

Литература.

1. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В трех частях. Ч. 2. М.: Мир, 1988. – 536 с.
2. Цирельсон В. Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.: Бином, 2014. – 495 с.
3. Yanai T., Tew D. P., Handy N. C. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – Vol. 393. – P. 51-57.
4. Frisch G.W., Trucks H.B., Schlegel P.M.W., Gill B.G., Johnson M.A., Robb J.R., Cheeseman T., Keith G.A., Petersson J.A., Montgomery K., Raghavachari M.A., Al-Laham V., Zakrzewski J.V., Ortiz J.B., Foresman J., Cioslowski B.B., Stefanov A., Nanayakkara M., Challacombe C.Y., Peng P.Y., Ayala W., Chen M.W., Wong J.L., Andress E.S., Replogle R., Gomperts R.L., Martin D.J., Fox J.S., Binkley D.J., Defress J., Baker J.P., Pople J. A.. Gaussian 03, Revision A. *Gaussian, Inc: Pittsburg, PA.* 2003.
5. Sosa C., Andzelm J., Elkin B. C., Wimmer E. Et al. // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 6630-6636.
6. Ромм И. П., Гурьянова Е. Н. // Успехи химии. – 1986. – Т. 55. – С. 225-250.

ЛИТИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

*А.А. Садыков, Ш.Р. Джаборов, студенты гр. 10741, Л.Г.Деменкова, ст. преп.,
Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского
Томского политехнического университета
652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26, тел. (38451)7-77-62
E-mail: galavarezzz@mail.ru*

В 1800 году, с открытием так называемых «гальванических элементов», итальянский учёный А. Вольта заложил фундамент современных батарей. В 1859 году французский учёный Г. Планта открыл кислотно-свинцовые батареи, которые уже позволяли выполнять перезарядку. Их называли аккумуляторами. Батареи, не поддерживающие перезарядку, вроде гальванических элементов, называли первичными элементами, а перезаряжаемые батареи с тех пор относятся ко второй категории. Батареи используют два электрода, опущенных в электролит, и различаются, главным образом, материалом своих электродов и составом электролита. Кроме того, они различаются по своей физической форме. Чаще всего встречаются пальчиковые батарейки и «таблетки», а в сотовых телефонах используются плоские прямоугольные аккумуляторы. Первая щелочная батарея была получена в 1899 году химиком Юнгером. Он применил никель для положительного электрода, а кадмий – для отрицательного. В качестве электролита использовался гидроксид калия. Щелочная природа электролита и обусловила название элемента. Почти через 50 лет (в 1946) Нейман создал первую герметично закрытую никель-кадмиевую батарею. «Первой ласточкой» среди новых типов батарей стали никель-металлгидридные аккумуляторы (NiMH). Они обеспечивают более высокую плотность накопления энергии (максимум 120 Вт/кг) по сравнению с идентичными никель-кадмиевыми элементами (максимум 80 Вт/кг). Кроме того, эти аккумуляторы не используют кадмий – высокотоксичный тяжёлый металл. Однако высокая энергетическая плотность батарей NiMH нивелируется уменьшением срока службы (часто его указывают в виде числа циклов перезарядки). Два-три года назад эти батареи предлагались в качестве более дешёвой альтернативы дорогим литиево-ионным аккумуляторам, впервые появившихся в продаже в 1991 году, особенно в «бюджетных» ноутбуках. Но перезаряжаемые аккумуляторы NiMH до сих пор остаются популярными среди других мобильных устройств, если посмотреть на число применений и количество проданных батарей.

До начала 90-х годов никель-кадмиевые батареи являлись самыми распространёнными аккумуляторами для бытовой электроники. Но в ноутбуках эти аккумуляторы не используются, что связано с появлением новых и более мощных типов батарей. Наиболее часто в мобильных устройствах (ноутбуки, мобильные телефоны, КПК и другие) применяют литий-ионные (Li-ion) аккумуляторы. Это связано с их преимуществами по сравнению с широко использовавшимися ранее никель-металлгидридными (Ni-MH) и никель-кадмиевыми (Ni-Cd) аккумуляторами.

У Li-ion аккумуляторов значительно лучшие параметры. Однако следует учитывать, что Ni-Cd аккумуляторы имеют одно важное достоинство: способность обеспечивать большие токи разряда. Это свойство не является критически важным при питании ноутбуков или сотовых телефонов (где доля Li-ion доходит до 80% и их доля становится все больше и больше), но существует достаточно много устройств, потребляющих большие токи, например всевозможные электроинструменты, электродрели и т.п. До сих пор эти устройства являлись вотчиной почти исключительно Ni-Cd аккумуляторов.

ляторов. Однако в настоящее время, особенно в связи с ограничением применения кадмия в соответствии с директивой RoHS, резко активизировались исследования по созданию бескадмиевых аккумуляторов с большим разрядным током.

После множества испытаний в течение 1980-х годов выяснилось, что проблема литиевых аккумуляторов закручена вокруг литиевых электродов. Точнее, вокруг активности лития: процессы, происходившие при эксплуатации, в конце концов, приводили к бурной реакции, получившей название "вентиляция с выбросом пламени". В 1991 г. на заводы-изготовители было отозвано большое количество литиевых аккумуляторных батарей, которые впервые использовали в качестве источника питания мобильных телефонов. Причина – при разговоре, когда потребляемый ток максимален, из аккумуляторной батареи происходил выброс пламени, обжигавший лицо пользователю мобильного телефона.

Революцию в развитии перезаряжаемых литиевых аккумуляторов произвело сообщение о том, что в Японии разработаны аккумуляторы с отрицательным электродом из углеродных материалов. Углерод оказался весьма удобной матрицей для интеркаляции лития. Для того чтобы напряжение аккумулятора было достаточно большим, японские исследователи использовали в качестве активного материала положительного электрода оксиды кобальта.

При разряде Li-ion аккумулятора происходит деинтеркаляция лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и интеркаляция лития в оксид (на положительном электроде). При заряде аккумулятора процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический (нуль-валентный) литий, а процессы разряда и заряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Поэтому такие аккумуляторы получили название «литий-ионных», или аккумуляторов типа кресла-качалки. Во всех Li-ion аккумуляторах, доведенных до коммерциализации, отрицательный электрод изготавливается из углеродных материалов. Интеркаляция лития в углеродные материалы представляет собой сложный процесс, механизм и кинетика которого в существенной степени зависят от природы углеродного материала и природы электролита.

Углеродная матрица, применяемая в качестве анода, может иметь упорядоченную слоистую структуру, как у природного или синтетического графита, неупорядоченную аморфную или частично упорядоченную (кокс, пиролизный или мезофазный углерод, сажа и др.). Ионы лития при внедрении раздвигают слои углеродной матрицы и располагаются между ними, образуя интеркалаты разнообразных структур. Удельный объем углеродных материалов в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития меняется незначительно. Литерированный оксид кобальта имеет потенциал около 4 В относительно литиевого электрода, поэтому рабочее напряжение Li-ion аккумулятора имеет характерное значение 3 В и выше.

Если в первичных литиевых элементах применяются разнообразные активные материалы для положительного электрода, то в литиевых аккумуляторах выбор материала положительного электрода ограничен. Положительные электроды литий-ионных аккумуляторов создаются исключительно из литированных оксидов кобальта или никеля и из литий-марганцевых шпинелей. В настоящее время в качестве катодных материалов все чаще применяются материалы на основе смешанных оксидов или фосфатов. Показано, что с катодами из смешанных оксидов достигаются наилучшие характеристики аккумулятора. Осваиваются и технологии покрытий поверхности катодов тонкодисперсными оксидами.

В процессе зарядки ионы лития из электролита восстанавливаются и внедряются в структуру графита с образованием соединения включения состава LiC_6 : $\text{Li}^+ + 6\text{C} + \text{e}^- \rightarrow \text{LiC}_6$.

Распространенным типом катода литий-ионных аккумуляторов является литий-кобальтовый катод. В процессе зарядки на нем происходит окисление кобальтата лития:

$2\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{LiCo}_2\text{O}_4$. Стандартная ЭДС литий-кобальтового аккумулятора равна 3,7 В. При разряде происходят обратные реакции.

Конструктивно Li-ion аккумуляторы, как и щелочные (Ni-Cd, Ni-MH), производятся в цилиндрическом и призматическом вариантах. В цилиндрических аккумуляторах свернутый в виде рулона пакет электродов и сепаратора помещен в стальной или алюминиевый корпус, с которым соединен отрицательный электрод. Положительный полюс аккумулятора выведен через изолятор на крышку (рис. 1). Призматические аккумуляторы производятся складыванием прямоугольных пластин друг на друга. Призматические аккумуляторы обеспечивают более плотную упаковку в аккумуляторной батарее, но в них труднее, чем в цилиндрических, поддерживать сжимающие усилия на электроды. В некоторых призматических аккумуляторах применяется рулонная сборка пакета электродов, который скручивается в эллиптическую спираль. Это позволяет объединить достоинства двух описанных выше модификаций конструкции.

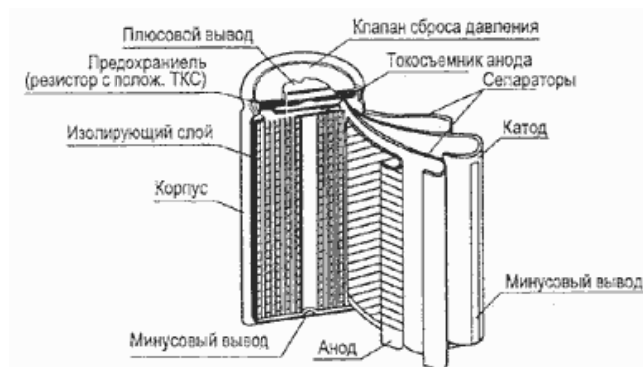


Рис. 1. Устройство литий-ионного аккумулятора

Любые устройства нуждаются в определенном уходе. Это утверждение относится и к литий-ионным аккумуляторам, которые хотя и менее привередливы, чем никель-металл-гидридные, но также требуют к себе внимания. Проанализировав материалы в сети Интернет, мы вывели пять основных правил, придерживаясь которых можно долгое время поддерживать аккумуляторы в рабочем состоянии, и повысить продолжительность работы устройств без подзарядки.

1. Не допускайте полной разрядки литий-ионных аккумуляторов. У них отсутствует эффект памяти, поэтому их лучше подзаряжать, не допуская полной их разрядки. Производители указывают количество циклов полного разряда, которые, собственно, указывают на срок жизни литий-ионных аккумуляторов. Для высококачественных аккумуляторных батарей этот показатель составляет от 400 до 600 циклов. Для того, чтобы продлить срок жизни аккумулятора в своем телефоне, чаще его заряжайте. Оптимальным вариантом будет подзарядка телефона, когда уровень заряда его аккумуляторной батареи не опустится ниже 10-20%. Так вы сможете увеличить количество циклов разряда с 400-600 до 1000-1100.

2. Один раз в квартал разряжайте свой телефон. Как показывает опыт эксплуатации литий-ионных аккумуляторов, длительная их эксплуатация при полном заряде, так же вредна, как и частая полная разрядка. Так как мы заряжаем свой телефон, когда посчитаем нужным, и там, где получается, то необходимо один раз в три месяца полностью его разряжать, а затем зарядить так, как первый раз, т.е. поставить его на подзарядку в течение 8-12 часов. Таким образом, вы сможете сбросить верхний и нижний флаги зарядки аккумуляторной батареи мобильного устройства.

3. Если вы продолжительное время не пользуетесь мобильным телефоном, то хранить его лучше частично заряженным, в пределах 30-50%. Оптимальная температура хранения аккумулятора составляет +15°C. Если хранить телефон с полностью заряженным аккумулятором, его емкость заметно снизится. Если же аккумулятор долгое время не заряжать, то скорее всего, вы его уже никогда не сможете зарядить и придется приобретать новый.

4. Необходимо использовать оригинальное зарядное устройство. Вообще, зарядное устройство чаще всего находится внутри мобильных устройств. А то, что мы называем «зарядкой» является внешним сетевым адаптером, функцией которого является понижение напряжения и выпрямление тока, потребляемого из бытовой электросети. То есть он не может воздействовать непосредственно на аккумуляторную батарею. А вот в цифровых фотокамерах зарядные устройства наружные, и если использовать вместо оригинального зарядного устройства какое-то случайное, то можно нанести непоправимый вред аккумулятору.

5. Самым большим врагом литий-ионных аккумуляторов является высокая температура окружающей среды. Поэтому их ни в коем случае нельзя оставлять на солнцепеке под прямыми солнечными лучами, рядом с электрообогревателями и другими источниками тепла. Литий-ионные аккумуляторы можно использовать при температуре от -40°C до +50°C.

Литий-ионные аккумуляторы больше страдают от процесса «старения» (ухудшение характеристик на протяжении времени), чем от циклирования. Это означает, что большинство аккумуляторов не может служить свыше 5 лет при обычных условиях эксплуатации (оптимистичный прогноз). Мораль такова – если покупаете литий-ионный аккумулятор, внимательно относитесь к дате изготовления – при полугодовой давности вы потеряете 10% от заявленного ресурса. Старение батарей

ускоряется при работе или хранении в жарких условиях (таблица 1) . Для литий-марганцевых и литий-железных батарей результаты немного лучше.

Таблица 1

Деградация характеристик литий-кобальтовых аккумуляторов в зависимости от температуры хранения [2]

Температура, °C	Снижение ёмкости, % от номинальной	
	1 год	2 года
0	98	94
25	96	80
40	85	75
60	75	60

Учитывая, что стандартом определения момента завершения жизни аккумулятора производителем является снижение его емкости до 80% от номинальной понятно, откуда появились 5 лет жизни (когда аккумулятор работает при температуре не выше 25°C и большинство времени находится в полуразряженном состоянии). Поэтому следует правильно организовывать охлаждение батарей при эксплуатации и заряжать аккумулятор непосредственно перед использованием, добиваясь среднего уровня заряда в процессе эксплуатации близкого к 40% . Практически при заряде батареи мобильного телефона раз в 3-4 дня до 80-90% емкости и ношении его во внешнем кармане одежды срок жизни достигает более четырех лет при сохранности емкости [3].

Следует учитывать температурный фактор и при эксплуатации литий-ионных аккумуляторов – разряд может осуществляться и при низких температурах (в зависимости от химии аккумулятора от -25°C до -10°C), но заряд должен производиться только при положительной температуре батареи. Соблюдение всех указанных предосторожностей позволит достигнуть большого срока жизни (ресурса) литий-ионного аккумулятора и он будет долго радовать владельца своей емкостью и низким уровнем внутреннего сопротивления. Также каждые 6-12 месяцев появляются литий-ионные аккумуляторы на основе других химических соединений и внутренней конструкции с другими характеристиками. К заявлениям производителей по поводу новых аккумуляторов нужно относиться с известной долей скептицизма, поскольку только опыт длительной эксплуатации может дать ответ на вопросы соответствия заявленных параметров реальным и проверить решения по поводу правильной эксплуатации литий-ионных аккумуляторов.

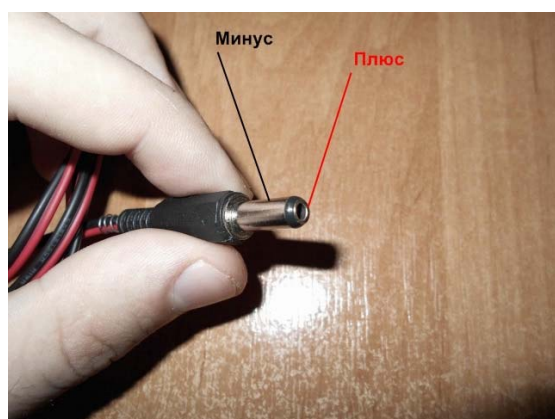


Рис. 2. Разъем блока питания



Рис. 3. Блок питания

Нами была предпринята попытка восстановления нерабочего литий-ионного аккумулятора от мобильного телефона. Для этого были использованы блок питания который выдаёт постоянное напряжение от 5 до 12 Вольт; резистор номиналом от 330 до 1000 Ом, рассчитан на мощность 0,5 Вт; вольтметр для того, чтобы контролировать напряжение.

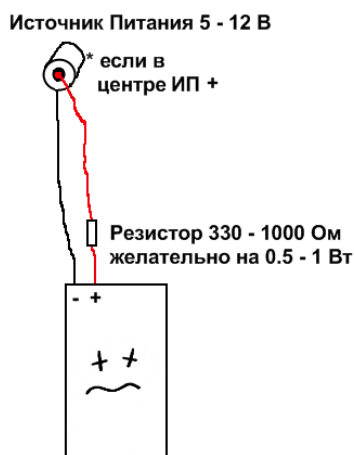


Рис. 4. Схема подключения [2]

Как правило, большинство блоков питания от Wi-Fi роутеров, и модемов идут с разъемом 2,5 мм (рис. 2). Почти всегда центральный контакт разъема имеет плюс, а боковой минус, и еще, как правило, полярность изображают на самом корпусе блока питания (рисунок 3). Как видно на рисунке, блок выдаёт постоянное напряжение 12 В, об этом свидетельствует значок посередине между 12 V и 2,0 A. Ток блока питания должен быть выше 0,1 А. Отключаем блок питания от сети, чтобы уберечься от короткого замыкания, которое может вывести из строя блок, подключаем так, как показано на рис. 4.

Вольтметр должен показать увеличение напряжения до 3,3 В. После этого обязательно нужно следить за температурой аккумулятора на протяжении всего процесса заряда, если аккумулятор начнёт быть более чем тёплым или горячим, немедленно вынимаем аккумулятор из устройства, он восстановлению уже не подлежит.

Ток зарядки должен быть не более 50 мА, напряжение – не выше 4,2 В, в сети есть достаточно видео с возгоранием литиевых аккумуляторов. Весь процесс восстановления работоспособности аккумулятора должен проводиться только под наблюдением. Почему это работает? Дело в том, что в аккумуляторах от многих портативных устройств есть контроллер, который следит за напряжением на аккумуляторе. Если аккумулятор не использовать, или же он долго полежит в разряженном состоянии, то контроллер как бы отключает рубильник, который соединяет аккумулятор от контактных площадок к которым подключается устройство (рис. 5).



Рис. 5. Контактные площадки

Делается это для защиты устройства, и к тому же потребитель через некоторое время должен покупать новую продукцию. В литературе есть данные, что литий-ионные батареи крайне не рекомендуется полностью разряжать, равно как и заряжать сверх меры. Это может привести к поломке аккумулятора, которая чаще всего сопровождается взрывом. Литий-полимерные аккумуляторы являются модификацией литий-ионных аккумуляторов. Полимерный электролит менее взрывоопасен и в последнее время, по статистическим данным ряда сайтов, литий-полимерные аккумуляторы начинают твёрдо завоёвывать позиции на рынке продаж.

Литература.

1. Несложный способ восстановления работоспособности Li-Ion аккумуляторов от портативных устройств // <http://habrahabr.ru/post/239211/>
2. Какой аккумулятор лучше всего? // <http://iblog.net.ua/2013/02/07/kak-pravilno-obrashatsya-s-litij-ionnymi-akkumulyatorami/#ixzz3ZiWN97c>.
3. В чем разница между литий-ионным и литий-полимерным аккумулятором? // http://trashbox.ru/topics/36543/eto-interesno-2_v-chem-raznica-mezhdu-litij-ionnym-i-litij-polimernym-akkumulyatorom.
4. Литий-ионные аккумуляторы // <http://www.dig.by/book/export/html/10>.
5. Взрывоопасность литий-ионных батарей на ноутбуках // <http://hi-news.ru/computers/vzryivoopasnost-litij-ionnyih-batarey-na-noutbukah-video.html>.

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ И ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

М.А. Платонов, к.т.н., доцент, А. Серикбол, ст. гр. 10В20,

Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского

Томского политехнического университета

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

E-mail: aikosha94s@mail.ru

При оценке вероятности взрывоопасности металлургического производства необходимо учитывать специфические особенности: пользование большим количеством газообразных жидких и твердого дисперсного топлива, большая известность высокотемпературных технологических процессов, наличие большого количества расплавленного металла, преобразование взрывоопасных газов в результате металлургических процессов, большое использование разных взрывоопасных материалов, готовящихся временами на этих предприятиях. Большое применение взрывоопасных материалов, увеличение их химической активности, внедрение ряда новых технологий, объединённых с их применением, повышает вероятность образования и масштабы возможных последствий взрыва.

В металлургическом производстве в большинстве случаев к взрыву влекут преобразование химической и тепловой энергий. Взрывы с включением тепловой энергии сжатых газов или паров формируются при неправильной эксплуатации компрессоров, автоклавов, трубопроводов, баллонов и других видов оборудования, работающего под давлением. Проблема обозначения потенциальной взрывоопасности оборудования и оценка условий ее определения в этом случае не представляет какой либо трудности, а вопросы обеспечения безопасности разработаны в достаточной степени.

Обращающиеся в металлургическом производстве взрывоопасные материалы условно делят на 4 группировки:

- 1) смеси горючих газов с кислородом, воздухом или другими окислителями;
- 2) смеси паров легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих жидкостей (ПЖ) с воздухом или другими газообразными окислителями;
- 3) аэрозвеси или взвеси в какой-либо окислительной среде дисперсных горючих материалов;
- 4) конденсированные (целиком жидкие или твердые) взрывчатые системы.

Из взрывоопасных газов в металлургическом производстве чаще всего встречается водород, метан, оксид углерода, пропан, ацетилен. Относительная взрывоопасность этих газов определяется содержанием в них водорода и оксида углерода, а также метана.

Статистический анализ аварий и травматизма на металлургических предприятиях.

За последние годы количество чрезвычайных ситуаций техногенного характера по-прежнему остается на высоком уровне.

К наиболее тяжелым последствиям, приносящим материальный ущерб и групповые несчастные случаи, приводят аварии на взрывопожароопасных производствах, которые присущи любому металлургическому предприятию. По количеству аварий, связанных с взрывами и пожарами, металлургического производства находится на 2-м месте после объектов химии и нефтепереработки. Количество пожаров и взрывов в 4 раза меньше, нежели в нефтеперерабатывающей промышленности, но на много превышает их число в остальных отраслях.

Большая часть аварий происходит из-за прогара фурм в металлургических агрегатах, прогара гона, воздухопроводов доменных печей. Несмотря на тенденцию уменьшения количества аварий,