

621.351

Г 40

Я. Е. ГИНДЕЛИС

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

В книге изложен курс лекций, читаемый студентам специальности 0805 «Технология электрохимических производств», специализирующимся по химическим источникам тока (ХИТ). Рассмотрены общие принципы конструкции ХИТ, процессы, протекающие при их эксплуатации и хранении, методы исследования и измерения электрических характеристик, отдельные электроды и системы, основы проектирования ХИТ. Приведены математические описания разряда, саморазряда, заряда. Даны формулы для расчета энергии, максимальной мощности, тепловыделения и тепловой мощности некоторых систем ХИТ.

Может быть полезна специалистам, работающим в области производства, эксплуатации, исследования, разработки и конструирования ХИТ.

Рецензенты: канд. техн. наук В. Н. Кошолкин,
канд. хим. наук И. Е. Шпак.

Научный редактор канд. хим. наук А. М. Михайлова.

Г 2802010000—96 105—84
176(02)—84

© Издательство Саратовского университета, 1984 г.

ВВЕДЕНИЕ

Учение о химических источниках тока (ХИТ) является разделом электрохимии, технологии электрохимических производств. Электрохимия изучает взаимные превращения химической и электрической энергии. В качестве химических источников тока могут быть использованы системы, генерирующие ток за счет химических превращений. Процесс образования продуктов на электродах при протекании постоянного тока через растворы и расплавы называется электролизом.

Начало развития электрохимии связано с созданием мощной электрохимической батареи из тысяч отдельных элементов академиком В. В. Петровым в 1802 г., с открытием гальванопластики академиком Б. С. Якоби в 1836 г. Он же высказал идеи по созданию свинцового аккумулятора, позднее, в 1859 г., изобретенного Планте. Привилегии на непосредственное получение электроэнергии окислением угля были получены П. Н. Яблочковым в 1876—1891 гг. Первые системы ХИТ, открытые в прошлом веке, имели весьма ограниченное применение.

Химическим источником тока называют генератор, в котором химическая энергия активных материалов при протекании пространственно разделенных окислительно-восстановительных процессов непосредственно преобразуется в электрическую энергию.

Совокупность активных материалов и электролита, на основе которых может быть создан химический источник тока, является электрохимической системой.

Источники тока, в которых вещества, образовавшиеся в процессе разряда, не могут быть превращены в исходные

активные материалы, представляют первичные химические источники тока, или элементы.

Электрохимические системы, в которых материалы, образовавшиеся в процессе разряда, могут быть при заряде превращены в первоначальные активные материалы, находят применение для конструирования вторичных ХИТ, или аккумуляторов. Источники тока, в которых электроэнергия образуется за счет химической реакции между топливом и окислителем, непрерывно поступающими к электродам извне, называют топливными элементами.

Электрически соединенные ХИТ в едином конструктивном исполнении называют батареей.

При отсутствии пространственного разделения окислительного и восстановительного процессов в системе протекает химическая реакция с выделением энергии в виде тепла. Условиями протекания тока в электрохимической системе являются наличие:

двух электродов с различными потенциалами, обладающих проводимостью первого рода;

электролита или электролитов, обладающих проводимостью второго рода;

металлического соединения во внешней цепи.

Используемые непроводящие активные материалы должны быть в контакте с электродами, обладающими проводимостью первого рода.

Химические источники тока относят к «малой» (автономной) энергетике. Это деление условно. Мощность ХИТ в автопарке мира можно оценить примерно в 300 млн. кВт, что значительно превышает установленные мощности электростанций передовых в техническом отношении стран.

Автономия ХИТ проявляется в том, что генерирование энергии непосредственно не связано с работой двигателя, приводящего в действие генератор.

Бурное развитие автономной энергетике начинается с появления автомобиля и необходимости в аккумуляторной батарее для пуска двигателя, зажигания смеси паров бензина и воздуха и освещения транспортного средства при выключенном двигателе. Здесь широко применяются свинцовые аккумуляторы, достаточно простые в изготовлении и относительно обеспеченные сырьевыми ресурсами.

Изобретение А. С. Поповым передачи сигналов на расстояние обусловило развитие производства щелочных аккумуляторов и сухих батарей.

Большое место в производстве ХИТ занимает обеспечение шахтеров источниками питания индивидуальных ламп, питание рудничных электровозов в шахтах, опасных по взрыву газа и пыли.

Аккумуляторы обеспечивают движение подводных лодок под водой в отсутствие кислорода.

Аккумуляторы и первичные источники тока применяют для снабжения энергией электрооборудования мин и торпед, приборов ночного видения, аварийного питания электрооборудования самолетов при выходе генераторов из строя, освещения пассажирских железнодорожных вагонов, устройств ракетного пуска и отделения ступеней.

Аккумуляторы и топливные элементы являются основой энергетики космических средств. ХИТ применяют для питания энергией необслуживаемых маяков, автоматических гидрометеорологических станций, самодвижущихся детских игрушек, транзисторов, вживляемых стимуляторов сердечной деятельности, реактивных снарядов; для предотвращения запотевания стекол парашютных шлемов; для локальной подсветки штурманских карандашей. Области применения ХИТ постоянно расширяются.

Транспортные средства располагают генератором, приводимым в действие двигателем. Аккумуляторная батарея соединена с генератором параллельно и им заряжается. Схемы параллельного соединения включают реле напряжения, предотвращающее заряд батареи при превышении установленной величины зарядного напряжения, и реле обратного тока, исключающее разряд батареи на обмотку генератора при остановке или падении напряжения на последнем.

Космические средства снабжают полупроводниковыми фотоэлектрическими генераторами — солнечными батареями, при работе которых на обращенной к солнцу стороне генерируется электрический ток малой величины. Этот ток используют для заряда батареи аккумуляторов, отдающей энергию при нахождении космического средства в тени Земли или при необходимости разряда большими токами, недоступными для солнечных батарей, например, для радиосвязи с Землей.

Большое число систем ХИТ представлено в источниках тока одноразового действия, так называемых резервных элементах, характеризующихся разобщенностью электродов и электролита до момента введения в действие. К ним относят конструкции, подлежащие заливке соответственно пресной

или морской водой, наливные источники тока и ампульные, в которых электролит хранят в ампуле, разрушаемой при введении в действие предназначенным устройством (электролит может размещаться в специальной камере). К резервным источникам тока относят тепловые (разогревные) элементы, вводимые в эксплуатацию расплавлением электролита, не проводящего ток в обычном диапазоне температур внешней среды. Резервные источники тока применяют в качестве источников энергии, например, в метеорологических радиозондах, в индивидуальных средствах спасения на море. Резервные элементы можно длительно хранить до введения в действие.

Перспективы разработок и производства ХИТ не ограничены обеспечением перечисленных областей применения. Прямое преобразование химической энергии в электрическую позволит экономить запасы топлива — основного источника современной энергетики.

Технология получения электрической энергии на современных тепловых электростанциях основана на следующей схеме:

- а) преобразование химической энергии в тепловую (сжигание топлива);
- б) преобразование тепловой энергии в механическую;
- в) преобразование механической энергии в электрическую.

КПД такой схемы (η_w) составит

$$\eta_w = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3,$$

где η_1 , η_2 , η_3 — КПД преобразования химической энергии топлива в тепловую, тепловой энергии в механическую, механической энергии в электрическую, соответственно.

Переход химической энергии в тепловую протекает полностью. Однако часть тепла рассеивается в окружающую среду и уносится с дымовыми газами. Тепловая энергия представляет наиболее хаотическую, неупорядоченную форму движения молекул, переход которой в другие формы энергии подчиняется η_2 — КПД цикла Карно

$$\eta_2 = (T_1 - T_2) / T_1,$$

где T_1 — абсолютная температура нагревателя, К;

T_2 — абсолютная температура охладителя, К.

Поэтому величина η_2 всегда мала и предопределяет низкую величину η_w в процессах превращения энергии, вклю-

чающих стадию преобразования тепловой энергии. Переход механической энергии в электрическую протекает достаточно полно, причем часть энергии, затрачиваемой на преодоление трения, превращается в тепло. Значение η_w на тепловых электростанциях, работающих на угле, составляет 0,40, на атомных электростанциях с тепловым циклом — 0,17. При работе ХИТ происходит выделение или поглощение тепла из окружающей среды и их КПД может достигать и даже превышать единицу.

В связи с ограниченными ресурсами жидкого минерального топлива его экономия представляет большую народнохозяйственную проблему.

Другой важной проблемой является защита воздушного бассейна от загрязнений, выделяемых автомобилями. По данным [4], 60% загрязнений воздушного бассейна выделяется автотранспортом.

Создание здоровой атмосферы требует замены автомобилей электромобилями и перевода автопарка с двигателей внутреннего сгорания на электрохимические генераторы из топливных элементов и аккумуляторные батареи.

Первые советские электромобили на аккумуляторных батареях эксплуатируются в Москве, другие проходят государственные испытания. Отечественные батареи надежно обеспечивают энергоснабжение космических кораблей, орбитальных станций и спутников, в частности, синхронных спутников Земли, передающих в удаленные уголки нашей страны передачи Московского телецентра. Электрохимические генераторы на топливных элементах экспонируются на Выставке достижений народного хозяйства СССР.

Круг ХИТ не ограничивается ныне выпускаемыми системами. Для достижения высокого напряжения на отдельном элементе необходимо использовать в качестве электродов материалы, отличающиеся высокой разностью потенциалов. Активные металлы, например, щелочные, щелочно-земельные, не могут существовать в водных растворах. Следовательно, надо изучать возможности применения апротонных электролитов. Производство ХИТ связано с затратами дефицитных и дорогостоящих материалов. Отсюда необходимо

бережливое, экономное расходование материалов, что означает в области ХИТ, в первую очередь:

повышение коэффициентов использования дорогостоящих и ограниченных сырьевыми ресурсами активных материалов

и возможность соответственного увеличения выпуска продукции из сэкономленных материалов;

снижение технологических припусков, то есть сужение поля отклонений от нормы, подлежащей закладке в изделие;

расширение степени использования материалов путем их регенерации;

улучшение качества, срока службы, расширение температурного диапазона и повышение надежности изделий, что позволяет соответственно сократить количество изделий, требуемых для эксплуатации;

замена эмпирического подхода к решениям вопросов производства и конструкции научно обоснованными расчетами.

В эпоху научно-технической революции, когда ускоряется моральное старение производственного оборудования и технологических процессов, главной задачей специалистов является не столько ознакомление с существующими технологическими процессами и оборудованием, понимание которых должно основываться на общенженерной подготовке, сколько с теорией и методами исследования химических источников тока.

ПРИНЦИПЫ КОНСТРУКЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Конструкция ХИТ определяет условия протекания тока в электрохимической системе и характеризуется:

наличием двух электродов с различными потенциалами, обладающими электронной проводимостью (если активные материалы не являются проводниками первого рода, то требуется электрический контакт между активными материалами и электронным проводником);

наличием одного или двух электролитов между электродами;

металлическим соединением электродов во внешней цепи.

Электрохимические реакции протекают на границе раздела фаз электрод — электролит. Ток, генерируемый ХИТ, прямо пропорционален плотности тока и поверхности электрода:

$$I = iS. \quad (1.1)$$

Из уравнения (1.1) следует, что значение тока, эквивалентное скорости реакции в электрохимической системе, определяется размером поверхности. В прикладной электрохимии обычно приводят величины «кажущихся» плотности тока и поверхности, определяемые внешними геометрическими размерами. Измерения истинной поверхности, производимые методами адсорбции, порометрии и определением емкости двойного электрического слоя, оговаривают особо.

Развертывания поверхности электродов достигают двумя путями. Во-первых, увеличением числа пластин, параллельно

соединяемых в электрод, во-вторых, измельчением компонентов активных материалов.

1.1. Пластины

Пластины состоят из активного материала, нанесенного на поверхность проводника первого рода или заключенного в оболочку из него. Частицы измельченного активного материала (в том числе металлических), обладают по сравнению с монолитом повышенным удельным сопротивлением вследствие ограниченной поверхности контактов. Так, удельное сопротивление монолитного свинца составляет $20,6 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [5], а губчатого свинца в пластине отрицательного электрода свинцового аккумулятора $300\text{--}400 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ [6]. Поэтому частицы активных материалов наносят на металлический токоотвод-подложку.

В щелочных никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторах с ламельной и трубчатой конструкцией пластин элементом токоотвода является перфорированная никелированная стальная лента толщиной $0,1 \text{ мм}$.

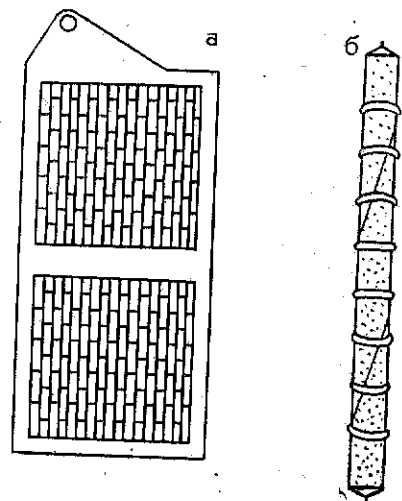


Рис. 1.1. Трубчатая пластина в рамке (а) и отдельная трубка (б)

Трубчатая пластина (рис. 1.1) представляет собой стальную никелированную рамку (а), в которой закреплены обжатые верхние и нижние торцы трубок. Трубку (б) диаметром $6,3 \text{ мм}$ и высотой 115 мм готовят свертыванием перфорированной никелированной стальной ленты. Для предотвращения деформации пластин рядом стоящие трубки имеют правую и левую завивку лент. На каждую трубку надевают по 8 колец для противодействия деформации, вызываемой набуханием гидрата закиси никеля. Трубку наполняют 630 чередующимися слоями порошка гидрата закиси никеля и никелевых лепестков, размером $1,6 \times 1,6 \times 0,001 \text{ мм}$. Они предназначены в качестве электропроводной добавки к гидрату

никеля. Затем следует процесс прессования пуансоном под давлением 14 МПа . Рамка трубчатой пластины является элементом токоотвода. Трубчатые пластины, выпускаемые главным образом фирмами «Эдисон» в США и SAFT во Франции, отличаются высоким сроком службы, но сравнительно низким использованием активного материала, особенно при низких температурах, из-за большого диаметра трубки и сравнительно грубой дисперсности кристаллитов гидрата закиси никеля порядка 20 нм .

Широко распространена ламельная конструкция пластин. Ламель (рис. 1.2) представляет собой пакет из активного

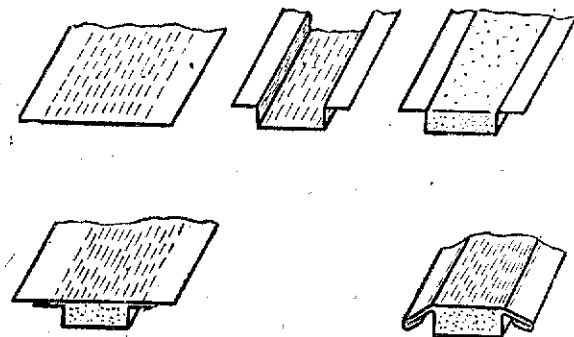


Рис. 1.2. Схема формирования ламели на профилировочных и закаточных роликах

материала, помещенного в оболочку из двух стальных никелированных перфорированных лент толщиной $0,1 \text{ мм}$. Перфорацию наносят прокаткой ленты через пару роликов, из которых один имеет выступающие зубья, а второй — полые канавки. Вначале зуб образует местную вытяжку на ленте, а затем прорывает отверстие размером примерно $0,2 \times 0,4 \text{ мм}$. Отверстие имеет неудаляемые заусенцы по периметру. Открытис в свету ленты после перфорации составляет около 14% . Боковые кромки ленты не перфорируют. Для образования ламели ленты профилируют на вальцах. Вначале формируют дно и крышку. На дно помещают брикет из активного материала или насыпают активный материал из бункерных устройств. Затем следуют операции профилировки, имеющие целью образование «жестяночного замка». Выступы одной ламели укладывают в паз другой. Требуемое число ламелей

пропускают через гофрировочные валы, получая так называемый ремень. Выступы на поверхностях гофрировочных валов (барабанов) образуют поверхностные вмятины на ламелях, называемые гофрами. Гофры обязательно должны приходиться на смежные ламели для достижения жесткости ремня. Ремень режут на заготовки (рис. 1.3). Заготовки помещают

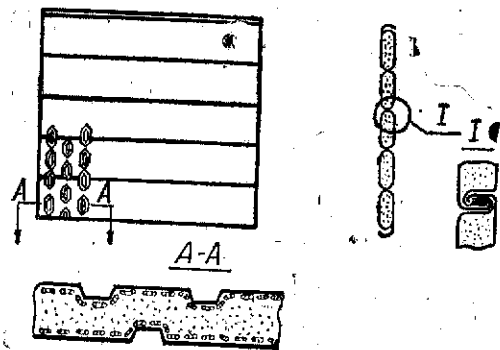


Рис. 1.3. Заготовка пластины ламельной конструкции (после гофрировочных вальцев)

в рамку или на торцы заготовки надевают ребра из стальной ленты и обжимают на прессе, получая пластину. Ламельная лента имеет размеры $25 \times 0,1$ мм. Ширина ламелей в готовой пластине около 14 мм. Металл ламельной ленты и ребер служит элементом токоотвода пластины. При проведении операции гофрирования заусенцы в отверстиях ленты частично прогибаются в направлении ламели, уменьшая сечение отверстий в свету до 4—5%. Следовательно, ламельная лента, будучи элементом токоотвода пластины, в значительной степени сокращает поверхность раздела электрод — электролит. По этой причине отечественные аккумуляторы ламельной конструкции отличаются повышенным внутренним сопротивлением. Фирма «NIFE» (Швеция) выпускает с 1975 г. аккумуляторы с пластинами ламельной конструкции, рассчитанные на пуск стартера. Перфорацию ламельной ленты производят штампами с игольчатыми пуансонами. При этом заусенцы отогнуты от плоскости ленты под углом 90° , что исключает возможность закрытия отверстий при гофрировании. Открытие в свету составляет 25—30% [7].

Металлокерамические пластины щелочных аккумуляторов изготовляют путем нанесения порошка никеля, получаемого разложением карбонила никеля, на никелевую или никелированную стальную ленту (фольгу), перфорированную или прорезную растяжную (рис. 1.4), реже — на сплошную фольгу. Лента-носитель (подложка) является элементом токоотвода. Пластины, не содержащие подложек, получают прока-

тывая между вальками никелевый порошок. Нанесение никелевого порошка на подложку производят обычно в виде пасты — суспензии никелевого порошка в жидкой фазе. Реже применяют прессование смеси порошков никеля и порообразователя (например, мочевины, углекислого аммония) на под-

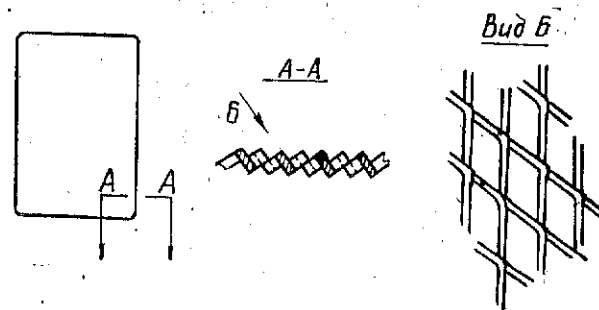


Рис. 1.4. Растяжная сетка-подложка.

ложку. На дно прессформы насыпают смесь порошков, кладут подложку и вновь засыпают смесь порошков. Производят прессование пуансоном. Подложки с нанесенным никелевым порошком подвергают спеканию в инертной или восстановительной атмосфере. При спекании происходит взаимная диффузия атомов никеля в местах контактов между зернами никеля. Образуется ноздреватая губчатая структура, характеризующаяся пористостью порядка 65—85%. Степень спекания определяют величиной удельного сопротивления слоев спекленного никелевого порошка [8]. Подложку с припеченными слоями никелевого порошка называют основой. Для заполнения основы активным материалом ее пропитывают в горячих концентрированных растворах солей никеля (положительный электрод) или кадмия (отрицательный электрод). При пропитке поры заполняются растворами солей. Затем следует операция кристаллизации соли в токе воздуха и осаждение гидрата в растворе щелочи.

Прессованные пластины получают нанесением активных материалов непосредственно на перфорированную стальную никелированную или никелевую ленту. При перфорации остаются заусенцы, образующие подобие арматуры для удержания активного материала [9]. Нанесение проводят намазкой суспензии или прессованием. Во избежание перемещения активных материалов при зарядах и разрядах и связанных с этими процессами объемных изменений прессованные

пластины могут функционировать лишь в условиях плотной сборки при наличии обжима, происходящего в практически недеформируемом сосуде из-за набухания активного материала положительного электрода — 0,6—1,1 мм, отрицательного — 0,5—0,9 мм. Величина сопротивления прессованных пластин несколько выше, чем металлокерамических, и ниже, чем у всех других конструкций.

Преимуществом металлокерамических и прессованных пластин (рис. 1.5) является отсутствие экранирования элект-

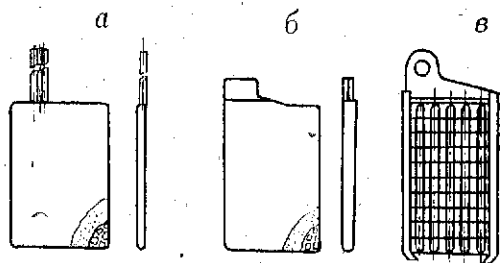


Рис. 1.5. Пластины щелочных аккумуляторов: а — прессованной конструкции; б — металлокерамической; в — ламельной

родной поверхности ламельной лентой и возможность сокращения расстояния между пластинами противоположной полярности. Однако имеет место частичное экранирование пластин материалом сепарации. Прессованные пластины экономичнее металлокерамических, так как не содержат спеченного никелевого порошка.

Таблеточные пластины были разработаны в СССР в 60-х гг. [10]. В стальную никелированную перфорированную «чашку», представляющую отбортованную окружность, получаемую вытяжкой (рис. 1.6), засыпают активный материал и подвергают прессованию. Через отверстия в ушках таблетки нанизывают на токоведущие стержни. Между двумя соседними таблетками помещают нанизываемую на другие стержни таблетку противоположного знака. Между таблетками помещают сепарационные материалы. В отличие от всех других конструкций пластины таблеточной конструкции располагают горизонтально. Аккумуляторы с таблеточными пластинами применяют в качестве тяговых и стартерных. Верхняя поверхность таблетки не окрашена металлом, нижняя —

ограничивает контакт с электролитом степенью открытия перфорации.

В источниках тока серебряно-цинковой и серебряно-кадмиевой систем пластины окисносеребряного электрода готовят нанесением серебросодержащего порошка на каркас из

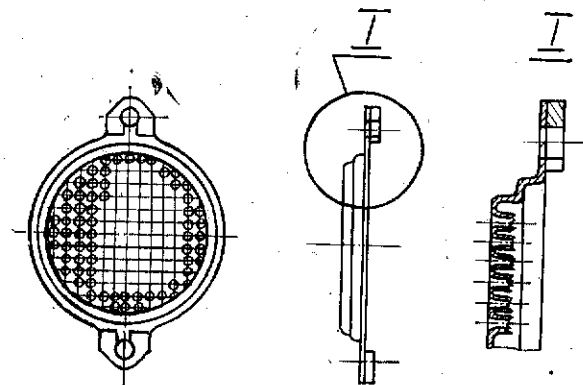


Рис. 1.6. Таблетка перед заполнением активным материалом

серебряной проволоки или растяжной сетки. Для первичных источников тока применяют сетку из меди. Цинковые пластины изготовляют нанесением активного материала на серебряную или цинковую сетки. Можно применять в качестве пластины перфорированную цинковую фольгу или сетку. Кадмиевые пластины получают, нанося активный материал на кадмированную стальную растяжную сетку.

Наиболее распространенной конструкцией пластин свинцовых аккумуляторов являются намазные пластины, получаемые вмазыванием в них паст, содержащих компоненты активных материалов, в ячейки, образованные пересечением горизонтальных и вертикальных жилок, отлитых из свинцово-сурьмянистого или свинцово-кальциевого сплава (рис. 1.7 и 1.8). Решетки ограничены по периметру кромками и снабжены ушком. Легирование свинца обусловлено необходимостью улучшения текучести расплава с целью обеспечения отливки тонких жилок и повышения механической прочности решетки.

Трубчатые пластины готовят отливкой рамки с вертикально расположенными штырями, которые служат токоотводом. На штыри надевают перфорированные трубки из эбонита или

пластмассы. В пространство между трубкой и штырем помещают активный материал. Неперфорированные участки трубки экранируют поверхность раздела электрод — электролит, однако надежно предотвращают оползание активного материала положительного электрода.

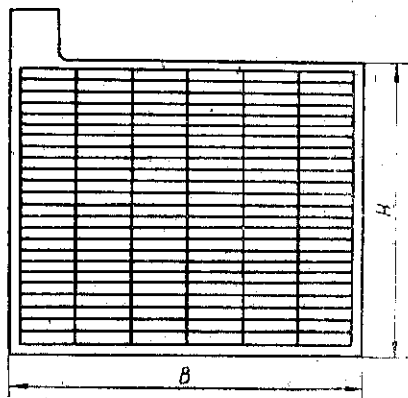


Рис. 1.7. Литая решетка пластины свинцового аккумулятора

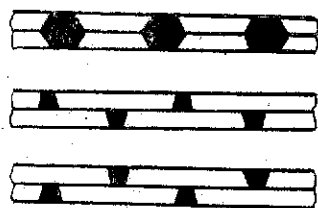


Рис. 1.8. Варианты сечения решеток для свинцовых аккумуляторов

Коробчатые пластины готовят вмазыванием пасты в решетку, после чего к поверхности решеток с обеих сторон приклепывают тонкие перфорированные листы свинца. Трубчатые и коробчатые конструкции пластин обеспечивают высокий срок службы, механическую прочность, но значительно утяжеляют аккумуляторы.

В серно-натриевых аккумуляторах, функционирующих при температурах около 400°C, используют расплав натрия, помещенный в резервуар, в дно которого вмонтированы закрытые с нижнего конца трубки из твердого электролита — β-глинозема, проводящего ионы натрия. Пространство между трубками заполняют расплавом серы с сульфидом натрия, контактирующим с войлоком из графитовых волокон, служащих токоотводом.

Металлические электроды, например цинковые, в первичных источниках тока можно вырезать из листового материала или получать путем литья. При экструзии заготовок из листового цинка электрод имеет форму стаканчика, в который помещают электролит и цилиндрический положительный

электрод, спрессованный из смеси двуокиси марганца, порошка графита и других добавок.

Пластины из монолитных материалов применяют в системах с образующимися растворимыми в электролите продуктами реакции, то есть там, где продукты реакции не экранируют электродную поверхность. Примером может служить система Pb/HClO₄/PbO₂, продуктом реакции в которой является хорошо растворимый хлорнокислый свинец.

В первичных источниках тока воздушно-цинковый, воздушно-железный систем и в топливных элементах находят применение газовые электроды. Ионизация газов протекает на границе электрод — электролит — газ. Газы плохо растворяются в электролитах. Наиболее эффективна подача газа на электрод, смоченный тонкой пленкой электролита, моделирующей так называемый «полупогруженный» электрод. В этом случае минимально диффузионное сопротивление. Ионизация облегчается, если газ адсорбируется на поверхности электрода и ослабляется связь между атомами газа в молекуле. Для облегчения адсорбции и во избежание образования нежелательных продуктов реакции, снижающих потенциал электрода (например, для предотвращения образования перекиси водорода при ионизации кислорода), применяют электроды-катализаторы (рис. 1.9). Они необходимы при осуществлении реакций при обычных температурах. В условиях высоких температур, например выше 500°C, скорость ионизации достаточно велика и исключается необходимость применения электродов-катализаторов.

Воздушные электроды обычно изготавливают гидрофобными (рис. 1.10). На никелированный стальной каркас со стороны, обращенной к электролиту, наносят смесь порошка активированного угля с гидрофобизатором (парафин, суспензия фторопласта). Образующаяся внутренняя полость служит камерой, куда поступает воздух. Электролит не может проникнуть в воздушную камеру, поверхность которой не смачивается из-за наличия гидрофобизатора. Кислород диффундирует через угольный порошок, частично адсорбируется и переходит в электролит в виде гидроксил-ионов. Предотвращают образование перекиси водорода добавки серебра, железа, кобальта, никеля, некоторых видов углей, платины, соединений окислов двух- и трехвалентных металлов, образующих плотно упакованную кристаллическую структуру шпинелей. Применение гидрофобных электродов упрощает конструкцию источ-

59466

ника тока, исключая необходимость в воздухоудвках или баллонах для подачи кислорода под давлением.

В топливных элементах газовые электроды делают полыми. Металлическая обечайка с обеих сторон имеет пористый

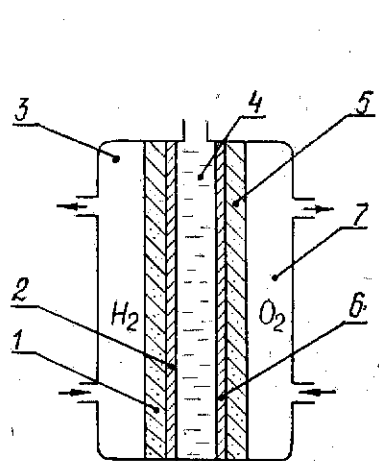


Рис. 1.9. Схема водородного и кислородного гидрофильных электродов топливного элемента: 1, 5 — гидрозапорные слои; 2, 6 — рабочие слои (катализаторы); 3, 7 — газовые камеры; 4 — электролит

слой спеченного порошка никеля, так называемый «запорный» слой. На внутренней поверхности слоев размещены частицы катализатора, образующие крупные поры. Обечайка имеет штуцеры для ввода и вывода газа. В газовую камеру вводят газ, который под действием материала катализатора адсорбируется на поверхности, иногда с образованием адсорбированных атомов. На границе электрод — электролит (в тонких порах запорного слоя) атомы, ионизируясь, переходят в раствор. Для предотвращения затопления электролитом газовой камеры сумма гидростатического и капиллярного давления должна равняться давлению газа. Капиллярное давление p определяется радиусом пор, и связь этих величин выражает уравнение Лапласа:

$$p = 2\sigma \cos\theta / r, \quad (1.2)$$

где σ — поверхностное натяжение на границе электрод — электролит; θ — угол смачивания; r — радиус пор.

В гидрофобных электродах запорный слой прилегает к газовой камере, а рабочий слой с частицами катализатора обращен к электролиту.

Французской фирмой «Alstohm» предложена конструкция пластин топливных элементов из тонкой, специальным образом гофрированной никелевой фольги толщиной 50 мкм, покрытой с обеих сторон катализаторами окисления и восстановления. Толщина элемента из биполярных пластин менее 0,5 мм. Ячеистая структура поверхности фольги обеспечивает перемещение тонкого слоя электролита с эмульгированным газом или растворенным активным материалом. Тонкий слой обуславливает малое омическое сопротивление и возможность применения неконцентрированных растворов кислот или щелочей в качестве электролита. Снижение агрессивности электролита позволило применить более доступные материалы катализаторов. За счет унификации пластин с другими конструктивными элементами электрохимического генератора достигнута низкая величина объема, затрачиваемого на размещение 1 кВт мощности — около 2—3 дм³/кВт [11].

Газовые электроды топливных элементов изменяют толщину в зависимости от величины давления газа. Она практически не изменяется в металлокерамических пластинах и пластинах свинцовых аккумуляторов. На последних наблюдается оползание активного материала положительного электрода. Увеличивают толщину на 40—50% от начальной ламельные и прессованные пластины положительного электрода из-за набухания токообразующего компонента активного материала — гидрата закиси никеля.

1.2. Активные материалы

На пластинах первичных источников тока и аккумуляторов располагают активные материалы, включающие в себя четыре компонента: токообразующий материал, электропроводящий материал, стабилизатор, активатор.

1.2.1. Токообразующие материалы

Токообразующими материалами положительного электрода могут быть окислы высокой степени окисленности (PbO₂,

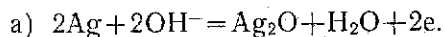
AgO, NiOOH, MnO₂, HgO), кислород, хлор, сера, некоторые органические вещества, сульфиды и галогениды (табл. 1.1).

Таблица 1.1

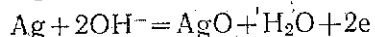
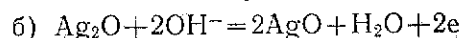
Характеристика токообразующих материалов положительного электрода в водных растворах [12, 13]

Материал	Электродная реакция	Электродный потенциал, В	Потенциал относительно H ₂ , В
AgO	2AgO + H ₂ O + 2e = Ag ₂ O + 2OH ⁻	4,62	0,57
Ag ₂ O	Ag ₂ O + H ₂ O + 2e = 2Ag + 2OH ⁻	4,33	0,344
PbO ₂	PbO ₂ + 2H ⁺ + H ₂ SO ₄ + 2e = PbSO ₄ + 2H ₂ O	4,46	1,685
NiOOH	NiOOH + H ₂ O + e = Ni(OH) ₂ + OH ⁻	3,42	∞0,45
MnO ₂	MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e = Mn ²⁺ + 2H ₂ O	1,62	1,28
MnO ₂	MnO ₂ + H ₂ O + e = MnOOH + OH ⁻	3,24	0,17
O ₂	O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH ⁻	0,30	0,401
O ₂	O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	0,30	1,229
HgO	HgO + H ₂ O + 2e = Hg + 2OH ⁻	4,04	0,098
CuO	CuO + H ₂ O + 2e = Cu + 2OH ⁻	1,48	-0,257
Динитробензол (m)	(NO ₂) ₂ C ₆ H ₄ + 8H ₂ O + 12e = (NH ₄) ₂ C ₆ H ₄ + 12OH ⁻	0,52	∞-0,15
Гексахлор-меламин	(NCl ₂) ₂ C ₃ H ₃ + 6H ₂ O + 12e = (NH ₂) ₂ C ₃ H ₃ + 6OH ⁻ + 6Cl ⁻	1,03	∞1,00

Электродные реакции при окислении Ag протекают в две ступени:



В процессе первой реакции (а) происходит образование комплексного аниона $[AgO/OH/2]^-$, выделяющего Ag₂O из пересыщенного раствора анионов [14, 15]. Растворимость Ag₂O в электролите при комнатной температуре составляет $5 \cdot 10^{-4}$ г-экв/дм³. Вторая ступень

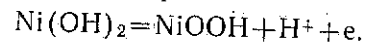


протекает в твердой фазе, причем окисляются как Ag₂O, так и Ag [16].

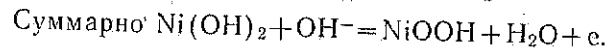
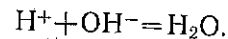
Реакции на PbO₂, по-видимому, проходят через образование комплексных анионов, содержащих четырехвалентный свинец [17].

Оксидоникелевый и оксидомарганцевый электроды можно рассматривать в качестве твердых растворов активного кис-

лорода в кристаллической решетке. На это указывает изменение потенциала электрода с изменением концентрации активного кислорода при заряде и разряде. Установлено, что процессы на рассматриваемых электродах обусловлены диффузией протонов в твердой фазе



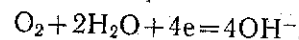
В щелочной среде H⁺ взаимодействует с OH⁻



Кислород, находящийся в стехиометрическом отношении к Ni более чем O:Ni=1, является активным и вытесняет Cl₂ из раствора Cl⁻ в кислой среде, благодаря чему может быть количественно определен. Оксидоникелевый электрод не представляет определенного соединения. Его состав находится в пределах от Ni(OH)₂ до NiO₂. До сих пор не существует термодинамического расчета потенциала этого электрода [18, 19, 20].

Некоторые исследователи обращают внимание на существенную роль полупроводниковой природы оксидоникелевого и окисносеребряного электродов [16, 21, 22].

Для осуществления кислородного электрода требуется активный катализатор. Обычно применяют активированный уголь, металлическое серебро, исключая образование H₂O₂, происходящее при потенциале -0,076 В вместо 0,401 В при ионизации кислорода по реакции



Катализаторами ионизации кислорода являются соединения, образующие кристаллическую решетку шпинели, карбид вольфрама — WC. Следует отметить, что на существующих катализаторах не достигается термодинамическая величина потенциала кислородного электрода.

Ведут исследования по реализации хлорного электрода, в частности, в системе с цинком. Предлагается использовать хлоргидраты Cl₂·nH₂O, затвердевающие при умеренной температуре и постепенно выделяющие газ при повышении температуры.

Токообразующие материалы отрицательного электрода — электроотрицательные металлы, водород, водородсодержащие соединения, например, гидразин (N₂H₄), спирты (табл. 1.2).

Таблица 1.2

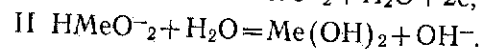
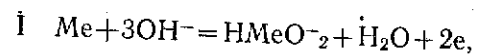
Характеристика токообразующих материалов отрицательного электрода в водных растворах

Материал	Электродная реакция	Электрохимический экв. материала, г/А·ч	Потенциал относительно НВЭ, φ°, В
Zn	$Zn = Zn^{2+} + 2e$	1,22	-0,76
Zn	$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e$	1,22	-1,245
Cd	$Cd + 2OH^- = Cd(OH)_2 + 2e$	2,10	-0,809
Fe	$Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$	1,04	-0,877
Pb	$Pb + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2e$	3,87	-0,356
H ₂	$H_2 = 2H^+ + 2e$	0,038	0
H ₂	$H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$	0,038	-0,828

В апротонных электролитах в качестве токообразующих материалов используют щелочные, щелочно-земельные металлы: Li, Na, Ca, а также Mg и Al, отличающиеся высокими значениями отрицательного потенциала и вытесняющие водород из воды. В них величины и расположение нормальных электродных потенциалов не соответствуют водным растворам из-за различий в величинах свободной энергии сольватации потенциал-определяющего иона.

По величинам нормальных потенциалов должно иметь место растворение в воде цинка и свинца с выделением водорода. Однако из-за высокой величины перенапряжения выделения водорода на этих металлах, возможно применение этих металлов в ХИТ с водными электролитами при отсутствии на поверхности металлов включений, на которых достаточно мало перенапряжение выделения водорода. Как известно, монолитное железо отличается высокой устойчивостью в щелочных растворах. Измельченный, восстановленный в среде, например H₂, железный порошок, применяемый в качестве токообразующего материала, пиррофорен и растворяется с выделением водорода. Повышенная активность тонко измельченных материалов обусловлена развернутой поверхностью, наличием ненасыщенных поверхностных связей и нарушений кристаллической решетки.

Электродные реакции, приведенные в табл. 1.2, являются суммарными. Например, реакция образования гидратов металлов в щелочных растворах для Fe, Cd протекает в две стадии:

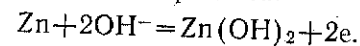


Суммарно $Me + 2OH^- = Me(OH)_2 + 2e$.

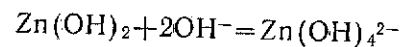
Первой стадией является образование металлсодержащего аниона в растворе, второй — его гидролиз с образованием гидрата металла. Растворимость $Cd(OH)_2$ в щелочах увеличивается с ростом концентрации щелочи и составляет 10^{-4} — 10^{-5} г-моль/дм³ [23]. Такого же порядка величины растворимости $Fe(OH)_2$ в щелочах и $PbSO_4$ в растворах серной кислоты. Осаждение гидратов кадмия и железа вследствие гидролиза кадмат- и феррит-ионов происходит практически в месте их образования. Прекращение разряда металлических электродов вызвано не образованием гидратов, а пассивацией, обусловленной адсорбцией ионов кислорода [24, 25], приводящей к сдвигу потенциалов электродов в положительную сторону. Пассивация наступает ранее при разбавлении растворов электролита, при снижении температуры и увеличении плотности тока. Получены экспериментальные данные, обосновывающие протекание процесса катодного восстановления кадмиевого электрода присоединением протонов в твердой фазе [26].

Цинк отличается от железа и кадмия высокой растворимостью в щелочных растворах, достигающей порядка 160 г/дм³.

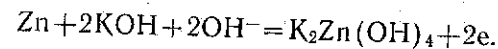
Первая стадия анодного процесса:



Во второй стадии $Zn(OH)_2$ растворяется в избытке электролита

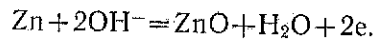


или



Описанный процесс анодного растворения цинка в большом объеме щелочи имеет место в первичных источниках тока и называется первичным процессом растворения цинка. Продукт реакции — цинкат-ионы рассредотачиваются в объеме электролита. Естественно, что при протекании первичного процесса не может происходить отложения цинка на локальных участках его растворения на последующем заряде аккумулятора.

Осуществление воспроизводимости цинковых пластин в процессах заряда и разряда достигается протеканием вторичного процесса



Условиями протекания вторичного процесса являются наличие малого объема электролита, насыщенного цинкат-ионами, и низкие плотности тока, реализуемые при использовании высокопористых пластин, большей частью из цинкового порошка. Применяют аккумуляторы плотной сборки с объемом 1,5—2 см³ электролита на 1 А·ч. В первичных источниках тока, где анодное растворение цинка протекает по первичному процессу, расходуется электролита 6—10 см³/А·ч.

Большое число систем представлено в источниках тока одноразового действия, так называемых резервных элементах, характеризующихся разобщенностью электродов и электролита до момента введения в действие. К ним относят конструкции, подлежащие заливке водой (пресной или морской) — наливные источники тока, ампульные — в которых электролит хранится в ампуле или в специальной камере и поступает к пластинам после разрушения ампулы или открытия соединительного канала предназначенным устройством при введении в действие. Сюда следует отнести также тепловые (разогревные) элементы, функционирующие при условии расплавления электролита, не проводящего ток в обычном диапазоне температур внешней среды. Резервные источники тока применяют в качестве источников энергии, например в метеорологических зондах, в индивидуальных средствах спасения на море. Резервные элементы можно длительно хранить до введения в действие.

Рассмотрим системы, применяемые и разрабатываемые в качестве аккумуляторов (табл. 1.3).

Никель-водородные аккумуляторы, созданные в СССР, пытаются применить в США в качестве энергетического источника долговременных орбитальных спутников [29, 30].

Аккумуляторы с апротонным электролитом отличаются высокие величины внутреннего сопротивления и удельной энергии. Для использования этой системы в электромобилях предложено параллельное соединение батареи с апротонным электролитом и традиционной аккумуляторной батареи высокой мощности. Первая — подзаряжает вторую, а отбор мощности производят со второй.

Системы первичных источников тока целесообразно разделить на пять групп (табл. 1.4.).

Таблица 1.3

Системы применяемых и разрабатываемых аккумуляторов [27, 28, 29, 30, 31, 32]

Система	Токообразующая реакция	Ориентировочная величина уд. энергии, Вт·ч/кг
Свинцовая Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	Pb + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ = 2PbSO ₄ + 2H ₂ O	33
Никель-железная Fe КОН NiOOH	Fe + 2NiOOH + 2H ₂ O = Fe(OH) ₂ + 2Ni(OH) ₂	25
Никель-кадмиевая NiOOH	Cd + 2NiOOH + 2H ₂ O = Cd(OH) ₂ + 2Ni(OH) ₂	35
Серебряно-кадмиевая Ag ₂ O, AgO	Cd + Ag ₂ O = CdO + 2Ag	60
Серебряно-цинковая Ag ₂ O, AgO	Zn + Ag ₂ O = ZnO + 2Ag	100
Никель-цинковая NiOOH	Zn + 2NiOOH + H ₂ O = ZnO + 2Ni(OH) ₂	50
Никель-водородная NiOOH	H ₂ + 2NiOOH = 2Ni(OH) ₂	55
Серебряно-водородная Ag ₂ O	IL ₂ + Ag ₂ O = H ₂ O + 2Ag	185
Серно-литиевая, 385°С LiF, LiI S, C	2Li + S = Li ₂ S	300
Серно-натриевая, 350°С Na Na ₂ O Al ₂ O ₃ S, C	2Na + S = Na ₂ S	200
Железо-литиевая, 400—450°С Li, Al LiCl, KCl FeS ₂ , Mo	4Li + FeS ₂ = 2Li ₂ S + Fe	120
Никель-литиевая, плотность тока 0,3 А/дм ² нат NiF ₂	2Li + NiF ₂ = 2LiF + Ni	220

Воздушно-цинковая система представляет собой сочетание металлического и газового электродов и характеризуется достаточно высокой удельной энергией. Ее можно использовать как энергонисточник в транспортных средствах, в которых могут быть применены сменные цинковые аноды и электролит, что делает систему механически перезаряжаемой. Из отработанного электролита цинк может быть выделен осаждением на катоде.

Ртутно-индиевая система применяется в качестве источника питания в наручных электронных часах.

Система с металлическим и газовым электродами в расплавленном электролите отличается высокой удельной энергией.

В системах с апротонными электролитами могут быть применены в качестве токообразующих материалов наиболее электроотрицательные металлы, например, литий. Поскольку органические растворители по сравнению с водными отличаются малой величиной диэлектрической постоянной и меньшей растворимостью солей, содержание ионов в органических электролитах сравнительно низко и, следовательно, сопротивление значительно выше. Из-за высокой величины внутреннего сопротивления эти источники тока менее чувствительны к пониженным температурам и отдают приемлемую емкость вплоть до -50°C . Например, при плотности тока 30 мА/дм^2 [32] элементы Li-20, выпускаемые фирмой «SAFT», с внутренним сопротивлением 1 Ом при разных температурах характеризовались следующими величинами емкости и удельной энергии:

Температура, $^{\circ}\text{C}$	+20	0	-20	-40
Емкость, А·ч	20	16	14	5
Удельная энергия, Вт·ч/кг	190	160	120	35

Разряд, из-за высокого внутреннего сопротивления и существенного падения напряжения на нем, можно производить лишь малыми токами. Элементы с апротонными электролитами должны быть герметичны, во избежание контакта с водой и кислородом. Элементы отличаются многолетней сохранныостью.

Первичные источники тока с твердым электролитом, как и источники с апротонными электролитами, характеризуются высоким внутренним сопротивлением униполярного (то есть проводящего ток лишь одним из ионов) электролита, длительной сохранныостью, малой чувствительностью к низким температурам, работоспособностью при малых плотностях

тока. Так, полийодидный элемент работает в температурном диапазоне от -55 до $+70^{\circ}\text{C}$. Иодно-литиевый элемент применяются в качестве вживляемого источника энергии стимуляторов сердечной деятельности.

Приводимые в таблицах данные о величинах удельной энергии могут существенно изменяться в зависимости от емкости, температуры эксплуатации и величины тока.

Системы электрохимических генераторов состоят из батарей топливных элементов, устройств для хранения и подачи топлива и окислителя, удаления продуктов реакции, регулирования температуры и средств автоматики (табл. 1.5).

Системы резервных источников тока можно разделить на четыре основные группы (табл. 1.6) по способу введения в действие.

Таблица 1.5
Системы электрохимических генераторов [33, 34, 27]

Система	Токообразующая реакция	Ориентировочная величина уд. мощности, Вт/кг
Ni H ₂ KOH O ₂ Ag, C	2H ₂ +O ₂ =2H ₂ O	30-60
Pt, C H ₂ H ₃ PO ₄ O ₂ Pt, C	2H ₂ +O ₂ =2H ₂ O	20-40
Ni N ₂ H ₄ KOH O ₂ Ag, C	N ₂ H ₄ +O ₂ =N ₂ +2H ₂ O	30-60
Ce N ₂ H ₄ KOH H ₂ O ₂ Ag	N ₂ H ₄ +2H ₂ O ₂ =N ₂ +4H ₂ O	200

Газообразное топливо хранят в стальных баллонах, криогенных танках или в виде легко гидролизующих гидридов, например, гидрида лития LiH, боргидрида лития LiBH₄, соединений LaNi₅H_x, где количество атомов водорода x — колеблется от 4,8 до 6,5 [35, 36, 37], FeTiH₂, MgH₂.

1.2.2. Электропроводящие материалы

Электропроводящие материалы служат для создания электропроводящего мостика между поверхностью зерен токообразующих материалов и токоотводом источника тока (ламельная лента, ребра, подложки, решетки).

Если токообразующие компоненты характеризуются высоким удельным сопротивлением, в них вводят электропроводящие материалы. Примерами токообразующих материалов с высоким удельным сопротивлением могут служить гидратированные окислы никеля, для которых величина удель-

Система	Резервные источники тока	Токообразующая реакция	Ориентировочная величина уд. энергии, Вт·ч/кг
Серебряно-магниева Mg MgCl ₂ AgCl Медно-магниева Cu ₂ Cl ₂	Mg MgCl ₂	Mg + 2AgCl → MgCl ₂ + 2Ag	170
		Mg + Cu ₂ Cl ₂ → MgCl ₂ + 2Cu	55
II. Активируемые заливкой электролита			
Серебряно-цинковая AgO Свинцово-цинковая PbO ₂ Свинцово-кадмиевая PbO ₂ Свинцово-кислотная PbO ₂ Свинцово-кислотная PbO ₂	Zn KOH	Zn + AgO → ZnO + Ag	115
	Zn H ₂ SO ₄	Zn + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ → ZnSO ₄ + PbSO ₄ + 2H ₂ O	55
	Cd H ₂ SO ₄	Cd + PbO ₂ + 2H ₂ SO ₄ → CdSO ₄ + PbSO ₄ + 2H ₂ O	30
	Pb HClO ₄	Pb + PbO ₂ + 4HClO ₄ → 2Pb(ClO ₄) ₂ + 2H ₂ O	20
	Pb HBF ₄	Pb + PbO ₂ + 4HBF ₄ → 2Pb(BF ₄) ₂ + 2H ₂ O	30
III. Активируемые газом			
Хлорно-цинковая LiCl CaCrO ₄ Хроматно-кальциевая LiCl CaCrO ₄ Вольфрамово-кальциевая Ca KCl, LiCl WO ₃ , Ni Хроматно-магниева LiCl CaCrO ₄	Zn ZnCl ₂ Cl ₂ , S	Zn + Cl ₂ → ZnCl ₂	50
IV. Активируемые разогревом			
		3Ca + CaCrO ₄ → Cr ₂ O ₃ + 5CaO	
		3Ca + WO ₃ → 3CaO + W	
		3Mg + 2CaCrO ₄ → Cr ₂ O ₃ + 3MgO + 2CaO	

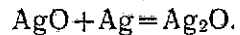
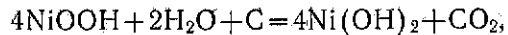
ного сопротивления $\rho \approx 10^8$ Ом·см [38], расплавленная сера с $\rho = 6 \cdot 10^7$ Ом·см при 350°C [5], двуокись марганца, окислы серебра. Для Ag₂O $\rho = 10^5$ Ом·см, для AgO $\rho = 14,3$ Ом·см.

Электрохимический процесс протекает на границе электрод — электролит. Когда в качестве электрода функционируют отдельные практически непроводящие зерна токообразующего материала, электрохимический процесс локализуется у мест контактов пластинок, чешуек, волокон электропроводящего материала и зерен токообразующего материала. Электрохимический процесс не может проходить в глубину зерна токообразующего материала вследствие высокого сопротивления [18]. Поэтому для увеличения общей поверхности и уменьшения толщины зерен необходимо измельчать зерна токообразующего материала.

Для эффективного использования гидратированных окислов никеля необходимо, чтобы поверхность электропроводящего материала (графита) была больше поверхности частиц гидрата закиси никеля. При таком соотношении каждое отдельное зерно гидрата никеля обволакивается оболочкой из чешуек графита. Следовательно, зерна гидрата располагаются в среде графита (удельное сопротивление графита около 0,3 Ом·см), что обеспечивает электронный контакт с тоководом пластины.

В качестве электропроводящего материала для окисно-никелевого электрода применяют чешуйчатый графит, лепестки никеля, пористую никелевую губку — основу металлокерамических пластин. Чем меньше толщина слоя гидрата закиси никеля, осажденного на никелевую поверхность основы, тем выше использование токообразующего материала. В процессе пребывания окисноникелевого электрода в заряженном состоянии происходит окисление графита с образованием углекислого газа, реагирующего с электролитом — раствором едкого калия. В результате окисления графита происходит карбонизация электролита, концентрация K₂CO₃ может возрасти до 120 г/дм³. Соответственно уменьшается содержание графита, возрастает сопротивление источника тока и уменьшается его емкость.

Зерно токообразующего материала образует с электропроводящим материалом короткозамкнутый элемент, где катодом является токообразующий материал, а анодом — поверхность электропроводящего материала. В таких элементах протекают реакции



Таким образом, контакт токообразующего компонента с электропроводящим материалом обуславливает самопроизвольный разряд ХИТ.

На саратовском заводе щелочных аккумуляторов была внедрена технология двадцатикратного пропуска через вальцы активного материала окисноникелевого электрода. Использование активного материала увеличилось. Однако емкость аккумуляторов при последующем циклировании быстро падала. При вальцевании увеличилась поверхность измельчаемых материалов и начальная емкость. Наряду с этим увеличилось вымывание частиц материала в процессе заряда, когда имело место взаимодействие двух факторов: во-первых, возрастал потенциал электрода, следовательно, снижалось поверхностное натяжение на границе электрод — электролит и, во-вторых, выделялись пузырьки газа, прилипавшие к частицам и выносившие их в пространство между пластинами. Количество проходов активного материала через вальцы было сокращено.

Окисление графита в процессе эксплуатации ХИТ было показано в работах [39, 40]. Аналогично происходит окисление никеля в металлокерамической основе под действием содержащих активный кислород частиц окислов никеля [41].

Экспериментально можно наблюдать окисление графита и металлокерамических основ, соединив заряженную пластину окисноникелевого электрода с пластинкой графита, или металлокерамической основой. Через цепь, соединяющую обе пластины, пройдет ток.

Для обеспечения необходимой величины электрического сопротивления в активный материал окисномарганцевого электрода вводят чешуйчатый графит в сочетании с ацетиленовой сажой. В окисносеребряном электроде электропроводящим материалом служит металлическое серебро. В серном электроде серно-литиевого или серно-натриевого аккумулятора в качестве электропроводящего материала используют войлок из графитированных волокон. Графитированные волокна применяют для изготовления хлорного электрода. Электропроводящим материалом для сульфида никеля служит алюминий в виде волокон, для хлористого серебра — порошок серебра, графит и сажа, для сульфида железа — молибден, для окиси ртути — графит.

1.2.3. Стабилизаторы

Токообразующие материалы ХИТ, находясь в заряженном состоянии в предельно достигаемых степенях окисления и восстановления, существенно отдалены от состояния термодинамического равновесия. Материалы измельчены, диспергированные частицы склонны к агломерации, сопровождающейся уменьшением поверхностной энергии. В процессе хранения, особенно при повышенных температурах, при последовательных зарядах аккумуляторов происходит укрупнение первичных кристаллитов, например, гидрата закиси никеля, увеличиваются размеры кристаллов кадмия, свинца. Это приводит к уменьшению истинной поверхности электрода и соответственно к росту истинной плотности тока. Стабилизаторы, вводимые в активные материалы, тормозят рост кристаллов в процессе заряда порошкового электрода.

Для кадмия отличным стабилизатором являются тяжелые углеводороды, например, содержащиеся в соляровой фракции. Область потенциалов заряда кадмиевого электрода близка к потенциалу нулевого заряда кадмия, соответствующего максимуму электрокапиллярной кривой. Эта точка характеризуется максимальной величиной поверхностного натяжения на границе металл — электролит, при которой кристаллы кадмия адсорбируют незаряженные молекулы. Адсорбционный слой экранирует поверхность кристалла, потенциал электрода сдвигается в отрицательную сторону — в электрокристаллизации преобладает процесс возникновения центров кристаллизации и подавляется рост кристаллов [42, 25].

На свинце адсорбируются некоторые органические вещества, введение которых в пасту, идущую на намазку решеток пластин отрицательного электрода свинцового аккумулятора, способствует увеличению истинной поверхности губчатого свинца при катодной поляризации [17].

1.2.4. Активаторы. Коэффициент использования активного материала

Активные материалы характеризуются величиной коэффициента использования η , представляющего отношение фактически снимаемой емкости при данном режиме разряда Q_f к величине теоретической емкости Q_r

$$\eta = Q_f / Q_r. \quad (1.2.4.1)$$

Закон Фарадея может быть выражен уравнением

$$G = Qq/\eta, \quad (1.2.4.2)$$

где G — количество активного материала, затрачиваемое на проведение разряда, г; $Q = It$ — емкость, снимаемая при разряде, А·ч, равная произведению величины тока — I , А на продолжительность разряда — t , ч; q — электрохимический эквивалент активного материала, г/А·ч.

Из уравнения (1.2.4.2)

$$\eta = Qq/G. \quad (1.2.4.3)$$

Коэффициент использования является функцией режима разряда, который задают величинами тока разряда, конечного напряжения и температуры.

Он характеризует экономичность выбранного состава активного материала и существенно влияет на себестоимость источника тока. На примере рассмотрения роли коэффициента использования активного материала легко усмотреть прямую связь технических решений и экономики производства, его эффективности.

Производство ХИТ связано с использованием особо чистых металлов и материалов. Учитывая массовое производство ХИТ, поиски путей повышения коэффициентов использования являются крупнейшим резервом экономии и могучим средством повышения эффективности производства и увеличения выпуска продукции за счет снижения норм расхода материалов.

Повышение коэффициентов использования эквивалентно увеличению емкости ХИТ без затрат активных материалов.

Активаторы — это компоненты активных материалов, вводимые для повышения коэффициента использования токообразующего материала.

Гидрат лития увеличивает содержание активного кислорода в заряженном электроде и перенапряжение выделения кислорода в процессе заряда, а также повышает содержание активного кислорода в разряженном электроде. Это приводит к увеличению емкости и срока службы [21]. Следует иметь в виду, что при введении больших количеств едкого лития в электролит в условиях повышенных температур образуется электрохимически неактивный никелат лития LiNiO_2 , связывающий никель из токообразующего материала. Из-за этого уменьшается емкость окислительно-никелевого электрода [43]. Повышение степени окисленности окислительно-никелевого электрода в процессе заряда и понижение ее при разряде наблюдают

при введении порядка 3% кобальта к никелю. Проявление эффекта расширения диапазона окисления зависит от способа введения соединений кобальта [44]. Срок службы и использование никеля увеличивают, вводя в активный материал гидрат бария.

Для двуокисноцинкового электрода активаторов не применяют, но в последние годы вводят добавки штапеля из синтетических волокон в активный материал с целью противодействия оползанию материала в процессе эксплуатации и удлинения срока службы. Волокна армируют активный материал, уменьшая его текучесть. Достигается увеличение срока службы при введении в пасту порошка и водной суспензии фторопласта [17].

В [45] указывается на повышение степени окисления окислительно-серебряного электрода при введении в активный материал перед спеканием пластин из серебряного порошка 5% V_2O_5 .

Изучено большое количество активаторов для кадмиевого электрода. Наиболее распространена добавка восстановленного железного порошка или окиси железа, в процессе заряда восстанавливающейся до металлического железа. Стандартные потенциалы кадмия и железа близки, составляя $-0,809$ и $-0,877$ В против НВЭ соответственно.

Активный железный порошок, участвующий в токообразующем процессе, позволяет экономить дефицитный кадмий. Однако наряду с положительным эффектом, наличие железа обуславливает:

а) повышенный саморазряд, не присущий кадмиевому электроду, не содержащему железа;

б) невозможность герметизации аккумулятора, даже после окончания заряда из-за протекания реакции $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$.

Выделяющийся водород не поглощается внутри аккумулятора и, создавая давление, обуславливает деформацию аккумуляторного сосуда, вплоть до его разрыва;

в) при большом содержании железа в активном материале кадмиевого электрода снижается емкость, снимаемая при низких температурах;

г) аккумулятор с высоким содержанием железа в кадмиевом электроде хуже заряжается при постоянном напряжении (см. раздел 3.3.1).

Установлено, что в процессе заряда никель в отрицательном электроде восстанавливается до металла, образуя с кадмием соединение $\text{Ni}_5\text{Cd}_{21}$ [47]. Образование этого соедине-

ния препятствует агломерации кадмия, но сдвигает потенциал электрода при разряде на 0,1 В в положительную сторону.

Активаторами железного электрода являются окислы мышьяка, сурьмы. Они повышают перенапряжение водорода при заряде и саморазряде, затрудняя его выделение. Таким образом, меньшее количество электричества расходуется на побочный электрохимический процесс. Применение на практике добавок мышьяка и сурьмы нежелательно из-за образования при заряде вредных газов — арсина и стибина. При добавке мышьяка затрудняется растворение железа.

Сульфид-ион значительно повышает коэффициент использования железа, особенно при низких температурах. Железный электрод склонен к пассивации, обусловленной адсорбцией кислорода. Сульфид-ионы вытесняют ионы кислорода, адсорбированные на активных центрах поверхности железа, и занимают их места. Сульфид-ионы не тормозят процесс анодного растворения железа. Воздействие мышьяка и сульфид-иона объясняют изменением потенциала нулевого заряда железа и ионной проводимости образующихся пленок [48].

Экспериментально установлено, что при малом содержании кадмия в качестве активирующей добавки к железному электроду, емкость последнего при низких температурах ниже, чем у железного электрода, не содержащего активирующей добавки. Снижение емкости обусловлено связыванием сульфид-иона из-за образования сульфида кадмия [49].

В присутствии $Ni(OH)_2$ заряд железного электрода протекает при более положительном потенциале, что существенно ускоряет формирование активного материала. С увеличением содержания гидрата закиси никеля увеличивается дисперсность гидрата железа и коэффициент использования металла [50].

В электрод из губчатого свинца вводят сернокислый барий и некоторые поверхностно-активные вещества, например, гуминовую, лигносульфоную кислоты. Изоморфные с сернокислым свинцом кристаллы сернокислого бария облегчают кристаллизацию сернокислого свинца, вследствие чего устраняется пересыщение ионов свинца до момента образования новой фазы и уменьшается сдвиг потенциала в начале разряда. На гранях кристаллов $BaSO_4$ адсорбируются поверхностно-активные вещества, формируется рыхлая пленка сернокислого свинца, допускающая диффузию серной кислоты к поверхности частиц губчатого свинца. В отсутствие $BaSO_4$ образуется плотная мелкокристаллическая пленка $PbSO_4$,

экранирующая поверхность свинца. Введение прокаленного сернокислого бария без поверхностно-активных веществ быстро снижает емкость свинцового электрода при циклировании [51, 17]. Введение $BaSO_4$ в двуокисносвинцовый электрод вызывает интенсивное оползание активного материала [52].

В монолитные цинковые электроды первичных источников тока вводят ртуть или амальгамируют поверхность цинка в растворе соли ртути. В присутствии ртути повышается перенапряжение выделения водорода, что обуславливает повышение емкости и снижение скорости саморазряда цинкового электрода.

1.3. Электролиты

На двухфазной границе электрод — электролит происходит окисление и восстановление ионов, участвующих в электрохимическом процессе. Ионизация газов протекает на трехфазной границе электрод — электролит — газ. Ионы, находящиеся в электролите, переносят ток с одного электрода на другой. В некоторых электрохимических системах, например $Pb/H_2SO_4/PbO_2$, $Zn/K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4/C , электролит является активным материалом, стехиометрически участвующим в токообразующем процессе. Поскольку через электролит протекает ток, генерируемый в процессе разряда или затрачиваемый на заряд вторичного источника тока, то электролит должен обладать минимальным удельным сопротивлением, зависящим от вязкости, температуры, природы и концентрации электролита и растворителя. Общее падение напряжения в электролите зависит от его удельного сопротивления и конструкции источника тока — величины электролитного зазора, поверхности и пористости пластин.

Поскольку электронные проводники — токоведущие детали и узлы — имеют малое сопротивление, то значительная доля внутреннего сопротивления ХИТ обусловлена сопротивлением электролита. Для уменьшения сопротивления наиболее целесообразно применение в качестве электролитов растворов кислот и щелочей, содержащих протоны и гидроксильные ионы, отличающиеся аномальной подвижностью, определяемой «эстафетным» механизмом движения ионов в электрическом поле [42].

Удельное сопротивление электролитов как функция концентрации обычно выражается кривой, проходящей через минимум. В этой области предпочтительно выбирать пределы

рабочих концентраций. Сопротивление электролита увеличивается от снижения температуры и возрастания вязкости. Нельзя применять растворы электролитов при температурах, близких к температуре кристаллизации электролита или растворителя, во избежание отказа ХИТ.

Концентрация электролита влияет на кристаллическую структуру токообразующих материалов. Так, в щелочных растворах повышенной плотности облегчается образование γ -NiOOH на окисноникелевом электроде. В растворах, пониженной плотности образуется β -NiOOH. В свою очередь кристаллическая модификация продукта заряда влияет на электрические характеристики и объемные изменения, происходящие в пластинах и приводящие к короблению пластин при формировании [53]. Для щелочных аккумуляторов характерна карбонизация за счет поглощения углекислоты из воздуха. Поглощая CO_2 , щелочь переходит в карбонат, вследствие чего увеличивается сопротивление электролита, особенно ошутимое при низких температурах, снижается емкость и напряжение разряда, повышается зарядное напряжение. В щелочных электролитах повышенной плотности уменьшается саморазряд. Это явление обусловлено снижением потенциала окисноникелевого электрода при увеличении концентрации щелочи в электролите.

Концентрация ионов и удельное сопротивление зависят от величины диэлектрической постоянной растворителя. Поэтому в апротонных электролитах, растворенных в органических растворителях, удельное сопротивление существенно выше. Для снижения вязкости растворителя в него вводят добавки растворителей с пониженной вязкостью. Для повышения концентрации солей в апротонных электролитах применяют связывание солей в комплексные соединения, когда это приводит к увеличению концентрации [32]. В твердых электролитах должна отсутствовать электронная проводимость, обуславливающая саморазряд ХИТ.

Через электролит могут быть введены добавки, адсорбируемые токообразующими материалами, например Li^+ для окисноникелевого электрода в виде едкого лития, S^{2-} для железного электрода в виде сернистого натрия. Для эксплуатации в условиях низких температур в качестве электролита щелочных аккумуляторов не пригодны едкий натр, добавки гидрата лития. Используют растворы едкого калия повышенной плотности. Повышение хладостойкости марганцево-цинковых элементов осуществляют введением добавочного коли-

чества хлористого кальция. Для «сухих» элементов в электролит вводят загустители.

Основные требования к электролитам ХИТ: 1) совместимость электролита с активными материалами, то есть отсутствие существенного химического взаимодействия; 2) низкое удельное сопротивление; 3) недопустимость кристаллизации электролита или растворителя в рабочем диапазоне температур; 4) доступность и низкая стоимость; 5) отсутствие взаимодействия с компонентами окружающей среды; 6) длительная устойчивость, отсутствие самопроизвольного разложения; 7) эксплуатация в широком температурном диапазоне; 8) отсутствие токсичных и агрессивных воздействий и выделений.

1.4. Сепараторы

Сепараторы предназначены для разделения пластин противоположного знака во избежание коротких замыканий и образования шунтирующих мостиков, обуславливающих ускоренный саморазряд ХИТ.

В щелочных аккумуляторах на ламельных пластинах штампуют канавки, в которые помещают эбонитовые или винипластовые палочки. Пластины положительного электрода могут набухать, увеличиваясь по толщине до 50%. Шаг между палочками выбирают так, чтобы стрела прогиба, максимальная в середине шага, была на 0,2—0,3 мм меньше зазора между пластинами. Порошковые частицы, вымываемые из активных материалов пластин и переходящие в электролитный зазор через отверстия в ламельной ленте, обычно оседают в грязевом пространстве аккумулятора. Вместо палочек используют рамки из винипласта, полиэтилена, эбонита и других материалов с продольными вырезами, а также гофрированные перфорированные листы из этих материалов. Однако гофрировка из-за разбухания пластин может распрямиться, что приведет к образованию газовых мешков и, следовательно, к уменьшению емкости. Иногда гладкая перфорированная поверхность сочетается с продольными ребрами. Преимущество следует отдать палочкам, которые в меньшей степени экранируют рабочую поверхность пластин.

В аккумуляторах с прессованной и металлокерамической конструкциями пластин электролитный зазор равен толщине сепарации. При плотной сборке возможно образование шунтирующих мостиков за счет вымываемых частиц никелевого

порошка из металлокерамических основ, включений меди и серебра. Вымытые частицы заполняют поры сепарации. Обычно в этих конструкциях пластин сепаратор одновременно является электроносителем. Зеркало электролита при плотной сборке отсутствует, и практически весь объем электролита сосредоточен в порах сепараторов и пластины.

Для устранения последовательного роста шунтирующих мостиков рекомендуется применение многослойной сепарации. Используют щелочестойкую бумагу (α -целлюлоза), бумагу из капрона, полипропилена, полиэтилена, ткани из капрона, хлорвинила, нейлона, войлок из спрессованных ультратонких волокон (ФПП). Щелочестойкая бумага не выдерживает длительного пребывания в аккумуляторах из-за окисления в месте прилегания к положительному электроду. Окисление сопровождается карбонизацией электролита, повышением его сопротивления и снижением емкости и мощности.

Частицы никелевого порошка имеют размер от 0,5 мкм примерно до 10 мкм, следовательно, диаметр пор сепарации должен быть в пределах 0,5—3 мкм. Ткани не обеспечивают возможности получения столь малых размеров пор, поэтому лучшим сепарационным материалом для рассматриваемых аккумуляторов является войлок ФПП.

В свинцовых аккумуляторах в качестве сепараторов применяют мипор (микропористый эбонит), мипласт (микропористый хлорвинил) [54, 55]. Перспективным сепаратором является винипор с диаметром пор 1—3 мкм. Пористость в этих материалах достигается растворением добавок, вводимых в исходную смесь компонентов перед вулканизацией или спеканием.

Значительна роль сепарации в серебряно-цинковых, серебряно-кадмиевых и никель-цинковых аккумуляторах. В конце заряда цинк, выделяясь из цинкатов, образует дендриты, пронизывающие сепарацию. Окислы серебра образуют частицы, восстанавливаемые материалом сепарации с выделением серебра. Поэтому аккумуляторы с цинковым и серебряным электродами имеют короткий срок эксплуатации. Окислы серебра и кислород окисляют прилегающие слои сепарации, поэтому серебряные пластины обертывают капроновой тканью, соприкасающейся с несколькими слоями беспористой гидратцеллюлозной пленки, набухающей в щелочи и обеспечивающей проводимость второго рода. Если требуется работоспособность при коротких режимах разряда, используют 1—2 слоя целлофана, чтобы удлинить срок службы,

применяют 4—5 слоев. При набухании толщина пленки увеличивается в 2—3 раза.

Сепараторы должны иметь максимальную пористость при минимальном диаметре пор. В герметичных аккумуляторах должно быть два размера пор: малого диаметра для прохождения пузырьков газа в процессе заряда и большого для обеспечения электролитного контакта.

Существующие сепарационные материалы по своим техническим характеристикам не отвечают современным требованиям. В последнее время ведутся работы по созданию пленочной сепарации путем радиационного облучения, например полиэтилена, с образованием набухающего материала.

1.5. Токоотводы

Токоотводы представляют собой систему деталей и узлов, отводящую ток, генерируемый токообразующими материалами на границе с электролитом, к полюсному выводу — борну (клемме — в первичных источниках тока).

Ток, проходящий через пластину к борну, в соответствии с законом Кирхгофа распределяется обратно пропорционально сопротивлениям составляющих пластин. Например, в ламельной пластине щелочного аккумулятора ток будет протекать по ламельной ленте, графиту, ребрам к контактной пленке, мосту и борну. В металлокерамических пластинах прохождение тока обеспечивают подложки и припеченные слои никелевого порошка. В пластинах отрицательного электрода металлические составляющие увеличивают проводимость пластины.

Для никель-кадмиевых аккумуляторов подложки готовят из никелевой или никелированной стальной ленты. В верхней части подложки обычно вырезают ушко для приварки пластины к мосту. Ушко не покрывают никелевым порошком, так как образование гидратов на этом участке затруднит приварку пластины к мосту. Если по технологическим причинам нельзя устранить припекание никелевого порошка к ушку, например, при нанесении порошка на непрерывную ленту с последующим спеканием, то перед проведением операции пропитки следует подвергнуть спеченные слои в местах расположения ушков сильной обжимке на прессе для устранения возможности пропитки обжатых участков активными материалами. При изготовлении металлокерамических основ прокаткой никелевого порошка без применения подложки обжимают участок спеченной основы и приваривают к этому участку ушко из металлической ленты.

варка дна. В этом случае высоту грязевого пространства подбирают так, чтобы высокая температура при сварке не повлияла на разложение активных материалов.

Металлические сосуды применяют для обеспечения высокой прочности. Сосуды из прозрачных пластмасс позволяют визуально контролировать уровень электролита. Корпус и дно пластмассового сосуда отливают на литейных автоматах. Крышку к ним присоединяют клеем, применяя содействие нагрева с давлением. Можно закладывать при литье в сочленяемые поверхности верхней кромки сосуда и закраин крышки металлические сетки для последующего соединения их методом индукционного разогрева.

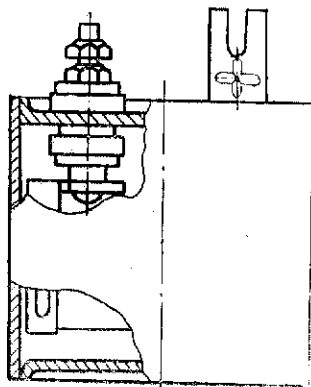


Рис. 1.14. Схема аккумулятора, отрицательный блок которого выведен через борн. Вывод положительного блока приварен к сосуду. Наверху — газовое, внизу — грязевое пространство

Крышки на эбонитовых баках предназначены для свинцовых аккумуляторов, устанавливают в пазы заливаемые мастикой на основе битумов. Мастика должна быть стойкой в широком диапазоне температур и выдерживать термоудар.

Стальные сосуды щелочных аккумуляторов никелируют или покрывают коррозионно-стойкими композициями.

В аккумуляторах в форме параллелепипеда и цилиндра пластины обычно располагают вертикально. Исключением являются аккумуляторы с таблеточной конструкцией пластин, располагаемых горизонтально. Горизонтально размещены электроды в дисковых аккумуляторах.

Источники тока цилиндрической конфигурации собирают так, чтобы положительный блок был электрически соединен с металлическим сосудом. Из отрицательного блока проходит проводочный вывод через центральное отверстие в пластмассовой чашечке, укладываемой в верхнюю часть сосуда. Проволоку приваривают к крышке. Затем завальцовывают закраины крышки с верхней кромкой сосуда через находящуюся между ними пластмассовую чашечку, изолирующую вывод источника тока (см. рис. 1.23).

Дисковые аккумуляторы состоят из дна и крышки. В каждую из этих деталей помещают по электроду. Между элект-

родами укладывают смоченный электролитом сепаратор. Соединение дна и крышки осуществляют завальцовкой с использованием изолирующего пластмассового или резинового кольца.

1.7. Уплотнения

Вывод борнов через крышку аккумулятора (рис. 1.15) производят через уплотнения во избежание капиллярного поднятия электролита и выхода его на поверхность крышки

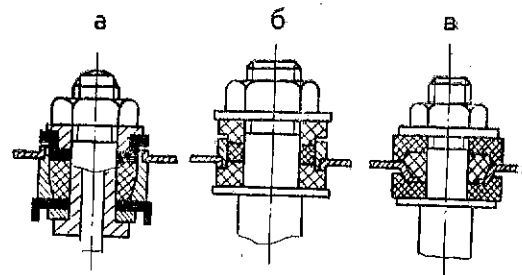


Рис. 1.15. Уплотнения: а — на основе втулки из винилпласта (заштриховано квадратами) и двух колпачков из винилпласта (зачернены); б — резиновым сальником, зажатым между уплотнительными шайбами из эбонита. К крышке приварена стальная втулка; в — резиновым сальником, но вместо приваренной втулки гнездо для уплотнения выполнено вытяжкой крышки

и для обеспечения изоляции борна от металла крышки. Обычно отверстие в крышке для вывода борна снабжают вытяжкой или вваривают трубку. На нижнюю часть борна кладут втулку из эбонита или винилпласта с выточкой, входящей в трубку или вытяжку, и пропускают борн поверх крышки. На борн надевают цилиндрический резиновый сальник. Затем вновь надевают втулку выточкой вниз, кладут металлическую шайбу и с помощью гайки, наворачиваемой на борн, затягивают уплотнение. Резиновый сальник относительно устойчиво уплотняет при сжатии на 25—30%. Из этой величины исходят при определении объема сальника в вытяжке или трубке. Уплотнение борна небольших размеров эффективно осуществляют подогретым перед уплотнением сальником из винилпласта.

1.8. Пробки

Аккумуляторные пробки должны выпускать газы, образующиеся при заряде и саморазряде, и не должны допускать выливания электролита.

Пробки для свинцовых аккумуляторов делают из эбонита или пластмасс. В пробке имеется центральное отверстие большого диаметра, сообщающееся с газовым пространством аккумулятора. Обычно пробка ввертывается в горловину крышки. Перпендикулярно газовой полости в верхней части пробки расположено капиллярное отверстие, сообщающееся с атмосферой. В полости пробки устанавливают каплеотбойники для предотвращения выделения брызг в окружающую среду. В пробках свинцовых авиационных аккумуляторов полости делают капиллярной. В капилляре располагают резиновую нить, расширяющуюся книзу, а сверху снабженную свинцовым грузиком. В нормальном положении газы проходят через зазор между стенками капилляра и резиновой нитью. При опрокидывании аккумулятора грузик втягивает резиновую нить и расширенная часть запирает капилляр, исключая возможность вытекания электролита.

В щелочных аккумуляторах должна быть устранена возможность карбонизации электролита. Поэтому наружная часть пробки, подобная применяемой для свинцовых аккумуляторов, снабжена выточкой, в которую помещают резиновое кольцо. При накоплении газов создается некоторое давление, превышающее атмосферное. Газы давят на резиновое кольцо и через отверстия выходят наружу. На рис. 1.16 показаны пробки, в которых имеются вентиляные кольца, открывающиеся при избыточном давлении газов в аккумуляторах: а — канал пробки защищен экраном от проникновения электролита. Газы проходят через верхнее отверстие, через нижнее вытекает электролит. На рис. 1.16, б показана обычная конструкция пробки. Некоторые типы тяговых аккумуляторов снабжены пробкой с пружинным клапаном, открываемым при давлении газа, превышающем усилие пружины.

Герметичные аккумуляторы снабжены глухими пробками (рис. 1.17). В некоторых конструкциях глухие пробки ввинчены в отверстие борна. В таких конструкциях заливочные горловины на крышках отсутствуют. Пробки при ввертывании в горловину уплотняют резиновым сальником.

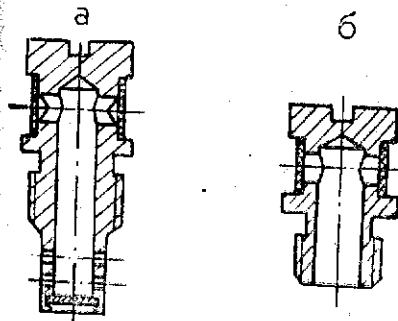


Рис. 1.16 Пробки щелочных аккумуляторов

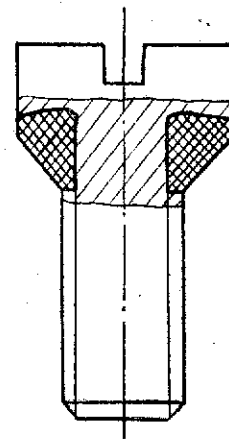


Рис. 1.17 Глухая пробка с уплотнительным сальником из жесткой резины (заштриховано квадратом)

1.9. Батареи. Блоки питания

Батареи называют сочетание последовательно соединенных источников тока данного типоразмера в едином конструктивном исполнении. Простейшей батареей являются два последовательно соединенных щелочных аккумулятора. В одном металлическом сосуде положительный электрод приварен к корпусу, отрицательный электрод выведен через борн. В другом — отрицательный электрод приварен к корпусу, борн соединен с положительным электродом. Сварка обоих корпусов вдоль одной из сторон последовательно соединяет в батарее два аккумулятора.

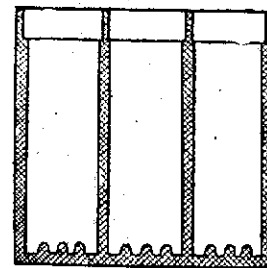


Рис. 1.18. Схема моноблока батарей свинцовых аккумуляторов

Свинцовые батареи обычно монтируют в общем моноблоке (рис. 1.18—1.19), представляющем контейнер с гнездами, разделенными внутренними стенками. В каждое гнездо устанавливают комплект блоков (электродов) и соединяют последовательно посредством междуэлементных соеди-

нений (МЭС), укладываемых над крышками отдельных гнезд или пропуская МЭС через герметизируемые отверстия во внутренних стенках контейнера. Материал моноблока — эбонит. В последнее время эбонит заменяют более легким тонкостенным и прозрачным материалом — полипропиленом.

Щелочные аккумуляторы не размещают в моноблоках так как их электролит, обладая высокой капиллярной активностью, смачивает поры в мастике, соединяющей гнезда мо-

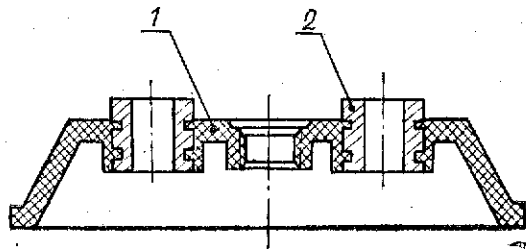


Рис. 1.19. Схема крышки свинцового аккумулятора, помещаемого в моноблок: 1 — пластмасса (эбонит) или полипропилен; 2 — втулка из свинцового сплава

ноблоков с крышками, вызывая саморазряд. Щелочные батареи с аккумуляторами в стальных сосудах монтируют в деревянных (рис. 1.20), стальных (рис. 1.21) или пластмассовых контейнерах (рис. 1.22). К аккумуляторным сосудам приваривают по две цапфы на торцевых стенках. На цапфы надевают резиновые или эбонитовые втулки и помещают в пазы стенок контейнера.

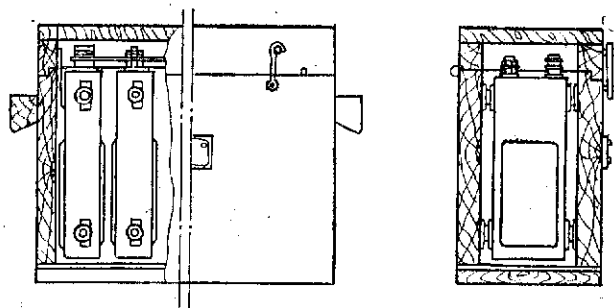


Рис. 1.20. Батарея щелочных аккумуляторов в деревянном контейнере

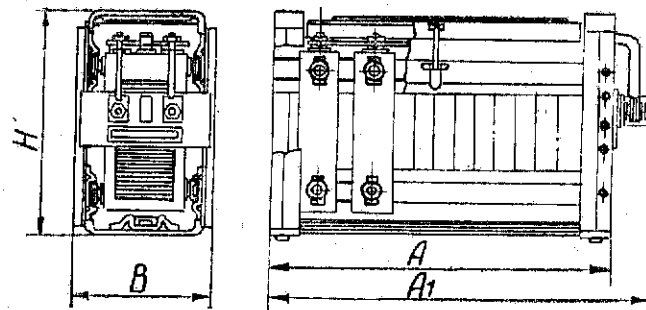


Рис. 1.21. Батарея щелочных аккумуляторов в стальном контейнере

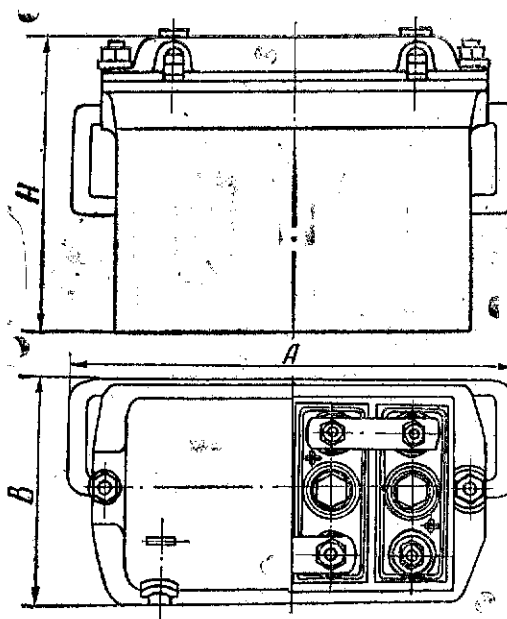


Рис. 1.22. Батарея щелочных аккумуляторов в контейнере из пластмассы

Таким образом, сосуды разделены воздушным зазором, величина которого должна превышать возможное утолщение аккумулятора при набухании пластин, происходящее в про-

пессе эксплуатации и особенно в течение первых пятидесяти циклов. Деревянные батарейные контейнеры имеют галтели в дне, открытые с торцевых сторон, для вытекания электролита, проливающегося при доливке или заряде аккумуляторов. С целью экономии объема батареи применяют установку аккумуляторов впритык, помещая металлические сосуды в чехлы из полиэтилена. Толщина чехлов может находиться в пределах от десятков мкм до 2—3 мм, в зависимости от специфических условий эксплуатации батареи. Находят применение контейнеры из нержавеющей стали, сплавов на основе алюминия и магния. Сплавы применяют при размещении аккумуляторов, герметизируемых после заряда. Аккумуляторы в батарее соединяют контактами, если положительный электрод приварен к сосуду аккумулятора. Вырез в контакте облегает борн соседнего аккумулятора. Аккумуляторы, снабженные парами борнов, соединяют МЭС из никелированной стали или из никелированной или освинцованной меди. Для улучшения охлаждения МЭС делают плоскими и широкими. В батареях, комплектуемых аккумуляторами в пластмассовом исполнении, делают вырезы в стенках батареи для наблюдения за уровнем электролита.

Блоки питания в отличие от батарей комплектуют из источников тока различных типоразмеров и даже электрохимических систем. Блоки питания предназначены для обеспечения энергией сложных систем, например цепей накала, анодов и сетки в радиотехнических устройствах. Блоки питания обычно выпускают в едином конструктивном исполнении.

1.10. Сухозаряженные аккумуляторы

Сухозаряженные аккумуляторы аналогично резервным источникам тока требуют для введения в действие заливки электролита. Активные материалы сухозаряженных аккумуляторов должны находиться в заряженном состоянии. Применение сухозаряженных аккумуляторов позволяет экономить время, затрачиваемое на заряд. Положительный электрод, как правило, не требует проведения специальных технологических приемов для использования в сухозаряженных аккумуляторах. Последними операциями технологического процесса изготовления пластин являются заряд и сушка перед сборкой аккумуляторов. Отрицательные пластины, состоящие из мельчайших кристаллитов цинка, свинца легко окисляются. Для предотвращения окисления в активные материалы вводят ин-

гибиторы коррозии. Налажено массовое производство сухозаряженных свинцовых, серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов.

1.11. Герметичные аккумуляторы

Герметичные аккумуляторы применяют для комплектования электронных схем, в системах автоматического управления, недоступных для обслуживающего персонала. В производственных масштабах выпускают герметичные никель-кадмиевые, серебряно-кадмиевые и свинцовые аккумуляторы. Последние выпускают с загущенным электролитом.

На положительном электроде при заряде выделяется кислород, на отрицательном — водород. Водород не поглощается активными материалами и появление его в герметичном аккумуляторе недопустимо. Чтобы избежать выделения водорода в аккумуляторе, увеличивают закладываемое количество активного материала отрицательного электрода относительно требуемой емкости.

При наличии избыточной емкости отрицательного электрода зарядный процесс не достигает потенциала выделения водорода. Кислород, выделяясь на пластине положительного электрода, может попадать в газовое пространство, растворяясь в электролите и диффундировать к заряженным частицам металла на пластине отрицательного электрода. Происходящая реакция окисления металла сопровождается выделением тепла и сдвигом потенциала отрицательного электролита в положительную сторону. Такой путь поглощения кислорода возможен лишь в теоретическом плане.

Из-за низкой растворимости кислорода в электролите, замедленности диффузии кислородсодержащего раствора к поверхности отрицательного электрода в газовом пространстве возникнет высокое давление газа, что приведет к деформации или разрыву сосуда аккумулятора. Поглощение выделяющегося кислорода может осуществляться путем плотной сборки пластин в аккумуляторе, при которой расстояние между пластинами минимально. В зазор между пластинами помещен плотный сепарационный материал, который запирает проход кислорода в газовое пространство. Сепаратор имеет поры двух размеров: большие — для протекания электролита, малые — для прохождения газа. Происходит реакция на поверхности металлических частиц с пузырьками газа [56] при приемлемых плотностях тока.

В некоторых конструкциях герметичных аккумуляторов применяют третий электрод, содержащий катализатор ионизации кислорода. Допустимое давление в герметичных аккумуляторах определяется величиной внутренней поверхности. Разрывающее усилие равно произведению давления на величину поверхности. Оно должно быть меньше произведения временного сопротивления разрыва материала сосуда на величину минимального сечения стенок сосуда аккумулятора. Поэтому миниатюрные цилиндрические аккумуляторы выдерживают десятки МПа, тогда как крупногабаритные параллелепipedной формы деформируются при давлениях в десятках МПа. На рис. 1.23 показан прием выполнения герметизации щелочного аккумулятора цилиндрической формы.

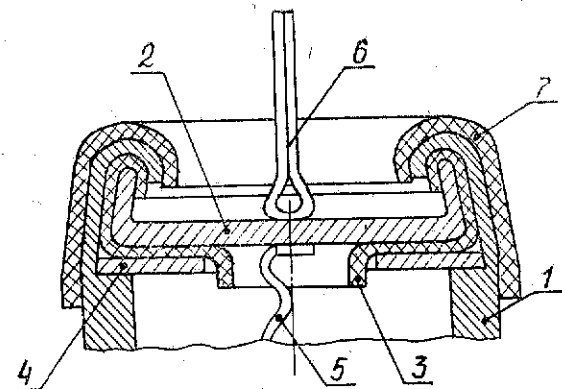


Рис. 1.23. Соединение крышки с сосудом в герметичном цилиндрическом аккумуляторе: 4 — шайба; 2 — крышка; 6 — вывод отрицательного электрода; 7 — изоляционный колпачок (винипласт); 1 — стенка сосуда; 3 — уплотнительная прокладка (винипласт); 5 — токоотвод отрицательного электрода

Во Франции выпускаются герметичные аккумуляторы большой емкости с предохранительным клапаном, срабатывающим при повышении внутреннего давления сверх допустимого.

Все никель-кадмиевые аккумуляторы, не содержащие железа в активном материале отрицательного электрода, могут быть герметизированы после проведения заряда. Железо в этих условиях взаимодействует с водой и выделяет газообразный водород.

1.12. Источники тока с биполярными пластинами

Для повышения удельных характеристик ХИТ целесообразно применение биполярных пластин. Они представляют собой подложку, с обеих сторон которой нанесены активные материалы разных полярностей. Биполярные пластины тоньше других. Однако при их применении требуется устранять утечки тока через электролит по периметру пластин. Поэтому пужна идеальная герметизация мест стыка пластин с материалом сосуда, что представляет трудности в источниках тока со щелочным электролитом, обладающим высокой капиллярной активностью.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПРОЦЕССЫ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

2.1. Энергия и емкость ХИТ. Удельные характеристики

Химические источники тока являются генераторами электрической энергии. Количественно величину энергии рассматривают как произведение фактора интенсивности — напряжения ХИТ и фактора экстенсивности — емкости или количества перенесенного электричества

$$dW = UdQ, \quad (2.1.1.)$$

где W — энергия, снимаемая при разряде ХИТ или затрачиваемая при заряде аккумулятора, Вт·ч; U — напряжение разряда ХИТ или заряда аккумулятора, В; Q — емкость, или количество электричества, снимаемое при разряде ХИТ или сообщаемое аккумулятору при заряде, А·ч.

Соответственно различают разрядную емкость или просто емкость ХИТ (Q) и зарядную емкость, сообщаемую аккумулятору при его заряде (Q_3).

Емкость, или количество электричества, представляет произведение тока (I), выражающего величину скорости электрохимической реакции при включении внешней цепи, на время протекания тока (τ).

Величина тока, отнесенная к единице кажущейся или истинной электродной поверхности, выражает плотность тока (i , А/см², А/дм²)

$$i = I/S, \quad (2.1.2.)$$

где S — величина поверхности, см², дм².

Потребители ХИТ используют генерируемую энергию в определенном диапазоне напряжений. При превышении установленной величины напряжения может происходить перекал ламп. При уменьшении напряжения ниже допустимого предела нарушается функционирование электронных схем, при питании электромотора снижается число оборотов. При низком напряжении не удастся повернуть ротор (якорь) стартера.

Существенно важны для потребителей удельные характеристики ХИТ, то есть величины энергии и емкости, приходящиеся на единицу массы и объема. Удельную энергию по массе и объему выражают соответственно

$$W_G = W/G, \quad (2.1.3)$$

$$W_V = W/V, \quad (2.1.4)$$

где W_G — удельная энергия по массе, Вт·ч/кг; W_V — удельная энергия по объему, Вт·ч/м³; G — масса ХИТ, кг; V — объем ХИТ, м³.

Аналогичные выражения получают для удельной емкости по массе и объему

$$Q_G = Q/G, \quad (2.1.5)$$

$$Q_V = Q/V, \quad (2.1.6)$$

где Q_G — удельная емкость по массе, А·ч/кг; Q_V — удельная емкость по объему, А·ч/м³.

По величинам удельной энергии можно сравнивать конструкции ХИТ различных систем. Величины удельной емкости пригодны для сравнения конструкций ХИТ в пределах одной электрохимической системы.

2.2. ЭДС. Потенциалы покоя отдельных электродов. Равновесные и стационарные потенциалы

ЭДС электрохимических систем рассчитывают на основании термодинамических данных.

Основное уравнение термодинамики, объединяющее первое и второе начала, записывают в виде

$$TdS = dU + PdV, \quad (2.2.1)$$

где T — абсолютная температура; S — энтропия; U — внутренняя энергия системы; P — давление; V — объем.

Термодинамический потенциал Гиббса (G) является характеристической функцией, выражаемой уравнением

$$G = U - TS + PV = H - TS, \quad (2.2.2)$$

где H — энтальпия.

Полный дифференциал этой функции представляет

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP. \quad (2.2.3)$$

Учитывая (2.2.1),

$$dG = -SdT + VdP. \quad (2.2.4)$$

Для изобарного процесса

$$(-\partial G/\partial T)_P = -\Delta S, \quad (2.2.5)$$

отсюда

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \quad (2.2.6)$$

Уравнение (2.2.6) известно как уравнение Гиббса-Гельмгольца.

В обратимой системе изменение термодинамического потенциала эквивалентно максимальной полезной работе ХИТ:

$$-\Delta G = nFE, \quad (2.2.7)$$

где ΔG — изменение термодинамического потенциала, представляющее разность сумм термодинамических потенциалов конечных и исходных веществ реакции разряда; n — число электронов, принимающих участие в электрохимической реакции; F — число Фарадея, 96490 Кл/г-экв; E — величина ЭДС.

Подставляя (2.2.7) в (2.2.6), получают уравнение Гиббса-Гельмгольца в виде

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT}. \quad (2.2.8)$$

При выражении ΔH в Дж (Вт·с), F в Кл (А·с) и T в К получают величину ЭДС в В.

Соответственно

$$nF \left(\frac{dE}{dT} \right) = S. \quad (2.2.9)$$

Следовательно, по измерениям ЭДС и температурного коэффициента ЭДС можно определить величины изменения энтальпии и энтропии химических реакций, протекающих ХИТ. Пользуясь табличными значениями энтальпии, энтропии, термодинамических потенциалов, вычисляют значения ЭДС и температурного коэффициента ЭДС.

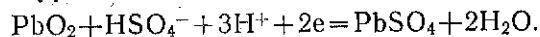
Термодинамический КПД ХИТ (η_T) выражают отношением изменения термодинамического потенциала к изменению энтальпии

$$\eta_T = \left(\frac{\Delta G}{\Delta H} \right) = 1 - T \frac{\Delta S}{\Delta H}. \quad (2.2.10)$$

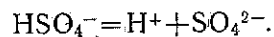
Таким образом, величина термодинамического КПД ХИТ определяется знаком и величиной изменения энтропии электрохимической реакции. Величина H всегда отрицательна. Поэтому, если величина ΔS положительна или, иначе говоря, если температурный коэффициент ЭДС возрастает с увеличением температуры, то величина η_T превышает единицу. В этом случае ХИТ выполняет роль теплового насоса, отбирая тепло из окружающей среды. Положителен температурный коэффициент ЭДС, например, для реакций окисления гидразина кислородом, перекисью водорода, протекающих в топливных элементах [33].

Система свинцового аккумулятора является классическим многократно подтвержденным экспериментально примером соответствия величин ЭДС и температурного коэффициента ЭДС термодинамическим данным [17].

На положительном электроде электрохимическая реакция выражается уравнением



Уравнение диссоциации иона HSO_4^-



Константа диссоциации $K_{\text{HSO}_4^-} = (a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) / a_{\text{HSO}_4^-}$ составляет величину порядка 0,01 при 25°C [17]. Отсюда

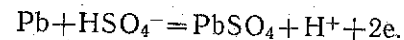
$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HSO}_4^-} = (a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}) / K_{\text{HSO}_4^-}$$

Величина потенциала составит:

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^3}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \varphi_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot K_{\text{HSO}_4^-}} = \\ &= \varphi_+^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^4 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

Здесь φ_+^0 — величина стандартного электродного потенциала относительно НВЭ, В; R — 8,314 — газовая постоянная, Дж/К·моль; T — температура, К; a — величина активности.

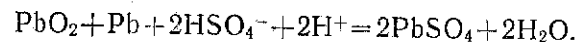
Процесс на отрицательном электроде этой системы выражается уравнением



Равновесный потенциал относительно НВЭ составит

$$\begin{aligned} \varphi_- &= \varphi_-^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} = \varphi_-^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{SO}_4^{2-}}} = \\ &= \varphi_-^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}. \end{aligned} \quad (2.2.12)$$

Суммарная реакция в системе свинцового аккумулятора будет иметь вид



Записанное уравнение соответствует теории двойной сульфатации

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} = \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{a_{\text{H}_2\text{O}}}. \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

По табличным данным средней активности растворов серной кислоты и активности воды, представляющей отношение парциального давления паров воды над водным раствором серной кислоты к давлению насыщенного пара над чистой водой при данной температуре [57], может быть вычислена величина ЭДС свинцового аккумулятора при данной степени разряженности.

Однако не всегда ЭДС и потенциалы электродов могут быть определены на основании термодинамических данных. В ряде случаев на электродах протекают сопряженные реакции. В этих случаях вместо равновесного устанавливается стационарный потенциал и соответственно сдвигается величина ЭДС.

При протекании сопряженных реакций, например, растворения металла и выделения водорода, эффективная скорость растворения металла выражается разностью плотностей тока ионизации и разряда ионов металла, а скорость выделения

водорода представляет разность плотностей тока разряда и ионизации водорода. При отсутствии внешнего тока скорости процессов растворения металла и выделения водорода равны [58]

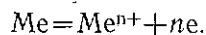
$$i_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} - i_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+} = i_{\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+}} - i_{\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}}$$

и

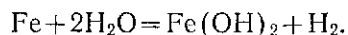
$$i_{\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2} + i_{\text{Me}^{n+} \rightarrow \text{Me}} = i_{\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{n+}} + i_{\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+}.$$

Таким образом, суммы скоростей катодных и анодных реакций равны. В ряде случаев скорости отдельных реакций малы и ими можно пренебречь. Тогда скорость реакции будет определяться анодным растворением металла и катодным выделением водорода. Величины соответствующих токов зависят как от значений равновесных потенциалов, так и от кинетических факторов: величин токов обмена, перенапряжения выделения водорода, наличия на электроде поверхностных включений металлов, характеризующихся низким перенапряжением выделения водорода, температуры, перемешивания. Например, свинец в растворе серной кислоты растворяется, выделяя водород. Однако ток обмена на свинцовом электроде достаточно велик, перенапряжение выделения водорода высокое и стационарный потенциал существенно не сдвигается в положительную сторону. Аналогично поведение цинка в щелочном растворе. Однако при наличии на поверхности цинка включений металлов группы железа, на которых перенапряжение водорода мало, стационарный потенциал цинка заметно сдвигается в положительную сторону.

При наличии на электроде равновесного потенциала имеет место протекание тока обмена и сохраняется баланс по количеству зарядов и по веществу



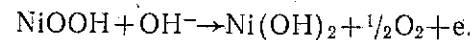
На железном электроде в щелочной среде будет происходить растворение железа с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и выделение газообразного водорода



На электроде установится стационарный потенциал, причем будет сохраняться баланс по количеству зарядов, но не будет соблюдаться баланс по веществу.

Потенциал окисноникелевого электрода в щелочной среде положительнее обратимого потенциала кислородного электро-

да, вследствие чего на нем разряжаются гидроксил-ионы с образованием газообразного кислорода [19]



Потенциал окисноникелевого электрода обусловлен концентрацией активного кислорода на поверхности зерен окислов никеля и по мере разряда гидроксил-ионов величина потенциала электрода снижается.

Следовательно, при равновесных потенциалах электродов ЭДС электрохимической системы определяется природой токообразующих материалов, температурой и концентрацией электролита, для газовых электродов — также величиной давления газа. При стационарных потенциалах электродов на ЭДС системы влияют кинетические факторы и особенно наличие поверхностных примесей, отличающихся низкой величиной перенапряжения выделения водорода.

ЭДС и потенциалы покоя отдельных электродов ХИТ относительно электродов сравнения измеряют потенциометрически в отсутствие поляризующего тока.

2.3. Поляризационные кривые. Внутреннее сопротивление

Поляризацией ХИТ называют сдвиг величин ЭДС или потенциалов отдельных электродов, наблюдаемый при подключении ХИТ к внешней электрической цепи зарядной или разрядной.

С ростом величины тока разряда увеличивается поляризация (рис. 2.1).

Если нанести данные по напряжениям и токам в момент включения на разряд аккумулятора НК-13 на график с координатами напряжение — ток, то будет получена вольт-амперная характеристика (рис. 2.2). Вольт-амперную характеристику преобладающей части систем ХИТ отличает наличие двух участков: линейного — для сравнительно больших токов и нелинейного — на котором располагаются малые по величине токи. Если экстраполировать линейный участок вольт-амперной характеристики до пересечения с осью ординат, то есть до нулевого значения тока, то на оси ординат будет получено значение условного напряжения в отсутствие тока U_0 . Величина U_0 обычно на 0,04—0,06 В ниже величины ЭДС.

Полагают, что нелинейный участок вольт-амперной характеристики обусловлен влиянием токов обмена, характерных для электродов данной системы. Чем выше токи обмена, тем

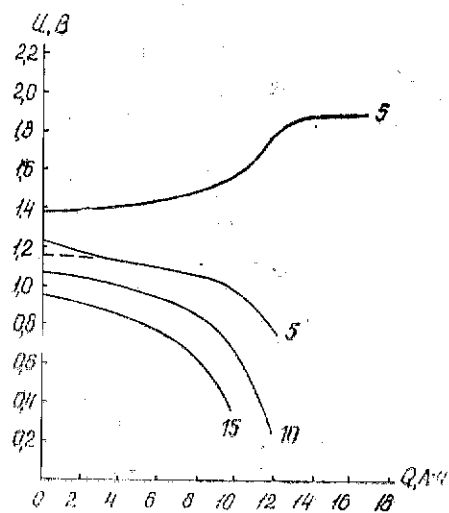


Рис. 2.1. Кривые разряда никель-кадмиевого аккумулятора НК-13 токами 5, 10 и 15 А. Сверху показана кривая заряда током 5 А

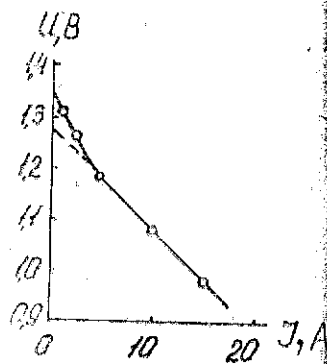


Рис. 2.2. Вольт-амперная характеристика заряженного аккумулятора НК-13

меньше воздействие малых величин тока на поляризацию [60], то есть на сдвиг величины ЭДС или потенциала электрода при включении ХИТ в электрическую цепь. Нелинейный участок в свою очередь включает начальную часть, где поляризация пропорциональна току, то есть линейный отрезок, и промежуточную часть, где поляризация пропорциональна логарифму величины тока.

Тангенс угла наклона линейного участка вольт-амперной характеристики представляет отношение изменения напряжения (ΔU) или потенциала ($\Delta \phi$) к изменению тока (ΔI):

$$(\Delta U / \Delta I) = r, \text{ Ом.} \quad (2.3.1)$$

Величина r представляет внутреннее сопротивление ХИТ и характеризует параметр ХИТ в области токов, где не ощущается воздействие токов обмена. Внутреннее сопротивление является функцией температуры и состояния заряженности.

Из линейности рассматриваемого участка вольт-амперной характеристики вытекает

$$U = U_0 - Ir. \quad (2.3.2)$$

(Необходимо избегать ошибки, подставляя вместо величины U_0 значение ЭДС).

Уточняя физический смысл U_0 , следует указать, что это значение напряжения в отсутствие тока при исключении влияния токов обмена. Величина U_0 зависит от степени заряженности и интенсивности саморазряда.

Разность напряжений аккумулятора при включении на разряд пропорциональна разности токов (см. рис. 2.1). Так, при включении аккумулятора на токи 10 и 15 А напряжения соответственно составили 1,08 и 0,98 В. По этим данным легко рассчитать сопротивление аккумулятора $\Delta U = r \cdot \Delta I$ или $(1,08 - 0,98) = r(15 - 10)$, то есть $r = (1,08 - 0,98) / (15 - 10) = 0,020 \text{ Ом}$.

При падении на разрядной кривой нелинейного участка, как при токе 5 А, для отсчета напряжения следует брать значения напряжения, полученные экстраполяцией линейного участка разрядной кривой на ось ординат [61, 62].

Заряд аккумулятора (на рис. 2.1 — верхняя кривая) также сопровождается поляризационным сдвигом. По мере сообщения аккумулятору зарядной емкости возрастает значение напряжения и наряду с зарядом аккумулятора протекает процесс электролиза воды из электролита. Достижение напряжения разложения воды характеризуется переходом на горизонтальный участок, при котором значение напряжения остается практически постоянным. Рост сопротивления на этом участке обусловлен газонаполнением электролита.

На рис. 2.3 показано изменение величин напряжения аккумулятора и потенциалов отдельных электродов. Потенциалы электродов измеряли относительно окислортутного электрода сравнения в том же растворе.

Напряжение ХИТ в данный момент равно разности потенциалов положительного и отрицательного электродов

$$U = \phi_+ - \phi_- \quad (2.3.3)$$

Измерение потенциалов электродов в процессе разряда позволяет установить знак электрода, ограничивающего емкость. Ограничителем емкости аккумулятора является положительный электрод.

На рис. 2.4 приведены напряжение и потенциалы электродов относительно кадмиевого электрода сравнения в растворе электролита при заряде свинцового аккумулятора. Обращает внимание изменение знака потенциала относительно электрода сравнения в процессе заряда отрицательного электрода.

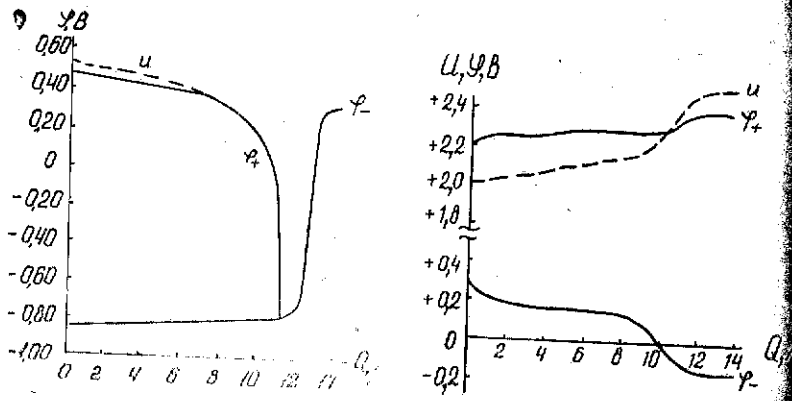


Рис. 2.3. Напряжение и потенциалы электродов относительно электрода сравнения Hg/HgO при разряде никель-кадмиевого аккумулятора

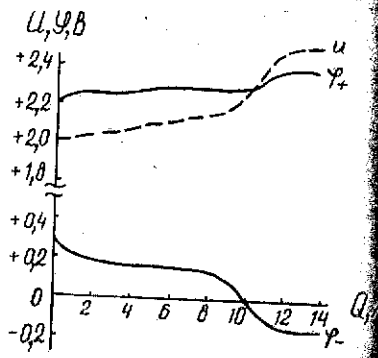


Рис. 2.4. Напряжение и потенциалы электродов относительно кадмиевого электрода сравнения при разряде свинцового аккумулятора

В конце заряда напряжение достигает величины, при которой происходит разложение воды.

Из изложенного следует, что поляризационные кривые являются основным источником информации об изменении емкости, напряжения, потенциалов отдельных электродов в внутреннем сопротивлении ХИТ. Для топливных элементов источником информации служит вольт-амперная характеристика.

Вольт-амперная характеристика показывает значения напряжений при включении ХИТ на разряд как функцию величины тока при данной степени заряженности и температуре.

2.4. Полная и относительная емкость ХИТ. Отдача аккумуляторов по емкости

При разряде ХИТ не удается снять величину емкости, рассчитанную по закону Фарадея. Мерилем полноты разряда является коэффициент использования активного материала на данном электроде (η). Полнота разряда зависит от многих факторов: величины тока, падения напряжения в внутреннем сопротивлении, температуры, образования продуктов разряда на токообразующих материалах той или иной степени сплошности, повышающих сопротивление

ограничивающих границу электрод — электролит, процессов, связанных со снижением концентрации электролита, как это имеет место в свинцовых аккумуляторах, затруднения диффузии электролита в порах и вне их, наблюдаемые в тех же аккумуляторах. На окисноникелевом и окисномарганцевом электродах имеет место концентрационная поляризация в твердой фазе [19]. Зависимость емкости от величины тока показана на рис. 2.1.

Естественно, что максимальная или полная емкость может быть получена при данной температуре, когда падение напряжения на внутреннем сопротивлении стремится к нулю. Для такого случая $U=U_0$; $Q \rightarrow Q_0$; $I r \rightarrow 0$. Так как r — величина для никель-кадмиевого аккумулятора практически определенная, то величина

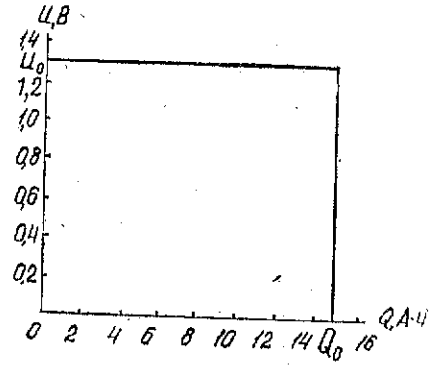


Рис. 2.5. Гипотетическая кривая разряда аккумуляторов НК-13 при $I \rightarrow 0$

тока должна стремиться к нулю. На рис. 2.5 приведена гипотетическая разрядная кривая при $I \rightarrow 0$.

Экспериментально полную емкость ХИТ определяют последовательными разрядами, уменьшающимися токами до конечного напряжения 0 В на разряде последним током. На рис. 2.6 изображена кривая разряда, проведенная

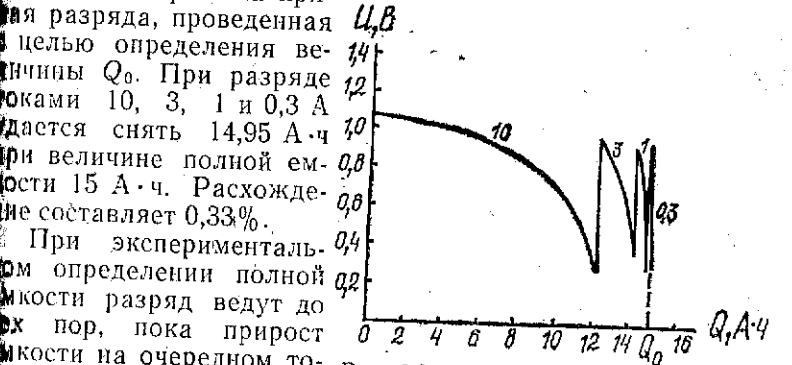


Рис. 2.6. Кривая разряда аккумулятора НК-13 уменьшающимися токами для определения полной емкости

целью определения величины Q_0 . При разряде токами 10, 3, 1 и 0,3 А удастся снять 14,95 А·ч при величине полной емкости 15 А·ч. Расхождение составляет 0,33%. При экспериментальном определении полной емкости разряд ведут до тех пор, пока прирост емкости на очередном токе (обычно уменьшенном в три раза) составит ме-

нее 1% к снятой емкости. Величина полной емкости характерна для данного аккумулятора. На другом аккумуляторе этого же типа и даже одной партии изготовления Q_0 может отличаться из-за технологического разброса, допускаемого при закладке активных материалов. Поэтому при сравнительных испытаниях нескольких аккумуляторов разными режимами предпочтительнее пользоваться не величинами абсолютной емкости, а значениями относительной емкости Q/Q_0 .

Полная емкость определяется количеством содержащегося в электроде-ограничителе емкости токообразующего материала и зависит от температуры и наработки.

Для вторичных источников тока — аккумуляторов эксплуатационной характеристикой является отдача по емкости

$$\eta_Q = Q/Q_0, \quad (2.4.1)$$

где Q — разрядная емкость, А·ч; Q_0 — зарядная емкость, А·ч.

2.5. Уравнение разряда никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисносеребряным электродом

Заряженность (разряженность) ХИТ определяется функцией $Q_0/(Q_0-Q)$ или $1/[1-(Q/Q_0)]$. Эта функция допускает изменение в диапазоне от единицы до бесконечности. В начале заряда полностью разряженного аккумулятора, когда сообщенная емкость $Q=0$, значение функции равно единице. По мере заряда Q стремится к величине Q_0 и значение рассматриваемой функции стремится к бесконечности. То же происходит при разряде. Для полностью заряженного аккумулятора снятая емкость $Q=0$ и значение функции равно единице. С течением разряда величина снятой емкости возрастает, приближаясь к значению полной емкости. В этом случае значение функции стремится к бесконечности.

На рис. 2.7 изображена зависимость функции заряженности (разряженности) от величины относительной емкости.

По мере разряда напряжение уменьшается, функция $Q_0/(Q_0-Q)$ возрастает (рис. 2.8). Следовательно,

$$-dU = \kappa d \left(\frac{Q_0}{Q_0 - Q} \right). \quad (2.5.1)$$

Проинтегрируем уравнение (2.5.1):

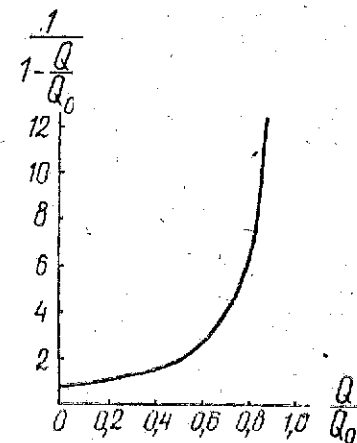


Рис. 2.7. Зависимость функции заряженности (разряженности) от величины относительной емкости

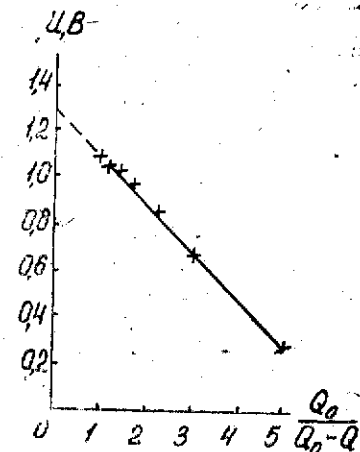


Рис. 2.8. Зависимость напряжения от величины функции разряженности никель-кадмиевого аккумулятора типа НК-13

$$-\int_{U_H}^U dU = \kappa \int_1^{\frac{Q_0}{Q_0-Q}} d \left(\frac{Q_0}{Q_0-Q} \right);$$

$$U_H - U = \kappa Q_0 / (Q_0 - Q) - \kappa; \quad U_0 - Ir - U + \kappa = \kappa Q_0 / (Q_0 - Q),$$

где U_H — напряжение в момент включения тока.

В момент включения на разряд $Q_0/(Q_0-Q) = 1$, так как $Q=0$ и $U=U_H$. Следовательно, в этот момент

$$U_0 - U_H = Ir = \kappa \quad (2.5.2)$$

(см. уравнение 2.3.2) и

$$U = U_0 - Ir Q_0 / (Q_0 - Q). \quad (2.5.3)$$

Уравнение (2.5.3) действительно для никель-кадмиевых аккумуляторов и аккумуляторов с окисносеребряным электродом [61, 63]. Оно является линейным.

Преобразуем уравнение (2.5.3)

$$(Q_0 + Q)/Q_0 = Ir / (U_0 - U). \quad (2.5.4)$$

Таким образом, относительная потеря емкости при разряде прямо пропорциональна величинам тока и сопротивления и обратно пропорциональна общему перепаду напряжения. Этот вывод показывает, что максимальная емкость (то есть минимальная относительная потеря емкости) достигается при уменьшении величины тока и снижении величин конечного

напряжения. Следовательно, относительная потеря емкости эквивалентна отношению падения напряжения на внутреннем сопротивлении к общему перепаду напряжения.

Уравнения (2.5.3) и (2.5.4) не содержат параметров, определяемых конструкцией, кроме величин Q_0 и r . Обеспечение их надлежащих величин является решающей задачей рационального проектирования аккумуляторов.

На основе уравнения (2.5.3) решается задача прогнозирования электрических характеристик никель-кадмиевых аккумуляторов и аккумуляторов с окисносеребряным электродом. Для определения связи шести факторов в рассматриваемом уравнении достаточно проведения разряда током, величина которого располагается на линейном участке вольт-амперной характеристики с последующим доразрядом для определения полной емкости.

На основании данных разряда, например током 10 А (см. рис. 2.1), и последующего доразряда с целью определения величины полной емкости (см. рис. 2.6) строят зависимость напряжение — функция степени разряженности (рис. 2.8). Наклон прямой равен величине Ir , где $I=10$ А. Экстраполяция до пересечения с осью ординат дает величину $U_0=1,28$ В.

Удобнее прогнозировать разрядную кривую по уравнению (2.5.3) путем снятия вольт-амперной характеристики для определения U_0 и r и проведения разряда уменьшающимися токами с разрядом до 0 В на последнем токе с целью определения полной емкости.

Для источников тока с практически постоянной величиной сопротивления в процессе разряда из уравнения (2.5.4) следует: $1 - (Q/Q_0) = Ir/(U_0 - U)$, $(Q/Q_0) = 1 - Ir/(U_0 - U)$ или $Q/Q_0 = (U_0 - Ir - U)/(U_0 - U)$.

Следовательно,

$$(Q/Q_0) = (U_n - U)/(U_0 - U). \quad (2.5.5)$$

Отношение Q/Q_0 представляет отдачу по емкости (η_Q):

$$\eta_Q = (Q/Q_0). \quad (2.5.6)$$

Величина $U_n - U$ выражает используемый диапазон напряжения, а $U_0 - U$ — общий перепад напряжения. Отношение этих разностей характеризует отдачу по напряжению (η_U):

$$\eta_U = (U_n - U)/(U_0 - U) \quad (2.5.7)$$

и из уравнения (2.5.5)

$$\eta_Q = \eta_U. \quad (2.5.8)$$

Следовательно, для источников тока с практически постоянным сопротивлением в процессе разряда отдача по емкости равна отдаче по напряжению.

Вольт-амперная характеристика выражает значения начального напряжения как функцию тока. Ордината при токе, равном нулю, представляет значение U_0 .

Таким образом, вольт-амперная характеристика позволяет установить значение U_n при данном токе и величину U_0 . Отдача по напряжению равна отдаче по емкости, и на основании снятия вольт-амперной характеристики и определения емкости может быть оценена полная емкость источника тока.

2.6. Поляризация

В никель-кадмиевых аккумуляторах и источниках тока с окисносеребряным электродом внутреннее сопротивление в процессе разряда меняется мало. Рассмотрим вольт-амперные характеристики никель-кадмиевого аккумулятора (рис. 2.9). После заряда и снятия 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 13 А·ч аккумулятор отключали от электрической цепи и снимали вольт-амперные характеристики при импульсных включениях на сопротивлениях 0,0008; 0,0207 и 0,0695 Ом. Длительность импульсов, устанавливаемая посредством включенного в схему реле времени, составляла 2с. Из рисунка следует, что на линейных участках вольт-амперных характеристик внутреннее сопротивление аккумулятора не изменялось. После дальнейшего разряда не образуется линейный участок вольт-амперной характеристики. В этой области проявляется отставание диффузии протонов от величин тока в твердой фазе окисноникелевого электрода [19].

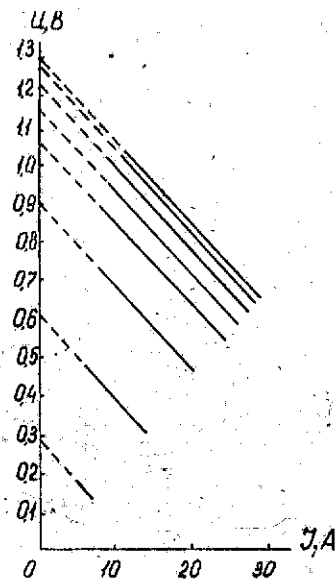


Рис. 2.9. Вольт-амперные характеристики аккумулятора НК-13 после снятия 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12 и 13 А·ч (сверху вниз)

Практическое постоянство сопротивления на аккумуляторе подтверждается линейностью зависимости напряжения от функции разряженности (см. рис. 2.8).

Из рис. 2.9 видно, что на протяжении разряда существенно снижается величина U_0 .

Ранее, исходя из линейности вольт-амперной характеристики, было показано

$$U = U_0 - Ir.$$

Линейность напряжения как функции разряженности никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисно-серебряным электродом вытекает из уравнения (2.5.3):

$$U = U_0 - (Q_0 \cdot Ir) / (Q_0 - Q).$$

Представим уравнение (2.5.3) в следующем виде:

$$U = \{U_0 - [Q_0 / (Q_0 - Q) - 1] Ir\} - Ir \quad (2.6.1)$$

или
$$U = [U_0 - \frac{Q}{Q_0 - Q} Ir] - Ir,$$

где $[U_0 - \frac{Q}{Q_0 - Q} Ir]$ — текущее значение U_0 в процессе разряда; $Q / (Q_0 - Q) \cdot Ir$ — величина поляризации при протекании тока [64].

Следовательно, поляризация никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисносеребряным электродом прямо пропорциональна величинам снятой емкости, тока и внутреннего сопротивления и обратно пропорциональна разности между полной и снятой емкостью.

При выключении поляризующего тока величина поляризации становится равной нулю. Однако процессы, связанные с выравниванием концентрации в твердой фазе, например на окисноникелевом электроде, протекают в течение десятков ч, длительно протекает выравнивание концентрации в жидкой фазе свинцовых аккумуляторов. Поэтому после отключения ХИТ от разрядной цепи наблюдают повышение ЭДС и соответствующие сдвиги потенциалов электродов, после отключения аккумуляторов от зарядной цепи — спад ЭДС и сдвиги потенциалов электродов.

Устанавливаемая величина U_0 обусловлена функцией разряженности и интенсивностью саморазряда.

2.7. Последовательное и параллельное соединение ХИТ. Величина тока при включении ХИТ на нагрузку

При последовательном соединении ХИТ одного типоразмера в количестве n штук ЭДС составит nE (В), напряжение в отсутствие тока при исключении влияния токов обмена nU_0 (В), сопротивление nr (Ом), полная емкость Q_0 (А·ч) и емкость при данном режиме разряда Q (А·ч).

Параллельное соединение источников тока эквивалентно соответственному увеличению поверхности пластин. При этом величины ЭДС и U_0 остаются неизменными, сопротивление составит r/n (Ом), емкости составят nQ_0 и nQ (А·ч).

В конструкциях ХИТ ток протекает через борн, мост и распределяется по параллельно включенным пластинам. Из пластин через электролитный зазор — в параллельно соединенные пластины противоположной полярности и оттуда ток попадает на мост и борн. Существуют конструкции ХИТ, состоящие из единичных пластин одного знака. В пластине подложка, электропроводящий и токообразующий материалы соединены параллельно.

Величина тока при включении ХИТ на нагрузку определяется суммой внутреннего сопротивления r (Ом) и сопротивления нагрузки — R (Ом)

$$I = U_0 / (r + R). \quad (2.7.1)$$

Чем больше размер ХИТ и выше его емкость, тем обычно меньше его внутреннее сопротивление.

2.8. Заряд никель-кадмиевых аккумуляторов. Эксплуатационные режимы ХИТ

Рассмотрим процесс заряда никель-кадмиевых аккумуляторов током постоянной величины. В начале заряда электричество затрачивается на окисление токообразующего материала положительного электрода и восстановление токообразующего материала отрицательного электрода. По мере заряда возрастает поляризация.

Принимаем, что поляризация процесса разложения воды пропорциональна величине R . Ток заряда может течь по двум параллельным ветвям, затрачиваясь на процесс электрохимического окисления — восстановления токообразующих материалов (I_1) и на электролиз воды ($I - I_1$). При параллельном соединении падение напряжения, обусловленное поляриза-

ей аккумулятора при заряде током I_1 и выражаемое членом $I_1 \cdot Qr / (Q_0 - Q)$, равно падению напряжения при прохождении тока I через поляризационное сопротивление заряжаемого аккумулятора и электролизную ячейку. Суммарная проводимость этих сопротивлений составит

$$\frac{Q_0 - Q}{Qr} + \frac{1}{R} = \frac{R(Q_0 - Q) + Qr}{QrR} = \frac{Q_0 - Q \left(1 - \frac{r}{R}\right)}{Qr}$$

Падение напряжения при протекании тока I составляет $I \cdot Qr / [Q_0 - Q(1 - \frac{r}{R})]$. Из равенства падений напряжений в параллельных ветвях следует, что

$$I_1 \cdot Qr / (Q_0 - Q) = I \cdot Qr / [Q_0 - Q(1 - \frac{r}{R})],$$

$$I_1 / I = (Q_0 - Q) / [Q_0 - Q(1 - \frac{r}{R})].$$

Рассмотрим граничные условия. В начале заряда при $Q \rightarrow 0$ $I_1 \rightarrow I$, то есть ток затрачивается на полезный электрохимический процесс заряда. В конце заряда при $Q \rightarrow Q_0$ $I_1 \rightarrow 0$ и, таким образом, ток затрачивается на электролиз воды,

$$I_1 = I(Q_0 - Q) / [Q_0 - Q(1 - \frac{r}{R})].$$

Учитывая, что $I_1 = \frac{dQ}{d\tau}$, где τ — длительность заряда, и подставляя это значение в последнее уравнение, получим:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{I(Q_0 - Q)}{Q_0 - Q \left(1 - \frac{r}{R}\right)}$$

Отсюда
$$\int_0^Q d\tau = \int_0^Q \frac{Q \left(\frac{r}{R} - 1\right) + Q_0}{I(Q_0 - Q)} dQ$$

и
$$\tau = \frac{r}{IR} Q_0 \ln \frac{Q_0}{Q_0 - Q} - \frac{Q_0}{I} \left(\frac{r}{R} - 1\right).$$

Так как произведение длительности заряда на ток представляет величину зарядной емкости, то

$$Q_3 = 2,3 Q_0 \frac{r}{R} \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q} + \left(1 - \frac{r}{R}\right) Q. \quad (2.8.1)$$

Уравнение (2.8.1) выражает взаимосвязь зарядной и разрядной емкости щелочного аккумулятора при заряде током по-

стоянной величины. Зная значения Q_3 , Q_0 и Q , можно определить величину отношения r/R и, следовательно, значение сопротивления процесса электролитического разложения воды (R). Уравнение (2.8.1) позволяет определить величину зарядной емкости, необходимой для сообщения заданной емкости Q при данной величине тока заряда.

На рис. 2.10 показана определенная экспериментально

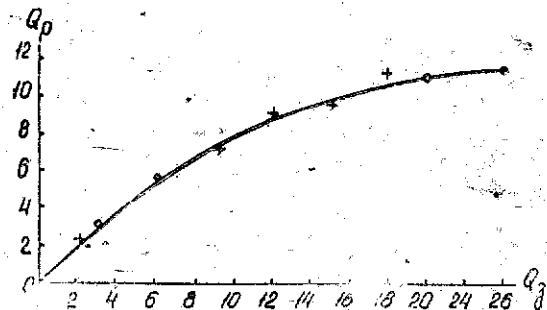


Рис. 2.10. Зависимость между разрядной и зарядной емкостями никель-кадмиевого аккумулятора: $Q_0 = 11,2$ А·ч; $r = 0,0109$ Ом; $r/R = 0,42$; $I_3 = 3$ А (+); $I_3 = 4$ А (o)

зависимости разрядной и зарядной емкостей для никель-кадмиевого аккумулятора с пластинами ламельной конструкции. Здесь $Q_0 = 11,2$ А·ч; $r/R = 0,42$. Емкости определяли последовательными разрядами уменьшающимися токами до нулевого напряжения (см. разд. 2.4).

На рис. 2.11 для того же аккумулятора показано сниже-

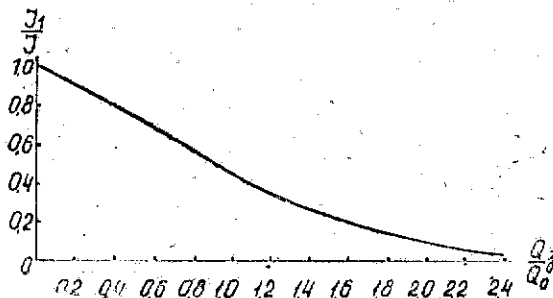


Рис. 2.11. Отношение тока, затрачиваемого на электрохимическое превращение токообразующих материалов аккумулятора, характеристики которого см. на рис. 2.10, к величине зарядного тока (I_1/I) в зависимости от отношения зарядной емкости к полной емкости аккумулятора (Q_3/Q_0)

ние отношения тока I , затрачиваемого на электрохимическое окисление—восстановление токообразующих материалов, к общему току I , проходящему через аккумулятор, в зависимости от соотношения сообщенной зарядной емкости к полной емкости аккумулятора. Отдача возрастает при снижении зарядной емкости.

При зарядах аккумуляторов с сообщением малых емкостей ограничено газовыделение и, следовательно, уменьшено вымывание активных материалов. По-видимому, по этой причине увеличивается срок службы аккумуляторов, эксплуатируемых с малой глубиной разряда. Однако следует иметь в виду, что перезаряды аккумуляторов приводят к уменьшению саморазряда [65]. При длительных зарядах в концентрированных растворах едкого кали при повышенных плотностях тока создаются благоприятные условия для образования на окисленикелевом электроде структуры γ -NiOOH, отличающейся высокой стабильностью во времени по сравнению со структурой β -NiOOH [53].

Разрядная кривая никель-кадмиевого аккумулятора выражается уравнением (2.5.3)

$$U = U_0 - Q_0 I r / (Q_0 - Q).$$

Уравнение зарядной кривой имеет вид

$$U = U_0 + Q_0 I r / (Q_0 - Q). \quad (2.8.2)$$

Уравнение (2.8.2) выражает сравнительно медленный рост напряжения при малых значениях Q и относительное нарастание при значениях $Q \rightarrow Q_0$. Поэтому, с ростом поляризации процессы электрохимического окисления—восстановления токообразующих материалов существенно замедляются и превалирующим становится процесс электролиза воды. Величина напряжения электролиза воды как функция тока подчиняется тафелевской зависимости. Для аккумулятора, соотношение зарядной и разрядной емкости которого приведено на рис. 2.10, экспериментальные кривые заряда токами 3 и 4 А показаны на рис. 2.12. Расчет величин напряжения по уравнению 2.8.2 для $Q_0 = 11,2$ А·ч и $U_0 = 1,37$ В согласуется с экспериментальными данными при значении внутреннего сопротивления $r = 0,0275$ Ом, что выше величины, определенной по наклону вольт-амперной характеристики (0,0109 Ом) в 2,52 раза. Различие в величинах внутреннего сопротивления в процессах заряда и разряда обусловлено газонаполнением в аккумуляторах при их заряде.

Горизонтальные участки зарядных кривых, соответствующие

преимущественной затрате электричества на электролиз воды (рис. 2.12), описываются уравнением

$$U = 1,51 + 0,56 \lg I. \quad (2.8.3)$$

Уравнение (2.8.3) действительно для токов заряда 3, 4 и 5 А на аккумуляторе; характеристики которого приведены на рис. 2.10, 2.11 и 2.12.

На основании уравнения (2.8.2) по зарядным кривым (см. рис. 2.12) может быть рассчитана энергия, затрачиваемая на заряд аккумулятора (W). Кривые состоят из участка, соответствующего уравнению (2.8.2), и близкого к горизонтальному участка, на котором преобладает процесс электролитического разложения воды. Для первого участка доля энергии (W_1) определяется площадью, ограниченной кривой. Доля второго участка (W_2) выражается площадью, ограниченной прямой до указанного значения Q_3 .

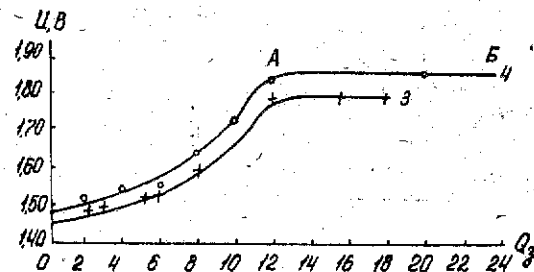


Рис. 2.12. Поляризационные кривые аккумулятора, характеристики которого приведены на рис. 2.10, при заряде токами 3 и 4 А

и из уравнения (2.8.2)

$$dW_1 = U dQ \quad \text{и из уравнения (2.8.2)}$$

$$\int_0^{Q_A} dW_1 = \int_0^{Q_A} \left(U_0 + \frac{Q_0 I r}{Q_0 - Q} \right) dQ,$$

$$W_1 = U_0 Q_A - Q_0 I r \ln \left| \frac{Q_0 - Q_A}{Q_0} \right| = U_0 Q_A - Q_0 I r \ln \frac{Q_0 - Q_A}{Q_0}$$

$$\text{или } W_1 = U_0 Q_A + 2,3 Q_0 I r \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q_A}. \quad (2.8.4)$$

На участке, ограниченном близкой к прямой линией, энергия W_2 составит:

$$W_2 = \frac{U_A - U_B}{2} (Q_B - Q_A). \quad (2.8.5)$$

Общая затрата энергии на заряд будет равна

$$W = W_1 + W_2 = U_0 Q_A + 2,3 Q_0 I r \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q_A} + \frac{U_A - U_B}{2} (Q_B - Q_A) \quad (2.8.6)$$

Под эксплуатационным режимом разряда понимают сочетание значений тока или сопротивления внешней цепи при разряде, величины конечного напряжения и температуры окружающей среды [59].

ХИТ эксплуатируют в широком многообразии условий в транспортных средствах аккумуляторная батарея соединена параллельно с генератором и при достижении определенной величины напряжения на генераторе последний заряжает батарею. Ток заряда I составляет

$$I = (U_r - U_{\text{бат}}) / r, \quad (2.8.7)$$

где U_r — напряжение на клеммах генератора; $U_{\text{бат}}$ — напряжение на клеммах батареи; r — сопротивление батареи.

Напряжение при заряде на батарее из аккумуляторов окисноникелевым и окисносеребряным электродом равно

$$U_{\text{бат}} = U_0 + Q_0 I r / (Q_0 - Q)$$

и ток заряда

$$I = [U_r - U_0 - (Q / (Q_0 - Q))] / r. \quad (2.8.8)$$

Это уравнение действительно для заряда при постоянном напряжении. Для полностью разряженного аккумулятора когда $Q = 0$, ток в момент включения составит

$$\begin{aligned} I &= (U_r - U_0 - I r) / r, \\ I &= (U_r - U_0) / 2r. \end{aligned} \quad (2.8.9)$$

Величина тока при наличии в аккумуляторе емкости Q выразится уравнением, выводимым из уравнения (2.8.7)

$$I = (U_r - U_0) (Q_0 - Q) / [r(2Q_0 - Q)]. \quad (2.8.10)$$

Для выявления связи между величинами емкости и длительности заряда необходимо решить уравнение (2.8.7), учитывая, что $dQ = I d\tau$ и $I = (dQ/d\tau)$:

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{U_r - U_0}{r} - \frac{Q_0}{Q_0 - Q} \frac{dQ}{d\tau},$$

$$\frac{dQ}{d\tau} = \frac{U_r - U_0}{r \left(1 + \frac{Q_0}{Q_0 - Q}\right)},$$

$$d\tau = \frac{r}{U_r - U_0} \left(1 + \frac{Q_0}{Q_0 - Q}\right) dQ,$$

$$\int_0^{\tau} d\tau = \frac{r}{U_r - U_0} \int_0^Q dQ + \frac{r Q_0}{U_r - U_0} \int_0^Q \frac{dQ}{Q_0 - Q},$$

$$\tau = \frac{r}{U_r - U_0} Q - \frac{r Q_0}{U_r - U_0} \ln(Q_0 - Q) \Big|_0^{Q_0},$$

$$\tau = \frac{r}{U_r - U_0} (Q_0 - Q_0 \ln \frac{Q_0 - Q}{Q_0}),$$

или
$$\tau = \frac{r}{U_r - U_0} \left(Q + 2,3 Q_0 \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q} \right). \quad (2.8.11)$$

На рис. 2.13 показана кривая изменения тока при заряде никель-кадмиевого аккумулятора типа НК-13 при постоянном напряжении 1,65 В, рассчитанная по уравнению (2.8.8). На рис. 2.14 показано изменение тока во времени в этих же условиях, рассчитанное по уравнению (2.8.11).

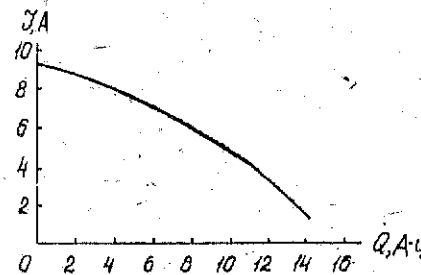


Рис. 2.13. Изменение тока как функции емкости при заряде никель-кадмиевого аккумулятора при постоянном напряжении 1,65 В

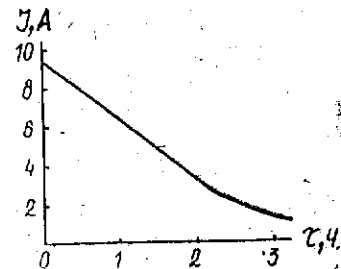


Рис. 2.14. Изменение тока во времени при заряде аккумулятора НК-13 при постоянном напряжении 1,65 В

Заряд аккумуляторов при постоянном напряжении отличается от заряда током постоянной величины значительным сокращением длительности заряда. Поскольку на полностью заряженных аккумуляторах в условиях заряда при постоянном напряжении величина тока стремится к нулю, батареи предназначенные, например, для аварийной службы, связанной с отключением стационарного источника электроэнергии, подсоединяют к генератору. При постоянном напряжении на генераторе потребляется ток, компенсирующий саморазряд и емкость, затраченную при предшествующем использовании батареи под нагрузкой.

При заряде током постоянной величины с целью уменьшения разогрева аккумуляторов прибегают к ступенчатому режиму. Суть его заключается в том, что на второй ступени заряда используют ток меньшей величины. При этом соответственно снижается поляризация и величина зарядного напряжения.

Во многих случаях эксплуатации используют сочетание аккумуляторной батареи с солнечной батареей, электрохимического генератора на основе топливных элементов с аккумуляторной батареей, батареи из аккумуляторов с аprotонным электролитом, например с никель-кадмиевой батареей, двигателя внутреннего сгорания с аккумуляторной батареей. Применение таких гибридных систем обусловлено тем, что солнечные батареи, некоторые электрохимические генераторы, батареи с аprotонным электролитом не могут разряжаться большими по величине токами. В этом случае источники энергии заряжают аккумуляторную батарею посылными для них токами, а разряд во внешнюю цепь происходит от борнов параллельно соединенной аккумуляторной батареи. Например, топливо в автомобильных двигателях внутреннего сгорания, эксплуатируемых при постоянном числе оборотов, сгорает полнее, выделяя минимальное количество вредных компонентов. При этом генератор, насаженный на вал двигателя, заряжает аккумуляторную батарею, которая отдает энергию при необходимости преодоления подъема или ускорения автомобиля.

2.9. Прогнозирование сложных режимов разряда никель-кадмиевых аккумуляторов

Некоторые режимы разряда характеризуются изменяющимися величинами тока и длительности разряда. Рассмотрим два примера сложных режимов разряда. Например, раз-

ряд для запусков мощного двигателя режимом: 1000 А 2с; 800 А 7 с; 600 А 14 с; 400 А 10 с; 200 А 12 с. Требуется построить кривую изменения напряжения в зависимости от снимаемой емкости. Для осуществления пусков воспользуемся никель-кадмиевой батареей со следующими параметрами: количество аккумуляторов в батарее — 20; внутреннее сопротивление одного аккумулятора — 0,001 Ом; полная емкость — 30 А·ч; напряжение в отсутствие тока при исключении влияния токов обмена на одном аккумуляторе — 1,30 В (см. табл. 2.1).

Таблица 2.1

Величины снимаемых емкостей при заданных токах

Ток, А	1000	800	600	400	200
Длительность разряда, с	2	7	14	10	12
Снимаемая емкость, А·ч	0,56	1,56	2,33	1,11	0,67

Суммарно за один пуск снимается 6,23 А·ч.

С помощью уравнения (2.5.3) рассчитываем величины напряжений в начале и конце разряда (в необходимых случаях рассчитывают промежуточные значения) для каждого тока. Для начала разряда

$$U = 1,30 + 20 - (30 \cdot 1000 \cdot 0,001 \cdot 20) / (30 - 0) = 6,0 \text{ В,}$$

в конце разряда током 1000 А

$$U = 26 - (30 \cdot 1000 \cdot 0,020) / (30 - 0,56) = 5,6 \text{ В,}$$

в начале разряда током 800 А

$$U = 26 - (30 \cdot 800 \cdot 0,020) / (30 - 0,56) = 9,7 \text{ В,}$$

в конце разряда током 800 А

$$U = 26 - (30 \cdot 800 \cdot 0,020) / (30 - 0,56 - 1,56) = 8,8 \text{ В,}$$

в начале разряда током 600 А

$$U = 26 - (30 \cdot 600 \cdot 0,020) / (30 - 2,12) = 13,1 \text{ В,}$$

в конце разряда током 600 А

$$U = 26 - (30 \cdot 600 \cdot 0,020) / (30 - 2,12 - 2,33) = 11,9 \text{ В,}$$

в начале разряда током 400 А

$$U = 26 - (30 \cdot 400 \cdot 0,020) / (30 - 4,45) = 16,7 \text{ В,}$$

в конце разряда током 400 А

$$U = 26 - (30 \cdot 400 \cdot 0,020) / (30 - 4,45 - 1,11) = 16,2 \text{ В,}$$

в начале разряда током 200 А

$$U = 26 - (30 \cdot 200 \cdot 0,020) / (30 - 5,56) = 21,1 \text{ В,}$$

в конце разряда током 200 А

$$U = 26 - (30 \cdot 200 \cdot 0,020) / (30 - 5,56 - 0,67) = 20,9 \text{ В.}$$

При отсчете данных для второго пуска от величины Q стоящей в знаменателе, следует вычесть емкость, снятую на первом пуске, то есть 6,23 А·ч. Ход последующих расчетов сохранится. На рис. 2.15 приведены кривые для двух пусков никель-кадмиевой батареи.

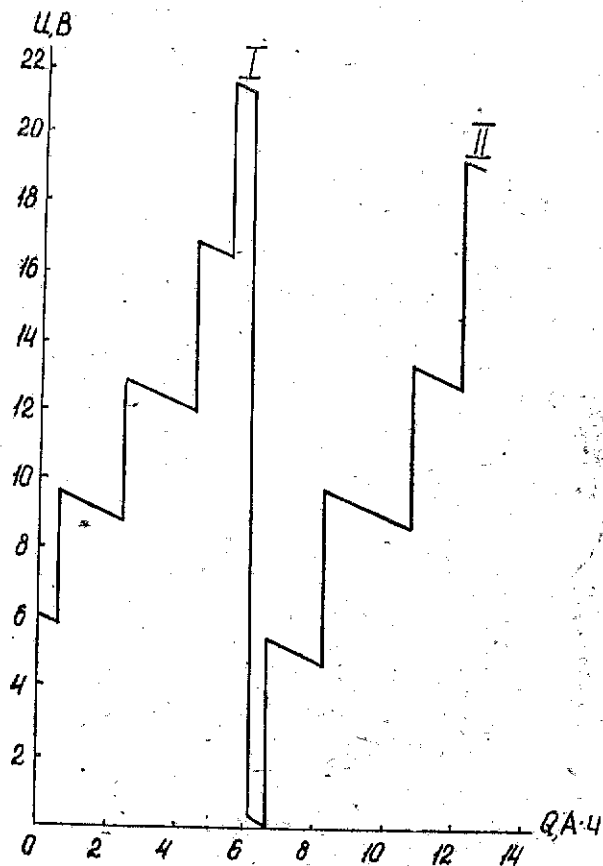


Рис. 2.15. Изменение напряжения никель-кадмиевой батареи в процессе первого и второго пусков токами 1000, 800, 600, 400 и 200 А

В качестве второго примера рассмотрим программу последовательных разрядов аккумулятора НК-13 токами 15 А в течение 6 мин и 5 А в течение 30 мин (рис. 2.16). Снимаемые емкости составляют 1,5 и 2,5 А·ч соответственно. Аккумулятор характеризуется величинами полной емкости $Q_0 = 15$ А·ч, внутренним сопротивлением $r = 0,020$ Ом и напряжением в отсутствие тока $U_0 = 1,28$ В. Вначале составляют расчетные таблицы для вычерчивания разрядных кривых в координатах напряжение — емкость при токах разряда 15 и 5 А в соответствии с уравнением (2.5.3). Уравнение (2.5.3) применительно к току 15 А имеет вид

$$U = 1,28 - (15 \cdot 15 \cdot 0,020) / (15 - Q) = 1,28 - 4,5 / (15 - Q),$$

при токе 5 А

$$U = 1,28 - (15 \cdot 5 \cdot 0,020) / (15 - Q) = 1,28 - 1,5 / (15 - Q).$$

По данным табл. 2.2 вычерчивают пунктиром разрядные кривые для заданных токов и соединяют вертикалями точки перехода от одного тока к другому, после чего обводят сплошной линией участки общей разрядной кривой (см. рис. 2.16).

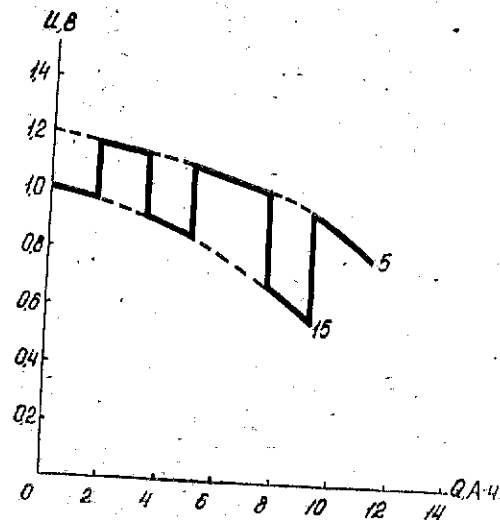


Рис. 2.16. Изменение напряжения на аккумуляторе НК-13 при разряде токами 15 и 5 А (сплошная линия)

Таблица 2.2

Расчет зависимости напряжения от снятой емкости

Q	0	2	4	6	8	10	12
15 - Q	15	13	11	9	7	5	3
4,5/(15-Q)	0,30	0,35	0,41	0,50	0,64	0,90	
U для тока 15А	0,98	0,93	0,87	0,78	0,64	0,38	
1,5/(15-Q)	0,10	0,12	0,14	0,17	0,21	0,30	0,50
U для тока 5А	1,18	1,16	1,14	1,11	1,07	0,98	0,78

Использование описанных методик позволяет заменить достаточно простым расчетом экспериментальное воспроизведение заданных сложных режимов разряда никель-кадмиевых аккумуляторов.

2.10. Энергия, снимаемая при разряде ХИТ. Отдача аккумуляторов по энергии (КПД)

Энергия, снимаемая при разряде ХИТ и сообщаемая при заряде аккумуляторов (W , Вт·ч), равна произведению емкости (Q , А·ч) на величину среднего напряжения ($U_{\text{ср}}$, В) соответственно при разряде или заряде. Иначе говоря, величина энергии аппроксимируется площадью, ограниченной кривой в координатах напряжение — емкость по заданной величине емкости Q ,

$$W = QU_{\text{ср}} \quad (2.10.1)$$

Величину энергии рассчитывают, пользуясь методом графического интегрирования. Для никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисносеребряным электродом величина энергии, снимаемой при разряде, может быть рассчитана по уравнению

$$dW = UdQ \quad (2.10.2)$$

При разряде оговоренных выше систем источников тока

$$U = U_0 - Q_0 Ir / (Q_0 - Q) \quad (2.5.3)$$

Следовательно,

$$dW = \left(U_0 - \frac{Q_0 Ir}{Q_0 - Q} \right) dQ,$$

$$W = \int_0^Q \left(U_0 - \frac{Q_0 Ir}{Q_0 - Q} \right) dQ,$$

$$W = U_0 Q + Q_0 Ir \ln(Q_0 - Q) \Big|_0^Q = U_0 Q + Ir Q_0 \ln \frac{Q_0 - Q}{Q_0}$$

или

$$W = U_0 Q - 2,3 Q_0 Ir \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q} \quad (2.10.3)$$

Аналогичное уравнение для расчета энергии, снимаемой при разряде аккумуляторов с серебряным электродом, приведено в [63].

Энергия, сообщаемая никель-кадмиевому аккумулятору и аккумулятору с окисносеребряным электродом при заряде током постоянной величины, выражается уравнением

$$W_3 = U_0 Q_A + 2,3 Q_0 Ir \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q_A} + \frac{U_A + U_B}{2} (Q_3 - Q_A) \quad (2.8.6)$$

Отдача аккумулятора по энергии или коэффициент полезного действия аккумулятора (η_3) выражается отношением энергии, снимаемой при разряде (W_p , Вт·ч), к энергии, сообщаемой при разряде (W_3 , Вт·ч):

$$\eta_3 = \frac{W_p}{W_3} = \frac{U_{p \text{ ср}} Q_p}{U_{3 \text{ ср}} Q_3} = \frac{U_{p \text{ ср}}}{U_{3 \text{ ср}}} \eta_r, \quad (2.10.4)$$

где Q_p и Q_3 — величины разрядной и зарядной емкости, А·ч; $U_{p \text{ ср}}$ и $U_{3 \text{ ср}}$ — средние значения разрядного и зарядного напряжения, В;

$\eta_r = (Q_p / Q_3)$ — отдача по емкости.

2.11. Максимальная мощность. Условие ее снятия. Удельная мощность

Максимальная мощность ХИТ требуется для обеспечения кратковременных импульсных нагрузок, в частности при пусках.

Мощность (P , Вт) представляет произведение величины напряжения и тока

$$P = UI \quad (2.11.1)$$

Напряжение ХИТ включает падение напряжения на полезной нагрузке с сопротивлением (R , Ом) и потерю на внутреннем сопротивлении (r , Ом):

$$U_0 = I(R + r). \quad (2.11.2)$$

Полезная мощность ($P_{\text{пол}}$, Вт), то есть доля мощности используемая при включении ХИТ на внешнюю нагрузку составляет

$$P_{\text{пол}} = U_0 I - I^2 r. \quad (2.11.3)$$

Для определения экстремума функции возьмем первую производную по току и приравняем ее нулю

$$P'_{\text{пол}} = U_0 - 2Ir = 0.$$

Отсюда $U_0 = 2Ir$ и, следовательно, условием получения максимальной мощности является равенство внутреннего сопротивления сопротивлению нагрузки $r = R$.

Из уравнения (2.3.2) для вольт-амперной характеристики следует, что

$$I = (U_0 - U)/r.$$

Подставляя последнее уравнение в уравнение (2.11.1) получим:

$$P = (U_0 U - U^2)/r.$$

Вновь возьмем первую производную последней функции по напряжению и приравняем ее нулю, чтобы получить экстремальное значение напряжения:

$$P' = (U_0 - 2U)/r = 0,$$

отсюда

$$U_{\text{макс}} = U_0/2. \quad (2.11.4)$$

При $U = U_0/2$ величина тока составит

$$I = \frac{U_0 - \frac{U_0}{2}}{r} = U_0/2r. \quad (2.11.5)$$

Следовательно,

$$P_{\text{макс}} = U_{\text{макс}} \cdot I = \frac{U_0}{2} \cdot \frac{U_0}{2r} = \frac{U_0^2}{4r} \quad (2.11.6)$$

Для определения величины $P_{\text{макс}}$ достаточно снять вольт-амперную характеристику при заданной температуре, поскольку величина внутреннего сопротивления ХИТ (r , Ом) является функцией температуры.

Удельная мощность ХИТ выражается уравнениями

$$P_G = U_0^2/4rG, \quad (2.11.7)$$

$$P_V = U_0^2/4rV, \quad (2.11.8)$$

где P_G — удельная мощность по массе, Вт/кг; P_V — удельная мощность по объему, Вт/дм³; G — масса, кг; V , дм³ — объем ХИТ.

2.12. Изменение сопротивления металлических пластин при поляризации

При поляризации металлических пластин происходит растворение или осаждение металла, являющегося токообразующим материалом. Соответственно увеличивается или уменьшается сопротивление пластины. Рассмотрим количественные соотношения, обусловленные поляризацией такой пластины

$$R_{\text{ме}} = \rho^* l/S = \rho^* l/b\delta, \quad (2.12.1)$$

где $R_{\text{ме}}$ — сопротивление металлического токообразующего материала в пластине, Ом; ρ^* — удельное сопротивление дисперсного металлического порошка, Ом·см; l — высота пластины, см; S — площадь сечения пластины, см², b — ширина, см; δ — толщина пластины, см.

В процессе поляризации снимается или сообщается емкость

$$Q = \Delta G/q, \quad (2.12.2)$$

где ΔG — количество растворенного или осажденного металла, г; q — электрохимический эквивалент металла, г/А·ч. В каждый момент на пластине находится металла

$$G = G_0 - qQ, \quad (2.12.3)$$

где G_0 — количество металла в пластине до начала поляризации,

$$G = \gamma b \delta l, \quad (2.12.4)$$

где γ — плотность металла, г/см³,

$$\delta = G/(\gamma b l). \quad (2.12.5)$$

Подставляя уравнение (2.12.5) в (2.12.1), получаем:

$$R_{\text{ме}} = \rho^* l^2 \gamma / G. \quad (2.12.6)$$

Подставляя значение G из (2.12.3) в (2.12.6), получаем:

$$R_{\text{ме}} = \rho^* l^2 \gamma / (G_0 - qQ). \quad (2.12.7)$$

Из уравнения (2.12.7) следует, что в процессе разряда

$$R_{Me}(G_0 - qQ) = \rho * l^2 \gamma. \quad (2.12.8)$$

В правой части уравнения (2.12.8) все члены являются постоянными величинами. Следовательно, уравнение (2.12.8), представляющее в левой части произведение двух переменных, описывается гиперболой. Это подтверждается экспериментальными данными, полученными при исследовании ламелей кадмиевого электрода [66].

Отсутствие практически ощутимого воздействия увеличения сопротивления металлических электродов в процессе разряда на сопротивление никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисносеребряным электродом обусловлено тем, что сопротивление металлической пластины параллельно подсоединено к сопротивлению токоотвода и тем, что удельное сопротивление дисперсного металлического осадка более чем на порядок выше удельного сопротивления монолитного металла, что приводит к уменьшению доли, вносимой сопротивлением металла, в общее сопротивление пластины.

По экспериментальным данным, сопротивление на отрицательном блоке никель-кадмиевого аккумулятора ламельной конструкции типа НК-80 составляет около 5% общего сопротивления аккумулятора.

2.13. Влияние температуры на поляризацию ХИТ

Температура, воздействуя на вязкость жидкостей, влияет на подвижность ионов и, следовательно, на сопротивление электролитов. Сопротивление металлов уменьшается при понижении температуры. Графит и полупроводники, представителями которых являются некоторые катодные материалы (окислы никеля, марганца, серебра) уменьшают сопротивление с ростом температуры.

Преобладающую долю во внутреннем сопротивлении ХИТ (например, в никель-кадмиевых аккумуляторах с ламельной конструкцией пластин более 60%) вносит электролит. Поэтому изменение сопротивления электролита под воздействием температуры обуславливает величину сопротивления ХИТ.

Снижение температуры обуславливает уменьшение скоростей реакций и использования активных материалов.

Температура влияет на величины перенапряжения выделения водорода и кислорода. С ростом температуры величины перенапряжения снижаются, и выделение водорода начи-

нается при смещенных в положительную сторону величинах потенциала, а кислорода — при потенциалах, более отрицательных, чем при нормальной температуре.

Со снижением температуры увеличивается сопротивление ХИТ и уменьшается величина экспериментально определяемой полной емкости. Разряд идет при пониженных напряжениях за счет увеличения падения напряжения на внутреннем сопротивлении. Ход разрядных кривых при низких температурах напоминает течение разряда большими токами.

Характеристики ХИТ определяет природа и концентрация электролита. При низких температурах применяют электролиты повышенной плотности, исключающие возможность выпадения твердой фазы. В летних условиях предписываемые плотности электролитов никель-кадмиевых и свинцовых аккумуляторов ниже, чем зимой.

Для повышения перенапряжения выделения кислорода на окисноникелевом электроде в раствор едкого кали вводят добавку едкого лития. Однако при низких температурах емкость выше, если используют раствор едкого кали повышенной плотности. В условиях систематической эксплуатации при температурах выше 30°C следует применять раствор едкого натра с добавкой едкого лития.

Из-за снижения перенапряжения выделения водорода и кислорода с ростом температуры затрудняется заряд аккумуляторов, поскольку существенная доля электричества затрачивается на выделение газов. Это особенно сильно проявляется при заряде окисноникелевого и железного электродов. По этой же причине облегчается выделение водорода и кислорода на электродах ХИТ в разомкнутой цепи.

Для расширения температурного диапазона эксплуатации ХИТ в конструкции батарей вводят нагреватели, подключаемые к внешней сети. В условиях низких температур аккумуляторы с окисносеребряным электродом накоротко замыкают, чтобы нагреть электролит за счет выделения тепла Ленца — Джоуля [67]. Прохождение тока приводит к повышению температуры ХИТ и может обусловить повышение напряжения в процессе разряда.

Если ХИТ полностью разрядить при низких температурах, затем выдержать при нормальных температурах и вновь разрядить, то суммарная емкость будет соответствовать емкости, снимаемой тем же током при нормальной температуре.

При экспериментальном исследовании разряда никель-кадмиевых аккумуляторов с ламельной конструкцией пластин типов НК-125, НК-80, НК-55 при +20, -10, -20, -30

и -40°C наблюдают наличие линейной зависимости полной емкости от температуры разряда и такую же зависимость внутреннего сопротивления аккумуляторов от удельного сопротивления электролита.

2.14. Действие вредных примесей

Примеси в активных материалах оказывают существенное влияние на емкость и наработку ХИТ. Например, содержание таллия в кадмии в сотых долях процента приводит к резкому снижению срока службы отрицательного электрода, сводя его к десяткам вместо сотен и тысяч циклов в отсутствии таллия. Проведенными рентгенографическими исследованиями [68] было показано, что таллий способствует агломерации кристаллитов кадмия, приводящей к существенному сокращению истинной поверхности отрицательного электрода. Вредное действие на активный материал окисно-никелевого электрода оказывают сотые доли процента магния, железа, кремния (кремний выделяется из золы графита).

Представляет интерес предположение, выдвинутое В. М. Розовским и Н. А. Соловьевой [69, 70], о механизме отравляющего действия примесей на железный электрод. Примеси ионов, близких по размеру ионного радиуса к двухвалентному иону железа, располагаются в вакансиях решетки гидрата железа. Если их потенциал отрицательнее потенциала катодного восстановления Fe^{2+} , то они движутся к междофазной границе, затрудняя движение ионов Fe^{2+} . Создается поляризация ионов Fe^{2+} в твердой фазе, приводящая к уменьшению емкости электрода. Такое объяснение экспериментально подтверждено испытаниями железного электрода с примесями кальция, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля, меди, стронция и бария. Перечисленные катионы за исключением двух последних близки по размерам ионного радиуса к железу. Металлы, потенциалы которых отрицательнее потенциала железа в щелочной среде оказываются вредными примесями, уменьшающими емкость железного электрода. Стронций и барий, существенно превышающие размер иона железа, не влияют на емкость. Ионы кобальта, никеля и меди, потенциал которых положительнее чем потенциал железа, являются активаторами, увеличивающими емкость железного электрода.

Вредными примесями на электродах-катализаторах топливных элементов служат содержащиеся в топливных газах примеси серы, цианидов, соединения ванадия и мышьяка, адсорбирующиеся на активных центрах и отключающие послед-

ние от катализа ионизации водорода. Предлагается очистку от примесей осуществлять пропусканием в поток электролита коллоидального палладия, катализирующего реакции окисления указанных примесей [11].

Вредное действие оказывает карбонизация щелочных электролитов, приводящая к существенному росту сопротивления. В герметичных аккумуляторах углекислого газа попадает в электролит из гидрата закиси никеля, на котором она в процессе технологии адсорбируется и десорбируется, переходя в электролит [71]. Источником углекислоты в аккумуляторах с металлокерамическими пластинами является продукт окисления соляровой фракции, содержащейся в активном материале кадмиевого электрода [72].

При низких температурах особо вредной примесью в электролите щелочных аккумуляторов является сернистый калий, выпадающий в твердую фазу и экранирующий поверхность пластин.

2.15. Саморазряд. Сохранность ХИТ в заряженном состоянии. Физико-химические принципы имитации саморазряда

Саморазрядом называют самопроизвольную потерю емкости ХИТ в разомкнутой цепи. Саморазряд обусловлен:

физико-химическими процессами, протекающими на электродах ХИТ;

образованием мостиков с проводимостью первого рода, главным образом в материале сепарации;

«челночными» реакциями окисления — восстановления содержащихся в электролите катионов и анионов, обладающих переменной валентностью и переменной окисленностью;

образованием электролитных мостиков на крышках отдельных свинцовых аккумуляторов и в цепи батарей ХИТ любых систем, особенно при применении заливки крышек элементов в батареях сплошным слоем мастики и при плотной сборке элементов в батарее;

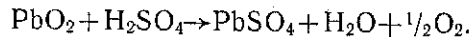
наличием случайно находящихся в батарее проводников первого рода.

2.15.1. Физико-химические процессы, протекающие на электродах ХИТ при разомкнутой цепи

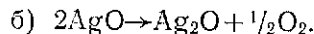
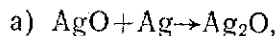
Электроды ХИТ в заряженном состоянии существенно отдалены от состояния термодинамического равновесия и на них протекают процессы, направленные на снижение степени

окисленности катодных материалов и повышение степени окисленности анодных материалов. Особенно интенсивно проявляются названные процессы при повышенных температурах.

Так, на положительном электроде свинцового аккумулятора протекает реакция разложения двуокиси свинца с выделением газообразного кислорода [17]:

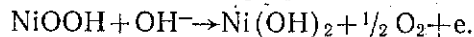


В источниках тока с окисносеребряным электродом саморазряд указанного электрода обусловлен протеканием двух реакций [73]:



Вследствие протекания реакции (а) снижается разрядное напряжение из-за сокращения длительности разряда, соответственно уменьшению емкости AgO , и удлиняется участок, обусловленный разрядом Ag_2O , протекающий при более низком значении напряжения. Из-за протекания реакции (б) емкость окисносеребряного электрода уменьшается на величину, эквивалентную количеству выделившегося кислорода.

Потенциал окисноникелевого электрода положительнее потенциала обратимого кислородного электрода, поэтому на первом может идти реакция разряда гидроксил-ионов с выделением газообразного кислорода, сопровождающаяся восстановлением окислов никеля [19]



При протекании описанной реакции снижается потенциал окисноникелевого электрода и теряется емкость, эквивалентная выделившемуся количеству кислорода. Потенциал электрода при данной температуре уменьшается согласно уравнению, приводимому в [74]:

$$\varphi = A - b \lg \tau, \quad (2.15.1.1)$$

где φ — потенциал окисноникелевого электрода, В; A и b — постоянные; τ — длительность саморазряда, ч.

Величина b является функцией температуры.

Потеря емкости (Q_n , А·ч), обусловленная выделением кислорода, выражается уравнением

$$Q_n = K\tau^n, \quad (2.15.1.2)$$

где K — постоянная, зависящая от величины зарядной емкости и температуры; n — постоянная.

Скорость саморазряда, или ток саморазряда (I_c , А), выражается уравнением

$$I_c = \frac{dQ_n}{d\tau} = nK\tau^{n-1}. \quad (2.15.1.3)$$

Рассмотрение приведенных уравнений показывает, что ток саморазряда на окисноникелевом электроде экспоненциально уменьшается при снижении потенциала согласно уравнению

$$I_c = e \frac{\varphi - A}{M} \quad (2.15.1.4)$$

где A и M — постоянные, причем величина M является функцией температуры.

Потенциал окисноникелевого электрода уменьшается с ростом концентрации щелочного электролита. Поэтому аккумуляторы, предназначенные для хранения в заряженном состоянии, заливают раствором едкого кали повышенной плотности.

По мере снижения потенциала окисноникелевого электрода замедляется разряд ионов гидроксила с образованием газообразного кислорода. В этом состоянии на окисноникелевом электроде, как и на окисномарганцевом, применяемом в первичных источниках тока, на котором потенциал отрицательнее потенциала обратимого кислородного электрода, протекает реакция непосредственного взаимодействия окислов металлов, содержащих активный кислород, с прилегающими поверхностями графита или металлокерамической основы [39, 40, 41].

Окисление электропроводящего материала обуславливает, во-первых, нарушение контакта между токообразующим и электропроводящим материалами и соответственное уменьшение полной емкости. Во-вторых, ослабление контакта и уменьшение массы электропроводящего материала увеличивает электрическое сопротивление активного материала. В-третьих, за счет окисления графита и сажи, применяемой в первичных источниках тока, и поглощения щелочным электролитом образовавшейся углекислоты возрастает сопротивление электролита и соответственно возрастает сопротивление источника тока в целом.

Следовательно, в процессе саморазряда необратимо нарушается контакт между токообразующим и электропрово-

дящим материалами, что приводит к уменьшению полной емкости и росту внутреннего сопротивления.

Металлические электроды будут растворяться самопроизвольно, если на них возможно протекание катодной реакции при более положительном значении потенциала. Так, свинец не растворяется в растворе серной кислоты из-за высокой величины перенапряжения выделения водорода. Однако при наличии в кислоте следов платины, последняя осаждается на свинце и создает участки, на которых вследствие низкого перенапряжения начинает выделяться водород. Свинец и платина образуют короткозамкнутую гальваническую пару, в которой анодным процессом будет растворение свинца, катодным — выделение водорода. Снижает водородное перенапряжение осадок сурьмы на свинцовом электроде. Сурьма, растворяясь из свинцово-сурьмянистого сплава решеток положительного электрода, осаждается на пластинах отрицательного электрода [17].

Для снижения саморазряда цинкового электрода пластины подвергают амальгамированию, что обуславливает значительное повышение величины перенапряжения водорода.

Саморазряд цинкового электрода в никель-цинковых аккумуляторах выше, чем в серебряно-цинковых. Установлено, что причиной повышенного саморазряда цинка является попадание соединений никеля на цинковый электрод, где они восстанавливаются до металлического никеля. Последний отличается низкой величиной водородного перенапряжения, что обуславливает повышенную скорость растворения цинка [75].

Для повышения перенапряжения выделения водорода на железном электроде в активный материал последнего вводят, например, сурьму.

2.15.2. Образование мостиков с проводимостью первого рода

Одной из многих причин саморазряда является образование мостиков с проводимостью первого рода, обладающих в начале образования сопротивлением порядка кОм. По мере развития таких мостиков их сопротивление уменьшается и ХИТ выходит из строя из-за короткого замыкания. Мостики образуются в порах сепарации, например, из-за пронизывания сепарации дендритами цинка, образующимися в процессе заряда серебряно-цинковых аккумуляторов. В конечном счете рост таких мостиков приводит к коротким замыканиям.

Коллоидные частицы окислов серебра в источниках тока с окислосеребряным электродом проникают в гидратцеллюлозную пленку. Реагируя с материалом сепарации, серебро восстанавливается до металла, что обуславливает вероятность возникновения мостика.

Соединения меди и серебра, восстанавливаясь до металла на отрицательном электроде источника тока со щелочным электролитом, также создают вероятность образования металлических мостиков. Окись меди (CuO) является проводником первого рода с удельным сопротивлением в пределах 100—1000 Ом·см [5].

Образование мостиков недопустимо в источниках тока, предназначенных для длительного хранения в заряженном состоянии.

2.15.3. «Челночные» реакции

Саморазряд ХИТ обусловлен протеканием так называемых «челночных» реакций. Ионы переменной валентности, находясь в электролите, восстанавливаются на катоде и окисляются на аноде, соответственно уменьшая емкость обоих электродов. К числу таких ионов относятся ионы железа, марганца, нитраты и нитриты, гипохлориты и хлораты в электролите свинцовых аккумуляторов, нитриты и нитраты в щелочных электролитах [76]. В ионах NO_2^- и NO_3^- изменяется содержание кислорода.

2.15.4. Образование электролитных мостиков

При прохождении тока через электролит происходит выделение продуктов электролиза. В водных растворах такими продуктами являются водород и кислород, соответственно выделяющиеся на отрицательном и положительном участках электрической цепи.

Величина напряжения разложения воды, вычисленная по термодинамическим данным, составляет 1,23 В при 25°C. Электролитическое выделение газов сопровождается затратой энергии на преодоление значительных величин катодного и анодного перенапряжений, поэтому заметное выделение газов начинается практически при напряжении выше 1,70 В.

Разлитый по поверхности крышки никель-кадмиевого или никель-железного аккумулятора электролит не обусловит

протекания тока между борнами отдельного аккумулятора, поскольку ЭДС таких аккумуляторов не превышает 1,4 В. Если на крышке свинцового аккумулятора с ЭДС порядка 2 В находится электролитический мостик, то во внешней цепи отдельного аккумулятора возникает ток.

Следовательно, лужа на крышках щелочного аккумулятора не приведет к протеканию тока во внешней цепи. В условиях батареи электролитные лужи могут приводить к заметным утечкам тока, соединяя элементы с перепадом напряжения, превышающим 1,7 В. Особенно опасно наличие электролита в батареях с плотной сборкой аккумуляторов, размещаемых в индивидуальных чехлах из изоляционного материала, вследствие отсутствия зазоров для удаления электролита, а также в конструкциях батарей, в которых элементы залиты сплошным слоем мастики. При наличии мастики течь обнаруживают измерением сопротивления изоляции.

Электролитные мостики могут образоваться на элементах при конденсации влаги воздуха на поверхности батареи, например при проветривании складов, объектов с хранящимися заряженными батареями с наступлением весны, при переходах от ночной к дневной температуре в районах с резко континентальным климатом.

2.15.5. Наличие мостиков первого рода

Мостики первого рода в батареях могут быть образованы случайными металлическими предметами. Следует тщательно проверять сопротивление изоляции и внешний вид элементов в батарее, предназначенной для длительного хранения в заряженном состоянии.

2.15.6. Саморазряд и сохранность ХИТ в заряженном состоянии

Кинетика саморазряда показана на рис. 2.17—2.19. Очевиден рост саморазряда с повышением температуры. Рис. 2.18 иллюстрирует снижение тока саморазряда во времени, обусловленное снижением потенциала окисноникелевого электрода, что обеспечивает возможность снятия приемлемой емкости при разряде никель-кадмиевых аккумуляторов после длительного хранения в заряженном состоянии.

Следует иметь в виду, что аккумуляторы, предназначенные для длительного хранения в заряженном состоянии, не должны содержать железа в составе активного материала

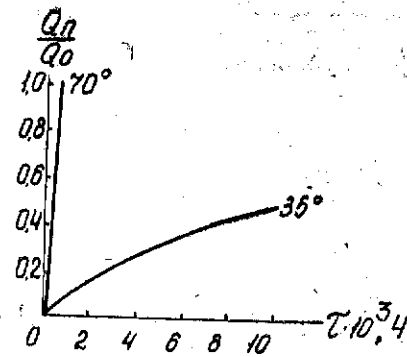


Рис. 2.17. Относительная потеря емкости во времени для никель-кадмиевого аккумулятора при 35 и 70°C

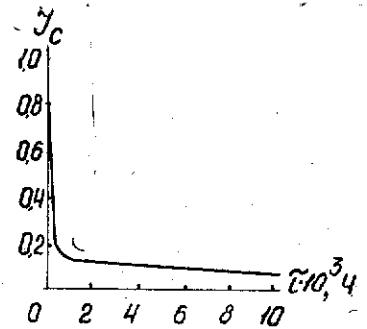


Рис. 2.18. Относительное уменьшение тока саморазряда во времени для никель-кадмиевого аккумулятора

кадмиевого электрода, поскольку железо растворяется с выделением водорода. Последнее обуславливает рост давления в аккумуляторном сосуде.

Свинцовые аккумуляторы характеризуются линейной зависимостью потери емкости при саморазряде во времени

$$Q_n = C\tau, \quad (2.15.6.1)$$

где C — постоянная при данной температуре.

Ток саморазряда (I_c) составит

$$I_c = \frac{dQ_n}{d\tau} = C. \quad (2.15.6.2)$$

Следовательно, ток саморазряда свинцового аккумулятора является постоянной величиной при данной температуре.

Аккумуляторы с окисно-серебряным электродом не надежны в режиме эксплуатации, сочетающем длительное пребывание в заряженном состоянии, из-за прорастания и окисления гидратцеллюлозных пленок. Срок их сохранности в заряженном состоянии ограничивается неделями, месяцами.

Саморазряд ХИТ характе-

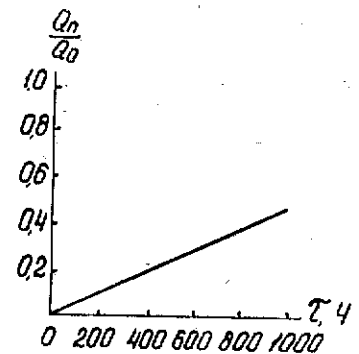


Рис. 2.19. Относительная потеря емкости во времени для свинцового аккумулятора

ризуют отношением величины потери емкости к первоначальной емкости за определенный срок хранения при данной температуре:

$$(Q_n - Q_{ост})/Q_n, \quad (2.15.6.3)$$

где Q_n — емкость ХИТ до саморазряда, А·ч; $Q_{ост}$ — остаточная емкость ХИТ после саморазряда, А·ч.

Величина саморазряда существенно зависит от режима разряда: величины тока, температуры и значения конечного напряжения и увеличивается с ростом тока, увеличением температуры и повышением величины конечного напряжения разряда.

Саморазряд батарей всегда выше саморазряда отдельных аккумуляторов и возрастает в геометрической прогрессии с увеличением числа элементов в батарее.

Исследования, посвященные саморазряду никель-кадмиевых аккумуляторов, позволили сформулировать рекомендации для их хранения в заряженном состоянии [65, 74]:

1) аккумуляторы с малыми потерями емкости при саморазряде в условиях повышенных температур следует изготавливать из активного материала отрицательного электрода, не содержащего железной составляющей;

2) величина потери емкости при саморазряде определяется максимальной температурой при хранении заряженных аккумуляторов и первичных источников тока;

3) потеря емкости при саморазряде уменьшается с увеличением концентрации щелочи;

4) остаточная емкость уменьшается при недозаряде аккумуляторов. Сообщаемая емкость должна составлять 140–150% и более от величины фактически снимаемой емкости.

Аккумуляторные батареи и батареи из первичных источников тока, предназначенные для длительного хранения в заряженном состоянии, надлежит хранить в условиях пониженных температур с целью уменьшения величины саморазряда.

2.15.7. Физико-химические принципы имитации саморазряда

Повышение температур хранения заряженных аккумуляторов приводит к ускорению саморазряда (см. рис. 2.17). Связь между относительной потерей емкости при хранении заряженных аккумуляторов и величинами температуры и температуры используют для имитации длительного саморазряда в есте-

ственных условиях, заменяя исследование падения емкости заряженных аккумуляторов в течение длительного времени при обычных температурах, проведенном исследовании при повышенных температурах.

Зависимость потери емкости никель-кадмиевых аккумуляторов от времени выражена уравнением (2.15.1.2). Прологарифмируем это уравнение:

$$\lg Q_n = \lg K + n \lg t. \quad (2.15.7.1)$$

Экспериментально показано [77], что в полученном линейном уравнении функцией температуры является член $\lg K$. Прямые в координатах $\lg Q_n - \lg t$, полученные при разных температурах, располагаются параллельно, что означает независимость наклона n от температуры.

Зависимость величин $\lg K$ и обратной температуры $1/T$, где T — величина абсолютной температуры (К), соответствует уравнению Аррениуса [42]

$$\lg K = A - (b/T). \quad (2.15.7.2)$$

Здесь A и b — экспериментально определяемые постоянные, зависящие от типа аккумулятора.

Кинетику саморазряда никель-кадмиевых аккумуляторов практически исследуют при 80, 70, 60 и 50°C. Если определить величины потери емкости, например, при трех значениях температур через некоторые промежутки времени, то можно составить уравнение типа (2.15.7.1) для этих температур. Составляют график зависимости $\lg K$ от $1/T$. На прямой, экстраполированной до интересующего значения обратной температуры, считывают значение $\lg K$ и определяют величину K для этой температуры.

Выбор верхнего предела температуры при ускоренных испытаниях саморазряда определяется стойкостью сальниковых уплотнений борнов, материала сосуда.

2.16. Срок службы аккумуляторов. Нарботка

Аккумуляторы, эксплуатируемые в режиме заряд — разряд, с целью контроля подвергают выборочно испытанию на срок службы, измеряемый количеством циклов зарядов-разрядов, при котором емкость не снижается ниже установленной величины. Испытания на срок службы ведут контрольно-испытательные станции заводов-изготовителей.

Обычно через 10 циклов проводят заряды, на которых

щелочным аккумуляторам сообщается повышенная зарядная емкость. Каждый десятый цикл является контрольным циклом, на котором разряжают аккумулятор до установленной величины конечного напряжения заданным током.

При испытаниях свинцовых аккумуляторов варьируют режимы разряда по току и конечному напряжению методом так называемой «жизненной пробы».

Длительный срок службы, характерный для никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторов, составляет свыше тысячи циклов для аккумуляторов с ламельной конструкцией пластин. Свинцовые аккумуляторы отдают 200—300 циклов. Порядка сотни циклов составляет срок службы серебряно-цинковых аккумуляторов.

Срок службы зависит от природы электрохимической системы, конструкции пластин, природы и концентрации электролита, температуры в процессе испытаний, величин тока и конечного напряжения разряда.

Глубина разряда влияет на срок службы аккумулятора. Если ограничить снимаемую емкость с серебряно-цинковых аккумуляторов в пределах 20—30% от фактической, то срок службы возрастает до тысяч циклов. Этот прием находит практическое применение при использовании серебряно-цинковых аккумуляторов, параллельно подсоединяемых к солнечным батареям, в качестве источника энергии космических средств.

Длительность эксплуатации аккумуляторов в режиме параллельной работы с генератором определяют наработкой, то есть количеством моточасов эксплуатации двигателя, числом километров пробега автомашин. Нарботка характеризует длительность безотказной эксплуатации аккумуляторных батарей в натуральных показателях основного объекта.

Выход аккумуляторов при испытаниях на срок службы обусловлен уменьшением величины полной емкости и возрастанием внутреннего сопротивления.

2.17. Старение

Старение ХИТ определяется изменением активных материалов, токоотводов, материалов сепарации, уплотнений электролита. Во время длительной эксплуатации и при хранении ХИТ, особенно при повышенных температурах, протекают следующие процессы:

— укрупнение кристаллитов и уменьшение числа дефектов в кристаллической решетке токообразующих материалов

[21], вызывающие сокращение их истинной поверхности и уменьшение величины полной емкости;

— окисление электропроводящих материалов, приводящее к ухудшению контактов между зернами активных материалов и токоотводом, и, следовательно, к увеличению внутреннего сопротивления и уменьшению полной емкости;

— окисление стабилизирующей добавки, приводящее к уменьшению истинной поверхности металла и снижению полной емкости;

— вымывание порошковых частиц активных материалов, в частности из аккумуляторов в процессе заряда, когда вследствие поляризации уменьшается величина поверхностного натяжения и выносе частиц облегчается воздействием пузырьков газов, образующихся в процессе заряда;

— на запорном слое электродов топливных элементов происходит окисление частиц никеля с образованием гидрата закиси никеля;

— на активных центрах электродов-катализаторов адсорбируются отравляющие добавки сульфид-ионов, органических веществ;

— окисляются, но могут быть введены вновь добавки сульфид-ионов в токообразующий материал железного электрода для активирования при разрядах в условиях низких температур;

— образуется никелат лития LiNiO_2 в щелочных аккумуляторах, приводящий к уменьшению полной емкости из-за связывания в электрохимически неактивное состояние токообразующего материала;

— адсорбируются на развернутой поверхности активного материала примеси из воды, электролита;

— накапливаются, но могут быть выведены промывкой карбонат-ионы в щелочных электролитах, обуславливая снижение полной емкости и увеличение внутреннего сопротивления;

— окисляются и разрушаются материалы сепараций;

— теряется пластичность, образуются лопасти на мастике, герметизирующей уплотнение моноблок — крышка в батареях свинцовых аккумуляторов;

— теряют упругие свойства материалы сальниковых уплотнений, что приводит к подтеканию электролита, нарушению герметичности;

— уменьшение объема мелких пор и сокращение удельной поверхности токообразующего материала окисноникельного электрода [78, 81];

— накопление трудно восстанавливаемых окислов на металлических электродах. Сбрасывание и последующее восстановление таких окислов на железном и кадмиевом электродах достигается проведением однократного глубокого разряда от внешнего источника тока в течение 10—20 ч величиной тока 5—10-часового режима разряда;

— образование участков с мелкокристаллическим осадком сернокислого свинца на пластинах свинцового аккумулятора. Растворение возможно при проведении зарядов в разбавленном растворе серной кислоты, поскольку с уменьшением концентрации сульфат-ионов увеличивается растворимость сернокислого свинца;

— при длительном циклировании в свинцовых аккумуляторах накапливается аморфная неактивная форма двуокиси свинца, обуславливающая выход батарей из строя [79].

Для замедления старения следует избегать:

— доливки недистиллированной водой;

— эксплуатации ХИТ в условиях повышенных температур. Заряд аккумуляторов в районах с высокими дневными температурами следует производить в ночное время, при меняя ступенчатый заряд;

— необходимо контролировать величину внутреннего сопротивления снятием вольт-амперной характеристики. В случае повышения величины сопротивления нужно проверить содержание карбонатов в щелочных аккумуляторах, при необходимости сменить электролит;

— в случае повышения внутреннего сопротивления батарей из свинцовых аккумуляторов следует провести заряд, определить разрядную емкость и в случае ее уменьшения в сочетании со снижением разрядного напряжения сменить электролит и провести заряд аккумуляторов с разбавленным электролитом или залить аккумуляторы водой.

Из всех систем ХИТ лишь свинцовые аккумуляторы могут быть подвергнуты ремонту со сменой вышедших из строя пластин, сепараторов, моноблоков.

2.18. Тепловые процессы в ХИТ

В уравнении Гиббса-Гельмгольца

$$E = - \frac{\Delta H}{nF} + T \frac{dE}{dT} \quad (2.2)$$

величина $\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{кон}} - \Sigma \Delta H_{\text{нач}}$ представляет при разряде ХИТ разность энтальпий конечных и начальных соединений

участвующих в электрохимической реакции. При заряде $\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{нач}} - \Sigma \Delta H_{\text{кон}}$.

Изменение энтальпии

$$-\Delta H = nFE - nFT \frac{dE}{dT} \quad (2.18.1)$$

эквивалентно энергии, расходуемой на химические превращения в ХИТ.

Здесь член $nFT \frac{dE}{dT} = T\Delta S$ — теплота Пельтье, соответ-

ствующая доле энтальпии, которая может не превращаться в полезную работу [42].

При поляризации ХИТ доля энергии, соответствующая необратимости электрохимического процесса, превращается в теплоту Ленца — Джоуля, идущую на разогрев ХИТ ($W_{\text{лд}}$, Дж). Следовательно, мерой необратимости ХИТ является разность между $\Delta H/nF$ и величиной напряжения ХИТ.

При заряде аккумуляторов тепловыделение составит

$$W_{\text{лд}} = \int_0^Q U dQ - \Delta H \quad (2.18.2)$$

или

$$W_{\text{лд}} = Q(U_{\text{ср.з}}) - \Delta H/nF. \quad (2.18.3)$$

При разряде ХИТ

$$W_{\text{лд}} = \Delta H - \int_0^Q U dQ, \quad (2.18.4)$$

$$W_{\text{лд}} = Q(\Delta H/nF - U_{\text{ср.р}}). \quad (2.18.5)$$

Недостатками уравнения (2.18.5) являются:

— невозможность применения для никель-кадмиевых аккумуляторов, вследствие отсутствия пригодной для термодинамических расчетов записи электрохимической реакции;

— необходимость экспериментального снятия разрядной кривой для вычисления среднего напряжения разряда.

Величину тепловыделения и тепловой мощности никель-кадмиевых аккумуляторов можно рассчитывать исходя из

уравнения (2.5.3) и его развернутой формы по уравнению (2.6.1):

$$U = U_0 - [QIr / (Q_0 - Q)] - Ir. \quad (2.18.6)$$

Здесь член $QIr / (Q_0 - Q)$ выражает поляризационное сопротивление, а член Ir — омическое сопротивление. Сумма этих членов характеризует термодинамическую необратимость — величину поляризации — Π , В:

$$\Pi = [QIr / (Q_0 - Q)] + Ir = Q_0 Ir / (Q_0 - Q). \quad (2.18.7)$$

Произведение тока на величину поляризации представляет величину тепловой мощности, Вт:

$$P_T = I\Pi = [Q_0 I^2 r / (Q_0 - Q)]. \quad (2.18.8)$$

Из уравнения (2.18.8) следует, что

$$P_T (Q_0 - Q) = Q_0 I^2 r. \quad (2.18.9)$$

Правая часть уравнения (2.18.9) представляет постоянную величину. Следовательно, тепловая мощность характеризуется гиперболической кривой.

Для заряженного аккумулятора, т. е. при $Q = 0$

$$P_T = I^2 r. \quad (2.18.10)$$

В уравнении энергии, выделяющейся при разряде,

$$W = U_0 Q - Q_0 I r \ln Q_0 / (Q_0 - Q)$$

член с отрицательным знаком представляет меру термодинамической необратимости $W_{\text{нд}}$.

$$W_{\text{нд}} = Q_0 I r \ln Q_0 / (Q_0 - Q). \quad (2.18.11)$$

При $Q = 0$, то есть в момент включения аккумулятора на разряд $W_{\text{нд}} = 0$.

Производная тепловыделения по времени представляет величину тепловой мощности, данной в уравнении (2.18.8):

$$P_T = dW_{\text{нд}} / d\tau = [d(Q_0 I r \ln \frac{Q_0}{Q_0 - Q})] / d\tau = Q_0 I^2 r / (Q_0 - I\tau).$$

Здесь τ — длительность разряда, ч.

Из приведенного следует, что наибольшее тепловыделение при разряде батареи будет наблюдаться у аккумулятора с

меньшей величиной полной емкости и с большей величиной внутреннего сопротивления.

С повышением удельной энергии ХИТ, то есть с уменьшением габаритных размеров, уменьшаются теплоемкость и поверхность теплоотдачи при существенном росте количества выделяющегося тепла.

При перезаряде герметичных аккумуляторов сообщаемая энергия полностью преобразуется в теплоту [80].

2.19. Аварийные ситуации

Рассмотрим ситуации, возникающие при переполюсовке элемента в батарее, пробое стенки моноблока и тепловом срыве.

2.19.1. Переполюсовка элемента в батарее

В батарее ХИТ элементы одного типоразмера не могут не отличаться величиной емкости. При разряде батареи до относительно низкой величины конечного напряжения один из элементов, обладающий минимальной величиной емкости, может полностью разрядиться и его напряжение под током снизится до 0 В. Это приведет к соответственному снижению напряжения подвергающейся разряду батареи. Ток, генерируемый батареей, проходит через вышедший из строя элемент. Прохождение тока через электролит элемента сопровождается выделением газов: водорода на бывшем ранее положительном электроде и кислорода — на отрицательном. При этом напряжение батареи снизится на величину порядка двух В, затрачиваемую на электролиз воды.

Переполюсовка характеризуется не только резким спадом напряжения батареи в процессе разряда. Если элемент закупорен, то под воздействием выделяющихся газов в нем возникает высокое давление, приводящее к деформации или разрыву сосуда и выплескиванию электролита.

2.19.2. Пробой стенки моноблока

При пробое стенки моноблока ток будет течь через комплект пластин одного знака, через электролит и через комплект пластин противоположной полярности, расположенный за дефектной стенкой. В этом случае исключаются из участия в токообразующем процессе два комплекта пластин разной

полярности, ранее перегороденные сплошной стенкой. Следовательно, общее напряжение при поляризации изменится на величину, превышающую напряжение отдельного элемента. Это обусловлено повышенным сопротивлением электролита в двух последовательно соединенных ячейках моноблока.

2.19.3. Тепловой срыв

При заряде герметичных аккумуляторов при постоянном напряжении ток по мере протекания заряда уменьшается из-за роста напряжения на батарее в соответствии с уравнением

$$I = (U_r - U_{\text{бат}}) / r.$$

При перезаряде герметичных аккумуляторов зарядная энергия полностью превращается в теплоту Ленца — Джоуля. В результате повышения температуры внутри аккумулятора начинает снижаться значение внутреннего сопротивления, что обуславливает рост тока.

На кривой в координатах ток — длительность заряда, обычно асимптотически приближающейся к оси абсцисс, появляется опасный для аккумулятора (батареи) подъем тока, могущий повлечь взрыв и загорание батареи.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ОТДЕЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ И СИСТЕМЫ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Рассмотрим главные компоненты электрохимических систем — металлические и окиснометаллические электроды. Их сочетания определяют основные параметры источников тока: ЭДС и напряжение, возможности применения заряда, характеристики по саморазряду и сохранности в заряженном состоянии, работоспособность при низких температурах.

3.1. Металлические электроды

Металлические электроды в традиционных источниках тока с водными электролитами используют в качестве анодов. Из применяемых металлов кадмий характеризуется равновесным потенциалом. Остальные электроды характеризуются стационарным потенциалом, при котором наряду с растворением металла может выделяться водород. Особенно сильно выделение водорода происходит при заряде и саморазряде железного электрода вследствие высокой поляризуемости из-за малой величины тока обмена и низкой величины перенапряжения водорода на металлах VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева. Цинковый и свинцовый электроды поляризуются меньше из-за большей величины токов обмена и высокого перенапряжения выделения водорода на этих металлах. Устанавливающийся стационарный потенциал близок к величине равновесного потенциала в отсутствие на поверхности пластин примесей металлов с низким перенапряжением выделения водорода.

Все рассматриваемые металлические электроды электрохимически обратимы. Цинк обратим при эксплуатации на вторичном процессе, то есть при низких плотностях тока в ограниченном объеме электролита.

Наибольшая сохранность в заряженном состоянии свойственна кадмиевому электроду. Железный электрод длительно не сохраняет емкость, так как дисперсное железо растворяется в электролите с выделением водорода. Этот процесс существенно ускоряется при повышенных температурах. Сравнительно низка сохранность в заряженном состоянии цинкового и свинцового электродов из-за растворения с выделением водорода и сульфатации свинцового электрода.

При низких температурах лучше других функционирует кадмиевый электрод (до -40°C и ниже при уменьшенных плотностях тока). До -30°C можно применять остальные из рассматриваемых металлических электродов.

3.1.1. Кадмиевый электрод

Кадмиевый электрод применяют в никель-кадмиевых и серебряно-кадмиевых аккумуляторах. Стандартный потенциал кадмия ($-0,809$ В против НВЭ) положительнее стандартного потенциала водорода ($-0,828$ В против НВЭ), что исключает возможность саморастворения кадмия и обуслов-

ливаает успешное его использование в герметичных аккумуляторах. В разделе 1.2 описаны стадии анодного растворения кадмия, протекающего через образование аниона. Отмечено, что анодное растворение протекает в жидкой фазе, а катодное восстановление — в твердой. В разделе 1.2.3 указывалось, что заряд кадмия протекает в области, близкой к точке нулевого заряда, вследствие чего на кадмий адсорбируются незаряженные молекулы углеводородов из солярового масла. Эти молекулы, экранируя поверхность образовавшегося центра кристаллизации, предотвращают рост зародыша, тормозя, таким образом, агломерацию кристаллитов и сокращение электродной поверхности.

Как упоминалось в разделе 1.2, пассивация кадмия обусловлена адсорбцией ионов кислорода. Пассивация ускоряется с ростом плотности тока, со снижением концентрации щелочи и температуры. При исследовании Б. В. Эршлером реакции растворения платины в соляной кислоте было показано, что адсорбированный кислород, занимая 5—7% поверхности металла, приводит к снижению скорости растворения платины в 10 раз в результате изменения строения двойного электрического слоя [83].

Изучение электродных процессов проводят снятием поляризационных кривых, измерением емкости двойного электрического слоя, снятием потенциостатических, гальваностатических и потенциодинамических кривых, используя оптическую и электронную микроскопию, рентгеноструктурный и термический анализ. Применение химического анализа затруднено склонностью к окислению восстановленного высокодисперсного металла. Поэтому предпринималось рентгенографическое исследование помещенного в ячейку из полиэтилена кадмиевого электрода непосредственно в процессе поляризации [82].

Поляризационные кривые кадмиевого электрода при заряде и разряде практически соответствуют величине равновесного потенциала, отклоняясь от него на величину 10^{-2} В. В разделе 2.12 рассмотрено изменение сопротивления металлических пластин при поляризации. По окончании процесса заряда на кадмиевом электроде начинается выделение водорода, по завершении разряда анодный процесс растворения кадмия сменяется выделением газообразного кислорода.

Активные материалы на основе кадмия готовят сжиганием металла, совместным осаждением гидратов кадмия и никеля (см. 1.2.4).

Металлический кадмий в виде чушек или палочек загружают во вмонтированную в печь реторту, в виде открытой с загрузочного конца трубы. Поперек реторты установлена перегородка для осуществления гидравлического затвора. Кадмий со стороны загрузки плавится. Температура плавления кадмия $320,9^{\circ}\text{C}$, температура кипения 767°C . Пары кадмия, образующиеся в закрытой части реторты, выводят через приваренную к заднему торцу реторты трубку. На конец трубки насажена перфорированная втулка, внутрь которой поступает природный газ. Газ воспламеняется и обволакивает струю кадмия, предохраняя ее от окисления воздухом. Струя кадмия поступает в находящуюся под вытяжкой окислительную камеру, куда поступает всасываемый воздух. Происходит окисление паров кадмия и автокоагуляция образующейся окиси кадмия. Неосевшие частицы поступают в осадительную камеру и в рукавный бета-фильтр. Размер образующихся частиц окиси кадмия составляет 10^{-4} — 10^{-5} см. Наиболее дисперсные частицы осаждаются в бета-фильтре, затем в осадительной камере. Самые крупные частицы оседают в окислительной камере [84].

Дисперсность окиси кадмия можно определить по цвету — от кирпично-красного до желтого.

Вторым способом получения активного материала кадмиевого электрода является совместное осаждение гидратов кадмия и никеля щелочью из солей, фильтрация, прессование осадка, сушка, отмывка, вторая сушка после отмывки, размол и смешение с соляровым маслом.

Ранее применяли в качестве активного материала электролитическую губку, осаждавшуюся на катоде. Аноды были из кадмия и чугуна. Электролит — раствор сернокислых солей кадмия и железа. Губка отличалась неоднородностью, обусловленной снижением плотности тока в процессе катодного осаждения губки из-за роста поверхности осадка. Катоды подлежали периодическому встряхиванию.

К дисперсной окиси кадмия в качестве активизирующих добавок вводят гидрат никеля или окись железа. Использование кадмия при механическом смешении с гидратом никеля ниже, чем при совместном осаждении.

Введенное в составе окиси железа, восстанавливаясь в процессе заряда, образует кадмий-железный электрод. В нем железная составляющая участвует в отдаче емкости, и поэтому может быть сокращена закладка кадмия. Однако, кадмий-железные электроды обладают существенными недостатками.

ми. Во-первых, выделяют в заряженном состоянии водород, обуславливая деформацию аккумуляторного сосуда. Электроды, содержащие железо, нельзя применять в аккумуляторах, предназначенных для эксплуатации в условиях высоких температур, поскольку растворение железа в электролите ускоряется при повышении температуры. Во-вторых, такой электрод подвержен саморазряду в отличие от кадмиевого электрода, который лишь поглощает кислород, выделившийся на окисноникелевом электроде. По этой причине саморазряд окисноникелевого электрода обуславливает равную потерю емкости на кадмиевом электроде. Активные материалы с железной составляющей непригодны для герметичных аккумуляторов. Заряженные после длительного хранения кадмиевые, кадмий-железные и железные электроды часто отдают пониженную емкость вследствие неполного снятия адсорбированных ионов кислорода. Указанные электроды после снятия емкости подвергают глубокому разряду, поляризуя аккумуляторы от внешнего источника тока в направлении разряда в течение 10—20 ч током 5-часового разряда. Полагают, что при такой поляризации происходит анодное растворение металлической фазы и адсорбированный на поверхности кислород механически сбрасывается.

На поляризационных кривых разряда кадмий-железных электродов не удается различить процессы, протекающие на каждом из металлов. Для определения доли участия каждого металла был разработан оригинальный способ измерения содержания железа при поляризации по изменению силы взаимодействия электрода с магнитным полем [85].

Находящийся в отходах кадмий, являющийся весьма ценным и дефицитным металлом, подвергают регенерации. Отходы кадмия, содержащиеся в аккумуляторах, пластинах, активных материалах, загружают в лодочки, устанавливаемые в трубчатые печи. К трубам подводят природный газ. В обогреваемых трубах происходит дегидратация $Cd(OH)_2$ и восстановление CdO до металла. Пары кадмия выходят из трубок и по патрубкам поступают в холодильник, размещенный перед фронтальной поверхностью печи. Кадмий извлекают из холодильника в виде слитка. Выход кадмия превышает 98%.

Кадмиевые пластины металлокерамической конструкции получают пропиткой осев в насыщенном растворе хлорида кадмия при 90°C. За счет гидролиза в пропиточных ваннах создается кислая среда. Происходит травление ник-

ля основы. Поры заполнены раствором $CdCl_2$ и $NiCl_2$ [86]. На операции кристаллизации в токе горячего воздуха в порах основы осаждаются кристаллы упомянутых солей. Пластины опускают в щелочной раствор, где осаждаются гидраты. Затем их отмывают и сушат. Для осаждения большего количества активных материалов процесс может осуществляться повторно. Никель в кадмиевом электроде служит активирующей добавкой. Технология массового производства металлокерамических пластин из непрерывной электродной ленты описана в [87].

Металлокерамические пластины отличаются от намазных или прессованных меньшим сопротивлением и увеличенной массой, связанной с дополнительным расходом порошка карбонильного никеля для образования припеченных слоев основы. Пластины прессованной конструкции обладают повышенной емкостью при одинаковой толщине. Эффективность применения металлокерамических и намазных пластин определяется тем, что при равной поверхности и толщине у металлокерамических пластин ниже емкость и внутреннее сопротивление.

При хранении в заряженном состоянии ультратонких пленочных электродов с активным материалом из окиси кадмия с добавкой суспензии гидрата никеля происходит образование интерметаллического соединения Ni_5Cd_{21} и потенциал разряда становится положительнее на 0,15—0,20 В. После проведения нескольких циклов у электрода исчезает сдвиг потенциала в положительную сторону.

Структурные изменения, обусловленные старением токообразующего материала из-за недостаточного действия активирующей добавки, неполностью обратимы и приводят к снижению емкости электрода.

Представляет интерес исследовать процесс старения электродов с совместно осажденными гидратами кадмия и никеля, где контакт токообразующего материала и активатора осуществлен на молекулярном уровне [93].

3.1.2. Железный электрод

Железный электрод применяют в никель-железных аккумуляторах Эдисона с начала века. Интерес к нему, несмотря на известные недостатки железного активного материала по сравнению с кадмиевым, не иссякает по следующим причинам:

— мировые запасы железа и количество выплавляемого металла не сравнимы с ограниченными ресурсами кадмия практически не имеющего самостоятельных рудных месторождений и извлекаемого из отходов производства цинковых и свинцовых заводов;

— железные электроды успешно используются в тяговых аккумуляторах никель-железной системы, превышая свинцовые по величине удельной энергии [88];

— активные материалы, получаемые переработкой солей железа, обеспечивают снятие емкости при низких температурах (до -40°C) и остаточную емкость после 30-суточного саморазряда порядка 70% от номинальной при не слишком высоких температурах [89]. Таких показателей не достигают железо-никелевые аккумуляторы фирмы Эдисона;

— обеспечивается высокий срок службы, превышающий срок службы других известных систем, в том числе и никель-кадмиевой.

В разделе 1.2.1, рассмотрена реакция анодного растворения железа. В 1.2.4 показано действие активирующих добавок к железному электроду, в разделах 2.2 и 2.14 описан механизм действия отравляющих и активирующих добавок к железному электроду.

Стандартный потенциал железного электрода $-0,877\text{ В}$ против НВЭ. Активное высокодисперсное железо вытесняет водород. Устанавливается стационарный потенциал, при котором растворяется железо и выделяется газообразный водород.

Выделение водорода определяется кинетическими факторами. Перенапряжение выделения водорода уменьшается по мере восстановления окислов, при повышении температуры и малых токах заряда. Из-за снижения величины окисленной поверхности при протекании заряда возрастает выделение водорода. Велика роль примесей и добавок, влияющих на перенапряжение водорода в процессах заряда и саморазряда [53]. Использование железа составляет порядка 20%.

При разряде железного электрода имеется участок, соответствующий анодному окислению Fe^{2+} до Fe^{3+} при $-0,56\text{ В}$. Этот участок не имеет практического значения для отдачи емкости, поскольку соответствует низкому напряжению никель-железного аккумулятора (ниже $0,8\text{ В}$).

Кинетика саморазворения железного и железо-кадмиевого электродов в щелочных растворах рассмотрена в [94]. Количество выделившегося водорода не соответствует вели-

чине саморазряда применительно к железному электроду в отличие от эквивалентности выделившегося количества кислорода потере емкости на окисноникелевом электроде.

Применение активирующей добавки сульфид-иона позволило обеспечить снятие емкости с железного электрода при низких температурах [53]. Требуется применение не слишком малых плотностей тока заряда [89].

Активный материал железного электрода готовят из железного купороса $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В нем обычно содержится около 0,3% вредной примеси марганца в виде MnSO_4 . В раствор FeSO_4 в химически очищенной воде вводят соли, содержащие NH_4^+ , и затем осаждают гидрат железа щелочью. NH_4^+ препятствует выпадению в осадок гидрата марганца. Щелочь вводят в количестве менее необходимого по стехиометрическому расчету, чтобы предотвратить совместное осаждение гидрата марганца, выпадающего в осадок при pH 8,7. Гидрат железа осаждается при pH от 5,5 до 5,8 [91].

Раствор с выпавшим осадком $\text{Fe}(\text{OH})_2$ подвергают нагреву и барботажу воздуха для окисления осадка до $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Далее осадок фильтруют и прокаливают для получения окиси железа Fe_2O_3 . Окись отмывают для удаления неразложившихся солей, сушат, размалывают и восстанавливают природным газом, водородом, сажей. Окись железа, идущая на смешение с окисью кадмия для изготовления пластин железо-кадмиевого электрода, не требует предварительного восстановления и восстанавливается до металла в процессе заряда [95]. Восстановление Fe_2O_3 для железного электрода достаточно провести до магнитной окиси железа Fe_3O_4 .

Для тяговых аккумуляторов активный материал железного электрода готовят из железной руды с высоким содержанием железа. Руду подвергают гравитационному или флотационному обогащению [90]. Пластины изготавливают вальцеванием наносимого на стальную сетку высоковосстановленного железного порошка [92].

3.1.3. Цинковый электрод

Цинк обладает стандартным потенциалом $-1,245\text{ В}$ против НВЭ, то есть потенциал отрицательнее, чем у кадмия и железа. Поэтому удельная энергия источников тока с цинковым электродом выше, чем с указанными металлами. Цинк относительно мало поляризуется, так как ток обмена на нем в 1000 раз выше, чем на железном электроде [60].

Цинк применяют в серебряно-цинковых и никель-цинковых аккумуляторах, в марганцево-цинковых и ртутно-цинковых первичных источниках тока. Цинковый электрод предполагается использовать в воздушно-цинковых источниках тока с механической сменой цинковых анодов для тяги электромобилей [96].

На цинке велико перенапряжение выделения водорода и величина его зависит от кинетических факторов, в частности от наличия примесей металлов группы железа (Fe, Ni, Co), на которых перенапряжение мало. С целью снижения выделения водорода цинкосодежащие пластины амальгируют. В разделе 1.2.1 изложены применяемые в аккумуляторах и первичных источниках тока вторичный и первичный процессы анодного растворения цинка и условия их осуществления. По первичному процессу протекает анодное растворение цинка в марганцево-цинковых источниках тока с нейтральным электролитом. Во всех других источниках тока цинк растворяется по механизму вторичного процесса.

Из-за высокой растворимости цинка в щелочах и удаления цинкосодежащих ионов от места их образования трудно воспроизвести при заряде форму исходной пластины. Поэтому процесс анодного растворения следует вести при недостатке электролита и развернутой поверхности цинкового электрода.

Нежелательным явлением, с которым встречаются при применении цинкосодежащих пластин в аккумуляторах, является дендритообразование. Выделение кристаллитов цинка при заряде протекает на выступах, остриях, кромках и приводит к возникновению острых ветвевидных наростов, понижающих материалы сепарации. Обладая более высокой удельной энергией по сравнению с кадмием, цинк уступает последнему по двум показателям: способности к длительному хранению в заряженном состоянии и по работоспособности в условиях низких температур. Ниже -30°C цинк фактически не отдает емкости. В никель-цинковых аккумуляторах саморазряд цинкового электрода выше, чем в серебряно-цинковых. Полагают, что повышенный саморазряд обусловлен загрязнением активного материала цинкового электрода никелем, ионы которого диффундируют через гидратцеллюлозную пленку и, контактно осаждаясь на цинке, образуют коррозионные гальванопары. При наличии растворенных никелатов ускоряется старение цинканных растворов, из которых

выпадает обладающая электронной проводимостью окись цинка [75].

Цинковые пластины для аккумуляторов готовят из амальгамированного цинкового порошка в смеси с окисью цинка. В качестве связующего используют раствор поливинилового спирта.

В марганцево-цинковых элементах с нейтральным электролитом, где используется первичный процесс анодного растворения цинка, применяют в качестве анодов тянутые или паяные сосуды из листового цинка.

В указанных элементах со щелочным электролитом и ртутно-цинковых элементах цинковые электроды представляют амальгамированный цинковый порошок. Для сухозаряженных серебряно-цинковых аккумуляторов используют пластины, изготовленные из перфорированной цинковой фольги.

3.1.4. Свинцовый электрод [17]

Процессы, протекающие при заряде и разряде свинцового электрода, рассмотрены в разделах 1.2.1, 1.2.3, 1.2.4, 2.2 и на рис. 2.4. Саморазряд охарактеризован в разделе 2.15.6 и на рис. 2.19.

Современная технология изготовления токообразующих материалов для пластин свинцового аккумулятора основана на использовании в качестве исходного материала свинцового порошка. Размол свинца во вращающихся мельницах производят в условиях обдува воздухом с целью окисления поверхности свинца. Размол без доступа воздуха не эффективен, поскольку устанавливается динамическое равновесие между скоростью диспергирования и скоростью слипания дисперсных частиц, обладающих высокой поверхностной энергией. Пасту для намазки на решетки готовят смешением свинцового порошка, воды, раствора серной кислоты, сернокислого бария и ингибитора окисления. Намазанные пластины прокатывают, сушат и формируют [90]. Реже применяют для приготовления паст глет (PbO) и сурик (Pb_3O_4) из-за низкой воспроизводимости характеристик пластин, изготовленных из разных партий окислов.

3.2. Окиснометаллические электроды

Ниже описаны окиснометаллические электроды, используемые в качестве катодов в традиционных электрохимических системах: окисноникелевый, окисномарганцевый, окисно-

ртутный, окисносеребряный и окисносвинцовый. Первые два характеризуются стационарным потенциалом и могут быть рассмотрены как твердые растворы активного кислорода в кристаллической решетке окислов металлов. Они отличаются заметным спадом напряжения в процессе разряда, более резко выраженным для окисномарганцевого электрода.

Оксиснортутный и окисносеребряный электроды имеют равновесные потенциалы и сравнительно малое падение напряжения в процессе разряда. Участки разрядной кривой при не очень высоких плотностях тока отличаются пологим ходом, в результате чего возможно применение этих электродов в источниках тока с относительно постоянной величиной напряжения при малых плотностях тока.

Для окисносвинцового электрода характерен спад потенциала в процессе разряда вследствие роста внутреннего сопротивления из-за экранирования участков с неизрасходованным активным материалом образующимся непроводящим сернокислым свинцом, уменьшения содержания серной кислоты и увеличения содержания воды в электролите. Кроме того, сужаются поры в активном материале и затрудняется диффузия кислоты в поры пластин и выход в объем электролита образовавшейся в порах воды.

Электрохимически обратимы окисноникелевый, окисносеребряный и окисносвинцовый электроды. Окисномарганцевый и окиснортутный электроды используют, как правило, в первичных источниках тока.

Повышенная сохранность в заряженном состоянии характерна для окисноникелевого электрода. Окисносеребряный и окисносвинцовый электроды не пригодны для длительного хранения в аккумуляторах, залитых электролитом. При необходимости длительного хранения источников тока с окисносеребряным электродом изготавливают резервные элементы с ампулой, в которой отдельно от пластин хранится электролит до приведения источника тока в действие.

Значителен по величине саморазряд у аккумуляторов с окисносеребряным и окисносвинцовым электродами. Наиболее высока емкость при низких температурах у окисноникелевого электрода.

3.2.1. Окисноникелевый электрод

Поляризационные кривые, анодный и катодный процессы на окисноникелевом электроде рассмотрены в разделах 1.2.1,

1.2.2, 1.2.4 и 2.2. Процессы при саморазряде описаны в разделе 2.15.1.

Окисноникелевый электрод характеризуется наличием баланса по электричеству и количеству активного кислорода при заряде, разряде и саморазряде. Если заряжать пластину окисноникелевого электрода и измерять, сколько выделилось при заряде кислорода, то разность между общим количеством электричества, пошедшим на заряд, и количеством электричества, затраченным на выделение кислорода, будет равна сообщенной емкости и соответственно содержанию активного кислорода, заключенного в пластине. По величине емкости, снятой при разряде, можно определить, сколько удалено активного кислорода. Эквивалентность количеств электричества и активного кислорода может быть использована для целей анализа свежезаряженной пластины, для которой характерно интенсивное выделение кислорода в начальный промежуток времени. Чтобы избежать потерь кислорода в процессе химического анализа, пластину разряжают и определяют содержание активного кислорода в ней. К этому прибавляют количество активного кислорода, эквивалентное снятой емкости на разряде. Сумма будет равна количеству активного кислорода в свежезаряженной пластине.

Содержание активного кислорода определяют по количеству газообразного хлора, образующегося вследствие окисления активным кислородом хлорид-иона в кислой среде. Газообразный хлор отводят в раствор иодистого калия, из которого выделяется эквивалентное количество иода. Иод оттитровывают тиосульфат-ионом и вычисляют количество активного кислорода [98].

Исследование изменений концентрации электролита в процессах заряда и разряда окисноникелевого электрода показало, что при анодной поляризации возрастает валентность никеля и соответственно усиливаются его кислотные свойства. Вследствие этого увеличивается адсорбция катионов из электролита. При разряде происходит десорбция катионов. Сорбция катионов создает видимость разбавления, а десорбция — увеличения концентрации [100].

В результате поляризации отдельного зерна гидрата закиси никеля в электролите между двумя платиновыми проволоками было показано, что при заряде происходит почернение зерна, разряд не сообщает черному зерну исходный зеленый цвет, повышение тока приводит к снижению снимае-

мой емкости, основное количество кислорода выделяется на поверхности гидрата никеля.

Электронная проводимость, появляющаяся в зерне гидрата никеля при его окислении, обусловлена внедрением в кристаллическую решетку активного кислорода при превышении стехиометрического отношения кислорода к никелю в соединении типа NiO. Следовательно, сопротивление зерна уменьшается при заряде и увеличивается при разряде. При разряде убыль активного кислорода компенсируется его диффузией в твердой фазе из центра зерна к границе с токоотводом. Если скорость диффузии недостаточна для осуществления разряда, контакт зерно — токоотвод прерывается. Когда разряд прекращается, под действием диффузии активный кислород будет вновь подведен к границе и станет возможным дополнительное снятие емкости.

Наиболее значительной составляющей сопротивления является сопротивление зерно — токоотвод. Поэтому с увеличением тока разряда и уменьшением поверхности контакта уменьшается снимаемая емкость [18]. Рост выделения кислорода обусловлен увеличением значения электроположительного потенциала окисноникелевого электрода.

По данным рентгеноструктурного и термографического анализа, токообразующий материал представляет слоистую макромолекулу, включающую ионы никеля, кислорода, гидроксила, молекулы воды и катионы электролита. Термодинамически он подобен твердому раствору переменной концентрации. Кинетика процесса восстановления определяется главным образом, скоростью диффузии протонов, зависящей от природы внедренного в кристаллическую решетку катиона [99]. Как отмечалось в разделе 1.2.1, экспериментально установлена миграция протона при поляризации окисноникелевого электрода [20].

Глубина разряда окисноникелевого электрода увеличивается при введении $\text{Co}(\text{OH})_2$ в активный материал вследствие снижения сопротивления [101]. $\text{Co}(\text{OH})_2$ стабилизирует структуру окислов никеля, предохраняя их от укрупнения в процессе хранения. В меньшей мере стареет $\gamma\text{-NiOOH}$. Сокращение поверхности в большой степени происходит в заряженном состоянии [102].

Для изготовления активного материала используют серновокислый никель ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Готовят раствор в химически очищенной воде. Раствор едкого натра заливают в реактор из нержавеющей стали, снабженный пропеллерной

шалкой. Отфильтрованный раствор сернокислого никеля вливают мелкими струйками через перфорированный змеевик в реактор, чтобы обеспечить избыток щелочи в ходе реакции $\text{NiSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. При недостатке щелочи образуются электрохимически неактивные основные соли. Поэтому в реактор заливают избыток щелочи по сравнению со стехиометрически рассчитанным количеством. Осажденный гидрат прессуют на фильтрпрессах высокого давления, лепешки измельчают и подвергают сушке. После сушки коллоидные свойства гидрата ослабевают и становится возможным отмыть Na_2SO_4 , адсорбированный на гидрате закиси никеля. После отмывки гидрат вновь сушат, размалывают и смешивают с измельченным чешуйчатым графитом. Оборудование, используемое для изготовления активного материала, описано в [90].

Вследствие коллоидных свойств гидрата никеля в процессе эксплуатации наблюдают набухание пластин на 40—50%. Это учитывают при выборе шага между изоляционными палочками в пластинах ламельной конструкции.

Металлокерамические пластины положительного электрода готовят пропиткой основ в насыщенных растворах $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или NiSO_4 при 90°C. После кристаллизации основы погружают в горячий раствор щелочи. Затем следует сушка и отмывка от иона SO_4^{2-} . Если привес недостаточен, процесс повторяют. Заключительная технологическая операция — формирование пластин [87]. Сульфатная пропитка по сравнению с нитратной обеспечивает пониженный саморазряд, поскольку нитрат-ион обуславливает дополнительный саморазряд в результате челночного действия.

3.2.2. Окисномарганцевый электрод

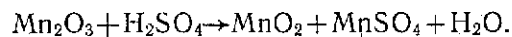
Окисномарганцевый электрод по своей природе близок к окисноникелевому. Его можно рассматривать в качестве твердого раствора активного кислорода в кристаллической решетке MnO_2 , на нем устанавливается стационарный потенциал. Величины стационарного потенциала на MnO_2 , в отличие от окисноникелевого, отрицательнее потенциала обратимого кислородного электрода, вследствие чего на окисномарганцевом электроде не происходит окисления гидроксил-ионов с выделением кислорода.

Токообразующие реакции и величины потенциалов в кислой и щелочной средах приведены в разделе 1.2.1. Разрядная кривая рассмотрена ниже.

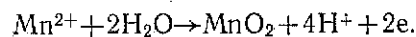
Электрод характеризуется концентрационной поляризацией активного кислорода в твердой фазе [19]. Потенциал окисномарганцевого электрода снижается с увеличением содержания графита. По мере восстановления зерна двуокиси марганца сопротивление увеличивается. Удельное сопротивление MnO_2 составляет порядка 30 Ом·см [103]. Поэтому необходима пространственная решетка из графита, сопротивление которого ниже примерно на два порядка. В состав электрода вводят ацетиленовую сажу, обладающую высокой дисперсностью и улучшающую контакт между частицами MnO_2 и графита [39]. Сажа адсорбирует кислород из воздуха, участвующий в разряде, что приводит к некоторому повышению снимаемой емкости.

Поляризация на окисномарганцевом электроде проявляется значительно сильнее, чем на окисноникелевом, и обуславливает крутой спад разрядных кривых.

В качестве исходного материала используют природную руду (пирролюзит), активированный пирролюзит (ГАП) и искусственную двуокись марганца (ИДМ). ГАП получают обработкой руды серной кислотой. При этом разлагаются карбонаты, удаляются растворимые примеси, увеличиваются пористость и содержание активного кислорода согласно реакции [73]

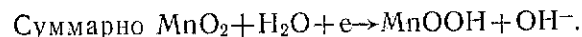
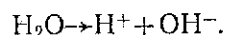
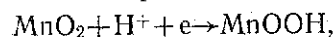


ИДМ готовят электролитическим окислением Mn^{2+} в кислых растворах



ИДМ обладает структурой рамсделлита (γ - MnO_2). Потенциал ИДМ на 250 мВ положительнее образцов из пирролюзита (β - MnO_2).

Продуктом реакции восстановления MnO_2 является манганит $MnOOH$, кристаллическая решетка которого образуется в решетке MnO_2 благодаря близости параметров



Следовательно, процесс восстановления MnO_2 идет путем заимствования протона из молекулы воды в случае щелочного раствора.

Потенциал электрода выразится уравнением

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}} = \varphi^{\circ} - \frac{2,3RT}{F} \lg a_{OH^-}.$$

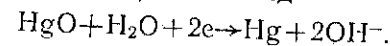
Отсюда видно, что потенциал окисномарганцевого электрода будет уменьшаться на 0,058 В при увеличении величины рН на единицу [39]

$$\varphi = \varphi^{\circ} - 0,058 \text{ рН}.$$

Пытаются осуществить повторные заряды окисномарганцевого электрода [28].

3.2.3. Окиснортутный электрод

В отличие от окисноникелевого и окисномарганцевого электродов окиснортутный электрод характеризуется равновесным, а не стационарным потенциалом. Токообразующая реакция (см. раздел 1.2.1) имеет вид



Потенциал электрода выражается уравнением

$$\varphi = \varphi^{\circ}_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{OH^-}^2} = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{F} \times \times \ln a_{OH^-} = 0,098 - 0,058 \lg a_{OH^-}.$$

Потенциал электрода уменьшается с ростом концентрации щелочи в электролите и отличается высокой стабильностью, позволяющей использовать окиснортутный электрод в качестве надежного электрода сравнения.

Окиснортутный электрод применяют в ртутно-цинковых первичных источниках тока.

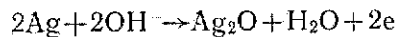
В качестве токообразующего материала используют красную окись ртути. В активный материал вводят добавку графита в качестве электропроводящего материала.

3.2.4. Окисносеребряный электрод

Окисносеребряный электрод аналогично окиснортутному характеризуется наличием равновесных потенциалов, соответствующих двум стадиям окисления серебра до Ag_2O и Ag_2O . Реакции и механизм окисления серебра и значения потенциалов рассмотрены в разделе 1.2.1.

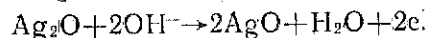
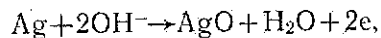
Оксиды серебра плохо проводят электрический ток. Электропроводящим материалом служит металлическое серебро. Токообразующий материал готовят прокаливанием Ag_2O при температуре около 450°C . При повышенных температурах оксиды серебра разлагаются с образованием металлического порошка. Порошок серебра прессуют на каркас из серебряной проволоки, на растяжную сетку или перфорированную фольгу. Пластины с целью упрочнения спекают.

Процесс окисления серебра до Ag_2O по реакции

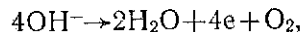


протекает при 0,344 В против НВЭ. В конце окисления наблюдают всплеск потенциала, который объясняется перенапряжением образования новой фазы AgO или образованием запорного слоя в переходе $p-n$ в области контакта Ag_2O и AgO [67].

При 0,57 В относительно НВЭ протекают следующие процессы:



Затем следует процесс выделения кислорода [73]



причем потенциал возрастает на 0,2—0,3 В.

При разряде свежезаряженного электрода на участок разряда AgO приходится 30—32% снимаемой емкости. Продолжком разряда является металлическое серебро, что уменьшает внутреннее сопротивление пластин окисносеребряного электрода. Отдача по току составляет 93—97%. Саморазряд электрода рассмотрен в разделе 2.15.1.

Электрод применяют в серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторах и в резервных серебряно-цинковых элементах с отдельным хранением электролита, отличающихся высокой сохранныостью.

3.2.5. Окисносвинцовый электрод

Процессы на окисносвинцовом электроде рассмотрены в разделах 1.2.1, 2.2 и 2.15.1. Природа и характеристики электрода наиболее полно освещены в [17].

В разделе 1.2.4 указано на целесообразность применения армирующих синтетических волокон для предотвращения оплывания активного материала окисносвинцового электрода

в процессе эксплуатации. Отмечено вредное действие сернисто-кислого бария на качество активного материала этого электрода.

Установлено, что добавка 0,75% ортофосфорной кислоты уменьшает оползание активного материала [97].

Исходным материалом для изготовления PbO_2 является свинцовый порошок. Пасту вмазывают в решетки, пластины вальцуют или прессуют, обрабатывают раствором карбоната аммония для предотвращения образования трещин, сушат и подвергают формированию [90].

3.3. Аккумуляторы традиционных систем

Аккумуляторы — вторичные источники тока — широко применяют в транспортных средствах, автономных электрических и электронных схемах, в качестве аварийных источников энергии и для выравнивания пиковых нагрузок на электростанциях.

Характеристики аккумуляторов определяются главным образом величинами полной емкости и внутреннего сопротивления.

3.3.1. Никель-кадмиевые аккумуляторы

Ранее были рассмотрены характеристики отдельных электродов. Процесс заряда на окисноникелевом электроде связан не только с окислением гидрата никеля. После сообщения примерно 30% емкости начинается выделение кислорода, растущее во времени. Реакция $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2 = 2\text{NiOOH} + \text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O}$ не отображает протекающего процесса выделения кислорода, поэтому не может быть проведен термодинамический расчет ЭДС никель-кадмиевого аккумулятора.

Наиболее существенной особенностью никель-кадмиевых аккумуляторов является способность к хранению в заряженном состоянии, обусловленная снижением интенсивности выделения кислорода и окисления им электропроводящей добавки вследствие уменьшения потенциала окисноникелевого электрода, как отмечалось в разделах 2.15.1 и 2.15.6. Выделяющийся газообразный и растворенный в электролите кислород окисляет кадмиевую составляющую отрицательного электрода, снижая емкость соответственно выделившемуся количеству кислорода. Ограничение емкости в аккумуляторе

не изменяется, поскольку потери емкости на обоих электродах эквивалентны.

В разделе 2.5 приведено уравнение разрядной кривой никель-кадмиевых аккумуляторов, а в разделе 2.10 — уравнение для расчета энергии, снимаемой при разряде.

Количественная оценка поляризации в процессе разряда дана в разделе 2.6. В разделе 2.8 рассмотрены процессы, протекающие при заряде никель-кадмиевого аккумулятора.

Качество никель-кадмиевых аккумуляторов определяется природой активаторов на отрицательном электроде. В разделе 1.2.4 указывалось, что аккумуляторы с высоким содержанием железа в кадмиевом электроде хуже заряжаются в режиме заряда при постоянном напряжении.

В соответствии с требованиями международной электротехнической комиссии (МЭК) никель-кадмиевые аккумуляторы, заряжаемые в режиме постоянного напряжения при 1,45 В, должны набирать не менее 70% емкости. Это условие не выполняется при содержании железа свыше 20% по массе. При высоком содержании железа в железо-кадмиевом электроде аккумуляторы не соответствуют требованиям стандарта Совета Экономической Взаимопомощи по емкости при разряде 5-часовым режимом, то есть при разряде током, составляющим 0,2 Q_n , где Q_n — величина номинальной емкости, гарантируемой заводом-изготовителем для данного типа аккумулятора. Номинальная емкость при высоком содержании железа может быть снята при разряде 8-часовым режимом (0,125 Q_n).

В связи с расширением поставок за рубеж отечественных ХИТ и изделий, в которые ХИТ входят в качестве комплектующих изделий, необходимо повысить качественные характеристики аккумуляторов ламельной конструкции. Такая задача может быть наиболее эффективно разрешена при изготовлении активного материала отрицательного электрода совместным осаждением раствором щелочи гидратов кадмия и никеля с соотношением Ni к Cd порядка 3—5%. В готовую смесь гидратов добавляют стабилизатор.

Коэффициенты использования кадмия определяли для четырех вариантов активного материала (табл. 3.1). Емкость железа отнесена к емкости кадмия и соответственно повышен коэффициент использования кадмия.

Варианты 3 и 4 отличаются технологией изготовления. Активный материал по варианту 4 готовили совместным осаждением гидратов из раствора смеси солей металлов. При

Таблица 3.1

Коэффициент использования кадмия, определенный при испытаниях ламелей с активным материалом

Вариант	Основные компоненты активного материала	Коэффициент использования	Примечание
1	CdO; Fe ₂ O ₃ ; Cd Fe=4,5 1	0,80	Материал не обеспечивает требований МЭК и стандарта СЭВ
2	CdO; Fe ₂ O ₃ ; Cd Fe=2,7 1	0,97	
3	CdO; Ni(OH) ₂ ; Ni/Cd≈0,03	0,68	Механическая смесь порошков Совместно осажденные гидраты
4	Cd(OH) ₂ +Ni(OH) ₂ ; Ni/Cd≈0,03	0,80	

этом обеспечивается молекулярный контакт гидратов кадмия и никеля. Материал по варианту 3 изготовлен смешением окиси кадмия с размолотым гидратом закиси никеля. В этом случае достигается контакт между поверхностями частиц размером единиц и десятков мкм. Сравнение вариантов 1 и 4 с применяемым в производстве вариантом 3 показывает возможность существенной экономии кадмия.

Ранее были проведены сравнительные испытания батарей типа 2НК-24 с активным материалом из совместно осажденных гидратов кадмия и никеля и из смеси окисей кадмия и железа с соотношением Cd/Fe=2,7/1.

Приведенные сравнительные данные (табл. 3.2) указывают на несомненное превосходство активного материала из совместно осажденных гидратов кадмия и никеля [46].

Таблица 3.2

Сравнительные данные испытаний батарей 2НК-24 с одинаковым количеством закладываемого кадмия в отрицательный электрод

Параметры	Серийные батареи	Батареи с отрицательным электродом из совместно осажденных гидратов
Емкость при — 40°C		
Емкость на контрольном цикле	31,30	31,25
Емкость при разряде до 2,00 В	4,70—6,60	7,23
Саморазряд при 60°C за 30 суток		
Емкость на контрольном цикле	27,53	29,96
Остаточная емкость	14,11	20,16

В отличие от свинцовых аккумуляторов по величине ЭДС нельзя судить о степени заряженности никель-кадмиевых аккумуляторов в процессе чередующихся зарядов и разрядов. Если разрядить аккумулятор до величины конечного напряжения разряда, то после снятия нагрузки ЭДС начнет повышаться вследствие диффузии активного кислорода из центра зерна гидрата никеля к поверхности раздела фаз. По этой причине нет критериев окончания заряда никель-кадмиевых аккумуляторов. Обычно при заряде сообщают порядка 140—150% фактической емкости. При подготовке аккумуляторов к длительному хранению в заряженном состоянии целесообразно сообщать порядка 300% емкости [65]. В таких условиях формируется структура γ -NiOOH, более стойкая, чем β -NiOOH в условиях саморазряда [104].

За последние годы появилось много конструкций пластин, применяемых в никель-кадмиевых аккумуляторах. Наиболее низким сопротивлением характеризуются металлокерамические пластины, а затем прессованные, или намазные. Следует учитывать, что металлокерамические пластины требуют расхода дорогостоящего никелевого порошка, изготовляемого разложением карбонила никеля. Целесообразно применять эту конструкцию только для разрядов большими токами. В других случаях более оправдано использование прессованных или намазных пластин.

Производство никель-кадмиевых аккумуляторов характеризуется взаимопереплетением процессов механической и химической технологии, широким применением разных видов сварочных операций.

3.3.2. Серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы

В разделах 3.2.4, 3.1.3 и 3.1.1 рассмотрены свойства и характеристики электродов серебряно-цинковых и серебряно-кадмиевых аккумуляторов. В 1943 г. Анри Андре изобрел серебряно-цинковый аккумулятор с растворимым цинковым электродом. В 1952 г. был предложен современный прототип этого аккумулятора с «нерастворимым» цинковым электродом. В СССР разработки серебряно-цинковых аккумуляторов были начаты в 1949 г., и в 1955 г. осуществлено промышленное производство.

Реакций в аккумуляторах рассматриваемых систем подаются термодинамическому расчету. Их отличает низкое

сопротивление. В процессе разряда из обладающих высоким удельным сопротивлением окислов серебра образуется характеризующееся минимальным удельным сопротивлением среди металлов — металлическое серебро.

Задача по току составляет 0,93—0,97. Форма разрядных кривых при малых токах приближается к форме идеальной разрядной кривой (см. рис. 2.5).

Кадмиевый электрод в отличие от цинкового характеризуется меньшим дендритообразованием, что позволяет достигать более длительного срока службы. Однако потенциал кадмия положительнее потенциала цинка, вследствие чего ЭДС и напряжение на серебряно-кадмиевых аккумуляторах ниже, чем на серебряно-цинковых и соответственно ниже величины удельных емкости и энергии.

Обе системы при не очень больших токах имеют два разрядных участка, обусловленных восстановлением окислов серебра Ag_2O и Ag_2O . Для свежезаряженного аккумулятора длина первого разрядного участка соответствует 30—32% общей емкости. По мере протекания саморазряда и увеличения тока снижается доля емкости, соответствующая разряду Ag_2O .

За рубежом серебряно-цинковые аккумуляторы применяются в качестве аварийного источника тока в авиации, источника энергии в управляемых снарядах, для движения торпед, для энергоснабжения подводных лодок при движении под водой, в переносной и портативной электронной аппаратуре, для питания энергией космических средств.

Малый срок службы обеих систем обусловлен пронизыванием металлическими дендритами сепарационных пленочных материалов и разрушением сепарационных материалов вследствие прямого воздействия окислов серебра, кислорода, повышенных температур, окисления пленки коллоидными частицами окислов серебра, взвешенными в электролите и заносимыми в пленку (см. раздел 1.4). Мал срок сохранности аккумуляторов, залитых электролитом.

В [67] показано положительное воздействие на аккумулятор с серебряным электродом заряда с наложением переменного тока. Заряд асимметричным током увеличивает емкость на 10—15%, сокращает срок расформирования аккумулятора и позволяет устранить первую ступень разряда, неприемлемую, например, при использовании аккумуляторов в качестве источника постоянного напряжения в измерительных схемах.

Заряд серебряно-цинковых аккумуляторов ограничивают 2,05 В во избежание выделения окисляющего сепарационную пленку кислорода. Чтобы предотвратить непосредственный контакт между пленкой и окислами серебра, на пластины серебряного электрода надевают слой ткани из капрона.

Отечественные серебряно-цинковые аккумуляторы выпускают для разряда короткими режимами (СЦК) — менее 1 ч, средними — (СЦС) для 1—2-часового разряда, длительными (СЦД) — до 20 ч, СЦМ — для многократного циклирования при средних и длительных режимах разряда и СЦБ — для эксплуатации в буферном режиме и заряде при постоянном напряжении. Чем короче режим, тем меньше слоев сепарации между пластинами и короче срок службы. Здесь отчетливо проявляется необходимость компромисса при решении инженерной задачи: отдать приоритет сроку службы и повысить внутреннее сопротивление за счет повышения числа слоев сепарационной пленки или понизить сопротивление, уменьшив количество слоев сепарации и соответственно уменьшив срок службы. Минимальный срок службы аккумуляторов СЦК — 12 циклов, СЦС — 25, СЦД — 30 ÷ ÷ 50, СЦМ — 100. Следует учесть, что при неполных разрядах (на 10—20% емкости) срок службы может быть доведен до нескольких тысяч циклов. На этом положении основано использование серебряно-цинковых аккумуляторов в космических объектах.

Серебряно-цинковые аккумуляторы обладают удельной энергией до 100 Вт·ч/кг. У серебряно-кадмиевых аккумуляторов удельная энергия составляет порядка 50 Вт·ч/кг, срок службы 100—300 циклов. Внутреннее сопротивление аккумуляторов с серебряным электродом несколько выше на второй ступени разрядной кривой [63].

На рис. 3.1 показана разрядная кривая аккумулятора СЦ-1,5. Отчетливо видны два участка разрядной кривой, соответствующие разряду $\text{AgO} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}$ на первом участке и $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}$ — на втором.

Серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы, также как и никель-кадмиевые, относятся к источникам тока с мало изменяющимся сопротивлением в процессе разряда, и к ним применимо уравнение

$$U = U_0 - \frac{Q_0 I r}{Q_0 - Q} \quad (3.3.2.1)$$

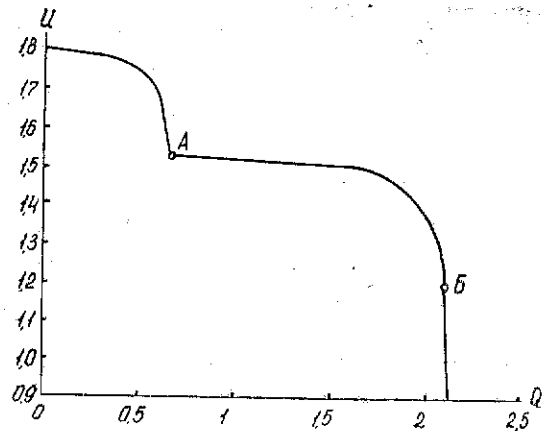


Рис. 3.1. Разрядная кривая аккумулятора СЦ-1,5 при разряде током 0,3 А

Однако из-за наличия двух участков на разрядных кривых это уравнение видоизменяется. Обозначим полную емкость на первом участке разрядной кривой Q^I_0 и полную емкость аккумулятора на обоих участках Q^{II}_0 .

Для свежезаряженного аккумулятора при не слишком больших токах разряда

$$Q^I_0 \approx (0,30 \div 0,32) Q^{II}_0 \quad (3.3.2.2)$$

Величины напряжения в отсутствие тока, получаемые экстраполяцией линейного участка вольт-амперной характеристики U^I_0 и U^{II}_0 , близки к величинам ЭДС. Применительно к серебряно-цинковым аккумуляторам $U^I_0 = 1,82$ и $U^{II}_0 = 1,54$ В.

Для любой точки на первом участке разрядной кривой (до точки А на рис. 3.1) действительно соотношение

$$U^I = U^I_0 - \frac{Q^I_0 I r}{Q^I_0 - Q^I} \quad (3.3.2.3)$$

где Q^I — емкость, снятая на первом участке разрядной кривой. Различием величин внутреннего сопротивления на двух участках разрядных кривых можно в практических целях пренебречь.

Для точек, лежащих на втором участке разрядной кривой, действительно уравнение

$$U^{II} = U^{II}_0 - \frac{Q^{II}_0 I r}{Q^{II}_0 - Q^{II}} \quad (3.3.2.4)$$

Здесь Q^{II} — величина емкости в точке, расположенной на втором участке разрядной кривой. На рис. 3.2 крестиками показаны рассчитанные значения по приведенным уравнениям, сплошными линиями — экспериментальные кривые снятые при разряде двумя токами. Вместо емкости Q на абсциссе (рис. 3.2) отложена относительная емкость Q/Q_0 . Зна-

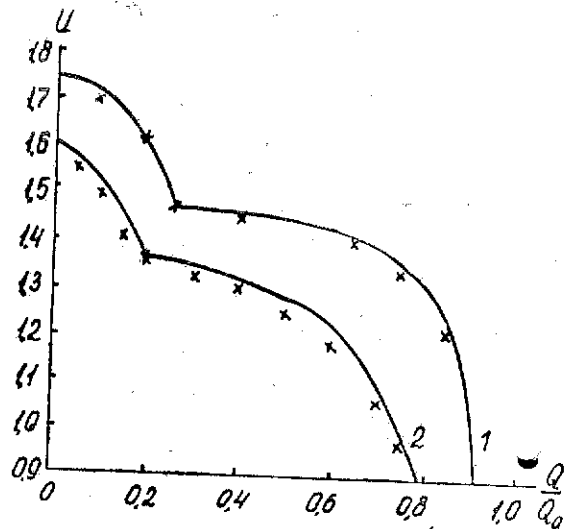


Рис. 3.2. Кривые разряда аккумулятора СЦ-1,5 токами 1 А (1) и 3 А (2); где U — напряжение, В; Q/Q_0 — относительная емкость (крестиками показаны расчетные значения)

чения относительной емкости получают, деля величины член $(Q_0 I r)/(Q_0 - Q)$ в уравнении (3.3.2.1) на Q_0 :

$$U = U_0 - I r / \left[1 - \left(1 - \frac{Q}{Q_0} \right) \right] \quad (3.3.2.5)$$

Площади, ограниченные разрядной кривой, представляют величины энергии W , снимаемой при разряде:

$$dW = U dQ$$

Для точки А на рис. 3.1

$$dW^I = \left(U^I_0 - \frac{Q^I_0 I r}{Q^I_0 - Q^I} \right) \quad (3.3.2.6)$$

и

$$W^I = U^I_0 Q^I - 2,3 Q^I_0 I r \lg \frac{Q^I_0}{Q^I_0 - Q^I} \quad (3.3.2.7)$$

Суммарная энергия для точки В составит сумму площадей под первым и вторым участками:

$$W = U^I_0 Q^I - 2,3 Q^I_0 I r \lg \frac{Q^I_0}{Q^I_0 - Q^I} + U^{II}_0 (Q^{II} - Q^I) + 2,3 Q^{II}_0 I r \lg \frac{Q^{II}_0 - Q^{II}}{Q^I_0 - Q^I} \quad (3.3.2.8)$$

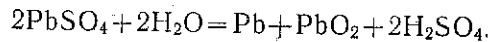
3.3.3. Свинцовые аккумуляторы

Широкое развитие производства свинцовых аккумуляторов обусловлено растущим выпуском автомашин, в которых пуск двигателя и освещение при выключенном двигателе осуществляются стартерной батареей. С конца пятидесятых годов стартерные батареи стали применять для запуска двигателей тракторов. Их используют для аварийного питания электроэнергией самолетов при выходе из строя генератора. С начала века свинцовые аккумуляторные батареи применяют для обеспечения хода дизельных подводных лодок в погруженном состоянии. Свинцовые батареи используют в качестве источников питания транспортных средств электрокар, автопогрузчиков, рудничных электровозов.

Свинцовые аккумуляторы отличаются от щелочных доступностью сырья, относительной простотой технологии, меньшей трудоемкостью и более низкой стоимостью. Свинцовые аккумуляторы имеют относительно высокое напряжение при длительных разрядах (около 2 В), повышенные отдачу по току и КПД. По сравнению со щелочными их отличает меньший срок службы (200—300 циклов), необходимость систематического проведения подзарядов во избежание необратимой сульфатации пластины при длительном бездействии, чувствительность к перезарядам и глубоким разрядам, пониженная механическая прочность и более резкое снижение емкости

при увеличении разрядного тока. Скорость саморазряда свинцовых аккумуляторов достаточно постоянна.

Процессы в системе $Pb/H_2SO_4/PbO_2$ соответствуют теории двойной сульфатации, разработанной Глэдстоном и Трайбом в 1882 г. [17]. Процессы заряда и разряда выражаются уравнением



При заряде серноокислый свинец, содержащийся на положительном электроде, окисляется до двуокиси свинца, а содержащийся на отрицательном электроде восстанавливается до губчатого свинца. При разряде двуокись свинца восстанавливается, переходя в $PbSO_4$, а губчатый свинец окисляется, образуя $PbSO_4$. При заряде уменьшается содержание воды и возрастает концентрация серной кислоты. В ходе разряда уменьшается содержание активных материалов, снижается содержание серной кислоты, образуется вода.

Рассмотрение электродных реакций показывает, что расход воды при заряде и расход кислоты при разряде происходят на положительном электроде. Для создания достаточного объема электролита ребра сепараторов обращены к поверхности положительного электрода.

Свижение напряжения в процессе разряда обусловлено увеличением сопротивления пластины в результате перехода свинца в практически неэлектропроводную соль — серноокислый свинец. Сопротивление дополнительно возрастает из-за экранирования кристаллами серноокислого свинца участков поверхности с еще не израсходованными активными материалами;

возрастанием сопротивления электролита вследствие расходования серной кислоты и образования воды;

ростом сопротивления электролита вследствие сокращения сечения пор в пластинах при образовании $PbSO_4$, объем которого в 2,6 раза больше, чем у свинца, и в 1,8 раза больше объема PbO_2 .

При разряде большими токами происходит снижение концентрации в порах пластины, некомпенсируемое диффузией более концентрированного раствора кислоты из межэлектродного пространства. Происходит значительный спад напряжения. При отключении аккумулятора от нагрузки концентрация в порах и в глубине выравнивается, ЭДС возрастает и аккумулятор может быть вновь подключен к нагрузке. Поэтому рекомендуют, например, после 10-секундного под-

ключения аккумулятора к стартеру делать 1-минутную паузу перед последующей попыткой пуска двигателя.

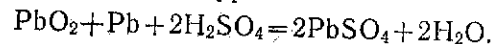
✓ Саморазряд свинцовых аккумуляторов обусловлен течением следующих реакций:

$PbO_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O + 1/2 O_2$ — на положительном электроде;

$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2$ — на отрицательном электроде.

Интенсивность саморазряда возрастает с повышением температуры.

Саморазряд протекает на границе $PbO_2 - Pb$ материала токоотводящей решетки по уравнению



Саморазряд отрицательного электрода зависит от наличия примесей ионов электроположительных металлов, контактно осаждающихся на поверхности свинца, на которых мало перенапряжения выделения водорода. Аккумулятор может быть практически выведен из строя при наличии следов платины. Опасно наличие в электролите ионов переменной валентности, например марганца, железа, нитрат- и нитрит-ионов. Последние обуславливают челночный механизм саморазряда (см. раздел 2.15.3).

Не допускается наличие в аккумуляторной серной кислоте примесей органических кислот, растворяющих свинец, например уксусной.

Образующиеся при разряде и саморазряде мелкие кристаллы $PbSO_4$, обладающие значительной поверхностью, в процессе хранения агрегируются до крупных размеров. Происходит так называемая сульфатация пластин. Крупные кристаллы, обладая пониженной поверхностью, хуже растворяются, чем мелкие, что обуславливает затруднение разрядного процесса. Поэтому нельзя хранить аккумуляторы в разряженном состоянии, их следует подвергать ежемесячному подзаряду.

Обязательным условием функционирования свинцовых аккумуляторов является наличие пористой структуры пластины, причем объем пор должен обеспечивать размещение дополнительного объема образовавшейся в процессе разряда твердой фазы.

Облегчает правильность эксплуатации свинцовых аккумуляторов наличие критериев окончания заряда: постоянство напряжения и плотности электролита в течение 1—1,5 ч и образование газовых пузырьков («кипение электролита»).

Пониженное напряжение при разряде и повышенное при заряде является признаком сульфатации пластин. В таких случаях из аккумуляторов сливают электролит и заряд проводят в дистиллированной воде, поскольку в ней растворимость $PbSO_4$ выше, чем в серной кислоте.

В отличие от других систем свинцовые аккумуляторы можно ремонтировать, заменяя дефектные пластины.

Рассмотрим макрокинетику разряда свинцовых аккумуляторов.

В 1897 г. Пейкерт предложил уравнение, связывающее величину тока с продолжительностью разряда [106]:

$$I_1^n \tau_1 = I_2^n \tau_2 = C,$$

где I_1, I_2 — токи при режимах разряда 1 и 2; τ_1, τ_2 — длительность разряда при режимах разряда 1 и 2; n, C — постоянные, зависящие от конструкции аккумулятора.

Величина конечного напряжения разряда, существенно влияющая на величину снимаемой емкости, не учитывается.

Расчетные величины емкости при экстремальных значениях тока расходятся с экспериментальными. За исключением уравнения Пейкерта, ни одно из многочисленных предлагавшихся уравнений не нашло применения в методах исследования и прогнозирования характеристик ХИТ вследствие неясности физического смысла и трудностей нахождения постоянных. Определение последних требует проведения экспериментальных разрядов. В конечном счете оказывалось, что легче непосредственно измерить емкость при заданном токе, чем попытаться ее вычислить [64].

Шефердом [107] было предложено уравнение разряда ХИТ на основе допущений, в числе которых принимается постоянство сопротивления электролита на всем протяжении разряда. Это предположение не соблюдается для свинцовых аккумуляторов, где происходит уменьшение концентрации кислоты согласно уравнению двойной сульфатации. Далее принимается, что поляризация является линейной функцией тока. Это положение не применимо для токов, лежащих на начальном нелинейном участке вольт-амперной характеристики.

Для описания разряда ХИТ Шеферд представил уравнение разряда в виде

$$U = E - K \left(\frac{Q}{Q - It} \right) I - NI - Ae - \frac{BI\tau}{Q},$$

где I — величина тока; τ — продолжительность разряда; K — коэффициент поляризации; E — ЭДС; Q — емкость, определяемая количеством активного материала на электроде, ограничивающей емкость; N — внутреннее сопротивление; A и B — эмпирические постоянные, учитывающие падение напряжения на начальном участке разрядной кривой.

В [107] отмечается, что работа, связанная с определением величин E, K, Q и N , велика; легче и точнее получать кривые разряда экспериментально. Предлагается применять приведенное уравнение лишь при наличии подлежащего анализу семейства кривых.

Для обоснования уравнения разрядной кривой свинцового аккумулятора рассмотрим поляризацию ХИТ, в которых сопротивление практически не изменяется в процессе разряда (никель-кадмиевые аккумуляторы и аккумуляторы с серебряным электродом), и учтем дополнительную поляризацию, возникающую в процессе разряда свинцового аккумулятора.

Для свинцового аккумулятора уравнения (2.5.3) и (2.6.1) не применимы. Сопротивление этого аккумулятора возрастает вследствие образования непроводящих продуктов разряда, экранирования ими неизрасходованных активных материалов, затруднения диффузии из-за сужения пор в пластинах, увеличения сопротивления электролита.

Разность между рассчитанными по уравнению (2.5.3) значениями U_p и экспериментально полученными U_ϕ будет характеризовать величину дополнительной поляризации ΔU

$$\Delta U = U_p - U_\phi. \quad (3.3.3.1)$$

Разделив величину ΔU на величину тока, получим значение дополнительного сопротивления, возникающего в процессе разряда свинцового аккумулятора r_d

$$r_d = (\Delta U) / I. \quad (3.3.3.2)$$

На рис. 3.3 показаны разрядные кривые свинцового аккумулятора токами 20, 40, 60 и 80 А, приведенные в [107]. Полная емкость аккумулятора 58,31 А·ч.

На рис. 3.4 воспроизведена вольт-амперная характеристика по данным рис. 3.3. По вольт-амперной характеристике $U_0 = 1,95$ и $r = 0,004$ Ом. На рис. 3.5 показаны в качестве примера значения напряжения, рассчитанные по уравнению (2.5.3) и полученные экспериментально для тока 80 А. На рис. 3.6 приведена зависимость дополнительной поляризации от емкости при разряде током 80 А.

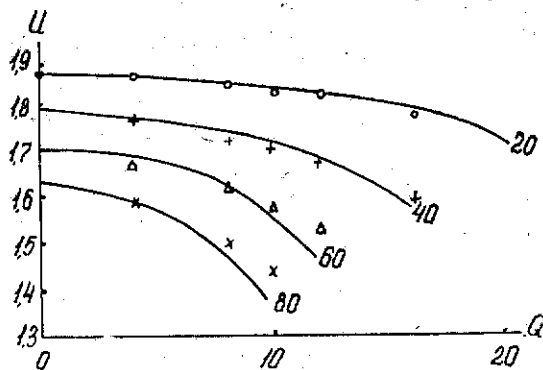


Рис. 3.3. Разрядные кривые свинцового аккумулятора по [107] (числа у кривых указывают величины тока, точками отмечены значения, рассчитанные по уравнению (3.3.3.5))

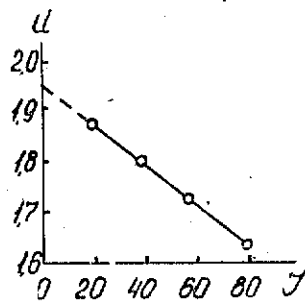


Рис. 3.4. Вольт-амперная характеристика свинцового аккумулятора по данным рис. 3.3

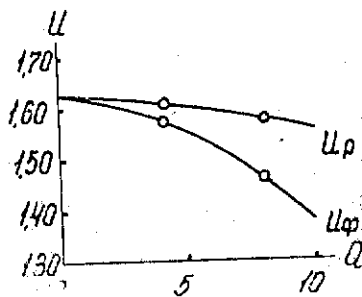


Рис. 3.5. Значения расчетного напряжения по уравнению (2.5.3.1) фактического для тока 3 А

Кривая на рис. 3.6 представляет параболу. В соответствии с уравнением (3.3.3.2) были вычислены значения дополнительного сопротивления и на рис. 3.7 показана зависимость дополнительного сопротивления от снятой емкости в логарифмических координатах. Уравнение прямой на рис. 3.7 выражается

$$\lg r_d = -4,7578 + 1,92 \lg Q, \quad (3.3.3.3)$$

$$r_d = 0,0000175 Q^{1,92}. \quad (3.3.3.4)$$

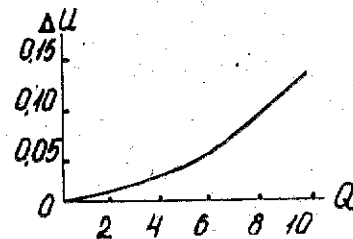


Рис. 3.6. Зависимость дополнительной поляризации от емкости при разряде током 80 А

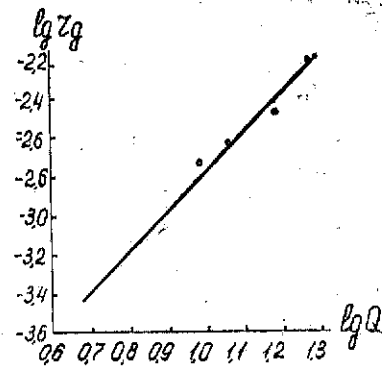


Рис. 3.7. Зависимость дополнительного сопротивления от снятой емкости в логарифмических координатах

Таким образом, уравнение для разрядных кривых, приведенных в [107], можно представить в виде

$$U = 1,95 - [(58,31 \cdot 0,004) / (58,31 - Q)] I - 0,0000175 I Q^{1,92}$$

или в общем виде (3.3.3.5)

$$U = U_0 - Q_0 I r / (Q_0 - Q) - A I Q^m. \quad (3.3.3.6)$$

На рис. 3.3 показаны значения, рассчитанные по уравнению (3.3.3.5).

Уравнение (3.3.3.6) содержит два эмпирических параметра, легко определяемых снятием вольт-амперной характеристики и проведением единичного разряда со снятием полной емкости.

Пользуясь уравнением (3.3.3.6), можно рассчитать энергию, снимаемую при разряде W

$$W = U_0 Q - 2,3 Q_0 I r \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q} - \frac{A I}{m-1} Q^{m+1} \quad (3.3.3.7)$$

Тепловыделение составит

$$W_{\text{лд}} = Q_0 I r \ln [Q_0 / (Q_0 - Q)] + [A I / (m+1)] Q^{m+1}. \quad (3.3.3.8)$$

Тепловая мощность соответственно

$$P_r = Q_0 I^2 r / (Q_0 - Q) + A I^2 Q^m. \quad (3.3.3.9)$$

3.4. Первичные источники тока

Конструктивные особенности и технология некоторых первичных источников подробно рассмотрены в [108]. Ниже рассмотрим наиболее широко распространенные системы марганцево-цинковых элементов.

3.4.1. Марганцево-цинковые элементы

Марганцево-цинковые элементы были разработаны Лекланше в 1867 г. Они известны под названием «сухие элементы». До последних лет их выпускали с нейтральным электролитом, представляющим в основном смесь хлоридов аммония и цинка с загустителем-крахмалом, пшеничной мукой и начавшимися внедряться полимерными материалами.

В разделах 3.1.3 и 3.2.2 были рассмотрены в отдельности цинковый и окисномарганцевый электроды. В последние годы расширяющееся применение характерно для элементов со щелочным электролитом, отличающимся увеличенной сохранностью, в 2—3 раза превышающей сохранность элементов с нейтральным электролитом. Щелочные элементы работоспособны при -40°C , тогда как элементы с нейтральным электролитом ухудшают работоспособность при 0°C . Удельная энергия щелочных элементов выше в 2—3 раза. Ниже величина внутреннего сопротивления. Из-за ползучести щелочного электролита сложнее осуществлять уплотнение, что приводит к их удорожанию примерно вдвое [109].

Из всех химических источников тока самый большой выпуск приходится на марганцево-цинковые элементы. Например, в ФРГ в 1975 г. было выпущено 612 миллионов сухих батарей. На 1980 г. планируется выпуск 1100 миллионов [110].

Итак, сухие элементы имеют более чем вековую историю. Однако не существует количественного метода оценки емкости элемента как функции величины тока. Определение емкости при вновь заданной величине тока производят поставкой прямых, иногда весьма длительных во времени, экспериментальных разрядов большого количества элементов для набора статистически достоверных данных.

В ходе исследования изменения электрических характеристик марганцево-цинковых элементов с нейтральным электролитом № 373 «Марс» в процессе разряда, при котором снимались вольт-амперные характеристики через каждый

А·ч снятой емкости, было установлено, что по мере разряда наклон линейного участка вольт-амперной характеристики r , Ом оставался практически постоянным, а величина напряжения, соответствующая точке пересечения линейного участка вольт-амперной характеристики с осью ординат, то есть величина напряжения в отсутствие тока при исключении влияния тока обмена U_0 , В, непрерывно снижалась. Следовательно, в процессе разряда марганцево-цинковых элементов происходит снижение напряжения при малом изменении омического сопротивления источника тока. При аналогичном исследовании свинцового аккумулятора наблюдаются непрерывный рост сопротивления по мере протекания разряда.

Для разработки модели разряда марганцево-цинкового элемента с соевым электролитом были взяты данные, полученные при разряде элемента № 316 при комнатной температуре, помещенные на рис. 22 в [108]. На рис. 3.8 приведены указанные разрядные кривые в координатах: напряжение

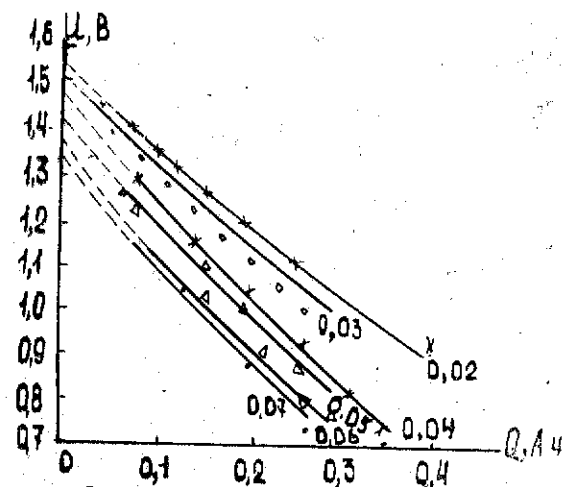


Рис. 3.8: Разрядные кривые элемента № 316 по [108] (числа у кривых указывают величины тока, точками показаны расчетные значения по уравнению (3.4.1.9))

U , В — емкость Q , А·ч. Сплошными линиями показаны участки разрядных кривых, составленные по данным [108]. Числа у кривых показывают величину тока I , А. Поскольку

там приведены данные по напряжению после одного часа разряда, начальный участок, обозначенный пунктиром, был получен экстраполяцией кривых до пересечения с осью координат.

На рис. 3.9 показана вольт-амперная характеристика для токов от 0,02 до 0,07 А. Экстраполяцией линейного участка вольт-амперной характеристики до пересечения с осью ординат определено значение напряжения без тока при исключении влияния тока обмена — $U_0 = 1,60$ В. Внутреннее сопротивление элемента № 316 составляет

$$r = \Delta U / \Delta I = (1,60 - 1,39) / 0,07 = 3,00 \text{ Ом.} \quad (3.4.1.1)$$

Известно, что взаимосвязь электрических параметров ХИТ, у которых сопротивление практически не изменяется в процессе разряда, выражается уравнением (2.5.3).

На рис. 3.10 в координатах $U-Q$ показаны две кривые, одна из которых, обозначенная U_p , рассчитана по уравнению (2.5.3), а вторая — с индексом U_ϕ , получена экспериментально при разряде током 0,07 А.

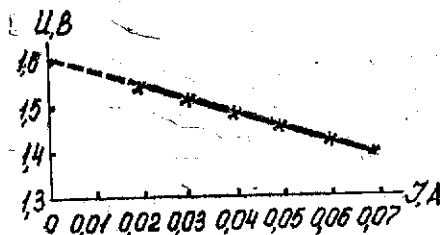


Рис. 3.9. Вольт-амперная характеристика элемента № 316

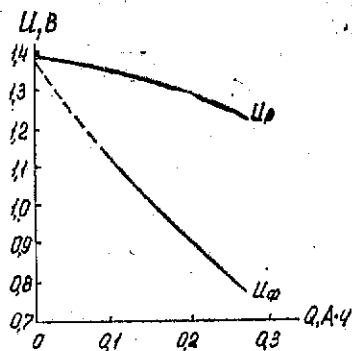


Рис. 3.10. Сравнение расчетного [по уравнению (2.5.3)] и фактического напряжения элемента № 316 при разряде током 0,07 А

Разность напряжений ΔU при данной емкости составит

$$\Delta U = U_p - U_\phi. \quad (3.4.1.2)$$

Поскольку величина ΔU физически представляет падение напряжения, то рассмотрим ΔU , как произведение тока I , а на дополнительное сопротивление, обуславливающее снижение

напряжения марганцево-цинкового элемента в процессе разряда r_d , Ом:

$$\Delta U = I r_d. \quad (3.4.1.3)$$

На рис. 3.11 приведены кривые зависимости величины дополнительного сопротивления от емкости и тока. Данные этого рисунка указывают, что дополнительное сопротивление является функцией как емкости, так и тока.

На рис. 3.12 показана зависимость дополнительного со-

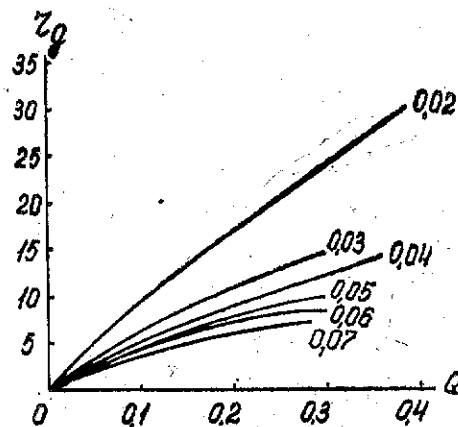


Рис. 3.11. Зависимости дополнительного сопротивления элемента № 316 от величины емкости и тока

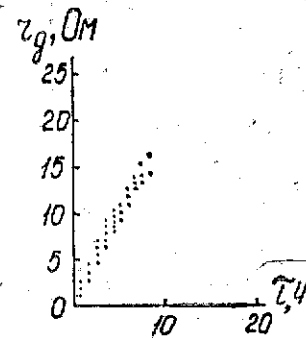


Рис. 3.12. Зависимость дополнительного сопротивления элемента № 316 от длительности разряда

противления от длительности разряда τ , ч. На рисунке показаны не все точки, так как некоторые из них накладываются одна на другую. Величины дополнительных сопротивлений при токах разряда от 0,02 до 0,07 А располагаются достаточно плотно в зависимости от времени разряда. Следовательно, величина дополнительного сопротивления, возникающего в процессе разряда и обуславливающего спад рабочего напряжения, однозначно определяется длительностью разряда. Именно поэтому предпочтительна эксплуатация марганцево-цинковых элементов в прерывистом режиме, при котором в период отключения тока спадает дополнительная поляризация.

В отличие от дополнительного сопротивления свинцового аккумулятора, измеряемого экспериментально по наклону

вольт-амперной характеристики, дополнительное сопротивление марганцево-цинкового элемента носит поляризационный характер и обнаруживается по спаду напряжения при практически не изменяющемся в пределах отдачи емкости наклоне вольт-амперной характеристики.

С целью количественной оценки зависимости дополнительного сопротивления марганцево-цинкового элемента № 316

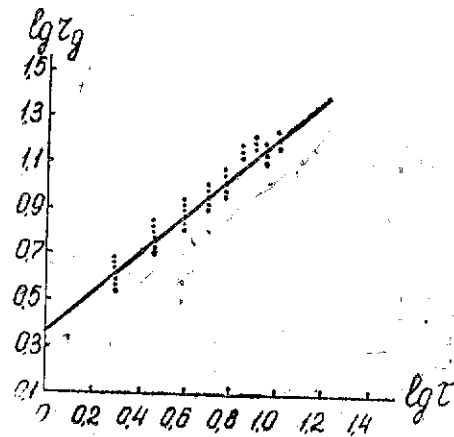


Рис. 3.13. Зависимость дополнительного сопротивления элемента № 316 от длительности разряда в логарифмических координатах

от длительности разряда на рис. 3.13 в логарифмических координатах воспроизведены данные рис. 3.12. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов приводит к уравнению:

$$\lg r_d = 0,3709 + 0,843 \lg \tau, \quad (3.4.1.4)$$

$$r_d = 2,35 \tau^{0,843}. \quad (3.4.1.5)$$

Так как $\tau = Q/I$,

$$r_d = 2,35 \left(\frac{Q}{I} \right)^{0,843}. \quad (3.4.1.6)$$

Падение напряжения ΔU , В, обусловленное наличием дополнительного сопротивления, составит

$$\Delta U = I r_d = 2,35 I^{0,157} Q^{0,843}. \quad (3.4.1.7)$$

В общей форме уравнение разрядной кривой для марганцево-цинкового элемента с соевым электролитом выразится

$$U = U_0 - Q_0 I r / (Q_0 - Q) - A I^{1-m} Q^m. \quad (3.4.1.8)$$

Здесь A и m — постоянные, зависящие от типоразмера марганцево-цинковых элементов и температуры.

Применительно к элементу № 316 уравнение 3.4.1.8 выразится

$$U = 1,60 - 1,86 I / (0,62 - Q) - 2,35 I^{0,157} Q^{0,843}. \quad (3.4.1.9)$$

Зная уравнение разрядной кривой, можно рассчитать величину энергии W , Вт·ч, отдаваемой марганцево-цинковым элементом при снятии емкости Q , А·ч. Воспользуемся уравнением

$$dW = U dQ,$$

$$W = \int_0^Q \left(U_0 - \frac{Q_0 I r}{Q_0 - Q} - A I^{1-m} Q^m \right) dQ,$$

$$W = U_0 Q + Q_0 I r \ln(Q_0 - Q) - \frac{A I^{1-m}}{m+1} Q^{m+1},$$

$$W = U_0 Q + 2,3 Q_0 I r \lg \frac{Q_0}{Q_0 - Q} - \frac{A I^{1-m}}{m+1} Q^{m+1}. \quad (3.4.1.10)$$

Применительно к марганцево-цинковому элементу № 316 уравнение (3.4.1.10) выразится

$$W = 1,60 Q + 4,21 I r \lg \frac{0,62}{0,62 - Q} - 1,27 I^{0,157} Q^{1,843}. \quad (3.4.1.11)$$

Тепловыделение составит

$$W_{\text{зд}} = Q_0 I r \ln Q_0 / (Q_0 - Q) + A / (m+1) I^{1-m} Q^{m+1}. \quad (3.4.1.12)$$

Тепловая мощность

$$P_{\tau} = Q_0 I^2 r / (Q_0 - Q) + A I^{2-m} Q^m. \quad (3.4.1.13)$$

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ОСНОВЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Развитие техники, особенно радиоэлектроники, автоматических управляющих систем, датчиков, приемно-передающих устройств, транспортных средств в условиях научно-технической революции обуславливают многогранность требований, предъявляемых к автономным источникам энергии и, в частности, к ХИТ.

Проектирование ХИТ предполагает поиск оптимального технико-экономического решения, в наибольшей степени удовлетворяющего техническому заданию потребителя. Из-

вестно, например, что повышение срока службы серебряно-цинковых аккумуляторов достигается увеличением количества слоев гидратцеллюлозной пленки. Однако с ростом числа слоев пленки возрастает внутреннее сопротивление и уменьшается величина снимаемой энергии.

Развертывание поверхности пластин с целью уменьшения внутреннего сопротивления обуславливает увеличение массы. Следовательно, техническое решение, принимаемое при проектировании, всегда является компромиссом.

Достоинство конструкции ХИТ характеризуется величиной удельной энергии. Последняя зависит от размеров. Чем меньше источник тока, тем труднее обеспечить высокую величину удельной энергии, поскольку возрастает относительная доля массы и объема, приходящихся на сосуд, токоотводы, узлы уплотнения.

При проектировании надлежит обеспечить экономическую эффективность ХИТ, учитывая затраты на изготовление и эксплуатацию.

Вопросы проектирования ХИТ весьма скромно отражены в литературных источниках [6, 111, 112, 113].

4.1. Техническое задание на проектирование

Техническое задание на проектирование ХИТ выдает потребитель. В нем указывают следующие требования.

Назначение, кратность использования.

Величину тока и продолжительность разряда, график изменения тока во времени, конечное разрядное напряжение. В отдельных случаях вместо тока разряда приводят величину сопротивления нагрузки. Может быть оговорена максимальная величина напряжения при включении.

Температурный диапазон эксплуатации ХИТ. Наличие условий для подогрева батареи от постороннего источника энергии.

Длительность хранения ХИТ в заряженном состоянии перед включением на разряд.

Возможность заряда или подзаряда ХИТ в месте установки, необходимость перемещения батареи для проведения заряда.

Требования по ударостойкости, параметры вибрации, перегрузок.

Возможность и периодичность проведения регламентных работ.

Требования по герметичности при заряде и разряде в отделимости.

Срок службы в циклах, наработка в моточасах, км пробега.

Предполагаемый объем производства.

Возможная стоимость ХИТ.

Масса, объем.

Требования по надежности.

Требования к упаковке и транспортировке.

4.2. Выбор системы

При выборе системы руководствуются следующими характеристиками.

Величинами удельной энергии и удельной мощности.

Кратностью использования. Для многократного применения непригодны первичные источники тока, а также резервные батареи, в которых электроды и электролит разобщены до ввода в действие.

Заданной сохранностью в заряженном состоянии перед включением на разряд. При сохранности до 18 месяцев пригодны марганцево-цинковые и ртутно-цинковые элементы. Для более длительных сроков сохранности выбор ограничен никель-кадмиевой системой с отрицательным электродом, не содержащим активной железной составляющей. Конструкция пластин может быть ламельной, прессованной, металлокерамической (с пропиткой пластин положительного электрода в растворе сернокислого никеля). Для уменьшения потери емкости, обусловленной саморазрядом, там, где это осуществимо, должны быть приняты меры для защиты ХИТ от воздействия повышенных температур.

Назначением. Для массового применения не могут быть выбраны системы с ограниченными ресурсами сырья (например кадмий, серебро). Обычно для стартерных аккумуляторов предпочитают свинцовую систему. Изготовление стартерных аккумуляторов осуществляют в условиях массового производства с относительно невысокими трудовыми затратами. Тяговые аккумуляторы в Советском Союзе выпускают главным образом никель-железной системы и отчасти свинцовой, тогда как за границей последняя является преобладающей. Тяговые аккумуляторы никель-железной системы выполняют в ламельной и таблеточной конструкциях пластин. Применяют пластины железного электрода металлокерамической конструкции.

Температурным диапазоном эксплуатации. При низких температурах резко возрастает сопротивление и вязкость электролита, увеличивается падение напряжения на внутреннем сопротивлении и стремительно уменьшаются величины удельных энергий и мощности ХИТ. При температурах ниже -30°C преимущество по величине удельной энергии остается за никель-кадмиевой системой по сравнению даже с серебряно-цинковой [67]. Наличие обогрева от постороннего источника энергии снимает ограничения по температурным условиям.

Режимом разряда во времени, то есть временем в с, мин или часах, за которое должна быть снята емкость в эксплуатационных условиях. Кратковременные разряды сопровождаются значительным спадом напряжения и поэтому практически осуществимы лишь при малых величинах внутреннего сопротивления. Мало внутреннее сопротивление у серебряно-цинковых, серебряно-кадмиевых аккумуляторов. Для режимов длительностью в мин. пригодны аккумуляторы свинцовой и никель-кадмиевой систем. Для последней — с пластинами металлокерамической, прессованной и таблеточной конструкции.

Длительностью разряда. При разрядах, исчисляемых сотнями и тысячами часов, становится выгодным применение топливных элементов. При более кратковременных разрядах возрастает доля массы резервуаров (баллонов), предназначенных для хранения окислителя и топлива, особенно, когда последние являются газами.

Степенью герметизации сосудов единичных элементов. Герметичными могут быть элементы марганцево-цинковой и ртутно-цинковой систем. Без снижения электрических характеристик может осуществляться герметизация аккумуляторов никель-кадмиевой системы по окончании заряда. Допустима герметизация никель-кадмиевых аккумуляторов с прессованными и металлокерамическими пластинами небольшой емкости (например, менее 20 А·ч). Существует конструкция аккумуляторов никель-кадмиевой системы с предохранительными клапанами, сбрасывающими избыточное давление, образующееся в процессе заряда.

Работой в условиях подзаряда. Эффективно использование аккумуляторов всех систем.

Сроком службы. Срок службы свыше 1000 циклов достигают на аккумуляторах никель-кадмиевой и никель-железной систем с ламельной конструкцией пластин. 500 циклов дости-

гаются при таблеточной конструкции. 300—500 циклов обеспечивают аккумуляторы с металлокерамическими и прессованными пластинами. До 300—200 циклов может быть получено на аккумуляторах свинцовой системы, до 100 циклов на серебряно-кадмиевой и практически менее 100 — на серебряно-цинковой системе. Срок службы аккумуляторов всех систем может быть на порядок и более повышен при проведении разрядов со снятием частичной емкости (например, при разрядах на 30—40%).

Требованиями по механической прочности. По механической прочности превосходят остальные аккумуляторы никель-кадмиевой и никель-железной систем. Менее прочны аккумуляторы свинцовой системы.

Вопросами экономики. При разработках тяговых аккумуляторов, где возможно применение аккумуляторов свинцовой и никель-железной систем, следует учитывать, что цена свинцовых батарей ниже, чем никель-железных, тогда как срок службы последних выше и в целом потребителю выгоднее оснастить транспортные средства никель-железными батареями. В подобных случаях, когда пригодна не одна система, надлежит учитывать сравнительную обеспеченность сырьем и наличие свободных производственных мощностей. Дополнительно подлежит учету наличие у потребителя аккумуляторов той или иной системы. Не допускается совместное хранение и эксплуатация щелочных и кислотных аккумуляторов. Появление аккумуляторов новой системы обусловит необходимость строительства специальных складов, зарядных станций, хранилищ для электролитных материалов.

Требованиями по надежности. В связи с необходимостью обеспечения высокой надежности часто требуется, чтобы ХИТ мог быть проверен перед разрядом после длительного хранения. Это требование легко осуществимо на аккумуляторах никель-кадмиевой системы и исключает применение резервных батарей.

Возможностями проведения регламентных работ. При отводе времени на регламентные работы следует предусмотреть, чтобы длительность между регламентными работами не превышала срока хранения ХИТ. Регламентный период можно использовать для заряда аккумуляторов. Следует иметь в виду, что проведение разряда после хранения обуславливает снижение емкости. Поэтому предпочтительнее ограничиваться подзарядом.

Требовательностью к уходу. Практически не требуют ух-

да марганцево-цинковые и ртутно-цинковые элементы, герметичные аккумуляторы, резервные батареи. Наиболее требовательны к уходу свинцовые аккумуляторы, чувствительные к перезарядам и глубоким разрядам, не допускающие хранения в разряженном состоянии. Аккумуляторы всех систем, кроме герметичных, нуждаются в регулировании уровня и плотности электролита.

4.3. Расчет числа элементов в батарее

Напряжение на элементе при включении на разряд малыми токами, величина которых примерно на два порядка ниже величины емкости, близко к величине ЭДС источника тока. Для токов, близких и превышающих величину емкости, напряжение при включении U_H рассчитывают по уравнению (2.3.2)

$$U_H = U_0 - Ir.$$

Значение r определяют расчетом омического сопротивления (энергетического баланса) источника тока. При отсутствии экспериментальных данных значения U_0 принимают на 0,02—0,06 В ниже величины ЭДС.

Для свинцовых аккумуляторов принимают значение среднего напряжения 2,0 В, для никель-кадмиевых и никель-железных 1,2 В, для серебряно-цинковых 1,5 В, для серебряно-кадмиевых 1,05 В.

Число элементов в батарее определяют делением требуемой величины напряжения на напряжение элемента при данной величине тока.

Не рекомендуется выбирать величины конечного напряжения для никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов выше 1,0 В, поскольку при повышенных значениях конечного напряжения разряда плохо воспроизводятся величины емкости.

Если напряжение батареи при включении превышает требуемую величину, прибегают к частичному разряду батареи непосредственно после окончания заряда или включают на разряд меньшее количество элементов и по мере уменьшения напряжения подключают ранее не включавшиеся аккумуляторы.

4.4. Расчет количества активных материалов

Расчет количества активных материалов, подлежащих закладке в источник тока, производят, определяя необходимое количество каждого из токообразующих материалов. Зная содержание токообразующего материала в составе активного материала, рассчитывают количество последнего. Количество токообразующего материала определяют согласно закону Фарадея, выражаемого уравнением

$$G = Qq/\eta.$$

Практически коэффициент использования η можно вычислить, зная величины массы токообразующего материала и емкости источника тока или пластины или ламели при данном режиме разряда

$$\eta = Q_{\Phi}/Q_T = Q_{\Phi}q/G, \quad (4.4.1)$$

где Q_{Φ} — фактическая емкость; Q_T — теоретическая емкость, определяемая по закону Фарадея.

Не следует занижать значения коэффициентов использования, учитывая их определяющую роль в затрате материалов (см. раздел 1.2.4). При отсутствии экспериментальных данных принимают значения коэффициентов использования: в щелочном электролите для цинка — 0,70, кадмия — 0,65 ÷ ÷ 0,80, железа — 0,15; в пластинах ламельной, таблеточной и прессованной конструкции для NiOOH — 0,68, NiOOH с добавкой 3% кобальта к никелю — 0,70. Коэффициент использования NiOOH в пластинах металлокерамической конструкции принимают в пределах 1—1,20. Напомним, что в процессе заряда гидрата никеля Ni(OH)₂ изменение валентности никеля превышает единицу. Предельная степень окисления — NiO₂.

Для окисносеребряного электрода принимают расход металлического серебра 4 г/А·ч, хотя в свежезаряженном аккумуляторе треть емкость снимается за счет восстановления двухвалентного серебра до металла ($q=2,012$ г/А·ч) и две трети емкости — при восстановлении одновалентного серебра до металлического ($q=4,025$ г/А·ч). Теоретический расход серебра, таким образом, составляет

$$2,012 \cdot 1/3 + 4,025 \cdot 2/3 = 3,35 \text{ г/А} \cdot \text{ч.}$$

Избыток серебра $4 - 3,35 = 0,65$ г/А·ч является электропроводящей добавкой, вводимой для подвода тока к плохо проводящим окислам серебра.

да марганцево-цинковые и ртутно-цинковые элементы, герметичные аккумуляторы, резервные батареи. Наиболее требовательны к уходу свинцовые аккумуляторы, чувствительные к перезарядам и глубоким разрядам, не допускающие хранения в разряженном состоянии. Аккумуляторы всех систем, кроме герметичных, нуждаются в регулировании уровня и плотности электролита.

4.3. Расчет числа элементов в батарее

Напряжение на элементе при включении на разряд малыми токами, величина которых примерно на два порядка ниже величины емкости, близко к величине ЭДС источника тока. Для токов, близких и превышающих величину емкости, напряжение при включении U_H рассчитывают по уравнению (2.3.2)

$$U_H = U_0 - Ir.$$

Значение r определяют расчетом омического сопротивления (энергетического баланса) источника тока. При отсутствии экспериментальных данных значения U_0 принимают на 0,02—0,06 В ниже величины ЭДС.

Для свинцовых аккумуляторов принимают значение среднего напряжения 2,0 В, для никель-кадмиевых и никель-железных 1,2 В, для серебряно-цинковых 1,5 В, для серебряно-кадмиевых 1,05 В.

Число элементов в батарее определяют делением требуемой величины напряжения на напряжение элемента при данной величине тока.

Не рекомендуется выбирать величины конечного напряжения для никель-кадмиевых и никель-железных аккумуляторов выше 1,0 В, поскольку при повышенных значениях конечного напряжения разряда плохо воспроизводятся величины емкости.

Если напряжение батареи при включении превышает требуемую величину, прибегают к частичному разряду батареи непосредственно после окончания заряда или включают на разряд меньшее количество элементов и по мере уменьшения напряжения подключают ранее не включавшиеся аккумуляторы.

4.4. Расчет количества активных материалов

Расчет количества активных материалов, подлежащих закладке в источник тока, производят, определяя необходимое количество каждого из токообразующих материалов. Зная содержание токообразующего материала в составе активного материала, рассчитывают количество последнего. Количество токообразующего материала определяют согласно закону Фарадея, выражаемого уравнением

$$G = Qq/\eta.$$

Практически коэффициент использования η можно вычислить, зная величины массы токообразующего материала и емкости источника тока или пластины или ламели при данном режиме разряда

$$\eta = Q_{\Phi}/Q_T = Q_{\Phi}q/G, \quad (4.4.1)$$

где Q_{Φ} — фактическая емкость; Q_T — теоретическая емкость, определяемая по закону Фарадея.

Не следует занижать значения коэффициентов использования, учитывая их определяющую роль в затрате материалов (см. раздел 1.2.4). При отсутствии экспериментальных данных принимают значения коэффициентов использования: в щелочном электролите для цинка — 0,70, кадмия — 0,65 ÷ ÷ 0,80, железа — 0,15; в пластинах ламельной, таблеточной и прессованной конструкции для NiOOH — 0,68, NiOOH с добавкой 3% кобальта к никелю — 0,70. Коэффициент использования NiOOH в пластинах металлокерамической конструкции принимают в пределах 1—1,20. Напомним, что в процессе заряда гидрата никеля Ni(OH)₂ изменение валентности никеля превышает единицу. Предельная степень окисления — NiO₂.

Для окисносеребряного электрода принимают расход металлического серебра 4 г/А·ч, хотя в свежезаряженном аккумуляторе треть емкость снимается за счет восстановления двухвалентного серебра до металла ($q=2,012$ г/А·ч) и две трети емкости — при восстановлении одновалентного серебра до металлического ($q=4,025$ г/А·ч). Теоретический расход серебра, таким образом, составляет

$$2,012 \cdot 1/3 + 4,025 \cdot 2/3 = 3,35 \text{ г/А} \cdot \text{ч.}$$

Избыток серебра $4 - 3,35 = 0,65$ г/А·ч является электропроводящей добавкой, вводимой для подвода тока к плохо проводящим окислам серебра.

Для стартерных свинцовых аккумуляторов принимают значение коэффициента использования в 5-минутном режиме разряда — 0,15, при режимах длительнее 20-часового — 0,50. Для расчета емкости при других режимах разряда используют формулу Пейкerta (см. раздел 3.3.3)

$$I^n \tau = C.$$

Для стартерных аккумуляторов величина n составляет 1,30. Здесь τ — фактическая продолжительность разряда, ч. Например, если ток 5-минутного разряда 165 А, то ток 20-часового разряда — I_{20} составит

$$165^{1,30} (1/12) = I_{20} \cdot 20.$$

Отсюда $I_{20} = 2,44$ А и емкость при 20-часовом режиме разряда составит $2,44 \cdot 20 = 48,8$ А·ч.

При расчетах аккумуляторов с пластинами ламельной конструкции, отличающихся длительным сроком службы, в уравнение (1.2.4.2) вводят коэффициент, учитывающий потерю емкости в процессе циклирования, вследствие старения (см. раздел 2.17) — $K_c = 1,10 - 1,15$. Для тех же аккумуляторов учитывают коэффициент потерь активных материалов — K_n , обусловленный тем, что в процессе гофрирования ремня, получаемого сочленением ламельных заготовок, происходит его растяжка. Для ламельных пластин окисноникелевого электрода $K_n = 1,065$, для отрицательных (железного, кадмиевого электродов) $K_n = 1,03$. Кроме того, в этих аккумуляторах, сепарируемых изоляционными палочками или рамками, экранирование части рабочей поверхности компенсируют увеличением закладки активных материалов. В пластинах ламельной конструкции коэффициент экранирования K_s представляет отношение длины заготовки L к длине незажатой ребрами и незакрытой изоляцией открытой поверхности пластины. При этом принимают, что ряд изоляционных палочек экранирует поверхность пластины на 1 мм

$$K_s = L / (L - 2b - n \cdot 1). \quad (4.4.2)$$

Здесь L — длина заготовки; b — длина поверхности пластины, зажатой ребром; n — количество рядов палочек.

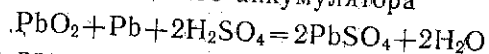
Итак, количество токообразующего материала, подлежащее закладке в аккумулятор с ламельной конструкцией пластин, выражается уравнением

$$G = (QqK_cK_nK_s) / \eta. \quad (4.4.3)$$

При расчетах количества активных материалов в металлокерамических пластинах следует иметь в виду, что пластины окисноникелевого электрода, пропитываемые в растворах азотнокислого никеля, набирают привес (разность между массами готовой высушенной пластины и основой) порядка 0,25—0,35 г/г припеченного никеля. Привес является гидратом закиси никеля — $Ni(OH)_2 \cdot 1/4 H_2O$. В действительности, в металлокерамической губке набирается больше, активного материала, чем определяется разностью масс пластины и основы, поскольку в горячем растворе азотнокислого никеля при рН менее 3,5 происходит стравливание металлической фазы до более 20%. В растворах сернокислого никеля, применяемых для пропитки основ с целью предотвращения попадания нитрат-ионов, обуславливающих саморазряд аккумуляторов по челночному механизму, привес составляет 0,2—0,3 г/г припеченного никеля. Пластины отрицательного электрода, пропитываемые в хлористом кадмии, набирают примерно 1 г/г припеченного никеля. В образующемся активном материале содержится порядка 95% $Cd(OH)_2$ и 5% $Ni(OH)_2$. Следовательно, при расчетах пластин металлокерамической конструкции надлежит рассчитывать величину требуемой массы припеченного никеля.

К расчету активных материалов относится расчет необходимого количества серной кислоты в свинцовом аккумуляторе [113].

Из уравнения свинцового аккумулятора



следует, что при разряде на один А·ч емкости потребляется кислоты $98/26,8 = 3,66$ г и выделяется воды $18/26,8 = 0,67$ г. Потребность в кислоте рассчитывают на величину максимальной емкости, снимаемой на длительном режиме разряда.

Пусть начальная концентрация кислоты в заряженном аккумуляторе составит $m\%$, а конечная концентрация после разряда $n\%$. Массу электролита, необходимого для отдачи одного А·ч, обозначим q . После заряда концентрация серной кислоты и воды в растворе будет

$$[H_2SO_4]_{нач} = qm/100; [H_2O]_{нач} = q(100 - m)/100.$$

После разряда электролит будет содержать

$$[H_2SO_4]_{кон} = (qm/100) - 3,66; [H_2O]_{кон} = \\ = [q(100 - m)/100] + 0,67.$$

Конечная концентрация кислоты $n\%$. Следовательно,

$$\frac{\frac{qm}{100} - 3,66}{\frac{q(100-m)}{100} + 0,67} = \frac{n}{100-n}$$

Отсюда необходимое на один А·ч количество электролита составит

$$q = (366 - 2,99n)/(m - n).$$

Общее количество электролита, необходимое для снятия емкости, будет равно $G = qQ$.

Ограничителем емкости выбирают электрод, более дорогой по стоимости с целью удешевления источника тока. Так, например, в серебряно-цинковых элементах и аккумуляторах ограничителем емкости выбирают серебро. В первичных источниках тока марганцево-цинковой системы с нейтральным электролитом цилиндрической конструкции ограничителем служит окисномарганцевый электрод, чтобы не допустить нарушения целостности цинкового сосуда в процессе эксплуатации. В никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторах ограничителем является окисноникелевый электрод, потому что кадмиевый электрод при ограничении им емкости быстро агломерируется, «цементируется», сокращая рабочую поверхность. В герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах емкость положительного электрода должна быть всегда ниже, чем отрицательного (см. раздел 1.11). В свинцовых аккумуляторах ограничителем выбирают положительный электрод, поскольку пластины отрицательного электрода склонны к цементации. Поэтому нужен его избыток.

Крайние пластины работают односторонне, использование токообразующих материалов в них ниже, чем в работающих на обе стороны, особенно при разрядах большими токами. Обычно в качестве крайних применяют пластины из более дешевого электрода. В никель-кадмиевых аккумуляторах в качестве крайних применяют пластины окисноникелевого электрода. Иногда эти пластины делают тоньше средних. В свинцовых аккумуляторах устанавливают крайние пластины отрицательного электрода.

4.5. Расчет размеров пластин

При отсутствии источников тока — аналогов — расчет размеров пластин производят последовательным перебором значений поверхности и толщины. Правильность выбора разме-

ров пластин выявится в процессе составления баланса напряжения (энергетического расчета), в котором определяют величину внутреннего сопротивления ХИТ.

Если имеется аналог, то есть тип ХИТ той же электрохимической системы, той же конструкции пластин, отличающийся лишь размерами, можно воспользоваться величиной плотности тока (i , А/см²), перенося ее на проектируемый источник тока

$$i = I/2lHn = Q/2\tau lHn, \quad (4.5.1)$$

$$S = Q/2\tau i, \text{ см}^2. \quad (4.5.2)$$

Здесь I — величина разрядного тока, А; 2 — число работающих поверхностей пластины; l — длина пластины, см; H — высота пластины, см; n — число пластин в источнике тока; Q — снимаемая емкость, А·ч; τ — продолжительность разряда, ч; S — общая поверхность пластин, см².

Для улучшения охлаждения ХИТ при заряде и разряде целесообразно увеличение наружной поверхности за счет превышения длины источника тока над толщиной.

Уменьшение доли объема, приходящейся на газовое и грязевое пространство, обеспечивается при увеличении высоты пластин. Однако увеличение высоты пластин и борнов приводит к увеличению их сопротивления. Поэтому источники тока, эксплуатируемые при коротких режимах разряда, предпочтительнее конструировать с минимальной высотой. Тем не менее в ряде случаев целесообразно выпускать аккумуляторы с повышенным уровнем электролита, например, во избежание оголения пластин в непрерывно подзаряжаемых аккумуляторных батареях, эксплуатируемых в качестве энергетического резерва при пиковых нагрузках. Поляризация P , В (см. раздел 2.6) выражается уравнением

$$P = QIr/(Q_0 - Q).$$

При увеличении числа пластин одинаковой поверхности омическое сопротивление будет снижаться. Поэтому эффективным приемом повышения отдаваемой емкости и энергии является развертывание поверхности пластин.

Из уравнения

$$(Q_0 - Q)/Q_0 = Ir/(U_0 - U)$$

следует, что омическое сопротивление обратно пропорционально величине полной емкости. Таким образом, уменьшение поляризации достигается развертыванием поверхности

пластин и увеличением закладываемого количества активных материалов. Оба мероприятия, особенно первое, обуславливают увеличение массы источника тока. Подбирая число пластин одного знака, определяют массу активного материала, приходящуюся на одну пластину.

Естественно, что масса пластин равна сумме масс активных материалов и подложек, активных материалов, ламельной ленты и ребер, в зависимости от конструкции пластин. Толщину пластин выбирают, учитывая, что с ее ростом уменьшается их число, увеличивается поляризация, и уменьшается масса источника тока.

Толщина пластин ламельной конструкции равна сумме двух толщин ламельной ленты (2·0,1 мм) и слоя активного материала. Плотность активного материала окисноникелевого электрода составляет примерно 1,9 г/см³, железо-кадмиевого — около 2,5 г/см³. В прессованной конструкции она равна сумме толщин подложки-токоотвода и двух слоев активного материала.

Толщина пластин свинцового аккумулятора равна толщине решетки, так как активный материал занимает объем заподлицо с наружными жилками решетки.

Толщина металлокерамических пластин равна сумме толщин подложки и двух слоев припеченного никеля. Активный материал располагается в порах никелевой губки. Пористость последней рекомендуется выбирать в пределах 0,65—0,75 долей единицы. Необходимый объем губки (V, см³) вычисляют из соотношения

$$V = G / [\gamma(1 - \Pi)]. \quad (4.5.3)$$

Здесь G — масса подлежащего припеканию никеля, г; γ — плотность никеля, г/см³; Π , доли единицы — пористость никелевой губки.

Рабочая поверхность пластины металлокерамической конструкции (S) составит

$$S = 2V / \delta'. \quad (4.5.4)$$

Здесь δ' — толщина припеченных слоев никелевого порошка, см. Для перехода к толщине пластины необходимо прибавить к величине δ' толщину подложки.

4.6. Омическое сопротивление ХИТ

Для источников тока никель-кадмиевой, никель-железной, никель-цинковой, серебряно-цинковой и серебряно-кадмиевой систем в уравнение разряда входят омическое и поляризационное сопротивление:

$$U = U_0 - Ir - [QIr / (Q_0 - Q)].$$

Здесь член Ir выражает падение напряжения на омическом сопротивлении r , а член $QIr / (Q_0 - Q)$ — падение напряжения на поляризационном сопротивлении, обусловленном глубиной разряда. Первый член проявляет свое действие в момент включения на разряд источника тока, второй — постепенно возрастая, обуславливает крутое падение напряжения к концу разряда.

Оба члена входят в уравнение разряда свинцовых аккумуляторов (3.3.3.6) и марганцево-цинковых элементов (3.4.1.8). Однако в обеих системах имеют место явления дополнительной поляризации, которые в настоящее время предварительно рассчитаны быть не могут и подлежат экспериментальному определению (см. разделы 3.3.3 и 3.4.1), например, на макетных образцах.

Омическое сопротивление ХИТ включает сопротивление пластин, электролита и токоведущих деталей. В свою очередь, сопротивление пластин включает сопротивление токообразующих и электропроводящих материалов и токоотвода — подложки, ламельной ленты, ребер, металлокерамической губки. Токообразующие материалы положительного электрода обычно представлены полупроводниками, а отрицательного — чаще всего диспергированными металлами.

Удельное сопротивление электролитов измеряется единицами и десятками Ом·см, металлических деталей — мкОм·см, некоторых полупроводниковых материалов — МОм·см. Отсюда следует, что сопротивление металлических деталей достаточно мало, вкладом в проводимость полупроводниковых материалов в ряде систем можно пренебречь. Проводимость активных материалов обеспечивается наличием электропроводящего материала. Основная доля сопротивления обусловлена сопротивлением электролита. Диспергирование металлов обуславливает повышение удельного сопротивления порошков, где каждая частица малой долей своей поверхности контактирует с соседними.

В разделе 1.1 упоминалось, что при удельном сопротивлении монолитного свинца 20,6 мкОм·см удельное сопротивление губчатого свинца в пластине отрицательного электрода свинцового аккумулятора составляет 300—400 мкОм·см, то есть увеличивается в 15—20 раз. Удельное сопротивление монолитного электролитического никеля 6,8 мкОм·см [5], а никеля в спеченной металлокерамической основе может превышать 20 мкОм·см [8]. Удельное сопротивление моно-

литного графита составляет 2830 мкОм·см [5], а порошка графита, вводимого в качестве электропроводящей добавки в активный материал окисноникелевого электрода, — порядка 300 000 мкОм·см.

Удельное сопротивление металлов повышается с ростом температуры. Удельное сопротивление электролитов, полупроводниковых материалов и графита снижается с увеличением температуры.

Итак, в процессе поляризации ХИТ на изменение омического сопротивления оказывает влияние рост температуры и снижение содержания металлической составляющей отрицательного электрода (см. раздел 2.12).

Получение высоких электрических характеристик связано с уменьшением величины омического сопротивления ХИТ. Искусство конструктора заключается в том, чтобы, обеспечив необходимое значение омического сопротивления, не слишком увеличивать габариты и массу ХИТ.

С целью уменьшения омического сопротивления необходимо:

— уменьшать плотность тока, то есть разворачивать поверхность пластин (см. раздел 4.5);

— утоньшать электролитный зазор, поскольку сопротивление электролита является основной составляющей омического сопротивления ХИТ;

— увеличивать сечение и уменьшать длину токоведущих деталей (МЭС, мосты, борны, подложки), укорачивать пластины;

— увеличивать открытие ламельной ленты в пластинах ламельной конструкции и предотвращать уменьшение открытия на операции гофрирования ремня.

4.6.1. Расчет сопротивления пластин ламельной конструкции

Сопротивление отдельной ламели окисноникелевого электрода состоит из параллельно включенных сопротивлений двух отрезков ламельной ленты, слоев никелевого покрытия на ленте, весьма значительного по величине сопротивления токообразующего материала, практически не вносящего ощутимой доли в проводимость, и сопротивления электропроводящего материала — порошка графита.

Сопротивление отдельной ламели отрицательного электрода состоит из параллельно включенных сопротивлений двух

отрезков ламельной ленты и содержащегося в активном материале количества дисперсной металлической фазы, определяемого уравнением (см. раздел 2.12)

$$G = G_0 - qQ.$$

На рис. 4.1 приведена схема закатанной ламели окисноникелевого электрода, на которой показаны размеры открытой части ламели, полки и составляющих замка.

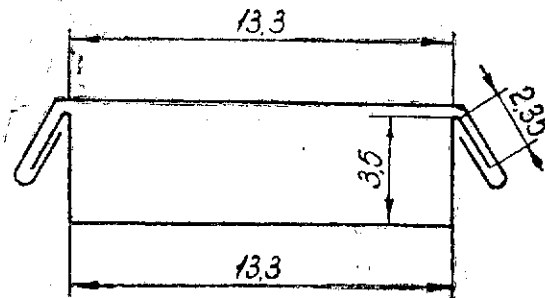


Рис. 4.1. Схема закатанной ламели окисноникелевого электрода

При параллельном соединении проводимость ламели окисноникелевого электрода — $1/R_{\text{л}}$ равна сумме проводимостей двух слоев ламельной ленты — $2/R_{\text{лл}}$, проводимости четырех слоев никелевого покрытия ленты $4/R_{\text{ник}}$, проводимостей двух слоев ламельной ленты — $2/R_{\text{лл}}$, проводимости порошка графита $1/R_{\text{г}}$.

Оценим эти величины. Сопротивление ламельной ленты составит

$$R_{\text{лл}} = \rho(L/S).$$

Здесь $\rho = 13,7$ мкОм·см — удельное сопротивление низкоуглеродистого железа [5]; $L = 1,33$ см — высота ламели в одном из типоразмеров пластин; $S = \delta \cdot b = 0,01b$, где $\delta = 0,01$ см — толщина ламельной ленты; b — длина ламели в заготовке пластины, см.

В этом расчете не учтено некоторое увеличение сопротивления, обусловленное перфорацией ламельной ленты. Величину удельного сопротивления перфорированной ленты можно определить экспериментально, например, по падению напря-

жения на некотором участке ленты, по которому пропускают ток известной величины.

Сопротивление слоя никелевого покрытия равно

$$R_{\text{ник}} = \rho(L/S).$$

Здесь $\rho = 6,8$ мкОм·см — удельное сопротивление электролитического никеля [5]; $L = 1,33$ см — высота ламели; $S = \delta \cdot b$, где $\delta = 2 \cdot 10^{-4}$ см — толщина никелевого покрытия; b — длина ламели, см;

Сопротивление токообразующего материала

$$R_{\text{NiOОН}} = \rho(L/S).$$

Здесь величина ρ порядка 10^8 Ом·см [38]; $L = 1,33$ см — высота ламели; S , см² — площадь поперечного сечения токообразующего материала, которая рассчитывается так:

$$S = G_{\text{NiOОН}}/\gamma b.$$

Определяют количество никеля, содержащегося в активном материале ламели. Из соотношения между молекулярной массой NiOОН и атомной массой никеля находят содержание NiOОН в ламели — $G_{\text{NiOОН}}$. Деля $G_{\text{NiOОН}}$ на плотность гидрата никеля $\gamma = 4,36$ [57], получают объем гидроокиси никеля, и деля объем на длину ламели — b , получают площадь сечения (S , см²).

Для вычисления сопротивления графита пользуются той же формулой. Удельное сопротивление графита $\rho = 300000$ мкОм·см. Массу графита определяют исходя из процентного содержания графита в активном материале (порядка 17%). Деля массу графита на плотность — $\gamma = 2,2$ [5], получают объем графита в ламели. При последующем делении объема графита на длину ламели (b) определяют сечение графита.

На основании полученных величин сопротивлений компонентов определяют проводимости и вычисляют сумму последних. Обратная величина проводимости ламели будет представлять сопротивление заполненной активным материалом ламели.

Над ламелью по высоте пластины располагаются полка ламели и замок из трех полос ленты. Так как ширина ламельной ленты составляет 2,5 см, то на образование полки и замка расходуется $2,5 - 1,33 = 1,17$ см; здесь 1,33 см — высота ламели в одном из типоразмеров пластин окисноникелевого электрода. Замок состоит из трех полос ленты средней

шириной 0,235 см. Следовательно, ширина полки составляет $1,17 - 3 \cdot 0,235 = 0,465$ см.

Сопротивление двух смежных полос ламелей

$$R_T = \rho \frac{2l}{S} = 13,7 \frac{2 \cdot 0,01}{b \cdot 0,465}.$$

Сопротивление замков двух смежных ламелей, состоящих из 6 полос по 0,235 см, составит

$$R_3 = \rho \frac{6l}{0,235 b} = 13,7 \frac{6 \cdot 0,01}{0,235 b}.$$

Замки и полки, находящиеся внизу нижней ламели в заготовке пластины и вверху в верхней ламели, дополнительного сопротивления не создают. Сопротивление заготовки ($R_{\text{заг}}$), состоящей из n ламелей и $(n-1)$ пар полос и $(n-1)$ смежных замков, составит

$$R_{\text{заг}} = n R_n + (n-1) (R_T + R_3).$$

Сопротивление пластины ламельной конструкции (R_n) включает сопротивление заготовки и параллельно соединенных с заготовкой двух ребер. Параллельное соединение с ребрами имеет место в пределах высоты заготовки. Вылет ребра последовательно присоединен к пластине.

Сопротивление двух ребер по высоте заготовки пластин составляет

$$R_p = \rho \frac{2h}{a \cdot \delta}.$$

Здесь $\rho = 19,9$ Ом·см — удельное сопротивление стали [114]; h — высота заготовки, см; a — ширина реберной ленты, см; δ — толщина реберной ленты, см.

Проводимость пластины по высоте заготовки составит

$$1/R_n = (1/R_{\text{заг}}) + (1/R_p).$$

При расчете сопротивления ламели отрицательного электрода следует учитывать, что высота ламели будет выше (по сколько ламели будут тоньше, чем на окисноникелевом электроде), изменятся размеры ширины планки ламели и замка, число ламелей в заготовке пластины.

Максимальное количество металлической фазы в ламели рассчитывают, умножая величину зарядной емкости на электрохимический эквивалент. Если активный материал состоит из кадмия и железа, принимают, что при заряде сначала бу-

дет восстанавливаться кадмий, и затем начнет восстанавливаться железная составляющая. Принимают, что при разряде сначала окисляется металлическое железо, после чего будет расходоваться кадмий.

Удельное сопротивление дисперсной металлической фазы рекомендуется принимать выше в 15—20 раз, чем удельное сопротивление монолитного металла по аналогии с данными для пластин свинцового аккумулятора [6].

4.6.2. Расчет сопротивления пластин, состоящих из слоев активного материала и подложки

Рассматривается расчет сопротивления прессованных, металлокерамических, намазных пластин разных электрохимических систем. В этих пластинах проводимость равна сумме проводимостей подложки и активного материала. В случае металлокерамических пластин проводимость пластины равна сумме проводимостей подложки, слоев припеченного никеля и активного материала. Удельное сопротивление никелевой губки принимают в пределах 18—22 мкОм·см.

В пластинах окисносеребряного электрода в качестве токовода часто применяют серебряную проволоку, закладывают в виде каркаса в матрицу. Затем в матрицу засыпают серебряный порошок и прессуют. В пластине проволоочный каркас не доходит до нижней кромки пластины. В этом случае принимают, что часть пластины до каркаса соединена последовательно с частью пластины, в которую заложен каркас. Сопротивление верхней части пластины рассчитывают как параллельное соединение заложенной в каркас проволоки, серебряного порошка и активного материала. Удельное сопротивление Ag_2O 14,3 Ом·см, Ag_2O — около 10^5 Ом·см. Удельное сопротивление металлического серебра 1,50 мкОм·см [5]. Эту величину применяют для расчета сопротивления серебряного каркаса. Для серебряного порошка рекомендуется эту величину увеличить в 15—20 раз.

Общее сопротивление пластины окисносеребряного электрода будет равно сумме сопротивлений части пластины с каркасом и нижней части.

Если применяют перфорированные подложки, то для них величину сопротивления определяют экспериментально. Если такая возможность отсутствует, то сопротивление рассчитывают исходя из массы подложки. Определяют объем металла в подложке, делят величину объема на размер высоты и по-

лучают величину расчетного сечения. При этом величина сопротивления будет ниже определяемой экспериментально.

4.6.3. Расчет сопротивления пластин свинцовых аккумуляторов

Элементы расчетов свинцовых аккумуляторов приведены в [6, 111, 113]. Чем тоньше пластины, тем выше ток стартерного разряда и емкость при низких температурах, облегчается оплывание PbO_2 в пластинах положительного электрода, сокращается срок службы аккумуляторов. Наиболее тонкие пластины применяют в авиационных аккумуляторах. Отношение масс активного материала и решетки колеблется в пределах от 1,05 до 1,6 [111]. Толщина решетки меньше толщины пластины на 0,1 мм. Отношение длины пластины к высоте находится в пределах 1,2—1,5 для стартерных аккумуляторов, 0,65—0,70 — для электровозных, 0,35—0,5 — для крупногабаритных. Для решеток стартерных аккумуляторов стандартные: длина 143 мм, высота 119 и 133,5 мм.

Пористость активного материала для положительного электрода P_+ составляет порядка 0,5. Для отрицательного электрода необходимая величина пористости P_- может быть определена из следующих соображений. Объем г-атома свинца V_{Pb} равен частному от деления массы г-атома A_{Pb} на плотность свинца γ_{Pb}

$$V_{\text{Pb}} = (A_{\text{Pb}}/\gamma_{\text{Pb}}) = (207,2/11,34) = 18,3 \text{ см}^3.$$

Соответственно г-молекулярный объем сернистого свинца составит

$$V_{\text{PbSO}_4} = M_{\text{PbSO}_4} / \gamma_{\text{PbSO}_4} = 303,3/6,2 = 48,9 \text{ см}^3.$$

Следовательно, объем, занимаемый частицами металлического свинца, увеличивается в $48,9/18,3 = 2,67$ раза.

Необходимая величина пористости, обеспечивающая увеличение объема пластины в процессе разряда, составит

$$\text{P}_- = (2,67 - 1)/2,67 = 0,63.$$

Материалом решетки обычно служит свинцово-сурьмянистый сплав с содержанием 5—6% сурьмы с удельным сопротивлением $\rho = 25$ мкОм·см и плотностью $\gamma = 10,9$ г/см³ [111].

Толщина решеток пластин отрицательного электрода в стартерных аккумуляторах на 0,2 мм тоньше, поскольку удельное сопротивление губчатого свинца на порядки выше удельного сопротивления двуокиси свинца.

Для повышения удерживающей способности решетки рекомендуется уменьшать шаг жилок. Предпочтительна цилиндрическая форма жилок с целью уменьшения поверхности и соответственного снижения коррозии сплава. Сечение жилок практически составляет от 0,6 до 1,8 мм² [111], что соответствует диаметрам жилок от 0,9 до 1,5 мм. Допустимая плотность тока для вертикальных жилок от 1,0 до 0,8 А/мм² при длине пластины до 200 мм и 0,5—0,35 А/мм² при длине пластины от 600 до 900 мм [111].

Общее сечение горизонтальных жилок принимают равным произведению сечения вертикальных жилок на величину отношения высоты решетки к ее длине. Горизонтальные жилки обеспечивают механическую прочность решетки и удерживающую способность.

Экспериментально определенная величина удельного сопротивления двуокиси свинца в пластинах положительного электрода составляет 12000 мкОм·см [105].

Для определения сопротивления пластин свинцовых аккумуляторов, отличающихся превышением длины над высотой, предлагается исходить из следующих положений [6]:

- в пластине вектор плотности тока направлен по диагонали к токоотводящему ушку;
- эквипотенциальные линии являются прямыми, перпендикулярными к диагонали.

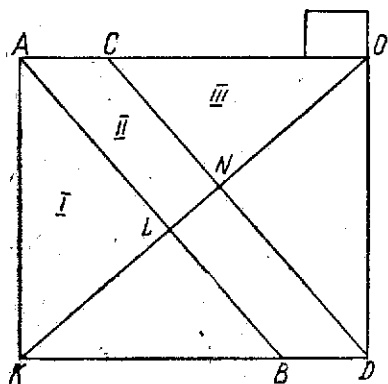


Рис. 4.2: Схема для расчета внутреннего сопротивления широких решеток и пластин

емого листа сплава, эквивалентного по площади сечения вертикальных жилок ($S_{ж}$):

В конструкциях отечественных решеток по диагонали к ушку проходит ребро большого сечения для облегчения прохождения тока.

Для расчета сопротивления пластины на выполненном чертеже чертят диагональ по направлению к ушку и проводят линии, перпендикулярные диагонали, к двум вершинам противоположных углов. Получают три участка, из которых два представляют треугольники, а один трапецию (см. рис. 4.2).

Рассчитаем приведенную толщину (δ_p , см) вообража-

$$\delta_p = S_{ж}/b.$$

Здесь b — длина решетки (пластины), см.

Сопротивление решетки составляет на участке I

$$R_p^I = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{2KL}{AB \cdot \delta_p},$$

на участке II $R_p^{II} = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{2LN}{(AB+CD) \delta_p},$

на участке III $R_p^{III} = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{2NO}{CD \cdot \delta_p}.$

Общее сопротивление решетки равно $R_p = R_p^I + R_p^{II} + R_p^{III}$. Омическое сопротивление решеток стартерных аккумуляторов толщиной 2,2—2,5 мм находится в пределах около 1,8—2,4 мОм, решеток толщиной 1,6—1,8 мм порядка 2,4—3,0 мОм [111].

Сопротивление активного материала (R_{AM}) рассчитывают исходя из объема материала (V_{AM}):

$$V_{AM} = G_{AM}/[\gamma(1-\Pi)].$$

Для величины V_{AM} на величину поверхности пластины $b \cdot H$, определяют приведенную толщину активного материала δ_{AM} :

$$\delta_{AM} = V_{AM}/(b \cdot H).$$

Определяют аналогично расчету решетки сопротивление активного материала на участках I, II и III и рассчитывают общее сопротивление активного материала R_{AM}

$$R_{AM} = R_{AM}^I + R_{AM}^{II} + R_{AM}^{III}.$$

Проводимость пластины $1/R_p$ равна сумме проводимостей решетки и активного материала

$$1/R_p = (1/R_p) + (1/R_{AM}).$$

Из значения проводимости определяют сопротивление пластины R_p .

Падение напряжения на пластине ΔU равно произведению сопротивления пластины на величину среднего тока $I/2$

$$\Delta U = R_p \cdot (I/2).$$

Ток по высоте пластины достигает максимального значения в верхней части пластины, прилегающей к ушку. Минимальная величина тока у нижней кромки пластин. Величина

тока между пластинами противоположной полярности по высоте изменяется по криволинейному закону. Для упрощения принимают это изменение прямолинейным. В последнем случае средняя величина тока по высоте пластин составит $1/2$.

4.6.4. Расчет сопротивления токоотводящих деталей

Рассматривается расчет сопротивления деталей, отводящих ток от пластин к борнам. Речь идет о сопротивлении стрелки ребра, идущего от верхней кромки пластины к мосту, контактных планок, ушков пластин, мостов, проволочных выводов от пластин к борнам в конструкциях пластин окисно-серебряного и цинкового электродов.

Токоотводящие детали последовательно присоединены к пластинам. Их сопротивление рассчитывают по формуле

$$R = \rho(L/S).$$

Определение величин длины L и сечения S не требует пояснений, кроме случаев, относящихся к сложным конфигурациям мостов. Рекомендуется мост разделить на участки, соответствующие простым геометрическим фигурам, и рассматривать сопротивление каждого участка в отдельности. Можно вести расчет на эквивалентную по величине поверхности фигуру. Расчет гнутых мостов удобнее вести исходя из чертежа развертки моста.

Полье борны с уложенными внутрь полости проволоками рассматривают как параллельное соединение корпуса борна с проволоками.

При расчете сопротивлений ушков пластин, вылета ребер, контактных планок учитывают, что они соединены с мостом параллельно и их сопротивление равно частному от деления сопротивления одной детали на их количество в электроде. То же относится к расчету сопротивления проволок на участке от пластин до нижней кромки борна.

Рассчитывают сечение токоотводящих деталей свинцовых аккумуляторов, предназначенных для пусков, исходя из падения напряжения ΔU на токах стартерного разряда на борнах — 16 мВ, на МЭС — 20 мВ [111]. В этом случае определяют величину сопротивления токоотводящей детали (R , Ом)

$$R = \Delta U / I,$$

где ΔU — допустимое падение напряжения, В; I — величина пускового тока, А.

Исходя из величины сопротивления, вычисляют необходимое сечение детали S , см²:

$$S = \rho L / R.$$

Здесь ρ — удельное сопротивление материала токоотводящей детали, Ом·см; L — длина детали, см, по которой протекает ток; эта длина всегда ниже общей длины детали.

4.6.5. Расчет сопротивления электролита

Сопротивление электролита является главной составляющей сопротивления ХИТ. Электролит заполняет межпластинные зазоры и поры в сепарации и активных материалах. Для расчета приведенной величины электролитного зазора надо из внутренней толщины сосуда δ_c вычесть толщины всех компонентов активных материалов, подложек и оснований, рассчитанные исходя из истинных объемов последних,

$$\delta = G / (\gamma H b). \quad (4.6.5.1)$$

Здесь δ — приведенная толщина компонента в одной пластине, см; G — масса компонента, приходящаяся на одну пластину, г; γ — плотность материала, г/см³; H — высота пластины, см; b — длина пластины, см.

Суммируя толщины компонентов каждой пластины, получают приведенные толщины положительной δ_+ и отрицательной δ_- пластин.

Приведенная толщина слоя электролита между пластинами $\delta_{эл}$ составит

$$\delta_{эл} = (\delta_c - n_+ \delta_+ - n_- \delta_-) / (n_+ + n_- - 1). \quad (4.6.5.2)$$

Здесь n_+ и n_- — соответственно число пластин положительного и отрицательного электродов.

Сопротивление электролита в межпластинном зазоре составит

$$R_{эл,з} = \rho_{эл-т} (\delta_{эл} / S). \quad (4.6.5.3)$$

Здесь $\rho_{эл-т}$ — удельное сопротивление электролита, Ом·см; S — рабочая поверхность пластин, см².

Рабочую поверхность пластин S определяют как разность между средней геометрической величиной открытых поверхностей пластин положительного S_+ и отрицательного S_- электродов и площадью экранирования сепарацией S_s .

$$S = \sqrt{S_+ \cdot S_-} - S_s. \quad (4.6.5.4)$$

Материалами сепарации являются изоляционные материалы. Проводимость сепарации обусловлена наличием электролита в порах, через которые ток протекает от одной поверхности пластины к другой. Поскольку сепарационные материалы, как правило, тонкие, коэффициент извилистости можно с некоторым приближением принять равным единице. Объем, занимаемый сепарационным материалом, равен частному от деления массы на плотность. Просуммировав объемы всех сепарационных материалов в межпластинном зазоре и разделив сумму объемов на величину расстояния между пластинами, получим площадь, экранируемую сепарацией S_s .

Следует иметь в виду, что при подсчете массы сепарации надо учитывать массу сепарации, равной по площади поверхности пластины, поскольку превышение поверхности сепарационных материалов над площадью пластин не создает экранирования рабочей поверхности.

При расчете рабочей поверхности пластин ламельной конструкции следует учитывать, что в процессе гофрировки ремней из заполненных активным материалом ламелей происходит отгиб заусенцев на отверстиях в ленте, что обуславливает уменьшение первоначального открытия лент на пластинах положительного и отрицательного электродов.

В межпластинном зазоре имеются две ламельные ленты толщиной по 0,01 см. Ток проходит по электролиту через отверстия в лентах. Создается дополнительное сопротивление R_s , величина которого определяется долей поверхности, открытой для электролита:

$$R_s = 2 \cdot 0,01 / (V a S_+ \cdot b S_-). \quad (4.6.5.5)$$

Здесь a и b — открытие ленты в долях единицы соответственно для пластин положительного и отрицательного электродов.

Поскольку отдельно учитывается сопротивление, обусловленное перфорацией ленты, постольку в расчетах приведенной толщины электролитного зазора между пластинами ламельной конструкции не включают толщину ламельных лент.

Общее сопротивление электролита в межпластинном зазоре ламельных аккумуляторов R составит

$$R = R_{эл. з} + R_s. \quad (4.6.5.6)$$

Поскольку пластины одной полярности ХИТ соединены параллельно, сопротивление электролита в аккумуляторе будет равно частному от деления величины сопротивления

электролитного зазора на число параллельно соединенных зазоров, то есть на $(n_+ + n_- - 1)$.

4.6.6. Баланс напряжения и материальный баланс ХИТ

На основании расчетов сопротивления деталей и узлов ХИТ составляют баланс напряжения, необходимый для определения величины внутреннего сопротивления ХИТ. Баланс напряжения представляют в форме таблицы. В качестве примера рассмотрим баланс напряжения аккумулятора ламельной конструкции (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Баланс напряжения аккумулятора ламельной конструкции («+» и «-» — принадлежность к положительному или отрицательному электродам)

Позиция	Деталь, узел	Омическое сопротивление, мкОм	Падение напряжения	
			В	%
1	Борн +	59	$59 \cdot 10^{-6} I$	2,4
2	Мост +	206	$206 \cdot 10^{-6} I$	8,5
3	Ребра на участке от заготовки до контактной планки +	$\frac{163,5}{4} = 41$	$41 \cdot 10^{-6} I$	1,7
4	Контактные планки +	$\frac{185}{4} = 46$	$46 \cdot 10^{-6} I$	1,9
5	Пластины +	$\frac{778}{4} = 194$	$97 \cdot 10^{-6} I$	4,0
6	Электролитные зазоры	$\frac{8800}{6} = 1465$	$1465 \cdot 10^{-6} I$	60,6
7	Пластины -	$\frac{424}{3} = 141$	$70,5 \cdot 10^{-6} I$	2,9
8	Контактные планки -	$\frac{187,4}{3} = 62,5$	$62,5 \cdot 10^{-6} I$	2,6
9	Ребра на участке от заготовки до контактной планки -	$\frac{224}{3} = 75$	$75 \cdot 10^{-6} I$	3,1
10	Мост -	238	$238 \cdot 10^{-6} I$	9,9
11	Борн -	59	$59 \cdot 10^{-6} I$	2,4
			$2419 \cdot 10^{-6} I$	100,0

В колонке «Омическое сопротивление» в числителе приведены величины сопротивления, относящиеся к единичной детали или узлу. В знаменателе указывается количество параллельно соединенных деталей или узлов. Частное представляет вклад параллельно соединенных компонентов в величину сопротивления ХИТ. В колонке «Падение напряжения, В» приведено падение напряжения при протекании тока I . Для пластин (поз. 5 и 7) падение напряжения принято ниже величины сопротивления вдвое, учитывая неравномерное распределение тока по высоте пластин (см. раздел 4.6.3). Величину сопротивления источника тока определяют исходя из суммарной величины падения напряжения. Данные графы «Б» позволяют оценить вклад каждой составляющей в общую величину сопротивления.

Если величина сопротивления обеспечивает выполнение требований технического задания, приступают к расчетам масс деталей конструкции, не участвующих в токоотводе, таких, как корпус, крышка, дно, детали уплотнения и изоляции, пробка и другие. Величины массы всех деталей и узлов ХИТ вводят в таблицу материального баланса и определяют массу ХИТ. Если при этом возникают неувязки, пересматривают конструкцию и производят перерасчет баланса напряжения и материального баланса для получения данных, соответствующих требованиям технического задания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энгельс Ф. Диалектика природы. — Маркс К., Энгельс Ф. Соч. 2-е изд., т. 20, с. 433—485.
2. Ленин В. И. Великий почин. — Полн. собр. соч., т. 39, с. 21—22.
3. Менделеев Д. И. Нефть. — Собр. соч. М., 1949, т. 10, с. 548.
4. Лидоренко Н. С., Мучник Г. Ф. Экологическая энергетика. — Природа, 1974, № 9, с. 9—18.
5. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. М., 1952.
6. Бирюк К. И., Васильев В. Г., Янченко В. С. и др. Электротехническое сопротивление электродов свинцового аккумулятора. — Электротехническая промышленность. Сер. Химические и физические источники тока, 1975, № 6 (42), с. 9—13.
7. Снайдер. Новейшие усовершенствования аккумуляторов, предназначенных для эксплуатации на платформах в открытом море. — В кн.: Седьмая ежегодная морская технич. конф. Хаустон, Техас, 1975, т. 2, с. 127—133.
8. Васильева Т. Г., Герасимов А. Г., Гинделис Я. Е. Контроль спекания пористых металлокерамических пластин измерением удельного сопротивления. — Порошковая металлургия, 1973, № 4, с. 14—16.
- 8а. Васильева Т. Г., Герасимов А. Г., Гинделис Я. Е. Критерии спекания осев металлокерамических пластин. — Электротехническая промышленность. Сер. Химические и физические источники тока, 1974, № 4, с. 9—10.
9. А. с. 137557 (СССР). Способ изготовления щелочных кадмий-никелевых и железо-никелевых аккумуляторов/М. Г. Ахабаев, Д. А. Мамыкина. Оpubл. в Б. И., 1961, № 8.
10. А. с. 240063 (СССР). Щелочной аккумулятор/Л. С. Здравов и др. Оpubл. в Б. И., 1969, № 12.
11. Warszawski. Bases de developpement et d'industrialisation de la pile à combustible. Alstom — 38, Paris 16. Октябрь, 1968.
12. Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., 1954.
13. Morehouse, Glicksman, Losier. Batteries. Proceedings of the IRE, 1958, p. 1462—1483.
14. Дунаева Т. И., Кукоз Ф. И., Скалозуб М. Ф. Некоторые осциллографические исследования с серебряным электродом в щелочном электролите. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 114—120.

15. Архангельская З. П., Шувалова И. Н., Сегаль Е. Н. и др. Исследование процессов на окисносеребряном электроде щелочного источника тока. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1975, вып. 10, с. 282—292.
16. Флеров В. Н. Некоторые вопросы электрохимии электродных процессов в химических источниках тока. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 219—227.
17. Дасоян М. А., Агуф И. А. Современная теория свинцового аккумулятора. Л., 1975.
18. Кучинский Е. М., Эршлер Б. В. О механизме действия окисноникелевого электрода. — ЖФХ, 1946, № 6, с. 539—546.
19. Луковцев П. Д., Темерин С. А. О природе потенциалов и электрохимическом поведении реальных окисных электродов. — В кн.: Тр. совещания по электрохимии. М., 1953, с. 494—503.
20. Сагоян Л. Н., Олешкевич С. А. К вопросу о механизме работы окисноникелевого электрода. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 26—34.
21. Луковцев П. Д. К теории процессов, происходящих на окисных электродах химических источников тока. — В кн.: Тр. совещания по электрохимии. М., 1959, с. 773—780.
22. Дунаева Т. И., Кукоз Ф. И., Скалзуб М. Ф. О стабильности разрядного потенциала серебряного электрода. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 129—135.
23. Розенцвейг С. А., Эршлер Б. В., Штрум Е. Л. и др. Электрохимические свойства кадмия в щелочных растворах. — В кн.: Тр. совещания по электрохимии. М., 1953, с. 571—578.
24. Грачев Д. К., Львова Л. А., Покатова Г. М. О пассивации гладкого кадмиевого электрода в растворах щелочи. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1970, с. 10—17.
25. Кабанов Б. Н. Электрохимия металлов и адсорбция. М., 1966.
26. Объедков Р. И., Львова Л. А. О влиянии некоторых факторов на катодный процесс в системе Cd / KOH / Cd(OH)₂. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1976, с. 58—64.
27. Багоцкий В. С. Новые электрохимические источники тока. — Вестник АН СССР, 1976, № 7, с. 44—52.
28. Левинсон В. С. Химические источники тока. — В кн.: Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М., 1975, т. 2.
29. Центр Б. И., Клосс А. И., Сергеев В. М. Герметичный никель-водородный аккумулятор. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1973, с. 181—187.
30. Patterson, Luft, Dunlop. Разработка энергетических систем космических аппаратов на основе никель-водородных аккумуляторов. A IAA Pap., 1976, с. 288.
31. Ivins и др. Проект серно-литиевой батареи для сглаживания нагрузок в распределительных сетях электростанций. — Proc. IEEE Supt. Electron. Reg. 3 Conf. Elec. Expand. Technol., Charlotte, N. C., 1975, Vol. 1—2, New York, 1975, 3D2/1—3D2/9.
32. Жданов С. И., Поваров Ю. М. Химические источники тока с электролитами на основе органических растворителей. — В кн.: Электрохимия. М., 1974, т. 9, с. 46—153.

33. Карелин Н. В. Электрохимические генераторы. М., 1974.
34. Карелин Н. В., Карелин Г. Л. Электрохимические генераторы. — В кн.: Генераторы прямого преобразования тепловой и химической энергии в электрическую. М., 1975, т. 1.
35. Bart, Dunlop. Химическое хранение водорода в никель-водородных аккумуляторах. — 26 th Power Sources Symp. Proc., 1974.
36. Van Mal. Активация поглотителя водорода на основе LaNi₅. — Hydrogen Energy, New York — London, 1975, p. 605—610.
37. Вилларг и др. Аккумулирование энергии для коммунальных нужд посредством водородных систем. — 9 th Inter. Soc. Energy Convers. San Francisco, Calif., 1974, p. 428—434.
38. Антощенко П. А. Исследование и оптимизация эксплуатационных и технологических параметров металлокерамических окисноникелевых электродов щелочных аккумуляторов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Днепропетровск, 1972.
39. Даниель-Бек В. С. Некоторые вопросы теории металлоокиснографитовых электродов. — В кн.: Тр. совещания по электрохимии. М., 1953, с. 513—522.
40. Мамыкина Д. А., Абахаев М. Г., Деева Н. С. Об окислении графита в анодной массе работающего щелочного аккумулятора. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1970, с. 87—93.
41. Маладин О. Г., Битюцкий П. Н., Тихонова Т. С. Исследование механизма саморазряда металлокерамического окисноникелевого электрода в концентрированных растворах калиевой щелочи. — В кн.: Тез. докл. Питое Всесоюзное совещание по электрохимии. М., 1974, с. 465—467.
42. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1975.
43. Федорова И. Н. Ионы лития в щелочном растворе. — Инф. техник. сб. МЭП, № 11 (95), 1956, с. 7—12.
44. Новаковский А. М., Уфлянд Н. Ю., Салькова Л. Н. и др. Влияние способа введения кобальта на структуру и свойства окисноникелевого электрода. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1976, вып. 4, с. 101—112.
45. Калдалу А., Тьюр А., Весман Г. и др. Влияние примесей бора на анодное окисление порошкового серебряного электрода. — Учен. зап. Тартус. ун-та, 1972, вып. 302, с. 48—52.
46. Гинделис Я. Е. Улучшение эксплуатационных характеристик некоторых типов кадмиево-никелевых аккумуляторов ламельной конструкции. — В кн.: Технология производства аккумуляторов. М., 1960, с. 94—97.
47. Левина В. И., Розенцвейг С. А. Влияние добавки окислов никеля на кадмиевый электрод щелочного аккумулятора. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 53—57.
48. Розовский В. М., Фишер Т. Л., Кузнецова С. Г. Механизмы воздействия трехвалентного мышьяка и сульфидной серы на железный электрод щелочного аккумулятора. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Новочеркасск, 1966, с. 71—82.
49. Фишер Т. Л., Розовский В. М., Колосов А. С. Изучение причин резкого снижения коэффициента использования железа в кадмий-железных электродах при низких температурах. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1970, с. 55—62.

50. Розенцвейг С. А., Левина В. И. Активирование железного электрода добавками оксидов никеля. — В кн.: Тр. четвертого совещания по электрохимии. М., 1959, с. 781—787.
51. Каспаров Я. Б., Ямпольская Э. Г., Кабанов Б. Н. Роль серноукислого бария в отрицательной пластине свинцового аккумулятора. — В кн.: Тр. четвертого совещания по электрохимии. М., 1959, с. 744—747.
52. Коваль И. И., Бариленко В. И. Механизм потери работоспособности положительного электрода. — В кн.: Тр. четвертого совещания по электрохимии. М., 1959, с. 748—756.
53. Новаковский А. М., Теплинская Т. К., Уфлянд Н. Ю. Научно-исследовательские работы по улучшению характеристик железного и окисно-никелевого электродов. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1973, вып. 10, с. 204—216.
54. Животинский П. Б. Состояние и перспективы развития производства микропористых сепараторов для свинцовых аккумуляторов. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1974, вып. 10, с. 364—367.
55. Животинский П. Б., Луговцова Н. А., Матвеева В. Г. и др. Разработка производства сепараторов винипор. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1974, вып. 10, с. 37—46.
56. Хомская Е. А. Восстановление кислорода на кадмиевом электроде при заряде щелочного аккумулятора. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Саратов, 1972.
57. Справочник химика. М.—Л., т. 1, 2, 3.
58. Фрумкин А. Н., Багоцкий В. С., Иофа З. А., Кабанов Б. Н. Кинетика электродных процессов. М., 1952.
59. Источники тока химические. Термины и определения. ГОСТ 15596—78.
60. Ройтер В. А., Юза В. А. Механизм процессов на металлических электродах. — В кн.: 20 лет института физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР. Киев, 1950, с. 134—148.
61. Гинделис Я. Е. Прогнозирование электрических характеристик и расчет никель-кадмиевых аккумуляторов. — Электротехника, 1974, № 8, с. 46—47.
62. Гинделис Я. Е., Герц В. Н. Методика прогнозирования электрических характеристик никель-кадмиевых аккумуляторов — Электротехническая промышленность. Сер. Химические и физические источники тока. 1975, вып. 6 (42), с. 6—9.
63. Гинделис Я. Е. Прогнозирование электрических характеристик аккумуляторов с серебряным электродом. — ЖПХ, 1977, 50, № 2, с. 435—437.
64. Гинделис Я. Е. Уравнение разрядной кривой свинцово-кислотного аккумулятора. — ЖПХ, 1950, № 12, с. 2705—2710.
65. Гинделис Я. Е. Уменьшение саморазряда кадмиево-никелевых аккумуляторов. — Вест. электропромышленности. 1958, № 8, с. 25—28.
66. Савельев В. М., Гинделис Я. Е., Похиленко К. М. Изменение омического сопротивления кадмиевого электрода щелочного аккумулятора в процессе разряда. — Научн. тр. Сарат. политехнич. ин-та, 1975, вып. 89, с. 160—162.
67. Романов В. В. Серебряно-цинковые аккумуляторы. М., 1969.
68. Розенцвейг С. А. Развитие щелочного аккумулятора. — В кн.: Сборник работ по аккумуляторам. М., 1958, с. 13—18.
69. Розовский В. М., Соловьева Н. А. О причинах отравляющего действия небольших количеств некоторых примесей на процесс ка-

тродного восстановления оксидов и гидроксидов металлов в растворах щелочи. — В кн.: Тез. докл. Пятое Всесоюзное совещание по электрохимии, М., 1974, с. 480—482.

70. Розовский В. М., Соловьева Н. А., Маклярская А. А. О причинах отравляющего действия некоторых примесей на процесс катодного восстановления порошкового железного электрода в растворе щелочи. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1976, вып. 4, с. 95—101.
71. Клосс А. И., Новоселова В. Д. Примеси карбонатов в активных массах никель-кадмиевых аккумуляторов. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1969, вып. 4, с. 43—48.
72. Клосс А. И., Новоселова В. Д. Некоторые источники карбонатов в фольговых герметичных никель-кадмиевых аккумуляторах. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1969, вып. 4, с. 49—55.
73. Багоцкий В. С., Флеров В. Н. Новейшие достижения в области химических источников тока. М.—Л., 1963.
74. Гинделис Я. Е. Саморазряд щелочных аккумуляторов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Л., 1954.
75. Бачаев А. А., Михайленко М. Г., Флеров В. Н. О причинах увеличения саморазряда цинкового электрода в никель-цинковых аккумуляторах. — В кн.: Химические источники тока. Новочеркасск, 1976, с. 63—68.
76. Цыганков М. С. Влияние аннона NO_2^- на саморазряд щелочного аккумулятора. — В кн.: Технология производства аккумуляторов. М., 1960, с. 83—85.
77. Гинделис Я. Е., Максимова А. А. Температура и кинетика саморазряда окисноникелевого электрода. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1974, вып. 3, с. 64—67.
78. Ключкина Н. Г. Поверхность, структура и адсорбиционные свойства активных масс щелочного аккумулятора. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Саратов, 1950.
79. Couider. Механизм термического разложения отформированных и циклировавшихся электродов из двуокиси свинца и его связь с потерей емкости и выходом из строя батарей. — J. Electrochem. Soc. 1974, 121, № 12, 1546—1551.
80. Петрова М. В., Теньковцов В. В., Дасоян М. А. Тепловыделение в процессе заряда и разряда герметичных никель-кадмиевых аккумуляторов. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1973, вып. 8, с. 96—101.
81. Маландин О. Г., Раховская С. М., Васев А. В. и др. Исследование старения окисноникелевого электрода при его хранении в щелочи. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1979, вып. 6, с. 9—17.
82. Falk. Исследование механизма реакции никель-кадмиевого аккумулятора. — J. Elektrochem. Soc., 1960, 107, № 8, 661—667.
83. Эршлер Б. В. О пассивности платины. — В кн.: Тр. второй конференции по коррозии металлов. М., 1943, т. 2, с. 52—66.
84. А. с. 1283116 (СССР). Способ получения окиси кадмия/Я. Е. Гинделис и др. Опубл. в Б. И., 1960, № 10.
85. Колосов А. С., Фишер Т. Л. Магнитный метод определения участия железа в работе кадмий-железного электрода. — В кн.: Сборник работ по аккумуляторам. М., 1958, с. 32—36.
86. Позин Ю. М. Коррозия никеля в гидролизующихся растворах. — ЖПХ, 1961, 34, № 10, с. 2248—2253.

87. Гинделис Я. Е. Разработка технологии массового производства металлокерамического положительного электрода щелочных аккумуляторов. — В кн.: Новое в производстве аккумуляторов. М., 1965, с. 26—29.
88. Лызлов Ю. В., Машевич М. Н., Прохоров Б. И. и др. Вопросы эксплуатации модернизированных типов щелочных тяговых аккумуляторов в условиях шахт. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1975, вып. 10, с. 198—204.
89. Чебакова Н. А., Розовский В. М. Влияние режимов заряда на характеристики ламельных железо-никелевых аккумуляторов. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1970, с. 148—155.
90. Драчев Г. Г., Галузин Ю. П. Комплексная механизация производства аккумуляторов. Л., 1969.
91. Позин М. Е. Технология минеральных солей. Л., 1961.
92. Шапот М. Б., Ужинов Б. И., Константинов Е. В., Дробышевский В. Н. Состояние и перспективы развития производства никель-железных и никель-кадмиевых тяговых щелочных аккумуляторов. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1975, вып. 10, с. 147—158.
93. Решетов В. А., Грачев Д. К., Львова Л. А. и др. К вопросу о влиянии способа введения соединений никеля на образование ИМС при хранении плочных кадмиевых электродов и на их электрохимические характеристики. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1979, вып. 6, с. 17—25.
94. Гинделис Я. Е. Кинетика саморастворения железного и железо-кадмиевого электрода в щелочных растворах. — ЖПХ, 1957, т. 30, № 4, с. 639—642.
95. Фишер Т. Л., Розовский В. М., Колосов А. С. Изучение электрохимического восстановления $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в кадмий-железном электроде. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1970, с. 63—70.
96. Burton, Samuels. Обзор состояния и перспектив воздушно-металлических источников тока. — J. of Power Sources, 1979, 4, № 4, с. 263—279.
97. Дубакина В. С., Васильев В. Н., Янченко В. С. Влияние добавки фосфорной кислоты на срок службы свинцового аккумулятора. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1978, вып. 13, с. 32—35.
98. Алексеевский Е. В. Активная двуокись марганца. Л., 1937.
99. Волынский В. А., Львова Л. А., Шерстюков Н. В., Терных Ю. Н. Влияние природы катионов электролита на процесс катодного восстановления высших гидроокисей никеля. — В кн.: Химические источники тока. Новочеркасск, 1976, с. 55—61.
100. Эршлер Б. В., Тюрников Г. С., Смирнова А. Д. О механизме действия окисноникелевого электрода. — ЖФХ, 1940, № 7, с. 985—988.
101. Ежов В. Б., Шаманская Л. А. О проводимости окислов никеля в присутствии добавки $\text{Co}(\text{OH})_2$. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1977, вып. 5, с. 111—115.
102. Маладин О. Г., Рахлевская С. М., Васев А. В. и др. Исследование старения окисноникелевого электрода при его хранении щелочи. — В кн.: Исследования в области химических источников тока. Саратов, 1979, вып. 6, с. 9—17.
103. Марков С. С., Гинзбург А. А. — В кн.: Тр. НИИ МХП. Л., 1947, с. 144.
104. Заварда Н. Ю., Розенцвейг С. А. Свойства окисноникелевого электрода. — В кн.: Сборник работ по химическим источникам тока. Л., 1965, вып. 3, с. 180—184.
105. Лизлов Ю. В., Селицкий И. А. Влияние разветвленности и токопроводимости решетки на работу пластин свинцового аккумулятора. — Электротехника, 1964, № 5, с. 42—44.
106. Райкерт, О зависимости емкости от величины разрядного тока в свинцовых аккумуляторах. — Elektrotechn. J., 1897, 18, p. 287.
107. Sturband. Уравнение разряда аккумулятора. — J. Electrochem. Soc., 1935, 112, p. 657—664.
108. Давыд В. Н., Рысухин Н. Ф. Производство первичных химических источников тока. М., 1980.
109. L'etite, в центре внимания химические источники тока. — Electronis, 1979, 28, № 5, p. 43—50.
110. Производство сухих батарей в Европе. — Elek. — Börse, 1976, № 10, p. 14, 16.
111. Давыд В. Н., Агуп И. А. Основы расчета, конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов. Л., 1978.
112. Кошолкин В. Н. Разработка методов расчета аккумуляторов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. техн. наук. Днепрпетровск, 1978.
113. Герчинов Б. А., Константинов М. М., Селицкий И. А. Производство свинцовых аккумуляторов. М.—Л., 1947.
114. Кэй, Лэби. Справочник физика-экспериментатора. М., 1949.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
ГЛАВА ПЕРВАЯ. Принципы конструкции химических источников тока	9
1.1. Пластины	10
1.2. Активные материалы	19
1.2.1. Токообразующие материалы	19
1.2.2. Электропроводящие материалы	29
1.2.3. Стабилизаторы	33
1.2.4. Активаторы. Коэффициент использования активного материала	33
1.3. Электролиты	37
1.4. Сепараторы	39
1.5. Токоотводы	41
1.6. Сосуды, газовое и газовое пространства	43
1.7. Уплотнения	45
1.8. Пробки	46
1.9. Батареи. Блоки питания	47
1.10. Сухозаряженные аккумуляторы	50
1.11. Герметичные аккумуляторы	51
1.12. Источники тока с биполярными пластинами	53
ГЛАВА ВТОРАЯ. Процессы при эксплуатации и характеристики источников тока	53
2.1. Энергия и емкость ХИТ. Удельные характеристики	53
2.2. ЭДС. Потенциалы покоя отдельных электродов. Равновесные и стационарные потенциалы	54
2.3. Поляризационные кривые. Внутреннее сопротивление	59
2.4. Полная и относительная емкость ХИТ. Отдача аккумуляторов по емкости	62
2.5. Уравнение разряда никель-кадмиевых аккумуляторов и источников тока с окисносеребряным электродом	64
2.6. Поляризация	67
2.7. Последовательное и параллельное соединение ХИТ. Величина тока при включении ХИТ на нагрузку	69

2.8. Заряд никель-кадмиевых аккумуляторов. Эксплуатационные режимы ХИТ	69
2.9. Прогнозирование сложных режимов разряда никель-кадмиевых аккумуляторов	76
2.10. Энергия, снимаемая при разряде ХИТ. Отдача аккумуляторов по энергии (КПД)	80
2.11. Максимальная мощность. Условие ее снятия. Удельная мощность	81
2.12. Изменение сопротивления металлических пластин при поляризации	83
2.13. Влияние температуры на поляризацию ХИТ	84
2.14. Действие вредных примесей	86
2.15. Саморазряд. Сохранность ХИТ в заряженном состоянии. Физико-химические принципы имитации саморазряда	87
2.15.1. Физико-химические процессы, протекающие на электродах ХИТ при разомкнутой цепи	87
2.15.2. Образование мостиков с проводимостью первого рода	90
2.15.3. «Челночные» реакции	91
2.15.4. Образование электролитных мостиков	91
2.15.5. Наличие мостиков первого рода	92
2.15.6. Саморазряд и сохранность ХИТ в заряженном состоянии	92
2.15.7. Физико-химические принципы имитации саморазряда	94
2.16. Срок службы аккумуляторов. Нарботка	95
2.17. Старение	96
2.18. Тепловые процессы в ХИТ	98
2.19. Аварийные ситуации	101
2.19.1. Переполюсовка элемента в батарее	101
2.19.2. Пробой стенки моноблока	101
2.19.3. Тепловой срыв	102

ГЛАВА ТРЕТЬЯ. Отдельные электроды и системы ХИТ

3.1. Металлические электроды	103
3.1.1. Кадмиевый электрод	103
3.1.2. Железный электрод	107
3.1.3. Цинковый электрод	109
3.1.4. Свинцовый электрод [17]	111
3.2. Окиснометаллические электроды	111
3.2.1. Окисноникелевый электрод	112
3.2.2. Окисномарганцевый электрод	115
3.2.3. Окиснортутовый электрод	117
3.2.4. Окисносеребряный электрод	117
3.2.5. Окисносвинцовый электрод	118
3.3. Аккумуляторы традиционных систем	119
3.3.1. Никель-кадмиевые аккумуляторы	119
3.3.2. Серебряно-цинковые и серебряно-кадмиевые аккумуляторы	122
3.3.3. Свинцовые аккумуляторы	127
3.4. Первичные источники тока	134
3.4.1. Марганцево-цинковые элементы	134

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ. Основы проектирования ХИТ

4.1. Техническое задание на проектирование	140
4.2. Выбор системы	141

4.3. Расчет числа элементов в батарее	144
4.4. Расчет количества активных материалов	145
4.5. Расчет размеров пластин	148
4.6. Омическое сопротивление ХИТ	150
4.6.1. Расчет сопротивления пластин ламельной конструкции	152
4.6.2. Расчет сопротивления пластин, состоящих из слоев активного материала и подложки	156
4.6.3. Расчет сопротивления пластин свинцовых аккумуляторов	157
4.6.4. Расчет сопротивления токоотводящих деталей	160
4.6.5. Расчет сопротивления электролита	161
4.6.6. Баланс напряжения и материальный баланс ХИТ	163
Литература	165

Яков Ефимович Гинделис

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *Г. Н. Антонова*

Технический редактор *Н. И. Дзбровольская*

Корректор *И. В. Книгина*

ИБ 1773

Сдано в набор 29.02.84. Подписано к печати 26.12.84. ИГ86539. Формат бумаги 60×84/16. Бумага № 3. Гарнитура «Литературная». Усл. печ. л. 10,23(11). Уч.-изд. л. 10,6. Тираж 1800. Заказ 800. Цена 60 к.

Издательство Саратовского университета. 410601, Саратов, Университетская, 42. Производственное объединение «Полиграфист» управления издательства, полиграфии и книжной торговли Саратовского облисполкома. Саратов, пр. Кирова, 27.