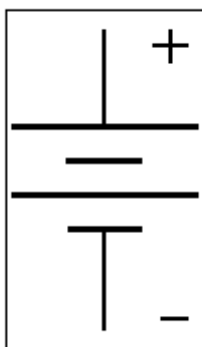


Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Учебно-методическое пособие по курсовому  
проектированию для студентов специальности  
1-48 01 04 «Технология электрохимических  
производств»



Минск 2009

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

**Н. П. Иванова, И. М. Жарский**

# **ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

*Рекомендовано  
учебно-методическим объединением  
высших учебных заведений Республики Беларусь  
по химико-технологическому образованию  
в качестве учебно-методического пособия  
для студентов высших учебных заведений,  
обучающихся по специальности  
1-48 01 04 «Технология электрохимических производств»*

Минск 2009

УДК 544.6(075.8)  
ББК 24.57я73  
И 18

Рецензенты:

кандидат химических наук, заведующий лабораторией композитов  
ГНУ ИОНХ НАН Беларуси *А. Н. Третьяк*;  
кафедра химии БГУИР (доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой *И. В. Боднарь*)

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

**Иванова, Н. П.**

И 18 Прикладная электрохимия : учеб.-метод. пособие по курсовому проектированию для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. П. Иванова, И. М. Жарский. – Минск : БГТУ, 2009. – 76 с.  
ISBN 978-985-434-883-4.

Учебно-методическое пособие предназначено для выполнения курсовой работы по разделам «Химические источники тока», «Электрохимическое производство химических продуктов», «Гидроэлектрометаллургия» дисциплины «Прикладная электрохимия». В нем приводятся содержание и структура, порядок выполнения курсовой работы, методические указания по проведению аналитического обзора литературы, разработке инженерных решений, выполнению технологического раздела пояснительной записки, подробно изложены рекомендации по проведению материального и энергетического балансов.

УДК 544.6(075.8)  
ББК 24.57я73

ISBN 978-985-434-883-4

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2009  
© Иванова Н. П., Жарский И. М., 2009

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Курсовая работа выполняется студентами 4-го курса специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» по разделам «Химические источники тока», «Электрохимическое производство химических продуктов» и «Гидроэлектрометаллургия» дисциплины «Прикладная электрохимия».

Курсовая работа является творческой самостоятельной работой студента – будущего инженера-химика-технолога. При ее выполнении студент должен руководствоваться требованиями СТП БГТУ 002-2007 [1].

Целью выполнения указанной курсовой работы является:

- закрепление лекционного материала и расширение знаний по химическим источникам тока, основам электрохимического синтеза неорганических и органических веществ, гидроэлектрометаллургии;
- совершенствование навыков поиска, анализа и представления сведений из литературных, патентных, электронных и других источников по заданной тематике в области производства химических источников тока и современным технологиям электрохимического производства химических продуктов, гидроэлектрометаллургии;
- развитие умений разработки комплекса инженерных решений, связанных с усовершенствованием работы и улучшением характеристик химических источников тока или электролизеров;
- формирование навыков проведения технологических расчетов материального и энергетических балансов, определения удельных характеристик электрохимических аппаратов;
- приобретение и совершенствование опыта устно представлять подготовленный материал на соответствующем литературном и научно-техническом уровне.

Данное издание содержит подробные методические указания по выполнению курсовой работы с учетом современных требований и специфики подготовки студентов по специальности «Технология электрохимических производств».

# 1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

## 1.1. Тематика курсовых работ

Курсовая работа может быть расчетной, исследовательской, учебно-методической.

Объектом *расчетной* курсовой работы является расчет химического источника тока либо электролизера для получения выбранного химического продукта или металла. Химическими продуктами, получаемыми электрохимическими способами, могут быть водород, кислород, хлор, гидроксид натрия, гипохлорит, хлорат или перхлорат натрия, пероксид водорода, пероксодвусерная кислота, диоксид марганца, перманганат калия, глюконат кальция, тетраэтилсвинца, адипонитрил и др. Гидроэлектрометаллургические производства могут охватывать процессы электрорафинирования, электроэкстракции или контактного осаждения (цементации) металлов.

*Исследовательская* курсовая работа может быть патентно-информационной или научно-исследовательской.

Патентно-информационные исследования должны содержать теоретический анализ современного мирового состояния производства химических источников тока, электрохимического производства химических продуктов или гидроэлектрометаллургических способов получения металлов. Научно-исследовательская курсовая работа должна содержать результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных студентом под руководством преподавателя.

*Учебно-методическая* курсовая работа предусматривает разработку и модернизацию лабораторных установок и методик выполнения лабораторных работ по выбранному разделу дисциплины «Прикладная электрохимия», в том числе на основе результатов научных исследований и работ, выполненных на кафедре.

Тема курсовой работы предлагается руководителем либо может быть выбрана самим студентом. Студент – автор курсовой работы – отвечает за принимаемые в работе решения и соответствие работы установленным требованиям.

## 1.2. Содержание и структура курсовой работы

Курсовая работа включает пояснительную записку и графическую часть.

*Пояснительная записка* имеет следующую структуру:

- 1) титульный лист;
- 2) задание;
- 3) реферат;
- 4) содержание;
- 5) введение;
- 6) аналитический обзор литературы;
- 7) инженерные решения;
- 8) технологический раздел;
- 9) мероприятия по охране труда и окружающей среды;
- 10) заключение;
- 11) список использованных источников;
- 12) приложения (при необходимости).

Из указанных разделов нумеруемыми составными частями являются позиции 6–9. Объем пояснительной записки должен составлять не более 35 страниц (в печатном варианте).

*Графическая часть* курсовой работы представляет собой чертеж химического источника тока (1 лист формата А1) либо технологическую схему получения химического продукта или металла, выполненную на листе формата А1.

Если курсовая работа является патентно-информационной, в пояснительной записке разделы 7–9 опускают, а графическая часть может представлять собой презентацию или творческую разработку, например в виде учебного теста, которые выполняют в электронном виде.

Если курсовая работа является научно-исследовательской, позиции 7, 8 заменяются разделами «Методика исследований» и «Экспериментальные результаты», а графическая часть (1 лист формата А1) содержит результаты исследований в виде таблиц, графиков, диаграмм, фотографий, схем.

При выполнении учебно-методической курсовой работы разделы 7, 8 заменяют разделами «Методика выполнения лабораторной работы» и «Экспериментальные результаты». Графическая часть (1 лист формата А1) учебно-методической курсовой работы содержит экспериментальные результаты и при необходимости схему лабораторной установки.

### 1.3. Порядок выполнения и защиты курсовой работы

Первоначальным этапом выполнения курсовой работы является выдача задания студенту руководителем. В *задании* указывается:

- тема работы;
- исходные данные для работы в виде качественных и количественных показателей электрохимического аппарата;
- структура работы с перечислением основных вопросов, обязательных для освещения в соответствующих разделах пояснительной записки;
- перечень графического материала;
- консультант и руководитель работы;
- календарный график выполнения работы с указанием этапов промежуточного контроля;
- срок сдачи законченной курсовой работы.

После выдачи задания на протяжении семестра проводятся коллективные и индивидуальные консультации студентов руководителем с целью оказания методической помощи при выполнении работы и контроля выполнения установленного календарного графика.

Студент должен представить выполненную и оформленную в соответствии с требованиями СТП БГТУ 002-2007 курсовую работу к защите в сроки, указанные в задании, но не позднее двух недель до начала экзаменационной сессии. Работа, представленная в установленный срок, прошедшая проверку и подписанная руководителем, допускается к защите. Защита предусматривает изложение сообщения по работе в устной форме на 7–10 мин и последующее обсуждение представленного доклада в объеме пояснительной записки и лекционного материала.

## **2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ**

Настоящее учебно-методическое пособие определяет объем работы, которая должна быть выполнена студентом в ходе курсового проектирования, конкретизирует задачи по отдельным его частям и проведению инженерно-технических расчетов, выполнению теоретических и экспериментальных исследований.

### **2.1. Титульный лист**

Титульный лист является первой страницей пояснительной записки и оформляется согласно СТП БГТУ 002-2007.

Если курсовая работа выполняется без графической части, на титульном листе необходимо заменить текст «Пояснительная записка курсовой работы» на «Курсовая работа».

### **2.2. Задание**

Курсовая работа выполняется на основании задания, выданного руководителем и утвержденного заведующим кафедрой. Задание на курсовую работу оформляется на специальном бланке (Приложение А), где указывается тема, исходные данные, приводится содержание основных разделов и графической части курсовой работы либо указывается объем электронного материала. Задание подписывается студентом и руководителем, который, как правило, является консультантом и нормоконтролером.

При нумерации страниц записки задание считается одной страницей.

### **2.3. Реферат**

Реферат выполняется в соответствии с ГОСТ 7.9 (Приложение Б) и должен содержать:

- сведения об объеме курсовой работы с указанием страниц пояснительной записки, таблиц, рисунков, источников и приложений;
- перечень ключевых слов или словосочетаний (от 5 до 15) из текста курсовой работы в именительном падеже, единственном числе;
- текст реферата, отражающий сокращенное изложение курсовой работы с основными результатами.

Объем текста реферата не должен превышать одной страницы.



## **2.4. Содержание**

Содержание должно включать введение, номера и наименования всех разделов и подразделов, заключение, список использованных источников и приложений с указанием номеров страниц, на которых они размещены.

## **2.5. Введение**

Введение должно содержать описание состояния проблемы, актуальность, цели и задачи по теме работы, преимущества электрохимических методов получения продукции перед другими. Во введении следует указать отрасли промышленности, потребляющие продукцию, общие подходы и тенденции решения актуальных вопросов, в том числе по охране труда и окружающей среды, повышению технико-экономических характеристик электрохимических аппаратов.

Для химического источника тока (ХИТ) необходимо рассмотреть ведущие фирмы-производители, перспективы производства в будущем, основные области использования, достоинства и недостатки выбранной электрохимической системы, энергетические, экономические и экологические характеристики используемых веществ, в том числе класс опасности и возможность утилизации.

Примерный объем введения составляет 1–2 страницы.

## **2.6. Аналитический обзор литературы**

Этот раздел курсовой работы с предложенным автором изложением собранного материала (наличие разделов, подразделов, пунктов, подпунктов, иллюстративного материала) является наиболее трудоемким и творческим. Он отражает уровень анализа научно-технической информации и владения ею.

При выполнении аналитического обзора литературы следует использовать новейшую научно-техническую информацию, изложенную не только в учебных пособиях и монографиях, но и в оригинальных статьях, материалах конференций, патентных и электронных источниках.

Объем приведенных сведений должен быть достаточным для полной проработки перечня вопросов, поставленных в задании к курсовой работе. Научно-информационный поиск должен охватывать литературу, изданную за последние 5–10 лет (или 15–20 лет для

исследовательской курсовой работы). Объем обзора должен составлять 10–15 страниц на основе анализа не менее 25 источников информации различного вида.

При поиске периодических изданий (научных статей, тезисов докладов) и патентных данных можно воспользоваться реферативными журналами (например, журналом «Химия», «Коррозия и защита от коррозии»), которые реферируют сообщения, выходящие в наиболее значимых мировых научных изданиях, что позволяет отследить новейшие достижения и тенденции развития науки и техники по заданной проблеме.

При поиске данных в электронных средствах информации можно использовать поисковые системы предметного доступа (по ключевым словам). Среди возможных адресов интернет-поиска можно указать Google.com, Rambler.ru, Tut.by, Fips.ru и др.

Порядок изложения литературного материала и распределение его на разделы и подразделы может свободно варьироваться по усмотрению исполнителя курсовой работы. Каждый из разделов и подразделов должен содержать собранную информацию, которая бы полностью соответствовала и раскрывала их названия.

При анализе обрабатываемой информации рекомендуется обращать внимание на графические зависимости, диаграммы, схемы процессов и аппаратов. Количество приводимых иллюстраций в тексте должно быть достаточным для пояснения материала курсовой работы.

При изложении собранной информации следует придерживаться научно-технического стиля представления материала, который должен быть передан в логической последовательности четко и кратко. Следует также учитывать, что в научно-технической литературе приняты неопределенно-личная и безличная формы изложения информации, то есть не от первого лица.

В аналитическом обзоре не допускается дословное цитирование использованных источников в значительных объемах и обязательно должны приводиться ссылки на источники информации, откуда взяты определения, формулы, уравнения или числовые значения справочных величин.

При выполнении научно-исследовательской курсовой работы в «Аналитическом обзоре литературы» после проведения анализа основных этапов развития техники и технологии по рассматриваемой тематике выбирается направление исследований для решения проблемных вопросов.

## 2.7. Инженерные решения

В разделе «Инженерные решения» (объемом 1–3 страницы) на основании литературно-патентной проработки студент принимает инженерно-технологические решения, на основании которых будут выполнены расчеты электрохимического аппарата и/или разработана технологическая схема процесса электрохимического получения химического продукта или процесса электрорафинирования/электроэкстракции металла, и кратко их излагает.

Каждое инженерно-технологическое решение должно быть подробно обосновано с указанием ссылки на источник информации. При этом автором должна быть сформулирована цель его принятия и достигаемый положительный эффект.

В качестве инженерно-технологических решений могут выступать предложения по замене или изменению составов активных масс (в том числе введение стабилизаторов, активаторов, электропроводящих добавок), электролитов, электродных материалов, режимов ведения процессов, по усовершенствованию конструкции ХИТ, электролизеров.

При принятии инженерно-технологических решений следует стремиться к повышению электрических, эксплуатационных, удельных, экономических характеристик ХИТ, к созданию малоотходной, энерго- и ресурсосберегающей схемы производства химических продуктов или гидроэлектрометаллургической схемы без применения токсичных и дорогостоящих веществ и материалов.

Данный раздел отражает суть и творческий уровень проделанной и представленной студентом работы.

## 2.8. Технологический раздел

В технологическом разделе выполняются материальный, конструктивный и энергетический расчеты электрохимического аппарата. Следует помнить, что все используемые формулы, а также подставляемые в них величины и коэффициенты должны снабжаться ссылками на литературный источник.

В курсовой работе по разделам «Электрохимическое производство химических продуктов» и «Гидроэлектрометаллургия» приводится также технологическая схема получения химического продукта или металла.

Материальный баланс, баланс напряжений и тепловой баланс электролизера составляются для установления норм расхода в час (сутки) и на единицу продукции сырья и вспомогательных материалов, энергии постоянного тока на электролиз, теплоносителей (воды, охлаждающего рассола, пара, электрической энергии переменного тока и т. д.). В основе расчетов лежит баланс вещества или энергетических потоков.

Данные, полученные в результате расчетов, являются статьями прихода или расхода соответствующих балансов. Если процесс периодический, то балансы рассчитываются не на час (сутки), а на весь период электролиза.

В промышленных электролизерах и некоторых ХИТ используют многокомпонентные электролиты, для которых в справочной литературе могут отсутствовать данные об их плотности, электрической проводимости, теплоемкости. В таком случае для расчета названных характеристик многокомпонентных систем используют экспериментальные данные или эмпирические зависимости, которые подробно рассмотрены в разделе 3.1.

Для выполнения материальных и энергетических балансов электролизеров получения химических продуктов или металлов следует воспользоваться методическими рекомендациями [2]. В раздел включается также технологическая схема с подробным описанием последовательности технологических операций. Технологическая схема должна выполняться с использованием общепринятых обозначений, в том числе и для аппаратов схемы и определенных технологических потоков [2, Приложения 3, 4].

В курсовой работе по разделу **«Химические источники тока»** кроме материального и теплового расчетов, расчета баланса напряжений необходимо выполнить конструктивный расчет ХИТ. При расчете и проектировании химического источника тока следует воспользоваться рекомендуемой литературой [3–6].

В таблицах В.1–В.12 (Приложение В) приведены сравнительные характеристики и области применения различных ХИТ, что поможет при необходимости выбрать определенную электрохимическую систему для первичного элемента или аккумуляторной батареи [7–16]. Классификация свинцово-кислотных аккумуляторных батарей по режиму работы и типу электролита приведена в Приложении Г.

*Выбор электрохимической системы ХИТ* зависит от многих факторов, наиболее важные из которых следующие: напряжение (номинальное, верхнее и нижнее), ток, емкость, режим разряда (непре-

рывный или прерывистый, длинный или короткий), частота использования, условия разряда (температура, окружающая среда), требуемый срок службы, требования по герметичности, условия подзарядки и хранения. Международной электротехнической комиссией (МЭК) емкость химических источников тока  $C$  ( $C$  – Capacity – емкость) измеряется в А·ч или мА·ч, энергия – в Вт·ч. Ток разряда и заряда источника тока  $I$ , А или мА, указывается значением, кратным  $C$ .

В связи с широкой номенклатурой приборов условия эксплуатации и режимы разряда ХИТ существенно различаются.

Например, ХИТ в слуховых аппаратах работают практически при постоянной температуре, а в фотоаппаратах – в широком диапазоне температур. ХИТ в кварцевых часах разряжаются непрерывно малыми импульсами тока, а в кассетных магнитофонах работают в режиме переменной нагрузки и произвольного графика.

Диапазоны значений токов в наиболее распространенных переносных устройствах приведены в таблице Д.1 (Приложение Д).

При *выборе емкости* химического источника тока следует учитывать тип нагрузки, режим работы батареи и время непрерывной работы при питании нагрузки от полностью заряженной батареи.

Например, для питания электрического фонаря, лампочка которого на напряжение 3,6 В потребляет ток 200 мА, можно использовать никель-кадмиевые или никель-металлгидридные аккумуляторы типоразмеров *AAA*, *AA*, *C*, *D* (Приложение Е). Если использовать три аккумулятора типоразмера *D*, обеспечивающих при последовательном включении напряжение 3,6 В и имеющих емкость 1,8 А·ч, то время непрерывной работы  $t$  фонаря составит

$$t = \frac{1,8}{0,2} = 9 \text{ ч.}$$

Дальнейший порядок расчета ХИТ следующий: зная емкость источника тока, проводят материальный расчет веществ, участвующих в токообразующих реакциях; выполняют конструктивный расчет с определением объема электролита и геометрических параметров электродов, корпуса источника тока; составляют баланс напряжений с определением внутреннего сопротивления, проводят тепловой расчет. Затем приступают к расчетам масс деталей конструкции, не участвующих в токоотводе (корпус, крышка, дно, пробка, детали уплотнения, изоляции и т. п.).

Величины активных масс электродов, всех деталей и узлов сводят в таблицу «Материальные расчеты» и определяют массу ХИТ. Затем определяют удельные характеристики химического источника тока, которые сравнивают с найденными в литературе для ХИТ с аналогичной электрохимической системой.

Необходимые для выполнения расчетов методические рекомендации приведены в последующих разделах данного пособия.

## **2.9. Мероприятия по охране труда и окружающей среды**

Данный раздел курсовой работы должен включать общую экологическую характеристику выбранного вида производства с учетом принятых инженерных решений, которые призваны снижать вредные воздействия разработанной технологии (или конкретной операции технологического процесса) на людей и окружающую среду.

В курсовой работе по ХИТ следует рассмотреть разработку ХИТ, не использующих экологически вредных веществ и веществ, природные ресурсы которых сильно ограничены, а также возможность вторичной переработки и регенерации металлов из отработанных первичных и вторичных источников тока.

В составе ХИТ используются многие вещества, представляющие определенную опасность для здоровья человека (Приложение Ж), в том числе такие, как свинец, ртуть, кадмий, диоксид марганца, литий и его соединения и т. п., предельно допустимые концентрации которых относительно низкие [17, 18]. Это обстоятельство учитывается при организации производства ХИТ, где технике безопасности уделяется очень большое внимание. В то же время при эксплуатации ХИТ также стоит учитывать экологические требования.

При нормальной эксплуатации большинство малогабаритных ХИТ, используемых в основном в различных электронных устройствах, не представляет экологической опасности; как правило, такие ХИТ герметичны и не выделяют в окружающую среду вообще никаких веществ. Более крупные энергоустановки – транспортные и стационарные аккумуляторные батареи с водными электролитами – негерметичны и даже при нормальной эксплуатации выделяют вредные вещества – взрывоопасную смесь водорода и кислорода, возможно, примеси арсина или стибина (при заряде свинцовых аккумуляторов), туман мельчайших капелек растворов серной кислоты или щелочи. Кроме того, концентрированный щелочной раствор обычно «выползает» из-под

пробок щелочных аккумуляторов. При работе ХИТ в аварийных режимах также возникают экологические проблемы: марганцево-цинковые элементы при полном разряде «текут», т. е. из них выделяется коррозионно-активный электролит, некоторые ртутно-цинковые и литиевые элементы могут взрываться. При механическом (несанкционированном) разрушении ХИТ с жидкими электролитами возможно попадание агрессивных и вредных для здоровья электролитов на аппаратуру или на человека.

Существенную экологическую проблему представляет утилизация отработанных химических источников тока. В этом отношении сложности начинаются со сбора таких ХИТ, особенно малогабаритных, которые обычно выбрасываются и представляют собой источник экологической опасности. Именно поэтому большим достижением считается замена ртути как ингибитора коррозии цинкового анода в марганцево-цинковых элементах на другие вещества, в том числе органические. При утилизации свинцовых и серебряно-цинковых аккумуляторов извлекается практически весь свинец и серебро; утилизация таких аккумуляторов представляет собой отработанный технологический процесс. Хуже обстоит дело с технологией переработки щелочных аккумуляторов, но и в этом случае удастся избежать попадания кадмия в окружающую среду. В последние годы в России разработана технология утилизации литиевых источников тока через стадию получения гидроксодиоксида алюмината лития, синтеза пятилитиевого алюмината и алюмотермического восстановления последнего [19].

## 2.10. Заключение

В заключении к курсовой работе приводятся основные данные, полученные при технологических расчетах, дается их сравнительный анализ, проводится оценка практического использования и экономической эффективности предложенных мероприятий.

Рассчитанный химический источник тока сравнивается с источником тока той же электрохимической системы по таким показателям, как разрядное напряжение, внутреннее сопротивление, удельная энергия, сохранность и саморазряд, отдача по току и энергии для аккумуляторов. Для рассчитанного ХИТ рассматриваются экономические показатели – стоимость используемых материалов, стоимость единицы емкости (1 Ач) или единицы вырабатываемой электрической энергии (1 Втч), которые могут быть сопоставлены с аналогичными показате-

лями для других электрохимических систем [7]. На основании литературно-патентной проработки делаются выводы по производству и применению спроектированного источника тока в будущем.

Для исследовательской курсовой работы в заключении приводятся выводы по результатам патентно-информационных или экспериментальных исследований, оцениваются решения поставленных задач и отражаются рекомендации по использованию результатов исследований.

### **2.11. Список использованных источников**

Список использованных источников представляет собой перечень цитируемой и анализируемой литературы и оформляется в соответствии с требованиями СТП БГТУ 002-2007, в котором приведен пример его выполнения.

### **2.12. Приложения**

В приложениях к пояснительной записке рекомендуется помещать вспомогательный материал (таблицы данных, графики, эскизные схемы, экспликации к технологическим схемам), который при расположении по тексту записки усложняет восприятие основного материала. В приложения могут быть внесены алгоритм и описание программ технологических расчетов с использованием современных вычислительных средств.

### **2.13. Методика исследований и выполнения лабораторной работы**

В разделах «Методика исследований», «Методика выполнения лабораторной работы» излагается программа исследований или цель лабораторной работы с основными задачами, которые должны быть решены при выполнении экспериментальной части работы, описание экспериментальных установок, методики проведения экспериментов и обработки результатов. Приводятся также сведения об оборудовании и аппаратуре, средствах измерения и методах оценки погрешностей экспериментальных данных.

Полученные экспериментальные результаты должны быть обсуждены и обработаны с соблюдением требований, предъявляемых к научно-исследовательским работам.



### 3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТЫ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

#### 3.1. Расчет физико-химических свойств растворов электролитов

Во многих химических источниках тока, а также при проведении электрохимических процессов используют многокомпонентные системы, для которых в известной справочной литературе зачастую отсутствуют данные об их плотности, электрической проводимости, теплоемкости и т. д. В таком случае для расчета названных характеристик многокомпонентных систем используют эмпирические зависимости или экспериментальные данные.

Так, например, плотность раствора, содержащего в своем составе  $n$  компонентов, можно рассчитать по методу А. Б. Здановского.

Если в растворе присутствует  $n$  компонентов с концентрацией  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_i$ , кг/м<sup>3</sup>, то такой раствор рассматривается как смесь растворов отдельных компонентов при их концентрациях, равных суммарной концентрации  $\sum_{i=1}^n C_n$ , кг/м<sup>3</sup>:

$$\sum_{i=1}^n C_n = C_1 + C_2 + C_3 + \dots + C_i, \quad (3.1)$$

взятых в объемных долях  $\omega_{V_i}$ :

$$\omega_{V_1} = \frac{C_1}{\sum_{i=1}^n C_n}; \quad \omega_{V_2} = \frac{C_2}{\sum_{i=1}^n C_n}; \quad \omega_{V_3} = \frac{C_3}{\sum_{i=1}^n C_n}; \quad \omega_{V_n} = \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_n}. \quad (3.2)$$

Плотность такого раствора  $\rho_{\text{эл}}$ , кг/м<sup>3</sup>, определяется по формуле

$$\rho_{\text{эл}} = \frac{C_1}{\sum_{i=1}^n C_n} \rho_{1,\Sigma} + \frac{C_2}{\sum_{i=1}^n C_n} \rho_{2,\Sigma} + \dots + \frac{C_i}{\sum_{i=1}^n C_n} \rho_{i,\Sigma}, \quad (3.3)$$

где  $\rho_{i,\Sigma}$  – плотности растворов отдельных компонентов при их концентрациях, равных суммарной, кг/м<sup>3</sup>.

Пример: найдем плотность раствора, содержащего 190 кг/м<sup>3</sup> NaCl и 120 кг/м<sup>3</sup> NaOH при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Суммарная концентрация раствора составляет

$$\Sigma C = C_{\text{NaCl}} + C_{\text{NaOH}} = 190 + 120 = 310 \text{ кг/м}^3.$$

Плотности индивидуальных растворов NaCl и NaOH при суммарной концентрации равны:  $\rho_{\text{NaCl}} = 1197 \text{ кг/м}^3$ ;  $\rho_{\text{NaOH}} = 1268 \text{ кг/м}^3$ . Тогда по формуле (3.3) плотность электролита

$$\rho_{\text{эл}} = \frac{190}{310} \cdot 1197 + \frac{120}{310} \cdot 1268 = 1225 \text{ кг/м}^3.$$

Электрическая проводимость растворов электролитов  $\chi_{\text{э}}$ , См/м, зависит от температуры, концентрации, природы ионов и растворителя. Для сильных электролитов линейная зависимость проводимости от температуры сохраняется только при комнатных температурах и при концентрациях 5–7 масс. %. При более низких температурах зависимость перестает быть линейной вследствие увеличения вязкости растворов. В области температур 40–90°C электрическая проводимость сильных электролитов растет в среднем на 1,8–2,5% при изменении температуры на 1°C. Температурная зависимость электропроводимости может быть выражена следующим уравнением:

$$\chi_{t_2} = \chi_{t_1} [1 + \alpha(t_2 - t_1)], \quad (3.4)$$

где  $\chi_{t_2}$ ,  $\chi_{t_1}$  – электропроводимость при температурах  $t_2$  и  $t_1$ ;

$\alpha$  – температурный коэффициент проводимости, принимающий значение для солей – 0,022; для щелочей – 0,019; для кислот – 0,022.

В вязких концентрированных системах это уравнение перестает быть справедливым при температурах ниже 40°C.

В многокомпонентных системах расчет электрической проводимости может быть выполнен на основании свойства аддитивности:

$$\chi_{\text{эл}} = \sum_{i=1}^n \chi_i, \quad (3.5)$$

где  $\chi_i$  – расчетная удельная проводимость каждого компонента раствора, См/м.

При отсутствии данных об удельной проводимости компонентов их можно оценить из значений эквивалентной или молярной проводимости  $\lambda_i$  однокомпонентных растворов, взятых из справочных таблиц. Чтобы учесть влияние всех компонентов раствора на коэффициент электрической проводимости, значение  $\lambda_i$  берется для его суммарной концентрации. При переходе же от значения  $\lambda_i$  к удельной электрической проводимости в формулу подставляется концентрация данного компонента

$$\chi_i = \lambda_{i,\Sigma} C_i, \quad (3.6)$$

где  $\lambda_{i,\Sigma}$  – эквивалентная проводимость компонента при суммарной концентрации,  $\text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль-экв}^{-1}$  (при меньшей растворимости какого-либо компонента значение его эквивалентной электрической проводимости при суммарной концентрации находят экстраполяцией);

$C_i$  – концентрация данного компонента,  $\text{кмоль-экв}/\text{м}^3$ .

Теплоемкость многокомпонентных растворов  $c_p$ ,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ , вычисляют по формуле

$$c_p = c_1 \omega_1 + c_2 \omega_2 + c_3 \omega_3 + \dots + c_i \omega_i, \quad (3.7)$$

где  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$ , – удельная теплоемкость компонентов,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;

$\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_i$  – массовые доли компонентов раствора, доли единицы.

При отсутствии справочных данных об удельной теплоемкости химических соединений их можно оценить из следующего соотношения:

$$Mc^* = n_1 c_1 + n_2 c_2 + n_3 c_3 + \dots + n_i c_i, \quad (3.8)$$

где  $M$  – молярная масса химического соединения,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;

$c^*$  – удельная теплоемкость соединения,  $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$ ;

$c_1, c_2, c_3, \dots, c_i$  – атомная теплоемкость,  $\text{кДж}/(\text{кмоль} \cdot \text{К})$ ;

$n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$  – число атомов элемента, входящего в состав молекулы вещества.

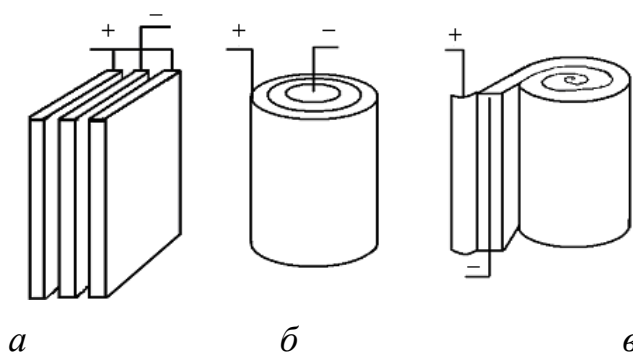
Полученные расчетным или экспериментальным путем значения плотности, электрической проводимости и теплоемкости многокомпонентных растворов используются при выполнении расчетной части курсовой работы, в частности, при выполнении материального, теплового расчетов, составлении баланса напряжения.

### 3.2. Конструктивные особенности элементов и батарей химических источников тока

В наиболее простых вариантах конструкции первичных и вторичных источников тока имеется один положительный и один отрицательный электроды, которые расположены взаимно *плоскопараллельно*, *соосно* или *спирально* (рисунок 3.1). Между ними прокладывается сепаратор. Один из электродов контактирует с корпусом, другой – с крышкой, изолированной от корпуса. Таким образом, корпус и крышка выполняют функцию выводов, предназначенных для соединения с внешней электрической цепью. Так устроены многие первичные элементы марганцево-цинковой, ртутно-цинковой и других систем, а также некоторые дисковые и цилиндрические щелочные аккумуляторы.

Конструкция источника тока усложняется, если с целью развития электродной поверхности и увеличения запаса энергии вместо одиночных электродов использовать по два и более электрода каждого знака, соединенных параллельно в *полублоки*. Два полублока из плоских прямоугольных электродов, которые часто называют пластинами, образуют *электродный блок*. Такое устройство особенно характерно для аккумуляторов.

Пластины соединяют в полублок с помощью металлической *баретки*, которая состоит из *мостика* и *вывода*, или *борна* (рисунок 3.2). К мостику припаивают или приваривают ушки одноименных пластин. Вывод пропускают сквозь крышку. Иногда роль мостика играет разъемное соединение – шпилька или болт с гайками, который пропускается сквозь отверстия в ушках. Имеются и другие способы соединения пластин. Так, каркас электрода может иметь проволочный вывод, в этом случае токоотводы в виде пучка проволоки впаивают непосредственно в пустотелый борн.

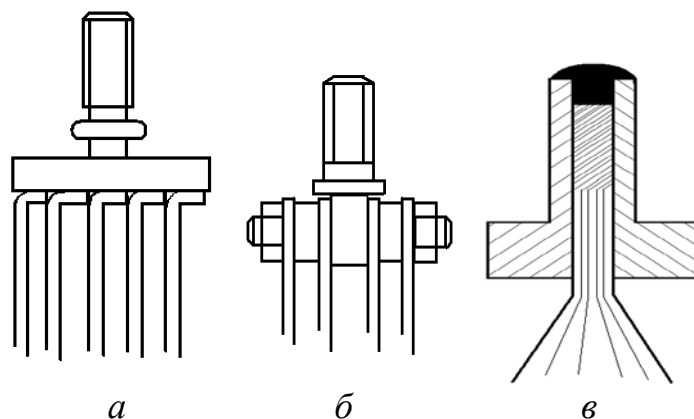


*a* – плоскопараллельное; *б* – соосное; *в* – спиральное.

Рисунок 3.1 – Взаимное расположение электродов источника тока

Корпус источника тока, или бак (иногда – сосуд), должен быть химически стойким, механически прочным, обладать минимальной массой и нередко высоким электрическим сопротивлением. Он изготавливается из стали, эбонита, полиэтилена, полипропилена, полиамида, ударопрочного полистирола и других материалов, в редких случаях – из прессованного стекла. Выбор материала определяется как свойствами электролита, так и условиями эксплуатации источника тока. Крышка, изготовленная обычно из того же материала, что и корпус, имеет отверстия для выводов, а также для пробки или клапана.

Одиночные элементы используют на практике относительно редко из-за низкого разрядного напряжения, которое для тех или иных электрохимических систем лежит в диапазоне от 0,5 до 3,6 В. Для обеспечения более высокого напряжения элементы соединяют последовательно в батарее. Исходными величинами для расчета батареи является напряжение и ток нагрузки, а также время ее работы от аккумуляторной батареи.



*a* – сварное соединение с помощью баретки; *б* – разъемное соединение с помощью шпильки; *в* – соединение пайкой с помощью полого борна.

Рисунок 3.2 – Варианты соединения пластин в полублоки

Необходимое напряжение аккумуляторной батареи должно соответствовать напряжению питания нагрузки. Количество элементов батареи  $N$  рассчитывают по формуле

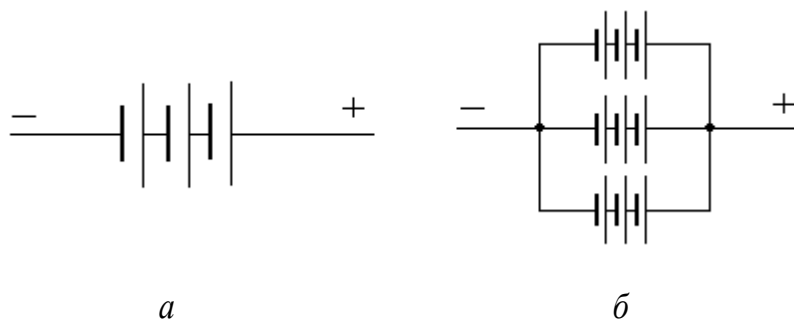
$$N = U_{\text{н}} / U_{\text{эл}}, \quad (3.9)$$

где  $U_{\text{н}}$  – напряжение нагрузки;

$U_{\text{эл}}$  – напряжение заряженного элемента батареи (таблицы В.1–В.10, Приложение В).

В электрическую цепь включают строго однотипные элементы, обладающие одинаковыми параметрами. При необходимости получить требуемое напряжение нагрузки аккумуляторы или аккумуляторные батареи соединяют последовательно (рисунок 3.3, *а*). При таком соединении напряжение батареи равно сумме напряжений всех ее элементов, а емкость соответствует емкости одного аккумулятора или батареи. Напряжение батареи последовательно соединенных элементов может быть несколько меньше суммы напряжений отдельных элементов из-за падения напряжения в соединениях (перемычках), а иногда из-за потерь с токами утечки, которые могут появляться в системе коллекторов, соединяющих отдельные элементы, или в электролитных пленках, возникающих в зазорах между отдельными элементами.

При необходимости добиться требуемой емкости, аккумуляторы или батареи аккумуляторов соединяют в батарею параллельно (рисунок 3.3, *б*). При этом ее общая емкость равна сумме емкостей всех параллельных ветвей.



*а* – последовательное; *б* – параллельное.

Рисунок 3.3 – Соединение аккумуляторов в батарею

Дополнительные поправки по емкости могут потребоваться, если батарея будет работать в широком диапазоне температур или при температуре, отличающейся от комнатной. Емкость ХИТ от температуры зависит нелинейно. Рост температуры по сравнению со стандартной (25°C), как правило, несколько увеличивает емкость за счет возрастания скорости диффузии ионов и повышения растворимости продуктов разряда, обладающих пассивирующим эффектом. Соответственно при снижении температуры емкость уменьшается. В Приложении 3 приведены зависимости емкости от температуры для свинцово-кислотных, никель-кадмиевых и никель-металлгидридных аккумуляторов.

Типичная батарея представляет собой группу первичных элементов или аккумуляторов, заключенных в общий корпус и соединенных

между собой межэлементными соединениями, или перемычками. Батарея имеет два и более вывода и соответствующую маркировку.

*Корпус батареи* в зависимости от особенностей конструкции называют моноблоком, контейнером, батарейным ящиком, футляром. Если батарея состоит из нескольких элементов, предпочтителен пластмассовый моноблок, представляющий собой монолитный корпус с необходимым числом ячеек, отделенных одна от другой тонкой перегородкой. Применение моноблока позволяет обеспечить жесткость конструкции и снизить массу батареи. В моноблоки собирают все типы стартерных кислотных батарей и некоторые типы щелочных батарей.

*Конструкция перемычек* определяется величиной токовой нагрузки. В батареях малой мощности применяют проволочные или ленточные перемычки. Их припаивают или приваривают к токоведущим частям соседних элементов. Для аккумуляторных батарей с высокой токовой нагрузкой перемычки имеют вид массивных литых планок или полос. На батареях, рассчитанных на умеренные токи разряда, перемычки более тонкие. Соединение перемычек с борнами бывает неразъемным, что характерно для моноблочной конструкции, или разъемным. Встречаются прижимные контрактные перемычки в виде коротких пружинок.

Иногда соединение элементов в последовательную цепь осуществляют без перемычек. Наиболее совершенной является связь между элементами в биполярной батарее. Она обеспечивается конструкцией биполярного электрода: катод одного элемента плотно соединен с анодом соседнего. Надежен способ соединения двух аккумуляторов в батарею путем сварки вдоль одной из сторон стальных корпусов. Для этого каждый из аккумуляторов имеет особую разводку токоотводов: в одном из них положительный блок соединен с корпусом, а отрицательный выведен на борн; в другом, наоборот, отрицательный блок соединен с корпусом, а положительный – с борном. Если токи разряда невелики, а токоотводами служат дно и крышка элемента, допустимо использовать прямой контакт дна одного элемента с крышкой соседнего. Такой способ соединения характерен для дисковых и цилиндрических элементов; батареи, собранные из них, имеют столбчатую форму.

*Герметизация ХИТ.* В химических источниках тока применяют как частичную герметизацию, обеспечивающую непроливаемость электролита (первичные элементы с загущенным или матричным электролитом со специальным клапаном, выпускающим газы), так и полную герметизацию, при которой прекращается всякое взаимодействие с ок-

ружающей средой, в том числе выделение газов. Полная герметизация возможна как в источниках тока, в которых газовыделение отсутствует, так и в ХИТ, в которых образующиеся газы не накапливаются, создавая большие давления, а вступают внутри источника в какую-либо химическую реакцию (герметичный никель-кадмиевый аккумулятор с замкнутым кислородным циклом). Условием хорошей герметизации является плотное соединение отдельных конструктивных элементов источника тока – корпуса, крышки, выводов, клапанов и т. д. При необходимости надежности эксплуатации и герметичной работы ХИТ в курсовой работе следует рассмотреть вопрос его герметизации.

*По конструкции* первичные элементы и аккумуляторы делятся на дисковые (в виде цилиндра, у которого высота намного меньше диаметра); цилиндрические (в виде цилиндра, у которого высота равна или больше его диаметра); призматические или прямоугольные (в виде прямоугольного параллелепипеда).

Форма ХИТ обозначается МЭК следующими буквами: *R* – круглая, *F* – плоская, *S* – призматическая.

Для многих типов ХИТ существует ряд типоразмеров, т. е. разновидностей, отличающихся только размерами и массой (и соответственно значениями емкости, энергоемкости), но не отличающихся по конструкции и технологии изготовления. Удельная емкость, энергозапас и мощность возрастают с увеличением размеров ХИТ. Типоразмеры цилиндрических марганцево-цинковых и других первичных элементов стандартизированы.

Размеры цилиндрических элементов и принятые в разных странах обозначения приведены в таблице Е.1 (Приложение Е). Размеры дисковых ртутно-цинковых элементов представлены в таблице Е.2 (Приложение Е).

### **3.3. Материальный и конструктивный расчеты**

Балансовый расчет производится с целью определения количества исходных материалов для изготовления химического источника тока, определения удельных характеристик, проведения конструктивного и технико-экономического расчетов.

В основе выполнения *материальных расчетов* ХИТ с выбранной номинальной емкостью лежит закон Фарадея. Исходными данными являются: электрод – ограничитель емкости; состав отрицательной и положительной активных масс электродов; коэффициенты использо-



вания активных веществ  $K_{исп}$ , состав электролита. Превышение фактической емкости ХИТ над номинальной  $C_{ном}$  обычно составляет 5% ( $K_1 = 1,05$ ). Избыток фактической емкости противоиэлектрода над фактической емкостью электрода-ограничителя емкости может составлять от 10% ( $K_2$ ) до 30–50%, например в никель-кадмиевом герметичном аккумуляторе. Потери активных масс при изготовлении электродов – 2–3% ( $K_{пот} = 1,02$ ). Для ламельных пластин оксидноникелевого электрода потери принимают равными 6,5%.

Необходимое количество активной массы  $m_{акт.м}$ , г, электрода-ограничителя емкости ХИТ определяется по формуле

$$m_{акт.м} = \frac{qC_{факт}K_{пот}}{K_{исп}}N, \quad (3.10)$$

где  $q$  – электрохимический эквивалент активного вещества, участвующего в токообразующей реакции, г/А·ч;

$C_{факт} = C_{ном}K_1$  – фактическая емкость электрода-ограничителя, А·ч;

$N$  – число ХИТ в производимой партии (можно расчет вести и на один источник тока).

При расчете аккумуляторов с пластинами ламельной конструкции, отличающихся длительным сроком службы, в уравнение (3.10) вводят коэффициент, учитывающий потерю емкости в процессе циклирования вследствие старения,  $K_{ст} = 1,10 \div 1,15$ .

Если в токообразующем процессе отрицательного электрода участвует два (и более) металла, то в начале находят удельную емкость  $\sigma$ , А·ч/г, активной массы

$$\sigma = \sigma_1 \frac{1}{q_1} + \sigma_2 \frac{1}{q_2} = \frac{1}{q_1} K^1 p' p'' + \frac{1}{q_2} K^2 p' p'', \quad (3.11)$$

где  $\sigma_1, \sigma_2$  – удельные емкости металлов, А·ч/г;

$p'$  – содержание металла в соответствующем активном веществе, доли единицы;

$p''$  – содержание данного активного вещества в смеси, доли единицы.

Тогда удельный расход отрицательной активной массы  $m'$ , г/А·ч, составит

$$m' = \frac{1}{\sigma}, \quad (3.12)$$

а необходимое количество отрицательной массы

$$m_{\text{отр}} \in m' K_{\text{факт}}^{\text{отр}} \cdot \text{пот}. \quad (3.13)$$

Далее, зная количество активных масс  $m_{\text{акт}}$ , находят количество вводимых в электроды веществ-добавок  $m_i$

$$m_i = p_i m_{\text{акт}}, \quad (3.14)$$

где  $p_i$  – содержание добавки в соответствующем активном веществе, доли единицы.

Для **оксидносеребряного электрода** принимают расход металлического серебра 4 г/А·ч, полученный в результате следующих рассуждений: в свежезаряженном аккумуляторе треть емкости 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 составит

$$2,012 \cdot 1/3 + 4,025 \cdot 2/3 = 3,353 \text{ г/А·ч.}$$

Избыток серебра, равный

$$4 - 3,353 = 0,647 \text{ г/А·ч,}$$

является электропроводящей добавкой, вводимой в плохо проводящие оксиды серебра.

Для проведения *конструктивного расчета* ХИТ с выбранной конструкцией и номинальной емкостью  $C_{\text{ном}}$  необходимо знать электродную плотность тока  $i$  и кажущиеся плотности активных масс электродов  $d_-$  и  $d_+$ . Величину разрядной плотности тока можно определить у аналогичного ХИТ той же электрохимической системы и конструкции пластин, если известны величина тока, геометрические параметры и число электродов.

Рассматривая теоретические вопросы работы конкретной электрохимической системы, выбирают электрод-ограничитель емкости ХИТ. Например, в свинцово-кислотном аккумуляторе ограничителем емкости является положительный электрод, поскольку пластины отрицательного

электрода склонны к агломерации, которая сокращает рабочую поверхность электрода. В герметичных никель-кадмиевых, свинцово-кислотных аккумуляторах емкость положительного электрода должна быть всегда ниже, чем отрицательного. В никель-железных и никель-кадмиевых аккумуляторах ограничителем является оксидноникелевый электрод, потому что кадмиевый электрод при ограничении им емкости быстро агломерируется.

Активную поверхность  $S$ , м<sup>2</sup>, электрода-ограничителя емкости определяют по формуле

$$S = \frac{C_{\text{ном}}}{\tau i}, \quad (3.15)$$

где  $\tau$  – время разряда источника тока, ч;  
 $i$  – разрядная плотность тока, А/м<sup>2</sup>.

При выборе плоскопараллельного расположения электродов в электрохимическом процессе участвуют обе поверхности средних электродов одного знака (крайними являются электроды противоположного знака). Тогда площадь одного среднего электрода  $S'$  составит

$$S' = \frac{S}{2 \cdot n}, \quad (3.16)$$

где  $n$  – число электродов.

Число электродов принимают из конструктивных соображений, чтобы ХИТ имел достаточную ширину.

Если ширина электрода  $a$ , то высоту  $h$  принимают  $1,33 \cdot a$  (на 1/3 больше его ширины).

Зная площадь электрода, находят его размеры  $a$ ,  $h$ , м, из формулы

$$S' = 1,33 \cdot a^2. \quad (3.17)$$

Для определения толщины электрода  $\delta$ , м, находят объем спрессованной активной массы  $v$ , м<sup>3</sup>:

$$v = \frac{m_{\text{акт}}}{NdK_{\text{пот}}}, \quad (3.18)$$

где  $d$  – плотность активной массы, г/м<sup>3</sup>.

Толщина электрода  $\delta$  составит

$$\delta = \frac{v}{S'}. \quad (3.19)$$

Аналогично находят площадь, объем и толщину крайних электродов, которых по площади на один больше, т. к. крайние работают с одной стороны. Обычно в качестве крайних применяют пластины из более дешевого электрода. В никель-кадмиевых – пластины оксидно-никелевого электрода; в свинцовых аккумуляторах – пластины отрицательного электрода.

*Толщина металлокерамических пластин* равна сумме толщин подложки и двух слоев припеченного никеля. Активный материал располагается в порах никелевой губки, пористость которой выбирают в пределах  $0,65 \div 0,75$  долей единицы.

*Толщина пластин свинцового аккумулятора* равна толщине решетки, так как активный материал занимает объем заподлицо с наружными жилками решетки.

*Толщина пластин ламельной конструкции* равна сумме двух толщин ламельной ленты ( $2 \cdot 0,1$  мм) и слоя активного материала. В *прессованной конструкции* толщина пластины равна сумме толщин подложки-токоотвода и двух слоев активного материала.

При определении *объема электролита* ХИТ следует учитывать его участие в общей токообразующей реакции, как например расход серной кислоты в свинцовых аккумуляторах. В некоторых типах ХИТ электролит не участвует в суммарном токообразующем процессе и его состав при работе не меняется и объем может быть доведен до минимума. Однако для сохранения надежности и предупреждения коротких замыканий недопустимы чрезмерное снижение и уменьшение объемов электролита.

Для расчета объема раствора серной кислоты необходимо воспользоваться следующими исходными данными: плотность раствора в заряженном свинцовом аккумуляторе  $d_z = 1,28$  г/см<sup>3</sup> (36,87 мас. % или  $m$  мас. долей), в разряженном  $d_p = 1,10$  г/см<sup>3</sup> (14,35 мас. % или  $n$  мас. долей).

Суммарная электрохимическая реакция в аккумуляторе:



В ходе заряда аккумулятора произойдет изменение массы компонентов в электролите. Израсходуется воды

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = q_{\text{ФакH}_2\text{O}} C \quad (3.20)$$

и выделится серной кислоты

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = q_{\text{ФакH}_2\text{SO}_4} C \quad , \quad (3.21)$$

где  $q_{\text{H}_2\text{O}} = 0,672$  г/А·ч,  $q_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3,657$  г/А·ч – электрохимические эквиваленты воды и серной кислоты при прохождении одного Фарадея (1 F) электричества.

Обозначим массу электролита в разряженном аккумуляторе  $A1$ . Тогда масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и масса воды в электролите разряженного аккумулятора составят

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^p = 0,1435 \cdot A1, \quad (3.22)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^p = 0,8565 \cdot A1. \quad (3.23)$$

В электролите заряженного аккумулятора масса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$  составят соответственно

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3 = 0,1435 \cdot A1 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \quad (3.24)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^3 = 0,8565 \cdot A1 - m_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.25)$$

Для нахождения  $A1$ , г, составим соотношение для состава электролита заряженного аккумулятора

$$\frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^3}{m_{\text{H}_2\text{O}}^3} = \frac{0,1435 \cdot A1 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{0,8565 \cdot A1 - m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,3687}{0,6313}. \quad (3.26)$$

Подставляя в (3.26)  $m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  и  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  и решая его относительно  $A1$ , получаем массу электролита в разряженном аккумуляторе

$$A1 = 11,3601 \cdot C_{\text{факт}} \cdot \quad (3.27)$$

В общем случае

$$A1 = \frac{3,657 - 2,985 \cdot m}{m - n} C_{\text{факт}} \cdot \quad (3.28)$$

Объем электролита разряженного аккумулятора  $V_p$ , см<sup>3</sup>, определяется по формуле

$$V_p = \frac{A1}{d_p} \cdot \quad (3.29)$$

Массу электролита заряженного аккумулятора  $A2$ , г, находим по следующей формуле:

$$A2 = A1 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} - m_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \quad (3.30)$$

Объем электролита заряженного аккумулятора  $V_3$ , см<sup>3</sup>, определяется по формуле

$$V_3 = \frac{A2}{d_3} \cdot \quad (3.31)$$

Если известны масса серной кислоты, участвующей в электрохимическом процессе, и общая масса кислоты в электролите заряженного аккумулятора, можно определить коэффициент использования  $K_{\text{исп}}$ , %, серной кислоты по формуле

$$K_{\text{исп}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{A1 \cdot 0,1435 + m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \cdot 100 \cdot \quad (3.32)$$

Результаты материальных расчетов отрицательного и положительного электродов, массы электролита, всех деталей и узлов ХИТ сводят в таблицу 3.1 и определяют массу ХИТ.

Таблица 3.1 – Сводная таблица материальных расчетов ХИТ

Наименование компонентов	Масса компонента для одного ХИТ	Масса компонента на партию ХИТ
отрицательного электрода: – –		
положительного электрода: – –		
электролита: – –		
конструкции: – корпус – крышка – дно – детали уплотнения и изоляции – пробка		
Итого:		

Объем электролита щелочных аккумуляторов рассчитывают, исходя из необходимого межэлектродного зазора, наличия свободных пространств в аккумуляторе и пористости электродных масс.

Для разделения электродов выбирают материал сепаратора с необходимой толщиной, пористостью и определяют массу сепаратора.

При расчете габаритов химического источника тока учитывают необходимость некоторого газового пространства над электролитом и шламового пространства под электродным блоком.

Затем приступают к расчетам масс деталей конструкции, не участвующих в токоотводе, таких как корпус, крышка, дно, детали уплотнения и изоляции, пробка и другие.

#### 4. РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА И БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЙ

Химические источники тока являются генераторами электрической энергии. Количественно величину энергии  $W$ , Вт·ч, рассматривают как произведение напряжения ХИТ  $U$ , В, и емкости, или количества переносимого электричества  $C$ , А·ч:

$$W = UC. \quad (4.1)$$

Соответственно различают разрядное напряжение  $U_p$ , разрядную емкость, снимаемую при разряде ХИТ, и зарядное напряжение  $U_z$ , зарядную емкость, сообщаемую аккумулятору при его заряде.

Если емкость ХИТ представляет собой произведение тока, протекающего во внешней цепи, на время его протекания, то для оценки напряжения составим баланс напряжений, который позволит проанализировать его составляющие и наметить пути повышения разрядного и уменьшения зарядного напряжений. В общем случае напряжение ХИТ можно разложить на следующие составляющие:

$$U_p = (E_p^k - E_p^a) + (\Delta U_{элд} - \Delta U_{эл} - \Delta U_{сеп} - \Delta U_{к-т} - \Delta U_{\eta_a} - \Delta U_{\eta_k}), \quad (4.2)$$

$$U_z = (E_p^k - E_p^a) + (\Delta U_{элд} + \Delta U_{эл} + \Delta U_{сеп} + \Delta U_{к-т} + \Delta U_{\eta_a} + \Delta U_{\eta_k}), \quad (4.3)$$

где  $E_p^a$  и  $E_p^k$  – термодинамические обратимые (равновесные) потенциалы соответственно на аноде и катоде, В;

$\eta_a$  и  $\eta_k$  – перенапряжение реакций соответственно на аноде и катоде, В;  $\eta_a > 0$ ,  $\eta_k < 0$ ;

$\Delta U_{элд}$  – падение напряжения в электродах, В;

$\Delta U_{эл}$  – падение напряжения в электролите, В;

$\Delta U_{сеп}$  – падение напряжения в сепараторе, В;

$\Delta U_{к-т}$  – падение напряжения в контактных соединениях, В.

Разность  $E_p^k - E_p^a$  называют ЭДС ХИТ и рассчитывают на основании термодинамических данных.

Численные значения составляющих баланса напряжения определяются природой и особенностями протекающих на электродах процессов, а также конструктивным исполнением, материалом электродов и геометрией межэлектродного пространства.



Формулы (4.2) и (4.3) можно представить в виде

$$U_p = U_{\text{рц}} - R_{\text{внутр}}I, \quad (4.4)$$

$$U_3 = U_{\text{рц}} + R_{\text{внутр}}I, \quad (4.5)$$

где  $U_{\text{рц}}$  – напряжение разомкнутой цепи, В;  
 $R_{\text{внутр}}$  – внутреннее сопротивление ХИТ, Ом;  
 $I$  – ток разряда или заряда ХИТ, А.

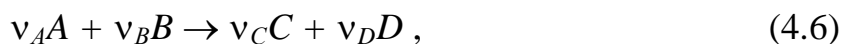
Напряжение разомкнутой цепи, определяемое как разность бес-токовых или равновесных потенциалов, может отличаться от ЭДС ХИТ вследствие побочных реакций на электродах, кроме того,  $U_{\text{рц}}$  может относиться к частично разряженному источнику питания.

Внутреннее сопротивление ХИТ, состоящее из поляризационного и омического сопротивлений, является важной характеристикой ХИТ. Внутреннее сопротивление зависит от температуры и состояния заряженности ХИТ. Определить внутреннее сопротивление можно по тангенсу угла наклона линейного участка вольтамперной характеристики ХИТ, а также путем расчета сопротивления в электролите, сепараторе, электродах, контактах и оценки поляризационного сопротивления электродов ХИТ.

Для характеристики показателей мощности, не связанных с размерами источника тока, иногда пользуются *нормированным внутренним сопротивлением*  $r^*$ , Ом·А·ч, равным произведению внутреннего сопротивления на номинальную емкость.

#### **4.1. Составляющие баланса, связанные с особенностями протекания электрохимических процессов**

Для электрохимической реакции, протекающей в ХИТ по схеме



разность обратимых потенциалов катода и анода при стандартных условиях  $E^0$ , В, определяется характером протекающих на электродах процессов и может быть связана с изменением изобарно-изотермического потенциала реакции (свободной энергии Гиббса) соотношением

$$\Delta G^0 = -zFE^0, \quad (4.7)$$

где  $\Delta G^0$  – изменение энергии Гиббса (свободной энергии при постоянном давлении) при стандартных условиях;

$z$  – число электронов, моль;

$F$  – число Фарадея,  $F = 26,8 \text{ А}\cdot\text{ч/моль}$  ( $96\,500 \text{ Кл/моль}$ ).

Величина  $\Delta G^0$  может быть рассчитана следующим образом:

$$\Delta G^0 = \left( \sum_{i=1}^n v_i \Delta G_i^0 \right)_{\text{прод}} - \left( \sum_{i=1}^n v_i \Delta G_i^0 \right)_{\text{реак}} . \quad (4.8)$$

ЭДС ХИТ  $E_p = E_p^k - E_p^a$  может быть рассчитана с использованием уравнения Нернста

$$E_p = E_p^k - E_p^a = E^0 + \frac{2,3 \cdot RT}{zF} \lg \frac{a_c^v a_D^{v_D}}{a_A^v a_B^{v_B}}, \quad (4.9)$$

где  $E^0$  – разность обратимых потенциалов анода и катода при стандартных условиях, В;

$R$  – универсальная молярная газовая постоянная, Дж/моль·К;

$T$  – температура, К;

$a_C, a_D, a_A, a_B$  – активности участников электродной реакции.

Для технологических расчетов активности компонентов допускается заменять молярными концентрациями. Значения стандартных электродных потенциалов приведены в справочной литературе.

Для некоторых электрохимических систем можно рассчитать значение ЭДС  $E_p$  с помощью видоизмененного уравнения Гиббса-Гельмгольца

$$E_p = \frac{\Delta H}{zF} - T \frac{dE}{dT}, \quad (4.10)$$

где  $\Delta H$  – изменение энтальпии токообразующей реакции, кДж/моль;

$dE/dT$  – температурный коэффициент ЭДС, В/К, который находят через изменение энтропии

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S}{zF}, \quad (4.11)$$

где  $\Delta S$  – изменение энтропии токообразующей реакции, Дж/К.

Подсчет термодинамических функций для реакции проводят обычным порядком: из суммы энтальпий и энтропий образования для полученных веществ вычитают сумму энтальпий и энтропий для веществ исходных.

За величину напряжения разомкнутой  $U_{\text{рц}}$  цепи при отсутствии экспериментальных данных можно принять

$$U_{\text{рц}} \approx (0,95 \div 0,98) E_p \quad (4.12)$$

или значение на  $0,02 \div 0,06$  В ниже величины ЭДС.

При протекании электродных реакций под действием электрического тока наблюдается отклонение потенциалов анода и катода от равновесных значений. Количественно сдвиг потенциала характеризуется величиной перенапряжения.

В общем случае перенапряжение реакции может появляться вследствие замедленности перехода заряженных частиц через границу раздела электрод – электролит (электрохимическое перенапряжение  $\eta_{\text{эx}}$ ), из-за различия в концентрации вещества вблизи поверхности электрода по сравнению с объемом электролита, обусловленным замедленностью доставки вещества к поверхности  $\eta_{\text{диф}}$ , вследствие затруднений при образовании новой фазы: газовой, жидкой, кристаллической, адсорбционной или оксидной пленки (фазовое перенапряжение  $\eta_{\text{ф}}$ ), из-за замедленности химической реакции, предшествующей или последующей за стадией разряда или ионизации (реакционное перенапряжение, перенапряжение химической реакции  $\eta_{\text{x.p}}$ ). В общем случае каждый вид перенапряжения вносит свой вклад в суммарное изменение потенциалов под током и определяется как

$$\sum \eta = \eta_{\text{эx}} + \eta_{\text{диф}} + \eta_{\text{ф}} + \eta_{\text{x.p}}. \quad (4.13)$$

Применительно к конкретной реакции часто говорят только о преобладании одного вида перенапряжения, которое и нужно рассчитать или измерить при составлении баланса напряжения.

Перенапряжение перехода (разряда – ионизации) находят с привлечением основных кинетических закономерностей теории замедленного разряда. Для прикладных расчетов уравнение Фольмера и Эрдеи-Груза (кинетическое уравнение теории замедленного разряда) упрощается и может быть решено относительно перенапряжений анодного и

катодного процессов.

При плотностях тока малых по сравнению с током обмена  $i_0$  электрохимическое перенапряжение пропорционально плотности тока:

$$\eta_{\text{ex}} = \frac{RT}{zFi_0} i = R_{\text{п}} i, \quad (4.14)$$

где  $R_{\text{п}}$  – поляризационное сопротивление анода или катода, Ом·м<sup>2</sup>.

В области больших плотностей тока перенапряжение линейно меняется с логарифмом плотности тока:

$$\eta_{\text{a}} = - \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{a}} zF} \lg i_0 + \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{a}} zF} \lg i_{\text{a}}, \quad (4.15)$$

$$\eta_{\text{к}} = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{к}} zF} \lg i_0 - \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{к}} zF} \lg |i_{\text{к}}|, \quad (4.16)$$

где  $i_0$  – плотность тока обмена, зависящая от природы реакции и материала электрода, активностей участников электродной реакции;

$\alpha_{\text{к}}$  и  $\alpha_{\text{a}}$  – коэффициенты переноса соответственно для анодного и катодного процессов.

Уравнения (4.15) и (4.16) представляют собой уравнение Тафеля соответственно для анодного и катодного процессов и применяются в виде

$$\eta = a + b \cdot \lg i, \quad (4.17)$$

где  $a$ ,  $b$  – константы уравнения Тафеля, которые, в свою очередь, определяются по следующим соотношениям, например, для катодного процесса:

$$a_{\text{к}} = \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{к}} zF} \lg i_0, \quad (4.18)$$

$$b_{\text{к}} = - \frac{2,3 \cdot RT}{\alpha_{\text{к}} zF}. \quad (4.19)$$

Значения констант  $a$  и  $b$  уравнения Тафеля для некоторых процессов (растворение металлов, восстановление кислорода, окисление водорода) имеются в соответствующей справочной литературе.

Если на электроде протекает несколько реакций (например, при использовании двух металлов в активной массе отрицательного электрода), для которых замедленной является стадия переноса заряда, то перенапряжение рассчитывают для каждой из реакций, используя значения парциальных токов  $i_i$ ,  $A/m^2$ , определяемых по формуле

$$i_i = i \cdot BT_i, \quad (4.20)$$

где  $i$  – общий анодный ток,  $A/m^2$ ;

$BT_i$  – выход по току для  $i$ -й реакции, доли единицы.

Перенапряжение перехода зависит от природы разряжающихся ионов, строения двойного электрического слоя на границе электрод – электролит, температуры и т. д. Полностью учесть эти факторы чаще всего не представляется возможным. Поэтому более надежные результаты могут быть получены экспериментальным путем.

Концентрационная поляризация на катоде и аноде обусловлена замедленностью массопереноса реагентов или продуктов реакции и имеет место в большинстве практически важных процессов (восстановление и растворение металлов, образование твердой оксидной фазы, жидкой фазы). Во многих случаях возможна лишь приближенная оценка величины концентрационной поляризации. Если массоперенос вещества к поверхности электрода осуществляется за счет диффузии, концентрационная поляризация может рассматриваться как диффузионное перенапряжение  $\eta_{\text{диф}}$ , В, и рассчитываться по следующей формуле:

$$\eta_{\text{диф}} = 2,3 \frac{RT}{zF} \lg \left( 1 \pm \frac{i}{i_{\text{пр}}} \right), \quad (4.21)$$

где  $i_{\text{пр}}$  – предельный диффузионный ток, знак «+» появляется при анодном растворении металлов, знак «-» – для процессов катодного восстановления металлов и для анодных процессов с замедленной доставкой посредством диффузии вещества к поверхности анода.

Диффузионное перенапряжение начинает сказываться в ХИТ ( $\eta_{\text{диф}} > 3$  мВ) при плотностях токов, превышающих 10% от значения предельной диффузионной плотности тока, которое находится в интервале  $10 \div 100$   $кА/м^2$ . Таким образом, при использовании жидких электролитов и при плотностях тока до  $1$   $кА/м^2$  диффузионное перенапряжение мало.

Концентрационная поляризация сказывается заметным образом при

использовании матричных и загущенных электролитов, в которых конвекция отсутствует. Эффективный коэффициент диффузии в них уменьшается в 3–8 раз, и при межэлектродном расстоянии  $10^{-3}$  м предельная диффузионная плотность тока составляет  $10^2$ – $10^3$  А/м<sup>2</sup>, т. е. концентрационное перенапряжение начинает появляться при незначительных токах. В случае электродных реакций с газообразными компонентами (водород, кислород), растворимость которых в электролите мала, концентрационная поляризация вносит заметное влияние в суммарную поляризацию электрода.

Фазовое перенапряжение, в частности кристаллизационное, возникающее при образовании зародышей кристаллов новой твердой фазы, приводит к появлению в самом начале разрядной кривой резких минимумов напряжения, а в начале зарядной кривой – резких максимумов. Однако как только первые зародыши образовались, поляризация быстро уменьшается до значения, характерного для стадии роста кристаллов, и обычно измеряется несколькими милливольтами, поэтому в балансе напряжений может не учитываться.

## **4.2. Электрические составляющие баланса напряжений**

При прохождении тока через ХИТ возникает падение напряжения в электродах (пластинах), электролите, контактах, сепараторе и токоведущих деталях. При проектировании ХИТ следует стремиться к снижению омических составляющих напряжения, что приводит к увеличению разрядного напряжения и, как следствие, увеличению удельной энергии ХИТ.

С целью уменьшения омического сопротивления необходимо: уменьшать плотность тока, то есть увеличивать поверхность пластин; утончать электролитный зазор (межэлектродное расстояние), поскольку сопротивление электролита является основной составляющей омического сопротивления ХИТ; увеличивать сечение и уменьшать длину токоведущих деталей (мосты, борны, подложки, межэлементные соединения), укорачивать пластины; увеличивать открытие ламельной ленты в пластинах ламельной конструкции.

### **4.2.1. Омическое падение напряжения в электродах**

Падение напряжения в электродах зависит от конструкции самого электрода, т. е. используемой активной массы и токоведущей подложки, ламельной ленты, ребер, металлокерамической губки.

*Активная масса* состоит из активного вещества, участвующего в токообразующей реакции, и вводимых добавок, в том числе и электропроводящих. Электропроводящие материалы образуют электропроводящие мостики между поверхностью зерен токообразующих веществ и токоотводом источника тока.

В качестве электропроводящего материала для оксидноникелевого электрода применяют чешуйчатый графит, лепестки никеля, пористую никелевую губку; для оксидносеребряного электрода – металлическое серебро; серного и хлорного электродов – войлок из графитированных волокон; для диоксидмарганцевого электрода – чешуйчатый графит вместе с ацетиленовой сажой; для оксида ртути – графит.

Активные вещества положительного электрода часто представлены полупроводниками, а отрицательного – чаще всего порошкообразными металлами, значения удельного сопротивления которых можно найти в литературе.

Следует учесть, что диспергирование металлов повышает удельное сопротивление металлических порошков до 15–20 раз (таблица 4.1).

**Расчет сопротивления пластин, состоящих из слоев активного материала и подложки.** Сопротивление составных электродов рассматривают как параллельное соединение заложенных в электродах активного вещества, электропроводящей добавки и в некоторых случаях проволоки (например, серебряной в оксидносеребряном электроде).

Поэтому проводимость прессованных, металлокерамических и намазных пластин равна сумме проводимостей активного вещества, электропроводящей добавки, подложки и слоев припеченного металла подслоя или вводимой проволоки.

**Расчет сопротивления пластин ламельной конструкции.** Ламель представляет собой продолговатую плоскую коробку, изготовленную из перфорированной ламельной ленты из мягкой низкоуглеродистой стали толщиной  $l$ , равной 0,1 мм. Ширина ленты составляет 2,5 см для положительного и 2,1 см для отрицательного электродов.

Таблица 4.1 – Удельное сопротивление некоторых материалов

Материал	Удельное сопротивление $\rho$ , мкОм·см
Ni спеченный	18–22

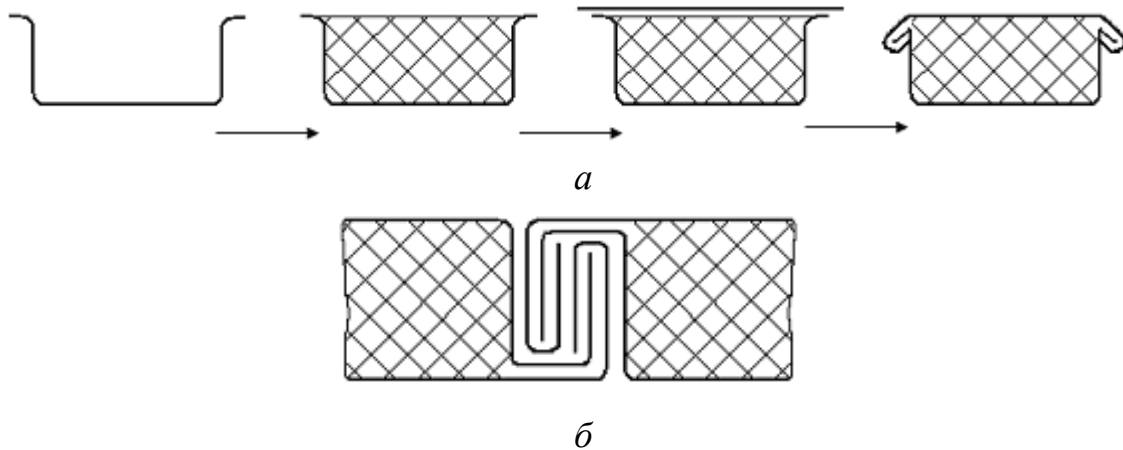
Ni (электролитическое покрытие)	6,8
Ag металлическое	1,5
Ag порошкообразное	22–30

Окончание табл. 4.1

Материал	Удельное сопротивление $\rho$ , мкОм·см
Ag <sub>2</sub> O	10 <sup>11</sup>
AgO	14,3·10 <sup>6</sup>
Pb металлический	20,6
Pb губчатый	300–400
Графит порошкообразный	3·10 <sup>5</sup>
Графит	2,83·10 <sup>3</sup>
NiOOH	10 <sup>14</sup>
Сталь	13,7–19,9
Сплав Pb–Sb (5–6%)	24,6–25,3
Сплав Pb–Sb (10%)	27,7
PbO <sub>2</sub>	1,2·10 <sup>4</sup>
S расплавленная при 350°C	6·10 <sup>13</sup>

Лента для положительного электрода всегда никелируется, чтобы исключить попадание железа в активную массу. Толщина никелевого покрытия обычно  $2 \cdot 10^{-4}$  см. Коробочки закрываются крышкой из такой же ленты (рисунок 4.1, а).

В пластине ламели располагаются горизонтальными рядами, причем соседние ламели скреплены друг с другом «в замок» (рисунок 4.1, б). Края пластин запрессованы в рамку, соединенную с токоотводом.



а – формирование ламели; б – соединение двух ламелей «в замок»

Рисунок 4.1 – Схемы:



На рисунке 4.2 приведена схема закатанной ламели оксидноникелевого электрода, на которой показаны размеры открытой части ламели, полки и составляющих замка.

Высота ламели в одном из типоразмеров пластин положительного электрода  $L = 1,33$  см.

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. Замок состоит из трех полос ленты средней шириной 0,235 см. Поэтому ширина полки составляет  $1,17 - 3 \cdot 0,235 = 0,465$  см.

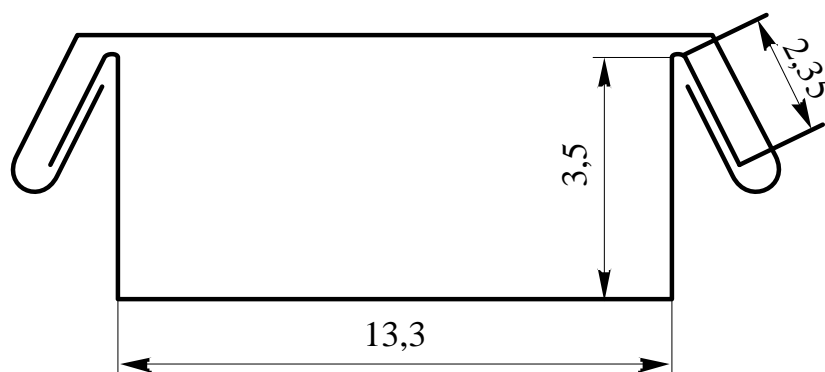


Рисунок 4.2 – Схема закатанной ламели оксидноникелевого электрода

При параллельном соединении проводимость ламели *положительного электрода*  $1/R_{\text{л}}$  равна сумме проводимостей двух слоев ламельной ленты  $2/R_{\text{лл}}$ , четырех слоев никелевого покрытия ленты  $4/R_{\text{ник}}$ , метгидроксида никеля  $1/R_{\text{NiOOH}}$  (практически не вносящего ощутимой доли проводимости), электропроводящей добавки порошка графита  $1/R_{\text{г}}$ :

$$\frac{1}{R_{\text{л}}} = \frac{2}{R_{\text{лл}}} + \frac{4}{R_{\text{ник}}} + \frac{1}{R_{\text{NiOOH}}} + \frac{1}{R_{\text{г}}}. \quad (4.22)$$

Омическое сопротивление  $R_i$ , Ом, каждой составляющей находится по формуле

$$R_i = \rho_i \frac{L}{S_i}, \quad (4.23)$$

где  $\rho_i$  – удельное сопротивление материала, Ом·см;

$L$  – высота ламели, см;

$S_i$  – площадь поперечного сечения стальной ленты и никелевого покрытия,  $\text{см}^2$ , для ламелей длиной  $b$ , см.

Площадь поперечного сечения  $S_i$ ,  $\text{см}^2$ , токообразующего материала NiOON и графита рассчитывается по формуле

$$S_i = \frac{m_i}{d_i b}, \quad (4.24)$$

где  $m_i$  – масса компонента, г;

$d_i$  – плотность материала:  $4,36 \text{ г/см}^3$  для NiOON;  $2,2 \text{ г/см}^3$  для графита.

На основании полученных величин сопротивлений компонентов находят их проводимости и вычисляют проводимость и сопротивление заполненной активным материалом ламели.

**Проводимость ламельной пластины**  $R_{\text{пл}}$ , Ом по высоте заготовки находят по формуле

$$\frac{1}{R_{\text{пл}}} = \frac{1}{R_{\text{заг}}} + \frac{1}{R_p}, \quad (4.25)$$

где  $R_{\text{заг}}$  – сопротивление заготовки, Ом;

$R_p$  – сопротивление двух ребер по высоте заготовки пластины, Ом.

Сопротивление заготовки, состоящей из  $n$  ламелей и  $(n - 1)$  пар полок и  $(n - 1)$  смежных замков, составит

$$R_{\text{заг}} = nR_{\text{л}} + (n - 1)(R_{\text{т}} + R_3), \quad (4.26)$$

где  $R_{\text{т}}$  – сопротивление двух смежных полок ламелей, Ом;

$R_3$  – сопротивление замков двух смежных ламелей, Ом.

Сопротивление двух смежных полок ламелей

$$R_{\text{т}} = \rho \frac{2l}{S} = 13,7 \frac{2 \cdot 0,01}{0,465b}, \quad (4.27)$$

где  $\rho = 13,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$  – удельное сопротивление низкоуглеродистой стали.

Сопротивление замков двух смежных ламелей, состоящих из шести полок по  $0,235 \text{ см}$ ,

$$R_3 = \rho \frac{6l}{0,235b} = 13,7 \frac{6 \cdot 0,01}{0,235b}, \quad (4.28)$$

где  $b$  – длина ламели, см.

Сопротивление двух ребер по высоте заготовки пластин находят по следующей формуле:

$$R_p = 2 \frac{h}{a\delta}, \quad (4.29)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление стали, Ом·см ( $\rho = 19,9$  Ом·см);

$h$  – высота заготовки, см;

$a$  – ширина реберной ленты, см;

$\delta$  – толщина реберной ленты, см.

При расчете сопротивления ламели *отрицательного электрода* следует учитывать, что высота ламели будет выше (поскольку ламели будут тоньше, чем на положительном электроде), также изменяются размеры ширины планки ламели и замка, число ламелей в заготовке пластины. Сопротивление отдельной ламели отрицательного электрода состоит из параллельно включенных сопротивлений двух отрезков стальной ламельной ленты и содержащегося в активном материале количества дисперсной металлической фазы.

Разновидностью ламельных пластин являются *трубчатые* пластины. Трубки диаметром 4,64 или 6,35 мм и длиной 80–114 мм изготавливаются спиральной навивкой той же ламельной ленты. Они располагаются параллельно вертикальными рядами и, как и ламели, укрепляются в металлической рамке. Трубки применяются только для положительного электрода: они лучше противостоят усилиям, возникающим из-за разбухания никелевой активной массы.

Для оксидно-никелевого и кадмиевого электродов могут использоваться также *спеченные* пластины, в которых активные материалы находятся в порах металлокерамической никелевой пластины-основы. Готовые основы имеют толщину 1,4–1,8 мм для отрицательной и 1,8–2,3 мм для положительной пластин.

Разновидностью спеченных пластин являются *фольговые* электроды. На тонкую (0,05 мм) никелевую фольгу с обеих сторон пульверизацией наносят тонкий слой активного металла. Общая толщина фольгового электрода составляет 0,5–0,6 мм.

Прессованные пластины имеют толщину 0,8–1,8 мм и представ-

ляют собой стальную основу в виде сетки с напрессованным под давлением материалом.

Нормированное внутреннее сопротивление  $r^*$  для разных типов электродов представлено в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Нормированное внутреннее сопротивление различных электродов

Электроды	трубчатые	ламельные	спеченные	фольговые
$r^*$ , Ом·А·ч	0,4	0,1–0,3	0,06	0,03

### **Расчет сопротивления пластин свинцовых аккумуляторов.**

Расчет свинцовых аккумуляторов подробно приводится в специальной литературе [6].

Для расчета сопротивления пластин свинцово-кислотного аккумулятора воспользуемся такими данными. Отношение масс активного материала и решетки колеблется в пределах от 1,05 до 1,6. Толщина решетки меньше толщины пластины на 0,1 мм. Отношение длины пластины к высоте находится в пределах 1,21,5 для стартерных аккумуляторов, 0,65–0,7 – 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 0,5. Для отрицательного электрода необходимая величина пористости  $P_-$  составляет 0,63.

Материалом решетки обычно служит свинцово-сурьмянистый сплав с содержанием 6% сурьмы с удельным сопротивлением  $\rho = 25$  мкОм·см и плотностью  $\gamma = 10,9$  г/см<sup>3</sup>.

Экспериментально определенная величина удельного сопротивления двуокиси свинца в пластинах положительного электрода составляет 12 000 мкОм·см.

Толщина решеток пластин отрицательного электрода в стартерных аккумуляторах на 0,2 мм меньше положительного, поскольку удельное сопротивление губчатого свинца на порядки выше удельного сопротивления двуокиси свинца. Для повышения удерживающей способности решетки рекомендуется повышать шаг жилок. Предпочтительна цилиндрическая форма жилок с целью уменьшения поверхности и соответственно снижения коррозии сплава. Сечение жилок составляет от 0,6 до 1,8 мм<sup>2</sup>. Допустимая плотность тока для вертикальных жилок от 1 до 0,8 А/мм<sup>2</sup> при длине пластины до 200 мм и 0,5–0,35 А/мм<sup>2</sup> при длине пластины от 600 до 900 мм. 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.

Для определения сопротивления пластин свинцовых аккумуляторов, отличающихся превышением длины над высотой, предлагают исходить из следующих положений: в пластине вектор плотности тока направлен по диагонали к токоведущему ушку; эквипотенциальные линии являются прямыми, перпендикулярными к диагонали.

В конструкциях решеток свинцовых аккумуляторов российского производства по диагонали к ушку проходит ребро большого сечения для облегчения прохождения тока.

Для расчета сопротивления пластины на схеме пластины 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 (рисунок 4.3).

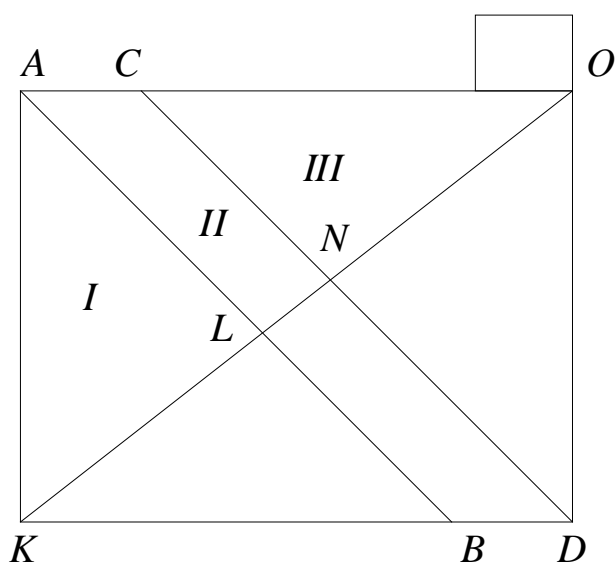


Рисунок 4.3 – Схема для расчета внутреннего сопротивления широких решеток и пластин

Рассчитаем приведенную толщину  $\delta_p$ , см, воображаемого листа сплава, эквивалентного по площади сечению вертикальных жилок  $S_{ж}$ ,

$$\delta_p = \frac{S_{ж}}{b}, \quad (4.30)$$

где  $b$  – длина решетки (пластины), см.

Сопротивление решетки составляет:  
на участке  $I$

$$R_p^I = \rho \frac{L}{SAB} = \rho \frac{2KL}{\delta_p}; \quad (4.31)$$

на участке  $II$  –

$$R_p^{II} = \rho \frac{L}{SAB} = \rho \frac{2LN}{(\delta D + \delta_p)}; \quad (4.32)$$

на участке  $III$  –

$$R_p^{III} = \rho \frac{L}{S} = \rho \frac{2NO}{CD \cdot \delta_p}. \quad (4.33)$$

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 1,82,4 мОм, решеток толщ иной 1,6–1,8 мм – порядка 2,4–3,0 мОм.

Сопротивление активного материала  $R_{AM}$  рассчитывают исходя из объема материала  $V_{AM}$

$$V_{AM} = \frac{G_{AM}}{\gamma(1\Pi)}. \quad (4.34)$$

где  $G_{AM}$  – масса активного материала, г;

$\gamma$  – плотность материала, г/см<sup>3</sup>;

$\Pi$  – пористость материала, доли единицы.

Деля величину  $V_{AM}$  на величину поверхности пластины  $bH$ , определяют приведенную толщину активного материала  $\delta_{AM}$ :

$$\delta_{AM} = \frac{V_{AM}}{bH}. \quad (4.35)$$

где  $H$  – высота пластины, см.

Определяют аналогично расчету решетки сопротивления активного материала на участках  $I$ ,  $II$  и  $III$  и рассчитывают общее сопротивление активного материала  $R_{AM}$

$$R_{AM} = R_{AM}^I + R_{AM}^{II} + R_{AM}^{III}. \quad (4.36)$$

Проводимость пластины  $1/R_{\Pi}$  равна сумме проводимостей решетки и активного материала:

$$1/R_{\Pi} = 1/R_p + 1/R_{AM}. \quad (4.37)$$

Из значения проводимости определяют сопротивление пластины  $R_{\Pi}$ .

Падение напряжения на пластине  $\Delta U$  равно произведению сопротивления пластины на величину среднего тока  $I/2$ :

$$\Delta U = R_{\Pi}(I/2). \quad (4.38)$$

Ток по высоте пластины достигает максимального значения в верхней части пластины, прилегающей к ушку. Минимальна величина тока – у нижней кромки пластин. Величина тока между пластинами противоположной полярности по высоте изменяется по криволинейному закону. Для упрощения принимают это изменение прямолинейным, тогда средняя величина тока по высоте пластин составит  $I/2$ .

#### 4.2.2. Омическое сопротивление в электролите

Сопротивление в электролите вносит основной вклад в омические потери напряжения в химических источниках тока. Электролит заполняет межэлектродное пространство и поры в электродных материалах и сепараторе. Омическое сопротивление электролита зависит от его удельного сопротивления  $\rho$ , расстояния между электродами, температуры. В ХИТ используют электролиты с удельным сопротивлением от  $10^{-2}$  до 1 Ом·м, межэлектродные расстояния при плоскопараллельном, соосном и спиральном расположении электродов (рисунок 3.1) составляют  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  м.

Сопротивление электролита в межэлектродном пространстве

рассчитывается по формуле

$$R_{эл} = \rho \frac{\delta}{S}, \quad (4.39)$$

где  $\delta$  – приведенная толщина слоя электролита между электродами, м;  
 $S$  – рабочая поверхность электродов, определяемая как разность между средней геометрической величиной площадей положительного  $S_+$  и отрицательного  $S_-$  электродов и площадью экранирования сепаратором  $S_3$ , м<sup>2</sup>:

$$S = \sqrt{S_+ \cdot S_-} - S_3. \quad (4.40)$$

Площадь, экранируемую сепаратором, можно рассчитать как частное от деления объема сепаратора на величину расстояния между пластинами.

Если в ХИТ используется  $n_+$  положительных и  $n_-$  отрицательных пластин, соединенных параллельно, с толщинами соответственно  $\delta_+$  и  $\delta_-$ , то приведенную толщину слоя электролита можно рассчитать по формуле

$$\delta = \frac{\delta_c - n_+ \delta_+ - n_- \delta_-}{n_+ + n_- - 1}, \quad (4.41)$$

где  $\delta_c$  – внутренняя толщина корпуса ХИТ;

$(n_+ + n_- - 1)$  – число параллельно соединенных зазоров.

Для расчета падения напряжения в сепараторе применимо следующее соотношение:

$$\Delta U_{сеп} = I \rho \frac{\delta_{сеп}}{\Pi} \frac{\beta^2}{S}, \quad (4.42)$$

где  $\delta_{сеп}$  – толщина сепаратора, м;

$\beta$  – коэффициент извилистости пор, т. е. отношение средней длины пор к толщине сепаратора;

$\Pi$  – объемная пористость сепаратора, т. е. отношение объема пор к габаритному объему сепаратора;

$S$  – габаритная поверхность сепаратора с одной стороны, м<sup>2</sup>.

Расчет по приведенной формуле можно упростить, если принять, что



$$\frac{\delta\beta^2}{\Pi} = l_{\text{экв}}, \quad (4.43)$$

где  $l_{\text{экв}}$  – эквивалентная толщина сепаратора, м.

Тогда, падение напряжения в сепараторе

$$\Delta U_{\text{сеп}} = I\rho \frac{l_{\text{экв}}}{S}. \quad (4.44)$$

Для расчета  $l_{\text{экв}}$  вводят понятие относительного электросопротивления  $L$ , которое показывает, во сколько раз сопротивление сепаратора, пропитанного электролитом, больше, чем сопротивление слоя электролита той же толщины:

$$l_{\text{экв}} = L\delta_{\text{сеп}}. \quad (4.45)$$

Некоторые характеристики пористых сепараторов и ультрамикрорпористых мембран, применяемых в качестве сепараторов ХИТ, даны в таблице 4.3 [7, 8].

Для **ламельных аккумуляторов** общее сопротивление электролита в межэлектродном слое составит

$$R = R_{\text{эл}} + R_{\text{доп}}, \quad (4.46)$$

где  $R_{\text{доп}}$  – дополнительное сопротивление, величина которого определяется долей открытой для электролита поверхности двух ламельных лент:

$$R_{\text{доп}} = \rho \frac{2 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{a \cdot S_+ \cdot b \cdot S_-}}, \quad (4.47)$$

где  $a$ ,  $b$  – открытие двух ламельных лент толщиной  $10^{-4}$  м соответственно для пластин положительного и отрицательного электродов, доли единицы.

Степень открытия ламельной ленты в аккумуляторах различных фирм может изменяться от 14–18% до 25–30%.

Таблица 4.3 – Характеристики пористых сепараторов

Наименование	Толщина,	Объемная	Эффективный	Относительное
--------------	----------	----------	-------------	---------------

материала	мм	пористость, %	диаметр пор, мкм		электрическое сопротивление L
			максимальный	средний	
1	2	3	4	5	6
Мипласт	0,3–1,0 (0,8–3,2)*	39–42	35	10–20	4–5
Мипор	0,5–0,8 (1,4–1,6)*	50–55	5	0,7–1	4,5–5,5
Поровинил	0,5–0,8 (1,4–1,6)*	80–85	40	8–15	3,5–4

Окончание табл. 4.3

1	2	3	4	5	6
Стеклосепаратор	0,4–0,6	90	120	70	1,2–1,6
Хлоридная ткань	0,3–0,6	60–65	100	20–25	1,6–3
Капроновая ткань	0,1	60	100	22	3
Щелочестойкая бумага	0,03**	65–75	100	—	—
Нетканый полипропилен	0,1–0,4	65–75	100	20	1,5–2,5
Гидратцеллюлозная пленка	0,03**	—	—	0,04	8
Привитый полиэтилен	0,03	—	—	0,04	10–20

\* В скобках указана габаритная толщина с учетом ребер.

\*\* Толщина в сухом виде.

Поскольку отдельно учитывается сопротивление, обусловленное перфорацией ленты  $R_{\text{доп}}$ , то в расчетах приведенной толщины электролитного зазора между пластинами ламельной конструкции не включают толщину ламельных лент.

### 4.2.3. Расчет сопротивления токопроводящих деталей

В последовательно присоединенных к электродам токопроводящих металлических деталях (токоподводах, токосборниках, борнах, выводах, межэлементных соединениях) омические потери легко могут быть подсчитаны по формуле (4.23), если известна геометрическая конфигурация ( $l_i, S_i$ ), а также удельное сопротивление  $\rho$  используемого металла.

Полые борны с уложенными внутрь полости проволоками (рисунок 3.2, в) рассматривают как параллельное соединение корпуса борна с проволоками.

В качестве примера в таблице 4.4 приведены составляющие омического сопротивления и падения напряжения аккумулятора ламельной конструкции. В колонке «Омическое сопротивление» в числителе приведены

величины сопротивления, относящиеся к единичной детали или узлу; в знаменателе – количество параллельно соединенных деталей или узлов. Частное представляет вклад параллельно соединенных компонентов в величину сопротивления ХИТ. В колонке «Омическое падение напряжения, В» приведено падение напряжения при протекании тока  $I$ . Для пластин (позиции 5 и 7) падение напряжения принято вдвое ниже величины сопротивления с учетом неравномерного распределения тока по высоте пластин. Данные столбца «Омическое падение напряжения, %» позволяют оценить вклад каждой составляющей в общую величину сопротивления.

Таблица 4.4 – Составляющие омического сопротивления и падения напряжения аккумулятора ламельной конструкции («+» и «-» – принадлежность к положительному или отрицательному электродам)

Позиция	Деталь, узел	Омическое сопротивление, мкОм	Омическое падение напряжения	
			В	%
1	Борн <sup>+</sup>	59	$59 \cdot 10^{-6} \cdot I$	2,4
2	Мост <sup>+</sup>	206	$206 \cdot 10^{-6} \cdot I$	8,5
3	Ребра на участке от заготовки до контактной планки <sup>+</sup>	$163,5/4 = 41$	$41 \cdot 10^{-6} \cdot I$	1,7
4	Контактные планки <sup>+</sup>	$185/4 = 46$	$46 \cdot 10^{-6} \cdot I$	1,9
5	Пластины <sup>+</sup>	$777/4 = 194$	$97 \cdot 10^{-6} \cdot I$	4,0
6	Электролитные зазоры	$8792/6 = 1465$	$1465 \cdot 10^{-6} \cdot I$	60,6
7	Пластины <sup>-</sup>	$421/3 = 140$	$70 \cdot 10^{-6} \cdot I$	2,9
8	Контактные планки <sup>-</sup>	$189/3 = 63$	$63 \cdot 10^{-6} \cdot I$	2,6
9	Ребра на участке от заготовки до контактной планки <sup>-</sup>	$224/3 = 75$	$75 \cdot 10^{-6} \cdot I$	3,1
10	Мост <sup>-</sup>	238	$238 \cdot 10^{-6} \cdot I$	9,9
11	Борн <sup>-</sup>	59	$59 \cdot 10^{-6} \cdot I$	2,4
	Итого	2586	$2419 \cdot 10^{-6} \cdot I$	100,0

Данные расчета баланса напряжения химического источника тока должны быть сведены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Баланс напряжения ХИТ

Составляющие баланса	Величина составляющей	
	В	% от $U_{pc}$
Напряжение разомкнутой цепи $U_{pc}$		100,0
Перенапряжение на катоде $ \eta_k $		
Перенапряжение на аноде $\eta_a$		
Суммарное омическое падение напряжения		

Разрядное напряжение		
----------------------	--	--

Несмотря на определенные неточности и допущения при расчете составляющих баланса напряжения, полученные данные позволяют получить достаточно полное представление об ожидаемой величине разрядного напряжения ХИТ и о вкладе в него отдельных составляющих.

## 5. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

При разряде химических источников тока наряду с электрической энергией выделяется и тепловая энергия. Выделение теплоты происходит и при заряде аккумуляторов. Количество выделяющейся теплоты  $Q_T$ , Дж, для режима разряда и заряда определяется по следующим формулам:

$$Q_T = I_p \tau_p \left( \sum_{i=1}^n E_T^i \right) - U_p, \quad (5.1)$$

$$Q_{T_3} = I_3 \tau_3 \left( U - \sum_{i=1}^n E^i \cdot \text{ВТ}_i \right), \quad (5.2)$$

где  $I_p$ ,  $I_3$  – токи разряда и заряда, А;

$\tau_p$ ,  $\tau_3$  – время разряда и заряда, с;

$E_T^i$  – тепловое напряжение разложения  $i$ -й электрохимической реакции, В;

$\text{ВТ}_i$  – выход по току  $i$ -й электрохимической реакции, доли единицы;

$U_p$ ,  $U$  – разрядное и зарядное напряжение ХИТ, В.

В ХИТ могут протекать несколько токообразующих реакций, а также побочные химические процессы, в том числе процессы саморазряда. При заряде, особенно в его конце, может протекать побочная реакция электрохимического разложения воды.

Тепловое напряжение разложения  $E_T^i$ , В, рассчитывают по формуле

$$E_T^i = -\frac{\Delta H_i}{zF}. \quad (5.3)$$

При расчетах изменения энтальпии парциальных электрохимических процессов  $\Delta H_i$  для разряда ХИТ принимают разность

$$\Delta H_i = \sum_{j=1}^n \Delta H_{j_{\text{кон}}} - \sum_{j=1}^n \Delta H_{j_{\text{нач}}}; \quad (5.4)$$

для электролизеров и заряда ХИТ

$$\Delta H_i = \sum_{j=1}^n \Delta H_{j_{\text{нач}}} - \sum_{j=1}^n \Delta H_{j_{\text{кон}}} \quad (5.5)$$

Для некоторых электрохимических систем возможен разряд при напряжении  $U_p > E_T$ , что приводит к поглощению теплоты из окружающей среды.

Повышение температуры ХИТ в течение разряда/заряда рассчитывают по формуле

$$\Delta t = \frac{Q_T - \Delta Q_T}{mc}, \quad (5.6)$$

где  $\Delta Q_T$  – потери тепла в окружающую среду (принимаются равными 10% от количества выделившейся теплоты), Дж;

$m$  – масса источника, кг;

$c$  – средняя теплоемкость ХИТ, которую можно рассчитать по формуле, аналогичной (3.7), если известны массы электродов, электролита, корпуса, и которая обычно составляет 0,8–1 кДж/кг·К [7].

В большинстве случаев при работе ХИТ теплоотвод обеспечивается только естественным путем за счет теплопередачи в окружающую среду через внешнюю поверхность источника тока.

По значению конечной температуры источника делается вывод о приемлемости выбранного режима заряда аккумулятора.

У каждого ХИТ существует некоторая максимально допустимая температура, выше которой процессы разрушения (химические: коррозия, деструкция, старение; а также физические: размягчение и механическое разрушение материалов) резко ускоряются. Поэтому существует некоторый критический стационарный ток  $I_{кр}$ , выше которого наступает недопустимый перегрев источника. Критический ток повышают, увеличивая площадь внешней поверхности, например используя оребрение. Так как тепловыделение возрастает с увеличением мощности ХИТ, то для мощных ХИТ (обычно при мощности более 1 кВт) применяют принудительное охлаждение: обдув воздухом с использованием специальных вентиляторов, циркуляцию электролита, газообразного реагента или теплоносителя через встроенные теплообменники и т. п.

Очень часто при эксплуатации ХИТ в нестационарных тепловых режимах (например, при запуске двигателя внутреннего сгорания) ток

разряда  $I$ , А, батареи очень высок и достигает  $(3-5)C$ , тогда допустимая длительность разряда должна быть уменьшена до 20 секунд.

Если окружающая температура ниже минимальной рабочей температуры ХИТ (зимние условия эксплуатации; использование высоко-температурных ХИТ с рабочей температурой выше  $50^{\circ}C$ ), то источник тока доводят до рабочей температуры перед началом разряда. Для этого используют различные способы предварительного обогрева: выдержка в теплом помещении, использование нагревателей, в том числе индукционных для нагрева в первую очередь металлических электродов; авторазогрев при замыкании на небольшое сопротивление. После окончания разогр ева (обычно от 15 мин до 3 ч) и начала рабо чего р а з р я д а тепловыделение частично компенсирует тепловые потери и работоспособность ХИТ сохраняется длительное время. Для уменьшения тепловых потерь используют различные способы термической изоляции ХИТ, например, с помощью сукна, пенопласта и других материалов.

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

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

### Форма задания на курсовую работу по дисциплине «Прикладная электрохимия»

Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Факультет \_\_\_\_\_

Кафедра \_\_\_\_\_

Специальность \_\_\_\_\_

Специализация \_\_\_\_\_

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_

подпись                      инициалы и фамилия

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 200\_г.

### ЗАДАНИЕ на курсовую работу

студенту(ке) \_\_\_\_\_

1. Тема

Расчет литий-полимерного аккумулятора номинальной емкостью 1200 мА·ч

2. Сроки защиты \_\_\_\_\_

3. Исходные данные

Материалы литературно-патентного обзора за последние 5–10 лет.

(Приводятся коэффициенты использования активных веществ; электрод – ограничитель емкости; превышение емкости противоэлектрод; тип конструкции; разрядный и зарядный ток; время разряда и заряда)

4. Содержание пояснительной записки курсового проекта (перечень вопросов, подлежащих разработке)

Реферат. Содержание. Введение. 1. Аналитический обзор литературы.

2. Инженерные решения. 3. Технологический раздел. 3.1. Материальный и конструктивный расчеты литий-полимерного аккумулятора.

3.2. Расчет внутреннего сопротивления и баланс напряжений литий-полимерного аккумулятора. 3.3. Тепловой расчет литий-полимерного аккумулятора.

4. Мероприятия по охране окружающей среды. Заключение. Список использованных источников. Приложения.



## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ А

5. Перечень графического, иллюстрационного материала (с точным указанием обязательных чертежей, графиков и др.)

Чертеж литий-полимерного аккумулятора – 1 лист формата А1

6. Консультанты (с указанием разделов)

---

---

7. Календарный график работы

Аналитический обзор литературы. Инженерные решения – 1 месяц

Технологический раздел – 1 месяц

Мероприятия по охране окружающей среды. Заключение – 1 неделя

Чертеж химического источника тока – 1 неделя

Оформление пояснительной записки – 2 недели

---

---

8. Дата выдачи задания \_\_\_\_\_

Руководитель \_\_\_\_\_  
подпись инициалы и фамилия

Задание принял(а) к исполнению \_\_\_\_\_  
дата и подпись студента(-ки)

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Пример выполнения реферата

#### Реферат

Пояснительная записка 35 с., 10 рис., 10 табл., 27 источников, 3 прил.

#### АККУМУЛЯТОР, ПОЛИМЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ, ЭЛЕКТРОД, МАТЕРИАЛЬНЫЙ РАСЧЕТ, БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЙ, ТЕПЛОВОЙ РАСЧЕТ

Целью выполнения курсовой работы является расчет литий-полимерного аккумулятора номинальной емкостью 1200 мАч для и использования в качестве источника питания в мобильном телефоне.

В качестве активного компонента анода предложено использовать интеркалированный графит, а в качестве катода – переходный металлооксид лития. Для повышения удельной электрической проводимости в гель-полимерный электролит добавлена неорганическая ионногенная соль лития. Разработаны мероприятия по повышению безопасности эксплуатации литий-полимерного аккумулятора – введение в межэлектродное пространство пористой пластины из хлорида лития толщиной 0,2–0,5 мм, использование дополнительного гермовывода на прямоугольном призматическом корпусе.

Произведен технологический расчет литий-полимерного аккумулятора, включающий материальный, конструктивный, тепловой расчеты, расчет баланса напряжений.

В результате спроектирован литий-полимерный аккумулятор емкостью 1200 мА·ч с удельной энергией 166 Вт·ч/кг, внутренним сопротивлением 20–65 мОм. Рассмотрены вопросы утилизации отработанных литий-полимерных аккумуляторов и способы переработки литийсодержащих отходов.

Графическая часть включает: чертеж литий-полимерного аккумулятора – 1 лист А1.

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.1 – Основные характеристики первичных ХИТ

Характеристики	Электрохимическая система				
	Zn-MnO <sub>2</sub> , солевая	Zn-MnO <sub>2</sub> , щелочная	Zn-воздух	Zn-HgO	Cd-HgO
1	2	3	4	5	6
Удельная энергия, Вт·ч/кг	45–60	90	150–200	100–120	65
Нормированное внутреннее сопротивление, Ом·А·ч	5–10 (20°C) 10–20 (0°C)	0,4 (20°C) 2 (-40°C)	—	1–8	—
Саморазряд за месяц при комнатной температуре, %	30	10	—	1 (в год)	20 (70°C) в год
Напряжение на элементе, В	1,1–1,3	1,1–1,3	1,25	1,35	0,9
Нормированный ток разряда C*: – максимальный – номинальный	0,1C 0,002C	0,1C 0,05–0,1C	0,01C 0,002C	0,9C 0,02–0,1C	— —
Диапазон рабочих температур, °C	–40...+40 (хладостойкие) –20...+60 (летние)	–40...+50	–40...+40	0...+50	–55...+80
Сохраняемость, лет	0,25–3	1	1–2	3–5	10
Начало производства, год	1900	1950	1930	1940	—
Относительная стоимость (на 1 Вт·ч)**	1	1,5	0,5	—	—
Области применения	Карманные фонари, игрушки, разнообразные приборы (тестеры, потенциометры, приборы дозиметрического контроля, навигации)		Средства связи и освещения, фонари, радиоаппаратура, слуховые аппараты	Ручные часы, калькуляторы, электрокардиостимуляторы, слуховые аппараты, измерительная аппаратура	Ручные часы, калькуляторы, измерительная и научная аппаратура

\* Нормированный ток разряда указывается значением, кратным емкости ХИТ – C (C – Capacity – емкость).

\*\* За единицу принята стоимость ХИТ системы Zn-MnO<sub>2</sub> с солевым электролитом, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.2 – Основные характеристики литиевых первичных ХИТ

Характеристики	Электрохимическая система		
	Li-SOCl <sub>2</sub>	Li-CFn	Li-MnO <sub>2</sub>
Удельная энергия, Вт·ч/кг	300–650	200–220 (до 470)	225
Напряжение на элементе, В	3,3	2,5	3,0
Диапазон рабочих температур, °С	–55...+70	–20...+50	–20...+50
Сохраняемость	5–10 лет срок хранения		
Начало производства, год	1970		
Относительная стоимость (на 1 Вт·ч)*	2,5	6	5
Области применения	Системы защиты памяти ЭВМ, электронные системы охранной сигнализации, военная техника, часы, калькуляторы, игровые автоматы, космическая, фото-, радио- и кинотехника, медицинское оборудование		

\* За единицу принята стоимость ХИТ системы Zn-MnO<sub>2</sub> с солевым электролитом, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.

Таблица В.3– Характеристики литиевых элементов различных электрохимических систем

Электрохимическая система	Напряжение разомкнутой цепи, В	Рабочее напряжение U, В	*W <sub>m</sub> теор, (W <sub>m</sub> ) Вт·ч/кг	Диапазон рабочих температур, °С	Саморазряд в год, %
1	2	3	4	5	6
Литий-дисульфид железа Li/FeS <sub>2</sub>	1,75	1,6–1,4	1273	–40...+70	—
Литий-сульфид меди Li/CuS	2,12	1,6–1,5	557	—	—
Литий-оксид меди Li/CuO	2,24	1,5–1,2	1285 (300)	–10...+70	—
Литий-дисульфид молибдена Li/MoS <sub>2</sub>	2,40	—	740	—	—
Литий-дисульфид титана Li/TiS <sub>2</sub>	2,45	—	552	—	—
Литий-йод Li/I <sub>2</sub>	2,77	2,4–2,2	560	–10...+60	до 1
Литий-окифосфат меди Li/Cu <sub>4</sub> O(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2,80	2,5	1146	—	—

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Окончание таблицы В.3

1	2	3	4	5	6
Литий-полифторуглерод Li/(CF <sub>y</sub> ) <sub>n</sub>	2,82	2,8–2,0	2192 (470)	–40...+85	до 2
Литий-триоксид молибдена Li/MoO <sub>3</sub>	2,90	—	515	—	—
Литий-диоксид серы Li/SO <sub>2</sub>	3,10	2,9–2,6	1175 (350)	–60...+70	до 2
Литий-хромат серебра Li/AgCrO <sub>4</sub>	3,31	3,2–2,7	513	—	—
Литий-диоксид марганца Li/MnO <sub>2</sub>	3,50	3,0–2,0	1075 (250)	–20...+50	1–2,5
Литий-оксид ванадия Li/V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,50	3,0	497	–30...+50	до 2,5
Литий-тионилхлорид Li/SOCl <sub>2</sub>	3,66	3,5–3,0	1477 (750)	–70...+70 до +130	1,5–2
Литий-сульфурил хлорид Li/SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3,91	3,2	1405	–70...+100 до +150	—

\*  $W_m^{теор}$ , ( $W_m$ ) – теоретическая и практическая удельная энергия.

Таблица В.4 – Параметры элементов системы литий/диоксид марганца фирмы GP Batteries (США)

Тип элемента	Размеры, мм	Рабочее напряжение, В	Номинальная емкость, мА·ч
Дисковые элементы			
*CR1220	12,50×2,00	3,0	38
CR1616	16,00×1,60		42
CR2016	20,00×1,60		72
CR2025	20,00×2,50		160
CR2032	20,00×3,20		220
CR2430	24,50×3,00		280
Цилиндрические элементы и батареи			
CR123A	16,9×34,5	3,0	1300
CR-P2	36,0×19,5×35,0	6,0	
2CR5	34,0×17,0×45,0		
CR2	15,6×27,0	3,0	800

\* В соответствии со стандартом МЭК в обозначениях элементов системы литий-диоксид марганца указываются буквы CR.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.5 – Параметры цилиндрических элементов системы литий/тионилхлорид фирмы SAFT, Франция (обозначение LS) и НКТБХИТ, г. Новочеркасск (обозначение ТХЛ)

Тип элемента	Размеры диаметр/высота, мм	Масса, г	Номинальная емкость, мА·ч
LS210	21,2/9,6	11	500
LS3	14,5/25,0	8,5	850
LS	26,2/18,7	25	1 000
LS	12,5/42	10,5	1 100
LS	14,5/50,5	15,5	1 800
LS	26,2/50,0	56	5 000
LS	26,2/100,0	105	9 000
LS	33,5/61,5	120	10 000
LS	33,5/123,0	180	18 000
ТХЛ-5	25,4/49,9	60	6 500
ТХЛ-10	33,8/60,3	120	13 000
ТХЛ-200	104/175	2 800	250 000

Таблица В.6 – Основные характеристики резервных ХИТ

Характеристики	Электрохимическая система		
	Mg-CuCl, водоактивируемый	Zn KOH AgO, ампульный	Ca LiCl,KCl  CaCrO <sub>4</sub> тепловой
Удельная энергия, Вт/кг (удельная мощность, Вт/кг)	60–75	80 (1000)	10 (600)
Напряжение на элементе, В	1,2–1,4	1,35–1,5	2,2–2,6
Диапазон рабочих температур, °С	–55...+70	–48...+70	—
Сохраняемость, лет	10 лет в неактивном состоянии		
Начало производства, год	1949	1950	1946
Время работы	До нескольких дней	От секунд до нескольких минут	До нескольких минут
Области применения	Морские сигнальные устройства, спасательные средства, метеорологическая и геофизическая аппаратура	Военная техника, космические исследования	

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.7 – Основные характеристики свинцовых батарей

Характеристики	Тип свинцовых батарей			
	Pb-PbO <sub>2</sub> , стартерный	Pb-PbO <sub>2</sub> , тяговый	Pb-PbO <sub>2</sub> , стационарный	Pb-PbO <sub>2</sub> , герме- тизированный
Удельная энергия, Вт·ч/кг	25–40	25–30	10–25	25–35
Внутреннее сопротивление, мОм	менее 100			
Внутреннее нормированное сопротивление, Ом·А·ч	0,18–0,23	0,25–0,3	0,14–0,17	—
Число циклов заряд/разряд до снижения емкости на 80%	200–400	800–1500	1000–2000	200–500
Время быстрого заряда, ч	8–16			
Допустимый перезаряд	высокий			
Саморазряд за месяц при комнатной температуре, %	15–20			10–15
Напряжение на элементе, В	1,8–2,0			
Нормированный ток заряда C: – максимальный – номинальный	3–5C 0,2C	2C 0,2C	— 0,1C	3–5C 0,1C
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+55	–20...+50	–10...+40	–40...+40
Обслуживание	через 3–6 месяцев			нет
Начало производства	1900			1970
Относительная стоимость ХИГ (на 1 Вт·ч)	2	1	1	2
Области применения	Системы аварийного освещения, источники бесперебойного питания, автомобильная техника, кресла-каталки	Устройства с автономным питанием, подводные лодки, электровозы, электрокары, тягачи	Системы управления, сигнализации, связи для аварийных условий работы	Системы аварийного освещения, источники бесперебойного питания, автомобильная техника, кресла-каталки

\* За единицу стоимости аккумулятора принята стоимость свинцового аккумулятора, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.8 – Основные характеристики щелочных аккумуляторных батарей с оксидно-никелевым катодом

Характеристика	Электрохимическая система			
	Fe-NiOOH	Cd-NiOOH	MH-NiOOH никельметалл- гидридный	Zn-NiOOH
Удельная энергия, Вт ·ч/кг	25–35	20–30	50–80	60–70
Удельная мощность, Вт/кг	—	80–160	800–1100	300–400
Внутреннее сопротивление, мОм, (нормированное, Ом·А·ч)	4–6 (0,2–0,5)	100–200 для батареи на 6 В	200–300 для батареи на 6 В	—
Число циклов заряд/разряд до снижения емкости на 80%	1000–2000		400–800 (до 2000)	100–300 (до 1000 со свободной сборкой)
Время быстрого заряда, ч	6	1	2–4	2,5–3,5
Допустимый перезаряд	средний	средний	низкий	очень низкий
Саморазряд за месяц при комнатной температуре, %	25–30	10–15	15–25	5–10
Напряжение на элементе, В	1,2	1,25	1,25	1,6
Нормированный ток разряда <i>C</i> : – максимальный – номинальный	1–2 <i>C</i> 0,1–0,2 <i>C</i>	2–4 <i>C</i> 0,1–0,2 <i>C</i>	2–4 <i>C</i> 0,2 <i>C</i>	3–4 <i>C</i> 0,1–0,2 <i>C</i>
Диапазон рабочих температур, °С	–10...+45	–20...+60	–20...+45	–40...+50
Обслуживание через	—	30–60 дней	60–90 дней	
Начало производства	1948	1950	1990	1950
Относительная стоимость ХИТ (на 1 Вт·ч)*	0,6ламельный 1–2	3	3–6	3
Области применения	Приборы и средства связи, электрические аппараты, электротранспорт: тележки, тягачи, электровозы	Радиостанции, медицинское оборудование, видеокамеры, электроинструмент, городской, морской, железнодорожный транспорт	Фотоаппараты, фотовспышки, телефоны, калькуляторы, электробритвы, слуховые аппараты, гибридные автомобили	Радиотехнические средства связи, гибридные автомобили, электропоезда, электровозы, электровелосипеды

\* За единицу стоимости аккумулятора принята стоимость свинцового аккумулятора, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.



Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.9 – Основные характеристики щелочных аккумуляторных батарей

Характеристики	Электрохимическая система		
	Zn-AgO	Cd-AgO	Zn-MnO <sub>2</sub> , щелочная перезаряжаемая
Удельная энергия, Вт ·ч/кг (мощность, Вт/кг)	90–150 (500)	45–70	90
Число циклов заряд/разряд до снижения емкости на 80%	30–200	100–300 (до 600)	50 (при сниженной емкости на 50%)
Допустимый перезаряд	очень низкий	очень низкий	очень низкий
Саморазряд за месяц при комнатной температуре, %	2–4	1,25	0,3
Напряжение на элементе, В	1,55	1,15	1,5
Нормированный ток разряда C: – максимальный – номинальный	3–5C 0,1–1,0C	10C 0,1–1,0C	0,5C 0,2C
Диапазон рабочих температур, °С	–40...+50	–40...+70	–20...+60
Начало производства, год	1948	1956	1986
Относительная стоимость (на 1 Вт·ч)*	4–5		—
Области применения	Авиация, флот, средства связи, киносъёмочная аппаратура, космическая техника, управляемые роботы, медицинская аппаратура, приборы ночного видения		Фотоаппараты, средства связи и освещения, вспышки

\* За единицу стоимости аккумулятора принята стоимость свинцового аккумулятора, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.

*Примечание.* Для электрохимической системы Zn-MnO<sub>2</sub> внутреннее сопротивление составляет 200–2000 мОм (для батареи на 6 В), а время быстрого заряда – 2–3 ч.

## Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.10 – Основные характеристики литиевых аккумуляторов

Характеристики	Электрохимическая система		
	Li-ионный	Li-полимерный	Li-S (жидкая)
Удельная энергия, Вт ·ч/кг	90–150	130–150	350 (до 600)
Внутреннее сопротивление, мОм	150–250 (батарея на 7,2 В)	200–300 (батарея на 7,2 В)	—
Число циклов заряд/разряд до снижения емкости на 80%	500–1000	800–1000	300
Время быстрого заряда, ч	2–4		—
Допустимый перезаряд	очень низкий	низкий	—
Саморазряд за месяц при комнатной температуре, %	6–10	3–4	4–6
Напряжение на элементе, В	3,6		2,1
Нормированный ток разряда <i>C</i> : – максимальный – номинальный	1 <i>C</i> 0,01 <i>C</i>		— —
Диапазон рабочих температур, °С	–20...+60	–10...+50	–60...+65
Обслуживание	Не регламентируется		
Начало производства, год	1991	1999	2001
Относительная стоимость (на 1 Вт·ч)*	6–8	6–10	—
Области применения	Мобильные телефоны, ноутбуки, космическая, военная техника, фототехника, портативные радиостанции, электромобили		Электромобили

\* За единицу стоимости аккумулятора принята стоимость свинцового аккумулятора, отнесенная к одному Вт·ч запасенной энергии.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЯ В

Таблица В.11 – Основные характеристики топливных элементов (ТЭ)

Технические параметры	ТЭ					
	ЩТЭ <sup>1</sup>	ФКТЭ <sup>2</sup>	ТПТЭ <sup>3</sup>	РКТЭ <sup>4</sup>	ТОТЭ <sup>5</sup>	МТЭ <sup>6</sup>
Электролит	КОН, 30–40%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 98%	ИОМ <sup>7</sup>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> + + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ИОМ <sup>7</sup>
Температура, К	353–370	463–490	343–363	893–973	1 073– 1 273	300–383
Топливо	Чистый H <sub>2</sub>	Техниче- ский H <sub>2</sub>	Техниче- ский H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub> CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Материал ано- да	Ni или C + Pt	Pt + C	Pt + C или Pt + Ru	Ni + Cr	Ni + ZrO <sub>2</sub>	C + Pt + + Ru
Материал ка- тода			Pt + C	NiO+Li <sub>2</sub> O	La <sub>x</sub> Sr <sub>1-x</sub> MnO <sub>3</sub>	Pt + C
Плотность то- ка, кА/м <sup>2</sup>	1,5–3,0	2,5–3,5	2–5	1,5–2	2–4	1–2
Напряжение, В	0,9–0,75	0,75–0,65	0,8–0,75	0,8–0,7	0,75–0,7	0,6–0,5
Ресурс, ч	До 10 000	До 50 000	До 20 000		До 50 000	—
Проблемы	Потребность в Pt. Высо- кая чувствительность к ядам. Работа на чистом водороде	Потребность в Pt. Чув- ствительность к ядам. Коррозия катода	Потребность в Pt. Высо- кая чувствительность к ядам и влажности	Коррозия катода. Ми- грация электролита. Из- менение смачивания эле- ктродов	Взаимодействие твердых слоев. Технологические проблемы	Диффузия метанола к катоде. Невысокий ре- сурс. Малые токи при 25–30°C

- 1 – ЩТЭ – топливный элемент с щелочным электролитом;  
 2 – ФКТЭ – топливный элемент с фосфорнокислым электролитом;  
 3 – ТПТЭ – топливный элемент с твердополимерным электролитом;  
 4 – РКТЭ – топливный элемент с расплавленным карбонатным электролитом;  
 5 – ТОТЭ – топливный элемент с твердооксидным электролитом;  
 6 – МТЭ – метанольный топливный элемент;  
 7 – ИОМ – ионообменная мембрана.

Продолжение ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В.12 – Уровень разработок электрохимической энергоустановки (ЭЭУ) с топливным элементом (ТЭ) к 2004 г.

Технические показатели	ЭЭУ с различными ТЭ				
	ЩТЭ	ФКТЭ	ТПТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Единичная мощность до, МВт	0,1	11	0,25	2	0,3
Суммарная мощность, МВт	2	70	5	5	2
Ресурс, ч	5 000	До 40 000	До 15 000	До 10 000	До 20 000
КПД электрический	35–37	37–42	35–37	50–56	50–57 (55–65) (гибридный ЭУ)
КПД для CH <sub>4</sub> , при когенерации теплоты	—	75–80	60–65	75–85	75–85
Недостатки	Необходимость глубокой очистки топлива и воздуха от CO <sub>2</sub> и каталитических ядов, трудность утилизации теплоты	Необходимость очистки водорода от каталитических ядов, коррозии катода при остановках и малых токах	Необходимость глубокой очистки от каталитических ядов и регенерации влажности мембран, трудность утилизации теплоты	Недостаточные ресурс и стойкость к термоциклированию, сложность обслуживания	Недостаточные ресурс и стойкость к термоциклированию
Преимущества	Хорошая маневренность, высокая удельная мощность	Когенерация теплоты, высокий суммарный КПД, возможность использования биогаза и других видов топлива	Высокая удельная мощность, отсутствие жидкого электролита, высокая маневренность	Высокий КПД, бесплатные электроды, возможность использования различных видов топлива	Высокий КПД, бесплатные электроды, возможность использования различных видов топлива

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

### Классификация свинцово-кислотных аккумуляторных батарей



## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Таблица Д.1 – Диапазоны значений тока в некоторых переносных устройствах

Устройство	Разновидность	Ток, мА
Транзисторный приемник	с батарей на 9 В	6–45
	с цилиндрическими элементами	10–100
Приемопередатчик	прием	50–200
	передача	500–1500
Кассетный магнитофон	маломощный	70–130
	средние и высокие мощности	90–200
Калькуляторы	с батарей 9 В	20–30
	с элементом типоразмера R6	40–100
Флюоресцентная лампа (6 Вт)	—	500–1000
Сигнальная лампа	—	250–500
Игрушки	с мотором	400–2000
	электронные и видеоигры	20–200
Фотоаппараты	со вспышкой	1000–2000
	с автозаводом	200–300
Часы	—	10–40
Портативные телевизоры	—	500–1500
Камкордеры	—	600–900
Мобильные телефоны	—	300–1000
Компьютеры	ноутбуки	300–1500

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

Таблица Е.1 – Обозначения некоторых цилиндрических первичных ХИТ в различных стандартах

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

\*МЭК – международная электротехническая комиссия

Таблица Е.2 – Параметры некоторых ртутно-цинковых элементов

Обозначение элемента	Размеры, мм		Масса, г	Номинальная емкость, А·ч
	диаметр	высота		
РЦ53	15,6	6,3	4,6	0,3
РЦ55		12,5	9,5	0,55
РЦ63	21,0	7,4	11,0	0,65
РЦ65		13,0	18,1	
РЦ73	25,0	8,4	17,2	1,1
РЦ75		13,5	27,3	
РЦ83	30,1	9,4	28,2	1,8
РЦ85		14,0	39,5	

## ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

Таблица Ж.1 – Данные о токсичности веществ, применяемых в литиевых химических источниках тока, и их продуктов горения

Вещество	ПДК, мг/м <sup>3</sup>	Воздействие на организм человека
Исходный материал		
Литий металлический	0,03–0,05	Вызывает ожог при попадании на слизистые оболочки и влажную кожу
Диметоксиэтан	10	Раздражает слизистые оболочки дыхательных путей, вызывает воспалительные процессы органов дыхания
Пропиленкарбонат	50	То же
Тионилхлорид	0,3	Обладает раздражающим прижигающим действием при попадании на кожу, слизистую оболочку глаз и верхние дыхательные пути; при высоких концентрациях возможны конъюнктивиты, помутнение роговицы, бронхопневмония и отек легких, спазм или рефлекторная остановка дыхания
Продукты горения		
Оксид лития	0,03–0,05	Обладает выраженным раздражающим действием
Хлорид лития	0,03–0,05	Поражает в первую очередь желудочно-кишечный тракт, почки и центральную нервную систему
Хлористый водород	5	Обладает раздражающим прижигающим действием при попадании на кожу, слизистую оболочку глаз и верхние дыхательные пути; при высоких концентрациях возможны конъюнктивиты, помутнение роговицы, бронхопневмония и отек легких, спазм или рефлекторная остановка дыхания
Сернистый ангидрид	10	
Фтористый водород	0,05	Продукты разложения фторопласта Ф-4Д раздражают слизистые оболочки дыхательных путей, вызывают воспалительные процессы органов дыхания, при высоких концентрациях – отек легких
Перфторизобутилен	0,1	
Тетрафторэтилен	0,5	
Фторфосген	—	
Оксид углерода	20–200	Вызывает удушье, действует на нервную систему



### ПРИЛОЖЕНИЕ 3

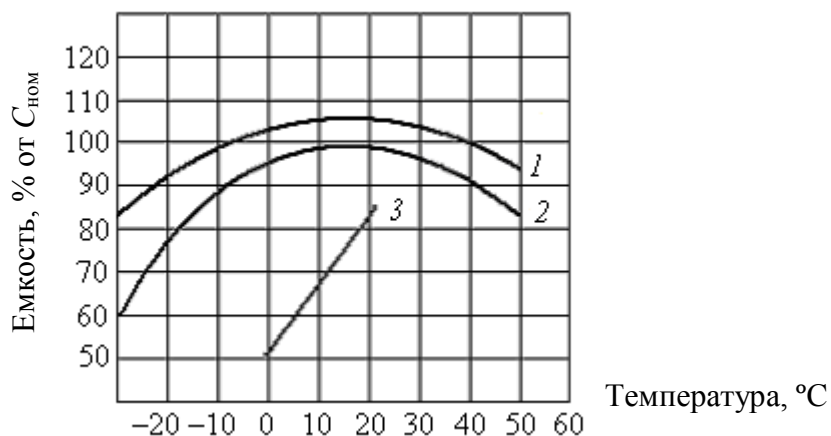


Рисунок 3.1 – Зависимость разрядной емкости Ni-MH аккумулятора от температуры при разных токах разряда: 1 – 0,2C; 2 – 1C; 3 – 3C

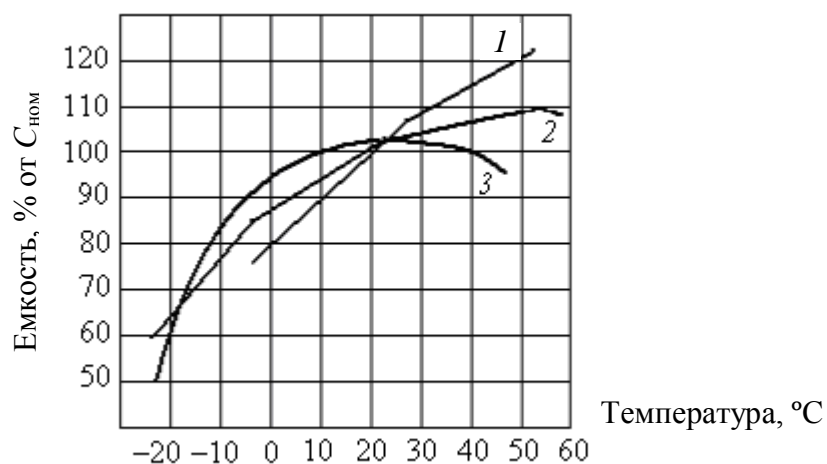


Рисунок 3.2 – Зависимость отдаваемой аккумуляторной емкости от температуры: 1 – свинцово-кислотные; 2 – герметизированные свинцово-кислотные; 3 – никель-кадмиевые

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Проекты (работы) курсовые. Требования и порядок подготовки, представление к защите и защита: СТП БГТУ 002-2007. – Взамен СТП БГТУ 05-11-91; введ. 02.05.07. – Минск, 2007. – 40 с.
2. Смоляг, Н. Л. Технология электрохимических производств: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48 01 04 «Технология электрохимических производств» / Н. Л. Смоляг. – Минск: БГТУ, 2007. – 92 с.
3. Багоцкий, В. С. Химические источники тока / В. С. Багоцкий, А. М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
4. Гинделис, Я. Е. Химические источники тока / Я. Е. Гинделис. – Издательство Саратовского университета, 1984. – 176 с.
5. Флеров, В. Н. Сборник задач по прикладной электрохимии: учеб. пособие для химических специальностей вузов / В. Н. Флеров. – М.: Высш. шк., 1987. – 319 с.
6. Дасоян, М. А. Основы расчета, конструирования и технологии производства свинцовых аккумуляторов / М. А. Дасоян, И. А. Агуф. – Л.: 1978. – 151 с.
7. Химические источники тока: справ. / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
8. Варыпаев, В. Н. Химические источники тока: учеб. пособие для химико-технологических специальностей вузов / В. Н. Варыпаев, М. А. Дасоян, В. Н. Никольский; под ред. В. Н. Варыпаева. – М.: Высш. шк., 1990. – 240 с.
9. Хрусталева, Д. А. Аккумуляторы / Д. А. Хрусталева. – М.: Изумруд, 2003. – 224 с.
10. Серно-литиевые аккумуляторы. – Режим доступа: <http://www.sion-power.com>.
11. Скоков, Я. М. Химические источники тока. Стационарные аккумуляторы / Я. М. Скоков. – М.: Техноперспектива, 2004. – 102 с.
12. Варламов, В. Р. Современные источники питания / В. Р. Варламов. – М.: Пресс, 2001. – 218 с.
13. Прикладная электрохимия: учеб. / под ред. А. П. Томилова. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
14. Райхельсон, Л. Б. Развитие технологии никель-цинкового аккумулятора в России: к 100-летию создания аккумулятора // Электрохимическая энергетика – 2001. – Т. 1, № 1, 2. – С. 31–35.
15. Коровин, Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н. В. Коровин. – М.: Издательство МЭИ, 2005. – 278 с.

16. Таганова, А. А. Герметичные химические источники тока. Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: справ. / А. А. Таганова, Ю. И. Бубнов, С. Б. Орлов. – СПб: Химиздат, 2000. – 264 с.

17. Вредные вещества в окружающей среде: [в 2 кн.] / Л. А. Алимбаева и др.; Российская академия естественных наук; ред.-организатор В. А. Филов; под ред. В. А. Филова [и др.]. – СПб: Профессионал, 2005.

18. Вредные вещества в окружающей среде. Кислородсодержащие органические соединения: в 3 ч.: справ.-энциклопедическое издание / ред.-организатор В. А. Филов; под ред. В. А. Филова, Б. А. Ивина, Ю. И. Мусийчука. – СПб: Профессионал, 2004, 2007.

19. Миклушевский, В. В. Утилизация литиевых химических источников тока / Миклушевский В. В. // Экология и промышленность России. – 2002. – № 12. – С. 24–26.

## СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ .....	3
1. ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ .....	4
1.1. Тематика курсовых работ.....	4
1.2. Содержание и структура курсовой работы.....	5
1.3. Порядок выполнения и защиты курсовой работы.....	6
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ .....	7
2.1. Титульный лист .....	7
2.2. Задание.....	7
2.3. Реферат.....	7
2.4. Содержание.....	8
2.5. Введение .....	8
2.6. Аналитический обзор литературы .....	8
2.7. Инженерные решения.....	10
2.8. Технологический раздел.....	10
2.9. Мероприятия по охране труда и окружающей среды .....	13
2.10. Заключение .....	14
2.11. Список использованных источников.....	15
2.12. Приложения .....	15
2.13. Методика исследований и выполнения лабораторной работы.....	15
3. МАТЕРИАЛЬНЫЙ И КОНСТРУКТИВНЫЙ РАСЧЕТЫ ХИТ.....	16
3.1. Расчет физико-химических свойств растворов электролитов .....	16
3.2. Конструктивные особенности элементов и батарей химических источников тока.....	19
3.3. Материальный и конструктивный расчеты.....	23
4. РАСЧЕТ ВНУТРЕННЕГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ХИТ И БАЛАНС НАПРЯЖЕНИЙ .....	31
4.1. Составляющие баланса, связанные с особенностями протекания электрохимических процессов .....	32
4.2. Электрические составляющие баланса напряжений.....	37
4.2.1. Омическое падение напряжения в электродах .....	37
4.2.2. Омическое сопротивление в электролите.....	46
4.2.3. Расчет сопротивления токопроводящих деталей .....	49
5. ТЕПЛОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА .....	52
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	54
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	57
ПРИЛОЖЕНИЕ В .....	58
ПРИЛОЖЕНИЕ Г.....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ Д .....	69
ПРИЛОЖЕНИЕ Е .....	70
ПРИЛОЖЕНИЕ Ж .....	71
ПРИЛОЖЕНИЕ З.....	72
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	73

Учебное издание

**Иванова** Наталья Петровна  
**Жарский** Иван Михайлович

**ПРИКЛАДНАЯ  
ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *В. И. Пунтус*  
Компьютерная верстка *В. И. Пунтус*

Подписано в печать 29.05.2009. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 4,4. Уч.-изд. л. 4,5.  
Тираж 80 экз. Заказ .

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220006. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.