше 0,2С, т.е. при длительности полного разряда более 5 ч, разрядные кривые практически совпадают.

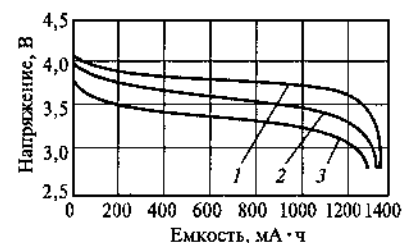


Рис. 4.10.3. Типичные разрядные кривые цилиндрического аккумулятора UR18650 фирмы Sanyo при температуре 25 °С и нормированных токах:

1 — 0,2С; 2 — 1С; 3 — 2С

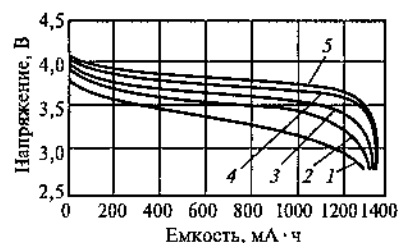


Рис. 4.10.4. Типичные разрядные кривые цилиндрического аккумулятора UR18650 фирмы Sanyo при нормированном токе 0,2С и температурах, °С:

1 — -20; 2 — -10; 3 — 0; 4 — +25; 5 — +60

На рис. 4.10.4 приведены разрядные кривые того же аккумулятора при нормированном токе 0,2С (т.е. в 5-часовом режиме) и различных температурах. Видно, что при температурах выше нуля разрядная кривая почти не зависит от температуры, однако отрицательные температуры сильно сказываются на разрядных характеристиках, в основном на разрядном напряжении.

Подавляющее большинство литиевых аккумуляторов выпускается в виде отдельных изделий емкостью до 2 А · ч и в виде батарей из ограниченного числа (2—4) таких аккумуляторов. В то же время весьма перспективным направлением считается разработка более крупных устройств емкостью от десятков до сотен ампер-часов, предназначенных, в частности, для электротранспорта. Электромобиль с такими батареями рассчитан на пробег на одной зарядке от 200 до 300 км. Например, французская фирма SAFT разработала цилиндрические литий-ионные аккумуляторы емкостью (в 3-часовом режиме) от 8 до 43 А · ч.

Основные параметры литий-ионных аккумуляторов разных фирм-производителей приведены в табл. 4.10.3—4.10.9.

Таблица 4.10.3. Основные параметры цилиндрических литий-ионных аккумуляторов фирмы Matsushita Electric Ind. (Panasonic)

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
CGR17500	830	17,0	49,5	25
CGR17670HC	1250	17,0	66,7	35
CGR18650H	1500	18,3	64,7	40

Таблица 4.10.4. Основные параметры цилиндрических литий-ионных аккумуляторов фирмы Lishen

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
18650	1600	18	65	43
18650	1500	18	65	43
18650	950	18	50	30
17670	1300	17	67	39
17500	900	17	50	27
14500	550	14	50	19

Таблица 4.10.5. Основные параметры цилиндрических литий-ионных аккумуляторов фирмы SAFT

Обозначение	Емкость, мА · ч	Размеры, мм		Масса, г
		диаметр	высота	
Li-8	8000	47	104	380
Li-16	16 000	47	178	680
Li-25	25 000	54	160	750
Li-39	39 000	54	220	1050
Li-41	41 000	54	220	1050

Таблица 4.10.6. Основные параметры призматических литий-ионных аккумуляторов фирмы Matsushita Electric Ind. (Panasonic)

Обозначение	Номинальная емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
CGP30486	630	29,8×6,4×47,5	23
CGP345010	1400	34,0×10,3×49,8	42
CGP34506	875	33,8×6,5×49,5	29

Таблица 4.10.7. Основные параметры призматических литий-ионных аккумуляторов фирмы Lishen

Обозначение	Номинальная емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
083448	1000	8×34×48	35
063467	1000	6×34×67	36
063047	600	6×30×47	20

Таблица 4.10.8. Основные параметры призматических литий-ионных аккумуляторов фирмы SAFT

Обозначение	Номинальная емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
MP 144350	2300	13,8×42,6×50,0	66
MP 174865	4500	18,0×47,8×65,0	120
MP 176065	6000	18,0×59,8×65,0	150

Таблица 4.10.9. Основные параметры призматических литий-ионных аккумуляторов ГУП «ППИ электроугольных изделий»

Обозначение	Номинальная емкость, мА · ч	Размеры, мм	Масса, г
ЛИА-8	8000	105×45×25	270
ЛИА-22	22 000	128×50×70	800
ЛИА-140	140 000	205×140×80	4500

4.10.5. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Основные эксплуатационные особенности литиевых и литий-ионных аккумуляторов в общем совпадают с особенностями литиевых первичных источников тока. Большинство аккумуляторов работоспособно в интервале температур от -30 до $+60$ °С. В то же время, заряд аккумуляторов рекомендуется проводить при положительных температурах, обычно от 0 до $+50$ °С.

Конструкция всех литиевых аккумуляторов, так же как и конструкция первичных элементов, обеспечивает их вибропрочность и ударопрочность; аккумуляторы не имеют ограничений по условиям транспортировки. Они вполне пригодны для использования в военной, космической и другой ответственной технике. Будучи абсолютно герметичными, литиевые аккумуляторы могут работать в любом пространственном положении.

Заряд аккумуляторов. Основное отличие литиевых аккумуляторов от первичных литиевых элементов состоит в процессах заряда. Большинство фирм-производителей аккумуляторов предусматривают специализированные зарядные устройства, подходящие только к одному конкретному типу изделий. Как правило, заряд литиевых и литий-ионных аккумуляторов проводят по сложному графику. Вначале проводят заряд при постоянном нормированном токе $0,2—1$ С (чаще всего $0,7$ С) до достижения заданного значения зарядного напряжения (для литий-ионных аккумуляторов обычно $4,1—4,3$ В); при этом аккумулятор получает $70—80$ % номинальной емкости. Затем заряд продолжают при постоянном напряжении, ток при этом снижается во времени. Первая фаза заряда может длиться около 40 мин, вторая фаза — более 2 ч. Типичный график заряда приведен на рис. 4.10.5. Все литиевые и литий-ионные аккумуляторы, а тем более батареи из таких аккумуляторов, оснащаются встроенной довольно сложной системой электронной защиты от перезаряда, переразряда, переплюсовки, коротких замыканий (превышения тока сверх заданного), перегрева и т.п.

Рис. 4.10.5. Типичный график заряда литий-ионного аккумулятора. Температура комнатная. Постоянный нормированный ток 1С, постоянное напряжение 4,1 В:

1 — ток; 2 — емкость; 3 — напряжение



Сохраняемость. Все литиевые аккумуляторы характеризуются достаточно хорошей сохраняемостью. Потеря емкости за счет саморазряда 5—10 % в год.

Безопасность. При разработке литиевых и литий-ионных аккумуляторов, как и при разработке первичных литиевых элементов, вопросам безопасности хранения и эксплуатации уделялось особое внимание. Все аккумуляторы имеют защиту от внутренних коротких замыканий (а в отдельных случаях — и от внешних коротких замыканий). Эффективным методом такой защиты является использование двухслойного сепаратора, один из слоев которого изготавливается не из полипропилена, а из материала, аналогичного полиэтилену. При возникновении короткого замыкания (например, из-за прорастания дендритов лития к положительному электроду) за счет локального разогрева этот слой сепаратора подплавляется и становится беспористым, предотвращая, таким образом, дальнейшее прорастание дендритов.

Инструкции по эксплуатации литиевых аккумуляторов предусматривают соблюдение элементарных требований: запрещаются нарушения полярности, нагревание аккумуляторов (как в работе, так и при хранении), попытки их разборки, короткие замыкания. Предпочтительно не допускать малолетних детей к обращению с литиевыми аккумуляторами.

4.10.6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ. ОСНОВНЫЕ ПРОИЗВОДИТЕЛИ

Применение. Литий-ионные аккумуляторы широко применяются как в общегражданской технике, так и в изделиях специального назначения. Наибольшее количество аккумуляторов используется в сотовых телефонах. Так, по данным на 2000 г. 67 % всех литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов было предназначено для сотовых телефонов, 24 % — для портативных персональных компьютеров (ноутбуков) и 9 % приходилось на все остальные области применения. Годовое производство литий-ионных аккумуляторов для сотовых телефонов в 2000—2005 гг. приблизительно будет равно 250—400 млн штук. Хотя для питания сотовых телефонов наряду с литий-ионными широко используются также никель-металлогидридные аккумуляторы, доля первых значительно возрастает. Уже сейчас около 98 % всех мобильных телефонов, производимых в Японии, оснащены литий-ионными аккумуляторами.

Из других портативных устройств, в которых используются литиевые и литий-ионные аккумуляторы, следует назвать портативные радиостанции (хотя их рынок несравненно меньше рынка сотовых

телефонов), ноутбуки, электронные записные книжки, видеокамеры, фотоаппараты, в частности цифровые, и т.п.

Литий-ионные аккумуляторы все шире используются в промышленных товарах, в том числе, в автомобилях, где они входят в состав гибридных энергетических установок, а также обеспечивают энергообеспечение многочисленных систем автомобиля. Литий-ионные аккумуляторы используются на железнодорожном, водном и воздушном транспорте, в космической и военной технике.

В связи с широким распространением литиевых аккумуляторов весьма серьезную проблему представляет их утилизация. Сами по себе аккумуляторы представляют определенную экологическую опасность. Проблема их утилизации до сих пор не решена окончательно, хотя уже разработаны технологии извлечения и вторичного использования лития, литиевых солей и органических растворителей.

Основные производители. Основное производство литий-ионных аккумуляторов сосредоточено в настоящее время в Японии. По данным на 2000 г. объем производства (в стоимостном выражении) литий-ионных и литий-полимерных аккумуляторов распределялся следующим образом: Sanyo — 27 %; Sony — 19 %; Matsushita — 18 %; Melcor — 13 %; Toshiba — 10 %; остальные — 13 %.

В последние годы, однако, серьезную конкуренцию японским производителям могут составить многочисленные китайские компании («Лишен», «Шен-Жен Олип», «Руфер», «НУВ Бэттери», «BYD Бэттери», «Пауэр Тек Интернешнл», «Аллитек», «Ухань Лизинь Пауэр Соурсез», «Пасифик Энерджитек» и др.), а также солидные производители в ФРГ (Varta), Франции (SAFT), США (Eagle-Picher, Eveready Battery, Energizer Power Systems, Rayovac, Bellcore, Yardnay и др.), Канаде (Moli Energy).

4.10.6. ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ С ПОЛИМЕРНЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Введение. Впервые полимерный электролит (ПЭ) был приготовлен из полиэтиленоксида (ПЭО) и соли щелочного металла Р. Wright с сотрудниками в 1973 г. [4.10.2]. В 1975 г. G. Feuillade и Ph. Perche показали, что путем введения пластификаторов можно существенно повысить электропроводность полимерных электролитов [4.10.2]. В 1978 г. M. Armand с сотрудниками предложил использовать полимерные электролиты в перезаряжаемых литиевых источниках тока (ПЛИТ) [4.10.3]. Фирмой Hydro Quebec в 1998 г. была разработана батарея ПЛИТ с сухими ПЭ емкостью 119 А·ч [4.10.4]. В 90-х годах развернулись работы по созданию ПЛИТ с гель-полимерным элект-

тролитом (ГПЭ) (США, Япония, Франция, ФРГ и другие страны). В 1996 г. фирма Bellcore (США) сообщила о разработке ПЛИТ с микропористым полимерным электролитом [4.10.4]. В настоящее время многие фирмы выпускают ПЛИТ с ПЭ различного типа. Интерес к разработке новых и улучшению характеристик выпускаемых ПЛИТ с ПЭ очень велик.

К достоинствам ПЛИТ с ПЭ следует отнести высокие безопасность и удельную энергию (на единицу массы), компактность, отсутствие жидких компонентов, возможность создания тонких и гибких ХИТ, а также ХИТ различной конфигурации и площади. Однако пока не решены проблемы разряда с высокими скоростями при температурах ниже нуля и снижения саморазряда при повышенных температурах (60 °С и выше).

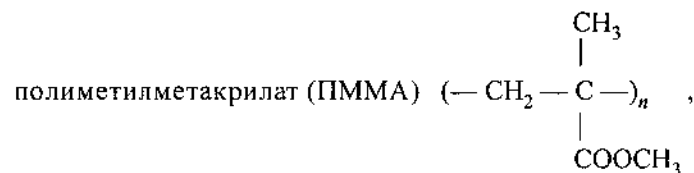
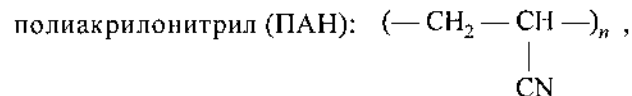
Все ПЭ можно условно разделить на три типа: сухие (не содержащие жидких компонентов), гель-полимерные (содержащие пластификаторы, такие как пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат и др.) и микропористые, например на основе сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом, в порах которого находится неводный раствор соли лития.

Сухие ПЭ. Наиболее часто применяются ПЭ на основе полиэтиленоксида (ПЭО), в который вводятся соли лития (LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 и др.). Приемлемую электрическую проводимость имеют ПЭ лишь в аморфном состоянии. При комнатной температуре система ПЭО-соль лития состоит в основном из кристаллических доменов, поэтому имеет электрическую проводимость порядка 10^{-6} — 10^{-5} См/м. Для подавления кристаллизации используется несколько способов: создание поперечных связей и сотовых структур, сополимеризация и введение мелкокристаллических неорганических порошков. Это приводит к повышению электрической проводимости ПЭ до 10^{-2} См/м. Добавка низкомолекулярного полиэтиленгликоль-диметилового эфира к сополимеру этиленоксида и пропиленоксида и использование соли $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ позволяют повысить электрическую проводимость ПЭ при 60 °С до 0,1 См/м. На электрическую проводимость также влияют тип и концентрация соли.

Наиболее высокая электрическая проводимость получена в ПЭ с солью $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$. С. Angell с сотрудниками [4.10.2] и М. Watanabe с сотрудниками [4.10.4] применили системы с очень высокой концентрацией соли (полимеры в соли), имеющие электрическую проводимость порядка 0,1 См/м. К недостаткам сухих ПЭ следует отнести заметную потерю напряжения из-за контактного сопротивления на

границе электролит—электрод и существенное ухудшение характеристик при снижении температуры ниже нуля.

Гель-полимерные электролиты (ГПЭ) состоят из полимера, соли лития и пластификатора-растворителя [4.10.3]. В качестве полимеров в гель-полимерных электролитах предложены:



поливинилхлорид (ПВХ), политрифторпропен, полиэтиленгликоль-диметилакрилат (ПЭГ ДМА), сополимер хлорвинила с бутилакрилатом или фторсодержащие акриловые сополимеры, N-органосилоксисилановые производные поли-2-метил-5-винилпиридина, поливинилиденкарбонат, поливинилпирролидинон (ПВП). Сотрудниками МЭИ(ТУ) и Института элементоорганических соединений РАН был создан гель-полимерный электролит на основе гетерополиариленов, имеющий высокую электрическую проводимость (до 3 См/м) [4.10.5, 4.10.6].

Пластификаторами обычно служат растворители, применяемые в литиевых источниках тока [пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), гамма-бутиролактон (БЛ), N-метилпирролидон, тетраэтиленгликоль метиловый эфир (ТГМЭ) и др.]. Основное влияние на электрическую проводимость и взаимодействие с электродами оказывают температура и содержание пластификатора. При относительно небольшой концентрации пластификатора (от 10 до 50 % или 0,1—0,5 массовых долей в зависимости от типа растворителя) электрическая проводимость обеспечивается в основном за счет колебательных и других движений сегментов полимера и соответственно переноса заряда ионами. При более высоком содержании пластификатора перенос заряда обеспечивается движением ионов в растворе между полимерными цепями. Однако на тип проводимости влияют температура и концентрация соли. При низкой концентрации пластификатора-растворителя соблюдается механизм свободного объема, согласно которому зависимость удельной

электрической проводимости σ от температуры T описывается уравнением

$$\sigma = A \exp(-B/(T - T_0)/T^{1/2}), \quad (4.10.9)$$

где A и B — постоянные; T_0 — термодинамическая идеальная температура перехода в стеклообразное состояние, которая обычно на 30—50 К ниже экспериментально определяемой температуры стеклования электролита.

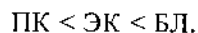
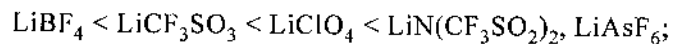
Зависимость (4.10.9) проявляется и в растворах с высокой концентрацией пластификатора, при высоких концентрациях соли и при низких температурах.

В электролитах с повышенной концентрацией растворителя при комнатной и более высоких температурах наблюдается аррениусовская зависимость электрической проводимости от температуры:

$$\sigma = A \exp(-E_a/RT), \quad (4.10.10)$$

где A — константа; E_a — энергия активации ионного переноса.

В области концентраций пластификатора, в которой справедливо уравнение (4.10.9), электрическая проводимость практически линейно возрастает с увеличением концентрации пластификатора, однако при этом возрастает активность электролита по отношению к литию и снижается его механическая стабильность. Большое влияние на электрическую проводимость также оказывают природа полимера и его молекулярная масса, природа соли и ее концентрация. По возрастанию электрической проводимости соли и растворители-пластификаторы располагаются в ряды



Полимеры в гелеобразных электролитах не являются инертными матрицами, так как влияют на электрическую проводимость электролита и его взаимодействие с литием. Так, по возрастанию электрической проводимости ГПЭ полимеры располагаются в следующий ряд:



Многие разработчики применяют сополимеры, например сополимеры акрилонитрила и винилацетата; акрилонитрила, метилметакрилата и стирола, а также два и более пластификатора, например ПК и ЭК или ПК, ЭК и ДМК. Электрическая проводимость также возрастает при добавлении в электролит мелкокристаллических

неорганических добавок, например SiO_2 , способствующих аморфизации полимера.

К настоящему времени созданы гель-полимерные электролиты с электрической проводимостью при 298 К до 5 См/м.

Свойства ГПЭ зависят также от способа их приготовления, например, плавления и растворения. В первом случае смесь полимера, пластификатора и соли нагревают до образования гомогенного вязкого расплава. Полученный расплав выливают на поверхность стекла или металла, покрытую фторопластом, закрывают такой же крышкой и охлаждают под давлением до комнатной температуры. По второму способу полимер растворяют в соответствующем растворителе, например ПВХ в тетрагидрофуране (ТГФ), полиметилметакрилат (ПММА) в дихлорэтаноле, затем в раствор вводят остальные компоненты ГПЭ. При испарении растворителя образуется пленка ГПЭ.

Микропористые ПЭ состоят из пористой (с очень узкими порами 0,1—1 мкм) матрицы, в порах которой находится неводный раствор соли лития. В качестве полимера матрицы используется поливинилиденфторид (ПВФ) или его сополимер с полигексафторпропиленом (ПГФП). Электролит изготавливают растворением полимера (или сополимера) в соответствующем растворителе, например в ТГФ или метилэтилкетоне (МЭК), формированием пленки, испарением растворителя и сорбцией апротонного раствора соли лития мембраной. Применяют также способ приготовления электролита, в котором раствор полимера вливается в апротонный раствор соли лития, затем проводится формирование пленки и испарение растворителя полимера. Как видно, методы приготовления микропористых ПЭ мало отличаются от методов приготовления гель-полимерных электролитов, поэтому некоторые специалисты микропористые ПЭ также называют гель-полимерными электролитами. В зависимости от типа растворителя и условий приготовления пористость мембраны может существенно различаться (от 5 до 70 %), соответственно изменяются количество сорбированного электролита и электрическая проводимость ПЭ. Созданы микропористые ПЭ, имеющие электрическую проводимость до 0,1 См/м. Недавно было показано, что микропористые ПЭ имеют приемлемую проводимость при температурах до -50°C [4.10.7].

ПЛИТ с сухими ПЭ. Начиная с 1985 г. разработку ПЛИТ с сухими ПЭ ведет канадская фирма Hydro Quebec совместно с французскими, американскими и японскими компаниями (совместно с японской компанией Yuasa Corp. создана фирма под названием ACER) [4.10.4]. Разрабатываются ПЛИТ, предназначенные для электромобиля, инва-

лидной коляски, а также для бесперебойного энергообеспечения объектов, резервные ХИТ и др. Созданы плоские и рулонные ХИТ с очень тонкими электродами и электролитом. Анодом служит тонкая литиевая фольга, электролитом — сополимер с солью лития $[\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)]_2$, катодом — оксиды ванадия. Общая толщина элемента составляет 0,11—0,175 мм. Элементы работают при температуре 60 °С. Плотность энергии составляет 2 мВт · ч/см², плотность тока — порядка 0,01 мА/см². Созданы ПЛИТ емкостью от 100 до 2000 мА · ч с удельной энергией до 160 Вт · ч/кг. Небольшой ХИТ с площадью электродов 4 см² был испытан в течение 3 лет, наработка составляет 1250 циклов. В течение 6 лет проведены испытания на сохранемость. Потеря емкости составила, % в год: 3 при 80 °С, 2 при 60 °С и практически была близка к нулю при 40 °С. К 1998 г. разработана батарея ПЛИТ с ПЭ емкостью 119 А · ч.

ПЛИТ с сухими ПЭ также создан американской фирмой Valence Technology [О.21]. ПЛИТ собирается из биэлементов, которые изготавливаются с использованием прокатной технологии. Вначале прокаткой готовится катодная лента совместно с ПЭ. Катодным активным материалом служит оксид ванадия V_6O_{13} . Из ленты литиевой фольги штампуется литиевый электрод, который затем завальцовывается между слоями электролитно-катодной ленты, образуя биэлемент. Из биэлементов собирается батарея.

Таким образом, в ПЛИТ с сухими ПЭ анодом служит металлический литий. Они безопасны, компактны, удобны в эксплуатации, так как не имеют жидких компонентов, характеризуются низким саморазрядом. Удельная энергия при малых плотностях тока превышает 100 Вт · ч/кг. Однако рабочие плотности тока невелики из-за сопротивления границы электрод—электролит и ПЭ, параметры ХИТ заметно ухудшаются при снижении температуры из-за кристаллизации полимера, недостаточна и удельная объемная энергия. Перспектива широкого их применения зависит от разработки ПЭ с более высокой проводимостью, особенно при комнатной и более низких температурах.

ПЛИТ с микропористым электролитом. Американская фирма Bellcore объявила в 1994 г. о разработке ПЛИТ с микропористым ПЭ на основе сополимера ПВФ с ПГФП [О.21, 4.10.4]. Тонкий призматический элемент состоит из пяти слоев: алюминиевой сетки, пластифицированного катода на основе LiMn_2O_4 , полимерного электролита, пластифицированного углеродистого анода и медной сетки. Элемент помещается в полимерный металлизированный корпус. Зарядно-разряд-

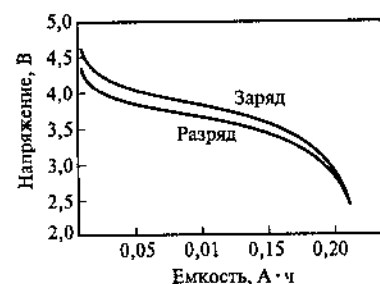


Рис. 4.10.6. Зарядно-разрядные кривые свежеизготовленного элемента с микропористым полимерным электролитом на основе $\text{C}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ емкостью 0,2 А · ч при токах заряда и разряда 10 мА



Рис. 4.10.8. Кривые изменения емкости элемента с микропористым электролитом от числа зарядно-разрядных циклов при температуре 25 °С и токе 100 мА

ная кривые элемента емкостью 0,2 А · ч, снятые в интервале 4,5—2,5 В, приведены на рис. 4.10.6. Как видно, при невысоких скоростях заряда и разряда зарядное напряжение относительно мало превышает разрядное напряжение. Емкость несколько снижается с увеличением скорости разряда (рис. 4.10.7), при нормированном токе разряда 1 С получают емкость, равную 70 % номинальной емкости. При циклировании в интервале 4,6—2,8 В при нормированном токе 0,8 С наработка превышает 800 циклов (рис. 4.10.8). Удельная энергия ПЛИТ биполярной конструкции составляет 100—125 Вт · ч/кг и 200—250 Вт · ч/л, наработка — 500—1000 циклов. Тайваньская фирма Synergy в 2001 г. организовала производство ПЛИТ с ПЭ, изготавливаемых по технологии, близкой к технологии фирмы Bellcore.

ПЛИТ с ГПЭ. Разработка ПЛИТ с ГПЭ ведется в США (фирмы Battery Engineering, Valence Technology, Mead и др.), Японии (фирмы Yuasa Corp., Sanyo, ассоциация LIBES и др.) [О.26, 4.10.4, 4.10.8], Европе (фирмы SAFT, Varta и др.), в Китае, Корее, России и других странах.

Разрабатываются и производятся два типа ПЛИТ с ГПЭ: с литиевым металлическим анодом и углеродистым анодом.

В работах МЭИ(ТУ) установлено, что элементы с литиевым анодом и ГПЭ на основе гетерополиарилена (с LiClO_4 и ПК) электрохимических систем $\text{Li}|\text{ГПЭ}|\text{Li}_x\text{CoO}_2$ и $\text{Li}|\text{ГПЭ}|\text{Li}_y\text{Mn}_{(2-z)}\text{Cr}_z\text{O}_4$ имеют 300 и более глубоких зарядно-разрядных циклов [даже при высоких плотностях тока (1 мА/см^2)]. При этом поверхность лития остается практически без изменений (без образования дендритов, без инкапсулирования и без пассивации) [4.10.5, 4.10.10, 4.10.11].

Специалисты из Милана (фирма Enricerche S.p.A.) использовали электролит следующего состава: полидивиниловый эфир, пластификатор (ПК, ЭК или ГГМЭ) и соль лития (LiBF_4 , LiClO_4 или LiCF_3SO_3), электрическая проводимость которого была $0,24 \text{ См/м}$ при 20°C и $0,1 \text{ См/м}$ при -3°C (для пластификатора ПК). Были испытаны ПЛИТ с электродами площадью 1 см^2 , Li-фольгой толщиной 50 мкм , электролитом толщиной 300 мкм и катодом из V_6O_{13} с сажей толщиной $30-60 \text{ мкм}$. Напряжение разомкнутой цепи находится между 3 и $3,4 \text{ В}$. При разряде до 2 В и плотности тока $0,55 \text{ мА/см}^2$ получена емкость, равная половине теоретически рассчитанной емкости. Удельная емкость после 900 циклов упала на 40% и составила $70 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$.

Б. Скросати с сотрудниками (Италия) и М. Вакихара (Япония) [4.10.9] испытали аккумулятор системы $\text{Li}|\text{LiClO}_4\text{-EC-PC-PAN}|\text{Mn}_2\text{O}_4$ монетной конфигурации до 1100 циклов. Марганцевая шпинель допируется хромом. После 800 циклов емкость снижается на 60% , после чего практически не изменяется.

Имеются сообщения о производстве ПЛИТ с ГПЭ и литиевым металлическим анодом. Так, фирма Sanyo Electric производит тонкие ПЛИТ с литиевым анодом и ГПЭ для сотовых телефонов, портативных компьютеров, аудиоаппаратуры и других устройств [0.26]. Напряжение ХИТ при разряде плавно изменяется от номинального значения $3,7$ до $3,5 \text{ В}$, после чего быстро снижается до $2,75 \text{ В}$. Максимальный нормированный ток разряда 3 С .

Номинальная емкость двух видов аккумуляторов приведена в табл. 4.10.10.

Удельная энергия ПЛИТ составляет $155 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и $270 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$. Ресурс аккумуляторов 500 циклов. ПЛИТ могут работать при пониженной температуре. Например, при температуре -20°C они отдают 30% номинальной емкости.

Многие фирмы выпускают литий-ионные аккумуляторы с гелеполимерным электролитом. В качестве примера приведем описание

Таблица 4.10.10. Параметры ПЛИТ фирмы Sanyo Electric

Обозначение	Размеры, мм	Емкость, мА · ч
UPF363562	3,6×35×62	580
UPF343555	3,4×35×55	520

Таблица 4.10.11. Параметры призматических ПЛИТ фирмы Yuasa Corp.

Напряжение, В	Емкость, мА · ч	Размеры, мм
3,6	400	54×75×2,2
3,6	1750	147×206×1,2

ПЛИТ фирмы Yuasa Corp. [4.10.4] системы $\text{C}|\text{ГПЭ}|\text{LiCoO}_2$. Некоторые параметры призматических ПЛИТ приведены в табл. 4.10.11.

Плотность энергии составляет 158 и $175 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$, т.е. несколько ниже, чем у литиевых источников тока (ЛИТ) с жидким электролитом ($220-260 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$). К настоящему времени созданы новые образцы ЛИТ с ГПЭ, у которых плотность энергии близка к параметрам ЛИТ с жидким электролитом. В 1998 г. достигнута такая же наработка, что и для ЛИТ с жидким электролитом (более 500 циклов). При нормированных разрядных токах до $0,5 \text{ С}$ удается достичь емкости, близкой к номинальной, у ЛИТ как с жидким, так и с геле-полимерным электролитом (рис. 4.10.9). При нормированном токе 1 С емкость при разряде ПЛИТ с ГПЭ составляет 80% номинала. ПЛИТ с ГПЭ имеет значительные преимущества перед литий-ионными аккумуляторами с жидким электролитом. Фирма провела сравнительные испытания на безопасность двух типов ее призматических литий-ионных аккумуляторов: с жидким электролитом $600 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ и геле-полимерным электролитом $400 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ электролитами (табл. 4.10.12). При этом не принималось специальных мер обеспечения безопасности аккумуляторов. Аккумуляторы испытывались проколом иглой, нагревом до 200°C , коротким замыканием и очень высоким перезарядом (до 600%).

Как следует из табл. 4.10.12, безопасность литий-ионных аккумуляторов с полимерным электролитом несоизмеримо выше безопасности аккумуляторов с жидкими электролитами.

Рис. 4.10.9. Сравнение разрядных характеристик литий-ионных аккумуляторов с жидким (а) и геле-полимерным (б) электролитами при различных нормированных токах разряда и температуре 298 К [4.10.4]

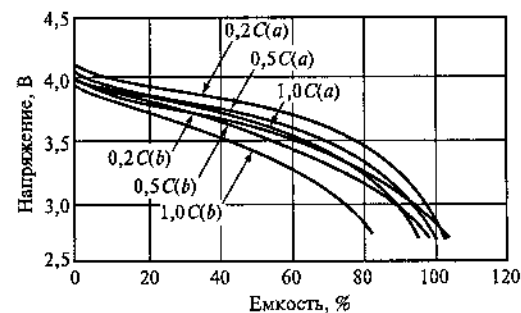


Таблица 4.10.12. Результаты испытаний на безопасность двух типов литий-ионных аккумуляторов: с жидким и гель-полимерным электролитом

Вид испытания	Аккумулятор с гель-полимерным электролитом	Аккумулятор с жидким электролитом
Прокол иглой	Не было изменений	Взрыв, дым, протечка электролита (повышение температуры до 250 °C)
Нагрев до 200 °C	Не было изменений	Взрыв, протечка электролита
Ток короткого замыкания	Не было изменений (температура повысилась на 20 °C)	Протечка электролита (повышение температуры на 100 °C)
Перезаряд (600 %)	Вздутие до 6 мм	Взрыв, протечка электролита (повышение температуры на 100 °C)

Применение ПЛИТ с ПЭ. ПЛИТ с ПЭ делают первые шаги на рынке, постепенно заменяя литий-ионные аккумуляторы в областях техники, где требуются высокая безопасность, компактность, гибкость, разнообразие форм и размеров. Характеристики ПЛИТ с ПЭ непрерывно улучшаются. ПЛИТ с ПЭ обеспечивают возможность производства аккумуляторов с металлическим анодом, т.е. аккумуляторов с более высокой удельной энергией, чем энергия литий-ионных аккумуляторов. Это открывает перспективу широкого использования ПЛИТ с ПЭ в различных отраслях техники. Кроме традиционных областей техники, в которых в настоящее время применяются литий-ионные аккумуляторы, в перспективе ПЛИТ с ПЭ найдут применение в электромобилях [4.10.8], космической технике [4.10.7], в энергетике, военной технике и т.п.

Список литературы к разд. 4.10

- 4.10.1. **Performance and safety behaviour of rechargeable AA-size Li/Li_xMnO₂ cell** / P. Dan, E. Mengeritski, Y.G. Geronov et al. // *J. Power Sources*. 1995. V. 54. P. 143.
- 4.10.2. **Wright P.V.** Polymer electrolytes — the early days // *Electrochim. Acta*. 1998. V. 43. P. 1137—1143.
- 4.10.3. **Lithium Batteries** / Ed. G. Pistoia. Amsterdam: Elsevier Science, 1994.
- 4.10.4. **Murata K., Izuchi Sh., Yishihisa Y.** An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1501—1508.
- 4.10.5. **Lithium rechargeable batteries with new type of polymeric electrolyte** / N. Korovin, S. Smirnov, S. Siling, B. Smorodin // *Ext. Abstr. 49th ISE Meeting, Kitakuishu*. 1998. N. 9-15-7.

- 4.10.6. **Полимерные электролиты для литиевых источников тока** / С.Е. Смирнов, С.А. Силинг, Н.В. Коровин и др. // *Электрохимия*. 2001. Т. 37. С. 1143—1146.
- 4.10.7. **Lithium ion batteries for Mars exploration mission** / B. V. Ratakamar, M. C. Smart, C. K. Huang et al. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1513—1517.
- 4.10.8. **Development of lithium ion and lithium polymer batteries for electric vehicles and home-use load leveling system application** / T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga et al. // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 45. P. 1509—1512.
- 4.10.9. **Plastic lithium batteries** / G. B. Appetecchi, F. Croce, B. Scrosati, M. Wakihara // *Batteries for portable applications and electric vehicles* / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Soc. Inc. 1997. P. 488—493.
- 4.10.10. **Литиевый аккумулятор с новым типом полимерного электролита** / Н.В. Коровин, С.Е. Смирнов, С.А. Силинг и др. // *Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах (ФППЭЛС)*. Санкт-Петербург, 1998. С. 58.
- 4.10.11. **Коровин Н.В.** Направления развития литиевых аккумуляторов // *ФППЭЛС*. Санкт-Петербург, 1998. С. 26—29.

Раздел 4.11

ВОЗДУШНО-ЦИНКОВЫЕ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

4.11.1. Введение

4.11.2. Механически перезаряжаемые ХИТ

4.11.3. Электрически перезаряжаемые ХИТ

Список литературы к разд. 4.11

4.11.1 ВВЕДЕНИЕ

Воздушно-цинковые ХИТ характеризуются высокой удельной энергией, экологической безопасностью и относительно невысокой стоимостью (см. разд. 2.7), поэтому проводились и продолжают работы по созданию перезаряжаемых ХИТ. В качестве электролита используется щелочной раствор, обеспечивающий более высокие характеристики ХИТ по сравнению с нейтральным соевым электролитом. При работе электрически перезаряжаемых воздушно-цинковых ХИТ возникают серьезные проблемы, без решения которых не удастся создать ХИТ с приемлемыми характеристиками. При циклировании цинкового электрода в щелочном растворе наблюдаются дендритообразование и перераспределение активной массы по электроду. При заряде аккумулятора наряду с анодным выделением кислорода происходят окисление и дезактивация воздушного электрода. Пути решения этих проблем электрически перезаряжаемом ХИТ будут рассмотрены ниже. Эти проблемы отсутствуют в механически перезаряжаемом ХИТ.

4.11.2. МЕХАНИЧЕСКИ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ХИТ

Введение. По окончании разряда воздушно-цинкового первичного ХИТ (см. разд. 2.7) и при расходе цинка воздушный электрод еще сохраняет работоспособность, что позволяет значительно продлить срок службы и увеличить удельную энергию ХИТ путем неоднократной замены анодов. ХИТ с периодически заменяемыми анодами получили название механически перезаряжаемых. Электродные, токообразующая и побочные реакции в этих ХИТ такие же, как и в первичных ХИТ (см. разд. 2.7). Однако конструкция и компоненты ХИТ могут существенно различаться. Разрабатывают воздушно-цинковые перезаряжаемые ХИТ фирмы США, Германии, Китая, Тайваня и

Рис. 4.11.1. Вольт-амперные характеристики воздушно-цинкового ХИТ [4.11.1] при разряде нормированным постоянным током $C/4$ до емкости, $A \cdot ч$:

1 — 9; 2 — 23; 3 — 43; 4 — 68; 5 — 104; 6 — 138; 7 — 174; 8 — 199; 9 — 225; 10 — 250

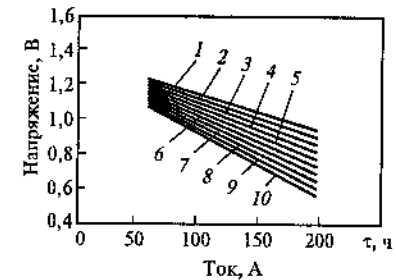
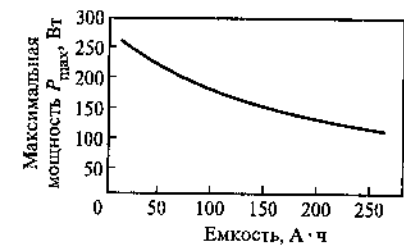


Рис. 4.11.2. Зависимость максимальной мощности воздушно-цинкового ХИТ от емкости, построенная с использованием данных рис. 4.11.1



Израиля [О.7, О.21, 4.11.1]. Заметных успехов в разработке механически перезаряжаемых ХИТ, предназначенных для электромобилей, достигла израильская фирма Electric Fuel Limited (EFL) [4.11.1].

ХИТ фирмы EFL. Фирма разработала ХИТ мощностью от 4 до 30 кВт (с пиковой мощностью до 74 кВт), удельной мощностью 40—45 Вт/кг, энергией от 18 до 150 кВт·ч и удельной энергией 180 Вт·ч/кг и 220 Вт·ч/л. Батарея имеет модульную конструкцию. Модули с энергией 20 кВт·ч состоят из 66 последовательно соединенных элементов. Элементы состоят из кассетных анодов, содержащих пасту из порошкообразного цинка, ингибитора коррозии и раствора электролита, рамок-токоотводов и сепараторов (конвертов) с раствором электролита. С двух сторон анодов находятся воздушные электроды, содержащие активный катализатор восстановления кислорода. Один элемент имеет номинальную емкость 246 А·ч при степени использования цинка 80 %. Номинальное напряжение элементов в батарее при нормированном токе разряда $C/4$ составляет 1,16 В. Изменение вольт-амперной характеристики по мере разряда приведено на рис. 4.11.1. Основной вклад в потерю напряжения вносит поляризация воздушного электрода. По мере разряда элемента мощность его уменьшается (рис. 4.11.2). Глубине разряда 100 % соответствует степень использования цинка 80 %. Оставшиеся 20 % цинка являются резервом, который не допускает, чтобы ХИТ остался без реагента. Этот резерв может быть использован, но при мень-

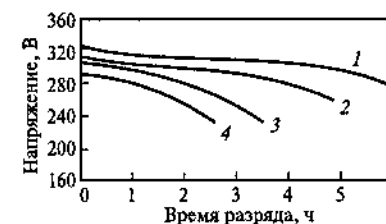
Таблица 4.11.1. Параметры батарей воздушно-цинковых перезаряжаемых элементов фирмы EFL

Параметр	Модуль	Батарея для электромобиля
Число элементов	66	528
Емкость при нормированном токе $C/5$, А · ч:		
при глубине разряда 100 %	246	492
резерв	25	50
суммарная емкость	271	542
Напряжение, В:		
номинальное при нормированном токе $C/5$	77	306
при максимальной мощности	46	185
Энергия при нормированном токе $C/5$, кВт · ч:		
при глубине разряда 100 %	18,8	150
резерв	1,6	13
суммарная	20,4	163
Мощность, кВт:		
при нормированном токе $C/5$	3,8	30
максимальная при глубине разряда 80 %	9,3	74
Масса, кг	89	758
Объем, л	76	648
Удельная энергия, Вт · ч/кг	230	215
Удельная энергия, Вт · ч/л	269	252
Удельная мощность, Вт/кг:		
при нормированном токе $C/5$	49	46
при максимальной мощности	105	98
Плотность мощности, Вт/л:		
при нормированном токе $C/5$	49	46
при максимальной мощности	122	115

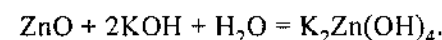
ших значениях мощности ХИТ (см. рис. 4.11.2). Разрядное напряжение при нормированном токе 0,2 С мало изменяется во время разряда (рис. 4.11.3). Параметры батарей элементов приведены в табл. 4.11.1. После истощения аноды заменяются с помощью специального автомата. Замена анодов из модуля с энергией 20 кВт · ч проводится в течение минуты. Использованные аноды регенерируются на специаль-

Рис. 4.11.3. Разрядные кривые батарей воздушно-цинковых элементов при нормированном токе:

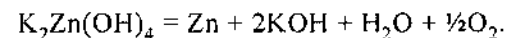
1 — 0,18С; 2 — 0,23С; 3 — 0,32С; 4 — 0,4С [4.11.1]



ных станциях, которых фирмой создано уже несколько. Сначала оксид цинка растворяется в растворе КОН:



Затем электролизом выделяется цинк и регенерируется щелочь:



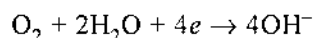
Электролиз проводится в растворе, содержащем 30—40 г/л цинка в виде цинкат-ионов и КОН (7—8 М), в электролизере с никелевыми анодами и магниевыми катодами при температуре 40—70 °С и плотности тока 1—2 кА/м² [4.11.2]. Анод активируется поверхностным скелетным никелевым катализатором. С магниевого катода легко снимается цинковый порошок, который имеет удельную площадь поверхности порядка 1 м²/г. Полученный порошок был достаточно коррозионно-устойчив, скорость его коррозии в ХИТ при 30 °С не превышала 1 % в неделю. Пасту из осажденного и не использованного при разряде порошка цинка и электролита помещают в коллекторную рамку и затем в сепаратор. Предприятия по регенерации анодов созданы в Израиле, Германии, Италии и Швеции.

Эффективный КПД с учетом расхода энергии на регенерацию цинка составляет 47 %, а стоимость батарей — 75—125 долл. США/(кВт · ч) [4.11.1]. К достоинствам воздушно-цинковых механически перезаряжаемых ХИТ можно отнести высокую удельную энергию, постоянство разрядного напряжения, невысокую стоимость и экологическую безопасность. Однако для них характерны и недостатки: низкая удельная мощность, которая уменьшается при снижении температуры и по мере разряда ХИТ, и сложная система обслуживания. Механически перезаряжаемый ХИТ разрабатывается для электромобиля и других транспортных систем. Расчетное значение потребления энергии пассажирским электромобилем массой 1300 кг (без учета массы ХИТ) составляет в случае применения воздушно-цинковых ХИТ фирмы EFL 192 Вт · ч/км. Расчетное значение потребления энергии грузовым элект-

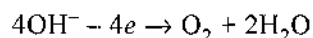
тромобилем массой 3500 кг (с учетом массы груза, но без учета массы ХИТ) составляет 339 Вт · ч/км. Удельное расчетное потребление энергии электромобилем с воздушно-цинковым ХИТ было ниже расчетного потребления энергии электромобилями с никель-металлгидридными, свинцовыми и никель-хлоридно-натриевыми аккумуляторами. Электромобили с механически перезаряжаемыми воздушно-цинковыми ХИТ проходят испытания на нескольких типах электромобилей. Испытания электромобилей «Мерседес» и «Опель», используемых почтовым агентством ФРГ, с ХИТ фирмы EFL показали, что они имеют пробег между заменами анодов 300—400 км.

4.11.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ХИТ

Проблемы воздушного электрода. Лимитирующие стадии и кинетика прямой реакции восстановления кислорода при разряде аккумулятора



отличаются от таковых обратной реакции выделения кислорода



при заряде аккумулятора. Соответственно катализаторы прямой реакции могут оказаться неактивными в обратной реакции. Реакцию восстановления кислорода ускоряют платиновые металлы, серебро, оксиды кобальта, марганца, некоторые шпинели и перовскиты, макроциклические соединения (например, фталоцианины и порфирины) и их полимеры [2.7.1]. Реакцию анодного выделения кислорода, протекающую при заряде аккумулятора, ускоряют никель и некоторые оксиды (MnO_2 , RuO_2 - TiO_2 , IrO_2 , RhO_3). Она протекает при высоких анодных потенциалах, при которых многие катализаторы и их носители неустойчивы. В качестве устойчивых носителей обратимого воздушного электрода могут служить графитизированная ткань, термообработанная при высоких температурах сажа и никель. Предложены три подхода к решению проблемы катализатора: применение бифункционального катализатора (для прямой и обратной реакций), либо композиции из двух катализаторов в одном слое, двух катализаторов в разных слоях электрода. В качестве бифункциональных предложено несколько катализаторов [2.7.1]: серебро, оксиды иридия и родия, бронза — $\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$, пироксиды — $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Pb}$ или Bi ; $\text{B} = \text{Ru}$ или Ir), перовскиты — ABO_3 ($\text{A} = \text{La}$ или Ca ; $\text{B} = \text{Co}$, Ni или Mn), пирополимеры, NiO_x , CoO_x . Сравнительные данные по активно-

Таблица 4.11.2. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления его из воздуха при плотности тока 100 мА/см² при 298 К на различных катализаторах [2.7.1, 4.11.3]

Катализатор	ΔE , мВ	Катализатор	ΔE , мВ
$\text{Pb}_2\text{Ru}_{1,42}\text{Pb}_{0,58}\text{O}_7$	392	LaNiO_3	620
$\text{Na}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$	532	$\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$	637
$\text{Pb}_2\text{Ir}_{2-x}\text{Pb}_x\text{O}_7$	557	Электрод с Ag	910
RhO_3	587	Электрод с ПП*	950
Ni-MnO_2	900	NiO-CoO	1200
$\text{LiMn}_{1,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_4$	700	$\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_2$	750

* Пиролизированный полимер макроцикла кобальта (пирополимер).

стям некоторых из них приведены в табл. 4.11.2. О. Хаас с сотрудниками создали перезаряжаемый воздушный электрод с бифункциональным катализатором $\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{CoO}_3$ [4.11.4]. Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода на этом электроде при плотности тока 100 мА/см² была 900—950 мВ.

В МЭИ [2.7.1] разработан двухслойный пористый гидрофобизированный воздушный электрод, не содержащий платиновых катализаторов и способный циклироваться (рис. 4.11.4, а). Бифункциональным катализатором служил пиролизированный макроцикл кобальта — пирополимер (ПП*), созданный в ИНЕОС РАН и Ивановском государственном химико-технологическом университете. Дальнейшие работы показали, что более высокую активность и стабильность имеет трехслойный электрод с никелевым слоем, активным в реакции выделения кислорода, средним слоем с катализатором восстановления кислорода (диоксидом марганца, перовскитом или пирополимером) и диффузионным слоем для подвода воздуха (рис. 4.11.4, б). Разность потенциалов выделения кислорода и восстановления кислорода воздуха на таких электродах состав-

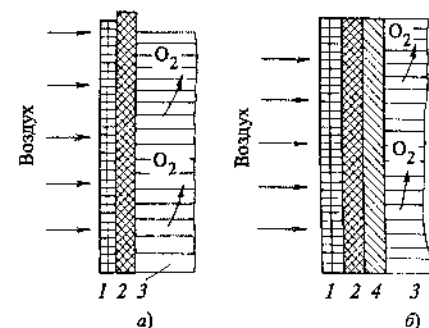
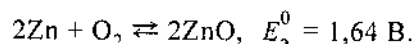
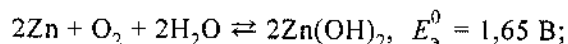


Рис. 4.11.4. Схемы двухслойного (а) и трехслойного (б) воздушных электродов:

1 — диффузионный слой с токоотводом; 2 — активный слой; 3 — раствор электролита; 4 — никелевый пористый слой для выделения кислорода

ляла 700—800 мВ. Таким образом, в воздушно-цинковых перезаряжаемых ХИТ могут использоваться достаточно активные и стабильные двухслойные электроды с бифункциональным катализатором или трехслойные электроды с двумя катализаторами.

Проблемы цинкового электрода. При разработке воздушно-цинковых перезаряжаемых ХИТ возникают серьезные проблемы цинкового электрода (дендритообразование, перемещение активной массы и коррозия). Дендриты (тонкие ветвистые кристаллы) могут прорасти до положительного электрода и, вызывая короткое замыкание, выводить аккумулятор из строя. Перемещение активной массы при циклировании аккумулятора приводит к неравномерному распределению плотности тока и пассивации цинка на отдельных участках и снижению емкости. Эти проблемы удастся в значительной мере решить при переходе на вторичный процесс разряда цинка, т.е. с получением гидроксида и оксида цинка:



Для этого используют щелочной раствор, насыщенный оксидом цинка, вводят добавки, снижающие растворимость цинка (KF и K_2CO_3), добавляют волокна в состав электрода, применяют устойчивые двухслойные ультрапористые сепараторы [2.7.1]. Для снижения скорости коррозии цинка вводят ингибиторы коррозии в состав анода, например PbO , и в электролит (например, некоторые амины).

Конструкции и параметры перезаряжаемых ХИТ. Фирма AER Energy Resources разработала призматический воздушно-цинковый портативный ХИТ, предназначенный для ноутбуков и другой электронной аппаратуры емкостью $20 \text{ А} \cdot \text{ч}$ [O.21]. Элемент состоит из высокопористого цинкового анода, матричного электролита в высокопористом сепараторе и тонкого двухслойного воздушного электрода. Размеры элемента $135 \times 76 \times 12,2 \text{ мм}$. К особенностям конструкции этого ХИТ можно отнести наличие устройства для управления скоростью поступления воздуха (от нулевой до максимальной, соответствующей току пика мощности 3 А). Разрядная кривая при умеренных скоростях разряда достаточно пологая (рис. 4.11.5). Диапазон рабочих температур — от 5 до $+35^\circ \text{C}$. Батарея заряжается при постоянном токе в две стадии. Сначала заряд до достижения около 85% емкости проводится при умеренной скорости (см. рис. 4.11.5), затем скорость заряда уменьшается. Для полного заряда батареи требуется 24 ч . Коэффициент полезного

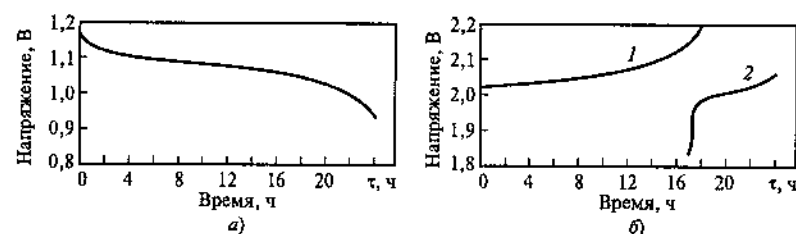


Рис. 4.11.5. Разрядная (а) при нормированном токе $0,05\text{C}$ и зарядные (б) при нормированных токах $0,0625\text{C}$ (кривая 1) и $0,025\text{C}$ (кривая 2) воздушно-цинкового электрически перезаряжаемого ХИТ [O.21]

действия близок к 50% . Для увеличения срока службы необходимо контролировать скорость заряда и не допускать перезаряда. Параметры ХИТ приведены в табл. 4.11.3. Фирма Dreisbach Electromotive, Inc. разработала ХИТ планарного типа биполярной конструкции, предназначенный для электромобиля [O.21]. Анод готовится из порошкового цинка. Электролит (KOH) содержит загуститель. Размеры одного элемента $330 \times 350 \times 7,5 \text{ мм}$, масса 1 кг . Для устойчивой работы ХИТ регулируется влажность воздуха и удаляется CO_2 . Параметры ХИТ приведены в табл. 4.11.3. При кратковременных разрядах удельная мощность может быть увеличена, но при этом снижается удельная энергия. К основным недостаткам фирма относит невысокую удельную мощность и ограниченный срок службы сепаратора (матрицы).

В Швейцарии [4.11.4—4.11.6] разрабатывается воздушно-цинковый аккумулятор емкостью $20 \text{ А} \cdot \text{ч}$ и напряжением 12 В . Анод площадью $100\text{—}200 \text{ см}^2$ состоит из порошков оксида цинка (84%), целлюлозы (10%), фторопласта (4%) и PbO (2%). Применяется целлюлоза с длиной волокон более 5 мм . Паста наносится на оцинкованную

Таблица 4.11.3. Параметры электрически перезаряжаемых воздушно-цинковых ХИТ

Разработчик	Напряжение разряда, В	Энергия, Вт · ч	Удельная энергия, Вт · ч/кг	Удельная мощность, Вт/кг	Ресурс, циклы (часы)	Источник
AER Energy Resources	5	100	130	10	(400)	[O.21]
Dreisbach Electromotive, Inc.	1,3—1,0	120	180	10	(1500)	[O.21]
Paul Shererer Institute	1,3—1,0	15—240	120	60	500	[4.11.4, 4.11.5]

медную сетку. Электрод сушится при 110 °С, обертывается тремя слоями сепаратора Celgard (с эффективными размерами пор 0,02 мкм) и пропитывается раствором электролита, состоящего из КОН (15 %), ZnO (насыщенного) и KF (1,5 М). Электрод формируется в течение трех циклов (C/25—C/30). Двухслойный воздушный электрод изготавливается методом каландрования. Активный слой содержит перовскитовый катализатор (с размерами частиц 2 мкм) на носителе из графитизированной сажи и фторопласт (15 %). Диффузионный слой состоит из графитизированной сажи и фторопласта. Из табл. 4.11.3 следует, что воздушно-цинковые ХИТ характеризуются высокими значениями удельной энергии, однако их удельная мощность относительно невелика. За последние годы удалось существенно повысить ресурс и удельную мощность этих ХИТ. Так разработчики показали возможность достижения удельной мощности до 200 Вт/кг. Стоимость ХИТ оценивается в 120—130 долл. США/(кВт · ч). К недостаткам ХИТ следует отнести относительно невысокий КПД (40—45 %) и чувствительность к перезаряду.

Список литературы к разд. 4.11

4.11.1. **The Electric Fuel Zn-air mechanically rechargeable battery system for electric vehicles** / B. Koretz, Y. Harats, J. R. Goldstein, M. Korall // *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries* / Ed. V. Barsukov, F. Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996. P. 143—158.

4.11.2. **Electric Fuel Zn-air system: zinc regeneration update** / J. R. Goldstein, N. Lapidot, M. Aguf, I. Geklin, M. Givon // *Batteries for portable application and electric vehicles* / Ed. C.F. Holmes and A.R. Landgrebe. Pennington, N.J.: The Electrochemical Society, Inc., 1997. P. 881—882.

4.11.3. **Electrocatalytic activity of $\text{LiCO}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M = Ni or Fe) synthesized at low temperatures for oxygen evolution / reduction in alkaline solution**. N. Li, J. Li, L. Yang, H. Gao, S. Li, B. Lin // *Electrochim. Acta*. 2000. V. 46. P. 717.

4.11.4. **Muller S., Striebel K., Haas O.** A stable and powerful catalyst for bifunctional air electrodes // *Electrochim. Acta*. 1994. V. 39. P. 1661—1668.

4.11.5. **Schlatter C., Comninellis Ch., Muller S.** // *Chimia*. 1995. V. 49. P. 27.

4.11.6. **Muller S., Holzer F., Haas O.** Progress towards a 20 Ah / 12 V electrically rechargeable zinc/air battery // *Batteries for portable application and electric vehicles* / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 1997. P. 859—868.

Раздел 4.12 БРОМНО-ЦИНКОВЫЕ АККУМУЛЯТОРНЫЕ УСТАНОВКИ

СОДЕРЖАНИЕ

4.12.1. Введение

4.12.2. Электродные и токообразующая реакции и проблемы ХИТ

4.12.3. Конструкции и параметры АУ

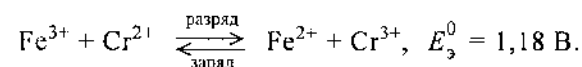
Список литературы к разд. 4.12

4.12.1. ВВЕДЕНИЕ

Бромно-цинковые аккумуляторы относятся к аккумуляторным установкам (АУ), содержащим кроме батареи аккумуляторов контуры циркуляции растворов реагента и электролита, емкости для хранения электролита и другие системы. Кроме бромно-цинковых разрабатывались хлорно-цинковые и редокс-АУ.

Хлорно-цинковые АУ разрабатывались в 70—80-х годах в США и Японии [О.7, О.13, О.14, О.20, О.21]. В аккумуляторах окислителем служил хлор, который хранился в специальной емкости в виде твердого хлоридрата $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Циркуляционный контур включал насосы, газожидкостный сепаратор, емкость для хранения хлоридрата, теплообменники и систему автоматики. Были созданы и испытаны установки мощностью до 125 кВт и энергией до 500 кВт · ч, имеющие удельную энергию при 4-часовом режиме разряда 70—150 Вт · ч/кг и 80—180 кВт · ч/м³. Эффективный суммарный КПД установок (отдача по энергии) достигал 75—80 %. Несмотря на высокие энергетические параметры и другие достоинства хлорно-цинковых установок, их разработка к началу 90-х годов прекратилась из-за сложности технологии и, возможно, токсичности хлора.

Редокс-АУ разрабатывались в США, Японии и Австралии [О.13, О.21, О.23, 4.12.1] в 70—90-х годах. Наиболее разработанной была установка, у которой в аккумуляторе взаимодействуют ионы железа и хрома разных степеней окисления согласно уравнению токообразующей реакции



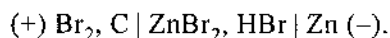
Анодное и катодное отделения аккумулятора разделены анионообменной или микропористой мембраной. Растворы анолита (под-

кисленный раствор хлоридов хрома) и католита (подкисленный раствор хлоридов железа) прокачиваются вдоль электродов. Установка состоит из батареи аккумуляторов, двух контуров циркуляции с насосами и емкостями для хранения реагентов и системы контроля и автоматики. Были созданы и испытаны установки мощностью 1 и 13 кВт (в США в начале 80-х), а 10 и 60 кВт (в Японии в 80-х годах). Они имели высокий КПД (80—83 %) и невысокую стоимость, однако, удельные электрические параметры были невелики (20—30 Вт · ч/кг, 10—30 кВт · ч/м³ и 3—10 Вт/кг). Несколько более высокими электрическими параметрами характеризовались установки на основе редокс-аккумулятора, в котором используются две редокс-пары: V(+2) | V(+3) и V(+5) | V(+4) [4.12.1]. Из-за сложности технологии и низких удельных параметров редокс-аккумуляторы пока не нашли практического применения.

Бромно-цинковая электрохимическая система имеет высокие значения ЭДС и теоретической удельной энергии, состоит из относительно недорогих компонентов, поэтому имеет перспективу применения в аккумуляторе. Первый патент на бромно-цинковый аккумулятор был получен еще в 1885 г. [O.21], однако из-за трудностей решения некоторых проблем (образование дендритов на цинке и проницаемость брома к аноду) длительное время этот аккумулятор практически не интересовал специалистов. Интерес к разработке бромно-цинкового аккумулятора появился в 70—80-х годах в связи с разработкой электромобилей и созданием систем для выравнивания графика нагрузок в энергосетях, резервирования энергии и регулирования частоты [O.13, O.21, O.23, 4.12.2—4.12.4]. Первоначально работы проводились в фирмах Gould и Exxon Research and Engineering Co (США), затем к разработке аккумуляторов подключились другие фирмы и лаборатории: Energy Research Co, Johnson Controls Battery, Sandia Nat. Lab. (США), SEA (Австрия), Toyota Motor Co, New Energy Technology, Meidensha Co (Япония) и Sherwood Industries (Австралия). К настоящему времени созданы и испытаны аккумуляторные установки большой энергией (до 4000 кВт · ч) и мощности (до 1 МВт).

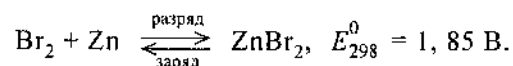
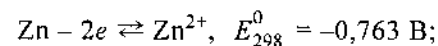
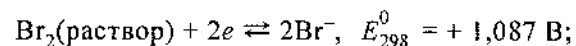
4.12.2. ЭЛЕКТРОДНЫЕ И ТОКООБРАЗУЮЩАЯ РЕАКЦИИ И ПРОБЛЕМЫ ХИТ

Электрохимическая система ХИТ может быть представлена схемой



ХИТ имеет биполярную конструкцию, на одной стороне биполярного углепластикового электрода происходят окисление цинка и вос-

становление его ионов, на другой стороне — восстановление брома и окисление его ионов. Электродные и токообразующая реакции могут быть представлены уравнениями



Реальные процессы протекают сложнее. Так, бром с ионами брома образует полибромиды Br_n^- . Процессы разряда и заряда осложняются коррозией цинка, выделением водорода и образованием дендритов цинка при заряде, растворением брома в растворе электролита, диффузией к аноду и взаимодействием с цинком (саморазрядом). Кроме того, при повышении температуры происходит частичное испарение токсичного брома. Для торможения проникновения брома к аноду анолит отделяют от католита микропористым сепаратором. Для снижения растворимости и летучести брома в электролит вводят амины: N-метил-N-этилморфолин бромид, тетраэтиламмоний или смесь N-метил-N-этилморфолин бромида с N-метил-N-этиλπирролидин бромидом. Комплексное соединение полибромида с аминами образует жидкую фазу, которая практически не растворима в водном растворе. Скорость саморазряда в аккумуляторе с комплексными соединениями брома и с сепаратором при комнатной температуре составляет 0,1 %/ч. Для подавления дендритообразования в электролит вводят добавки, а для снижения скорости коррозии — ингибиторы. Анолитом служит раствор ZnBr_2 и HBr (pH > 3) с добавками, а католитом — смесь комплекса брома с раствором ZnBr_2 и HBr (pH = 1,5—3). Для увеличения электрической проводимости и удельной мощности в электролиты аккумуляторов вводят хлорид аммония или калия. Растворы прокачиваются вдоль двух сторон биполярного электрода.

4.12.3. КОНСТРУКЦИЯ И ПАРАМЕТРЫ АУ

Схема установки. Кроме батареи аккумуляторов АУ включает два контура циркуляции, две емкости для хранения реагентов (рис. 4.12.1), а также теплообменник, сепаратор для отделения водорода и систему контроля и автоматики. При последовательном соединении аккумуляторов в батарею возникают токи утечки через каналы подвода и распределения реагентов, которые могут быть

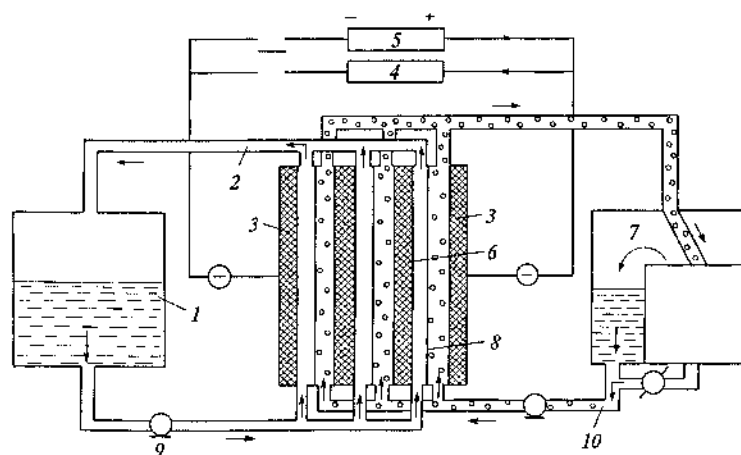


Рис. 4.12.1. Схема бромно-цинковой АУ с трехэлементной батареей:

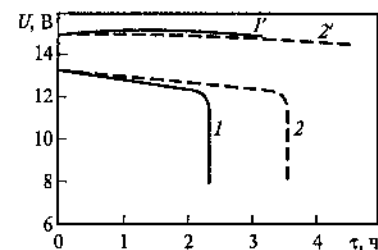
1 — емкость для хранения анолита; 2 — контур циркуляции анолита; 3 — концевые электроды; 4 — нагрузка; 5 — зарядное устройство; 6 — биполярные электроды; 7 — емкость для католита; 8 — микропористый сепаратор; 9 — насосы; 10 — контур циркуляции католита

снижены путем уменьшения площади сечения подводящих и распределительных каналов, однако при этом возрастают гидравлические сопротивления и потери энергии на прокачку растворов. Поэтому выбирают оптимизированные значения площади сечения подводящих и распределительных каналов. Для снижения токов утечки уменьшают число последовательно соединенных элементов. В качестве конструкционного компонента, устойчивого при контакте с бромом, нашел применение полиэтилен высокого давления, упрочненный стекловолокном.

Параметры. Разрядное напряжение аккумулятора при плотности тока 0,2—0,5 кА/м² имеет диапазон 1,75—1,70 В и линейно уменьшается с увеличением плотности тока. Разряд прекращается при напряжении не ниже 1 В. На рис. 4.12.2 приведены кривые изменения напряжения разомкнутой цепи и разрядные кривые батареи аккумуляторов с энергией 1 кВт·ч. КПД по напряжению батарей составляет 83—90 %, по емкости — 75—78 %, по энергии — 62—70 %. Кривая зависимости отдачи по энергии от рабочей температуры проходит через максимум при температуре 22—30 °С. Снижение отдачи по энергии при повышении температуры выше оптимальной вызвано ускорением саморазряда из-за проникновения брома к аноду и

Рис. 4.12.2. Разрядные характеристики батареи бромно-цинковых аккумуляторов энергией 1 кВт·ч:

1 — после заряда до 600 А·ч/м²; 2 — после заряда до 900 А·ч/м²; 1' и 2' — кривые изменения напряжения разомкнутой цепи



ускорением коррозии цинка. Отдача по энергии АУ ниже отдачи по энергии батареи аккумуляторов вследствие потребления энергии на собственные нужды (несколько процентов). Ресурс батареи аккумуляторов составляет более 1000 циклов. Удельная энергия АУ при 4—8-часовых режимах разряда лежит в диапазоне 40—75 Вт·ч/кг и 20—70 Вт·ч/м³. Удельная мощность при 1—0,3-часовых режимах разряда находится в диапазоне 30—100 Вт/кг. Большое значение для бромно-цинковой АУ имеет ее экологическая безопасность, так как жидкий и газообразный бром токсичен (ПДК = 0,04 мг/м³ в воздухе населенных пунктов). Однако упругость паров брома, находящегося в составе комплекса, более чем на порядок ниже упругости паров жидкого брома. Бром имеет очень резкий запах, поэтому легко обнаруживается даже при малой его концентрации в атмосфере. Тем не менее, проблема экологической безопасности может возникнуть при значительном повышении температуры и при авариях.

Области применения. Бромно-цинковые АУ предназначены в основном для энергообеспечения электромобилей и выравнивания графика нагрузок в энергосистемах. Работы в первом направлении ведутся в Австрии с 1983 г. фирмой SEA [4.12.3] и в Японии фирмой Toyota Motor Co [O.21]. Наиболее продвинуты работы у фирмы SEA, которая создала АУ с энергией в диапазоне от 5 до 45 кВт·ч [4.12.3]. Параметры АУ приведены в табл. 4.12.1.

Таблица 4.12.1. Некоторые параметры бромно-цинковых АУ фирм SEA и Meidensha Co

Параметр	Фирма SEA	Фирма Meidensha Co
Мощность, кВт	—	1000
Энергия, кВт·ч	45	4000
Напряжение, В	216	1186
Удельная энергия, кВт·ч/кг	65	26
КПД, %	62—70	66

Установки фирмы SEA проходят испытания на нескольких типах электромобилей, например: в Австрии на почтовом электромобиле, который развивает скорость до 100 км/ч и при скорости 50 км/ч проходит 220 км без подзарядки; в Германии на небольшом спортивном электромобиле, который имел пробег без подзарядки 150—180 км. Суммарная энергоемкость ежегодно производимых фирмой SEA бромно-цинковых АУ составляет 4000 кВт · ч.

В Японии разработка бромно-цинковых АУ, предназначенных для выравнивания графика нагрузок в энергосетях, началась с 80-х годов фирмой Meidensha Co совместно с энергетической кампанией Kyushu Electric Power Co [4.12.4]. Были созданы установки мощностью 1; 10; 60 и 1000 кВт. Параметры установки мощностью 1000 кВт приведены в табл. 4.12.1. Ее испытание началось в 1991 г. Установка состоит из модулей мощностью по 50 кВт, включающих две последовательно соединенные батареи. Батарея состоит из 24 параллельно соединенных блоков, каждый из которых имеет 30 последовательно соединенных элементов. В элементах используются электроды площадью 1600 см². Продолжительность разряда 4 ч при токе 1 кА и 8 ч при токе 500 А.

Фирма Johnson Controls Battery разработала установку с энергией 15 кВт · ч, имеющей отдачу по энергии 75 % и более [O.21].

Список литературы к разд. 4.12

- 4.12.1. **Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox-battery** / M. Skyllas-Kasados, D. Kasherman, D. R. Hong, M. Kasacos // J. Power Sources. 1991. V. 35. P. 399—400.
- 4.12.2. **Eustace D.J.** Bromine complexation in zinc-bromine circulating batteries. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 528. N. 5.
- 4.12.3. **Tomazic G.S.** The zinc-bromine battery development by S.E.A. // Proc. 11th Int. Electric Vehicles Symp. Italy, 1992.
- 4.12.4. **Status of «Moonlight Project» on advanced battery electric energy storage systems** / S. Furuta, T. Hirabayashi, K. Satoh, H. Satoh // Proc. 3d Int. Conf. on batteries for utility energy storage. Kobe. Japan. 1991. P. 49—53.

Раздел 4.13 ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ И БАТАРЕИ

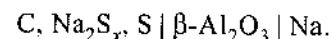
СОДЕРЖАНИЕ

- 4.13.1. Серно-натриевые аккумуляторы
 - 4.13.2. Аккумуляторы системы хлорид металла-натрий
 - 4.13.3. Высокотемпературные литиевые аккумуляторы
- Список литературы к разд. 4.13

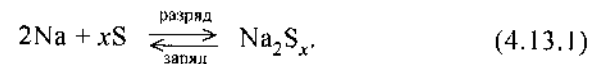
4.13.1. СЕРНО-НАТРИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

В 1967 г. сотрудники фирмы Ford сообщили о разработке нового аккумулятора, в котором окислителем служила сера, восстановителем — натрий, а электролитом — β -алюминат натрия (β - Al_2O_3). Вскоре исследования и разработки этого аккумулятора развернулись во многих странах мира [O.12, O.13, O.20, O.21, O.23, 4.13.1—4.13.3]. Этот интерес к серно-натриевому аккумулятору объясняется высоким значением теоретической удельной энергии, не дефицитностью и невысокой ценой реагентов и исходных компонентов электролита.

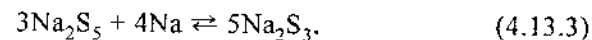
Принцип работы и токообразующая реакция. Электрохимическая система может быть записана в виде



Интервал рабочей температуры 300—350 °С. При этой температуре сера, натрий и продукты реакции — сульфиды натрия Na_2S_x при $x \geq 3$ находятся в расплавленном состоянии. Твердый электролит $\beta = \text{Al}_2\text{O}_3$ имеет проводимость по ионам Na^+ . Токообразующую реакцию можно представить в виде



Процесс восстановления серы обычно проводят до Na_2S_3 . При дальнейшем восстановлении образуются продукты (Na_2S_2 , Na_2S), которые при температуре 300—350 °С находятся в твердом состоянии, что осложняет работу элемента. Реакция (4.13.1) протекает минимум в две стадии:



Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора при рабочей температуре находится в диапазоне 2,08—2,07 В.

Электролиты. В серно-натриевом аккумуляторе в основном применяется β -алюминат натрия, используются также натрийпроводящие стекла. Проявляется также интерес к другим высокопроводящим электролитам с проводимостью по ионам натрия, например $\text{Na}_2\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$, имеющему проводимость $20 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при 300°C . Электролит β -алюминат натрия имеет состав $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$. Существует несколько модификаций этого соединения, две из них $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 8\text{—}11$) и $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 3\text{—}5$) представляют интерес для разработчиков аккумулятора. Идеальная кристаллографическая структура β -алюмината натрия представляет собой шпинельные блоки, между которыми находятся слои, состоящие из ионов натрия и кислорода. Элементарная ячейка $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ состоит из двух, а ячейка $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ из трех шпинельных блоков.

Электрическая проводимость поликристаллического $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{573} = 3\text{—}5 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$) значительно ниже проводимости монокристаллического $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\sigma_{573} = 20\text{—}33 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$), проводимость $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ в 2—5 раз выше. Добавление оксидов лития и магния к $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению проводимости и стабилизации последнего. Применяемые в настоящее время поликристаллические электролиты имеют проводимость $\sigma = 10\text{—}28 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при $300\text{—}350^\circ\text{C}$.

Разработка аккумулятора на первом этапе тормозилась в значительной мере из-за малого ресурса электролита, обусловленного увеличением электронной проводимости и появлением микротрещин при циклировании. Ресурс удалось значительно повысить (число циклов до 1200—5000, суммарный заряд $20 \text{ мА} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$) путем тщательной очистки исходных материалов, особенно от кальция, применением однородных по размеру исходных частиц электролита (2—4 мкм) и совершенствованием технологии. Твердые электролиты имеют форму либо тонкостенных (толщиной 1—4 мм) пробирок (длиной до 0,6 м), либо тонких дисков.

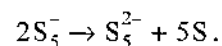
Технология изготовления электролита включает ряд стадий:

прокаливание при температуре $1200\text{—}1400^\circ\text{C}$ смеси $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с карбонатом натрия с добавкой небольшого количества Li_2O (0,7 %) или MgO ;

формование электролита путем изостатического прессования при 400 МПа, экструзии или электрофоретического осаждения из раствора порошка в органическом растворителе;

спекание при температуре $1500\text{—}1700^\circ\text{C}$ в герметичном сосуде (для предотвращения улетучивания Na_2O), изготовленном обычно из MgO .

Положительные электроды. При разряде сера восстанавливается до полисульфидов натрия Na_2S_5 , Na_2S_3 . При заряде происходит электроокисление полисульфидов до серы или полисульфидов с высоким содержанием серы. Процесс на электроде очень сложен, наряду с электрохимическими протекают химические стадии, например



Элементарная сера не проводит электрический ток. Поэтому ее помещают в пористую графитовую матрицу. К концу разряда образуется двухфазная система: жидкая сера и жидкие полисульфиды. При этом сера может изолировать электролит от токоотвода, что приводит к повышению внутреннего сопротивления аккумулятора. Для предотвращения этого явления обеспечивают тесный контакт пористого графита с электролитом. Кроме того, на поверхность электролита наносят слой, состоящий из смеси войлокообразных глинозема и графита, хорошо смачиваемой полисульфидами натрия, что ускоряет перемещение полисульфидов к электролиту. В аккумуляторе с таким электродом обеспечивается почти полное окисление полисульфидов до серы за относительно короткое время (до 95 % за 5 ч). Однако при высокой плотности тока (выше $1 \text{ кА}/\text{м}^2$) полностью окислить полисульфиды до серы не удастся.

Так как расплавленная сера очень агрессивна, то токоотводами положительного электрода может быть лишь ограниченный круг проводников, устойчивых по отношению к сере, таких, как молибден, хром и алюминий. Обычно используется алюминий, покрытый слоем сплава с высоким содержанием хрома и тонким слоем графита.

Отрицательные электроды. На электроде протекает обратимый процесс



Реакция идет с высокой скоростью. К нежелательным явлениям при работе электрода относится неполное смачивание электролита натрием, возникающее при повышении температуры выше некоторого предельного значения, зависящего от структуры и состава электрода. Ухудшение смачивания происходит при наличии в электролите некоторых примесей (например, кальция и др.). Для улучшения смачивания натрием электролит покрывают тонким слоем свинца, осаждаемого из ацетата свинца.

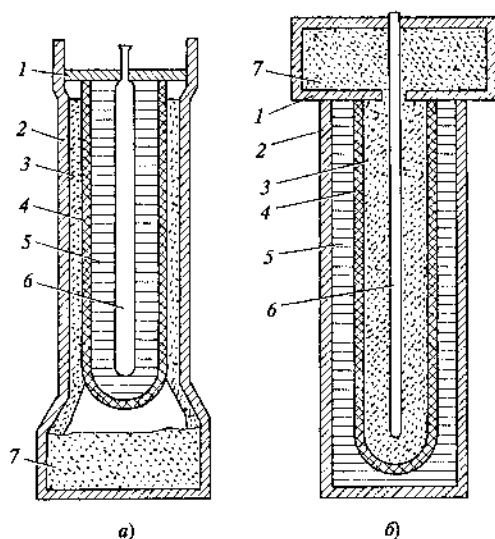


Рис. 4.13.1. Схемы серно-натриевого аккумулятора с центральным серным электродом (а) и с центральным натриевым электродом (б):
 1 — крышка; 2 — корпус; 3 — отрицательный электрод; 4 — электролит; 5 — положительный электрод; 6 — токоотвод; 7 — резервуар с натрием

Конструкции аккумуляторов. Большинство аккумуляторов имеет трубчатую конструкцию. Применение дисковых и других плоских электродов связано с большими

трудностями герметизации аккумуляторов. Используются две разновидности трубчатых аккумуляторов (рис. 4.13.1). В одной из них внутри трубчатого электролита находится натриевый электрод (рис. 4.13.1, б), в другой — серный электрод (рис. 4.13.1, а). Применение центрального серного электрода упрощает решение антикоррозионных задач. В одном из вариантов аккумулятора трубки электролита длиной 0,3 м с толщиной стенки $1,8 \cdot 10^{-3}$ м и внешним диаметром $3,3 \cdot 10^{-2}$ м заполняются графитовым волокном, пропитанным серой. Около электролита графит находится в смеси с глиноземом. Токоотводом служит алюминий, защищенный слоями никрома и графита. Электролит с центральным серным электродом помещают в трубку (корпус). В кольцевом зазоре между корпусом и электролитом находятся графитовые шарики, промежутки между которыми заполнены натрием. Графитовый наполнитель нужен для уменьшения количества свободного натрия, который может взаимодействовать с серой при образовании трещин или разрушении электролита. Аккумулятор имеет емкость 88 А · ч, массу 1,06 кг, удельную энергию при двухчасовом разряде 140—125 Вт · ч/кг.

Большинство разработчиков используют конструкцию аккумулятора с центральным натриевым электродом (см. рис. 4.13.1, б). В этом случае сера находится в кольце между электролитом и корпусом. Для повышения безопасности работы камеру натриевого электрода за-

Таблица 4.13.1. Параметры высокотемпературных аккумуляторов

Система	U_p , В	J_p , кА/м ²	W_{mc} , Вт · ч/кг	W_v , кВт · ч/м ³	P_m , Вт/кг	Паработка, циклы
S β -Al ₂ O ₃ Na (аккумулятор)	1,95—1,7	0,4	120—200	190—300	130—60	500—1000
S β -Al ₂ O ₃ Na (АБ)	—	0,5	90—120	130—180	110—200	300—500
FeS LiCl, LiBr, LiI, MgO Li-Al (аккумулятор)	1,3—0,9	0,4—0,8	80—140	—	90—135	100—500
FeS ₂ LiCl, LiBr, LiI, MgO Li-Al (аккумулятор)	1,7—1,2	—	160—175	—	175—160	400—700
NiCl ₂ NaCl, AlCl ₃ , β -Al ₂ O ₃ Na (АБ)	2,3—1,9	0,45	88—98	95—140	65—110	До 1000
FeCl ₂ NaCl, AlCl ₃ , β -Al ₂ O ₃ Na (АБ)	2,3—1,6	0,45	73—88	95—103	—	1000

полняют пористыми веществами из керамики, стекла или металла. Для герметизации аккумуляторов применяется α -Al₂O₃.

Для повышения коррозионной стойкости применяются многослойные корпуса. Например, японская фирма Yuasa Battery предложила корпус, состоящий из слоев Fe-Cr-Al-сплава, диффузионного слоя Al и Cr в стали, хромированной малоуглеродистой стали и графитового покрытия. Конструкции аккумуляторов фирмы постоянно совершенствуются. Длина трубки электролита увеличилась от 200 до 530 мм, диаметр от 22 до 51 мм, толщина электролита от 1 до 2,6 мм. С 1970 по 1982 г. емкость аккумулятора возросла от 9 до 260 А · ч, энергия — от 15 до 450 Вт · ч. Аккумуляторы емкостью 50—200 А · ч с удельной энергией 85—150 Вт · ч/кг, удельной мощностью 60—130 Вт/кг и наработкой до 1000 циклов разработала фирма General Electric (США), однако в середине 80-х годов фирма работы в этом направлении свернула.

Обобщенные параметры серно-натриевых аккумуляторов приведены в табл. 4.13.1.

Батареи аккумуляторов. Аккумуляторы в батарее соединяют либо последовательно, либо параллельно в блоки, последние, в свою очередь, параллельно или последовательно в батарею. Для обеспечения надежности работы аккумуляторных батарей предусматриваются отключение параллельно работающих и шунтирование последовательно соединенных аккумуляторов. Важным условием надежной

работы является поддержание температуры в пределах 300—350 °С. Это обеспечивается системой термоизоляции и терморегулирования, например использованием вакуумированного стекловолокна. Соответственно удельная энергия батареи несколько ниже удельной энергии аккумуляторов (см. табл. 4.13.1).

Разработано и испытано большое количество вариантов АБ. Так, фирма British Rail создала АБ энергией 11 кВт·ч с удельной энергией 72 Вт·ч/кг (6-часовой разряд), состоящую из двух модулей по 20 аккумуляторов в каждом. В Японии фирмой Yuasa Battery испытаны АБ энергоемкостью 12 кВт·ч и 30 кВт·ч (100 Вт·ч/кг и 167 кВт·ч/м³), состоящие из аккумуляторов по 150 А·ч каждый. Масса батареи емкостью 30 кВт·ч и габаритными размерами 850×680×310 мм была 300 кг. Испытаны также АБ мощностью 12,5 кВт (100 кВт·ч), 50 кВт и мощностью 1 МВт (8 МВт·ч). Испытание АБ мощностью 1 МВт, предназначенной для выравнивания графика нагрузок, успешно проведено в районе г. Осака. Фирма Hitachi разработала и испытала совместно с Tokyo Electric Power Company АБ мощностью 10 кВт и энергоемкостью 8 кВт·ч.

Фирма Ford Aerospace разработала АБ энергоемкостью 100 кВт·ч, фирма Silent Power Limited (SPL) — АБ энергоемкостью до 65 кВт·ч. Фирма SPL имеет завод, способный ежегодно выпускать АБ общей энергоемкостью 7,5 МВт·ч.

В Германии успешно испытана установка энергоемкостью 192 кВт·ч. Фирма Asea Brown Boveri (ABB) с 1991 г. начала выпуск Na-S АБ мощностью 10—15 кВт и напряжением 48—60 В. Ежегодный выпуск АБ составлял 10 МВт·ч.

Канадская Фирма Powerplex Technology разработала и испытала на автомобиле АБ энергоемкостью 24 кВт·ч и массой 277 кг, состоящую из 360 аккумуляторов. Нарботка АБ составила 1000 циклов.

Другие разновидности аккумуляторов. Фирма Dow Chemical (США) разработала аккумулятор, в котором электролитом служат ионопроводящие (по Na⁺) тонкостенные (10 мкм) стеклянные капилляры диаметром 80 мкм. Внутри капилляров находится натрий с тоководом, а снаружи — сера. Аккумулятор имеет высокий КПД — 80—90 %, невысокую стоимость — 30—40 долл. США/(кВт·ч). Однако ресурс его составляет 300 циклов. Создана АБ из 1000 аккумуляторов. В фирме Asea Brown Boveri (ABB) (Германия) в качестве электролитов была использована многокомпонентная композиция Na₃Zr₂AlSiO₁₂, а в фирме Asahi Kasey (Япония) — Na₅GdSi₄O₁₂.

Области применения. К основным достоинствам серно-натриевых аккумуляторов следует отнести высокую удельную энергию и

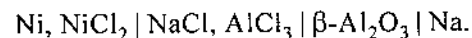
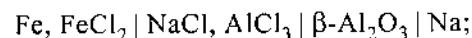
мощность, большой срок службы в широком диапазоне температуры окружающей среды (от –100 до +100 °С), сохраняемость в нерабочем состоянии (не менее 10 лет).

Основными недостатками АБ являются высокая рабочая температура (300—350 °С), высокая агрессивность натрия и серы, необходимость поддержания температуры в определенном диапазоне и обеспечения высокой надежности АБ, сложность технологии производства АБ.

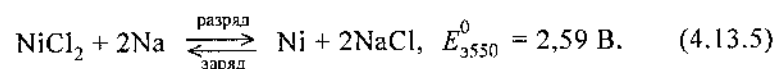
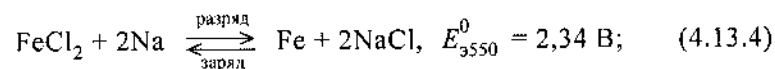
Натрий-серные АБ предназначены для выравнивания графика нагрузок в энергосистемах, привода электромобилей, а также для космических устройств. Основные разработки и испытания АБ для выравнивания графиков нагрузок проводятся в Японии. Фирма ABB испытала АБ на нескольких типах электромобилей (BMW, Chrysler, Daimler Benz, VW). Так, электромобиль марки BMW развивал скорость до 120 км/ч, набирал скорость 50 км/ч за 8 с и имел пробег без подзарядки до 230 км. Фирма SPL успешно испытала АБ на фургонах Bedford CF и Griffon.

4.13.2. АККУМУЛЯТОРЫ СИСТЕМЫ ХЛОРИД МЕТАЛЛА-НАТРИЙ

Принцип работы и токообразующие реакции. Путем замены серного электрода на металлохлоридный (FeCl₂ или NiCl₂) был создан новый тип высокотемпературного аккумулятора [O.21, O.23, 4.13.4, 4.13.5]. В новом аккумуляторе используется двухслойный электролит, состоящий из оксида β-Al₂O₃, примыкающий к натриевому электроду, и расплава эквимольной смеси NaCl-AlCl₃(NaAlCl₄), примыкающего к хлорид-металлическому электроду. Электрохимические системы можно записать в виде



Токообразующие реакции:



Катоды изготавливаются либо хлорированием пористых металлов (никель-хлором, железоокислением в HCl), либо электрохимическим

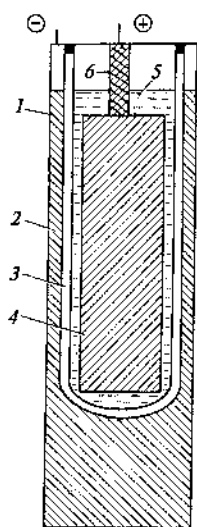


Рис. 4.13.2. Схема аккумулятора системы $\text{NiCl}_2\text{-Na}$:

1 — корпус; 2 — отрицательный электрод; 3 — твердый электролит; 4 — положительный электрод; 5 — жидкий электролит; 6 — токоотвод

окислением смеси металла с хлоридом натрия. Толщина исходного металла 3—5 мм (емкость $0,4 \text{ А} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$).

Конструкция аккумуляторов. Схема аккумулятора приведена на рис. 4.13.2. Положительный электрод (хлорид никеля или железа) расположен во внутреннем цилиндре. Это пористая матрица из соответственно никеля или железа, в порах которой находится расплавленная смесь хлорида металла и электролита (LiAlCl_4). При разряде хлорид превращается в металл. Отрицательный электрод (натрий в порах матрицы) помещается во внешний цилиндр и отделен от внутреннего цилиндра твердым электролитом ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Корпус аккумулятора служит токоотводом. Основным разработчиком хлоридно-натриевых аккумуляторов является немецкая фирма AEG, организовавшая совместно с фирмами Zebra Power Systems и Beta R&D Company холдинг AABH (AEG Anglo Battery Holding). Хлоридно-натриевые аккумуляторы называют также Zebra-batteries по имени компании — первого разработчика. На первом этапе разрабатывались аккумуляторы с катодом на основе хлорида железа. Однако технология изготовления аккумулятора с катодом на основе хлорида никеля оказалась более простой, поэтому освоено производство аккумуляторов системы хлорид никеля-натрий. Тем не менее, разработка аккумулятора системы хлорид железа-натрий продолжается из-за невысокой цены соли железа.

Характеристики. Аккумулятор системы $\text{NiCl}_2\text{-Na}$ с трубкой электролита диаметром 55 мм и длиной 230 мм емкостью $100 \text{ А} \cdot \text{ч}$ имеет массу 2,12 кг и удельную энергию $109 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ и $155 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{л}$. Достигнута наработка 1000 циклов. Аккумуляторная батарея из 66 аккумуляторов имеет массу 180 кг и габаритные размеры $910 \times 360 \times 510 \text{ мм}$. Параметры АБ приведены в табл. 4.13.1.

Аккумулятор $\text{NiCl}_2\text{-Na}$ емкостью $140 \text{ А} \cdot \text{ч}$ имеет массу 2,4 кг. Батарея из 152 аккумуляторов имеет габаритные размеры $1560 \times 705 \times 360 \text{ мм}$. В другой АБ используются аккумуляторы емкостью

$200 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Удельная энергия АБ при 8-часовом разряде составляет $89 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ и $97 \text{ кВт} \cdot \text{ч}/\text{м}^3$.

Области применения. По сравнению с серно-натриевыми аккумуляторами хлоридно-натриевые аккумуляторы более безопасны и устойчивы к термическим циклам, могут работать в более широком диапазоне температур (от 220 до 450°C), имеют менее коррозионно-активный катодный компонент, могут собираться из полностью разряженных компонентов и относительно легко утилизироваться после использования. К их недостаткам следует отнести меньшие значения максимальных удельных мощности ($65\text{—}110 \text{ Вт}/\text{кг}$ и $70\text{—}130 \text{ кВт}/\text{м}^3$) и энергии (см. табл. 4.12.1), а также и чувствительность к перезаряду из-за возможного выделения хлора. В качестве основной области применения хлоридно-натриевых АБ рассматриваются электромобили. В первых испытаниях электрофургон с такой АБ имел пробег 115 км при скорости $60 \text{ км}/\text{ч}$. Позднее был испытан пассажирский электромобиль «Мерседес» с хлоридно-натриевыми АБ с энергоемкостью $40 \text{ кВт} \cdot \text{ч}$. Дальность пробега электромобиля без подзарядки составляла 175 км . Электромобиль развивал максимальную скорость $130 \text{ км}/\text{ч}$. В течение семимесячной эксплуатации пробег электромобиля составил 7000 км , АБ имела 85 зарядно-разрядных циклов. Фирма AABH планирует повысить удельную энергию АБ до $130 \text{ Вт} \cdot \text{ч}/\text{кг}$ и пиковую мощность до $168 \text{ Вт}/\text{кг}$.

4.13.3. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

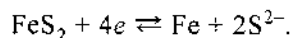
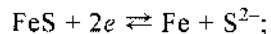
В качестве отрицательного электрода высокотемпературного аккумулятора может быть использован литий, в качестве электролита — расплавленные соли [О.13, О.21, О.23, 4.13.6].

Электролиты. Так как в процессе работы аккумулятора образуются и переносятся от электрода к электроду ионы лития, то ионный проводник должен иметь в своем составе ионы лития. Для уменьшения температуры плавления к соли лития добавляется соль калия: обычно используются эвтектические смеси LiCl-KCl ($T_{\text{плав}} = 352^\circ\text{C}$), $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{S}$ или LiCl-LiF-LiBr . Более стойким является электролит на основе смеси галогенидов лития. Применяется также смесь с температурой плавления 310°C . Состав смеси (молярные доли), %: $\text{LiCl} — 25$, $\text{LiBr} — 37$, $\text{KBr} — 38$. Эти композиции находятся либо в загущенном состоянии в смеси с порошком MgO или LiAlO_2 , или в порах матрицы из MgO , ZrO_2 или BN .

Отрицательные электроды. Жидкий литий растворяется в расплаве хлоридов и вытесняет калий из расплава. Для повышения стой-

кости электродов используют сплавы лития с алюминием, кремнием или железом (Li-Al, Li-Si, Li-Al-Si, Li-Al-Fe), находящиеся при рабочей температуре в твердом состоянии. Применение сплавов вместо лития увеличивает ресурс аккумулятора, но уменьшает напряжение разряда аккумулятора примерно на 0,3 В.

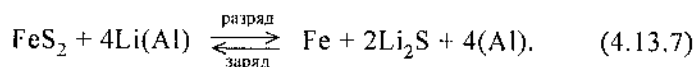
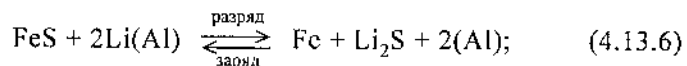
Положительные электроды. На первом этапе разработки литиевых аккумуляторов в качестве окислителей использовали хлор, серу, селен и теллур. Однако из-за трудностей достижения требуемого ресурса было предложено использовать сульфиды железа FeS и FeS₂. Дальнейшие работы были в основном сосредоточены на разработке аккумуляторов с сульфидными электродами. Реакции, протекающие на сульфидных электродах, можно представить уравнениями



Потенциал реакции восстановления FeS₂ положительнее потенциала реакции восстановления FeS примерно на 400 мВ, теоретическая удельная емкость FeS₂ примерно в 1,5 раза выше емкости FeS. Однако FeS₂ дороже и менее устойчив, поэтому наряду с электродами из FeS₂ и FeS применяют электроды, содержащие смеси этих окислителей.

Активная масса положительных электродов кроме сульфида железа содержит добавки угля, железа, сульфидов меди и лития, электролита. В качестве примера можно привести следующий состав активной массы (массовые доли), %: FeS₂ — 60; Li₂S — 22; LiCl-KCl — 29,3; Fe — 1,5; уголь — 7. Активная масса находится в каркасе из графита, вольфрама или других материалов.

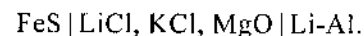
Аккумуляторы. Уравнения токообразующих реакций в аккумуляторах могут быть записаны в виде



Напряжение разомкнутой цепи заряженного аккумулятора составляет 1,65—1,6 В для реакции (4.13.6) и 2,03—1,75 В — для реакции (4.13.7). Напряжение разряда для аккумулятора с электродом из FeS — 1,25—1,3 В. Фирма Eagle-Picher разработала аккумулятор с электрохимической системой FeS|LiCl, KCl|Li-Al емкостью до 365 А·ч. Фирма Gould (США) разработала АБ емкостью 170 А·ч

электрохимической системы FeS|LiCl, LiBr, LiF|Li-Al с сепаратором MgO или BN. Рабочая температура 450—480 °С. Электроды имели размеры 180×130 мм и готовились методом прессования. Аккумулятор был заключен в призматический корпус из нержавеющей стали размером 210×132×320 мм. Аккумуляторы циклировались при плотности тока $J_p = 0,4 \text{ кА/м}^2$ и $J_s = 20,6 \text{ кА/м}^2$. Аккумулятор имел удельную энергию 71—93 Вт·ч/кг (четырёхчасовой режим разряда), удельную пиковую мощность до 135 Вт/кг, отдачу по энергии 86 %, ресурс до нескольких сотен циклов.

Аргонская национальная лаборатория (ANL) (США) разработала аккумулятор пластинчатого типа на основе электрохимической системы



Установлено, что оптимальные параметры достигаются с электродами толщиной 2,8—5,2 мм, соотношением емкостей отрицательного и положительного электродов больше 1 (около 1,3:1) и удельной емкостью активной массы 1,4—1,6 А·ч/см³.

На основе этого аккумулятора ANL создала батарею мощностью 10—40 кВт с удельной энергией более 100 Вт·ч/кг и сроком службы 10 лет для использования в космосе. Батарея состоит из модулей, включающих семь аккумуляторов емкостью по 100 А·ч каждый, запаянных в корпусе из нержавеющей стали. Отношение высоты к ширине аккумулятора 0,73. В ANL также создана батарея биполярного типа с положительными электродами на основе FeS₂. Расчеты показали, что батарея с электродами на основе FeS для пассажирского электромобиля будет иметь удельную энергию более 80 Вт·ч/кг и 150 Вт·ч/л, а с электродами на основе FeS₂ — более 155 Вт·ч/кг и 270 Вт·ч/л [О.21].

Перспектива применения определяется достоинствами аккумуляторов системы сульфид железа-сера (высокая удельная энергия, малая зависимость емкости от нагрузки, толерантность к перезаряду и переразряду), их недостатками (необходимость поддержания температуры в определенных пределах как при работе, так и при хранении заряженного аккумулятора) и решением проблем увеличения ресурса и снижения стоимости.

Список литературы к разд. 4.13

4.13.1. Sudworth J., Tilley R. The Sodium / Sulfur Battery. London: Chapman and Hall, 1985.

4.13.2. Status and Prospect of NASA High Energy Batteries // Proc. 26th IECEC. 1991. V. 6. P. 80—87.

4.13.3. Mori S., Ohsima M. Outline of TEPCO R&D Activities on Sodium Sulfur Batteries Applicable to Electric Power Systems // Proc. 3d Int. Conf. On Batteries for Utility Energy Storage. 1991. P. 93—106.

4.13.4. Galloway A. Sodium/Beta-Alumina / Nickel Chloride Secondary Cell // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. P. 256—257.

4.13.5. Dustman C.H., Sudworth J.L. Zebra Powers Electric Vehicles // Abstr. 11th Intern. Vehicle Symposium (EVS-11). Florence, Italy, 1992. P.14.05.

4.13.6. Papadakis N. Performance of Rechargeable Lithium Alloy / Metal Disulfide Puls Power Bipolar Batteries // Proc. 35th Int. Power Sources Symp. Cherry Hill, N.J., 1992. P. 285.

Раздел 4.14

МАРГАНЦЕВО-ЦИНКОВЫЕ ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ХИТ

СОДЕРЖАНИЕ

4.14.1. Характеристика системы

4.14.2. Конструкция и компоненты ХИТ

4.14.3. Параметры

4.14.4. Заряд ХИТ

Список литературы к разд. 4.14

4.14.1. ХАРАКТЕРИСТИКА СИСТЕМЫ

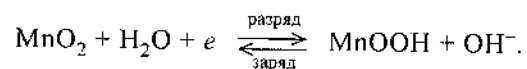
Общие сведения. Перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ давно вызывали большой интерес у специалистов в связи с относительно высокой теоретической удельной энергией (357 Вт · ч/кг), невысокой стоимостью и возможностью экономии сырьевых ресурсов. Цинковый электрод уже длительное время используется в перезаряжаемых ХИТ. Возможность циклирования электрода на основе диоксида марганца также давно была проверена в лабораторных условиях. В 70-х годах XX в. были созданы образцы перезаряжаемых марганцево-цинковых ХИТ [4.14.1]. Однако потребовались серьезные научные, технологические и конструкторские работы [4.14.2—4.14.5], прежде чем началось промышленное производство этих ХИТ. Проблемы обратимого цинкового электрода обсуждались в разд. 4.7. Основной проблемой электрода на основе диоксида марганца является невысокий ресурс. Одной из причин ухудшения параметров ХИТ при циклировании является изменение объема катода из-за образования фазы переменного состава и восстановления диоксида марганца до степени окисления марганца ниже +3. Для предупреждения глубокого восстановления диоксида марганца емкость ХИТ должен лимитировать цинковый электрод. Проведенные работы [4.14.2—4.14.4] позволили создать перезаряжаемый ХИТ, обеспечивающий 50 и более глубоких зарядно-разрядных циклов. В 1986 г. была основана канадская компания Battery Technologies, Inc., выпускающая перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ. Позднее эти ХИТ начали выпускать фирмы Rayovac Corp. (США), Pure Energy Corp. (Канада), Young Poong Corp. (Южная Корея), Grand Battery Technology (Малайзия), Battery Innovation Group GmbH (ФРГ) и Leclanche S.A. (Швейцария). Мировой выпуск перезаряжаемых марганцево-цинковых ХИТ с 1995 по 2001 г. увеличился примерно в 15 раз и достиг около 300 млн ХИТ.

Перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ применяются в плеерах, транзисторных радиоприемниках, фотоаппаратах со вспышкой, игрушках и других устройствах, в которых используются цилиндрические первичные элементы.

К их достоинствам относятся невысокая начальная стоимость, хорошая сохраняемость заряда, возможность эксплуатации при повышенной температуре, изготовление в заряженном состоянии, герметичность и необслуживаемость. В качестве недостатков можно отметить низкий ресурс и быстрое снижение емкости при циклировании при глубоких разрядах и низких температурах.

Процессы. Процессы, протекающие при разряде и заряде цинкового электрода, были рассмотрены в разд. 4.7. Разряд и заряд протекают через растворение цинка в электролите. Соотношение цинка и марганца выбирают таким, чтобы процесс разряда лимитировался растворением цинка. Цинк может корродировать с выделением водорода. Для снижения скорости коррозии применяют цинковый сплав, содержащий ингибиторы коррозии — металлы (но не Hg), характеризующиеся высокой поляризацией выделения водорода, а в электролит вводят органические ингибиторы коррозии. Окисление водорода, который может выделиться вследствие коррозии цинка, происходит на катоде, в состав которого вводят катализатор процесса взаимодействия водорода с оксидом марганца и с кислородом. Анод содержит оксид цинка, который восстанавливается в конце заряда, предупреждая выделение водорода.

На катоде происходит восстановление диоксида марганца при разряде ХИТ и окисление гидроксида марганца при заряде:



Если продолжать дальнейший разряд, то будет изменяться структура гидроксида и в раствор будут переходить комплексные ионы марганца, которые, попадая на анод, вызывают коррозию цинка. В связи этим первым заканчивается разряд на цинковом электроде. Если при заряде на катоде выделяется кислород, то он поступает на анод и окисляет цинк до оксида цинка, который затем электрохимически восстанавливается. Циклируемость диоксида марганца можно улучшить путем добавления в раствор ионов Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} [4.14.6], а в активную массу — титанатов бария, кальция или стронция, TiO_2 или SnO_2 [4.14.7].

4.14.2. КОНСТРУКЦИЯ И КОМПОНЕНТЫ ХИТ

Конструкция. В настоящее время выпускаются ХИТ цилиндрической формы типоразмеров R03 (AAA), R6 (AA), R14 (C) и R20 (D). Схема ХИТ приведена на рис. 4.14.1. Положительный электрод 5 состоит из трех или четырех колец, которые формуются прессованием и вставляются в никелированный стальной корпус, служащий положительным токовыводом элемента. Отрицательный электрод 3 помещается в средину элемента; расположенная в центре катода игла — коллектор тока 7 отводит и подводит ток. Между катодом и анодом находится пропитанный раствором электролита сепаратор 4, состоящий из нескольких слоев регенерированной целлюлозы. Элемент герметизирован и содержит предохранительный клапан.

Компоненты. Активная масса анода состоит из порошкообразного цинкового сплава, ингибитора и гелесобразного КОН с добавками. Активная масса катода содержит ЭДМ, графит (10 %), добавку BaSO_4 (для модификации пористости) и катализатор рекомбинации водорода (серебро на ацетиленовой саже). Электролит кроме КОН содержит ингибитор коррозии и добавки, улучшающие циклирование ХИТ.

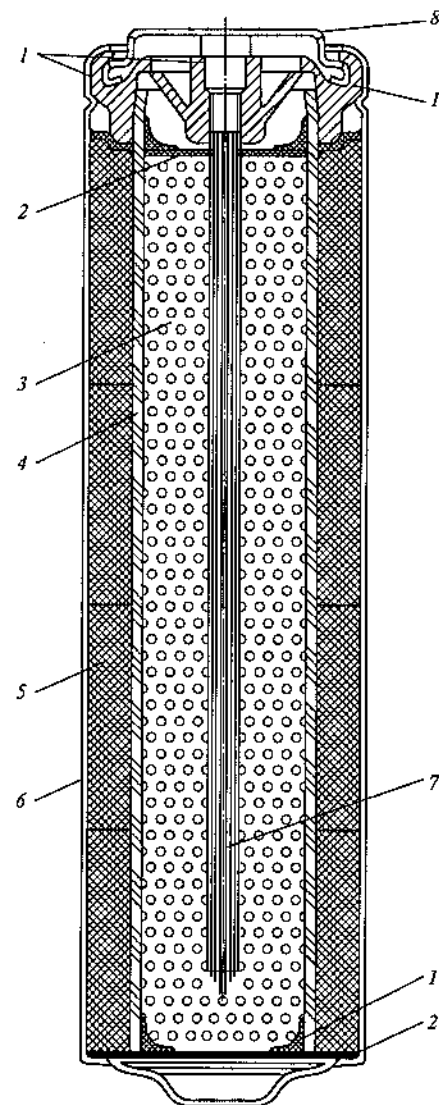


Рис. 4.14.1. Схема перезаряжаемого марганцево-цинкового ХИТ:

1 — герметик; 2 — прокладка; 3 — анод; 4 — сепаратор; 5 — катод; 6 — корпус; 7 — коллектор тока; 8 — токовывод

4.14.3. ПАРАМЕТРЫ

Напряжение и емкость. Напряжение разомкнутой цепи свежезаряженного элемента составляет 1,5 В. Разрядное напряжение уменьшается по мере циклирования (рис. 4.14.2) и при уменьшении внешнего сопротивления (рис. 4.14.3). Не допускается снижение конечного напряжения ниже 0,9—0,8 В. Емкость ХИТ также уменьшается от цикла к циклу, с увеличением тока разряда (рис. 4.14.4) и при снижении температуры (рис. 4.14.5). К особенностям перезаряжаемого марганцево-цинкового ХИТ можно отнести способность работать при повышенных температурах. Диапазон рабочих температур находится в пределах от -20 до $+60$ °С. Параметры ХИТ четырех типоразмеров приведены в табл. 4.14.1.

Сохраняемость и ресурс. Скорость саморазряда у марганцево-цинковых перезаряжаемых ХИТ такая же, как и у аналогичных первичных ХИТ (20—25 % потери емкости после хранения при комнатной температуре в течение 3—4 лет). Даже при хранении при температуре 65 °С

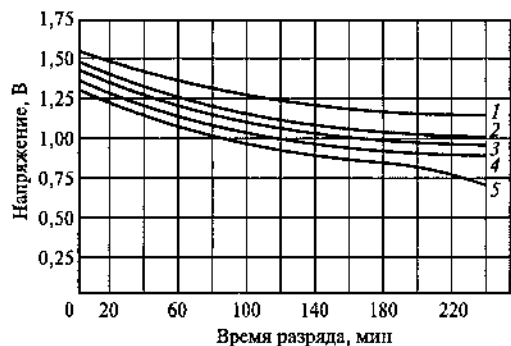


Рис. 4.14.2. Разрядные кривые перезаряжаемого элемента типоразмера АА при внешнем сопротивлении 4 Ом на первом (1), десятом (2), двадцатом (3), сороковом (4) и шестидесятом (5) циклах. Разряд почью при постоянном напряжении 1,7 В

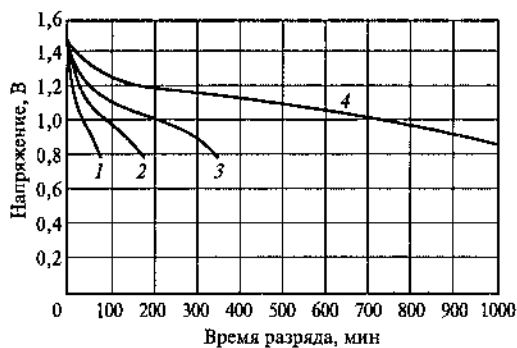


Рис. 4.14.3. Разрядные кривые перезаряжаемого элемента типоразмера АА на первом цикле при 22 °С и различных внешних сопротивлениях, Ом:

1 — 1; 2 — 2,2; 3 — 4; 4 — 10

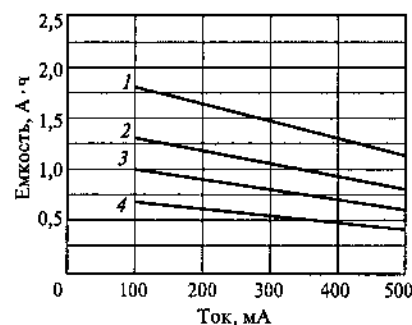


Рис. 4.14.4. Зависимость емкости перезаряжаемого элемента типоразмера АА при температуре 22 °С от разрядного тока на первом (1), пятом (2), двадцатом (3), сороковом (4) циклах

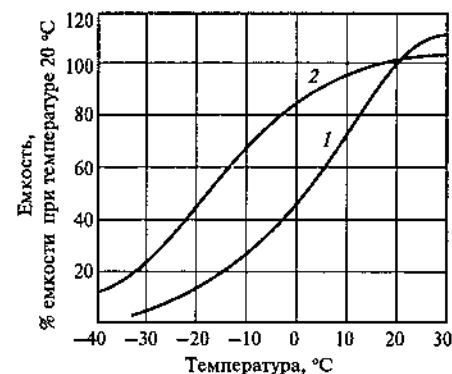


Рис. 4.14.5. Зависимость емкости перезаряжаемых ХИТ от температуры при токе разряда 500 мА:

1 — элемент типоразмера D; 2 — шесть параллельно соединенных элементов типоразмера АА

Таблица 4.14.1. Параметры перезаряжаемых марганцево-цинковых ХИТ

Параметр	Режим разряда и заряда	Типоразмер			
		R03 (AAA)	R6 (AA)	R14 (C)	R20 (D)
Внутреннее сопротивление, Ом		0,3	0,2	0,15	0,1
Емкость, мА · ч (непрерывный разряд свежих ХИТ при 22 °С)	30 мА, до 0,9 В	800	1800	5500	13000
	125 мА, до 0,9 В	650	1500	5300	11000
	300 мА, до 0,8 В	500	1200	5000	9500
	500 мА, до 0,8 В	—	800	3500	7200
	1000 мА, до 0,8 В	—	—	2500	5000
Максимальный ток заряд, А	При постоянном напряжении 1,65 В	1	1	2	2
Размеры, мм:					
средняя высота		44,4	49,9	49,5	60,2
средний диаметр		10,2	14,0	25,5	33,4
Средняя масса, г		10	21	65	135

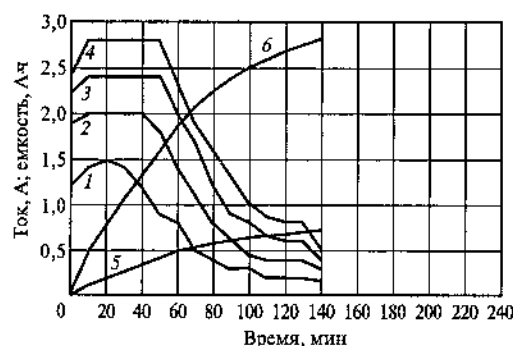


Рис. 4.14.6. Изменение тока (1—4) и увеличение разрядной емкости (5, 6) при заряде пульсирующим током одного (1, 5) и параллельно соединенных элементов (2—4, 6) типоразмера AA при контрольном напряжении 1,68 В и температуре 22 °С. Номера 2—4 означают число параллельно соединенных элементов, номер 6 — емкость батареи из четырех элементов. Разряд проводился при сопротивлении 1 Ом и глубине 100 %

ХИТ теряет не более 30 % емкости. Как следует из рис. 4.14.2—4.14.4, при глубоких разрядах число циклов в настоящее время равняется 50—60, однако возрастает при уменьшении глубины разряда. Так, при глубине разряда 30 % можно получить более 100 зарядно-разрядных циклов. Срок службы повышается с ростом температуры.

4.14.4. ЗАРЯД ХИТ

Марганцево-цинковые ХИТ заряжаются при постоянном напряжении в диапазоне 1,65—1,7 В. Ток заряда в начале очень высокий (табл. 4.14.1), затем в течение 2 ч падает почти на порядок. Заряд обычно продолжается в течение 10—15 ч. Был также применен заряд пульсирующим током, для чего используется полупериод выпрямленного переменного тока частотой 60 Гц. В период, когда через ХИТ не проходит ток, напряжение элемента ниже зарядного напряжения, так как не имеет потерь на внутреннее сопротивление. Такое напряжение называют «напряжением без внутреннего сопротивления» U_{R0} . Заряд контролируется по значению U_{R0} и продолжается до тех пор, пока U_{R0} не станет равным допустимому напряжению (1,65—1,7 В). Применение пульсирующего тока позволяет значительно сократить время заряда (рис. 4.14.6) и заряжать параллельно соединенные элементы в батарее.

Список литературы к разд. 4.14

- 4.14.1. **Batteries**. V. I. Manganese Dioxide / Ed. K. Kordesch. New York: M. Dekker, 1974.
- 4.14.2. **Rechargeable Alkaline Zn-MnO₂ Battery** / K. Kordesch, J. Daniel-Ivad, E. Kharman, R. Mussing // *Proceed. 26th Intersoc. Energy Conv. Eng. Conf.*, Boston, 1991. Paper N 910052.
- 4.14.3. **Kordesch K., Weissenbacher M.** RAM-Batteries // *J. Power Sources*. 1994. V. 51. P. 61—78.
- 4.14.4. **Kordesch K., Daniel-Ivad J.** Advances in Battery Systems for Energy Storage // *2nd Internat. Symposium on New Materials for Fuel Cells and Modern Battery Systems*. Montreal, 1997.
- 4.14.5. **Kordesch K.** Faistauer Ch. RAM cells with low cost chargers may compete with MnO₂-Zn primaries on the global consumer market // *Batteries for portable application and electric vehicles (BPAEV)* / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 1997. P. 923—932.
- 4.14.6. **Fiedler D.A., Besenhard Ju.O.** Rapid voltammetric characterization of manganese dioxide for RAM batteries in the presence of metal ions // *BPAEV* / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society Inc., 1997. P. 893—904.
- 4.14.7. **The effect of new additives on discharge behaviour and rechargeability of manganese dioxide in alkaline electrolyte** / M. Kloss, C. Grundwald, D. Rahner, W. Plieth // *BPAEV* / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 1997. P. 905—914.

Раздел 4.15

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

СОДЕРЖАНИЕ

- 4.15.1. Введение
- 4.15.2. Электролитические конденсаторы
- 4.15.3. Двойнослойные конденсаторы
- 4.15.4. Суперконденсаторы на основе псевдоемкости (псевдоконденсаторы)
- 4.15.5. Гибридные конденсаторы
- 4.15.6. Основные типы выпускаемых электрохимических конденсаторов и их параметры
- 4.15.7. Сравнение характеристик электрохимических конденсаторов и аккумуляторов
- Список литературы к разд. 4.15

4.15.1. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическими конденсаторами являются электрохимические устройства, в которых протекают квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих зависимостей для обычных электростатических конденсаторов [4.15.1]. Электрохимические конденсаторы подразделяются на *электролитические* и *суперконденсаторы* (СК), которые, в свою очередь, подразделяются на *двойнослойные конденсаторы* (ДСК), *псевдоконденсаторы* (ПсК) и *гибридные конденсаторы* (ГК) [4.15.2]. Электрохимические конденсаторы используются в устройствах импульсной техники в качестве накопителей электрической энергии, а в технике синусоидальных токов — как реактивные элементы, оказывающие сопротивление переменному току практически без потерь энергии. Они широко используются в энергетических и информационных портативных устройствах.

4.15.2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

Электролитические конденсаторы с электродами на основе алюминиевой фольги и жидким электролитом известны уже несколько десятков лет. Диэлектрическим слоем в этих конденсаторах является тонкий (толщиной порядка микрометра) слой оксида алюминия, образованный путем электрохимического оксидирования алюминиевой

фольги в растворах серной и щавелевой или щавелевой, лимонной и борной кислот. Толщина пленки обычно составляет 0,1—0,3 мкм или 120—140 нм/В приложенного напряжения, что соответствует напряжению пробоя $\sim 10^7$ В/см.

Недостатками алюминиевых электролитических конденсаторов являются зависимость их параметров от температуры и значительные токи утечки. Растворы для электролитических конденсаторов должны обладать следующими свойствами: высокой электрической проводимостью, широкой рабочей областью температур, высокой способностью к самовосстановлению оксидной пленки. В качестве электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов используются самые различные соединения: соли адипиновой, трифторуксусной, малеиновой, салициловой, лимонной, винной и муравьиной кислот. В алюминиевых электролитических конденсаторах применяются также электролиты с органическими растворителями: этиленкарбонатом, гамма-бутиролактоном (ГБЛ) и др.

В качестве твердого электролита в электролитических конденсаторах применяются соли 7,7,8,8-тетрацианохинонодимера (ТЦХД) комплекса и N-н-бутилизохинолин (ТЦХД)₂. Донором электронов для ТЦХД-комплекса является также N-изопропил-4,4'-бипиридин. Емкость конденсатора на единицу площади электродов с этим твердым электролитом составила 600 нФ/см².

Наряду с конденсаторами на основе оксида алюминия применяются электролитические конденсаторы на основе оксида тантала. По сравнению с алюминиевыми электролитическими конденсаторами конденсаторы на основе танталовых электродов обладают большей удельной емкостью, меньшими токами утечки, более длительными сроками хранения, лучшими температурно-частотными характеристиками. Повышенная механическая прочность тантала позволяет применять его в виде более тонкой фольги, что дополнительно увеличивает емкость. Однако танталовые конденсаторы значительно дороже алюминиевых.

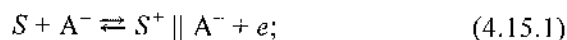
В настоящее время ведутся исследования возможности практического применения в электролитических конденсаторах оксидов ниобия и титана, обладающих высокой диэлектрической постоянной и более низкой стоимостью, чем оксид тантала. Улучшение свойств электролитических конденсаторов осуществляется по следующим направлениям: значительное уменьшение размеров конденсаторов, расширение границ рабочих температур, улучшение электрических характеристик, увеличение надежности и продолжительности жизни конденсаторов при хранении и эксплуатации.

4.15.3. ДВОЙНОСЛОЙНЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ

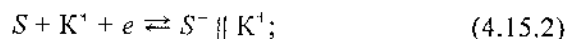
Общие положения. Первый патент с описанием ДСК был опубликован в 1957 г. (США) [4.15.3]. ДСК были также разработаны в России (под руководством Н.С. Лидоренко и А.М. Иванова) [4.15.4]. Они были названы «молекулярными накопителями электрической энергии» или «ионисторами».

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Процесс аккумуляции энергии в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью двойного электрического слоя (ДЭС). Электрохимический процесс в ДСК можно представить следующим образом [4.15.5]:

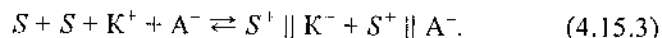
положительный электрод



отрицательный электрод



суммарная реакция



Здесь S — поверхность электрода; \parallel — ДЭС, где заряд аккумулируется на обеих его сторонах; K^+ и A^- — катионы и анионы электролита.

Во время заряда электроны переносятся от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы из объема электролита двигаются к электродам. Во время разряда электроны перемещаются от отрицательного электрода к положительному через нагрузку и ионы возвращаются с поверхности в объем электролита. Во время заряда и разряда изменяются плотность заряда фаз на границе раздела и концентрация электролита.

Для получения высокой емкости ДСК используют электроды с высокой удельной площадью поверхности, в первую очередь электроды на основе активированного угля (АУ) или активированной углеродной ткани (АУТ) с удельной площадью поверхности порядка 1000—3000 м²/г. Значения удельных емкостей ДЭС для различных углеродных материалов приведены в табл. 4.15.1 [4.15.1].

Значения удельной емкости углеродных материалов существенно зависят от их предварительной обработки, морфологии поверхности, распределения пор по размерам, смачиваемости поверхности различ-

Таблица 4.15.1. Емкости ДЭС для различных углеродных материалов [4.15.1]

Углеродный материал	Электролит	Удельная емкость ДЭС, мкФ/см ²	Площадь поверхности, м ² /г
Активированный уголь	10 % (масс. доли) NaCl	19	1200
Сажа	H ₂ SO ₄ — 1 моль/л или	8	80—230
	KOH 31 % (масс. доля)	10	80—230
Углеродная ткань	Et ₄ NBF ₄ — 0,51 моль/л в пропиленкарбонате	6,9	1630
Графит:	NaF — 0,9 моль/л	3	—
базисная грань		50—70	—
призматическая грань			
Порошок графита	10 % NaCl (масс. долей)	35	4
Графитовая ткань	NaCl — 0,168 моль/л	10,7	630
Стеклоуглерод	NaF — 0,9 моль/л	13	—
Углеродный аэрогель	KOH — 4 моль/л	23	650

ными электролитами и т.п. Вследствие сравнимости размеров некоторых ионов и молекул с размерами микропор в этих микропорах может реализовываться иное строение ДЭС, отличное от того, которое имеет место для соответствующей гладкой поверхности.

Напряжение. В общем случае основными процессами, происходящими при работе ДСК, являются: нестационарный процесс заряжения ДЭС на развитой межфазной поверхности электрод — электролит в порах, диффузионно-миграционный перенос ионов в электролите, содержащемся в порах, и внутриомические потери энергии в твердой фазе электрода [4.15.6]. Как следует из рис. 4.15.1, характер разрядных и зарядных кривых близок к линейному. На разрядные кривые ДСК заметно влияет тип электролита (рис. 4.15.2). В отсутствие омических (активных) потерь в электродах разрядные характеристики должны были бы представлять собой прямые линии с тангенсом угла наклона обратно пропорциональным емкости ДСК. В органическом растворителе емкость ДЭС существенно меньше, что и выражается большим углом наклона разрядной кривой. Большая или меньшая степень отклонения характеристики от прямой линии соответствует большим или меньшим потерям на сопро-

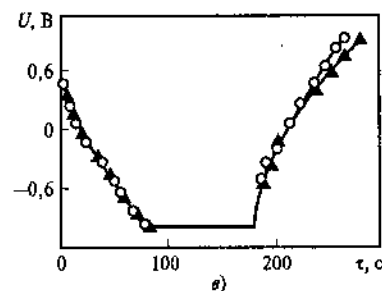
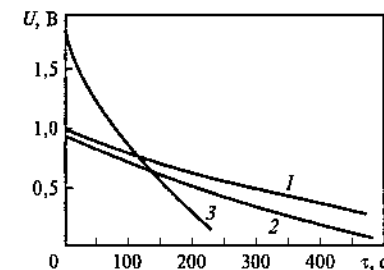
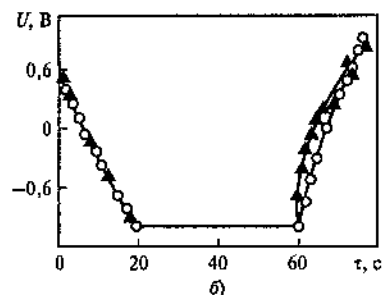
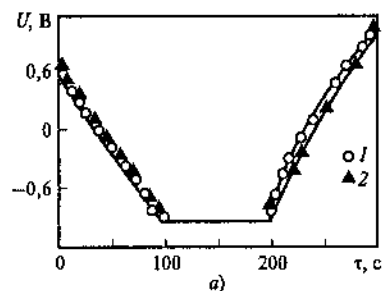


Рис. 4.15.1. Разрядно-зарядные кривые ДСК, рассчитанные теоретически и полученные экспериментально:

а — электролит КОН (10 М), $J = 0,03 \text{ A/cm}^2$; б — электролит КОН (10 М), $J = 0,16 \text{ A/cm}^2$; в — электролит LiAlF_4 (1 М) + ГБЛ (гамма-бутиролактон), $J = 0,016 \text{ mA/cm}^2$; 1 — расчетные точки; 2 — экспериментальные точки

Рис. 4.15.2. Разрядные кривые ДСК в различных электролитах: 1 — H_2SO_4 (35 %); 2 — КОН (1 М); 3 — LiAlF_4 (1 М) + ГБЛ, $J = 10 \text{ mA/cm}^2$

тивление и неравномерности распределения потенциала по толщине пористого электрода. Как следует из рис. 4.15.2, лучшим является электролит на основе серной кислоты, имеющий наибольшую удельную электрическую проводимость.

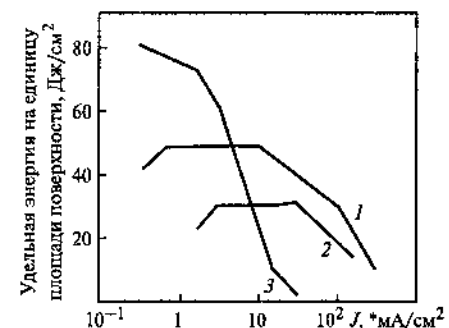
Удельная энергия ДСК. Максимальная емкость ДСК определяется как

$$C_k = q_{\max} / U_{\max} \quad (4.15.4)$$

где U_{\max} — максимальное значение разрядного напряжения на зажимах ДСК; q_{\max} — максимальный заряд ДСК. Аккумулированная в ДСК максимальная электростатическая энергия при $C_k = \text{const}$

Рис. 4.15.3. Удельная энергия в зависимости от плотности тока разряда в различных электролитах:

1 — 35 % H_2SO_4 ; 2 — КОН (1 М); 3 — LiAlF_4 (1 М) + ГБЛ [4.15.6]



$$W_{\max} = \int_0^{q_{\max}} U dq = \int_0^{q_{\max}} q / C dq = q_{\max}^2 / 2C_k \quad (4.15.5)$$

Подставляя q из (4.15.4), получаем

$$W_{\max} = C_k U_{\max}^2 / 2 \quad (4.15.6)$$

Из уравнения (4.15.6) следует, что реализуемая в ДСК максимальная энергия определяется квадратом максимального напряжения. Это практически важно в случае сравнения характеристик водных и неводных электролитов, применяемых в ДСК. В некоторых случаях электролиты с органическими растворителями могут оказаться предпочтительнее водных (рис. 4.15.3). Возможность использования более высоких рабочих напряжений приводит, несмотря на относительно небольшую удельную емкость, к большим удельным энергиям. Особенно велик этот эффект при малых токах разряда, когда низкая электрическая проводимость электролита с органическим растворителем не приводит к существенным потерям на сопротивление в электродах и сепараторе.

В общем случае, когда минимальное напряжение разряда не равно нулю, вместо (4.15.6) получаем выражение (4.15.7) для реально реализуемой энергии разряда ДСК:

$$W = C_k [(U_{\max})^2 - (U_{\min})^2] / 2, \quad (4.15.7)$$

где U_{\max} и U_{\min} — максимальное (исходное) и минимальное (конечное) значения разрядного напряжения.

Для гальваностатического режима работы ДСК значение емкости рассчитывается из зарядного или разрядного тока I , времени заряда или разряда τ и изменения напряжения ячейки:

$$C_k = I\tau / (U_{\max} - U_{\min}). \quad (4.15.8)$$

Таблица 4.15.2. Значения гравиметрической W_m и объемной W_v удельной энергии для конденсаторов различных фирм [4.15.7]

Обозначение конденсатора	Размеры, мм*	Масса, г	Емкость, Ф	W_v , Дж/см ³	W_m , Дж/г
Powerstor	$D = 11,2; H = 30,5$	4,4	1,6	1,9	1,3
Maxwell PC 0323	33,6×17,1×53	34	100	6,9	6,2
Maxwell PC 7223	164×62×62	830	2700	12,8	9,7
Maxwell PC 0223D	23×4,3×29	6,3	8	9,9	4,5
Cap-XX	85×53×2	12	0,3	0,062	0,047
Cap-XX	50×50×11	26	120	7,0	7,4
Cap-XX	50×50×10	25	30	1,3	1,3
Cap-XX	50×50×5	17	10	0,61	0,54
Cap-XX	190×110×18	295	250	1,6	2,2
ELNA	$D = 26; H = 40$	24	50	5,0	4,4
Panasonic	$D = 55; H = 125$	320	800	7,2	6,7
ELIT	170×170×50	4800	94	0,31	0,093
ESMA	285×64×14	5,1	—	4,3	2,2
Powercell	154×154×32	1047	20	10	7,3
ELIT 20KJ	170×170×225	15,3	—	2,7	1,2
ECOND 8/16/08	$D = 226; H = 82$	9600	—	2,1	0,68
ECOND 8/16/10	$D = 226; H = 135$	1340	—	1,7	0,51

* Для цилиндрических конденсаторов D — диаметр основания конденсатора, H — высота.

Новый подход, основанный на измерении комплексного сопротивления, был применен в [4.15.7] для сравнения характеристик конденсаторов, полученных девятью различными фирмами. Значение мнимой части общего сопротивления Z'' использовалось для расчета энергии конденсатора по уравнению (4.15.6), где $C_k = -1/(2\pi f_0 Z'')$, f_0 — характеристическая частота для значения фазового угла $\phi = 45^\circ$. Для сравнения различных конденсаторов рассчитывались значения W_m и W_v (табл. 4.15.2). Как видно, имеет место существенное различие значений удельной энергии для конденсаторов различных фирм.

Влияние пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств углеродных электродов на их удельную емкость. Из 50 изученных активированных углеродных материалов уголь марки M20B* имел наиболее высокую емкость (413 Ф/г) [4.15.8]. Емкость

ДЭС может быть представлена [4.15.8] как сумма:

$$C_{k,s} = C_{k,s}^e S_e + C_{k,s}^m S_m, \quad (4.15.9)$$

где $C_{k,s}^e$ — емкость ДЭС на единицу внешней площади поверхности; $C_{k,s}^m$ — емкость ДЭС на единицу поверхности микропор; S_m — площадь поверхности микропор; S_e — внешняя площадь поверхности (площадь поверхности макро- и мезопор) [4.15.8].

Пористая структура в очень сильной степени влияет на электрохимические характеристики пористых электродов. Для исследования пористой структуры и гидрофобно-гидрофильных свойств электродов и сепараторов используют метод эталонной пирометрии (МЭП) [4.15.9]. На рис. 4.15.4 приведена интегральная кривая распределения всех пор по радиусам (программа) для АУТ «Вискумак», полученная путем испарения октана, а также порограмма только для гидрофильных пор, полученная путем испарения воды. Пористая структура этой АУТ имеет бидисперсный характер (кривая 1 на рис. 4.15.4). Имеются в основном микропоры с радиусами $r \leq 1$ нм и макропоры с $r = 10^3 - 10^5$ нм. Значительная часть микропор и удельной поверхности АУТ (от 20 до 70 %) является гидрофобной и не участвует в генерации ДЭС в водных электролитах. В результате применения различных методик гидрофилизации поверхности удельная емкость АУТ возрастает от 130—150 до 200—300 Ф/г.

Влияние функциональных групп на характеристики ДСК. Присутствие функциональных групп на поверхности углеродных материалов влияет на емкость ДСК, во-первых, вследствие возможного протекания окислительно-восстановительных фарадеевских реакций с участием этих групп и, во-вторых, вследствие изменения удельной емкости ДЭС на единицу истинной межфазной поверхности. АУТ с различными поверхностными кислотными функциональными группами могут быть получены при изменении условий электрохимического окисления. При электрохимическом окислении углей увеличивается их смачиваемость благодаря увеличению содержания кислорода, связанного с гидрофильными поверхностными группами.

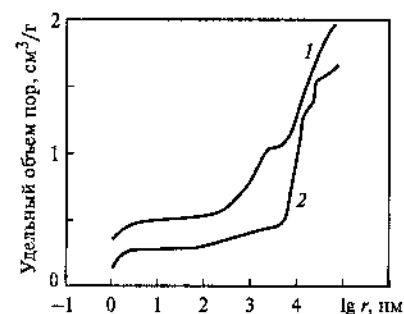


Рис. 4.15.4. Интегральные кривые распределения пор по радиусам, измеренные способом испарения октана (1) и воды (2)

Таблица 4.15.3. Свойства углеродных материалов после их обработки различными методами [4.15.1]

Метод обработки	Результат
Окисление в жидкой фазе (кислородсодержащими кислотами)	Увеличение площади поверхности и пористости, снижение плотности, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп
Окисление в газовой фазе (O_2 , H_2O)	Увеличение площади поверхности и пористости, уменьшение плотности, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп
Обработка плазмой	Увеличение площади поверхности и пористости, улучшение смачиваемости, увеличение концентрации поверхностных функциональных групп, снижение электрического сопротивления, увеличение электрокаталитической активности для процесса восстановления кислорода
Тепловая обработка в инертной среде (N_2)	Уменьшение площади поверхности и пористости, более высокая плотность, увеличение степени графитизации поверхности, снижение концентрации поверхностных функциональных групп

После электрохимического окисления графита на его поверхности увеличивается концентрация сильных и слабых кислотных групп. Увеличение емкости электрода от 156 до 220 Ф/г после электрохимического окисления связано с возрастанием концентрации кислотных поверхностных групп и изменением размеров пор.

После термической обработки на стадии карбонизации (1000 °С) активные кислородсодержащие группы АУТ превращаются в фенольные и хиноны. Снижение токов утечки конденсатора с электродами из АУТ после тепловой обработки объясняется уменьшением электрохимического взаимодействия поверхностных функциональных групп с раствором электролита.

Технологические варианты изготовления ДСК. В ДСК применяют углеродные материалы, которые предварительно обрабатывают разными способами (табл. 4.15.3).

Конструкция ДСК в основном аналогична конструкции аккумуляторных батарей. Для создания ДСК применяются электроды из алюминиевой фольги или электропроводного металла с нанесенным слоем АУ. Смесь тетраэтиламмоний тетрафторбората и пропиленкарбоната (ПК) используется в качестве раствора электролита. Емкость ДСК диаметром 50 мм и длиной 125 мм составляет 500 Ф.

В ДСК применяются также АУТ, волокна которых сцеплены с металлическими волокнами приблизительно такой же длины или одна

сторона углеродного волокна покрыта слоем электропроводного металла.

Для создания ДСК применяются также другие композитные материалы. При нагревании смесей глинистых минералов и угольного порошка получают композитные материалы, обладающие хорошей электропроводностью. Их удельная емкость в водных и органических электролитах составляет 7 мкФ/см².

Фенолформальдегидная смола используется для получения высокоэффективных электродов ДСК. Для получения электродов смесь порошка АУ и фенолформальдегидной смолы наносится на металлическую основу. После обработки под давлением и карбонизации получают активированный углерод — углеродный композит (АУ/У), который и используют в качестве материала для изготовления электродов ДСК. Композит АУ/У имеет большую площадь поверхности ~ 1300 м²/г и низкое сопротивление (0,01 Ом/см). Удельная емкость ДЭС композита АУ/У (70/30) в 30 %-ном растворе H_2SO_4 (массовые доли) равна 68,5 Ф/г. Удельная емкость электрода из АУТ на основе фенольной смолы в растворах ПК составляет 113 Ф/г.

Обработка холодной плазмой может изменить поверхностные свойства углеродных материалов без изменения их объемных свойств. После обработки возрастает относительное количество микропор, а также концентрация кислорода на поверхности. Разрядная емкость у конденсаторов с электродами после обработки выше, чем у конденсаторов с электродами без плазменной обработки.

Углеродные аэрогели используют в качестве электродов ДСК благодаря хорошей электропроводности. Площадь их поверхности составляет 500—800 м²/г. В аэрогелях существуют различные виды пор: мезопоры (от 2 до 50 нм), определяемые промежутками между пересекающимися цепями частиц, и микропоры (менее 2 нм), находящиеся внутри частиц. Удельная емкость ДЭС для углеродных аэрогелей составляет 95 Ф/г. ДСК с электродами из аэрогелей обладают длительной циклируемостью (более $4 \cdot 10^5$ циклов).

Полиаценовые материалы также применяются в качестве электродов для ДСК. Они изготавливаются путем пиролизической обработки фенолформальдегидной смолы при 500—700 °С. Конденсаторы такого типа обладают высокой обратимостью и высоким быстродействием. После 10^5 циклов емкость такого конденсатора может составлять более 70 % исходного значения.

Электролиты, используемые в ДСК. Электролиты для ДСК должны иметь максимально высокое напряжение разложения и широ-

кую область потенциалов электрохимической стабильности, обладать устойчивостью в области температур от -25 до $+70$ °С. Основными недостатками водных растворов являются: низкое разрядное напряжение, узкая рабочая температурная область, высокая коррозионная активность. Неводные жидкие электролиты имеют высокое напряжение разложения (более 2,3 В), широкие области рабочих температур, невысокую коррозионную активность. К их недостаткам относятся низкая электрическая проводимость, необходимость тщательной изоляции от внешних воздействий, высокая стоимость. ДСК с водными растворами электролитов имеют более высокую общую емкость, чем с неводными растворами, вследствие значительно более высокой удельной емкости ДЭС на единицу истинной поверхности.

Емкость ДСК с неводными растворами электролитов увеличивается с уменьшением размера ионов электролита [4.15.2]: $\text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{Et}_4\text{N}^+$.

Растворы циклических ароматических солей имидазола имеют высокую электропроводность, широкую область электрохимической стабильности (более 3,5 В). Удельная емкость ДСК с угольными электродами и электролитами из солей имидазола составляет 129 Ф/г.

В ДСК применяются также твердые полимерные электролиты (ТПЭ). Эти ДСК обладают следующими преимуществами: отсутствием токов утечки, высокой температурой воспламенения, возможностью токослойного применения. Однако ТПЭ плохо проникают в поры, и поэтому электрод работает не на всю глубину. Органические ТПЭ имеют низкую электрическую проводимость. При токе циклирования 0,5 мА максимальная удельная емкость электрода из АУТ с ТПЭ из полиакрилонитрила, ПК (пропиленкарбоната) и солей тетраалкиламмония составила 20 Ф/г.

Удельная емкость ДСК с электродами из изотропного графита высокой плотности с ТПЭ из полиэтиленоксида и LiClO_4 (8:1 по массе) на единицу площади электродов при 80 °С составила 1,94 мФ/см², а ДСК с ТПЭ из полиэтиленоксида, ПК и LiClO_4 (8:8:1) при 20° — 1,29 мФ/см² (в расчете на геометрическую поверхность электрода). Электролит состоял из кристаллического комплекса и аморфной фазы. Полиэтиленоксид, полиметилметакрилат и полиакрилонитрил в смеси с LiClO_4 образуют гелевый электролит. Удельная емкость ДСК с таким гелевым электролитом составила 20 мФ/см².

Композитные электроды ДСК, состоящие из ацетиленовой сажи и поливинилиденфторидного гелиевого электролита, показали более высокие емкости и более низкое сопротивление диффузии ионов

внутри электрода, чем угольные электроды с поливинилиденфторидным связующим. Наибольшую высокую емкость имеет композитный электрод на основе ацетиленовой сажи и 30 % (по массе) поливинилиденфторида. Это объясняется хорошим контактом между ацетиленовой сажой и гелевым электролитом. ДСК с композитными электродами обладают хорошей циклируемостью (более 10^5 циклов).

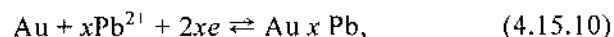
Процессы деградации ДСК. Хотя циклируемость ДСК чрезвычайно высока (сотни тысяч и миллионы циклов), однако и им свойственны определенные процессы деградации, особенно если используется недопустимо высокое зарядное напряжение: больше 1 В для водных электролитов и больше 3 В для неводных. Особенностью работы ДСК с электродами из АУ является образование некоторого количества CO_2 в процессе работы при потенциалах более 1 В [4.15.2]. Анализ собранного газа для ДСК с электролитом 38 % H_2SO_4 (по массе) показал, что при потенциалах менее 1 В он состоит преимущественно из N_2 и O_2 со следами CO_2 и H_2O . Для заряженного ДСК газ состоит в основном из CO_2 с небольшими количествами N_2 , O_2 и паров H_2O . Присутствие паров воды показывает, что эффективность конденсатора может снижаться со временем из-за потери электролита, что приводит к снижению емкости конденсатора. Это может иметь место только для негерметичных ДСК. Для предотвращения накопления CO_2 предлагается использовать выпускной клапан. В герметичных ДСК клапаны не применяются.

4.15.4. СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПСЕВДОЕМКОСТИ (ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРЫ)

Электрический заряд в псевдоконденсаторах (ПсК) накапливается за счет фарадеевской псевдоёмкости достаточно обратимых редокс-реакций и емкости ДЭС. Существует несколько типов фарадеевских процессов в электродах ПсК: обратимые процессы (например, осаждение водорода или свинца на поверхности Pt или Au), окислительно-восстановительные реакции оксидов переходных металлов (например, RuO_2 , IrO_2 и различных смесей оксидов); обратимые процессы электрохимического допирования — дедопирования в электродах на основе проводящих полимеров [4.15.1, 4.15.2].

Псевдоконденсаторы с поверхностными соединениями. В ПсК могут происходить обратимые фарадеевские поверхностные редокс-реакции с химическими соединениями, электросорбируемыми или десорбируемыми с переносом заряда [4.15.1].

В случае осаждения Pb на Au протекает следующая реакция:



где x представляет стехиометрию хемосорбированных атомов (адатомов) Pb, соответствующую частичному поверхностному покрытию золота адатомами свинца. Процесс может быть описан изотермой Ленгмюра:

$$\theta_{\text{Pb}}/(1 - \theta_{\text{Pb}}) = Kc_{\text{Pb}}^{2+} \exp(-EF/RT), \quad (4.15.11)$$

где E — электродный потенциал; K — константа адсорбционного равновесия; F — постоянная Фарадея; c_{Pb}^{2+} — концентрация Pb^{2+} в растворе; θ — степень заполнения поверхности адатомами. Из (4.15.11) следуют два важных вывода:

1. Существует протяженная область потенциалов, соответствующая области изменения значения θ_{Pb} от 0 до 1. В отличие от электрохимической реакции в аккумуляторе, где в идеальном случае существует равновесный потенциал электрохимической реакции, для этой системы не существует определенного потенциала реакции осаждения.

2. Для реакции (4.15.10) емкость определяется как

$$C_{\text{к, F}} = q_{\text{Pb}} d\theta_{\text{Pb}}/dE, \quad (4.15.12)$$

где q_{Pb} — заряд, необходимый для полного монослойного заполнения свинцом поверхности Au. Он равен $400 \text{ мКл} \cdot \text{см}^{-2}$. Значение $C_{\text{к, F}}$, определяемое по (4.15.12), соответствует фарадеевской реакции и называется псевдоемкостью. Следовательно, $C_{\text{к, F}}$ не является электростатической емкостью, подобно емкости ДЭС.

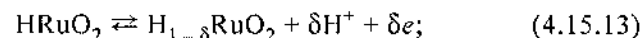
Для ПсК вид потенциодинамической кривой зависит от скорости развертки потенциала ($v = dE/d\tau$) [4.15.1]. В этом случае имеет место переход от полной обратимости между анодной и катодной ветвями потенциодинамической кривой ($v < v_0$) через частичную обратимость, когда $v \sim v_0$, к полной необратимости, когда $v > v_0$ или $v \gg v_0$ (v_0 — некоторая критическая скорость развертки потенциала, до достижения которой процесс обратим). Потенциодинамическая кривая для случая полной обратимости фарадеевского процесса представлена на рис. 4.15.5. Для ДСК в таком случае наблюдается полная обратимость.

Псевдоконденсаторы с оксидами металлов.

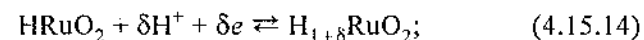
В качестве электродов для ПсК наиболее часто служат оксиды металлов платиновой группы. На рутении (Ru) при длительном циклировании происходит рост оксидной пленки [4.15.10]. Электрический заряд на электроде из оксида рутения накапливается за счет емкости ДЭС и фарадеевской псевдоемкости, связанной с изменением степени окисления Ru в оксидной пленке. Окислительно-восстановительный процесс происходит достаточно обратимо в области потенциалов от 0,1 до 1,3 В (относительно водородного электрода в том же растворе). В слое оксида Ru в процессе окисления-восстановления происходят процессы интеркалирования и диффузии протонов, которые приводят к изменению степени окисления ионов Ru в оксидной пленке.

Электрохимические реакции, происходящие в ПсК с оксидами и гидроксидами рутения, могут быть представлены следующими уравнениями:

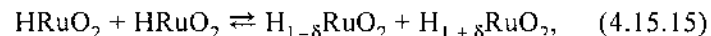
положительный электрод



отрицательный электрод



общая реакция



где $0 < \delta < 1$, а RuO_2 и H_2RuO_2 представляют собой активные вещества на положительном и отрицательном электродах в полностью заряженном состоянии. Протоны перемещаются от одного электрода к другому через сепаратор во время заряда и разряда. В то же время движение электронов осуществляется через источник тока или внешнюю нагрузку.

Основное различие между ПсК и ДСК заключается в том, что в ПсК не существует суммарного ионного обмена между электродом и электролитом, т.е. концентрация электролита остается постоянной во время заряда и разряда. Необходимо отметить, что емкость ДЭС

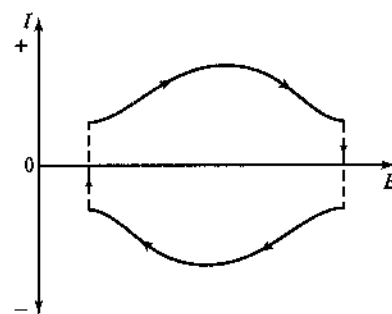


Рис. 4.15.5. Зависимость тока от потенциала для псевдоконденсатора [4.15.11]

в подобных системах всегда сосуществует наряду с псевдоемкостью. Обычно количество ионов, участвующих в процессе образования ДЭС, значительно меньше количества протонов, обменивающихся между положительными и отрицательными электродами. Таким образом, в одной и той же системе псевдоемкость значительно больше емкости ДЭС.

В кристаллическом RuO_2 -электроде накопление зарядов осуществляется только в его поверхностных слоях. В аморфной фазе $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ окислительно-восстановительные реакции происходят не только на поверхности, но и в объеме. Поэтому удельная емкость электрода из аморфной фазы $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (768 Ф/г) значительно больше емкости, полученной для кристаллических пленок RuO_2 (380 Ф/г). Однако высокая удельная емкость электрода из аморфного RuO_2 может приводить к обеднению или перенасыщению протонами внутренней области электрода, что может ограничить максимальную скорость заряда — разряда и мощность конденсатора. Удельную емкость до 800 Ф/г имеет электрод из нестехиометрического аморфного гидроксида $\text{RuO}_{2-x}(\text{OH})_y$.

Для увеличения электрической проводимости электрода порошок аморфного RuO_2 смешивают с высокопористой сажей. Удельная емкость такого композитного электрода, состоящего из 80 % (по массе) RuO_2 и 20 % сажи, составляет 570 Ф/г. Пленочные электроды из аморфного RuO_2 имеют более низкое контактное сопротивление, чем электроды из порошка аморфного RuO_2 . Пленочный электрод, осажденный при 200 °С на танталовой подложке, характеризуется максимальной удельной емкостью 593 Ф/г.

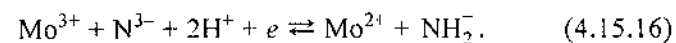
ПсК с подобными оксидными электродами высоко обратимы. Их емкость изменяется незначительно даже после длительного циклирования в течение 800 тыс. циклов.

Углеродно-рутениевые ксерогели, полученные при карбонизации резорцинформальдегидных смол и RuO_2 , применяются в качестве электродов ПсК. В процессе карбонизации оксид $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ восстанавливается до металлического Ru. Во время первого цикла заряда-разряда Ru окисляется, превращаясь в активную форму оксида Ru. Емкость этих материалов возрастает с увеличением содержания Ru в ксерогеле. Удельная емкость электрода, содержащего 14 % (по массе) Ru, составляет 256 Ф/г. Емкость композитного электрода, состоящего из ксерогеля Sb-SnO_2 и высокодисперсных частиц RuO_2 в растворе KOH (1 M), составляет 670 Ф на 1 г RuO_2 .

Высокая стоимость оксидов благородных металлов ограничивает их широкое практическое применение. Поэтому в последнее время ведется поиск других материалов, обладающих подобными свойствами. Это могут быть смешанные металлические оксиды благородных и других металлов (ванадия, циркония, вольфрама, молибдена), осажденные на металлические подложки и подложки из пористого углерода.

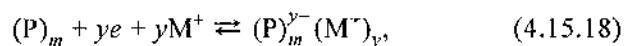
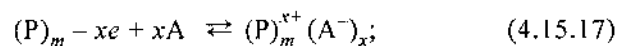
Осаждение частиц Ru на углеродные аэрогели значительно улучшает их энергетические характеристики. Удельная емкость ДЭС углеродных аэрогелей составляет 95 Ф/г. Присутствие частиц Ru 35 % (по массе) на поверхности углеродного аэрогеля увеличивает удельную емкость электрода до 200 Ф/г за счет псевдоемкости. Удельную емкость 560 Ф/г имеет аморфный композитный электрод WO_3/RuO_2 с 50 %-ным содержанием вольфрама (по массе).

В качестве заменителей RuO_2 предлагаются нитриды молибдена (Mo): Mo_2N и MoN , полученные осаждением на титановую подложку. Было установлено, что пленки нитридов Mo имеют емкость, близкую к емкости пленок RuO_2 . Причем основной вклад в емкость вносит окислительно-восстановительный процесс, происходящий в поверхностной области нитридных пленок:



Псевдоконденсаторы на основе электропроводящих полимеров. Одним из достижений электрохимии последних лет была разработка электропроводящих полимеров (ЭПП). Реакции окисления-восстановления полимеров с системой сопряженных двойных связей: полиацетилена (ПАц), полипарафенилена (ППФ), политиофена (ПТ), полианилина (ПАН), полипиррола (ПП) и др. — достаточно обратимы и протекают как под воздействием химических реагентов, так и электрохимическим путем [4.15.11]. В ходе каждой такой реакции образуется полисоединение между окисленным или восстановленным полимером и ионами противоположного знака (противоионами), внедренными (интеркалированными) в полимерную матрицу. Этот процесс принято называть допированием анионами или катионами. Электронная проводимость осуществляется в результате допирования путем образования делокализованных π -электронов или дырок и переноса их под воздействием электрического поля по системе полисопряженных двойных связей, которыми обладает любой ЭПП. Использование ряда ЭПП в качестве электродов ПсК основано на достаточной обратимости редокс-реакций их электрохимического допирования-дедопирования.

Процесс обратимого электрохимического допирования-дедопирования может быть представлен следующими реакциями:



где $(P)_m$ — полимер с системой сопряженных двойных связей; m — степень полимеризации; A^- — анионы; M^+ — катионы. Здесь слева направо идут реакции допирования, а в обратном направлении — реакции дедопирования. Реакция (4.15.17) является реакцией окислительного p -допирования, а реакция (4.15.18) — реакцией восстановительного n -допирования. Большинство ЭПП могут быть только p -допированы. Однако некоторые ЭПП могут быть обратимо как p -допированы, так и n -допированы. К ним относятся ПАц, ПТ и их производные.

Известны три типа электрохимических конденсаторов (I, II и III), в которых активными электродными материалами являются ЭПП.

К типу I относится конденсатор с одинаковыми активными материалами на основе p -допируемых ЭПП (например, на основе ПП) на обоих электродах. На рис. 4.15.6 приведены зарядно-разрядные потенциометрические кривые, характеризующие поведение ПсК с двумя электродами на основе ПП [4.15.12].

К типу II относятся конденсаторы с двумя различными p -допируемыми активными материалами (например, ПП и ПТ) на каждом из электродов.

Третий и более перспективный тип конденсатора (тип III) имеет один и тот же ЭПП, который может быть как n -, так и p -допируемым электрохимически. Заряженный конденсатор типа III состоит из одного электрода (отрицательного) в полностью n -допированном состоянии и другого электрода (положительного) в полностью p -допированном состоянии. После разряда оба ЭПП находятся в дедопированном состоя-

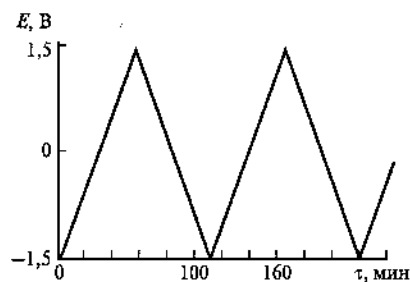


Рис. 4.15.6. Зарядно-разрядные хронопотенциометрические кривые, характеризующие поведение ПсК с двумя электродами на основе ПП. Электролит LiClO_4 (0,5 М) в ПК

нии. Конденсатор типа III обладает определенными преимуществами по сравнению с конденсаторами I и II типов. Он имеет высокое напряжение — около 3 В в неводных растворах электролитов и может реализовать свой полный заряд в режиме допирования. В заряженном состоянии оба электрода с ЭПП, находясь в допированном состоянии, имеют максимальную электронную проводимость. В противоположность этому, в конденсаторах типов I и II ЭПП на одном из электродов находится в дедопированной форме, которая имеет низкую электронную проводимость, что приводит к снижению удельной мощности по сравнению с конденсатором типа III.

Вследствие существенного разделения областей потенциалов n - и p -допирования весь заряд реализуется при высоких значениях напряжения (в случае ПТ — в интервале от 3 до 2 В), поэтому конденсаторы типа III имеют наиболее высокие значения удельной энергии, близкие к соответствующим значениям для аккумуляторов.

Только ограниченное число ЭПП может быть электрохимически n -допировано, обычно при высоких восстановительных (отрицательных) потенциалах, и поэтому лучше изучены свойства p -допируемых ЭПП: ПП и ПАн. Они могут быть использованы не только в неводных, но и в водных растворах электролитов. К n -допируемому ЭПП относится ПАц, который имеет рабочую область потенциалов, позволяющую использовать его как на аноде, так и на катоде. ППФ имеет еще более широкий рабочий диапазон потенциалов и может быть допирован электрохимически. Однако ПАц и ППФ плохо подходят в качестве активных материалов конденсаторов вследствие особенностей природы процессов их допирования и очень высоких значений сопротивления. Высокой обратимостью обладают процессы n - и p -допирования ПТ и его производных. Поэтому эти ЭПП являются очень перспективными для применения в ПсК.

Электрохимические свойства n - и p -допированных ЭПП, применяемых в ПсК III типа, иллюстрирует рис. 4.15.7 [4.15.13]. Как видно, все три потенциодинамические кривые имеют по две замкнутые петли, пики которых отстоят друг от друга на значение около 3 В. Одна из этих петель характеризует реакцию (4.15.17) окислительного p -допирования, а другая — реакцию (4.15.18) восстановительного n -допирования. Наибольшую емкость имеет конденсатор с электродами на основе поли-3-(4-фторфенил)-тиофена.

Для конденсатора на основе поли-3-(4-этилендиокси)тиофена с LiClO_4 (0,1 М)-электролитом в ацетонитриле были получены следующие параметры: напряжение 0,8 В, удельная энергия от 1 до 4 Вт · ч/кг, удельная мощность 2,5 Вт/кг при плотности тока 1 мА/см².

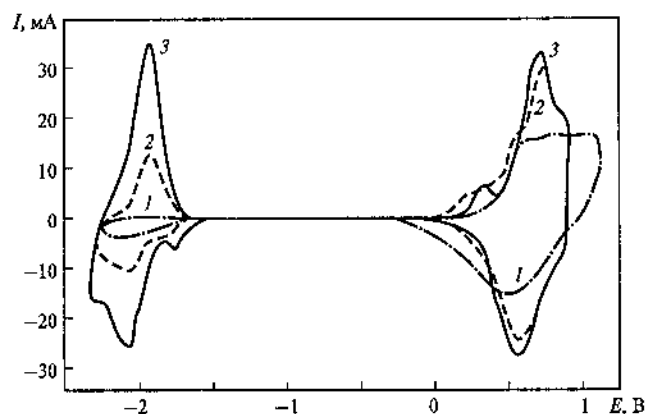


Рис. 4.15.7. Циклические вольт-амперные кривые, полученные для пленок поли-тиофена (1), поли-3-фенилтиофена (2) и поли-3-(4-фторфенил)тиофена (3), нанесенных на углеродную бумагу. Электролит: 1 М тетрафторборат тетраэтиламмония (Et_4NBF_4) в ацетонитриле. Скорость развертки потенциала 25 мВ/с

Таблица 4.15.4. Значения удельной анодной и катодной емкости (на единицу массы активного ЭПП) различных производных фторзамещенных полифенилтиофена

ЭПП	Удельная анодная емкость, $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$	Удельная катодная емкость, $\text{мА} \cdot \text{ч/г}$
Поли-3,4,5-трифторфенилтиофен	32,1	28,4
Поли-3,5-дифторфенилтиофен	35,2	29,0
Поли-3,4-дифторфенилтиофен	21,3	28,5
Поли-2,4-дифторфенилтиофен	23,9	23,5
Поли-2-фторфенилтиофен	22,6	26,8
Поли-3-фторфенилтиофен	26,8	26,7
Поли-4-фторфенилтиофен	14,8	30,6

В табл. 4.15.4 приведены значения удельной анодной и катодной емкостей (на единицу массы активного ЭПП) различных производных фторзамещенных полифенилтиофена в растворе тетрабутиламмония тетрафторбората (0,25 М) в ПК для первого цикла, а также соответствующие значения средней стабильности анодной и катодной емкостей для первых 100 циклов. Из этой таблицы следует, что поли-3,5-дифторфенил-тиофен обладает самыми высокими значениями удельной анодной и катодной емкости, которые очень мало изменя-

Таблица 4.15.5. Сравнение характеристик ПсК на основе поли-3-тиофена (ПТ), поли-3-(3,4-дифторфенил)тиофена (ПДФТ) и поли-3-(4-цианофенил)тиофена (ПЦФТ)

Полимер	Напряжение на ячейке, В	Время разряда, с	Удельная энергия, $(\text{Вт} \cdot \text{ч})/\text{кг}$	Удельная мощность, Вт/кг
ПТ	2,7	10	26,5	8
ПДФТ	2,8	10	33	11
ПЦФТ	2,9	10	45	11

ются во времени. Значения максимального напряжения для всех этих ЭПП близки к 3 В.

Довольно высокие значения удельной энергии были получены для ПсК на основе поли-3- [4.15.12], поли-3-(3,4-дифторфенил)тиофена и поли-3-(4-цианофенил)тиофена (табл. 4.15.5) [4.15.14].

Пористая структура ЭПП. В [4.15.17] для исследования пористой структуры ПАН и ППФ был использован МЭП [4.15.16]. Набухшие в электролите пленки ЭПП имеют высокодисперсную пористую структуру со значениями пористости в несколько десятков процентов (по объему), с радиусами пор от 1 до 100 нм и средними радиусами беспористых фибрилл от 2 до 10 нм; очень высокие значения удельной площади поверхности (от 80 до 600 $\text{м}^2/\text{см}^3$). Пористая структура ЭПП существенно зависит от степени их допирования, способа полимеризации, вида противоионов и технологии изготовления электродов [4.15.15].

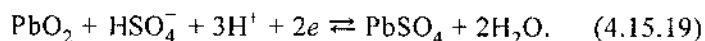
4.15.5. ГИБРИДНЫЕ КОНДЕНСАТОРЫ

В последнее время большое внимание уделяется разработке гибридных конденсаторов (ГК). Удельная энергия ГК выше, чем у ДСК, но ниже, чем у аккумуляторов. В ГК используются электроды различных типов, например один электрод из оксида металла, а другой электрод из активированного углеродного материала. ГК такого типа $\text{NiOOH}/\text{KOH}/\text{C}$ разработан российскими фирмами «Элит» и «Эсма» [4.15.17, 4.15.18]. Использование АУ в качестве основы для отрицательного электрода в гибридных системах позволило вдвое расширить область изменения его потенциала по сравнению с ДСК, т.е. с системой, состоящей из двух электродов на основе АУ. Все процессы, происходящие в объеме положительного электрода и на его поверхности, аналогичны процессам, происходящим в щелочных аккумуляторах. При 70—80 %-ной степени заряда Ni-электрода возможно выделение свободного кислорода, который приводит к разрушению нестехиомет-

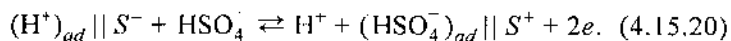
рических оксидов никеля при перезаряде. Поэтому не следует полностью заряжать оксидно-никелевые электроды ГК. При разряде происходит протонизация кристаллической решетки положительного электрода. В области высоких разрядных токов емкость гибридного конденсатора C/NiO_x контролируется емкостью оксидно-никелевого электрода, которая зависит от скорости электродного процесса на этом электроде. Рабочая область потенциалов конденсатора составляет 0,8—1,7 В. Удельная энергия ГК фирмы «Элит» 4—5,1 Вт·ч/кг, удельная мощность 1300—2300 Вт/кг [4.15.17].

ГК с положительными электродами на основе гидроксида рутения и отрицательными электродами на основе активированного углерода имеют удельную емкость 770 Ф/г и относительно высокую удельную энергию (26,7 Вт·ч/кг) [4.15.2].

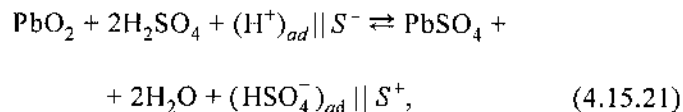
В ЗАО «Инкар» и Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН разработан новый тип гибридного электрохимического суперконденсатора (ГЭСК) [4.15.19, 4.15.20], содержащего пористый полимерный сепаратор, отрицательный поляризуемый электрод на основе АУТ (удельная площадь поверхности $S_m = 1000\text{—}2500 \text{ м}^2/\text{г}$) и положительный малополяризуемый электрод на основе системы $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$, на котором в сернокислотном электролите протекает следующая реакция:



На отрицательном электроде происходит процесс перезарядки ДЭС:



Суммарная реакция в конденсаторе:



где S^+ и S^- — положительно и отрицательно заряженная поверхность активированного углеродного материала.

ГЭСК может быть отнесен к электрохимическим элементам матричного типа, так как электролит находится только в поровом пространстве обоих электродов и сепаратора и отсутствует в свободном

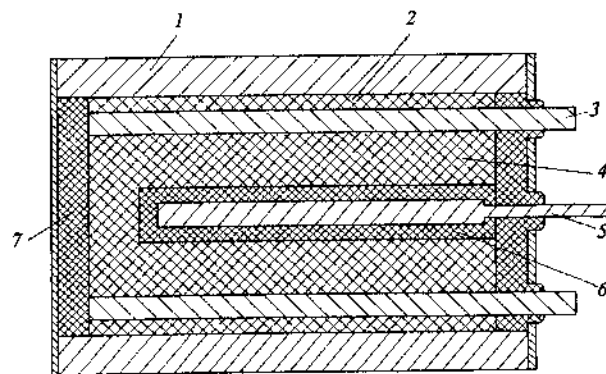


Рис. 4.15.8. Схематическое изображение гибридного конденсатора:

1 — корпус; 2 — изолятор; 3 — токоотвод отрицательного электрода; 4 — отрицательный электрод; 5 — положительный электрод; 6 — пористый сепаратор; 7 — герметик

состоянии (рис. 4.15.8) [4.15.20]. Основные параметров ГЭСК представлены ниже.

Удельная емкость углеродного электрода, Ф/г	600
Максимальное напряжение разряда, В	2,0
Минимальное напряжение разряда, В	0,5
Внутреннее сопротивление, мОм	3—5
Циклический ресурс, циклы	10 000
Время заряда, мин	20—30
Диапазон рабочих температур, °С	от -40 до +60

Соотношение активных масс обоих электродов подбирается таким образом, чтобы конденсатор работал в режиме, в котором емкость определяется поляризуемым электродом. Поэтому разрядные и зарядные кривые при не очень больших токах имеют практически линейный вид.

В процессе разряда происходит уменьшение объема жидкой фазы на 5—20 % и концентрации электролита на 15—50 %. При этом увеличивается объем твердой фазы за счет жидкотвердофазных реакций на электроде $\text{PbSO}_4/\text{PbO}_2$ и уменьшается внутреннее давление газов на 3—12,2 кПа. Вероятно, с этими процессами связано наблюдаемое на практике существенное изменение внутреннего сопротивления ГЭСК в процессе заряда и разряда. При средней глубине заряженности ГЭСК внутреннее сопротивление минимально, а при ее уменьшении или увеличении сопротивление возрастает. Различными анали-

тическими методами установлено, что на электроде из АУТ осаждается свинец, перемещающийся с положительного электрода в количестве 0,5—2 мг/см², что приводит к увеличению емкости отрицательного электрода. При этом существенно уменьшаются токи утечки. ГЭСК применяются в качестве тяговых источников тока в малых транспортных средствах, например в инвалидных колясках и тележках, а также в фонарях. Кроме того, их планируется применять в портативных устройствах (радиотелефонах, видеокамерах, плеерах) и т.п. Одним из преимуществ ГЭСК перед многими аккумуляторами является возможность быстрого заряда: 20—30 мин вместо нескольких часов.

4.15.6. ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ВЫПУСКАЕМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ И ИХ ПАРАМЕТРЫ

Гибридные конденсаторы. Ряд особенностей конструкции электрохимических конденсаторов, разработанных ЗАО «Эсма» (г. Троицк, Московская обл.), сближает их с традиционными аккумуляторами. Благодаря этому такие накопители энергии сочетают в себе высокую удельную энергию и малый саморазряд, что характерно для аккумуляторов, а также присущие конденсаторам большие ресурс и мощность.

Емкость ГК этого типа практически равна емкости отрицательного электрода и существенно выше емкости соответствующего ДСК. Ресурс работы определяется положительным электродом, где происходят процессы деградации [4.15.18]. Диапазон рабочих температур конденсатора составляет от -40° до +50 °С. При напряжении, не превышающем 1,4 В, конденсатор полностью герметичен. Применение оксидно-никелевого электрода примерно в 4—5 раз увеличивает удельную энергию конденсатора по сравнению с удельной энергией конденсатора, в котором оба электрода выполнены из углеродного материала. Корпус электрохимического конденсатора призматической конструкции изготовлен из пластмассы. В его крышке имеется предохранительный клапан. ЗАО «Эсма» разработало несколько вариантов конденсаторов различного назначения (табл. 4.15.6).

Конденсаторы ЭК203 и ЭК251 (тяговые) предназначены для использования в качестве источника энергии для электротранспорта. Из элементов собираются батареи в зависимости от назначения и вида транспорта. Такие батареи могут использоваться также для систем аварийного энергообеспечения, в системах бесперебойного питания, в гелиоэнергетике и др. Высокие значения удельной энергии тяговых ГК ЗАО «Эсма», возможности их быстрого заряда и большой ресурс

Таблица 4.15.6. Параметры ГК, выпускаемых ЗАО «ЭСМА»

Параметр	Конденсаторы						
	ЭК401	ЭК103	ЭК104	ЭК203	ЭК251	ЭК301	ЭК302
Диапазон рабочих напряжений, В	1,3—0,8	1,3—0,8	1,3—0,3	1,3—0,8 (1,6—0,8)	1,3—0,8 (1,6—0,8)	1,3—0,8	1,3—0,8
Емкость, кФ	10	3,2	3,2	45 (110)	50 (130)	30	20
Внутреннее сопротивление, мОм	0,2	0,5	0,6	0,4	0,4	0,2	0,1
Запасаемая энергия, кДж	5,2	1,7	2,6	23,6 (100)	26,2 (120)	15,7	10,5
Удельная энергия, кДж/кг	3,7	5,0	7,6	8,4 (36)	9,3 (42)	5,6	3,2
Ток утечки при напряжении 1,3 В, мА	4—8	3—5	3—5	5—10	5—10	5—10	10—20
Ресурс, тысяч циклов (более)	50	50	50	50 (>10)	50 (>10)	200	500
Размеры, мм	82×32× ×207	25×60× ×120	25×60× ×120	82×98× ×237	82×98× ×237	82×98× ×207	82×98× ×207
Масса, кг	1,4	0,34	2,8	2,8	2,8	2,8	3,3

Примечание. В скобках указаны параметры для режима с использованием псевдоемкости.

позволили создать батареи ГК, используемые в качестве единственного источника энергии электрогрузовиков, электробусов (300ЭК203 и 300ЭК251). Батареи ГК 60ЭК203 и 60ЭК251 используются в качестве тягового источника энергии в электротележках, электропогрузчиках и другой технике вместо аккумуляторных батарей. Возможность быстрого заряда (15 мин) и высокие значения удельной мощности позволяют оборудовать подобную технику батареями ГК существенно меньших размера и массы, чем традиционные аккумуляторные батареи.

Более мощные конденсаторы — стартерные, обладающие малым внутренним сопротивлением, в том числе при низких температурах, предназначены для использования в коротких режимах заряда и разряда, например для запуска двигателей внутреннего сгорания, для систем рекуперации в электротранспорте. Специальное конструктивное исполнение стартерных ГК (конденсаторы ЭК103, ЭК104, ЭК401) позволяет достигать высоких значений мощности при сохранении

большого уровня отдаваемой энергии. На основе таких элементов выпускаются батареи ГК с необходимыми параметрами, способные осуществить гарантированный пуск двигателей автомобилей и тракторов, дизель-генераторных установок, дизельных двигателей судов и тепловозов мощностью до 1500 л.с. Батареи ГК могут использоваться для пуска двигателей совместно с аккумуляторной батареей или без нее. ГК являются эффективным средством для надежного пуска двигателей при низких температурах, а также в случае значительной разряженности аккумуляторной батареи.

Основные характеристики ГК и батарей на их основе представлены в табл. 4.15.7—4.15.9.

Двойнослойные конденсаторы. Фирмой «Эконд» (г. Москва) разработаны импульсные ИКЭ (импульсные конденсаторы электрохимические) «Эконд-Супер» для систем стартерного пуска карбюраторных и дизельных двигателей внутреннего сгорания. ИКЭ «Эконд-Супер» состоит из батареи конденсаторных элементов. Номинальное напряжение заряда батареи может регулироваться в пределах от единиц до сотен вольт путем последовательного набора требуемого количества элементов. Основные характеристики ИКЭ «Эконд-Супер» представлены в табл. 4.15.9.

ИКЭ обеспечивают мощный импульс тока в начальный период пуска с последующим подзарядом от аккумуляторной батареи или зарядного генератора. Время подзаряда от 10 до 30 с. Области применения ИКЭ «Эконд-Супер» представлены в табл. 4.15.10.

В НИИ электроугольных изделий (г. Электроугли) выпускаются электрохимические ДСК. Они предназначены для использования в качестве пускового устройства автомобилей. Основные параметры конденсаторов энергии представлены в табл. 4.15.11.

АООТ завод «Мезон» (Санкт-Петербург) производит маломощные ДСК, называемые также ионисторами, которые применяются в качестве кратковременных и комбинированных источников тока в звуковой аппаратуре, вычислительной и видеотехнике, аппаратуре проводной связи, медицинских и бытовых электроприборах. Они обладают малым током саморазряда (10^{-6} А). Интервал рабочих температур от -25 до $+55$ °С. Основные параметры ионисторов представлены в табл. 4.15.12.

Основные параметры ДСК фирмы «Радуга» (г. Подольск) представлены в табл. 4.15.13.

ДСК с водным электролитом выпускает фирма «Элит» (г. Курск). Основные параметры ДСК представлены в табл. 4.15.14.

Таблица 4.15.7. Параметры батарей конденсаторов, предназначенных для коротких режимов разряда

Обозначение батарей конденсаторов	Диапазон рабочих напряже- ний, В	Емкость, Ф	Внутреннее сопротивле- ние при 25 °С (-30 °С), мОм	Заряжаемая энергия, кДж	Масса, кг (габариты, мм)	Отдаваемая энергия при разряде на внеш- нее сопротивление 7 мОм при 25 °С (-30 °С), кДж	Средняя мощность при разряде на внеш- нее сопротивление 7 мОм, при 25 °С (-30 °С), кВт
10ЭК103	13—7	320	5,0 (7,0)	19	5 (291×63×166)	—	—
20ЭК103	13—7	640	2,5 (3,5)	38	10 (291×125×166)	12 (5)	8,8 (8,5)
40ЭК103	13—7	1280	1,3 (1,8)	77	20 (291×254×166)	40 (24)	11 (9,7)
80ЭК103	13—7	2560	0,6 (0,9)	154	40 (291×508×166)	105 (69)	12 (11)
8ЭК103	13—7	800	4,0 (6,0)	48	4,5 (243×63×166)	—	—
16ЭК103	13—7	1600	2,0 (2,7)	96	9 (243×125×166)	— (16)	— (8,2)
32ЭК103	13—7	3200	1,0 (1,5)	192	18 (243×254×166)	— (46)	— (9,6)
64ЭК103	13—7	6400	0,5 (0,8)	384	36 (243×508×166)	— (104)	— (11)
10ЭК301	13—7	3000	2,2 (3,2)	180	37 (520×172×238)	70 (18)	8,4 (7,6)
8ЭК301	13—7	6000	1,8 (2,6)	360	31 (420×172×238)	— (39)	— (7,9)

Таблица 4.15.8. Параметры конденсаторных батарей «тягового» типа

Обозначение батарей конденсаторов	Диапазон рабочих напряжений, В	Емкость, кФ	Внутреннее сопротивление при 25 °С (30 °С), мОм	Заряжаемая энергия, МДж, (кВт·ч)	Масса, кг (размеры, мм)	Отдаваемая энергия при разряде током 50 А при 25 °С (-25 °С), МДж
60ЭК203	96—48	1,8	26 (40)	6,2 (1,7)	175 (530×606×455)	5,4 (4,4)
60ЭК251	96—48	2,1	26 (40)	7,2 (2,0)	175 (530×606×455)	6,2 (5,2)
300ЭК203	160—80	3,3	15 (23)	31 (8,6)	950 (2650×606×455)	27 (22)
300ЭК251	160—80	3,9	15 (23)	37 (10,2)	950 (2650×606×455)	31 (26)

Таблица 4.15.9. Основные параметры ИКЭ «Эконд-Супер»

Обозначение ИКЭ	Напряжение, В	Емкость, Ф	Энергия, кДж	Пиковая мощность разряда, кВт*	Высота, мм (диаметр 226 мм)	Объем, дм ³ (масса, кг)	Удельная энергия, кДж/дм ³ (кДж/кг)	Удельная мощность, кВт/дм ³ (кВт/кг)
4/14	14	40	3,9	4,1	63	2,6 (7,5)	1,5 (0,52)	1,58 (0,55)
6/14	14	62	6,1	3,8	76	3,1 (8,3)	1,97 (0,73)	1,23 (0,46)
9/14	14	95	9,3	5,4	105	4,2 (10,3)	2,21 (0,90)	1,29 (0,52)
16/14	14	163	15,9	8,2	150	6,0 (14,2)	2,65 (1,12)	1,37 (0,58)
25/28-0,015	28	66	25,8	32,6	240	9,6 (22,7)	2,70 (1,14)	3,4 (1,40)
40/28-0,015	28	97	38	28	300	12,0 (26,3)	3,16 (1,44)	2,33 (1,06)
20/28-0,020	28	52	20	28	195	7,8 (18,7)	2,56 (1,07)	3,59 (1,50)
30/28-0,020	28	75	29,4	24,5	240	9,6 (21,5)	3,06 (1,37)	2,55 (1,14)
15/28-0,030	28	36	14,1	21,8	145	5,8 (14,7)	2,43 (0,96)	3,76 (1,48)
20/28-0,030	28	54	21,1	19,6	180	7,2 (16,8)	2,93 (1,25)	2,72 (1,16)
35/28-0,030	28	89	34,8	17,8	245	9,8 (21,0)	3,54 (1,64)	1,81 (0,85)
45/64	64	23	47,1	60,2	360	14,3 (30,5)	3,30 (1,54)	4,21 (1,97)
35/64	64	16,5	33,7	60,2	290	11,5 (26,5)	2,93 (1,27)	5,23 (2,23)
40/96	96	9	41,4	54,6	330	13,1 (28,7)	3,16 (1,44)	4,17 (1,90)
30/96	96	6,3	29,2	54,6	260	10,5 (24,5)	2,78 (1,19)	5,2 (2,23)

* Параметры даны для разряда на согласованную нагрузку при +20 °С.

Таблица 4.15.10. Основные области применения ИКЭ «Эконд-Супер»

Обозначение ИКЭ	Области применения
4/14	Пусковые и подвесные лодочные моторы, мотоциклы
6/14	Легковые автомобили ВАЗ, АЗЛК, ГАЗ; пусковые и мотоциклетные двигатели, подвесные лодочные моторы «Вихрь»
9/14	Легковые автомобили ВАЗ, АЗЛК, ГАЗ для северных регионов; грузовые автомобили ГАЗ, ЗИЛ; микро-автобус УАЗ, тракторы Т25, дрезины
16/14	Грузовые автомобили ГАЗ, ЗИЛ для северных регионов; тракторы МТЗ-80, МТЗ-100, МТЗ-1221/1520
25/28-0,015; 40/28-0,015; 20/28-0,020; 30/28-0,020; 15/28-0,030; 20/28-0,030; 35/28-0,030	Грузовые автомобили КамАЗ, МАЗ, тракторы МТЗ, комбайны «Дон», автобусы «Икарус», ЛиАЗ, судовые двигатели и дизель-электростанции
45/64; 35/64	Магистральные тепловозы 2ТЭ10, ТЭП60, М62, дизельпоезда
40/96; 30/96	Магистральные тепловозы 2Э116, ТЭП170 и маневровые тепловозы ЧМЭЗ

Таблица 4.15.11. Основные параметры ДСК (г. Электроугли)

Обозначение	Рабочее напряжение, В	Емкость, Ф	Запас энергии полный, кДж	Внутреннее сопротивление, мОм	Масса, кг	Объем, л	Удельная энергия, кДж/кг
НЭЭ-12-16	12	225	16	1,7	7	4,6	2,3
НЭЭ-28-80	28	210	80	2,2	27	18,5	3
НЭЭ-360-23	360	0,36	23	800	19	12	1,2

Таблица 4.15.12. Основные параметры ДСК (нонисторов), выпускаемых АООГ завод «Мезон»

Обозначение ионистора	Напряжение, В	Емкость, Ф	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г
К58-4	2,5	1,5	18,5	2,2	1,8
К58-4	2,5	3,3	24,5	2,2	3
К58-5	2,5	1,6	18,5	2,2	2,2
К58-5	2,5	3,3	24,5	2,2	3,5
К58-6	6,3	0,47	20,7	9	10
К58-6	6,3	1,0	26,7	9	18

Таблица 4.15.13. Основные параметры ДСК фирмы «Радуга»

Обозначение ДСК	Емкость, Ф	Рабочее напряжение, В	Внутреннее сопротивление, Ом	Размеры*, мм
CLR2016	3,5	1,5—3	30	$d = 20, h = 1,6$
CLR2154	1,7	3,0—6,0	30	$d = 21, h = 5,4$
CLR2016	3,0	1,5—3,0	10	$d = 20, h = 1,6$
CLR2154	1,5	3,0—6,0	10	$d = 21, h = 5,4$

* d — диаметр; h — высота.

Таблица 4.15.14. Основные параметры ДСК фирмы «Элит»

Обозначение ДСК	Емкость, Ф	Общая энергия, кДж	Удельная энергия, кДж/кг	Рабочее напряжение, В	Внутреннее сопротивление, Ом	Ток разряда, А	Масса, кг	Размеры, мм
SC12PP-6/0,003	85	6	1,5	12	0,003	3000—5000	4	76×170××170
SC12PP-10/0,002	150	10	1,7	12	0,002	4000—6000	6	116×170××170
SC24PP-15/0,004	50	15	1,76	24	0,004	5000—6000	8,5	111×170××240
SC24PP-30/0,003	106	30	2	24	0,003	5000—6000	15	290×170××170
SC24PP-50/0,003	170	50	2,27	24	0,003	5000—6000	22	300×170××240

Зарубежные фирмы, производящие электрохимические конденсаторы. Фирма Seiko Electronic Components Ltd разработала ДСК с полиаценовыми электродами. Область рабочих температур для этих конденсаторов от -10 до $+60$ °С. Основные параметры представлены в табл. 4.15.15 [4.15.21].

Фирма Maxwell Energy Technologies Inc. серийно выпускает ДСК серии Power Chache с низким последовательным сопротивлением (до 0,9 мОм). Конденсаторы Power Chache — это ДСК с электродами из активированного углеродного материала и неводным электролитом. Они выпускаются разными сериями: PC 5, PC 5-5, PC 10 (небольшие ДСК) и PC 100, PC 1000, PC 2500 (большие ДСК). Предлагаются ДСК с номинальным напряжением 2,3; 2,5 и 4,6 В и емкостью 2, 4, 10, 100, 1000 и 2500 Ф в прямоугольных корпусах. ДСК серии Power Chache

Таблица 4.15.15. Основные параметры ДСК с полиаценовыми электродами

Обозначение	Рабочее напряжение, В	Емкость, Ф	Диаметр, мм	Высота, мм	Масса, г
SC609	2,5	0,07	6,8	0,9	0,14
SC621	2,5	0,33	6,8	2,1	0,2
SC920	2,5	0,6	9,5	2,1	0,36
SC2016	2,5	2,7	20,0	1,6	1,6
SC2025	2,5	5	20,0	2,5	2,1
2SC609	5	0,035	6,9	2,4	0,29
2SC621	5	0,17	6,9	4,4	0,41
2SC920	5	0,30	9,6	4,4	0,73
2SC2016	5	1,3	20,2	3,7	3,6
2SC2025	5	2,5	20,2	5,5	4,5

предназначены для питания мобильных устройств и используются совместно с аккумуляторами.

Фирма Matsushita Electronic Components (Panasonic Passive Components) выпускает ДСК серии «Gold Capacitors», ДСК с большим внутренним сопротивлением предназначены для поддержания схем памяти в различной интеллектуальной аппаратуре, с низким — для обеспечения пусковых режимов маломощных двигателей. Основные параметры ДСК фирмы Matsushita Electronic Components представлены в табл. 4.15.16.

Компания AVX разработала ДСК серии «Best Cap» с твердым полимерным электролитом. Electroды ДСК «Best Cap» состоят из активированного углеродного материала. По заявлению фирмы ДСК, «Best Cap» запасают в 10—20 раз больше энергии, чем алюминиевые электролитические конденсаторы сопоставимых размеров. Параметры ДСК «Best Cap» представлены в табл. 4.15.17.

Фирма Cooper Electronic Technologies выпускает серию конденсаторов «Power Stor». Это ДСК с электродами из углеродного аэрогеля. Емкость ДСК «Power Stor» в 2000 раз выше, чем у алюминиевых электролитических конденсаторов. Они имеют низкое сопротивление и небольшие токи утечки (табл. 4.15.18). Применяются ДСК «Power Stor» в устройствах беспроводной связи, мобильной аппаратуре, компьютерах, автомобильной электронике и бытовых приборах.

Фирма NEC TOKIN America выпускает электрохимические конденсаторы серии «Super Capacitor HV» на основе органического материала. Параметры новой серии представлены в табл. 4.15.19. Конденсаторы «Super Capacitor HV» применяются для поддержания памяти в видеомagnetofонах, камерах и устройствах вывода данных.

Таблица 4.15.16. Основные параметры ДСК фирмы Matsushita Electronic Components

Серия	Обозначение	Область температур, °C	Максимальное рабочее напряжение, В	Емкость, Ф
SD	EECS0HDxxxxx	-25 — +70	5,5	0,022—0,33
SG	EECS5R5xxxx	-25 — +70	5,5	0,47—1,5
SE	EECE0Hxxxxx	-25 — +70	5,5	0,022—0,22
NF	EECF5R5Uxxxx	-25 — +70	5,5	0,1—1,5
F	EECF5R5Hxxxx	-25 — +85	5,5	0,047—1,0
EL	EECE0ELxxxxx	-25 — +70	2,5	0,47—1,5
EM	EECEMxxxxxxx	-25 — +70	2,5	0,2
EN	EECENxxxxxxx	-10 — +60	3,3	0,2
HW	EECHWxxxxxxx	-25 — +70	2,3	1—50
UPA	EECUA0Dxxxxx	-25 — +60	2,3	800, 2000
UPB	EECUB0Dxxxxx	-25 — +60	2,3	500, 1200
EEL	EECW2R4Exxx	-25 — +70	2,4	0,33—0,68
HW	EECA0ELxxxxx	-25 — +70	2,5	1—10
HW	EECW1R8Axxx	-25 — +70	1,8	0,22—1
HW	EECA2R3Uxxx	-10 — +70	2,3	4,7—22
SE	EECS5R5Txxx	-25 — +70	5,5	0,1—22

Таблица 4.15.17. Основные параметры ДСК «Best Cap»

Размеры, мм	Напряжение, В	Емкость, мФ	Сопротивление, мОм
52×50×4,0	8,0	250	50
48×30×3,0	5,5	250	60
48×30×5,0	5,5	500	30
48×30×4,8	4,5	600	25
48×30×4,2	3,5	700	20
28×17×3,0	5,5	60	200
28×17×5,0	5,5	120	100

Компания Epcos выпускает электрохимические конденсаторы серии «Ultra Cap» с высокой удельной энергией [4.15.22], рабочими напряжениями 2,3 и 4,6 В и емкостью от 1,8 до 2000 Ф, а также батареи конденсаторов с рабочими напряжениями 13,8 и 56 В и соответственно емкостью 450 и 96 Ф. Конденсаторы «Ultra Cap» предназначены для кратковременного питания цепей в бесперебойных источниках

Таблица 4.15.18. Параметры ДСК «Power Stor»

Серия	Напряжение, В	Сопротивление, Ом	Емкость, Ф
A	2,75	0,06—0,15	0,47—1,5
B	2,5	0,025—0,4	1—50
F	2,3; 4,6	—	—
P(Q401)	5,0	—	—

Таблица 4.15.19. Основные параметры электрохимических конденсаторов «Super Capacitor HV»

Параметр	Обозначения			
	HV0E106N	HV0E226N	HV0E506N	HV0E107N
Емкость, Ф	10	22	50	100
Напряжение, В	2,7	2,7	2,7	2,7
Сопротивление, мОм	500	500	100	100
Диаметр, мм	10	12,5	18	22
Высота, мм	35	35	35	40

Таблица 4.15.20. Основные параметры ДСК «Махсар»

Серия	Емкость, Ф	Сопротивление, Ом	Ток утечки, мкА*	Область рабочих температур, °C	Напряжение, В
LF	0,047—1,5	0,2—7	1—25	-25 — +75	5,5
LP	0,022—1,0	1—20	1—25	-25 — +70	5,5
LC	0,022—2,2	5—80	0,1—6	-25 — +70	5,5
LK	0,022—1,0	2—120	0,1—4	-25 — +70	5,5
LT	0,022—1,0	5—120	0,1—4	-40 — +85	5,5
LV	0,47—1,0	1,5—5	1—4	-25 — +70	11

* Ток заряда после 72 ч с последовательным сопротивлением 1000 Ом при 25 °C.

питания, медицинском оборудовании и возобновляемых источниках энергии.

IMRA America Inc. выпускает ПсК с электродами на основе оксидов металлов и неводным электролитом. ПсК серии SP5-15 имеют следующие параметры: номинальная емкость 13 Ф, рабочее напряжение 3,2 В, пиковая мощность 6 Вт, сопротивление 0,33 Ом, ток утечки 30 мкА, размеры 50×80×0,9 мм, масса 4,4 г.

Компания KANTAL GLOBAR разработала ДСК «Махсар» с низким сопротивлением, низким током утечки и расширенным температурным диапазоном (табл. 4.15.20). ДСК «Махсар» предназначены для использования в пусковых системах автомобилей, персональных компьютерах, бытовой аппаратуре.

4.15.7 СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ И АККУМУЛЯТОРОВ

Основной причиной разработки ДСК была необходимость в перезаряжаемых энергетических устройствах, которые имеют существенно более высокие удельную мощность и циклируемость, чем аккумуляторы. ДСК имеют большую удельную энергию, чем пленочные (диэлектрические) конденсаторы (табл. 4.15.21) [4.15.23].

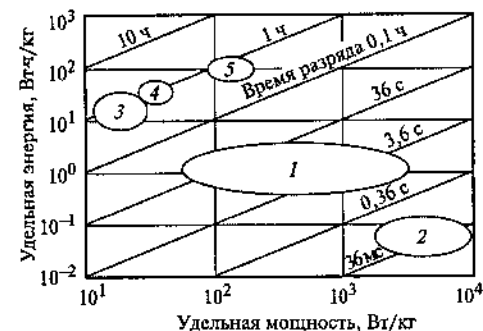
ДСК отличаются очень высокой обратимостью зарядно-разрядных процессов по сравнению с традиционными аккумуляторами (см. табл. 4.15.21), способностью отдавать высокие мощности в течение коротких промежутков времени, работоспособностью в очень широком интервале температур (от -50 до $+60$ °С). ДСК экологически безопасны. Благодаря вышеперечисленным качествам особенно перспективным является применение ДСК в пусковых конденсаторных системах, где ДСК подсоединяются параллельно к аккумуляторной батарее. Использование ДСК приводит к существенному увеличению срока службы аккумулятора за счет того, что ДСК берет на себя пиковые нагрузки при запуске двигателя. Особенно велико преимущество использования ДСК при низких температурах от -20 до -50 °С. Очень важной областью применения ДСК является использование их в комбинации с двигателями внутреннего сгорания в автомобилях в целях рекуперации энергии торможения автомобиля. Эта энергия в течение очень коротких интервалов времени запасается в ДСК, а затем отдается им в периоды, когда требуется реализация очень большой мощности. Аналогичное применение ДСК в различных современных гибридных системах планируется многими фирмами. Одним

Таблица 4.15.21. Сравнение параметров ДСК, диэлектрических (бумажных) конденсаторов и аккумуляторов

Параметр	Диэлектрические конденсаторы	ДСК	Аккумуляторы
Время разряда	10^{-6} — 10^{-3} с	1—30 с	0,2—6 ч
Время заряда	10^{-6} — 10^{-3} с	1—30 с	1—6 ч
Удельная энергия, Вт·ч/кг	Менее 0,1	1—10	20—150
Удельная мощность, Вт/кг	Более 10 000	1000—3000	100—500
Отдача по энергии, %	Близко к 100	95—98	60—90
Ресурс и число циклов	Практически неограничен	Более 500 000	300—2000

Рис. 4.15.9. Зависимость удельной энергии от удельной мощности:

1 — ДСК; 2 — электролитические алюминиевые конденсаторы; 3—5 — аккумуляторы различных типов: Pb (3); Ni-Cd (4); Li (5)



из примеров такой гибридной системы является комбинация топливный элемент — ДСК в автомобиле. В этой системе ДСК используется в режимах реализации максимальной мощности.

По удельной энергии ДСК занимают среднее положение между электролитическими конденсаторами и аккумуляторами (рис. 4.15.9). ДСК имеют лучшие, чем аккумуляторы, показатели по скорости отдачи энергии. Большим преимуществом СК является то, что они обладают большой удельной мощностью. СК могут заменить аккумуляторы в источниках бесперебойного питания (например, в компьютерах). Вместе с ним следует отметить некоторые недостатки ДСК: высокий саморазряд, непрерывное изменение напряжения и малая удельная энергия.

Список литературы к разд. 4.15

- 4.15.1. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications. New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999.
- 4.15.2. Вольфович Ю.М., Сердюк Т.М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. С. 14—28.
- 4.15.3. Пат. 2800616 США (1957).
- 4.15.4. Лидоренко Н.С. Аномальная электрическая проводимость и экспериментальные модели гиперпроводимости // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. С. 1261.
- 4.15.5. Zheng J.P., Huang J., Jow T.R. The Limitation of Energy Density for Electrochemical Capacitors // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. P. 2026.
- 4.15.6. Вольфович Ю.М., Мазин В.М., Уриссон Н.А. Исследование работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 825.
- 4.15.7. Miller J.R. Pulse power performance of electrochemical capacitors: technical status of present commercial devices // Proc. The 8th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida. 1998. V. 8.
- 4.15.8. Shi H. Activated Carbons and Double Layer Capacity // Electrochim. Acta. 1996. V. 41. P. 1633.

4.15.9. **Volfkovich Yu.M., Bagotzky V.S.** The method of standard porosimetry. I. Principles, and possibilities of the method // J. Power Sources. 1994. V. 48. P. 327.

4.15.10. **Reversibility** of Growth Behaviour of Surface Oxide Films of Ruthenium Electrodes / S. Padzi-Jordanov, H. Angerstein-Kozłowska, M. Vukovic, B. E. Conway // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 1471.

4.15.11. **Электрохимия полимеров** / Ред. М.Р. Тарасевич, Е.И. Хрущева М.: Наука, 1990.

4.15.12. **Neagle D.** Electronic Properties of Conjugated Polymers III / Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth. Berlin: Springer-Verlag, 1989.

4.15.13. **A Study** of electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors / A. Rudge, L. Raistrick, Sh. Gottesfeld, J. Ferraris // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 273.

4.15.14. **Preparation** and electrochemical evaluation of poly (3-phenylthiophene) derivatives: potential materials for electrochemical capacitors / J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston, D. C. Loveday, A. A. Moxey // J. Electroanal. Chem. 1998. V. 459. P. 57.

4.15.15. **Macrokinetics** of polyaniline based electrode: effect of porous structure, microkinetics, diffusion and electrical double layer / Ju. M. Volfkovich, A. G. Sergeev, T. K. Zolotova, S. D. Afanasiev, O. N. Efimov, E. P. Krinichnaya // Electrochim. Acta. 1999. V. 44. P. 1543.

4.15.16. **Volfkovich Yu., Bagotzky V.S.** The method of standard porosimetry. II. Investigation of the formation of the porous structures // J. Power Sources. 1994. V.48. P. 339.

4.15.17. **Beliakov A.I., Brintsev A.M.** High voltage electrochemical capacitors: problems, solutions, application // Proc. 10th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 1999. V. 9.

4.15.18. **Klementov A.D., Litvinenko S.V., Stepanov A.V., Varakin I.** // Proc. 11th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 2001. V. 11.

4.15.19. **Volfkovich Yu.M., Shmatko P.A.** // The 8th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 1998. Special Issue.

4.15.20. **Belyakov A.I., Volfkovich Yu.M., Shmatko P.A.** Patent USA 6195252 B1 (2001).

4.15.21. **Sugimoto K.** Polyacene Capacitor // Proc. 2nd Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 1992. V. 2.

4.15.22. **Григорьев В.** Ионисторы + аккумуляторы — особенности применения // Электронные компоненты. 2000. № 2. С. 2.

4.15.23. **Burke A., Miller M., Chevallier F.** // Proc. 11th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach. Florida. 2001. V. 11.

Часть пятая

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХИТ

Раздел 5.1

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ХИТ

Основные типы ХИТ. Из материалов предыдущих частей справочника следует, что в настоящее время ХИТ обладают широким спектром свойств. Все ХИТ подразделяются на четыре основные группы: первичные ХИТ (ПХ), резервные ХИТ (РХ), аккумуляторы (Ак) и электрохимические, в основном двойнослойные, конденсаторы (ДК) (ионисторы). В двух больших группах (ПХ и Ак) можно выделить ХИТ с водными растворами электролитов (ПХВ) и (АкВ) и с неводными электролитами (ПХН) и (АкН). Характеристики ХИТ внутри групп и подгрупп различаются, но не в такой степени, как между группами и подгруппами.

Основные преимущества ХИТ. К достоинствам ХИТ можно отнести:

- широкий диапазон напряжений, емкостей, мощностей и энергий;
- большой выбор размеров, форм и конфигураций;
- экологическая совместимость, бесшумность, отсутствие вибраций;
- готовность к работе (кроме резервных ХИТ);
- простота обслуживания и хранения;
- безопасность, надежность;
- возможность использования под водой, под землей и в космосе;
- высокий КПД у большинства ХИТ.

К недостаткам можно отнести относительно высокую стоимость вырабатываемой энергии, использование дефицитных материалов во многих ХИТ и ограниченный срок хранения большинства ХИТ.

Энергетические характеристики. Энергетические характеристики ХИТ зависят от многих факторов: типа электрохимической системы, конструкции, технологии изготовления, чистоты материалов, типоразмера, режима и условий разряда и др., поэтому даже для ХИТ одинаковых систем и типоразмеров они могут существенно различаться. Приводимые в данном разделе характеристики имеют усредненный характер и предназначены для сравнительной оценки ХИТ.

Разрядное напряжение различных ХИТ лежит в диапазоне 1—4 В (табл. 5.1—5.3) и в процессе разряда изменяется относительно мало (рис. 5.1). Стабильность разрядного напряжения относится к числу достоинств многих первичных ХИТ и аккумуляторов. Также относительно мало изменяется разрядное напряжение у водоактивируемых ХИТ, если не учитывать короткий период активации. Напряжение

Таблица 5.1. Параметры первичных ХИТ

Система	Напряже- ние, В	Удельная энергия		Рабочие температу- ры, °С	Относи- тельная стоимость (на 1 Вт·ч)*
		Вт·ч/кг	Вт·ч/л		
Zn-MnO ₂ , солевая	1,1—1,3	50—85	100—165	-10 — +45	1
Zn-MnO ₂ , щелочная	1,1—1,3	80—125	180—330	-20 — +45	1,5
Zn-Ag ₂ O	1,3—1,5	120—200	250—500	-0 — +55	2
Zn-воздух	1,1—1,3	180—400	350—750	0 — +40	0,5
Li-CuO	1,3—1,5	200—300	400—500	-20 — +60	4
Li-FeS ₂	1,3—1,5	200—250	400—500	-20 — +50	4
Li-MnO ₂	2,9—3,1	200—230	450—550	-20 — +50	5
Li-CF _n	2,4—2,6	200—220	400—450	-20 — +50	6
Li-SO ₂	2,8—3,0	200—300	400—460	-55 — +70	5
SOCl ₂ -Li	3,2—3,5	300—650	650—1000	-55 — +70	2,5
Li-твердый электролит-I ₂ , полимер	2,5—2,8	200—300	700—900	0 — 200	5

* За единицу принята стоимость ХИТ системы MnO₂-Zn с соевым электролитом, отно-
сительная к одному ватт-часу запасной энергии.

Таблица 5.2. Параметры резервных ХИТ

Система	Напряжение, В	Удельная энергия		Время работы
		Вт·ч/кг	Вт·ч/л	
Mg-CuCl, водоактиви- руемый	1,2—1,4	60—75	80—100	До несколько дней
Mg-AgCl, водоактиви- руемый	1,4—1,5	140—160	180—300	До несколько дней
Zn KOH AgO, ам- пульный	1,4—1,5	30—80	70—80	—
Ca LiCl, KCl CaCrO ₄	2,2—2,6	3—10	7—30	До несколько минут
Li LiCl, KCl FeS ₂	1,6—2,2	30—40	80—110	До 30 мин

тепловых батарей проходит во время разряда через максимум. Напря-
жение электрохимических конденсаторов изменяется во время разря-
да практически линейно. Это свойство является одним из недостат-
ков электрохимического конденсатора.

Таблица 5.3. Параметры аккумуляторов

Система	Напряже- ние, В	Удельная энергия		Ресурс при разряде до 80 %, циклы	Самораз- ряд за ме- сяц при 20 °С, %	Рабочие температу- ры, °С	Отдана по энергии, %	Нормированный ток разряда		Относи- тельная стоимость ХИТ, на 1 Вт·ч*	
		Вт·ч/кг	Вт·ч/л					номи- нальный	макси- мальный		
Pb-PbO ₂ , стар- терный	1,8—2,0	25—40	60—70	200—400	15—20	40 — +55	70—80	—	3—5 С	2	2
Pb-PbO ₂ , ста- ционарный	1,8—2,0	10—25	30—50	1000—2000	15—20	-10 — +40	70—80	0,1 С	—	1	1
Pb-PbO ₂ , тяго- вый	1,8—2,0	25—35	55—75	800—1000	15—20	-20 — +50	70—80	0,2 С	2 С	1	1
Pb-PbO ₂ , терме- тизированный	1,8—2,0	25—35	50—90	200—500	10—15	-40 — +40	70—80	0,1 С	3—5 С	2	2
Cd-NiOOH, ла- мельный	1,0—1,25	20—30	40—60	1000—2000	10—15	-20 — +60	55—60	0,1—0,2 С	2—4 С	3	3
Cd-NiOOH, термистный	1,0—1,25	30—50	60—150	400—800	15—20	-40 — +45	60—70	0,2 С	3—5 С	3—5	3—5
MH-NiOOH	1,1—1,25	40—70	100—250	400—800	15—20	-20 — +45	60—70	0,2 С	2—4 С	3—6	3—6
Fe-NiOOH	1,05—1,25	25—35	50—70	1000—2000	25—30	-10 — +45	50—55	0,1—0,2 С	1—2 С	1—2	1—2
Zn-NiOOH	1,4—1,6	60—70	80—140	100—300	5—10	-40 — +50	60—70	0,1—0,2 С	3—4 С	3	3
Zn-AgO	1,4—1,7	90—110	180—200	30—200	2—4	-40 — +50	50—70	0,1—1,0 С	3—5 С	4—5	4—5
Zn-Br ₂	1,6	50—65	50—70	500	25—30	-20 — +35	65—70	0,1 С	1 С	1—2	1—2
Li-ионный	3,5—3,7	90—150	230—350	500—1000	6—10	-20 — +60	70	0,01 С	1 С	6—8	6—8
Li-полимерный	3,5	130—150	250—350	800—1000	3—4	-10 — +50	70	0,01 С	1 С	6—10	6—10
Na-NiCl ₂	2,0	90—130	100—150	500—1000	—	250—350	70—80	0,2—0,5 С	1 С	—	—
Na-S	1,8—1,9	100—170	110—200	500—1000	—	310—350	70—80	0,3 С	1 С	—	—

* За единицу принята стоимость свинцового аккумулятора, отнесенная к одному ватт-часу запасной энергии.

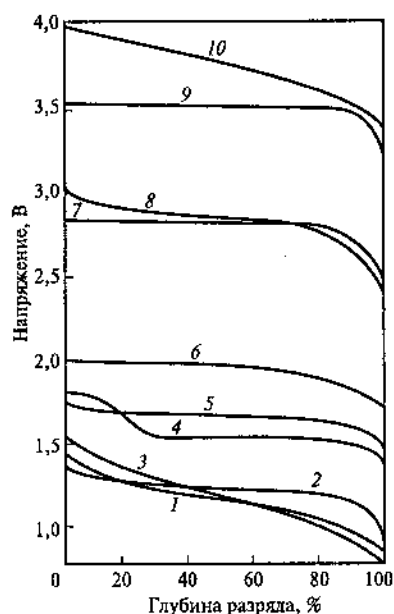


Рис. 5.1. Разрядные кривые первичных ХИТ: Zn-MnO_2 с щелочным (1) и соевым (3) электролитами; Li-SO_2 (7), Li-MnO_2 (8), Li-SOCl_2 (9), и аккумуляторов: Cd-Ni и MH-Ni (2), Zn-AgO (4), Zn-Ni (5), Pb-PbO_2 (6) и Li-ионных (10)

Наиболее высокие значения удельной энергии имеют первичные ХИТ с неводными электролитами, наименьшие значения — электрохимические конденсаторы, резервные ХИТ и аккумуляторы с водными растворами электролитов (табл. 5.4, рис. 5.2—5.4). Однако аккумуляторы многократно заряжаются, поэтому их суммарная

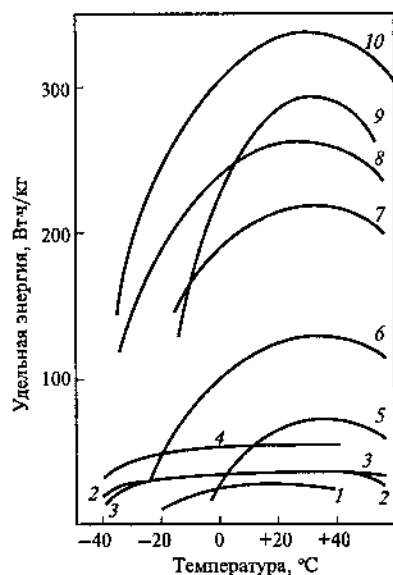


Рис. 5.2. Зависимость удельной энергии от температуры для аккумуляторов: Fe-Ni (1), Cd-Ni со спеченными электродами (2), Pb-PbO_2 (3); MH-Ni (4), и первичных ХИТ: Zn-MnO_2 с соевым (5) и щелочным (6) электролитом; Li-MnO_2 (7), Li-SO_2 (8), Zn-воздух (9) и Li-SOCl_2 (10)

Таблица 5.4. Сравнительные характеристики различных типов ХИТ

Характеристика	ПХВ	ПХН	РХ	АкВ	АкН	ДСК
Характер разрядной кривой	2	4	2	5	5	1
Удельная энергия за цикл	3	5	2	2	4	1
Удельная энергия за срок службы	1	2	1	3	4	5
Удельная мощность	1	2	4	4	3	5

Окончание табл. 5.4

Характеристика	ПХВ	ПХН	РХ	АкВ	АкН	ДСК
Сохраняемость заряда	4	4	5	2	2	1
Срок службы	2	3	1	4	4	5
Скорость разряда	2	1	4	3	2	5
Способность работать при низких температурах	1	2	4	4	3	5
Необходимость обслуживания	5	5	4	3	3	3
Удельная стоимость на единицу запасенной энергии	5	4	4	2	2	1
Стоимость генерируемой энергии	3	2	1	4	5	4

Примечание. Характеристики изменяются от худших (1) до лучших (5).

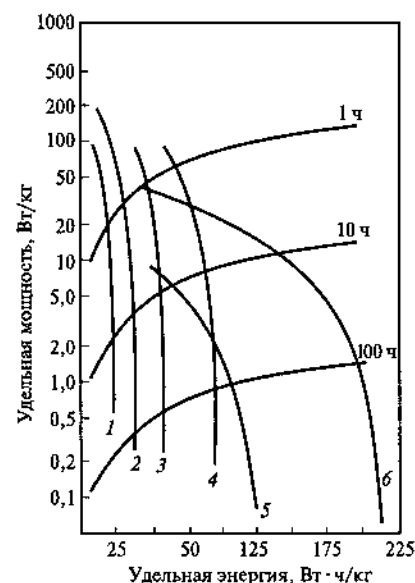


Рис. 5.3. Взаимосвязь удельной энергии и мощности (на единицу массы) аккумуляторов: Pb-PbO_2 (1), Cd-Ni (2), MH-Ni (3) и Li-ионного (4) и первичных ХИТ: Zn-MnO_2 с щелочным электролитом (5) и Li-MnO_2 (6); 1 ч, 10 ч и 100 ч — время разряда

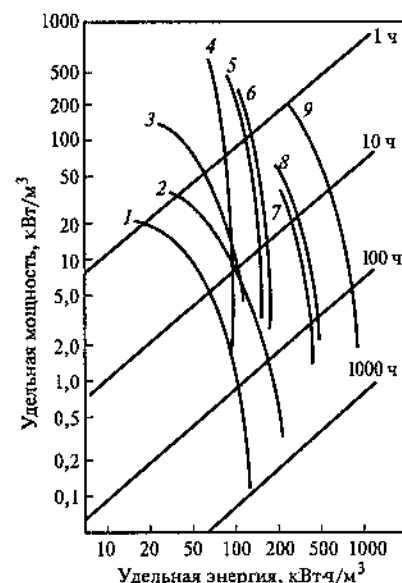


Рис. 5.4. Взаимосвязь удельной энергии и мощности (на единицу объема) первичных ХИТ: Zn-MnO_2 с соевым (1) и щелочным (2) электролитом; Li-SO_2 (7); Li-MnO_2 (8) и Li-SOCl_2 (9) и аккумуляторов: свинцовых (3), Cd-Ni (4); MH-Ni (5), Ni-Zn (6) и Li-ионного (7); 1 ч, 10 ч, 100 ч, 1000 ч — время разряда

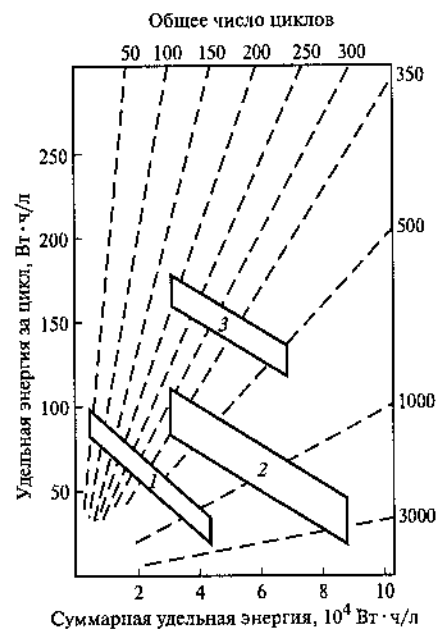


Рис. 5.5. Кривые удельной энергии аккумуляторов за один цикл (ось ординат) и зависимость суммарной удельной энергии (ось абсцисс) от числа циклов (пунктирные линии): 1 — Pb-PbO₂; 2 — Ni-Cd; 3 — Ni-MH

энергия, выработанная за весь срок их службы, на 2—3 порядка выше энергии, полученной за один цикл (рис. 5.5). У электрохимических конденсаторов соотношение общей энергии и энергии за один цикл еще выше.

Кривая зависимости удельной энергии первичных ХИТ от температуры проходит через максимум (см. рис. 5.2). Для аккумуляторов зависи-

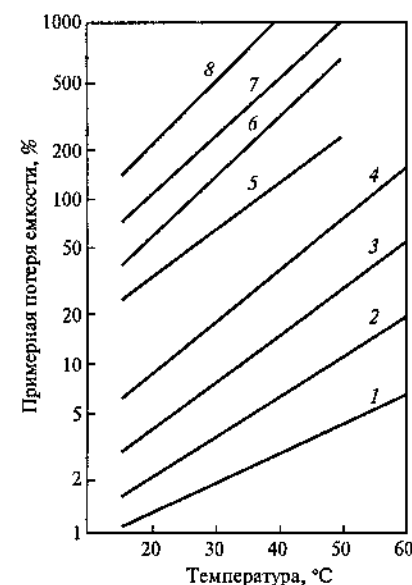
мость удельной энергии от температуры менее выражена. Удельная энергия всех ХИТ при температурах ниже -20°C резко уменьшается. Лишь у литиевых ХИТ с диоксидом серы и тионилхлоридом удельная энергия достаточно высока даже при температуре -40°C . При температуре -40°C способны работать никель-кадмиевые и никель-цинковые аккумуляторы, литиевые ХИТ с жидкими окислителями.

Наибольшие значения удельной мощности имеют двойнослойные конденсаторы (до 2 кВт/кг) и резервные ХИТ (до 600 Вт/кг и 1 кВт/л), примерно на порядок ниже значения удельных энергий у аккумуляторов (см. рис. 5.3—5.4). Еще ниже удельная мощность у первичных ХИТ.

Резервные неактивированные ХИТ сохраняют заряд длительное время (10 лет и более), первичные ХИТ при комнатной температуре сохраняют заряд два года и более (рис. 5.6). Сохраняемость заряда у большинства аккумуляторов значительно ниже, чем у первичных ХИТ (см. рис. 5.6). Наименьшую сохраняемость заряда имеют двойнослойные конденсаторы. С повышением температуры возрастает скорость саморазряда и снижается сохраняемость ХИТ (см. рис. 5.6).

Эксплуатационные и экономические характеристики ХИТ. Первичные элементы практически не требуют обслуживания и не нуждаются во внешних источниках тока. Также не требуют заряда

Рис. 5.6. Зависимость потери емкости за год от температуры [О.21] первичных ХИТ: Li-MnO₂ (1), Li-SO₂ (2), Zn-MnO₂ с щелочным (3) и соевым (4) электролитами и аккумуляторов: Zn-AgO (5), Pb-PbO₂ герметизированный (6), Zn-NiOOH (7) и Ni-MH (8)



резервные ХИТ, однако они должны активироваться перед началом эксплуатации. Большинство выпускаемых в настоящее время аккумуляторов и электрохимических конденсаторов не требуют обслуживания, кроме подзарядки. Наиболее высокую скорость разряда имеют двойнослойные конденсаторы и аккумуляторы с водными растворами электролитов, с наименьшей скоростью разряжаются первичные ХИТ.

Начальная стоимость, отнесенная к единице запасенной энергии, минимальна у первичных и резервных ХИТ и максимальна у литиевых аккумуляторов и двойнослойных конденсаторов. Ряд ХИТ по стоимости генерируемой энергии противоположен ряду ХИТ по начальной стоимости. Наиболее дешевую энергию генерируют аккумуляторы, наиболее дорогую энергию — резервные и литиевые первичные ХИТ.

Сравнение ХИТ по характеристикам. В каждой группе существует значительный разброс характеристик между отдельными ХИТ. Однако, если отбросить крайние значения параметров и усреднить показатели, то можно сравнить характеристики ХИТ по группам по системе баллов (табл. 5.4).

На основании табл. 5.1—5.4 и рис. 5.1—5.5 можно сопоставить достоинства и недостатки ХИТ различных групп (табл. 5.5).

Приведенные в табл. 5.4 и 5.5 характеристики позволяют определить основные области применения различных типов ХИТ. Первичные ХИТ с водными растворами электролитов в основном применяются для энергообеспечения портативных недорогих устройств, работающих длительное время, особенно с перерывами. Первичные ХИТ с неводными электролитами в основном применяются для питания длительно работающих при невысоких нагрузках компактных

Таблица 5.5. Преимущества и недостатки различных типов ХИТ

Тип ХИТ	Преимущества	Недостатки
Первичные ХИТ с водными растворами электролита (ПХВ)	Невысокая начальная стоимость; невысокая скорость саморазряда; необслуживаемость	Невысокие удельная мощность и скорость разряда; плохие параметры при низких температурах; падающая разрядная кривая у широко распространенных ХИТ
Первичные ХИТ с неводным электролитом (ПХН)	Высокая удельная энергия; необслуживаемость; хорошая сохраняемость заряда; небольшой наклон разрядной кривой	Невысокие скорость разряда и удельная мощность*; высокая стоимость генерируемой энергии
Резервные ХИТ (РХ)	Очень хорошая сохраняемость в неактивированном состоянии; высокая удельная мощность; небольшая начальная стоимость	Низкая удельная энергия; небольшой срок службы; необходимость активации; высокая стоимость генерируемой энергии
Аккумуляторы с водными растворами электролитов (АКВ)	Высокая удельная мощность; небольшой наклон разрядной кривой; достаточно большой срок службы у широко распространенных аккумуляторов; низкая стоимость генерируемой энергии; возможность работы при низких температурах	Невысокая удельная энергия; большая скорость саморазряда; высокая начальная удельная стоимость; необходимость заряда
Аккумуляторы с неводными электролитами (АКН)	Относительно высокая удельная энергия; небольшой наклон разрядной кривой; низкая стоимость генерируемой энергии	Невысокие скорость разряда* и сохраняемость заряда; высокая начальная удельная стоимость; необходимость заряда
Двойнослойные конденсаторы (ДК)	Очень высокая удельная мощность, скорости разряда и заряда и ресурс	Низкая удельная энергия; крутопадающая разрядная кривая; высокий саморазряд; высокая начальная удельная стоимость; необходимость заряда; ограничения по напряжению

* Скорость разряда и удельная мощность значительно возрастают при использовании роллонной конструкции ХИТ.

устройств. Аккумуляторы с водными растворами электролитов обеспечивают энергией как мощные, так и маломощные устройства, особенно в случаях необходимости работы при низких температурах. Литиевые аккумуляторы применяются для питания в основном уст-

ројств относительно малой мощности, но большой емкости. Резервные элементы предназначены в основном для энергообеспечения кратковременно работающих устройств специального назначения относительно большой мощности, а в некоторых случаях — и напряжения, а также для аварийного энергоснабжения. Электрохимические конденсаторы применяются в случаях импульсных нагрузок большой мощности. В перспективе они найдут применение в гибридных источниках тока, в режимах разряда которых имеются кратковременные большие токи.

Раздел 5.2

ХИТ ДЛЯ ПЕРЕНОСНЫХ ПРИБОРОВ И БЫТОВОЙ ТЕХНИКИ

Основные критерии выбора ХИТ. Переносные и бытовые приборы являются областью наиболее широкого применения ХИТ, отличающейся большим количеством различных устройств и параметрами. Источники тока для этих приборов имеют малую или среднюю энергию (от 1 до 100 Вт · ч), небольшую мощность (0,1—1000 Вт), работают и транспортируются в любом положении и требуют минимального ухода.

Выбор ХИТ зависит от многих факторов, к наиболее важным из них можно отнести: напряжение (номинальное, верхнее и нижнее); ток; емкость; режим разряда (непрерывный или прерывистый, длительный или короткий, с одинаковой или переменной скоростью, частота использования); условия разряда (температура, окружающая среда, внешние воздействия); требуемый срок и условия хранения.

Диапазоны значений токов в наиболее распространенных переносных устройствах приведены в табл. 5.6 [0,21].

В связи с большой номенклатурой приборов условия эксплуатации и режимы разряда ХИТ существенно различаются. Например, ХИТ в слуховых аппаратах работают практически при постоянной температуре, а в фотоаппаратах — в широком диапазоне температур. ХИТ в кварцевых часах разряжаются непрерывно малыми импульсами тока, а в кассетных магнитофонах работают в режиме переменной нагрузки и произвольного графика.

Применение ХИТ в переносных и бытовых приборах. Переносные и бытовые приборы можно условно разделить на две группы: электротехнические и электронные. Электротехнические приборы обычно характеризуются высокой емкостью, некоторые из них высокой мощностью, и относительно невысокой стоимостью. Для энергообеспечения этих приборов в основном используются марганцево-цинковые первичные ХИТ, свинцовые герметизированные и никель-кадмиевые аккумуляторы. Электронные приборы, как правило, маломощные и относительно дорогие. В электронных приборах обычно применяются щелочные первичные ХИТ, литиевые первичные и вторичные ХИТ, никель-кадмиевые и никель-металлогидридные ХИТ. Основная доля ХИТ для портативных приборов приходится на марганцево-цинковые элементы. Общее количество произведенных в 2001 г. марганцево-цинковых ХИТ составляло 46 млрд шт. Очень быстро развивается произ-

Таблица 5.6. Диапазоны значений токов в некоторых переносных устройствах

Устройство	Разновидность	Ток, мА
Транзисторный приемник	С батареей на 9 В	6—45
	С цилиндрическими элементами	10—100
Приемопередатчик	Прием	50—200
	Передача	500—1500
Кассетный магнитофон	Маломощный	70—130
	Средние и высокие мощности	90—200
Калькуляторы	С батареей 9 В	20—30
	С элементом типоразмера R6	40—100
Флюоресцентная лампа (6 Вт)	—	500—1000
Сигнальная лампа	—	250—500
Игрушки	Игрушки с мотором	400—2000
	Электронные и видеонгры	20—200
Фотоаппараты	Со вспышкой	1000—2000
	С автозвонком	200—300
Часы	—	10—40
Портативные телевизоры	—	500—1500
Камкордеры	—	600—900
Мобильные телефоны	—	300—1000
Компьютеры	Ноутбуки	300—1500

Таблица 5.7. Объем мирового выпуска портативных перезаряжаемых ХИТ, млрд шт. [4.1.1, 4.4.2, 4.5.3]

Аккумуляторы	Годы		
	1995	1997	2000
ПК	1,5	1,5	1,5
МН	0,3	0,6	1,1
Литий-ионный	0,03	0,25	0,6
МН-перезаряжаемые	0,02	0,07	0,3

водство аккумуляторов для портативных устройств и прежде всего для мобильных телефонов, электронных записных книжек и ноутбуков. Так, мировое потребление в 2000 г. мобильных телефонов составило 250 млн, а портативных компьютеров — около 50 млн. Как следует из табл. 5.7, за пять лет суммарный объем производства портативных перезаряжаемых ХИТ увеличился почти в 2 раза. В табл. 5.7 не учтен выпуск герметизированных свинцовых аккумуляторов, производство

Таблица 5.8. Основные переносные и бытовые приборы с ХИТ

Приборы	Основные применяемые ХИТ (системы без электролита)
Бытовые приборы:	
бритвы	Zn-MnO ₂ , Ni-Cd, MH-Ni
радиоприемники	Zn-MnO ₂ , первичные литиевые, Ni-Cd Li-CF, Zn-MnO ₂
настольные и настенные часы	
электрические	
пылесосы	Zn-MnO ₂ , Cd-Ni, MH-Ni
холодильники	Cd-Ni, MH-Ni
Портативные станки: сверлильные, точильные, сварочные. Электрорубанки. Швейные машинки. Инструменты	Cd-Ni, MH-Ni, Pb-PbO ₂
Кварцевые наручные часы	Zn-AgO (первичный), Li-CuO, Li-FeS ₂ , Zn-MnO ₂
Фотоаппараты	Li-CF, Zn-MnO ₂ , Zn-HgO, Zn-AgO (первичный)
Осветительная техника:	
мощные фонари	Zn-MnO ₂ , Ni-Cd
маломощные фонари	Zn-MnO ₂ , литиевые первичные
Офисная техника: портативные компьютеры; электронные записные книжки; принтеры; калькуляторы; копировальная техника	Cd-Ni, MH-Ni, Zn-MnO ₂ , Li-ионные, Zn-воздух, Zn-AgO (первичный), Li-CF, Li-SOCl ₂
Средства связи: мобильные телефоны; пейджеры; трансиверы	MH-Ni, Li-ионные, Cd-Ni
Аудио- и видео- аппаратура: видеоскамеры; телевизоры; радиоприемники; пульты дистанционного управления; плееры; камкордеры	Zn-MnO ₂ , литиевые первичные, Zn-воздух, Cd-Ni, MH-Ni, Pb-PbO ₂ , Li-ионные

которых составляет небольшую долю от общего производства портативных аккумуляторов.

Основные виды ХИТ, применяемые в переносных и бытовых приборах, приведены в табл. 5.8. Однако они не исчерпывают всех видов приборов, в которых используются ХИТ, и всех видов ХИТ, которые применяются в переносных и бытовых приборах. Тем не менее, таблица показывает, насколько широк диапазон приборов, которые обеспечиваются энергией от ХИТ. Постоянно появляются новые

Окончание табл. 5.8

Приборы	Основные применяемые ХИТ (системы без электролита)
Игрушки	Zn-MnO ₂
Электронные игры	Zn-MnO ₂ , Cd-Ni, MH-Ni
Устройства защиты памяти персональных компьютеров, электронных записных книжек и кассовых аппаратов	Li-CF, Li-FeS ₂ , Cd-Ni
Приборы учета, контроля и диагностики: теплосчетчики, расходомеры воды, счетчики электричества, дозиметры	Zn-MnO ₂ , Li-CF, Li-FeS ₂ , Li-SOCl ₂
Сигнализация пожарная, охранная, автомобильная	Li-CuO, Li-FeS ₂ , Zn-MnO ₂
Медицинская техника:	
кардиостимуляторы	Li-I ₂ , Li(CF) ₃
дефибрилляторы	Li-Ag ₂ V ₄ O ₁₁ , Cd-Ni, Zn-AgO (Ак), Li-SOCl ₂
нейростимуляторы, электрокардиографы	
насосы для переливания крови, приборы контроля давления, анализаторы глюкозы	Zn-MnO ₂ , Cd-Ni, Li-CuO, Li-CF
слуховые аппараты	Zn-воздух, Zn-Hg, Li-CuO
Спасательные устройства	Mg-CuCl, Mg-AgCl, Mg-PbCl ₂

переносные и бытовые приборы и расширяется область применения ХИТ. В последние годы для питания портативных приборов и бытовой аппаратуры применяют электрохимические конденсаторы (см. разд. 4.15).

Следует отметить непрерывный рост производства ХИТ, применяемых в портативных приборах. Так, если в 1995 г. было выпущено 27 млрд первичных и 1,7 млрд вторичных ХИТ для переносных устройств, то в 2000 г. количество первичных ХИТ возросло примерно в 1,5 раза, а вторичных ХИТ — более чем в 2 раза (до 3,5 млрд). Стоимость аккумуляторов для портативных систем в 2000 г. составляла более 5 млрд долл. США.

Раздел 5.3

ХИТ ТРАНСПОРТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

СОДЕРЖАНИЕ

5.3.1. Традиционные области применения

5.3.2. ХИТ для электромобилей

5.3.1. ТРАДИЦИОННЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Основные области применения ХИТ на транспорте. На транспорте применяются ХИТ трех видов: стартерные, приборные и тяговые.

Стартерные батареи применяются для запуска двигателей внутреннего сгорания на автомобилях, мотоциклах и мотороллерах, тепловозах, судах, самолетах и других машинах. Они также выполняют другие функции: питание системы зажигания при запуске двигателя и некоторых приборов, а на самолетах должны обеспечивать энергией бортовую аппаратуру в аварийном режиме. В качестве стартерных в основном используются свинцовые аккумуляторы, в меньшей степени — никель-кадмиевые. В перспективе рассматривается возможность применения литий-ионных аккумуляторов в качестве стартерного и приборного источника тока. В последние годы также изучается возможность использования двойнослойных конденсаторов для запуска двигателей внутреннего сгорания. В 2000 г. количество всех транспортных единиц в мире составило около 1 млрд, в том числе автомобилей 700 млн. Если принять, что срок службы стартерных батарей составляет в среднем 3,5 года, то только на их замену требуется ежегодно порядка 300 млн стартерных батарей. Кроме того, ежегодно требуется порядка 80 млн аккумуляторов для новых транспортных машин. В России в 2000 г. количество стартерных аккумуляторов составляла 11,5 млн батарей, в том числе для замены 10,3 млн батарей. Производство стартерных батарей в России в 2000 г. составило 9,5 млн, из них примерно 4,5 млн было продано на внешних рынках [5.1]. В последние годы получают применение гибридные стартерные накопители энергии, состоящие из батареи свинцовых аккумуляторов и параллельно присоединенной батареи двойнослойных или гибридных конденсаторов. Батарея ДСК берет на себя пиковую нагрузку при запуске двигателя, благодаря чему увеличивается срок службы батареи аккумуляторов. Особенно эффективно применение ДСК при низких температу-

рах (до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$). Гибридные стартерные конденсаторы применяют для запуска грузовых автомобилей, автобусов, сельскохозяйственной и строительной техники, дизель-генераторных установок, дизельных двигателей тепловозов и судов. Электрохимические конденсаторы также могут использоваться для рекуперации энергии торможения автомобиля.

Приборные ХИТ используются в средствах сигнализации, связи, контроля, автоматики, для освещения, энергообеспечения кондиционеров и радиостанций. В наиболее жестких условиях работают вагонные и судовые ХИТ: в широком диапазоне температур (от -40 до $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$), при наличии механических нагрузок и в режиме глубоких разрядов и перезарядов. В основном для этих целей применяются никель-кадмиевые, никель-железные и свинцовые аккумуляторы большой емкости. Все большее распространение в системах управления на железнодорожных электровозах и тепловозах находят литий-ионные аккумуляторы [4.1.20]. Для средств связи и автоблокировки в небольших масштабах используются первичные оксидмедно-цинковые ХИТ.

Тяговые ХИТ. В некоторых условиях (под водой, в шахтах и цехах предприятий) невозможно или нецелесообразно применение двигателей внутреннего сгорания. В этих случаях используются тяговые ХИТ. Тяговые ХИТ применяются также в качестве резервных на электровозах железнодорожного транспорта и метро, на водном транспорте. Они работают в широком диапазоне нормированных токов ($0,1\text{—}1,0\text{ C}$) обычно до глубокого разряда, испытывают механические нагрузки. Для этих целей применяются в основном никель-железные и свинцовые аккумуляторы емкостью от 40 до 1200 А · ч. В последние годы на внутризаводском транспорте получают применение гибридные конденсаторы. В качестве резервных аккумуляторов на транспорте также используются литий-ионные аккумуляторы. Суммарный объем применяемых на транспорте (автомобильном, железнодорожном водном и в авиации) литий-ионных аккумуляторов в 2000 г. составлял более 100 млн единиц [4.1.20].

5.3.2. ХИТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМОБИЛЕЙ

К тяговым относятся ХИТ для электромобилей и других видов транспорта с автономным электропитанием. Однако, учитывая сложность проблемы создания источника тока для данного вида транспорта, целесообразно рассмотреть эту область применения ХИТ отдельно. Наибольшее внимание в настоящее время уделяется электромобилям и гибридным электромобилям.

**Некоторые проблемы автомобилей. Требования к электромо-
билям.** За последние 40 лет число автомобилей в мире выросло на по-
рядок и превысило 700 млн единиц. Автомобили представляют серь-
езную экологическую угрозу для человека и окружающей среды, так
как выбрасывают в атмосферу большое количество вредных компо-
нентов: оксидов азота, монооксида углерода, сажи, бензапирена и др.
Доля выбросов транспортными устройствами в атмосферу составля-
ет, %: 60—70 по CO, 40—50 по NO_x, 30—40 по углеводородам, 10—
20 по CO₂ и 10—20 по твердым частицам. Несмотря на применение
нейтрализаторов, на которые расходуется до 40 т платины и палладия
в год, проблема вредных выбросов сохраняется из-за бурного роста
числа автомобилей. Одним из радикальных путей решения экологи-
ческой проблемы транспорта является применение электромобилей.
Электромобили со свинцовыми аккумуляторами в небольших мас-
штабах применяются уже почти сто лет. Во второй половине XX в.
в связи с заметным ухудшением экологической обстановки в городах
заметно возрос интерес к разработке электромобилей с перспектив-
ными аккумуляторами и энергоустановками на основе топливных
элементов (ЭУТЭ). Энергетические критерии применения энергоус-
тановок (ЭУ) зависят от типа электромобиля (табл. 5.9).

Соотношение удельных энергий и мощностей аккумуляторов и
ЭУТЭ и дальностей пробега и скоростей электромобилей приведено
на рис. 5.7. Энергетическим критериям табл. 5.9 для всех типов элек-
тромобилей соответствуют энергетические характеристики ЭУТЭ
[О.13, О.19, 5.3]. Так как ЭУТЭ не требуют подзарядки, то приме-
нение их не вызывает отрицательных последствий (невысокий КПД и
выброс вредных компонентов). Однако широкое использование
ЭУТЭ в электромобилях тормозится из-за их очень высокой стоимо-
сти. Поэтому в близкой перспективе более вероятно широкое приме-
нение электромобилей с аккумуляторами. Как следует из табл. 5.9,
рис. 5.7 и 5.8, имеется несколько типов электромобилей, энергетиче-
ским критериям которых соответствуют несколько видов аккумуля-
торов. В табл. 5.9 не включены никель-цинковые (из-за малого ресур-
са) и никель-железные (из-за низкого КПД и низких характеристик
при пониженной температуре) аккумуляторы. Кроме энергетических
критериев к аккумуляторам предъявляются и другие требования: эко-
номичность, безопасность, экологическая совместимость, ресурс, на-
личие производства и др. Американский консорциум перспективных
автомобилей (USABC) в 1991 г. опубликовал более широкий пере-
чень требований к аккумуляторам для электромобилей (табл. 5.10).
Приведенные в табл. 5.10 энергетические критерии в основном

Таблица 5.9. Энергетические критерии применения ХИТ на электромобилях (ЭМ) [О.13]

Критерий	Коммунальный ЭМ	Грузовой электрофургон	Микроэлектробус	Городской электробус	Городское такси	Легковой ЭМ
Дальность пробега, км	75—80	80—150	100—150	100—150	200—250	100—400
Скорость, км/ч:						
средняя	50—60	50—60	50—80	50—60	50—70	50—90
максимальная	100	90	100	90	120	160
Ускорение:						
до скорости, км/ч:	50	60	60	50	70	90
за время, с	10	20	15	15	15	15
Удельная энергия ХИТ, Вт·ч/кг	40—60	50—70	60—100	70—140	70—160	70—250
Удельная мощность ХИТ, Вт/кг	50—60	60—120	60—130	50—90	70—150	100—400
Типы ХИТ, удовле- творяющих энергетиче- ские требования	Pb-PbO ₂ , Cd-Ni, MH-Ni, Zn-Br ₂ , Zn-воздух, Na-NiCl ₂ , Na-S, Li-ионный	MH-Ni, Zn-Br ₂ , Zn-воздух, Na-NiCl ₂ , Na-S, Li-ионный	MH-Ni, Zn-Br ₂ , Zn-воздух, Na-NiCl ₂ , Na-S, Li-ионный	Zn-воздух, Li-ионный, Na-NiCl ₂ , Na-S	Li-ионный, Na-NiCl ₂ , Na-S	Na-S, Li-поли- мерный

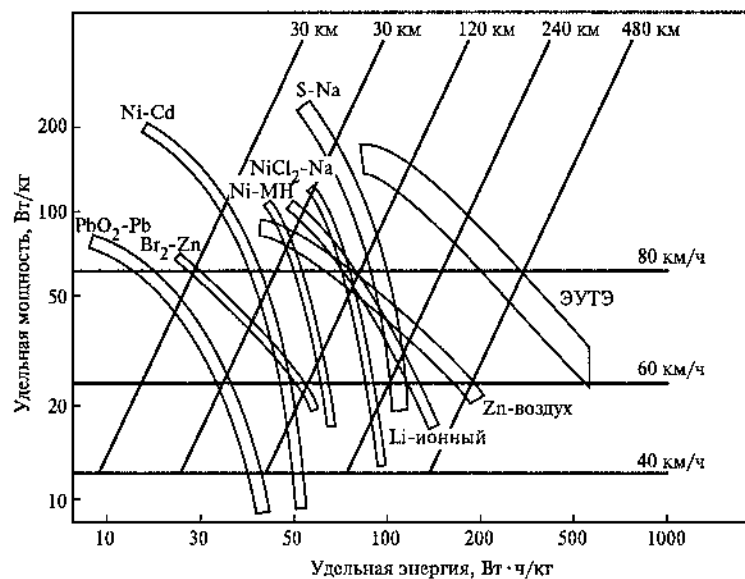


Рис. 5.7. Зависимость энергетических характеристик аккумуляторов и ЭУТЭ от дальности пробега между подзарядками (заправками топлива) и скорости движения электромобиля

соответствуют требованиям к аккумуляторам для легковым электромобилей. Остальные требования справедливы практически для любых типов электромобилей.

Требования 2002 г. по удельной энергии для легковых электромобилей удовлетворяют лишь ЭУТЭ и воздушно-цинковые механически перезаряжаемые ХИТ.

Сравнение и выбор аккумуляторов для электромобилей. Наиболее дешевым является свинцовый аккумулятор. Как видно на рис. 5.7 и 5.8, свинцовый аккумулятор при скорости движения

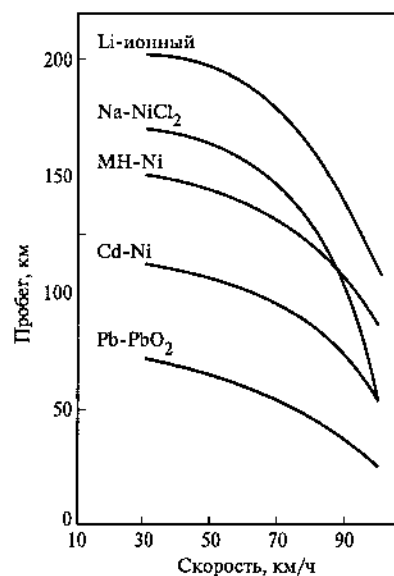


Рис. 5.8. Зависимость пробега электромобилей между зарядами от скорости движения

Таблица 5.10. Требования USABC к аккумуляторам для электромобилей

Электрические показатели	1998 г.	2002 г.
Удельная энергия, Вт·ч/кг, при нормированном токе C/3	80—100	200
Удельная энергия, Вт·ч/л, при нормированном токе C/3	135	300
Удельная мощность, Вт/кг (80 % ГР*)	150—200	400
Удельная мощность, Вт/л	250	600
Срок службы, годы	5	10
Число циклов (при ГР 80 %)	600	1000
Стоимость, долл. США/(кВт·ч)	Менее 150	Менее 100
Диапазон температур, °С	−30 — +65	−40 — +85
Продолжительность заряда, ч	<6	3—6
Непрерывный разряд (без повреждений) за 1 ч, % от емкости	75	75
Уменьшение мощности и емкости, % от номинала	20	20
КПД, % (нормированный ток разряда C/3 и 6-часовой заряд)	75	80
Саморазряд	Менее 15 %/48 ч	Менее 15 %/мес
Обслуживание	Без обслуживания (только специальный сервис)	Без обслуживания (только специальный сервис)
Дополнительные требования потребителя: внешние воздействия, безопасность, надежность, толерантность к переразряду и перезаряду	—	—

* ГР — глубина разряда.

50 км/ч может обеспечить пробег между зарядками не менее 70 км, т.е. может использоваться на коммунальных и почтовых электромобилях. Цена аккумуляторных свинцовых батарей лежит в пределах 100—150 долл. США/(кВт·ч). Герметизированные свинцовые аккумуляторы не требуют ухода, они экологически безопасны, имеют КПД 75 %, производятся в больших масштабах, утилизируются после использования. Эти достоинства свинцовых аккумуляторов обуславливают применение их на коммунальных, почтовых и малотоннажных грузовых электромобилях во многих странах мира. Однако малая

удельная энергия, высокий саморазряд, относительно невысокий ресурс и длительный заряд ограничивают применение свинцовых аккумуляторов в электромобилях.

Некоторые фирмы, например SAFT, разрабатывают никель-кадмиевые (НК-аккумуляторы) для электромобиля. Как следует из рис. 5.7 и 5.8, они могут обеспечить пробег до 100 км при скорости до 70 км/ч. Кроме того, НК-аккумуляторы имеют высокий ресурс, могут работать при отрицательных температурах. Однако высокая стоимость [примерно 1000—1500 долл. США/(кВт·ч)] и токсичность кадмия исключают возможность масштабного применения электромобилей с никель-кадмиевыми аккумуляторами.

Более высокую удельную энергию, чем энергия НК-аккумуляторов, имеют никель-металлогидридные аккумуляторы. Электромобили с этими аккумуляторами имеют пробег до 140 км при скорости 60 км/ч (см. рис. 5.7, 5.8). Никель-металлогидридные аккумуляторы не содержат токсичного кадмия, их удельная энергия за последние годы возрастает, а стоимость уменьшается. По большинству показателей, кроме стоимости и удельной энергии, никель-металлогидридные аккумуляторы удовлетворяют требования USABC, поэтому они были успешно испытаны на электромобилях различных фирм: General Motors, Toyota, Hyundai и др. Однако их широкое использование возможно при снижении стоимости примерно на порядок.

Удельная энергия бромно-цинковых аккумуляторных установок несколько ниже удельной энергии никель-металлогидридных аккумуляторов, но они дешевле. Австрийская фирма SEA успешно испытала почтовый и спортивный электромобили, оснащенные бромно-цинковыми установками. Они имели пробег 150 км без подзарядки. Факторами, препятствующими широкому применению бромно-цинковых установок, являются: наличие высокотоксичного брома, высокий саморазряд и невысокие удельные объемные энергия и мощность.

Дальнейшее повышение пробега электромобиля (150—200 км) достигается при использовании *высокотемпературных аккумуляторов* (натрий-серного и натрий-никельхлоридного). Испытано несколько электромобилей с этим видом аккумуляторных батарей (фургон массой 750 кг, «Мерседес 190» и др.). Электромобиль на основе машины «Мерседес 190» имел пробег без подзарядки 175 км и развивал скорость до 130 км/ч. К недостаткам аккумулятора, ограничивающим применение в электромобилях, относятся необходимость его разогрева до 300 °С, наличие взрыво- и пожароопасного натрия и относительно высокая стоимость [250 долл. США/(кВт·ч)].

Из выпускаемых электрических перезаряжаемых аккумуляторов наиболее высокую удельную энергию имеют *литий-ионные* аккумуляторы, электромобили с литий-ионными аккумуляторами могут иметь пробег без подзарядки 200 км и более (см. рис. 5.7, 5.8). К настоящему времени несколько фирм Японии, Франции, США и других стран проводят испытания электромобилей с литий-ионными аккумуляторами. Основным недостатком литий-ионных аккумуляторов, ограничивающим их применение в электромобилях, является очень высокая стоимость. Однако стоимость аккумуляторов непрерывно снижается благодаря использованию более дешевых материалов, усовершенствованию технологии и увеличению объема производства.

Наиболее высокой удельной энергией характеризуются воздушно-цинковые механически перезаряжаемые ХИТ. Соответственно электромобили с воздушно-цинковыми ХИТ имеют очень большой пробег без замены анодных кассет. Кроме того, стоимость их находится в пределах 100—150 долл. США/(кВт·ч). Как показали испытания электромобилей с воздушно-цинковыми ХИТ в США и Германии, они имели пробег свыше 600 км при средней скорости 60—65 км/ч. Израильская фирма Electric Fuel Limited создает сеть станций для механической перезарядки электромобилей и заводов по регенерации цинка и электролита в Израиле и Европе. К недостаткам воздушно-цинковых механически перезаряжаемых ХИТ следует отнести необходимость создания специальной системы механической перезарядки, что возможно лишь в городах и требует больших капитальных затрат.

Таким образом, в электромобилях с коротким пробегом между зарядами (до 70—80 км) используются свинцовые аккумуляторы. В электромобилях со средним пробегом (до 200 км) могут найти применение никель-металлогидридные, бромно-цинковые и высокотемпературные аккумуляторы. В электромобилях с пробегом 200 км и более перспективно применение литиевых и механически перезаряжаемых воздушно-цинковых ХИТ. Перспектива широкого применения аккумуляторов в электромобилях определяется в первую очередь готовностью общества к экономическим затратам для решения экологических проблем. Достаточно перспективно применение в электробусах электрохимических конденсаторов, способных заряжаться за очень короткий период во время остановок электробусов.

В России ряд организаций ведут разработку электромобилей. Например, АО «Автоваз» разработало и испытало несколько моделей электромобилей с никель-цинковыми, никель-кадмиевыми и никель-железными аккумуляторами, предназначенными для внутризавод-

ского транспорта, для гольф-клубов, курортных зон, больничных городов и аэропортов.

Гибридные электромобили. Разрабатываются и испытываются электромобили с гибридными энергоустановками: дизель — аккумулятор, ЭУТЭ — аккумулятор, дизель — аккумулятор — электрохимический конденсатор и др. В этом случае основная энергоустановка работает в оптимальном по расходу топлива режиме и имеет относительно высокий КПД и относительно невысокие уровни вредных выбросов. В гибридных установках применяются аккумуляторы и конденсаторы, имеющие относительно небольшую емкость и вносящие небольшой вклад в общую массу и стоимость электромобиля. Гибридные установки легче и дешевле чисто аккумуляторных электромобилей. Гибридные электромобили уже вышли на коммерческий уровень. Например, фирма Panasonic выпустила для гибридных электромобилей «Хонда» и «Тойота» 40 000 батарей никель-металлогидридных аккумуляторов емкостью $6,5 \text{ А} \cdot \text{ч}$, с напряжением 288 В, удельной энергией $44 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$ и $80 \text{ Вт} \cdot \text{ч/л}$, удельной мощностью до 880 Вт/кг и 1600 Вт/л . Фирмы Honda и Toyota также начинают выпускать гибридные электромобили с литий-ионными аккумуляторами. О планах производства гибридных электромобилей объявили также фирмы General Motors, Ford, Nissan и др.

ХИТ для других электротранспортных устройств. Кроме электромобилей и электробусов разрабатываются электромотороллеры, электровелосипеды, машины для гольфа, инвалидные электроколяски и другие транспортные устройства. В качестве источников тока для этих устройств применяются герметизированные свинцовые, никель-металлогидридные и литий-ионные аккумуляторы, механически перезаряжаемые воздушно-цинковые ХИТ, двойнослойные и гибридные электрохимические конденсаторы и др. Например, мировой рынок свинцовых аккумуляторов, используемых в машинах для гольфа, составляет около 200 млн долл. США.

Раздел 5.4

ХИТ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Космическая техника. Исследование космического пространства ведется с помощью искусственных спутников земли, автоматических межпланетных кораблей, научных станций, пилотируемых космических кораблей и обитаемых научных станций. К энергетическим установкам для космических исследований предъявляются требования высокой удельной энергии, так как стоимость запуска в космос резко возрастает с увеличением массы. Например, уменьшение массы запускаемого аппарата на 200 кг приводит к экономии 30 млн долл. США [5.5]. Энергоустановки для космоса должны быть надежными, устойчивыми к воздействиям радиации, ударов, вибрации, иметь большой срок службы, не вызывать шума и вредных выбросов, работать в условиях невесомости. Бортовая аппаратура многих космических систем питается от солнечных батарей в комплекте с аккумуляторами. На первом этапе использовались серебряно-цинковые аккумуляторы [0.12], однако из-за малого ресурса их в значительной мере вытеснили более тяжелые, но более долговечные серебряно-кадмиевые и никель-кадмиевые аккумуляторы, которые нашли применение на Международной космической станции, станции «Салют», аппаратах «Марс», «Венера», спутниках «Метеор», «Молния», «Надежда», «Космос» и др. Позднее на космических аппаратах и спутниках нашли применение никель-водородные аккумуляторы, имеющие более высокие значения удельной энергии и ресурс (см. разд. 4.6). В последние годы в космической технике используются никель-металлогидридные аккумуляторы, характеризующиеся более высокими значениями удельной энергии и мощности. Однако их ресурс существенно меньше ресурса никель-водородных аккумуляторов. В настоящее время все более широкое применение находят литий-ионные аккумуляторы. Требования NASA к литий-ионным ХИТ для некоторых космических аппаратов приведены в табл. 5.11.

Требования по удельной энергии соответствуют параметрам литий-ионных аккумуляторов. Однако необходима дальнейшая работа по улучшению некоторых параметров этих аккумуляторов: увеличению ресурса (для низких планетарных орбит) и скорости разряда (для роуверов и низких орбит) и снижение рабочих температур (для роуверов и посадочных аппаратов). На многих спутниках применяются литий-ионные аккумуляторы емкостью $50 \text{ А} \cdot \text{ч}$. Замена никель-ме-

Таблица 5.11. Требования NASA к ХИТ космического назначения [5.6]

Параметр	Гео-стационарные орбиты	Низкие околоземные (околопланетарные) орбиты	Бортовая аппаратура космических кораблей	Роверы	Посадочные аппараты	Космический корабль для безгравитационной зоны
Емкость, А · ч	10, 20, 35	10, 20, 35	3—5	5—10	20—40	20—25
Напряжение, В	28—100	28	28	28	28	28
Нормированный ток	C/2	C/2—C	C/2	C/5—C/2	C/5—C	C/2
Наработка, циклы (глубина разряда)	2000 (более 75 %)	Более 30 000 (более 30 %)	Более 100	Более 500 (более 60 %)	Более 500 (60 %)	50
Рабочая температура, °С	—5 — +30	—5 — +40	0 — +50	—40 — +40	—40 — +40	25—30
Удельная энергия:						
Вт · ч/кг (более)	100	100	100	100	100	100
Вт · ч/л	120—160	120—160	>80	120—160	120—160	120—160

таллогидридного аккумулятора на литий-ионный позволяет снизить массу энергоустановки на 35—40 %, сократить мощность зарядных устройств благодаря более высокой отдаче по энергии и уменьшить площадь радиатора для отвода теплоты. Объем использованных в космосе в 2000 г. литий-ионных аккумуляторов составил 12 млн шт. [4.1.20]. Химические источники тока (литий-тионилхлоридные, некоторые аккумуляторы) применяются в системах пусковых космических установок.

Военная техника. Химические источники тока применяются практически во всех родах войск [0.21, 1.9.2, 4.1.20]. Приведем некоторые примеры применения ХИТ в военной технике. В некоторых родах войск имеются стационарные системы связи и телекоммуникаций с энергообеспечением от химических источников тока. Во всех видах войск используются портативные средства коммуникаций и портативные компьютеры с различными источниками тока (см. табл. 5.7). В войсках ХИТ применяются также в шифроаппаратуре, в средствах индивидуального вооружения личного состава (приборах и прицелах ночного видения, лазерных прицелах и целеуказателях, средствах индивидуальной радиосвязи, системе кондиционирования обмундирова-

ния, системах нейтрализации зон поражения и обнаружения и др.), гидроакустических средствах разведки, навигационных приборах и т.п. В артиллерии и ракетной технике применяются литий-тионилхлоридные, резервные (ампульные и тепловые) ХИТ. Военно-морские силы используют резервные и другие ХИТ в торпедах, минах и другом оружии, а также применяют различные ХИТ в навигационных и других приборах и устройствах [0.21]. Свинцовые аккумуляторы применяются в системах резервного электропитания подводных лодок. Стартерные аккумуляторы используются в танках, самоходных установках и военном транспорте. Создание новых высокоэффективных ХИТ часто инициируется нуждами военной техники. Практически все новые ХИТ с высокими параметрами находят применение в военной технике, например литий-ионные аккумуляторы. Оценки показывают, что в 2000 г. на нужды военной техники в мире поступило 220 млн литий-ионных аккумуляторов [4.1.20].

Раздел 5.5

АККУМУЛЯТОРЫ В ЭНЕРГЕТИКЕ

Имеются несколько областей применения аккумуляторов в энергетике:

энергообеспечение цепей оперативного тока (питание устройств управления, регулирования режима работы, сигнализации, релейной защиты и автоматики), аварийных и резервных систем на тепловых и атомных станциях и подстанциях;

обеспечение бесперебойного энергоснабжения в энергосистемах;

обеспечение вращающего резерва;

регулирование частоты;

регулирование качества энергии;

выравнивание графика нагрузок в энергосетях;

аккумуляции энергии возобновляемых источников;

резервное энергоснабжение.

Стационарные аккумуляторы на электростанциях и подстанциях служат источниками оперативного тока, а также для питания резервных и аварийных устройств. Для этой цели применяются, в основном, стационарные свинцовые аккумуляторы, рассмотренные в разд. 4.2, в некоторых случаях — никель-кадмиевые аккумуляторы.

Выравнивание графика нагрузок в энергосетях. Потребление электроэнергии в течение суток, недели и по сезонам распределяется неравномерно [О.13] (рис. 5.9), поэтому энергосистемы имеют базисные тепловые и атомные электростанции, работающие при постоянной нагрузке (область *A* на рис. 5.9), полупиковые электростанции (маневренные ТЭС), работающие в режиме переменной нагрузки (область *B* на рис. 5.9), и пиковые установки, например газотурбинные — ГТУ, покрывающие пиковые нагрузки (область *B* на рис. 5.9). Кроме того, энергосистемы имеют резервные мощности (вращающийся резерв). Неравномерность нагрузки приводит к повышению потребления топлива, ухудшению экологических показателей энергосистем, снижению качества энергии и ее удорожанию. Имеется несколько типов устройств для выравнивания графика нагрузок: гидроаккумулялирующие станции, паровые и воздушные аккумуляторы, электромагнитные и емкостные накопители, водородные аккумулялирующие системы и электрохимические аккумуляторы [О.13]. Схема электрохимической аккумулялирующей станции ЭАС приведена на рис. 5.10. Аккумулялирующая установка заряжается в часы снижения (провала) нагрузки и разряжается в часы пиковой нагрузки (см. рис. 5.9). ЭАС может не только выравнивать график

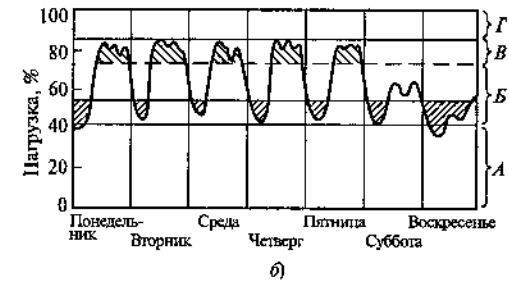
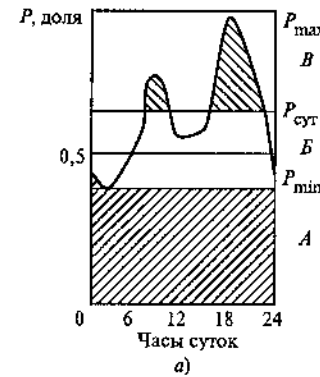


Рис. 5.9. Типичные графики нагрузок на зимние сутки (а) и летнюю неделю (б):

A — базовая (базисная) нагрузка; *B* — полупиковая нагрузка; *B* — пиковая нагрузка; *Г* — резерв

Рис. 5.10. Схема электрохимической аккумулялирующей станции ЭАС:

ОЭС — объединенная энергосистема; ТП — трансформаторная подстанция; В — выпрямитель; АУ — аккумуляторная установка; И — инвертор; П — потребитель

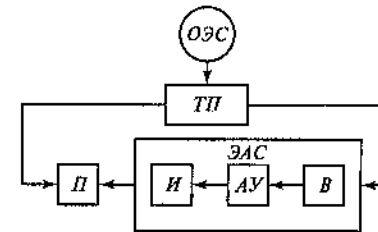


Таблица 5.12. Функции и параметры аккумулялирующей станции [О.21]

Функция	Энергия, МВт·ч	Среднее время разряда, ч	Максимальная мощность, МВт
Выравнивание графика нагрузок	Более 40	2—8	Более 10
Вращающийся резерв	Менее 30	0,5—1	Менее 60
Регулирование частоты	Более 5	0,25—0,75	Более 20
Регулирование качества	Менее 1	0,05—0,25	Менее 20

нагрузок, но и выполнять другие функции: вращающегося резерва и регулирования качества электроэнергии (табл. 5.12).

Аккумулялирующие установки для ЭАС должны удовлетворять ряду требований [О.13]: высокие КПД (70 %), маневренность (20 МВт за 1 мин), срок службы (15 лет или 2500 и более циклов) и удельная энергия на единицу площади земли (80 МВт·ч/м² и более) и невысокие капитальные затраты [80—160 долл. США/(кВт·ч)].

Свинцовые аккумуляторы удовлетворяют большинству этих требований. Однако они имеют недостаточные удельную энергию и ресурс. Поэтому разрабатываются новые аккумуляторы для этих целей: серно-натриевые и бромно-цинковые. Аккумуляторные установки

Таблица 5.13. Рабочие параметры аккумуляторов для ФЭУ

Параметр	Значение	Примечание
Емкость, А · ч	30—2000	—
Нормированный ток заряда	C/15—C/500	Регулирование заряда: при постоянном напряжении, включение—выключение, многоступенчатый заряд
Нормированный ток разряда	C/5—C/300	27 % при C/50, 46 % — при C/100, 15 % — при C/200
Средняя суточная глубина разряда, %	1—30	Зависит от типа батареи
Диапазон температур, °C	−40—+60	Зависит от географического положения
Средний срок службы	4 года	Для батарей емкостью менее 350 А · ч
	7—10 лет	Для батарей емкостью более 350 А · ч
	67 долл. США/(кВт · ч)	Для негерметизированных свинцовых батарей
Средняя стоимость	97 долл. США/(кВт · ч)	Для герметизированных свинцовых батарей

мощностью 1 МВт, созданные и испытанные в Японии, имели КПД 76 % (Na-S) и 66 % (Zn-Br₂) (см. разд. 4.12 и 4.13).

Аккумуляирование энергии возобновляемых источников. К возобновляемым источникам энергии относятся солнечная и ветровая энергия, гидроэнергия, энергия морских приливов и волн, энергия биомассы. В большинстве районов Земли среднее облучение солнечным светом составляет 200—250 кВт/м². Однако мощность светового облучения изменяется в течение суток и по сезонам. Поэтому установки, непосредственно преобразующие солнечную энергию в электрическую (фотоэлектрические установки), включают аккумулярующие и (или) резервные устройства. Некоторые характеристики аккумуляторов для фотоэлектрических установок (ФЭУ) приведены в табл. 5.13 [О.21]. Энергия ФЭУ, которая должна быть аккумулярована, находится в пределах 0,05—1000 кВт · ч, напряжение постоянного тока 6—250 В.

Аккумуляторы для ФЭУ должны иметь высокие КПД и ресурс, невысокую стоимость, низкий саморазряд и быть необслуживаемыми. Большинство требований могут быть удовлетворены при использовании свинцовых аккумуляторов. Основной их недостаток — низкая удельная энергия. В условиях низких температур (ниже −20 °C) при-

меняются более дорогие никель-кадмиевые аккумуляторы. Для аккумуляирования энергии ФЭУ малой емкости могут быть использованы литий-ионные аккумуляторы. В качестве резервных ХИТ могут быть рекомендованы воздушно-алюминиевые, воздушно-магниево-цинковые ХИТ.

Ветровая энергия в России составляет более 10¹² кВт · ч в год. Особенно высока ветровая энергия на побережье Северных морей, районах Крайнего Севера и Дальнего Востока, где среднегодовая скорость ветра составляет 6—8 м/с. Скорость ветра непостоянна, поэтому в состав энергетических ветроустановок также входят аккумулярующие системы, в том числе и электрохимические аккумуляторы. Предъявляемые к ним требования аналогичны требованиям, предъявляемым к аккумуляторам ФЭУ.

Аварийное энергоснабжение. Энергоснабжение тех или иных объектов во время аварий может быть обеспечено источниками тока и накопителями энергии различных типов. При длительных перерывах в энергоснабжении (неделя и более) могут быть использованы воздушно-металлические и литий-тионилхлоридные ХИТ. При перерывах средней продолжительности (до нескольких дней) энергоснабжение может быть обеспечено первичными литиевыми ХИТ и водоактивируемыми ХИТ. При кратковременных перерывах (до суток) в энергоснабжении можно использовать традиционные первичные ХИТ (в системах малой мощности) и аккумуляторы. При очень коротких перерывах могут применяться электрохимические конденсаторы.

Список литературы к части пятой

- 5.1. Солдатенко В.А. Развитие рынка автомобильных аккумуляторов в России в 1998—2000 годах и в ближайшей перспективе // Сборник докладов 11-го собрания МА «Интербат». СПб., 2001. С. 1—14.
- 5.2. Holmes C.F. Implantable Lithium Power Sources // Lithium Batteries. / Ed. G. Pistoia. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 377—416.
- 5.3. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. Состояние, проблемы и перспективы // Известия. Энергетика. 1997. № 4. С. 48—64.
- 5.4. Ovonic nickel metal hydride technology for consumer and electric vehicle batteries / S.R. Ovshinsky, S.K. Dhar, S. Venkatesan et al. // Batteries for portable application and electric vehicle / Ed. C.F. Holmes and A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Society, Inc., 1997. P. 693—709.
- 5.5. Development of lithium ion and lithium polymer batteries for electric vehicle and home-use load leveling system application / T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga et al. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 1509—1512.
- 5.6. Lithium ion batteries for Mars exploration missions / B.V. Ratnakumar, M.C. Smart, C.K. Huang et al. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 1513—1517.

ОБЩАЯ ЛИТЕРАТУРА

- O.1. **Electrochemical Power Sources** — Primary and Secondary Batteries / Ed. M. Barak. Stevenage: Peter Peregrinus, 1980.
- O.2. **Беляев Б.В.** Работоспособность химических источников тока. М.: Связь, 1979.
- O.3. **Справочник по электрохимии** / Под ред. Л.И. Сухотина. Л.: Химия, 1981.
- O.4. **Graham R.W.** Secondary Batteries — Recent Advances. Park Ridge: Noyes Data Corp., 1978.
- O.5. **Gabano J.P.** Lithium Batteries. London, 1983.
- O.6. **Mantell C.L.** Batteries and Energy Systems. N.Y.: McGraw Hill, 1983.
- O.7. **Багоцкий В.С., Скундин А.М.** Химические источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1981.
- O.8. **Варыпасов В.Н., Дасоян М.А., Никольский В.А.** Химические источники тока. М.: Высшая школа, 1990.
- O.9. **Kiehne H.A.** Battery Technology Handbook. New York: M. Dekker, 1989.
- O.10. **Дасоян М.А.** Химические источники тока: Справочное пособие. — 2-е изд. Л.: Энергия, 1969.
- O.11. **Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И.** Литиевые источники тока. М.: Энергоатомиздат, 1992.
- O.12. **Коровин Н.В.** Новые химические источники тока. М.: Энергия, 1978.
- O.13. **Коровин Н.В.** Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991.
- O.14. **Кромтон Т.** Вторичные источники тока: Пер. с англ. М.: Мир, 1985.
- O.15. **Кромтон Т.** Первичные источники тока: Пер. с англ. М.: Мир, 1986.
- O.16. **Прикладная электрохимия** / Под ред. Н.Т. Кудрявцева. — 2-е изд. М.—Л.: Химия, 1975.
- O.17. **Романов В.В., Хашев Ю.М.** Химические источники тока. — 2-е изд. М.: Советское радио, 1978.
- O.18. **Химические источники тока с литиевым электродом** / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И. Грудянов и др. Красноярск: Изд. КГУ, 1983.
- O.19. **Batteries for portable application and electric vehicles** / Ed. C.F. Holmes, A.R. Landgrebe. Pennington: The Electrochemical Soc., Inc., 1997.
- O.20. **Tuck C.D.** S. Modern Battery Technology. Chichester: Ellis Horwood Ltd, 1991.
- O.21. **Handbook of Batteries** / Ed. David Linden. 2nd ed. New York: McGraw-Hill, Inc., 1995.
- O.22. **New promising electrochemical systems for rechargeable batteries** / Ed. V. Barsukov, F. Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996.

O.23. **Wiesener K., Garche Ju., Schneider W.** Elektrochemische Stromquellen. Berlin: Akademie Verlag, 1981.

O.24. **Vincent C.A., Scrosati B.** Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources. 2nd ed. London: Arnold, 1997.

O.25. **Handbook of Battery Materials** / Ed. J.O. Besenhard. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

O.26. **Таганова А.А., Бубнов Ю.И.** Герметичные химические источники тока. — 2-е изд. СПб: Химиздат, 2002.

O.27. **Справочник химика.** — 2-е изд. Т. III. М.—Л.: Химия, 1964.

O.28. **Химическая энциклопедия** / Глав. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия. В 5 томах, 1988—1999 гг.

ПРИЛОЖЕНИЯ

П1. СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

ОБОЗНАЧЕНИЯ

Русский алфавит

А	— анод	$E_{(+)\text{р.ц}}$	— потенциал разомкнутой цепи (стационарный потенциал) положительного электрода
В	— восстановленная форма вещества, вещество	$E_{(-)\text{р.ц}}$	— потенциал разомкнутой цепи (стационарный потенциал) отрицательного электрода
г	— газообразное состояние (индекс)	$E_{(-)}$	— потенциал положительного электрода под током
ж	— жидкое состояние (индекс)	$E_{(-)}$	— потенциал отрицательного электрода под током
з	— заряд (индекс)	E_3	— ЭДС
исх.	— исходные вещества	E_3^0	— стандартная ЭДС
К	— катод	$E_{3,н}$	— термонеutralная ЭДС
кон.	— конечное (состояние, вещество)	ΔE	— поляризация
Ок.	— окисленная форма вещества	ΔE_3	— концентрационная (диффузионная) поляризация
Пр.	— продукты (реакции)	ΔE_k	— кристаллизационная поляризация
р	— разряд (индекс)	$\Delta E_{ом}$	— поляризация из-за активного сопротивления
Т	— титр	ΔE_x	— химическая поляризация

Латинский алфавит

a	— активность	$\Delta E_{3к}$	— электрохимическая поляризация
c	— молярная концентрация	e	— электрон, эксергия
$c_{эк}$	— нормальная концентрация	ΔG	— изменение энергии Гиббса
c_m	— моляльность	ΔH	— изменение энтальпии реакции
C_p	— емкость при разряде	H	— высота
ΔC_p	— саморазряд	I	— ток
$C_{ном}$	— емкость номинальная	I_p	— ток разряда
C_p	— теплоемкость при постоянном давлении	I_3	— ток заряда
D	— коэффициент диффузии, диаметр элемента	I_k	— ток короткого замыкания
E_A	— энергия активации		
E	— потенциал		
E^0	— стандартный потенциал		
E_p	— равновесный потенциал		

J	— плотность тока	T	— абсолютная температура
J_d	— предельная плотность диффузионного тока	z	— заряд иона
J_x	— предельная плотность тока химической реакции	U	— напряжение
j	— нормированный ток ($j \equiv I/C_{ном}$)	U_3	— напряжение при заряде
k	— константа скорости	U_p	— напряжение при разряде
l	— длина	$U_{р.ц}$	— напряжение разомкнутой цепи
L	— характерная длина процесса	u	— подвижность ионов
$L_{ом}$	— характерная омическая длина процесса	W	— энергия, работа
$L_{диф}$	— характерная диффузионная длина процесса	W_3	— энергия при заряде аккумулятора
M	— молярная масса, одномолярный раствор	W_p	— энергия при разряде аккумулятора
m	— масса	W_m	— удельная энергия на единицу массы
n	— число (электронов, молей, циклов и т.п.)	W_v	— удельная энергия на единицу объема
N_A	— постоянная Авогадро	v	— скорость химической реакции
p	— давление	V	— объем
P	— мощность	x_B	— молярная доля вещества B
P_s	— удельная мощность на единицу площади (плотность мощности)		
P_m	— удельная мощность на единицу массы		
P_v	— удельная мощность на единицу объема		
q_3	— количество электричества при заряде		
q_3	— количество электричества		
$R_{ом}$	— активное сопротивление		
R_n	— поляризационное сопротивление		
R_d	— внутреннее сопротивление ХИТ при линейной вольт-амперной характеристике		
r	— радиус		
S_r	— площадь видимой (габаритной) поверхности электрода		
ΔS	— изменение энтропии		
t	— температура, число переноса		

Греческий алфавит

α	— степень электролитической диссоциации, степень переноса процесса
β	— коэффициент переноса, коэффициент извилистости пор
γ	— средний коэффициент активности
δ	— толщина, размер частиц, толщина диффузионного слоя
ϵ	— диэлектрическая проницаемость, коэффициент ослабления проводимости
$\Delta \phi_d$	— диффузионный потенциал
ϕ	— объемная доля
η	— КПД, перенапряжение
η_T	— термодинамический КПД
η_U	— КПД по напряжению

η_K — фарадесвский КПД (отдача по емкости, выход по току)	0_3 — степень заряженности
η_e — эксергетический КПД	ρ — плотность, удельное сопротивление, массовая концентрация
$\eta_{ох}$ — перенапряжение электрохимическое	τ — время
η_d — перенапряжение диффузионное	τ_j — нормированное время ($\tau_j \equiv 1/j = C_{ном}/I_p$)
η_x — перенапряжение химическое	ξ — пористость
η_k — перенапряжение кристаллизационное (фазовое)	Σ — площадь истинной поверхности
η_c — отдача по емкости (отдача по току)	Σ_m — площадь удельной поверхности в расчете на массу
η_W — отдача по энергии	Σ_K — площадь удельной поверхности в расчете на объем
σ — удельная электрическая проводимость электролита	ν — стехиометрический коэффициент
σ_n — поверхностное (пограничное) натяжение	ω — скорость движения жидкости, скорость вращения электрода, массовая доля
θ_p — глубина разряда	

ОСНОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АБ — аккумуляторная батарея	МФ — метилформат
АН — ацетонитрил	МЦ — марганцево-цинковый
АУ — аккумуляторная установка	НВ — никель-водородный
БЛ — γ-бутиролактон	НИИ — научно-исследовательский институт
ВАХ — вольт-амперная характеристика	НК — никель-кадмиевый
ВЦ — воздушно-цинковый	НМ — никель-металлогидридный
ГК — гибридные конденсаторы	ПМ — питрометан
ДВС — двигатель внутреннего сгорания	НРЦ — напряжение разомкнутой цепи
ДМСО — диметилсульфоксид	НЦ — никель-цинковый
ДМФА — диметилформамид	ОНЭ — оксидно-никелевый электрод
ДМЭ — диметоксиэтан	ПАВ — поверхностно-активные вещества
ДО — диоксолан	ПВП — поливинилпиридин
ДСК — двойнослойный конденсатор	ПВХ — поливинилхлорид
ДЭО — диэтоксиэтан	ПДК — предельно допустимая концентрация
ИОМ — ионообменная мембрана	ПК — проиленкарбонат
КПД — коэффициент полезного действия	ПСК — псевдоконденсаторы
ЛД — легальная доза	ПЭО — полиэтиленоксид
2-МеТГФ — 2-метилтетрагидрофуран	

РЦ — ртутно-цинковый	ЭДМ — электролитический диоксид марганца
СК — серебряно-кадмиевый	ЭДС — электродвижущая сила
СФ — сульфолан	ЭК — этиленкарбонат
СХ — сульфурилхлорид	ЭХГ — электрохимический генератор
СЦ — серебряно-цинковый	ЭЭС — электрохимическая электростанция
ТГФ — тетрагидрофуран	ЭЭУ — электрохимическая энергоустановка
ТХ — тионилхлорид	ЭУТО — энергоустановка на основе ТЭ
ТЭ — топливный элемент	
ТЭС — тепловая электрическая станция	
ХИГ — химический источник тока	
х.ч. — химически чистый	

П2. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ

Наименование	Обозначение	Значение
Авогадро постоянная	N_A	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Больцмана постоянная	k	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/моль}$
Заряд электрона	e	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Молярная газовая постоянная	R	$8,3144 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)} = 0,082057 \text{ л} \cdot \text{атм/(К} \cdot \text{моль)}$
Планка постоянная	h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Фарадея постоянная	F	$96484 \text{ Кл} \cdot \text{моль} = 26,8 \text{ А} \cdot \text{ч/моль}$

П3. ВАЖНЕЙШИЕ ЕДИНИЦЫ СИ. ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ

Величина	Единица СИ	Соотношение с единицами других систем
<i>Основные единицы</i>		
Длина	Метр (м)	1 м = 100 сантиметров (см)
Масса	Килограмм (кг)	1 кг = 1000 граммов (г)
Время	Секунда (с)	1 ч = 3600 с
Ток	Ампер (А)	
Температура	Кельвин (К)	0 К = -273, 15 °С
Сила света	Кандела (кд)	
Количество вещества	Моль	
<i>Производные единицы</i>		
Объем	Кубический метр (м³)	1 м³ = 1000 литров (л)
Сила	Ньютон (Н) ($H = \text{м} \cdot \text{кг/с}^2$)	

Окончание табл. ПЗ

Величина	Единица СИ	Соотношение с единицами других систем
Давление	Паскаль (Па) ($\text{Па} = \text{Н/м}^2$)	1 атмосфера (атм) = 101 325 Па
Энергия	Джоуль (Дж) ($\text{Дж} = \text{Н} \cdot \text{м}$)	1 калория (кал) = 4,184 Дж
Количество электричества	Кулон (Кл = $\text{с} \cdot \text{А}$)	1 А · ч = 3600 Кл
Электрическое сопротивление	Ом	1 См = 1 Ом ⁻¹
Электрическая проводимость	Сименс (См)	
Электрическая емкость	фарад (Ф)	
Энтропия молярная	джоуль на моль · кельвин (Дж/(моль · К))	
Молярная масса	килограмм на моль (кг/моль)	
Коэффициент диффузии	м ² /с	

П4. СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ ЕДИНИЦАМИ ЭНЕРГИИ

Дж	эрг	кал	Вт · ч	эВ
1	10 ⁷	0,239	2,78 · 10 ⁻⁴	6,25 · 10 ¹⁸
10 ⁻⁷	1	2,39 · 10 ⁻⁸	2,78 · 10 ⁻¹¹	6,24 · 10 ¹¹
4,184	4,184 · 10 ⁷	1	1,16 · 10 ⁻³	2,61 · 10 ¹⁹
3600	3,6 · 10 ¹⁰	861	1	2,24 · 10 ²²
1,6 · 10 ⁻¹⁹	1,6 · 10 ⁻¹²	3,83 · 10 ⁻²⁰	4,45 · 10 ⁻²³	1

П5. ЕДИНИЦЫ ПЛОТНОСТИ ТОКА

Единица измерения	А/м ²	А/дм ²	мА/см ²	А/фут ²	А/дюйм ²
1 А/м ²	1	100	0,1	0,0929	6,45 · 10 ⁻⁴
1 А/дм ²	100	1	10	9,29	0,645
1 мА/см ²	10	0,1	1	0,929	6,45 · 10 ⁻³
1 А/фут ²	10,76	0,076	1,076	1	6,94 · 10 ⁻³
1 А/дюйм ²	1,55 · 10 ³	15,5	155	144	1

П6. ПРИСТАВКИ ДЛЯ ДОЛЬНЫХ И КРАТНЫХ ЕДИНИЦ СИ

Приставка	Символ	Множитель	Приставка	Символ	Множитель
пико	п	10 ⁻¹²	деци	д	10 ⁻¹
нано	н	10 ⁻⁹	кило	к	10 ³
микро	мк	10 ⁻⁶	мега	М	10 ⁶
милли	м	10 ⁻³	гекта	Г	10 ⁹
санти	с	10 ⁻²	терра	Т	10 ¹²

**П7. СТАНДАРТНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ E^0
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ И ИХ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ
ПРИ 298 К**

Электродная реакция	E^0 , В	$(\partial E^0 / \partial T)_p$, мВ · К ⁻¹
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222	-0,658
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,345	-1,337
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,464	-1,159
$\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag} + 2\text{OH}^-$	0,475	—
$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	0,607	-1,117
$\text{Ag}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{AgO} + 2\text{OH}^-$	0,739	—
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + \text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,33	—
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662	0,504
$\text{Br}_{2(aq)}^* + 2e = 2\text{Br}^-$	1,087	-0,541
$\text{CO}_{2(r)}^{*} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HCOOH}_{(aq)}$	-0,199	-0,931
$\text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12	—
$\text{CO}_{2(r)} + 6\text{H}^+ + 6e = \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)}^{***} + \text{H}_2\text{O}$	0,17	—
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0,809	-1,014
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403	-0,093
$\text{Cl}_{2(r)} + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,359	-1,244
$\text{Cl}_{2(aq)} + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,396	-0,716
$\text{Co}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Co} + 2\text{OH}^-$	-0,73	-1,064
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277	0,06
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744	—
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408	—
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33	-1,263
$\text{CuS} + 2e = \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	-0,76	—

Продолжение табл. П7

Электродная реакция	E^0 , В	$(\partial E^0 / \partial T)_p$, мВ · К ⁻¹
$2\text{CuS} + 2e = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}^{2-}$	-0,58	—
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,358	-1,326
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0,258	—
$2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,158	-0,635
$\text{CuCl} + e = \text{Cu} + \text{Cl}^-$	0,137	—
$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	0,153	—
$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	0,337	0,008
$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	0,521	-0,058
$\text{FeS} + 2e = \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-0,95	-0,97
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,877	-1,06
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56	-0,96
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,44	0,052
$\text{Fe}^{3+} + 3e = \text{Fe}$	-0,036	—
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0,36	—
$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	0,771	-1,188
$\text{H}_2 + 2e = 2\text{H}^-$	-2,25	-1,57
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828	-0,834
$2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$	0	0
$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098	-1,12
$\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,123	—
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e = 2\text{Hg}$	0,789	—
$\text{Hg}^{2+} + 2e = \text{Hg}$	0,854	—
$\text{I}_{2(\text{к})}^{****} + 2e = 2\text{I}^-$	0,535	-0,148
$\text{I}_3^- + 2e = 3\text{I}^-$	0,536	-0,214
$\text{I}_{2(\text{aq})} + 2e = 2\text{I}^-$	0,621	—
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045	-0,534
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2,69	-0,945
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363	0,103
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,25	—
$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 3\text{OH}^-$	-0,05	-1,329
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5e = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^-$	0,34	—
$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$	-0,35	—

Продолжение табл. П7

Электродная реакция	E^0 , В	$(\partial E^0 / \partial T)_p$, мВ · К ⁻¹
$\text{MnO}_2 + \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O} + e = \text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{NH}_4\text{OH}$	0,5	—
$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,98	—
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	-0,661
$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{MnOOH}$	~1,25	—
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,48	—
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51	-0,66
$\text{Mn}^{3+} + e = \text{Mn}^{2+}$	1,51	—
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{N}_2\text{H}_{4(\text{aq})} + 4\text{OH}^-$	-1,16	—
$\text{NO}_2^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})} + 7\text{OH}^-$	-0,15	—
$2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	0,41	—
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HNO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}$	0,94	—
$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e = \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,24	—
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714	-0,778
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0,714	-1,04
$\text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{HNiO}_2^- + \text{H}^+$	-0,718	—
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,25	0,06
$\text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{HNiO}_2^-$	-0,044	—
$\text{NiO} + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni} + \text{H}_2\text{O}$	0,11	—
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	~0,49	—
$\text{Ni}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = 3\text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$	0,897	—
$\text{Ni}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e = \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,02	—
$\text{Ni}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$	1,032	—
$2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,434	—
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076	—
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	0,401	-1,68
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})}$	0,682	-1,033
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = 3\text{OH}^-$	0,878	—
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229	-0,846
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24	-1,318
$\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+ + 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,776	-0,658
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0,58	-1,163
$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2e = \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$	-0,357	-0,356

Окончание табл. П7

Электродная реакция	E^0 , В	$(\partial E^0 / \partial T)_p$, мВ · К ⁻¹
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126	-0,451
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	0,247	-1,194
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,666	—
$\text{Pb}^{4+} + 4e = \text{Pb}$	0,8	—
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455	-0,238
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,682	0,326
$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69	—
$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$	1,69	—
$\text{S}_2^{2-} + 2e = 2\text{S}^{2-}$	-0,524	—
$2\text{S}_3^{2-} + 2e = 3\text{S}_2^{2-}$	-0,506	—
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,508	—
$5\text{S} + 2e = \text{S}_5^{2-}$	-0,34	—
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,245	-1,002
$\{\text{Zn}(\text{OH})_4\}^{2-} + 2e = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,225	—
$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-1,22	—
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2e = \text{Zn} + 4\text{NH}_3(\text{aq})$	-1,04	—
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763	0,091

* аq — водный раствор.

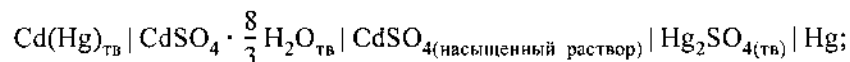
** г — газ.

*** ж — жидкость.

**** к — кристаллическое состояние.

П8. ЭДС ЭЛЕМЕНТА ВЕСТОНА. ПОТЕНЦИАЛЫ ЭЛЕКТРОДОВ СРАВНЕНИЯ

В качестве эталонного используется нормальный элемент Вестона:



ЭДС элемента Вестона $E_3 = 1,01183 - 4,06 \cdot 10^{-5} \cdot (t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7} \times (t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8} \cdot (t - 20)^3$ (табл. П8.1).

В интервале температуры 0—40 °С ЭДС элемента E_3 воспроизводится с точностью $\pm 0,02$ мВ.

Таблица П8.1. Электродвижущая сила нормального элемента Вестона при различной температуре

t , °С	E_3 , В	t , °С	E_3 , В
11	1,01874	21	1,01826
12	1,01868	22	1,01822
13	1,01863	23	1,01817
14	1,01858	24	1,01812
15	1,01853	25	1,01807
16	1,01848	26	1,01802
17	1,01843	27	1,01797
18	1,01839	28	1,01792
19	1,01834	29	1,01786
20	1,01830	30	1,01781

Таблица П8.2. Потенциалы каломельных электродов сравнения при различных температурах. Каломельный электрод $\text{Hg} | \text{KCl}$

t , °С	Электролит		
	KCl (0,1М)	KCl (1М)	KCl (насыщенный 0,1М)
	Потенциал, В		
0	0,3380	0,2888	0,2601
1	0,3379	0,2886	0,2594
2	0,3379	0,2883	0,2588
3	0,3378	0,2881	0,2581
4	0,3378	0,2878	0,2575
5	0,3377	0,2876	0,2568
6	0,3376	0,2874	0,2562
7	0,3376	0,2871	0,2555
8	0,3375	0,2869	0,2549
9	0,3375	0,2866	0,2542
10	0,3374	0,2864	0,2536
11	0,3373	0,2862	0,2529
12	0,3373	0,2859	0,2523
13	0,3373	0,2857	0,2516
14	0,3372	0,2854	0,2510
15	0,3371	0,2852	0,2503
16	0,3370	0,2850	0,2497
17	0,3370	0,2847	0,2490

Продолжение табл. П8.2

$t, ^\circ\text{C}$	Электролит		
	KCl (0,1M)	KCl (1M)	KCl (насыщенный 0,1M)
	Потенциал, В		
18	0,3369	0,2845	0,2483
19	0,3369	0,2842	0,2477
20	0,3368	0,2840	0,2471
21	0,3367	0,2838	0,2464
22	0,3367	0,2835	0,2458
23	0,3366	0,2833	0,2451
24	0,3366	0,2830	0,2445
25	0,3365	0,2828	0,2438
26	0,3364	0,2826	0,2431
27	0,3364	0,2423	0,2425
28	0,3363	0,2821	0,2418
29	0,3363	0,2818	0,2412
30	0,3362	0,2816	0,2405
31	0,3361	0,2814	0,2399
32	0,3361	0,2811	0,2393
33	0,3368	0,2809	0,2386
34	0,3360	0,2806	0,2379
35	0,3359	0,2804	0,2373
36	0,3358	0,2802	0,2366
37	0,3358	0,2799	0,2360
38	0,3357	0,2797	0,2353
39	0,3357	0,2794	0,2347
40	0,3356	0,2792	0,2340
41	0,3355	0,2790	0,2334
42	0,3355	0,2787	0,2327
43	0,3354	0,2785	0,2321
44	0,3354	0,2782	0,2314
45	0,3363	0,2780	0,2308
46	0,3352	0,2778	0,2301
47	0,3352	0,2775	0,2295
48	0,3351	0,2773	0,2288
49	0,3351	0,2770	0,2282
50	0,3350	0,2768	0,2275

Окончание табл. П8.2

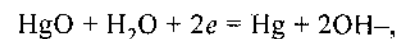
$t, ^\circ\text{C}$	Электролит		
	KCl (0,1M)	KCl (1M)	KCl (насыщенный 0,1M)
	Потенциал, В		
60	—	—	0,2199
70	—	—	0,2124
80	—	—	0,2047
90	—	—	0,1967
100	—	—	0,1885

Таблица П8.3. Значения стандартного потенциала сульфатно-ртутного электрода.
Раствор электролита H_2SO_4 , $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1$

$t, ^\circ\text{C}$	$E^0, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^0, \text{В}$
0	0,63499	35	0,60701
5	0,63097	40	0,60305
10	0,62704	45	0,59900
15	0,62307	50	0,59487
20	0,61930	55	0,59051
25	0,61515	60	0,58659
30	0,61107		

П8.4а. Оксидно-ртутный электрод $\text{Hg} | \text{HgO}, \text{OH}^-$.

Уравнения электродной реакции и потенциала



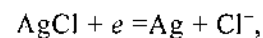
$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}} = E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 - (2,3RT/F) \lg a_{\text{OH}^-},$$

$$E_{\text{HgO}/\text{Hg}}^0 = 0,0976 \text{ В.}$$

П8.4б. Хлорсеребряный электрод



Уравнения токообразующей реакции и потенциала



$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 - (2,3RT/F) \lg a_{\text{Cl}^-}.$$

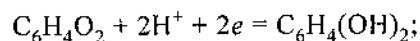
Таблица П8.4. Значения стандартного потенциала хлорсеребряного электрода

$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{AgCl} \text{Ag}}^0$	$t, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{AgCl} \text{Ag}}^0$
0	0,2365	70	0,1878
5	0,2340	80	0,1787
10	0,2314	90	0,1695
15	0,2286	95	0,1651
20	0,2256	125	0,1330
25	0,2224	150	0,1032
30	0,2192	175	0,0708
35	0,2157	200	0,0348
40	0,2121	225	-0,0051
50	0,2045	250	-0,054
60	0,1964	275	-0,090

П8.5. Хингидронный электрод

Pt/хингидрон_(насыщ.)

Уравнения электродной реакции и потенциала



$$E = E^0 - (2,3RT/F) \lg a_{\text{H}^+}.$$

Таблица П8.5. Значения стандартного потенциала хингидронного электрода

$t, ^\circ\text{C}$	$E^0, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^0, \text{В}$	$t, ^\circ\text{C}$	$E^0, \text{В}$
0	0,6807	18	0,6940	36	0,7073
2	0,6822	20	0,6955	38	0,7088
4	0,6837	22	0,6970	40	0,7103
6	0,6851	24	0,6985	42	0,7118
8	0,6866	26	0,6999	44	0,7133
10	0,6881	28	0,701	46	0,7147
12	0,6896	30	0,7029	48	0,7162
14	0,6911	32	0,7044	50	0,7177
16	0,6933	34	0,7059		

П9. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ ХИТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Восстано- витель	Электродная реакция	Стандарт- ная ЭДС при 298 К, В	Массовая удельная емкость, А · ч/г	Объемная удельная емкость, А · ч/см ³
Li	$\text{Li} - e = \text{Li}^+$	-3,04	3,86	2,06
Mg	$\text{Mg} - 2e = \text{Mg}^{2+}$	-2,36	2,20	3,8
Mg	$\text{Mg} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Mg}(\text{OH})_2$	-2,69	2,20	3,8
Al	$\text{Al} - 3e = \text{Al}^{3+}$	-1,66	2,98	8,1
	$\text{Al} + 4\text{OH}^- - 3e = \text{Al}(\text{OH})_4^-$	-2,33	2,98	8,1
Zn	$\text{Zn} - 2e = \text{Zn}^{2+}$	-0,76	0,82	5,8
	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- - 2e = \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	-1,22	0,82	5,8
Fe	$\text{Fe} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Fe}(\text{OH})_2$	-0,88	0,96	7,5
Cd	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- - 2e = \text{Cd}(\text{OH})_2$	-0,81	0,477	4,1
Pb	$\text{Pb} - 2e = \text{Pb}^{2+}$	-0,13	0,259	2,9
	$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- - 2e = \text{PbSO}_4 + \text{H}^+$	-0,36	0,259	2,9
H ₂	$\text{H}_2 - 2e = 2\text{H}^+$	0,00	26,8	—
	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- - 2e = 2\text{H}_2\text{O}$	-0,83	26,8	—
Ti ³⁺ Ti ²⁺	$\text{Ti}^{2+} - e = \text{Ti}^{3+}$	-0,37	0,559	—
V ³⁺ V ²⁺	$\text{V}^{2+} - e = \text{V}^{3+}$	-0,26	0,526	—

П10. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ ХИТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Оксили- тель	Электродная реакция	Стандарт- ная ЭДС при 298 К, В	Массовая удельная емкость, А · ч/г	Объемная удельная емкость А · ч/см ³
PbO ₂	$\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69	0,224	2,11
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455	0,224	2,11
CoO ₂	$2\text{CoO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Co}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,477	0,295	—
NiO ₂	$2\text{NiO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{Ni}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,434	0,295	—
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	1,36	0,758	—
MnO ₂	$\text{MnO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{MnOOH}$	(1,25)	0,308	1,54
MnO ₂	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + e = \text{MnOOH} + \text{OH}^-$	(0,35)	0,308	1,54
O ₂	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229	3,35	—

Окончание табл. П10

Окислитель	Электродная реакция	Стандартная ЭДС при 298 К, В	Массовая удельная емкость, А · ч/г	Объемная удельная емкость, А · ч/см ³
	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	0,401	3,35	—
Br ₂	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	1,065	0,335	—
V ⁵⁺ V ⁴⁺	$VO_2^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + H_2O$	1,03	0,323	—
Fe ³⁺ Fe ²⁺	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0,77	0,480	—
AgO	$2AgO + H_2O + 2e = Ag_2O + 2OH^-$	0,605	0,216	1,6
I ₂	$I_2 + 2e = 2I^-$	0,535	0,211	1,4
NiOOH	$NiOOH + H_2O + e = Ni(OH)_2 + OH^-$	0,49	0,292	2,16
Ag ₂ O	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	0,345	0,231	1,64
AgCl	$AgCl + e = Ag + Cl^-$	0,222	0,187	1,04
CuCl	$CuCl + e = Cu + Cl^-$	0,137	0,271	0,95
HgO	$HgO + H_2O + 2e = Hg + 2OH^-$	0,098	0,247	2,74
CuO	$CuO + H_2O + 2e = Cu + 2OH^-$	-0,258	0,207	1,325
PbCl ₂	$PbCl_2 + 2e = Pb + 2Cl^-$	-0,268	0,192	1,123

П11. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ РАСТВОРА

Концентрация	Определение	Обозначение	Единица измерения	Уравнение
Молярная концентрация	Отношение количества вещества B в молях n_B , содержащегося в системе, к объему системы V	c_B	моль · л ⁻¹ , М	$c_B = n_B/V$
Нормальная концентрация (молярная концентрация эквивалента)	Отношение количества вещества B в эквивалентах* (количества моль-эквивалентов — моль-экв) к объему раствора V	$c_{эк}(B)$	моль-экв · л ⁻¹ (нормальная)	$c_{эк}(B) = n_{экB}/V$
Моляльность	Отношение количества вещества B к массе растворителя m_p	$c_m(B)$	моль · кг ⁻¹	$c_m(B) = n_B/m_p$

Окончание табл. П11

Концентрация	Определение	Обозначение	Единица измерения	Уравнение
Молярная доля	Отношение количества вещества B к общему количеству вещества в системе	x_B	Доля единицы**	$x_B = n_B/\Sigma n_i$
Массовая доля	Отношение массы компонента B к общей массе системы m	ω_B	Доля единицы**	$\omega_B = m_B/m$
Объемная доля	Отношение объема вещества B к объему системы	φ_B	Доля единицы**	$\varphi_B = V_B/V$
Массовая концентрация	Отношение массы вещества B , содержащегося в системе, к объему системы	ρ_B	кг · л ⁻¹	$\rho_B = m_B/V$
Титр раствора	Масса вещества, содержащегося в одном кубическом сантиметре или миллилитре раствора	T_B	г · см ⁻³ , г · мл ⁻¹	—

* Эквивалентом называется реальная или условная частица вещества, которая может замещать, присоединять, высвобождать или быть каким-либо другим способом эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основных или ионообменных реакциях или одному электрону в окислительно-восстановительных реакциях. Эквивалент безразмерен.

** Молярная, массовая и объемная доли могут быть выражены в % (умножением на 100), промилле, ‰ (умножением на тысячу), в частях на миллион, ppm (умножением на миллион) и в частях на миллиард, ppb (умножением на 10⁹).

П12. СВОЙСТВА РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ХИТ
[О.11, О.21, О.25]

Растворитель	Формула	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Температура вспышки, °С	Вязкость, 10 ³ Па · с
Ацетонитрил (АН)	H ₃ CN	0,786	81,6	-45,7	5	0,35
γ-Бутиролактон (БЛ)	(CH ₂) ₃ OCO	1,15	204	-43,5	99	1,75
Вода	H ₂ O	0,997	100	0,00	—	0,894

Окончание табл. П13.2

Растворитель	Формула	Плотность, г/см ³	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Температура вспышки, °С	Вязкость, 10 ³ Па·с
Диметилсульфоксид (ДМСО)	(CH ₃) ₂ SO	1,095	189	18,5	95	1,75
Диметилформамид (ДМФ)	(CH ₃) ₂ NCOH	0,94	153	-61	—	0,796
1,2-диметоксиэтан (ДМО)	(CH ₃) ₂ O ₂ (CH ₃) ₂	0,87	85,2	-71	1	0,46
1,3-диоксолан (ДО)	(CH ₂) ₂ O ₂ CH ₂	1,07	77	-95	2	0,57
2-метилтетрагидрофуран (МТГФ)	(CH ₂) ₃ CHCH ₃ O	0,848	80	-137	—	0,46
Метилформиат (МФ)	CH ₃ OCHO	0,98	31,5	99	-19	0,33
Пропиленкарбонат (ПК)	C ₃ H ₄ CO ₃	1,22	242	-49	135	2,5
Тетрагидрофуран (ТГФ)	(CH ₂) ₄ O	0,89	66	-108	-15	0,47
Тионилхлорид (ТХ)	SOCl ₂	1,64	75,6	-99,5	—	0,61
Этиленкарбонат (ЭК)	(CH ₂) ₂ CO ₃	1,32	248	36	—	1,9 (40 °С)

П13. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Таблица П13.1 Плотность и электрическая проводимость растворов серной кислоты

Концентрация H ₂ SO ₄		Плотность при 293 К, г/см ³	Удельная электрическая проводимость σ _{298 К} , См/м
массовая доля, %	моль/л		
7,0	0,75	1,046	30,81
10,0	1,09	1,066	42,61
14,56	1,63	1,098	58,59
19,80	2,35	1,138	71,69

Окончание табл. П13.1

Концентрация H ₂ SO ₄		Плотность при 293 К, г/см ³	Удельная электрическая проводимость σ _{298 К} , См/м
массовая доля, %	моль/л		
25,31	3,05	1,181	79,83
29,47	3,65	1,214	82,53
34,28	4,38	1,254	81,87
39,1	5,16	1,295	78,12
43,94	5,99	1,338	71,44
48,71	6,86	1,382	63,99
53,48	7,80	1,430	55,52
58,35	8,80	1,480	47,09
63,10	9,86	1,532	38,00
67,54	10,90	1,582	29,68
72,28	12,07	1,637	22,30
77,06	13,30	1,693	16,47
81,87	14,58	1,747	12,97
85,93	15,67	1,787	12,35

Таблица П13.2. Плотность и электрическая проводимость растворов гидроксида калия

Концентрация КОН		Плотность при 293 К, г/см ³	Удельная электрическая проводимость σ _{298 К} , См/м
массовая доля, %	моль/л		
6,0	1,13	1,052	21,0
10	1,94	1,090	32,8
15	3,05	1,138	44,8
22	4,74	1,206	54,9
25	5,50	1,236	57,3
30	6,88	1,288	58,0
35	8,37	1,341	54,9
40	9,95	1,396	48,8
45	11,65	1,452	41,5
48	12,70	1,485	37,0

Таблица П13.3. Электрическая проводимость растворов электролитов с индивидуальными неводными растворителями при 298 К [0.11, 1.5]

Растворитель	Соль	Концентрация, моль/л	Удельная электрическая проводимость, См/м
ПК	LiClO ₄	1	0,518
	LiBF ₄	0,7	0,37
ПК	LiAsF ₆	1	0,6
	LiPF ₆	0,9	0,54
ЭК	LiClO ₄	1	0,8
	LiAsF ₆	1,5	0,62
γ-БЛ	LiClO ₄	1	1,09
	LiBF ₄	1	0,71
	LiAsF ₆	1	0,95
ТГФ	LiClO ₄	1	0,38
	LiBF ₄	1	0,18
	LiBF ₄	1,5	0,416
1,3-ДО	LiClO ₄	1	0,352
	LiBF ₄	1	0,154
1,2-ДМЭ	LiClO ₄	1	0,718
	LiBF ₄	1	0,37

Таблица П13.4. Электрическая проводимость растворов электролитов со смешанными неводными растворителями при 298 К [0.11, 1.5]

Растворители	Объемное соотношение	Соль	Концентрация, моль/л	Удельная электрическая проводимость, См/м
ПК + ЭК	1/1	LiClO ₄	1	0,6
ПК + ТГФ	2/3	LiClO ₄	1	0,98
	1/4	LiAsF ₆	1,5	1,52
ПК + 1,2-ДМЭ	1/1	LiAsF ₆	1,5	1,05
ПК + 1,3-ДО	1/1	LiClO ₄	1	0,89
	1/1	LiAsF ₆	1,5	1,06
ПК + 2-МТГФ	1/1	LiClO ₄	1	0,74
ЭК + 1,2-ДМЭ	1/1	LiClO ₄	1	1,66
	1/1	LiAsF ₆	1,5	1,83
ЭК + ТГФ	1/1	LiClO ₄	1	1,35
	1/1	LiAsF ₆	1,5	1,37
ЭК + 2-МТГФ	1/1	LiClO ₄	1	0,91

Окончание табл. П13.4

Растворители	Объемное соотношение	Соль	Концентрация, моль/л	Удельная электрическая проводимость, См/м
ЭК + 1,3-ДО	1/1	LiClO ₄	1	1,53
		LiAsF ₆	1,5	1,36
γ-БЛ + ТГФ	1/1	LiClO ₄	1	1,2
		LiAsF ₆	1,5	1,58
1,2-ДМЭ + ТГФ	1/1	LiPF ₆	1	1,54
1,2-ДМЭ + 1,3-ДО	1/1	LiClO ₄	1	0,9
	1/1	LiBF ₄	1	0,395

Таблица П13.5. Электрическая проводимость расплавленных электролитов

Электролит	Температура, К	a, См/м	b, См/(м · К)	c, См/(м · К ²)	σ(T, К), См/м
LiCl	883	-2,065	12,127 · 10 ⁻³	-3,764 · 10 ⁻⁶	5,864(910); 6,308(1000)
NaCl	1073	-2,497	8,048 · 10 ⁻³	-2,223 · 10 ⁻⁶	3,660(1100); 3,954(1200)
KCl	1043	-3,990	9,022 · 10 ⁻³	-3,000 · 10 ⁻⁶	2,203(1060); 2,396(1140)
CaCl ₂	1055	—	—	—	2,059(1060); 2,412(1140)
MgCl ₂	937	-0,605	1,352 · 10 ⁻³	0,291 · 10 ⁻⁶	1,038(1000); 1,274(1120)
Li ₂ CO ₃	891	0,988	-1,35 · 10 ⁻³	4,387 · 10 ⁻⁶	4,097(1010); 4,808(1100)
Na ₂ CO ₃	1127	—	—	—	2,900(1140); 3,288(1240)
K ₂ CO ₃	1169	—	—	—	2,053(1180); 2,342(1280)

Таблица П13.6. Электрическая проводимость некоторых твердых электролитов

Электролит	Подвижный ион	Температура, К	σ, См/м
Ag ₄ RbI ₅	Ag ⁺	298	26—28
Ag ₈ HgS ₂ I ₆	Ag ⁺	298	15
β-AgI	Ag ⁺	298	1

Окончание табл. П13.6

Электролит	Подвижный ион	Температура, К	σ , См/м
α -AgI	Ag^+	423	10
AgI-Ag ₂ O-CrO ₃	Ag^+	303	1,08
(C ₅ H ₅ NH)Ag ₈ I ₉	Ag^+	295	0,4
Cu ₄ RbCl ₃ I ₂	Cu^+	298	30
[(C ₈ H ₁₈ N ₂)Br ₂] ₆ (CuBr) ₉₄	Cu^+	298	3
Li ₁₄ ZnGe ₄ O ₁₆	Li^+	500	0,4
LiI	Li^+	310	$7 \cdot 10^{-5}$
(C ₂ H ₃ O) _n · LiClO ₄	Li^+	373	0,01—0,3
Li ₃ N-LiI-LiOH (1 : 2 : 0,77)	Li^+	298	9,5
(LiGeO ₄) _{0,85} (Li ₂ WO ₄) _{0,15}	Li^+	300	6—8
NaAl ₁₁ O ₁₇ , монокристаллический	Na^+	293	3—3,5
NaAl ₁₁ O ₁₇ , монокристаллический	Na^+	573	23—30
NaAl ₁₁ O ₁₇ , поликристаллический	Na^+	573	6—10
Na ₃ Zr ₂ Si ₂ PO ₁₂	Na^+	573	14
H ₂ PO ₄ (MoO ₃) ₁₂ · 29H ₂ O	H^+	298	18
H ₂ PO ₄ (WO ₃) ₁₂ · 29H ₂ O	H^+	298	17—18
Cs ₂ PO ₄ (MoO ₃) ₁₂ · 7H ₂ O	H^+	298	1—2
[H(H ₂ O) _n] ₁₂ Sb ₁₂ O ₃₆ , $n \geq 1$	H^+	303	0,3—1,2
0,9ZrO ₂ · 0,1Sc ₂ O ₃	O^{2-}	1273	32
0,92ZrO ₃ · 0,08Yb ₂ O ₃	O^{2-}	1273	17
0,92ZrO ₂ · 0,08Y ₂ O ₃	O^{2-}	1273	14
0,88ZrO ₂ · 0,12CaO	O^{2-}	1273	5

П14. ЛОГАРИФМЫ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОБМЕНА J_0 , А/см², И КОЭФФИЦИЕНТЫ ПЕРЕНОСА α_k РЕАКЦИИ КАТОДНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛАХ В РАСТВОРЕ H₂SO₄ (0,5—1 М) [0.3]

Металл	$-\lg J_0$	α_k	Металл	$-\lg J_0$	α_k
Алюминий	8,0	—	Олово	7,8—10,0	0,49
Висмут	7,8—10,4	0,57	Осмий	4,1	—
Вольфрам	6,4	—	Никель	3,1	—
Галлий	8,4—10,4	0,57	Платина	3,0	—
Железо	5,6	0,49	Рений	3,0	0,41

Окончание табл. П14

Металл	$-\lg J_0$	α_k	Металл	$-\lg J_0$	α_k
Золото	6,5	0,53	Родий	3,5	—
Индий	9,5—11,3	0,55	Ртуть	12,3	0,50
Иридий	3,6	—	Рутений	4,2	—
Кадмий	11,6	0,48	Свинец	11,4	0,47
Кобальт	5,3	0,48	Серебро	7,9—11,0	—
Марганец	10,9	—	Сурьма	5,1—8,6	0,58
Медь	7,8	0,58	Таллий	9,6—11,5	0,45
Молибден	7,3	0,55	Тантал	8,5	0,48
Никель	5,25	0,58	Титан	8,3	0,48
Ниобий	8,4	0,53	Цинк	10,5	0,49

П15. ОСНОВНЫЕ РАЗМЕРЫ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ХИТ

Обозначение	Диаметр, мм		Высота, мм	
	Максимум	Минимум	Максимум	Минимум
R03	10,5	9,5	44,5	42,5
R1	12,0	10,7	30,2	28,0
R6	14,5	13,5	50,5	49,0
R9	16,0	15,0	6,2	5,6
R14	26,2	24,7	50,0	48,5
R20	34,2	32,2	61,5	59,5
R41	7,9	7,55	3,6	3,3
R42	11,6	11,25	3,6	3,3
R43	11,6	11,25	4,2	3,8
R44	11,6	11,25	5,4	5,0
R48	7,9	7,55	5,4	5,0
R50	16,4	15,5	16,8	16,0
R52	16,4	15,5	11,4	10,6
R53	23,2	22,6	6,1	5,4
R54	11,6	11,25	3,05	2,75
R55	11,6	11,25	2,1	1,85
R56	11,6	11,25	2,6	2,3
R57	9,5	9,15	2,7	2,4
R58	7,9	7,55	2,1	1,85
R59	7,9	7,55	2,6	2,3

Окончание табл. П15

Обозначение	Диаметр, мм		Высота, мм	
	Максимум	Минимум	Максимум	Минимум
R60	6,8	6,5	2,15	1,9
R62	5,8	5,55	1,65	1,45
R63	5,8	5,55	2,15	1,90
R64	5,8	5,55	2,7	2,4
R65	6,8	6,6	1,65	1,45
R66	6,8	6,6	2,6	2,4
R67	7,9	7,65	1,65	1,45
R68	9,5	9,25	1,65	1,45
R69	9,5	9,25	2,1	1,85
R0772	7,9	7,7	7,2	6,7
R1220	12,5	12,2	2,0	1,8
R1620	16	15,7	2,0	1,8
R2016	20	19,7	1,6	1,4
R2020	20	19,7	2,0	1,8
R2025	20	19,7	2,5	2,2
R2032	20	19,7	3,2	2,9
R2320	23	22,6	2,0	1,8
R2420	24,5	24,2	2,0	1,8
R2425	24,5	24,2	2,5	2,2
R2430	24,5	24,2	3,0	2,7
R11108	11,6	11,4	10,8	10,4
R12600	12,0	10,7	60,4	58

П16. РАЗМЕРЫ НЕКОТОРЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ АККУМУЛЯТОРОВ, ВЗАИМОЗАМЕНЯЕМЫХ С ПЕРВИЧНЫМИ ХИТ

Обозначение аккумулятора	Первичные ХИТ	Диаметр, мм		Высота, мм		Минимальная высота положительного вывода, мм
		Максимум	Минимум	Максимум	Минимум	
KR11/45	R03	10,5	9,5	44,5	42,5	0,8
KR15/51	R6	14,5	13,5	50,5	49	1,0
KR27/50	R14	26,2	24,7	50,0	48,5	1,5
KR35/62	R20	34,2	32,2	61,5	59,5	1,5

П17. ОСНОВНЫЕ РАЗМЕРЫ, ММ, ДИСКОВЫХ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И АККУМУЛЯТОРОВ

D		H	
Номинальный размер	Предельное отклонение	Номинальный размер	Предельное отклонение
4,7	-0,18	3,5	-0,48
6,8	-0,22	2,15	-0,4
7,9		2,1	
7,9		2,6	
7,9	-0,27	3,6	-0,48
11,6		2,1	-0,4
11,6		2,6	
11,6		3,6	
11,6		4,2	-0,48
11,6		5,4	
16	-0,33	6,2	-0,58
20		6,6	-0,4
20		2,5	
23		2,5	
23,2		6,1	-0,58
25,2		6,4	
25,2		7,7	
30,1	-0,39	9,4	-0,58
34,6		9,8	
43,2		8,1	
50,7	-0,46	7,7	-0,7
50,5		10,5	
50,9		15,4	
50,3		25,3	-0,84

П18. ОСНОВНЫЕ РАЗМЕРЫ, ММ, ПРИЗМАТИЧЕСКИХ ХИТ

B		L		H	
Номинальный размер	Предельное отклонение	Номинальный размер	Предельное отклонение	Номинальный размер	Предельное отклонение
20	-1,3	10	-0,9	30	-1,3
20		10		40	-1,6
20		10		50	

Окончание табл. П18

В		L		H	
Номинальный размер	Предельное отклонение	Номинальный размер	Предельное отклонение	Номинальный размер	Предельное отклонение
20	-1,3	20	-1,3	30	-1,3
20		20		40	-1,6
20		20		50	
40	-1,6	20	-1,3	60	-1,9
40		20		80	
40		20		100	-2,2
40		40	-1,6	60	-1,9
40		40		80	
40		40		100	-2,2
60	-1,9	40		80	-1,9
60		40		100	
60		40		120	-2,2
80		40		120	
80		40		160	-2,5
80		40		200	-2,9
120	-2,2	40	-1,9	160	-2,5
120		40		200	
120		40		250	-2,9
120		40		250	
120		60		200	-3,2
120		60		250	
160	-2,5	80	-2,2	300	-3,2
160		80		280	
160		120		350	-3,6
160		120		450	
160		120	-2,5	420	-4
160		160		420	
160		160		520	-4,4
160	-2,9	160	-2,9	650	-5
200		160		650	
200		200		820	-5,6
200		200		820	

П19. УНИФИЦИРОВАННЫЕ РАЗМЕРЫ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ПЕРВИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОИЗВОДСТВА РОССИИ И США

Обозначения			Номинальные размеры, мм	
МЭК	Россия	США (АНСИ)	D	H
R 08	—	0	10,5	3
R 06	—	—	10,5	22
R 03	286	AAA	10,5	44,5
R 4	314	R	14,5	32
R 6	316	AA	14,5	50,5
R 8	326	A	16,5	50
R 10	332	BR	21,8	37,3
R 12	336	B	21,5	60
R 14	343	C	26,2	50
R 20	373	D	34,2	61,5
R 22	—	E	34,2	75
R 25	376	F	34,2	91,3
R 26	—	G	34	105
R 27	—	J	34	150

П20. МАРКИРОВКА ХИТ

Маркировка	Первичные ХИТ	Небольшие первичные ХИТ	Цилиндрические аккумуляторы
Название	X*	X	X
Дата изготовления или код	X	XX**	X
Полярность	X	X	X
Номинальное напряжение	X	XX	X
Изготовитель/поставщик	X	XX	X
Герметичные Ni-Cd	—	—	X
Скорость заряда/время	—	—	X
Емкость	—	—	X

* На источнике тока.

** На источнике тока или на упаковке.

П21. ТЕХНИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НЕКОТОРЫХ СЕПАРАТОРОВ

Сепаратор	Толщина, мм	Пористость, %	Коэффициент ослабления переноса ϵ	Средний диаметр пор, мкм	Прочность на разрыв, МПа
Древесный шпон	1,5	75—85	2,5—4	10—15	Более 1
Мипор	0,4—1	50—60	2,8—5,5	0,5—1	1,5—4
Мипласт	0,3—1	40—50	2,7—5,0	10—20	2—4
Порвик	0,5—0,8	80—88	2—3,5	2—5	2—2,5
Пластинор	—	80—85	2,5—3,5	5—6	1,8—3
Поровинил маисовый	0,6—0,7	80—85	2,0—3,5	5—12	2—5
Винипор	0,85	77—85	3—5	0,3—0,7	Более 2
Юмикрон	0,1—0,25	60—70	4	0,1—1	—
Полиэтилен пористый	—	47	2,5—3	50	2,5—3
Картон целлюлозный	0,5—1	70—80	3—5	20—30	Более 2
Картон асбестовый	0,2—0,6	70—80	4—8	12—20	—
Бумага асбестовая	≤0,3	60—70	5—6	12—20	—
Сельгард	0,025	45—50	9	0,05	—
Нетканый полипропилен	0,1—0,4	65—75	1,5—2,5	10—20	—
Микropopистый для абсорбированного электролита (Sealite)	0,25—4	Более 90	—	10—15	0,4
Фторопласт пористый	0,2—1	50—60	2,5—4	—	—
Ткань капроновая артикул 56003	0,1	60	2,5—4	22	—
Ткань хлориновая артикул 86009	0,35—0,6	60—65	5—2,8	20—25	—
Фильтрующий материал ФПП	0,1	—	10—12	10—15*	—
Гидратцеллюлозная пленка 100	0,03	—	7,5—8	0,04	0,27
ЦВДП-М	0,03	—	26	—	—
Щелочестойкая бумага	0,03	—	10—20	0,04	1,8—2**
Гидратцеллюлозная слоистая ГЦПК	0,1	—	15	—	0,2
Гидратцеллюлозная слоистая ГЦПК	0,1	—	15	—	0,2

* Максимальный диаметр.

** На полоску 15 мм.

П22. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВРЕДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ ВОДОЕМОВ (ПДК_в), мг/л, И В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ (ПДК_{р,з}), мг/м³

Металл или соединение	Формула	ПДК _в	ПДК _{р,з}
Алюминий	Al	—	2
Бария растворимые соединения	—	—	0,5
Бериллий и его соединения в пересчете на Ве или Ве ²⁺	—	0,0002	0,001
Бром	Br ₂	—	0,5
Ванадия соединения в пересчете на V	—	0,1	0,5
Водород мышьяковистый	AsH ₃	—	0,3
Водород сурьмянистый	SbH ₃	—	0,5
Водорода пероксид	H ₂ O ₂	—	1,4
Водород фтористый	HF	—	0,05
Водород хлористый	HCl	—	5
Гидразингидрат	N ₂ H ₄ · H ₂ O	0,01	0,1
Диметоксидан	C ₄ H ₁₀ O ₂	—	10
Иод	I ₂	—	1
Кадмий и его соединения в пересчете на Cd ²⁺	CdCl ₂	0,01	0,1
Калия цианид в пересчете на CN ⁻	KCN	0,01	0,3
Кобальт	Co	—	0,5
Кобальта хлорид в пересчете на Co ²⁺	CoCl ₂	1	—
Литий и его гидроксид в пересчете на Li ⁺	Li, LiOH	0,03	0,02
Марганец и его соединения в пересчете на Mn ⁴⁺	Mn, MnO ₂	0,3	0,1
Меди сульфат в пересчете на Cu ²⁺	CuSO ₄	0,1	1
Мышьяка оксид в пересчете на As ³⁺	As ₂ O ₃	0,05	0,3
Соли никеля в пересчете на Ni ²⁺	—	0,1	0,05
Ртуть	Hg	—	0,01
Ртуты оксид в пересчете на Hg ²⁺	HgO	0,0005	—
Ртуты сульфат	HgSO ₄	0,005	—
Свинец и его соединения в пересчете на Pb ²⁺	—	0,1	0,01
Селена соединения в пересчете на SeO ₃ ²⁻	—	0,001	0,1
Серебро	Ag	0,05	0,01
Сурьмы соединения в пересчете на Sb (V)	—	0,05	0,3

Окончание табл. П22

Металлы или соединения	Формула	ПДК _н	ПДК _{р,з}
Таллий и его растворимые соединения	—	—	0,1
Теллура соединения в пересчете на Te ²⁺	—	0,01	0,01
Тионилхлорид	SOCl ₂	—	0,3
Титана соединения в пересчете на Ti (IV)	—	0,1	—
Углерода оксид	CO	—	20
Урана растворимые соединения	—	0,015	0,015
Хрома соединения в пересчете на Cr (VI)	—	0,1	—
Цианитоводородная кислота	HCN	0,1	0,01

П23. ШИФРЫ ТИПОРАЗМЕРОВ ХИТ

Шифр ХИТ	Размеры D×H или A×B×H, мм	Шифр электрохимической системы
211	2,2×11,5	BR (Li-(CF) _n)
258	2,15×5,8	PR (Zn-O ₂)
333	3,8×33	BR (Li-(CF) _n)
358	3,6×5,8	PR (Zn-O ₂)
379	3,6×7,9	PR (Zn-O ₂)
426	4,2×25,9	BR (Li-(CF) _n)
436	4,2×35,9	BR (Li-(CF) _n)
512	5,4×11,6	PR (Zn-O ₂)
522	5,8×2,15	SR (Zn-Ag ₂ O)
533	5,5×3,3	SR (Zn-Ag ₂ O), MR (Zn-HgO)
579	5,4×7,9	PR (Zn-O ₂)
616	6,7×1,55	SR (Zn-Ag ₂ O)
621	6,7×2,07	SR (Zn-Ag ₂ O)
626	6,7×2,6	SR (Zn-Ag ₂ O)
716	7,8×1,55	SR (Zn-Ag ₂ O)
718	7,8×1,8	SR (Zn-Ag ₂ O)
721	7,8×2,07	SR (Zn-Ag ₂ O), CR (Li-MnO ₂)
726	7,8×2,6	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
731	7,8×3,05	SR (Zn-Ag ₂ O)

Продолжение табл. П23

Шифр ХИТ	Размеры D×H или A×B×H, мм	Шифр электрохимической системы
736	7,8×3,57	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO)
754	7,8×5,35	LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO), PR (Zn-O ₂)
833	8,84×3,3	MR (Zn-HgO)
916	9,5×1,55	SR (Zn-Ag ₂ O)
921	9,5×2,05	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
927	9,5×2,6	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), GR (Li-CuO)
936	9,5×3,57	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
1025	10×2,5	CR (Li-MnO ₂)
1116	11,5×1,55	SR (Zn-Ag ₂ O)
1121	11,5×2,1	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
1131	11,5×2,95	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
1136	11,5×3,6	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO)
1142	11,5×4,2	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO)
1154	11,5×5,4	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO), PR (Zn-O ₂), CR (Li-MnO ₂)
1156	11,5×5,55	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂)
1216	12,5×1,6	CR (Li-MnO ₂)
1220	12,5×2	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)
1225	12,5×2,5	BR (Li-(CF) _n)
1273	12,4×7,3	MR (Zn-HgO)
1548	15,4×4,8	MR (Zn-HgO), SR (Zn-Ag ₂ O)
1562	15,6×6,2	LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO)
1616	16×1,6	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)
1620	16×2	CR (Li-MnO ₂)
2010	20×1	CR (Li-MnO ₂)
2012	20×1,2	CR (Li-MnO ₂)
2016	20×1,6	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)
2020	20×2	BR (Li-(CF) _n)
2025	20×2,5	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)
2032	20×3,2	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)

Продолжение табл. П23

Шифр ХИТ	Размеры $D \times H$ или $A \times B \times H$, мм	Шифр электрохимической системы
2040	20×4	CR (Li-MnO ₂)
2174	21×7,4	MR (Zn-HgO)
2316	23×1,6	CR (Li-MnO ₂)
2320	23×2	BR (Li-(CF) _n)
2325	23×2,5	CR (Li-MnO ₂), BR (Li-(CF) _n)
2330	23×3	BR (Li-(CF) _n)
2361	23×6,1	LR (Zn-MnO ₂)
2420	24,5×2	CR (Li-MnO ₂)
2425	24,5×2	CR (Li-MnO ₂)
2430	24,5×3	CR (Li-MnO ₂)
2432	24,5×3,2	CR (Li-MnO ₂)
2450	24,5×5	CR (Li-MnO ₂)
2525	25×2,5	BR (Li-(CF) _n)
2590	25×9	BR (Li-(CF) _n)
2684	25,5×8,4	MR (Zn-HgO)
3032	30×3,2	CR (Li-MnO ₂)
3094	30,1×9,4	MR (Zn-HgO)
10450	10,4×44,4	R, LR (Zn-MnO ₂)
1110	11,5×10,8	CR (Li-MnO ₂)
12300	12,2×29,2	R, LR (Zn-MnO ₂)
13250	12,9×25,5	SR (Zn-Ag ₂ O), LR (Zn-MnO ₂), MR (Zn-HgO), CR (Li-MnO ₂), все Б*
14180	14,3×18	R (Zn-MnO ₂)
14250	14,3×24,6	GR (Li-CuO)
14300	14,3×30	R (Zn-MnO ₂)
14500	1,4×50,1	R, LR (Zn-MnO ₂), GR (Li-CuO), SR (Zn-Ag ₂ O)
16160	16,1×16,2	R (Zn-MnO ₂)
16350	16,1×35	LR (Zn-MnO ₂), Б*
16500	16,1×50	R (Zn-MnO ₂)
17230	16,7×23	BR (Li-(CF) _n)

Окончание табл. П23

Шифр ХИТ	Размеры $D \times H$ или $A \times B \times H$, мм	Шифр электрохимической системы
17340	16,7×34	BR (Li-(CF) _n)
17420	16,7×42,6	LR (Zn-MnO ₂), Б*
17500	16,7×49,8	LR (Zn-MnO ₂), Б*
17580	16,7×59	LR (Zn-MnO ₂), Б*
22370	21,5×37	R, LR (Zn-MnO ₂)
22600	21,5×60	R (Zn-MnO ₂)
22750	21,5×75	R (Zn-MnO ₂), Б*
25500	25×50	R (Zn-MnO ₂), Б*
26180	26,2×18,2	Li-SOCl ₂
26250	26×25	R (Zn-MnO ₂)
26300	26×30	R (Zn-MnO ₂)
26500	26×50	R, LR (Zn-MnO ₂), Li-SO ₂
34380	34×38	R (Zn-MnO ₂)
34610	34×61	R, LR (Zn-MnO ₂), Li-SO ₂
091745	9×17,3×45,1	LR (Zn-MnO ₂), Б*
093648	9×35,5×48,2	LR (Zn-MnO ₂), Б*
094851	9×48,2×51,1	LR (Zn-MnO ₂), Б*
111741	11,2×17×40,7	LR (Zn-MnO ₂), Б*
151635	15,1×16×35	LR (Zn-MnO ₂), Б*
172650	16,8×26×49,5	R, LR (Zn-MnO ₂), Б*
226267	22×62×67	R, LR (Zn-MnO ₂), Б*
526681	52×66×81	R (Zn-MnO ₂), Б*
0067172	67×172	PR (Zn-O ₂), LR (Zn-MnO ₂)
091745	9,2×17,4×45,3	LR (Zn-MnO ₂), Б*
093648	9×35,6×48,3	LR (Zn-MnO ₂), Б*
094851	9×48,3×51,1	LR (Zn-MnO ₂), Б*
0919126	9×19,2×125,8	LR (Zn-MnO ₂), Б*
6767102	67×67×102	R (Zn-MnO ₂)

* Б — батарея.

П24. СЛОВАРЬ ОСНОВНЫХ ТЕРМИНОВ, ИСПОЛЗУЕМЫХ ПРИ ОПИСАНИЯХ ХИТ

А

Active materials — активные материалы
 Activation — активирование, т.е. перевод резервного ХИТ в рабочее состояние
 Adapter — сетевой блок питания
 Adapter plate — переходная плата для подключения разных аккумуляторных батарей
 Air-zinc — воздушно-цинковый (ая)
 Alkaline — щелочная (ой)
 Alkaline manganese — МЦ ХИТ со щелочным электролитом
 Ambient temperature — температура окружающей среды
 Ampere-hour efficiency (coulombic efficiency) secondary battery — отношение емкости, полученной при разряде, к количеству электричества, сообщенному аккумулятору при заряде
 ANSI (American National Standard Institute) — Американский Национальный Институт Стандартов
 Application — применение, предназначение для работы
 Aprotic solvent — апротонный растворитель
 Available capacity — емкость, которая может быть получена в ХИТ при определенных условиях разряда

В

Battery — химический источник тока, батарея
 Battery case — корпус ХИТ
 Bipolar electrode — биполярный электрод
 Button — «пуговичный» (дисковый)
 Button cell — дисковый элемент

С

Camera — фото- или киноаппарат
 Capacity — емкость
 C-Rate — C-скорость — зарядный или разрядный ток, численно равный емкости ХИТ в А · ч при полном его разряде в течение 1 ч
 C_n-Rate, C_n-скорость. Зарядный или разрядный ток, численно равный емкости, полученной при полном разряде в течение *n* часов
 XC_n-Rate, XC_n-скорость. Зарядный или разрядный ток, численно равный произведению величины *X* на емкость, полученную при полном разряде в течение *n* ч (нормированный ток)
 Cell — элемент
 Charge — заряд
 Charger — зарядное устройство
 Charge rate — скорость заряда
 Charge retention — сохраняемость заряда
 Communication device — средство связи
 Consumer type — бытовой тип
 Continuously — непрерывно
 Constant current charge — заряд постоянным током
 Constant potential charge — заряд при постоянном потенциале
 C-power — «двойное питание» (от солнечной батареи и внутреннего элемента)
 Corrosion — коррозия
 Current — ток
 Current density — плотность тока
 Current source — источник тока (питания)
 Cut-off voltage — конечное напряжение разряда или заряда

Cycle — цикл (последовательные заряд и разряд)
 Cycle life — циклический срок службы (ресурс, наработка)
 Cylindrical — цилиндрическая (ий)

D

Deep discharge — глубокий разряд
 Density — плотность
 Depolarization — снижение поляризации на электроде
 Depolarizator — деполяризатор, т.е. вещество снижающее поляризацию электрода. Иногда термин «деполяризатор» используют для обозначения окислителя, используемого на катоде
 Depth of discharge (DOD) — глубина разряда
 Diaphragm — диафрагма, сепаратор
 Dimension — размер
 DIN (Deutsche Ingenieur Normen) — немецкий инженерный стандарт
 Discharge resistance — сопротивление нагрузки (при разряде)
 Drain — потребление тока (отбор тока от ХИТ)
 Dry cell — «сухой» элемент, элемент с пастообразным или гелеобразным электролитом
 Dry charged battery — батарея, у которой электроды находятся в заряженном состоянии, готовые к активированию заливкой электролита
 Duty cycle — оперативный режим элемента или батареи, включающий такие факторы, как скорость заряда и разряда, глубину разряда, продолжительность цикла и покоя

E

Efficiency — эффективность, КПД, отдача по емкости, напряжению, по энергии

Electrode potential — потенциал электрода
 Electrolyte — электролит
 Electronic — электронный
 Electronic flash units — электронная лампа-вспышка
 End-of-charge — напряжение конца заряда
 End-of-discharge — напряжение конца разряда
 End point-voltage — конечное напряжение разряда, ниже которого присоединенное оборудование не работает или ниже которого разряжать ХИТ не рекомендуется
 Energy density — отношение энергии к объему ХИТ
 Equivalent circuit — электрическая цепь, моделирующая некоторые свойства устройства, например элемента
 Exchange current — ток обмена

F

Fast charge — быстрый заряд (обычно, в течение 1 ч)
 Flashlight — вспышка, мерцающий фонарь
 Float charge — «плавающий» заряд. Условие эксплуатации батареи, при котором емкость поддерживается длительным непрерывным зарядом при постоянном напряжении
 Flooding — пропитка
 Fuel cell — топливный элемент

G

Gassing — газовыделение
 General — обычный (элемент, режим работы)
 General purpose (high) — основное применение с высоким сопротивлением нагрузки

General purpose (low) — основное применение с малым сопротивлением нагрузки

Grid — сетка, металлическая часть пластины аккумулятора, удерживающая активный материал и служащая токоотводом

Group — электродная группа. Совокупность отрицательных и положительных пластин, которая вставляется в элемент

Н

Headphone-type stereo players — плеер, работающий на наушники

Hearing aid — слуховой аппарат

Heavy duty — длительный срок службы

High-rate discharge — быстрый разряд (обычно меньше, чем за 1 ч)

И

IEC (International Electrotechnical Commission) — Международная электротехническая комиссия (МЭК)

Impedance — импеданс

Industrial type — промышленный тип

Intermittent — прерывистый

Internal resistance — внутреннее сопротивление

ISO (International Organization for Standardization) — Международная организация по стандартизации

Я

JIS (Japanese Industrial Standard) — Японский промышленный стандарт

Л

Life — срок службы

Li-Ion battery — литий-ионный аккумулятор

Lithium — литий

Load — нагрузка

Low drain — малый разрядный ток

М

Maintenance-free battery — батарея, не требующая периодической доливки воды

Manganese-zinc — марганцево-цинковая (ый)

Maximum-power discharge current — ток разряда при максимальной мощности

Measuring equipment — измерительное оборудование

Mechanical recharging — замсна израсходованного электрода новым

Medical instrument — медицинский аппарат

Memory effect — эффект памяти

Mercury oxide — оксид ртути

Micro — миниатюрный первичный элемент (обычно дисковый или «пуговичный»)

Mini radioset — миниатюрный радиоприемник

Minute — минута

Movie camera 8 mm — камкордер малогабаритный

Multi-battery charger — устройство, позволяющее заряжать несколько типов батарей

Н

NEDA (National Electric Distributors Association) — Американская ассоциация распространителей электроники

Negative electrode — отрицательный электрод

Nickel-cadmium battery — никель-кадмисвый аккумулятор

Nickel-metal hydride — никель-металлогидридный

Ni-MH — сокращенное обозначение никель-металлогидридной системы

Nominal — номинальное (напряжение, емкость)

О

Open-circuit voltage (OCV) — напряжение разомкнутой цепи (НРЦ)

Overcharge — перезаряд

Overdischarge — переразряд

Oxygen recombination — рекомбинация кислорода (восстановление на отрицательном электроде)

Р

Parallel — параллельное соединение элементов или батарей

Pasta-lined cell — элемент Лекланше с пастообразным электролитом

Pen-lights — малогабаритный (карандашный) фонарик

Plaque — пористая пластина

Plate — пластина. Общее название электрода

Plateau voltage — напряжение, соответствующее пологой (горизонтальной) части разрядной кривой

Pocket bell — карманный будильник

Positive — положительный

Primary cell — первичный элемент

Pulse discharger — импульсный разряд аккумуляторов пульсирующим током

Q

Quick charge — быстрый заряд (обычно с нормированным током в интервале 0,2—0,5 C)

Р

Radio cassette tape recorder — магнитола

Rate — скорость

Rated capacity — емкость, которая может быть получена при определенных условиях

Rechargeable — перезаряжаемый

Recombination — рекомбинация.

Реакция газов на электроде, в результате которой образуется негалообразный продукт

Reconditioning — уравнивательный заряд

Redox cell — перезаряжаемый элемент с окислительно-восстановительными токообразующими реакциями

Reduction — восстановление

Reference electrode — электрод сравнения

Refresh — «освежение» — специальный режим разряд-заряд никель-кадмиевых аккумуляторов, увеличивающий их емкость и время работы (эксплуатации)

Residual capacity — остаточная емкость

Reversal — переполусовка

С

Saline — солевой (электролит)

Sealed cell — герметичный элемент

Secondary battery — вторичный ХИТ, аккумулятор

Self-discharge — саморазряд

Separator — сепаратор

Series — последовательный (ос)

Shallow discharge — неглубокий разряд

Shape change — изменение формы электрода из-за миграции активного материала при циклировании

Shaver — электробритва

Shedding — деградация. Потери активного материала при циклировании

Shelf life — срок сохраняемости ХИТ

Short-Circuit — короткое замыкание
 Silver oxide — оксид серебра
 Single-use — одноразовое применение
 Sintered-plate electrode — спеченный электрод. Активный материал находится в порах металлической матрицы, полученной спеканием порошков
 SLA battery — герметизированная цилиндрическая батарея, снабженная клапаном, открывающимся при давлении 200—400 кПа
 SLI battery — стартерная батарея
 Slow charge — медленный заряд (заряд нормированным током 0,05—0,1 С)
 Solar — солнечная (батарея)
 Solar-powered — «двойное питание» (от солнечной батареи и аккумулятора)
 Specific energy — удельная энергия
 Specific power — удельная мощность
 Spirally wound cell — цилиндрический элемент со спиральной конструкцией электрохимической группы (электродов и сепаратора с электролитом)
 Split rate charge — двухступенчатый режим заряда
 Standard battery — обычная универсальная (элемент, батарея)
 Standby battery — резервная батарея
 Standby charge — резервный (компенсационный) подзаряд
 Starved cell — элемент с недостатком электролита (содержащий мало или не содержащий свободного электролита)
 State of Charge — степень заряда ХИТ. Остаточная емкость, выраженная через его полную зарядную емкость
 Stationary battery — стационарная батарея
 Sub — приставка, указывающая на положение ниже чего-либо, на малое количество и т.п., например на уменьшенные размеры элемента

Sulfation — сульфатация
 Super — сверх, над, выше обычных норм

T

Tab — лепесток
 Temperature cut-off — способ переключения зарядного тока с режима быстрого заряда к режиму дозаряда малым током с помощью контроля за изменением температуры аккумулятора
 Terminals — токовыводы
 Test — испытание
 Tester — прибор или устройство для испытаний, автономные или встроенные устройства контроля режимов работы
 Thermal runaway — тепловой разгон
 Topping charge — заряд небольшим током, который завершает заряд аккумулятора
 Traction battery — тяговая батарея
 Transistor radio — транзисторный радиоприемник (применение)
 Toys — игры (электронные)
 Trickle charge — см. Standby charge

U

Unactivated shelf (storage) life — срок сохраняемости в неактивированном состоянии
 Undercharging — недозарядка
 Use — применение (использование)

V

Valve-regulated lead acid (VRLA) — призматическая герметизированная свинцовая батарея, снабженная клапаном, открывающимся при давлении 40—100 кПа
 Vent — клапан. Обычный механизм герметизации, позволяющий

обеспечивать контролируемый выпуск газов из ХИТ

Vent cap — пробка с клапаном
 Vented cell — вентильный элемент. Конструкция элемента, имеющая клапан и позволяющая удалять газы, образующиеся при перезаряде
 Voltage — напряжение (элемента, батареи)
 Voltage cut-off — отсечка по напряжению. Метод контроля заряда по изменению напряжения
 Voltage-temperature cut-off — отсечка по температуре и напряжению. Метод контроля заряда по изменению температуры и напряжения
 Voltage efficiency — КПД по напряжению

W

Watch — часы
 Wet shelf life — сохраняемость активированного, залитого электролитом и заряженного аккумулятора
 Wristwatch — наручные часы

Z

Zink air cell — воздушно-цинковый элемент
 Zink carbon cell — элемент Лекланше МЦ-системы
 Zink chloride cell — элемент МЦ-системы с хлоридно-цинковым электролитом

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абсорбция 264
 Адсорбция 74, 77, 257, 640
 Аккумуляторы:
 авиационные 332
 бромно-цинковые 268, 603
 воздушно-цинковые 268, 594
 высокотемпературные 609
 герметизированные 258, 343
 герметичные 258, 440
 дисковые 444, 451, 465, 554, 574
 железохлоридно-натриевые 269, 615
 кислотные 262, 285
 ламельные 377, 425
 литий-ионные 568
 литий-полимерные 583
 мотоциклетные 341
 негерметичные 256, 375, 417
 никель-водородные 503
 никель-железные 375, 380
 никель-кадмиевые 375, 412, 440
 никель-металлогидридные 264, 482
 никельхлоридно-натриевые 269, 615
 никель-цинковые 264, 511
 погружные 335
 редокс 603
 свинцовые 262, 285
 серебряно-кадмиевые 265, 549
 серебряно-цинковые 265, 529
 серно-натриевые 265, 609
 стартерные 311, 412
 стационарные 318, 412
 тепловозные 329
 тяговые 326, 380, 412, 679
 хлорно-цинковые 603
 цилиндрические 82, 343, 445, 450, 453, 495, 505, 574, 623
 щелочные 375, 440, 482, 503, 511, 529, 549, 594
 Активационная поляризация 44
 Активная масса электрода:
 железного 387

Активная масса электрода:
 кадмиевого 414
 никельсвого 378
 Ампульные ХИТ 213
 Аналитические методы изучения ХИТ 75
 Аноды:
 алюминиевые 183, 190
 водородные 506
 железные 385
 кадмиевые 414, 441
 литиевые 140, 226, 569
 магниеые 194, 206, 208
 металлогидридные 487
 натриевые 611
 свинцовые 296
 цинковые 103, 118, 127, 169, 513, 539, 623
 Безотказность ХИТ 29
 Бромно-цинковые аккумуляторные установок 603
 Батареи:
 вторичные 256
 первичные 87
 солнечные 692
 тепловые 225
 Водоактивируемые ХИТ:
 наливные 209
 погружные 209
 проточные 209
 Водородный цикл 344, 485
 Воздушно-алюминиевые ХИТ с солевым электролитом 183
 Воздушно-алюминиевые ХИТ с щелочным электролитом 190
 Воздушно-магнелиевые ХИТ 192
 Воздушно-марганцево-цинковые ХИТ 179
 Воздушно-цинковые первичные ХИТ:
 дисковые 175
 призматические 170
 цилиндрические 175

Б

В

Г

Воздушно-цинковые вторичные ХИТ:
 механически перезаряжаемые 592
 электрически перезаряжаемые 592
 Воздушные электроды 168, 598
 Вольт-амперная характеристика 25
 Восстановители 32, 709
 Вращающийся дисковый электрод 72
 Вторичные ХИТ 253

Д

Деинтеркаляция 570
 Диоксид марганца
 ГАП 102
 ИДМ 102
 пирролизит 102
 ЭДМ 102
 Диоксид свинца 288
 Дисперсные среды 48
 Добавка:
 активирующая в активную массу 377
 антиполярная 262
 ингибирующая 104, 117, 169, 184, 513, 600
 электропроводная 54, 102, 152, 156, 378

Е

Емкость:
 двойного электрического слоя 74, 630, 635
 конденсатора 630, 635, 638, 646, 651
 номинальная 27
 нормированная 26
 остаточная 24
 удельная 23

Ж

Железо губчатое 386

З

Закон(ы)
 Арчи 37
 Фарадея 13
 Заряд аккумулятора
 быстрый 273, 527
 комбинированный 272, 324, 341, 581
 компенсационный 272
 контрольно-тренировочный 271
 при постоянном напряжении 272, 274, 324, 626
 при постоянном токе 272, 274, 324, 456, 526
 ступенчатый 526, 562
 уравнительный 276
 ускоренный 273, 546
 формировочный 357
 форсированный 324
 Зарядные устройства 276

И

Ингибиторы коррозии 104, 117, 169, 284, 513, 600
 Инкапсулирование 567
 Интеркаляция 570
 Ионисторы 630
 Ионная проводимость 33
 Ионные проводники 33

К

Катоды:
 бромные 605
 воздушные 169, 598
 диоксидно-марганцевые 102, 118, 623
 диоксидно-кобальтовые 573
 диоксидно-никелевые 573
 диоксидно-свинцовые 208, 287
 диоксидно-серные 162
 железохлоридные 615
 иодидно-медные 207
 на основе марганцевой пшеницы 573
 никельхлоридные 615
 оксидно-медные 159
 оксидно-никелевые 375, 486, 516
 оксидно-ртутные 127
 оксидно-серебряные 133, 533, 552

Катоды:

- пористые 49
- серные 611
- сульфидно-железные 618
- сульфурилхлоридные 164
- тионилхлоридные 160
- хлоридно-медные 207
- хлоридно-свинцовые 207
- хлоридно-серебряные 207
- фторуглеродные 156

Карбонизация электролитов 170

Кислородный цикл 225, 343, 484

Конденсаторы:

- гибридные 647
- двойнослойные 630
- с псевдоемкостью 639
- электролитические 628
- электрохимические 628

Кондуктометрия 69

Конструкции ХИТ:

- биполярные 59
- бобинные 104, 144
- галетные 106
- герметичные 440, 482
- монопольные 315
- рулонные 128, 144, 445

Концентрационная поляризация 43

Концентрация:

- массовая 710
- молярность 710
- молярная 710

Коррозия:

- алюминия 184
- магния 184
- токоотводов 292
- цинка 101, 600

КПД:

- термодинамический 20
- эксергетический 20

Л

Ламель 377

Литиевые полимерные аккумуляторы (литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом):

- с гель-полимерным электролитом 589
- с металлически литиевым анодом 590
- с микропористым электролитом 588

Литиевые полимерные аккумуляторы (литиевые аккумуляторы с полимерным электролитом):

- с сухим электролитом 587
- с углеродистым анодом 590

Литиевые первичные ХИТ:

- сильноточные 139
- системы литий-диоксид марганца 152
- системы литий диоксид серы 162
- системы литий-дисульфид железа 156
- системы литий-йод 165
- системы литий-оксид меди 159
- системы литий-оксифосфат меди 158
- системы литий-сульфид железа 159
- системы литий-сульфурилхлорид 164
- системы литий-тионилхлорид 160
- системы литий-фторуглерод 156
- системы литий-хромат серебра 156
- слаботочные 139

М

Макрокинетика в пористых электродах 49

Марганцево-магнелиевые ХИТ 194

Марганцево-цинковые перезаряжаемые ХИТ 621

Марганцево-цинковые ХИТ с соевым электролитом 99

— — — — — галетные 106

— — — — — цилиндрические 104

Марганцево-цинковые ХИТ с щелочным электролитом 115

— — — — — дисковые 120

— — — — — цилиндрические 119

Матричные электролиты 37

Метод:

- БЭТ 77
- ртутной порометрии 77
- эталонной порометрии 77

Мощность ХИТ 23, 27

Н

Надежность ХИТ 29

Напряжение: заряд 22

Напряжение:

- конечное 26
- начальное 26
- номинальное 27
- разомкнутой цепи 22, 25
- разряда 22
- среднее 22

Наработка аккумулятора 30

Никель-водородные аккумуляторы 503

Никель-железные аккумуляторы 380

Никель-кадмиевые аккумуляторы:

- герметичные 440
- дисковые 451
- негерметичные 412
- общепромышленного назначения 412
- призматические 453
- стационарные 412
- тяговые 412
- цилиндрические 453

Никель-металлогидридные аккумуляторы 482

Никель-цинковые аккумуляторы 511

Никеля гидроксид 375

Нормированный ток 24

О

Обозначения ХИТ 80

Окислители 32

Оксиды железа 381, 414

Оксид кадмия 414

Оксиды никеля 375

Оксиды серебра 533, 552

Оплывание активной массы 289

Отдача:

- по емкости 24
- по энергии 25

Отказы:

- внезапные 23
- параметрические 29

Отрицательный дифференциальный эффект 284

П

Пассивация электродов 45

— — — — — алюминевых 183

— — — — — магниевых 283

— — — — — свинцовых 296

— — — — — цинковых 169

Первичные ХИТ

- воздушно-алюминиевые 183, 190
- воздушно-магнелиевые 192
- воздушно-цинковые 168
- литиевые 137
- марганцево-магнелиевые 194
- марганцево-цинковые с соевым электролитом 99
- марганцево-цинковые с щелочным электролитом 115
- медно-цинковые 94
- ртутно-кадмиевые 92
- ртутно-цинковые 127
- серебряно-цинковые 133

Перезаряд 325, 346, 498

Переполносовка аккумуляторов 275

Перезаряд 275

Полимерные электролиты 38, 583

Поляризация

- активационная 44
- концентрационная 43
- кристаллизационная 43
- химическая 44
- электрохимическая 44

Пористость 48

Пористые электроды 48

— — — — — газогенерирующие 51

— — — — — газодиффузионные 52

— — — — — гидрофильные 48

— — — — — гидрофобные 48

— — — — — жидкостные 50

Порошки:

- свинцовые 352
- серебряные 533, 552

Потенциал:

- диффузионный 38
- мембранный 38
- равновесный 15
- стандартный 16
- электродный 15

Потенциометрия 71

Потенциостатические измерения 71

Применение ХИТ:

- аварийные системы 202, 272, 693
- авиация 332
- автомобили 311, 412, 678
- аудиотехника 676
- бытовая техника 674
- военная техника 688
- железнодорожный транспорт 329, 412

Применение ХИТ:

игрушки 677
инструменты 676
компьютеры 582, 676
космическая техника 687
медицинское оборудование 179, 677
мобильные телефоны 582, 676
мотоциклы и мотороллеры 341, 886
портативные приборы 674
светотехнические приборы 676
связь 676
транспорт 326, 380, 412
шахтные электровозы 326, 380
электрокары 326, 380
электромобили 679
энергетика 690

Р

Растворимость 34
Растворители 34, 35, 711
Растворы:
водные 34
неводные 35

Реакции:

токообразующие 9, 10
электрохимические 9

Режим аккумуляторов:

аварийный 272
буферный 271
переключения 270

Резервные ХИТ:

активируемые раствором электролита 202, 213
ампульные 202, 213
водоактивируемые 206
газоактивируемые 203
тепловые 225

Ресурс ХИТ 30

С

Саморазряд 30
Саморазряд аккумуляторов 259, 314, 331, 342, 346, 428
Саморазряд первичных ХИТ 93
Свинцовые аккумуляторные батареи:
авиационные 332
герметизированные 343
мотоциклетные 341

Свинцовые аккумуляторные батареи:

малообслуживаемые 325
погружные 353
стартерные 311
стационарные 318
сухозаряженные 352
тепловозные 329
тяговые 326

Сепараторы 304, 389, 415, 521, 522, 539, 602, 722

Сопротивление электрическое
активное 22
внутреннее 22

Сохраняемость ХИТ 29

Срок службы ХИТ 30

Стандартизация ХИТ 79

Стандарты ХИТ:

ANSI 83
ГОСТы 82
DIN 83
JIS 83
МЭК 79
России 82

Сульфатация 300

Суперконденсаторы 628, 639

Т

Твердые электролиты 39

Тепловой разгон 456

Тепловой режим работы ХИТ 61, 402

Технология:

литиевых первичных ХИТ 145
свинцовых аккумуляторов 352

Типоразмеры ХИТ 81, 717

Ток:

короткого замыкания 22
нормированный 24
разряда 22
утечки 60

Топливный элемент 12

У

Уравнения:

Аррениуса 33
Нернста 14
Пейкертта 28
Тафеля 45
VTF 39

Удельная:

мощность 28
энергия 28

Утилизация использованных ХИТ 67, 367

Х

Характеристики ХИТ

вольт-амперные 25
зарядные 276
разрядные 26
экологические 67

Ш

Шифры ХИТ 82

Э

ЭДС 13

Электроды:

алюминисвые 183
безламельные 385
бифункциональные 599, 602
бромные 605
вакцированные 386
водородные 503
воздушные 149, 598
вращающиеся 72
диоксидно-марганцевые 102, 118, 623
диоксидно-свинцовые 162
диоксидно-кобальтовые 573
диоксидно-никелевые 573
железные 385
кадмиевые 414, 441
каломельный 705
ламельные 317
литиевые 140, 226, 569
магниевого 194, 206, 208
металловолокнистые 380
металлогидридные 487
металлокерамические 378
магнитные 322
оксидно-медные 159
оксидно-никелевые 375, 486, 516
оксидно-ртутные 127
оксидно-серебряные 133, 533, 552
напыленные 322
пеннополимерные 380

Электроды:

поверхностные 319
пористые 48
прессованные 379
рулонные 128, 144, 445
свинцовые 298
серные 611
спеченные 378
спиральные 128, 144, 445
сравнения 704
сульфатно-ртутный 707
сульфидно-железные 618
сульфурилхлоридные 164
таблеточные 380
тионилхлоридные 160
трубчатые 379
углеродистые 570
фольговые 379
фтороуглеродные 156
хлоридно-железные 618
хлоридно-медные 207
хлоридно-никелевые 618
хлоридно-свинцовые 207
хлоридно-серебряные 207
цинковые 103, 118, 127, 169, 513, 539, 623

Электрокатализ 45

Электролиты:

апротонные 35
водные 34
гель-полимерные 38, 584
матричные 38
микропористые 585
неводные 35
полимерные 38, 583
полимерные сухие 583
расплавленные 36
твердые 39

Электрохимическая система 10

Электрохимическая энергоустановка 12

Электрохимический генератор 12

Энергия удельная:

массовая 28
объемная 28

Эффект памяти 461