

# **Электронный вариант курса лекций**

## **«Современные химические источники тока»**

**Авторы:**

**доктор химических наук, профессор А.В. Чуриков**

**доктор химических наук, профессор И.А. Казаринов**

**Саратов – 2008**

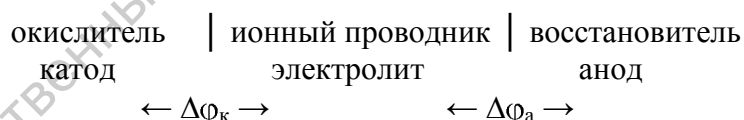
## Предмет курса. Определения.

Предмет настоящего курса – электрохимические системы, которые используются в современных химических источниках тока (ХИТ). Жизнь современного общества невозможно представить без использования ХИТ. Они нашли широчайшее применение как автономные источники электроэнергии для питания всевозможной электронной аппаратуры, компьютеров, радиотелефонов, часов и многого другого. Они незаменимы на транспорте, в автомобилях, в промышленности, в космических аппаратах, в военной технике и во многих других областях.

ХИТ – это устройство, в котором химическая энергия НЕПОСРЕДСТВЕННО превращается в электрическую энергию. Устройство для этого преобразования и будет называться «химическим источником тока» или «гальваническим элементом» или «электрохимическим элементом» или «электрохимической ячейкой». Все другие устройства предполагают ОПОСРЕДОВАННОЕ превращение химической энергии в электрическую энергию. Например, топливо сжигается, его химическая энергия превращается в тепло, за счет которого вода превращается в водяной пар, поток пара вращает турбину, которая генерирует электроэнергию.

Основой работы ХИТ является химическая реакция взаимодействия окислителя и восстановителя. В процессе взаимодействия окислитель, восстанавливаясь, присоединяет электроны, а восстановитель, окисляясь, отдает электроны. Чтобы энергия этой реакции не выделялась в виде тепла, а превращалась в электрическую энергию, процессы окисления и восстановления должны быть пространственно разделены. Электрохимическим методом можно также обратное преобразовать электрическую энергию в химическую и таким образом накапливать, аккумулировать электрическую энергию в химической форме. Перезаряжаемую электрохимическую ячейку многократного действия называют также «аккумулятор».

Простейшая электрохимическая ячейка состоит из двух электродов, разделенных проводником второго рода, т.е. ионным проводником или электролитом. Электролит необходим для предотвращения непосредственного перехода электронов от восстановителя к окислителю.



**Электродом** называют проводник первого рода, находящийся в контакте с ионным проводником. На границе между этими проводниками возникает скачок потенциала, называемый **электродным потенциалом**. Электрод, на котором протекает окисление восстановителя, называют **анодом**, электрод, на котором протекает восстановление окислителя – **катодом**. Совокупность окислителя, восстановителя и ионного проводника называется **электрохимической системой**.

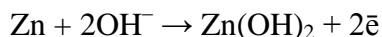
По принципу работы ХИТ подразделяют на **первичные, вторичные и топливные элементы**. Первичные ХИТ (гальванические элементы) – одноразовые, содержат активные вещества в электродах, а после полного расходования активных веществ источники становятся неработоспособными и требуют замены новыми. Самыми распространенными являются гальванические элементы цинк-диоксидмарганцевой электрохимической системы:



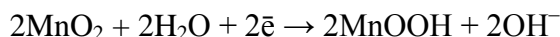
или



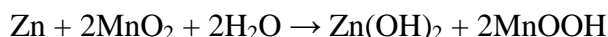
На отрицательном электроде (аноде) окисляется цинк



На положительном электроде (катоде) восстанавливается диоксид марганца

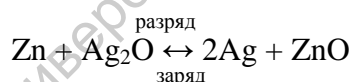


Обе электродные полуреакции являются СОПРЯЖЕННЫМИ – их скорости всегда равны. Суммарная реакция называется ТОКООБРАЗУЮЩЕЙ:



При этом электроны переносятся через внешнюю цепь от анода к катоду, гидроксид-ионы движутся в растворе от катода, где они образуются, к аноду, где они расходуются, но суммарная их концентрация не меняется. Цинк окисляется – переходит из состояния со степенью окисления 0 в степень окисления +2, а марганец восстанавливается – переходит из четырехвалентного в трехвалентное состояние. Почти все используемые в быту гальванические элементы являются цинк-диоксидмарганцевыми.

Вторичные ХИТ (**аккумуляторы**) после разряда, т.е. после израсходования активных масс могут быть приведены в рабочее состояние пропусканием электрического тока через элемент в обратном направлении. Если в рассмотренном выше примере заменить диоксид марганца (который при определенных условиях тоже может обратимо работать в водном растворе) на оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , мы получим цинк-серебряный аккумулятор, т.к. пара  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$  способна к обратимому окислению-восстановлению в водном щелочном растворе. Токообразующая реакция имеет вид



## Краткая теория химических источников тока

Термодинамика электрохимических элементов позволяет определить их **электродвижущую силу  $E$  (ЭДС)**. ЭДС – это теоретическая разность потенциалов между положительным и отрицательным электродами в отсутствие тока, т.е. когда элемент разомкнут. ЭДС однозначно связана с изменением энергии Гиббса токообразующей реакции

$$E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

$F = 96485$  Кл/моль – число Фарадея,  $n$  – число электронов, участвующих в токообразующей реакции (для вышеприведенной реакции  $n = 2$ ).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$
$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T \frac{\Delta S}{nF}$$

Температурный коэффициент ЭДС связан с изменением энтропии реакции

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$$

ЭДС равна разности равновесных электродных потенциалов двух электродов

$$E = E_+ - E_-$$

Равновесный электродный потенциал зависит от природы электродной реакции, температуры и активностей растворенных или газообразных веществ в соответствии с уравнением Нернста для окислительно-восстановительной реакции

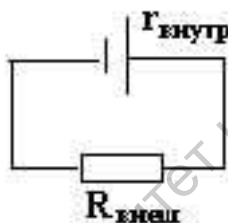
$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Ox}^{v_{Ox}}}{\prod a_{Red}^{v_{Red}}}$$

Например, для полуреакции на цинковом электроде равновесный потенциал равен

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{OH^-}^2}$$

Реальная разность потенциалов электродов разомкнутого элемента, называемая **напряжением разомкнутой цепи (НРЦ)**, может быть равна ЭДС, а может отличаться. Отличие обусловлено тем, что на электродах не устанавливаются равновесные потенциалы из-за протекания других (побочных) реакций, кроме основной реакции, для которой был проведен термодинамический расчет. Побочные реакции типично вредны, т.к. вызывают дополнительный расход реагентов и снижают напряжение элемента.

При подключении элемента к устройству нагрузки, т.е. при его замыкании на внешнюю нагрузку, образуется электрическая цепь



При этом напряжение изменяется, и изменяется тем в большей степени, чем больше сила тока, протекающего через элемент

$$U = E - \Delta\varepsilon - Jr_{внутр}$$

где  $U$  – напряжение элемента,  $\Delta\varepsilon$  – поляризация элемента,  $J$  (или  $I$ ) – сила тока,  $r_{внутр}$  – внутреннее сопротивление элемента. Таким образом, рабочее напряжение ХИТ всегда меньше, чем его ЭДС.

Поляризация  $\Delta\varepsilon$  может состоять в общем случае из электрохимической, химической и концентрационной составляющих:

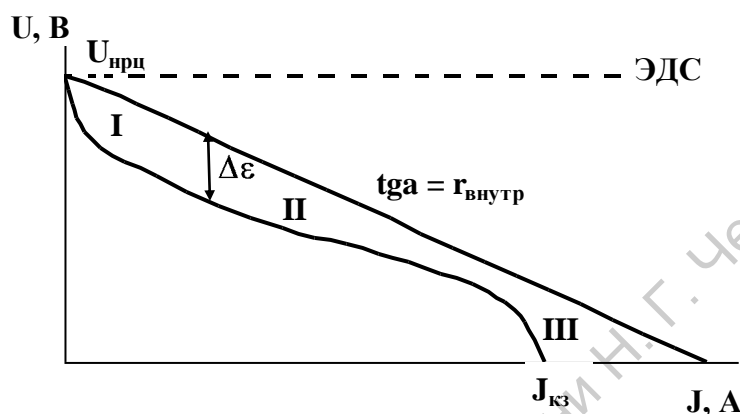
$$\Delta\varepsilon = \Delta\varepsilon_{эл} + \varepsilon_{хим} + \varepsilon_{конц}$$

Электрохимическая поляризация  $\Delta\varepsilon_{эл}$  обусловлена замедленностью собственно электрохимической реакции. Концентрационная поляризация  $\varepsilon_{конц}$  вызывается замедленностью стадий подвода реагентов к электродам и отвода продуктов реакции. Химическая поляризация  $\varepsilon_{хим}$  возникает, если электродный процесс сложный и включает химические стадии. Общий путь снижения всех составляющих поляризации и повышения таким образом напряжения ХИТ – увеличение удельной поверхности электродов, увеличение температуры и концентрации реагентов, применение каталитически активных электродов.

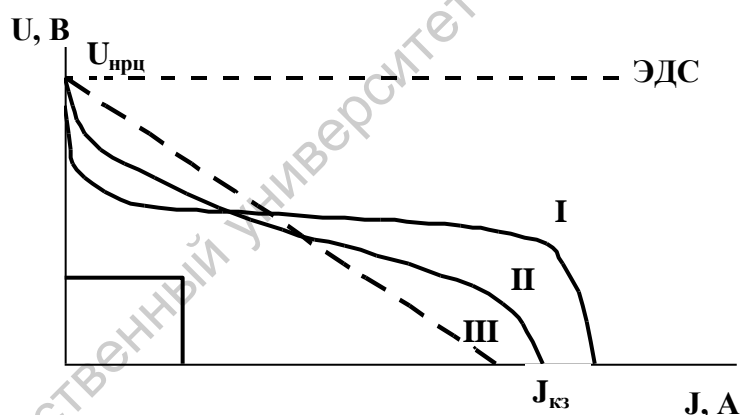
Графическое изображение зависимости напряжения ХИТ от силы тока называется **вольтамперной кривой** или **вольтамперной характеристикой (ВАХ)**. Кривая обычно имеет три участка: I и III – участки резкого изменения напряжения, II – участок примерно линейного изменения напряжения, как показано на рисунке. Аналитические формулы, описывающие ВАХ, весьма сложны.

В процессе работы ХИТ, т.е. в процессе его разряда возрастает поляризация элемента и уменьшается ЭДС (не всегда) из-за уменьшения концентрации исходных

веществ и увеличения концентрации продуктов реакции (по уравнению Нернста). Обычно также растет и внутреннее сопротивление. По этим причинам наблюдается неуклонное падение напряжения ХИТ во времени по мере разряда. Это наиболее типичное поведение, хотя бывают и исключения: начальный этап разряда может сопровождаться ростом напряжения ХИТ в основном из-за перераспределения составляющих поляризации и/или нагрева. Кривая изменения напряжения во времени называется **разрядной кривой** (**разрядной характеристикой**).



Типичная вольтамперная характеристика ХИТ (схематично).



Типичные формы разрядной характеристики ХИТ (схематично).

Разрядные кривые имеют разнообразный вид. До сих пор нет общепринятых теоретических уравнений разрядной кривой. Их характерные формы показаны на рисунке, в том числе I – плоская, II – пологая, III – линейная разрядная характеристика. Идеальная разрядная характеристика также приведена на рисунке, она имеет форму прямоугольника, т.е. весь разряд происходит строго при одном постоянном напряжении и резко заканчивается при 100%-ном исчерпании активных веществ в электродах. Постоянство вырабатываемого напряжения – вот что требуют потребители от ХИТ. Наиболее близка к такой форме плоская разрядная кривая, характеризуемая выраженным плато – **рабочим напряжением**, при котором происходит основная фаза разряда. Рабочее напряжение всегда меньше ЭДС и может быть неопределенным (когда разрядная характеристика близка к линейной).

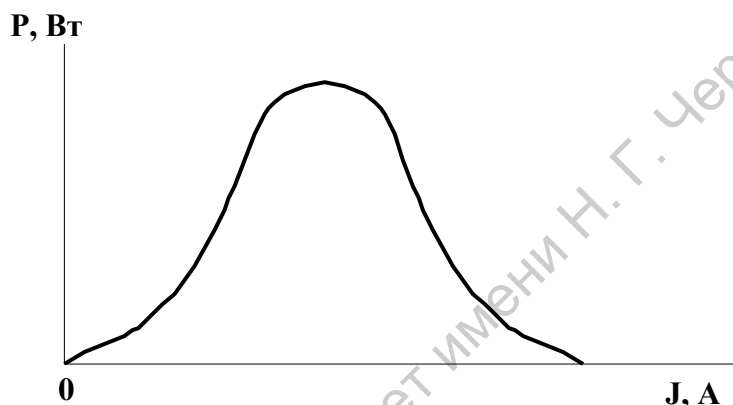
Кроме ЭДС, напряжения, ВАХ и разрядной кривой для характеристики электрохимических систем и конкретных типов ХИТ используют следующие параметры: **мощность  $P$** , **удельная мощность  $P_{уд}$** , **емкость  $Q$** , **удельная емкость  $Q_{уд}$** , **энергия  $W$**  и **удельная энергия  $W_{уд}$** . Мощность равна произведению силы тока на напряжение  $P = JU$  и измеряется в Ваттах:

1 Ватт = 1 Ампер × 1 Вольт = 1 Кулон × 1 Вольт / 1 сек = 1 Джоуль / 1 сек  
 Для измерения  $Q$  и  $W$  обычно применяются внесистемные единицы:

- емкость измеряют в Ампер-часах (А·ч). 1 А·ч = 1 А × 3600 сек = 3600 Кл;
  - энергию измеряют в Ватт-часах (Вт·ч). 1 Вт·ч = 1 Вт × 3600 сек = 3600 Дж.
- Удельная мощность определяется формулой

$$P_{уд} = \frac{UJ}{m} \text{ [Вт/кг]} \text{ или } P_{уд} = \frac{UJ}{V} \text{ [Вт/л]}$$

Все факторы, увеличивающие напряжение, приводят к повышению мощности ХИТ. Так как с увеличением тока напряжение элемента падает вплоть до нуля, мощность проходит через максимум при некотором среднем значении силы тока



Емкость ХИТ – наиболее широко используемая характеристика ХИТ. Емкостью называют **количество электричества (заряд)**, которое ХИТ способен выработать при разряде. Теоретическая емкость определяется по закону Фарадея

$$Q_{теор} = \frac{nFm}{M} \text{ [Кл]} \text{ или } \text{ [А·ч]}$$

Фактическая емкость равна теоретической или ниже из-за неполного использования активных веществ и расхода их на побочные процессы. Фактическая емкость может быть измерена путем полного разряда ХИТ постоянным током  $J$  в течение времени  $t$  и рассчитана по формуле

$$Q_{факт} = J \cdot t \text{ [А·ч]}$$

Удельная емкость измеряется в А·ч/г или в А·ч/л.

При разряде ХИТ на постоянную нагрузку (на постоянное внешнее сопротивление  $R$ ) ток непрерывно меняется во времени. В этом случае емкость (заряд) определяется интегрированием произведения  $J \cdot t$  и представляет собой площадь под разрядной кривой

$$Q = \int_0^t J dt = \frac{1}{R} \int_0^t U dt = \frac{U_{cp} t}{R} \text{ [Кл]} \text{ или } \text{ [А·ч]}$$

где  $U_{cp}$  – среднее разрядное напряжение, определяемое усреднением всех точек разрядной кривой. Обычно на гальваническом элементе или аккумуляторе указывается его рабочее напряжение (иногда также емкость). Так, емкость стартерных свинцовых аккумуляторов чаще всего составляет 40 – 60 А·ч.

Энергия  $W$ , которую вырабатывает ХИТ (т.е. энергия, которую он передает во внешнюю нагрузку, полезная энергия, энергозапас), равна произведению емкости на напряжение. Если бы электрохимические реакции в ХИТ протекали термодинамически обратимо, то теоретическая энергия была бы точно равна полезной работе  $\Delta G$ . Фактически количество вырабатываемой энергии, конечно, меньше  $\Delta G$ . Энергия определяется площадью под разрядной кривой. При разряде постоянным током  $J$

$$W = J \int_0^t U dt \approx U_{cp} J t = U_{cp} Q \quad [\text{Дж}] \text{ или } [\text{Вт}\cdot\text{ч}]$$

При разряде на постоянную внешнюю нагрузку  $R$  ток непрерывно меняется во времени.

Преобразуем формулу, используя закон Ома  $J = \frac{U}{R}$

$$W = \int_0^t J U dt = \frac{1}{R} \int_0^t U^2 dt \approx \frac{U_{cp}^2 t}{R} \approx U_{cp} Q \quad [\text{Дж}] \text{ или } [\text{Вт}\cdot\text{ч}]$$

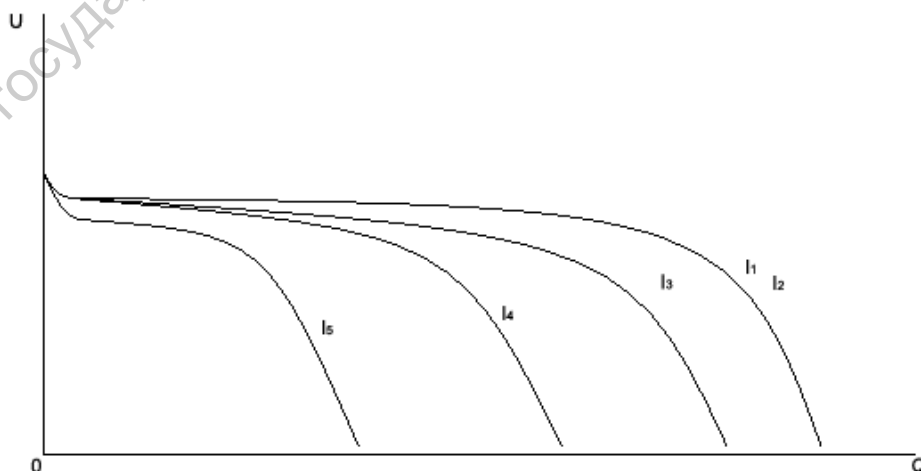
Необходимо четко понимать, что напряжение и ЭДС – всё, что измеряется в Вольтах, – являются **интенсивными** характеристиками, зависящими от внутренних свойств веществ, от их природы, но не от их количества. Поэтому ХИТ одной и той же электрохимической системы будут иметь одно и то же напряжение, независимо от массы и геометрических размеров ХИТ. Напротив,  $P$ ,  $W$  и  $Q$  – **экстенсивные** характеристики, пропорциональные количеству заложенных реагентов, следовательно, примерно пропорциональные массе или объему ХИТ. Для сравнения различных электрохимических систем используют удельную емкость

$$Q_{yd} = \frac{Q}{m} \quad [\text{А}\cdot\text{ч}/\text{кг}] \text{ или } Q_{yd} = \frac{Q}{V} \quad [\text{А}\cdot\text{ч}/\text{л}]$$

и удельную энергию (удельный энергозапас)

$$W_{yd} = \frac{W}{m} \quad [\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}] \text{ или } W_{yd} = \frac{W}{V} \quad [\text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{л}]$$

Хотя энергия (энергозапас)  $W$  важнее, чем емкость (заряд)  $Q$ , последняя употребляется чаще, поскольку 1) емкость легче измерить; 2) энергия сильно зависит от режима разряда, емкость зависит от него в меньшей степени.



Разрядную кривую можно представить как зависимость напряжения  $U$  от времени разряда  $t$ , обязательно указывая ток разряда  $I$ , а можно представлять в координатах  $U - Q$ . В этом случае кривая будет более универсальна, т.к. по идее одна и та же кривая должна

получаться при разных токах. На самом деле вырабатываемая емкость тоже зависит от тока, типичный характер зависимости показан на рисунке. Обычно чем ближе режим разряда к равновесному, чем меньше ток и чем длительнее разряд, тем выше емкость и особенно энергия.

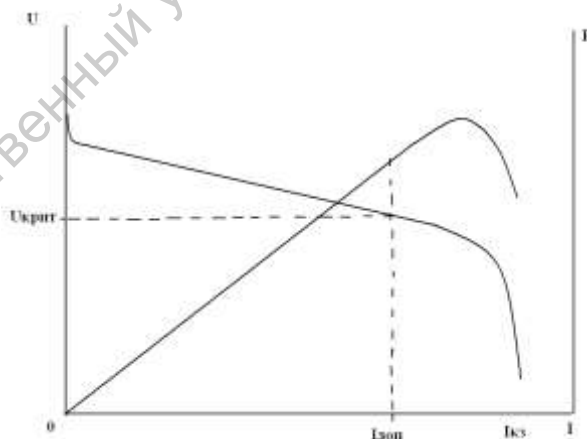
Таким образом, по мере увеличения силы разрядного тока снижаются напряжение ХИТ и его фактическая емкость. Поэтому емкость, указанная в документах на ХИТ (или в маркировке на его корпусе), – это **номинальная емкость**  $C$  или  $C^\circ$  (в А·час), относящаяся к номинальному режиму разряда, т.е. рекомендованному режиму разряда, такому, какой должен быть.

Предпринимались многочисленные попытки установить зависимость между фактической емкостью ХИТ и током разряда. Предложено много эмпирических уравнений, наиболее известна формула Пейкерта (1897 год)

$$Q = \frac{Q_0}{I^\alpha},$$

где  $0.2 < \alpha < 0.7$ . Однако параметры  $Q_0$  и  $\alpha$  зависят не только от типа ХИТ, но и от множества других факторов (например, температуры). Поэтому экстраполяция этой формулы за пределы изученного диапазона недопустима. С практической точки зрения идеально было бы, чтобы емкость вообще не зависела от тока, т.е. чтобы  $\alpha = 0$ .

Важной характеристикой любого ХИТ является максимально допустимый ток разряда и связанные с ним максимально допустимая мощность и критическое напряжение. Эксплуатация ХИТ при больших токах невозможна или нецелесообразна (например, из-за сильного снижения напряжения или из-за сильного разогрева). Кроме того используется понятие **тока короткого замыкания**  $I_{кз}$ . Как показано на рисунке, это наибольший ток, который способен генерировать гальванический элемент (когда внешнее сопротивление равно нулю). Поскольку току короткого замыкания соответствует нулевое напряжение  $U = 0$ , следовательно, ему соответствует также нулевая отдаваемая мощность  $P = 0$ . В этом режиме вся химическая энергия токообразующей реакции превращается в тепло внутри ХИТ.



Для перезаряжаемых ХИТ (аккумуляторов) важными электрическими характеристиками, кроме рассмотренных выше, являются также номинальное число зарядно-разрядных циклов и отдача по емкости  $M_Q$ .

$$M_Q = \frac{C}{Q_{\text{заряд}}} \leq 1$$

Так как часть сообщенного заряда  $Q_{\text{заряд}}$  тратится на побочные процессы, отдача по емкости обычно меньше единицы. Используют также отдачу по энергии  $M_W$ .

По определению реакции окисления называют анодными реакциями, реакции восстановления – катодными реакциями. Поэтому при разряде ХИТ анодом является отрицательный электрод «–», а катодом положительный электрод «+». Однако при заряде



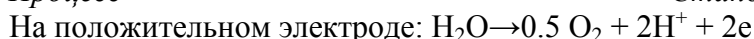
аккумулятора анод и катод меняются местами. Таким образом, термины «анод» и «катод» привязаны не к полярности электродов, а к направлению тока. Поэтому лучше пользоваться терминами «отрицательный электрод» и «положительный электрод».

Отметим важную роль электролиза воды в ограничении характеристик ХИТ с водным электролитом. Электролиз воды является одним из основных побочных процессов.

*Схема электролиза воды.*

*Процесс*

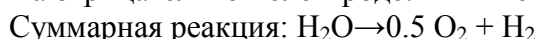
*Стандартный электродный потенциал*



$$E^{\circ}_+ = 1.229 \text{ В}$$



$$E^{\circ}_- = 0.000 \text{ В}$$

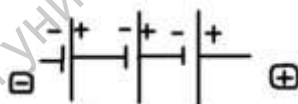


$$E^{\circ} = 1.229 \text{ В}$$

Эти реакции протекают параллельно с основной токообразующей реакцией, поэтому в принципе может идти и только одна из этих полуреакций (катодная или анодная), складываясь с основной полуреакцией. Разложение  $\text{H}_2\text{O}$  ограничивает возможное напряжение ХИТ с водным электролитом уровнем примерно 1.5 – 1.9 В. Действительно, большинство электрохимических систем с водным электролитом имеют напряжение ниже 2 В. Но за счет электродной поляризации этот диапазон может расширяться (пример – свинцовый аккумулятор, рабочее напряжение которого больше 2 В).

## Коммутация ХИТ

Если напряжение или емкость одного гальванического элемента недостаточна, несколько элементов соединяют в батарею (гальваническую батарею). Чаще всего используют **последовательное соединение**, при котором соединяются разноименные полюса (минус к плюсу)



При этом напряжение и ЭДС суммируются

$$U_{\text{бат}} = \sum_i U_i \quad E = \sum_i E_i$$

Почему суммируются? Разность потенциалов возникает на границе раздела «электрод | электролит». В единичном ХИТ таких границ две, их напряжения алгебраически суммируются. При последовательном включении нескольких ячеек все границы раздела «электрод | электролит» включаются друг за другом, и в сумму нужно алгебраически включать все эти границы. Количество элементов не ограничено. Например, в 1803 г. был изготовлен Вольтов столб из 2100 элементов!

В батарею можно соединять только одинаковые элементы из-за непредсказуемых последствий соединения разных элементов. Но и в этом случае причиной выхода батареи из строя обычно является нефункционирование одного из последовательных элементов.

Общая емкость батареи из  $n$  элементов равна емкости одного элемента:

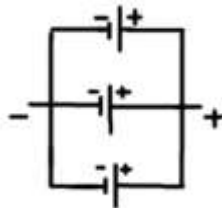
$$U_{\text{бат}} = nU, \quad Q_{\text{общ}} = Q$$

Энергия же возрастает в  $n$  раз:

$$W = U_{\text{бат}} Q_{\text{бат}} = nUQ = nW$$

**Параллельное соединение** применяется для увеличения силы тока, что требуется реже, поскольку этого можно добиться, используя более крупные ХИТ. При параллельном

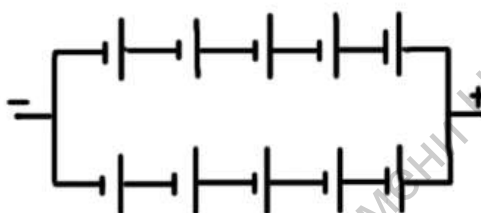
соединении допустимо соединять вместе только одинаковые полюса (плюс к плюсу, минус к минусу). Здесь тем более все элементы должны быть одинаковыми.



При этом суммируются емкость и энергия, а общее напряжение равно напряжению единичного элемента

$$U_{\text{бат}} = U_{\text{э}}, Q_{\text{общ}} = nQ, W_{\text{общ}} = nW$$

Наконец, возможна **комбинированная коммутация**, например:



Для приведенной на рисунке схемы  $U_{\text{бат}}=4U_{\text{э}}, Q_{\text{бат}}=2Q_{\text{э}}, W_{\text{бат}}=8W_{\text{э}}$ .

## Общие требования к химическим источникам тока

На основе предыдущего краткого изложения можно сформулировать общие требования к химическим источникам тока. Итак, ХИТ должны иметь

- как можно более высокие значения удельных параметров,
- как можно более широкий температурный интервал работоспособности,
- как можно более высокое напряжение,
- по возможности невысокую стоимость единицы энергии,
- для аккумуляторов – также высокий ресурс (большое число циклов),
- стабильность напряжения,
- сохранность заряда,
- безопасность,
- необслуживаемость или простота обслуживания.

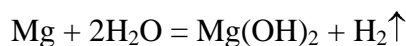
## Направления развития электрохимических систем

Теоретически источники тока можно построить на основе любой окислительно-восстановительной реакции. На практике набор требований ограничивает круг используемых веществ. В итоге всего исследовано более 500 электрохимических систем, перспективных для возможного применения в ХИТ, и только 40 – 50 из них дошли до стадии практической реализации. Наиболее известные ХИТ созданы на основе электрохимических систем Pb-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-PbO<sub>2</sub> (свинцовый кислотный аккумулятор), Cd-KOH-NiOOH (никель-кадмиевый щелочной аккумулятор), Fe-KOH-NiOOH (никель-железный щелочной аккумулятор), уже упоминавшихся Zn-H<sub>2</sub>O-MnO<sub>2</sub>, Zn-H<sub>2</sub>O-Ag<sub>2</sub>O, Zn-H<sub>2</sub>O-HgO и некоторых других. Это так называемые традиционные источники тока с водным электролитом, широко применяемые до настоящего времени. Вместе с тем, если учесть требования высокого напряжения и высоких удельных характеристик, то необходимо

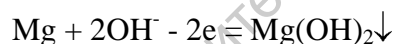
выбирать окислитель с как можно более положительным электродным потенциалом, а восстановитель – с как можно более отрицательным. Наиболее отрицательные значения потенциалов имеют щелочные и щелочноземельные металлы. Примеры даны в этой таблице вместе с теоретическими величинами удельной энергии и относительной ценой

№	Реакция ионизации	$E^0$ , В	$Q_{уд.}^{теор.}$ А·ч/кг	Относит. цена за 1 А·ч
1	$Li - e = Li^+$	-3.04	3850	20
2	$Mg - 2e = Mg^{2+}$	-2.37	2100	1
3	$Al - 3e = Al^{3+}$	-1.66	2980	0.5
4	$Cd - 2e + 2OH^- = Cd(OH)_2$	-0.81	440	20
5	$Zn - 2e = Zn^{2+}$	-0.76	830	1
6	$Pb + SO_4^{2-} - 2e = PbSO_4$	-0.36	260	2

Однако применение восстановителей, потенциалы которых отрицательнее потенциала водородного электрода, осложняется протеканием в водных растворах реакции вытеснения водорода из воды, например,



Часть восстановителя тратится бесполезно на протекание этой побочной реакции. Взаимодействие металла и воды обычно протекает не напрямую, а по электрохимическому механизму, т.е. с разделением анодной и катодной полуреакций



в результате чего на электроде устанавливается смешанный потенциал, лежащий между потенциалами окисления восстановителя и катодного выделения водорода, что приводит к снижению НРЦ по сравнению с ЭДС.

Для свинца, кадмия и цинка, электродные потенциалы которых ненамного отрицательнее потенциала выделения водорода, скорость взаимодействия с водой невелика. Но для сильно электроотрицательных восстановителей, таких как щелочные металлы, щелочноземельные металлы и алюминий, скорость взаимодействия с водой может быть очень большой. Несмотря на все эти проблемы, работы по созданию ХИТ со всевозможными электроотрицательными восстановителями велись на протяжении всего XX века и продолжают до сих пор. Ведутся разработки по созданию ХИТ с анодом из К, Na, Mg, Ca, Al. Однако до серийного многомиллионного коммерческого выпуска пока дошли только литиевые ХИТ.

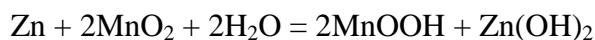
### Источники тока с цинковым анодом.

Цинк – очень удобный реагент для ХИТ: он является хорошим восстановителем с достаточно отрицательным потенциалом, коррозионно довольно устойчив в водных растворах, сравнительно дешев и нетоксичен. Теоретическая удельная емкость цинка составляет 830 А·ч/кг – это большая величина, больше только у легких щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия. Цинковые аноды использовались еще в Вольтовом столбе и продолжают оставаться основными до сих пор.

### Марганцево-цинковые элементы

Ежегодно в мире их производят более 10 млрд. штук. По некоторым сведениям, 90% всех выпускаемых в мире ХИТ – это система Zn-MnO<sub>2</sub>. Их широкое распространение

связано с удачным сочетанием качеств: 1) относительная дешевизна; 2) удобство в эксплуатации; 3) приемлемая сохраняемость; 4) приемлемые электрические характеристики. Недостаток – падение рабочего напряжения по отношению к НРЦ, что связано с природой  $\text{MnO}_2$ -катада и проявляется во всех системах, содержащих  $\text{MnO}_2$ . Выше мы уже рассматривали токообразующую реакцию этой системы:



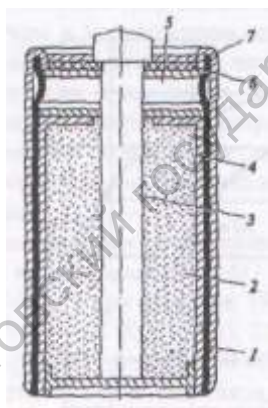
Механизм электрохимического восстановления  $\text{MnO}_2$  сложен, поэтому данная токообразующая реакция не единственная, её следует рассматривать лишь как первое приближение. Для нее  $E \approx 1.7$  В, фактически НРЦ  $\approx 1.55 - 1.85$  В.

Для одноэлектронного восстановления  $\text{MnO}_2$  теоретическая удельная емкость 308 А·ч/кг. Существует несколько модификаций  $\text{MnO}_2$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\eta$ ,  $\lambda$ . В элементах  $\text{Zn-MnO}_2$  используются пиролюзит (природная руда,  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ), гамма-активированный пиролюзит (ГАП,  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ ), электролитический диоксид марганца (ЭДМ,  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ , полученный электролизом раствора  $\text{MnSO}_4$ ) и химический диоксид марганца (ХДМ,  $\eta$ - $\text{MnO}_2$ , полученный разложением  $\text{KMnO}_4$ ). Качество материала возрастает в этом ряду.

## Система $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl}, \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2$ (элемент Лекланше)

Элементы Лекланше (солевые батарейки) являются основным типом первичных ХИТ уже более 100 лет. Очень долго они были самыми распространенными, но с 1998 года их производство начало сокращаться. Ряд стран (например, США) полностью перешли на выпуск щелочных элементов  $\text{Zn-MnO}_2$ , т.к. солевым элементам присущи серьезные недостатки: 1) резкое снижение напряжения при разряде, что приводит к почти линейно падающей разрядной характеристике; 2) резкое ухудшение параметров при отрицательной температуре и при увеличении токовой нагрузки; 3) не выдерживают импульсных режимов разряда.

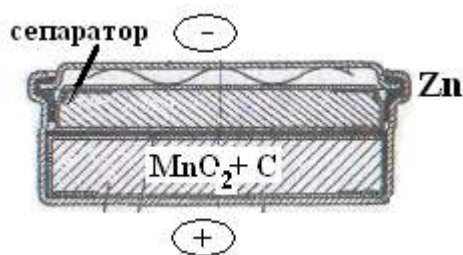
**Конструкция.** Конструктивно  $\text{Zn-MnO}_2$  чаще всего выпускаются в двух вариантах: «цилиндрическом» и «дисковом» (называемом также монетной или пуговичной конструкцией). Здесь показан разрез цилиндрического набивного элемента:



- 1 – отрицательный электрод (Zn)
- 2 – положительный электрод – брикет из спрессованной активной массы ( $\text{MnO}_2 + \text{углерод}$ ), увлажненный электролитом ( $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{загуститель (крахмал)}$ ), в центре которого расположен токоотвод
- 3 – угольный стержень
- 4 – бумажный сепаратор с электролитной пастой
- 5 – газовая камера для сбора газов, выделяющихся при разряде и саморазряде
- 6 – изоляционная прокладка
- 7 – полимерный или картонный футляр

Снаружи находится пластиковый или картонный футляр, или же дополнительный стальной корпус. Почти всё внутреннее пространство занято катодом, тем не менее, данная конструкция является **катодноограниченной**, т.к. здесь  $\text{Zn}$  – конструкционный материал, взятый в избытке, анод не расходуется полностью.

В дисковых элементах со стальным корпусом (см. рисунок) цинк не является конструкционным материалом и его требуется в 2 – 3 раза меньше.



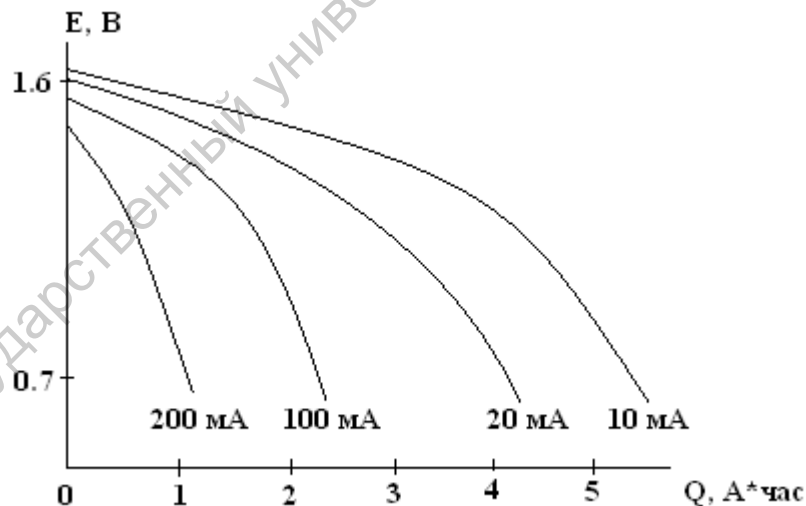
### Обозначение типоразмеров цилиндрических ХИТ

Ø, мм	Высота, мм	Объем, см <sup>3</sup>	МЭК*	США	Россия
10.5	3		R08	O	
10.5	44.5		R03	AAA	
14.5	50.5	8.34	R6	AA	316
26.2	50		R14	C	343
34.2	61.5	56.5	R20	D	373

\*МЭК – международная электротехническая комиссия.

Для цилиндрических и дисковых (пуговичных) элементов используется также система обозначений из 4 или 5 цифр, например: типоразмер 1225 означает Ø 12 мм, h = 2.5 мм, типоразмер 18650 = Ø 18 мм, h = 65.0 мм.

**Характеристики Zn - MnO<sub>2</sub> элементов.** Для Zn - MnO<sub>2</sub> элементов характерна сильная зависимость разрядной емкости от тока. Поэтому понятиями «номинальная емкость» и «номинальный ток» пользуются редко.

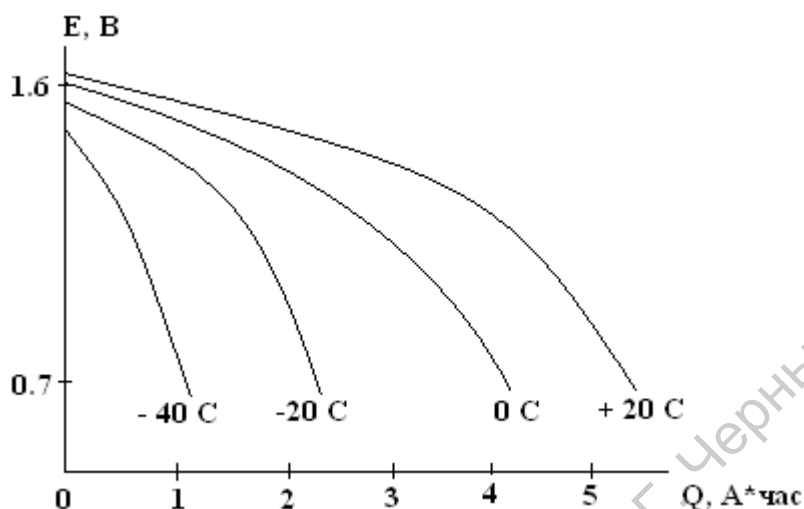


Разрядные кривые элемента 373 при комнатной температуре ( $V = 56.5 \text{ см}^3$ ,  $W = 5.6 - 7.3 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$ ,  $Q = 3.8 - 4.9 \text{ А}\cdot\text{ч}$ ).

Элемент 316 с объемом  $8.34 \text{ см}^3$  должен иметь энергию примерно  $0.8 - 1 \text{ Вт}\cdot\text{ч}$ , емкость  $0.5 - 0.7 \text{ А}\cdot\text{ч}$ . Удельная энергия системы Zn-MnO<sub>2</sub> составляет  $50 - 85 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  или  $100 - 165 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{л}$ . Это невысокие показатели. Тем не менее, относительная дешевизна элемента – это его основное преимущество.

Температурный предел работоспособности элементов Лекланше около  $-20^\circ\text{C}$  (ниже не работают). Сохранность заряда (емкости) – от нескольких месяцев до  $1 - 3$  лет. Сохранность сильно зависит от температуры хранения ( $2 - 3$  месяца при  $45^\circ\text{C}$

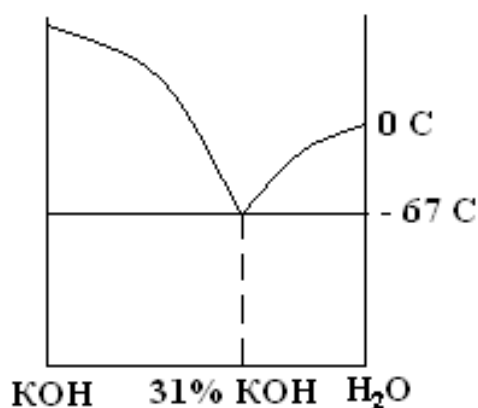
приравниваются к 1 году при 25<sup>0</sup>С). При -20<sup>0</sup>С могут храниться годами без существенного снижения показателей.



Разрядные характеристики элемента 373 при различных температурах ( $I = 10 \text{ мА}$ ).

### Система Zn | KOH | MnO<sub>2</sub>

В других электрохимических системах с Zn анодом используется щелочной электролит. Это, как правило, концентрированный раствор KOH (25 – 40 масс. % KOH или 6 – 10 моль/л). Реже – 25% раствор NaOH (6 моль/л). В ХИТ всегда применяются высококонцентрированные или насыщенные растворы. Причины: 1) исходя из общих химических принципов, скорость процессов растет с ростом концентрации; 2) более прозаическая – расширение температурного диапазона в сторону низких температур требует незамерзающего электролита, поэтому лучше использовать эвтектические смеси. Для системы KOH – H<sub>2</sub>O эвтектика приходится на 31 масс.% KOH (см. рисунок) и имеет  $t_{\text{зам.}} = -67^{\circ}\text{C}$ . Максимум электропроводности приходится на 25 – 35 масс.% KOH в зависимости от температуры.



Сейчас Zn - MnO<sub>2</sub> элементы всё больше выпускаются со щелочным электролитом (паста 30% KOH + загуститель). Их удельные характеристики ~ в 1.5 раза выше (80 – 125 Вт·ч/кг и 180 – 330 Вт·ч/л), чем солевых. Другие преимущества щелочных элементов: нет такого сильного падения емкости с током разряда и с температурой. В результате они могут быть лучше в 5 раз при разряде повышенным током. Сохранность заряда также лучше, чем у элементов Лакланше. Кроме того, щелочные элементы допускают повторный заряд после неглубокого разряда (не более 1/4 номинальной емкости).

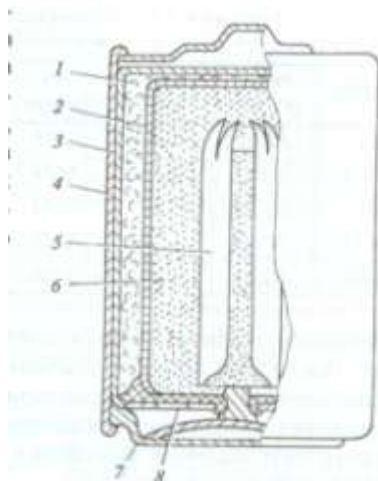
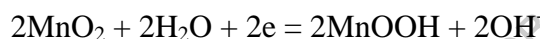
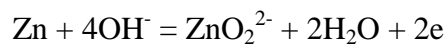


Рис. 2.3.1. Схема конструкции цилиндрического элемента с щелочным электролитом:

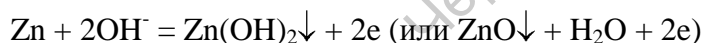
1 — катод, 2 — сепаратор с электролитом, 3 — корпус, 4 — футляр, 5 — токоотвод, 6 — анод, 7 — дно, 8 — прокладка

При их изготовлении используется другая технология и более качественные и дорогие материалы, поэтому они дороже. На корпусе изделия указано, как правило, щелочная или солевая система используется.

Реакция анодного растворения цинка в щелочном растворе связана с расходом щелочи, которая не компенсируется в катодном процессе на другом электроде.



После насыщения раствора цинкатом, идет вторичный процесс с образованием нерастворимого гидроксида или оксида

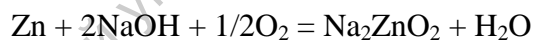


В этом случае в суммарном процессе щелочь уже не расходуется.

Существует также **воздушно-цинковые элементы**  $\text{Zn} | \text{NaOH} | \text{O}_2$  (на углеродном электроде с нанесенным катализатором восстановления кислорода) с ЭДС  $\approx 1.4$  В (например, элемент «Крона») и суммарным токообразующим процессом

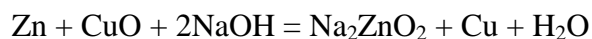


или



## Система $\text{Zn} | \text{NaOH} | \text{CuO}$

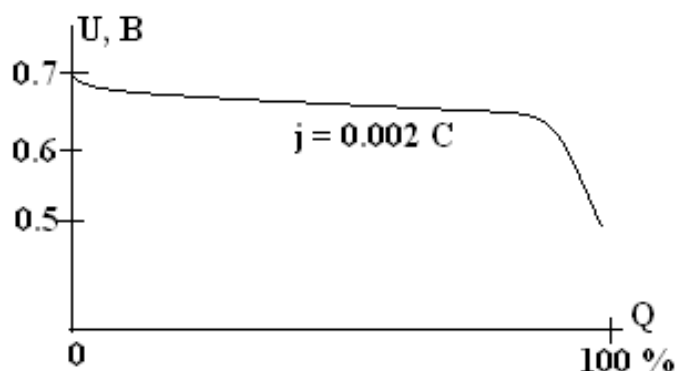
Выпускаются уже более 100 лет. Токообразующая реакция в медно-цинковых элементах имеет вид



с ЭДС = 1.058 В. Оксид меди восстанавливается до металлической меди, причем механизм реакции довольно сложен и протекает через стадию образования оксида одновалентной меди  $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ .

Фактически НРЦ = 0.9 – 1.0 В. Удельная энергия очень мала: всего 35 – 40 Вт·ч/л или 25 – 30 Вт·ч/кг. Медно-цинковые элементы выпускаются в виде элементов большой емкости (до 1000 А·ч) для систем железнодорожной сигнализации, связи и т.д. Имеют баночную конструкцию: электроды погружены в большой объем щелочи.

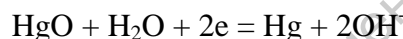
Разрядное напряжение составляет 0.6 – 0.7 В. Предназначены для длительных разрядов малым током (до 3 мА/см<sup>2</sup>). Несмотря на низкое напряжение разряда и низкие удельные показатели,  $\text{Zn}|\text{CuO}$ -элементы используются в больших количествах в технике и на транспорте благодаря своей безотказности при длительной работе, стабильности напряжения и дешевизне. Саморазряд их ничтожен и они могут работать 10 – 15 лет при температурах до  $-10^\circ\text{C}$ .



Разрядная характеристика Zn/CuO элемента (схематично).

## Система Zn | KOH | HgO

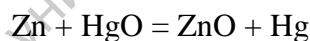
Ртутно-цинковые (РЦ) элементы были разработаны в годы Второй мировой войны. Широко выпускаются до сих пор, в том числе для питания различной портативной электроники. В качестве электролита используется 40% раствор KOH (им пропитан сепаратор). Катодная полуреакция имеет вид



анодная полуреакция на цинке та же самая, что и в других щелочных системах

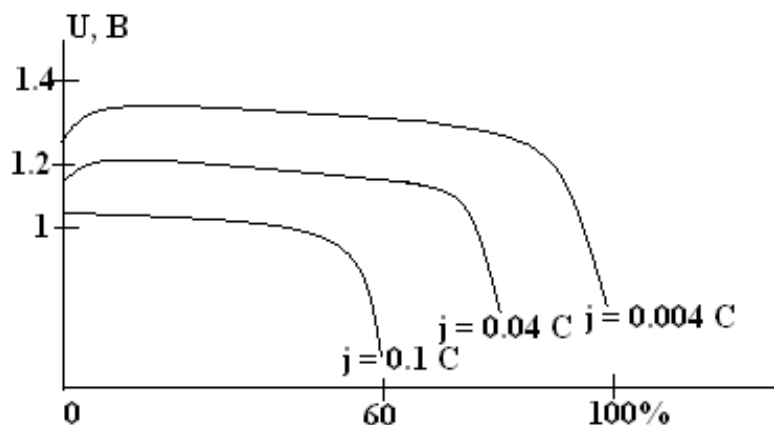


Суммарная токообразующая реакция



Ртутно-цинковые элементы имеют очень стабильное НРЦ, точно равное ЭДС =  $1.352 \pm 0.002$  В, которое почти не зависит от степени разряженности и от температуры. Поэтому эти элементы применяются также как эталоны напряжения.

Элементы выпускаются в виде герметичных элементов малой емкости – от 0.05 А·ч до 15 А·ч. Конструкция дисковая (пуговичная). Активная масса положительного электрода состоит из красной модификации HgO, смешанной для электропроводности с 5 – 15 масс.% графита. Активная масса отрицательного электрода – спрессованный порошок цинка. Элементы выпускают анодноограниченными, т.е. HgO находится в избытке (для безопасности при переразряде). Разрядные характеристики хорошие.



Разрядные характеристики Zn/HgO элемента при разной токовой нагрузке (схематично).



Ртутно-цинковые элементы рассчитаны на длительный разряд малыми токами. Основные достоинства – 100% использование активных веществ, малогабаритность, очень высокая стабильность разрядного напряжения, довольно высокая удельная энергия (100 – 120 Вт·ч/кг) и самая высокая среди традиционных ХИТ объемная удельная энергия (400 – 500 Вт·ч/л). Последнее достигается за счет высокой плотности материалов и плотной сборки. Высокая сохраняемость – 5 – 10 лет при обычной температуре. Недостатки – высокая стоимость и токсичность ртутного сырья.

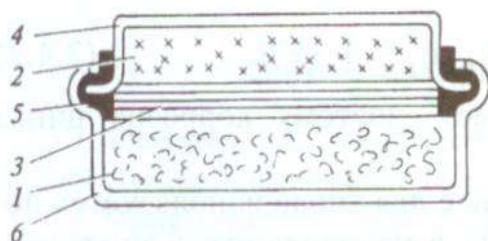


Рис. 2.4.1. Схема дискового РЦ-элемента:

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

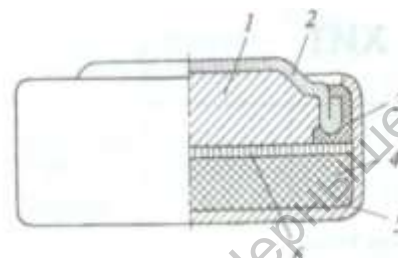


Рис. 2.5.1. Конструкция дискового СЦ-элемента:

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

## Система Zn | КОН | AgO (Ag<sub>2</sub>O)

Серебряно-цинковые (СЦ) источники тока являются аккумуляторами, т.е. перезаряжаемыми. Начали выпускаться в 1940-х годах и получили распространение в основном в специальных областях; в авиации, ракетной и космической технике и др. Причина – высокая стоимость. Серебряно-цинковые аккумуляторы (СЦА) содержат примерно 4 – 5 г Ag на 1 А·ч, поэтому используются только в случаях, когда другие варианты ХИТ непригодны, и важность поставленной цели оправдывает большие затраты. Электролит – 40% КОН, насыщенный K<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>.

Элементы выпускаются в разряженном виде, так что сначала делается первичный заряд. На положительном электроде при заряде протекает следующий процесс:

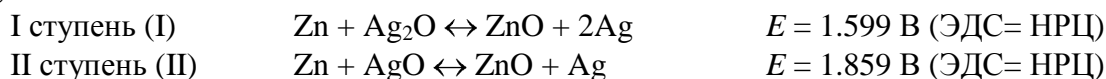


После окисления примерно трети или половины всего серебра процесс по I ступени внезапно прекращается и начинает идти реакция по II ступени при другом напряжении (большем на 0.3 Вольт):



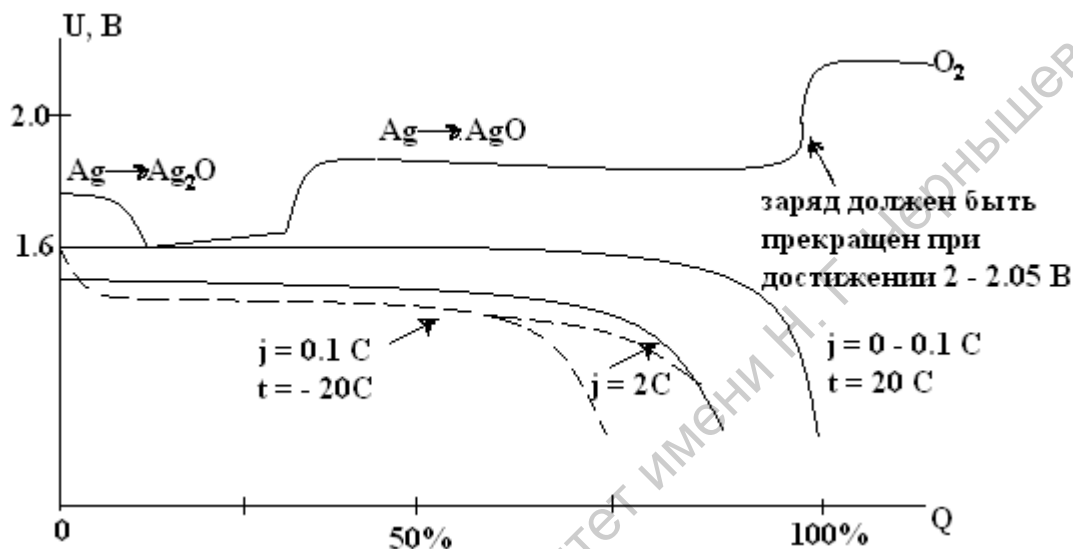
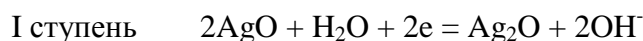
После расхода почти всего серебра происходит новый резкий рост напряжения, и начинается электролиз воды с выделением кислорода. Эти процессы четко разделены на разрядной кривой.

На отрицательном Zn электроде протекают те же реакции, что и в других щелочных системах, так что суммарные токообразующие реакции при заряде и разряде следующие:



НРЦ полностью заряженного СЦА определяется реакцией (II) и равно 1.86 В. НРЦ частично разряженного СЦА определяется реакцией (I) и равно 1.6 В.

Разряд положительного электрода также протекает ступенчато, что отражается на разрядной кривой ступенькой:

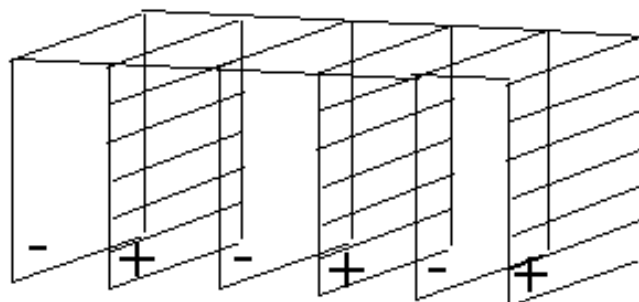


Зарядные и разрядные характеристики СЦА при различных токовых нагрузках и температурах (схематично).

При увеличении тока разряда до 2С (это очень большая токовая нагрузка, соответствующая полному разряду за ½ часа) емкость аккумуляторов меняется очень мало, что является большим достоинством данного типа ХИТ. СЦА допускают разряд как малыми, так и очень большими токами (в последнем случае длительность разряда ограничивается в основном перегревом аккумулятора).

Удельные параметры СЦА составляют 90 – 130 Вт·ч/кг и 180 – 200 Вт·ч/л – это очень высокие цифры для вторичных систем (например, у свинцовых аккумуляторов в 5 – 10 раз меньше). Сейчас этот уровень превышен лишь для металл-гидридных и литий-ионных аккумуляторов, о которых речь пойдет ниже. Ресурс СЦА составляет от 30 до 200 зарядно-разрядных циклов (в зависимости от конструктивного варианта и условий эксплуатации), срок службы до 2 лет. Работоспособны до  $-40^{\circ}\text{C}$ , заметное снижение емкости начинается с  $-20^{\circ}\text{C}$ .

**Конструкция** – дисковое или призматическое баночное исполнение. Очень плотно собранный электродный блок находится в пластиковом корпусе (банке). Чередующиеся положительные и отрицательные пластины разделены сепараторами и электрически скоммутированы друг с другом.



Положительный электрод изготавливают прессованием серебряного порошка, отрицательный – прессованием смеси  $Zn + ZnO +$  связующее. Особенность эксплуатации СЦА – он должен храниться в разряженном состоянии. Опасен перезаряд.

Вариант СЦА – замена цинкового отрицательного электрода на кадмиевый. Токообразующая реакция в этом случае практически та же самая (с заменой  $Zn$  на  $Cd$ ). Цена такого аккумулятора еще выше, а удельная энергия вдвое ниже ( $70 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$  и  $130 \text{ Вт}\cdot\text{ч/л}$ ). Достоинством является высокий ресурс – более 300 циклов.

## Система $Pb \mid H_2SO_4 \mid PbO_2$ (свинцовый аккумулятор)

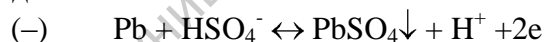
Свинцовый аккумулятор (СА) является наиболее распространенным в настоящее время вторичным ХИТ. Более половины всего мирового производства свинца расходуется на изготовление свинцовых аккумуляторов. Широкое распространение этих аккумуляторов обусловлено их относительной дешевизной и довольно хорошими показателями в работе. Они обладают высоким и стабильным напряжением, мало меняющимся с температурой и с токами нагрузки (хотя сильнее, чем у СЦА). Ресурс составляет от 100 до 1000 циклов, а для некоторых типов СА – более 1000 циклов.

Первый действующий образец свинцового аккумулятора был создан в 1859 году, серийно СА выпускаются с конца XIX века. Токообразующие полуреакции следующие (с учетом того, что в концентрированном растворе  $H_2SO_4$  диссоциирует только по первой ступени):

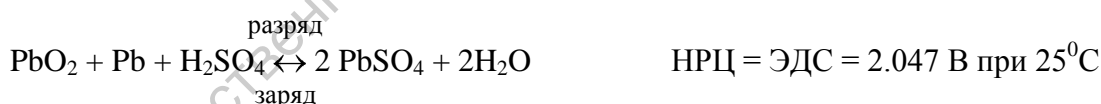
на положительном электроде



на отрицательном электроде



суммарная токообразующая реакция



Для  $Pb/PbO_2$ -системы НРЦ точно равно ЭДС. В свою очередь ЭДС зависит от концентрации электролита в соответствии с уравнением Нернста (с учетом того, что в концентрированных растворах активность воды отличается от единицы):

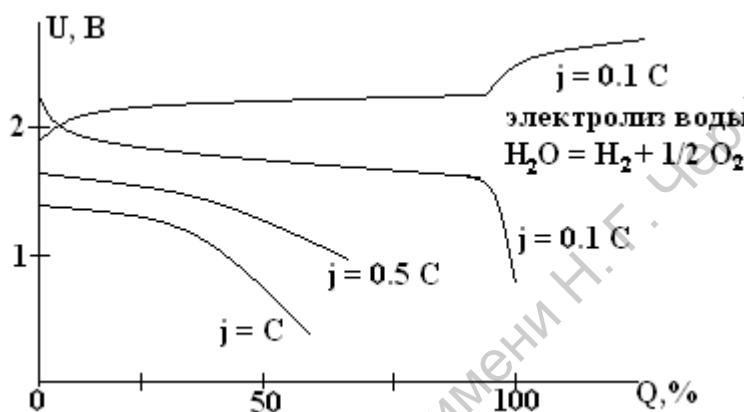
$$E = 2.041 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_2SO_4}}{a_{H_2O}}$$

Согласно токообразующей реакции, при разряде СА расходуется большее количество  $H_2SO_4$ , при заряде СА кислота вновь образуется. Степень снижения концентрации электролита для данного аккумулятора однозначно связана с количеством протекающего электричества. Поэтому измерение плотности электролита служит точным средством определения степени заряженности аккумулятора. В этом отношении СА выгодно отличается от других систем. Обычно рекомендуемая плотность электролита для стартерных аккумуляторов  $1.25 \text{ г/см}^3$  в летний период и  $1.28 \text{ г/см}^3$  в зимний период. В общем случае плотность электролита может меняться от  $1.30 \text{ г/см}^3$  до  $1.20 \text{ г/см}^3$ . Этим величинам плотности  $\rho$  соответствуют концентрации, активности и напряжения в соответствии с таблицей:

$\rho, \text{г/см}^3$	$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{масс. \%}$	$C, \text{М}$	$a_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	$a_{\text{H}_2\text{O}}$	ЭДС, В
1.20	28	3.43	1.14	0.78	2.059
1.30	40	5.31	34.6	0.57	2.154

При полном разряде концентрация электролита падает до 12 – 20 масс.%,  $\rho < 1.15 \text{ г/см}^3$ , НРЦ  $\leq 2 \text{ В}$ .

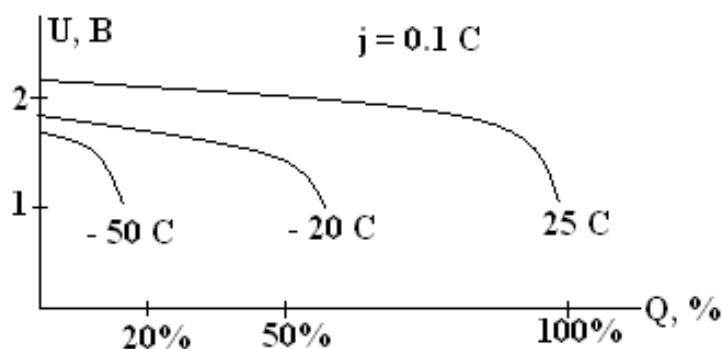
Свинцовые аккумуляторы выпускают средне- и крупногабаритными и подразделяют на стартерные (5 – 200 А·ч), тяговые (40 – 1200 А·ч) и стационарные (5 – 5000 А·ч). Типичные зарядные и разрядные кривые СА имеют вид.



Зарядные и разрядные характеристики СА при различной токовой нагрузке (схематично).

Конечное напряжение разряда ниже начального на 0.2 В и составляет 1.8 В для малых токов и 1.2 – 1.5 В для больших. Вторая половина заряда может сопровождаться выделением  $\text{O}_2$  на положительном электроде, поэтому отдача по емкости будет меньше 1. Для достижения полного заряда его продолжают после скачка напряжения до 2.6 – 2.7 В при обильном выделении  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  на обоих электродах.

Недостатки СА: емкость довольно сильно зависит от тока. Изменение емкости весьма заметно даже при  $j = 0.05 - 0.2 \text{ С}$  (см. рисунок вверху). Емкость довольно сильно зависит от температуры (см. рисунок внизу). При большой плотности тока эта зависимость еще более резкая. Эту зависимость можно улучшить, увеличив концентрацию  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , на чем основана рекомендация увеличивать плотность электролита в зимнее время.



Зарядные и разрядные характеристики СА при различной температуре (схематично).

В стартерном режиме аккумуляторы работоспособны до  $-30^\circ\text{С}$ . Аккумуляторы заряжают в многоступенчатом режиме с уменьшением тока, так как активная масса электродов портится от сильного газовыделения. Можно заряжать и потенциостатически при  $U = 2.2 - 2.5 \text{ В}$ . Современные зарядные устройства обеспечивают оптимальный режим эксплуатации ХИТ.

Нормальное состояние свинцового аккумулятора – полностью заряженное. Хранить СА разряженным недопустимо. Глубокий разряд свинцового аккумулятора очень вреден для него. До недавнего времени СА требовали обслуживания в виде доливки воды в электролит (в электролит можно доливать только дистиллированную воду взамен испарившейся и разложившейся). В последние годы выпускаются герметизированные необслуживаемые СА.

Удельная энергия невелика: 10 – 40 Вт·ч/кг или 50 – 90 Вт·ч/л (для различных типов). Ресурс стартерных СА составляет обычно 3 – 5 лет (200 – 400 циклов, хотя измерять ресурс в циклах здесь не вполне корректно, поскольку в стартерном режиме аккумулятор не выполняет полных циклов разряд/заряд), ресурс тяговых и стационарных СА – до 1000 – 2000 циклов.

Конструкция – призматический баночный пластиковый моноблок. Моноблок разделен на отдельные ячейки, соединенные последовательно. 12 В-аккумулятор состоит из 6 таких ячеек. В каждой находится электродный блок, состоящий из вертикальных положительных и отрицательных пластин, погруженных в электролит.

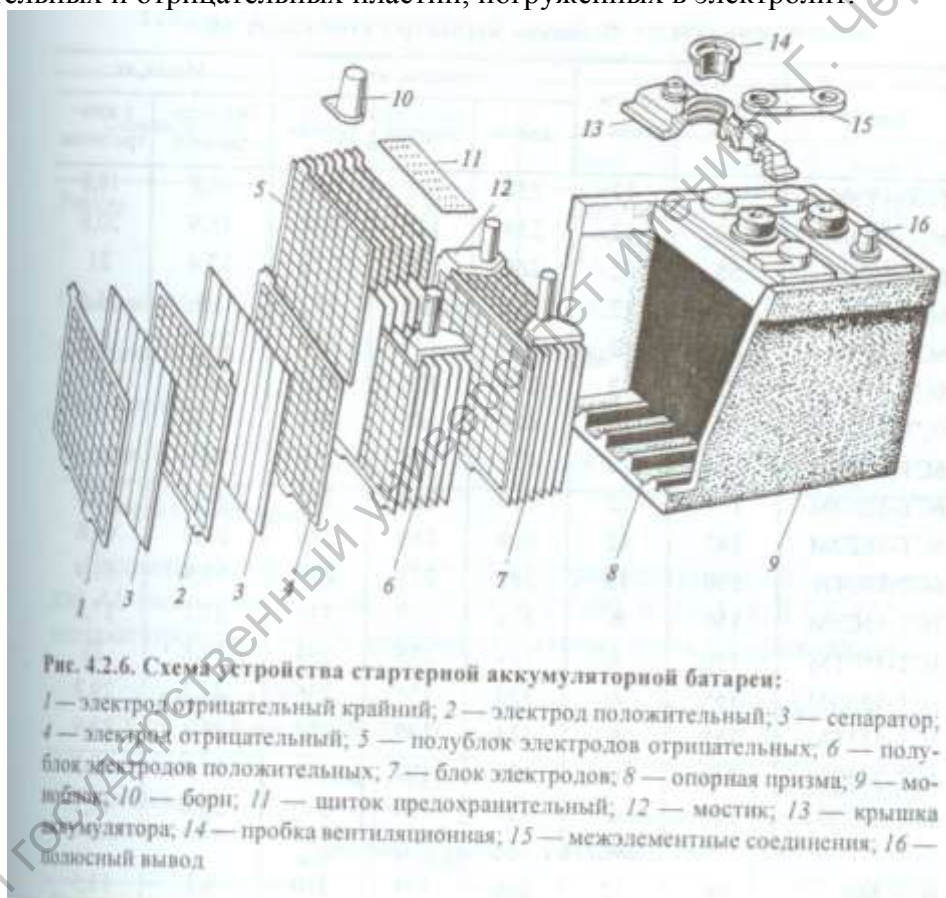


Рис. 4.2.6. Схема устройства стартерной аккумуляторной батареи:

1 — электрод отрицательный крайний; 2 — электрод положительный; 3 — сепаратор; 4 — электрод отрицательный; 5 — полублок электродов отрицательных; 6 — полублок электродов положительных; 7 — блок электродов; 8 — опорная призма; 9 — монтажная планка; 10 — бортик; 11 — шток предохранительный; 12 — мостик; 13 — крышка аккумулятора; 14 — пробка вентиляционная; 15 — межэлементные соединения; 16 — главный вывод

## Никель-кадмиевые и никель-железные аккумуляторы $\text{Cd} \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}$ и $\text{Fe} \mid \text{KOH} \mid \text{NiOOH}$

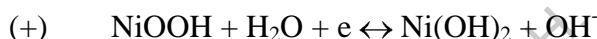
Рассмотрим эти две электрохимические системы вместе, так как они имеют много общего. Никель-кадмиевые (НК) и никель-железные (НЖ) аккумуляторы долгое время занимали второе место в мире после СА по распространенности. Но в XXI веке их выпуск постепенно снижается: начиная с 1990-х годов их стали теснить новые системы – литий-ионные и металлгидридные аккумуляторы. При этом Россия остается ведущей страной по выпуску НЖ аккумуляторов.

НК аккумулятор был предложен в 1899 году, серийное производство началось в 1910 году. Начало производства герметичных НК аккумуляторов относится к 1950 годам.

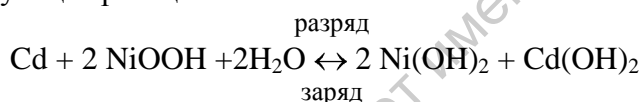
Удельная энергия НК и НЖ аккумуляторов практически такая же, как у свинцовых, и в зависимости от типа и условий эксплуатации лежит в интервале 20 – 35 Вт·ч/кг или 40 – 70 Вт·ч/л, но они имеют гораздо больший ресурс – до 2000 циклов, могут разряжаться большими токами (до 10С у некоторых разновидностей) и могут изготавливаться в полностью герметичном исполнении, не требующем никакого ухода. Герметичные – это только НК аккумуляторы, для них достигнута энергия 30 – 50 Вт·ч/кг или 60 – 150 Вт·ч/л. НК имеют лучшие характеристики, а НЖ – хуже, но в них нет дорогого и токсичного кадмия.

Fe имеет чуть более отрицательный равновесный электродный потенциал ( $E^0 = -0.05$  В), чем водородный электрод, а Cd чуть более положительный ( $E^0 = +0.02$  В). Другими словами, Fe расположен в ряду напряжений левее H, а Cd – правее. Поэтому для Cd процесс коррозии за счет вытеснения  $H_2$  из воды термодинамически невозможен, а Fe может медленно корродировать (и корродирует).

Основные полуреакции следующие:

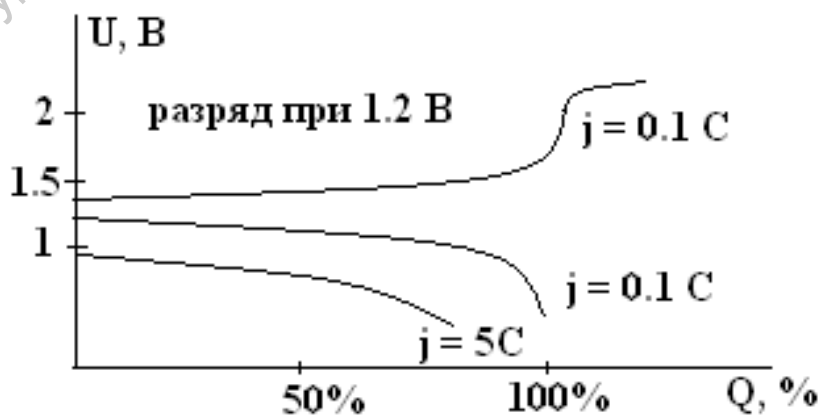


Суммарная токообразующая реакция:



Для железа – аналогичные реакции. Это упрощенная схема. На положительном электроде протекают более сложные процессы, так как оксиды никеля существуют в нескольких модификациях, различающихся степенью гидратации ( $NiO_x \cdot yH_2O$ ). Из-за образования при заряде оксидов четырехвалентного никеля НРЦ свежезаряженного аккумулятора достигает 1.45 – 1.7 В, что намного превышает теоретическое значение ЭДС, равное 1.30 В для НК и 1.37 В для НЖ. Постепенно высшие оксиды распадаются, и НРЦ принимает стационарное значение 1.30 – 1.34 В для НК и 1.37 – 1.41 В для НЖ, что также выше ЭДС.

Электролитом является 20 – 28 масс.% раствор КОН. Щелочь не участвует в суммарной токообразующей реакции, поэтому контроль плотности электролита не используют. При работе до  $-15^0C$  употребляют 20% КОН ( $\rho = 1.2$  г/см<sup>3</sup>) с добавкой 10 г/л LiOH. Если аккумулятор рассчитан на работу до  $-40^0C$ , применяют 28% КОН ( $\rho = 1.27$  г/см<sup>3</sup>) для увеличения электропроводности и снижения температуры замерзания.



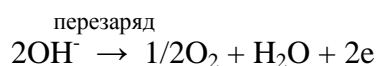
Зарядные и разрядные кривые никель-кадмиевого аккумулятора (схематично)

Температурная зависимость емкости и напряжения НК и НЖ аккумуляторов выражена менее резко, чем у других электрохимических систем. НК вполне

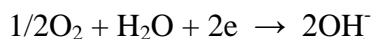
работоспособны при  $-40^{\circ}\text{C}$ , причем они даже способны и заряжаться при  $-40^{\circ}\text{C}$ ! Для НЖ рабочим пределом является температура  $-10^{\circ}\text{C}$ . Ресурс работы для разных типов составляет от 500 до 2000 – 5000 циклов. Срок службы – 10 лет, а для некоторых типов – 25 лет и более. Для НЖ характерен высокий саморазряд, до 25 – 35% в месяц при  $20^{\circ}\text{C}$ .

Конструктивно выпускаются несколько различных вариантов. В негерметичных аккумуляторах используют обычный принцип призматической баночной конструкции, аналогично рассмотренным выше. Требуется периодически доливать дистиллированную воду. Герметичные НК аккумуляторы изготавливают призматические баночные, дисковые и цилиндрические.

Герметичные НК аккумуляторы не требуют никакого ухода. В них при избыточном заряде (перезаряде) реализуется так называемый кислородный цикл. После полного окисления  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  избыточный заряд тратится на окисление гидроксид-ионов щелочи по реакции



Выделяющийся на «плюсе» кислород проникает через сепаратор на отрицательный электрод и восстанавливается на нем по обратной реакции



Суммарно никаких химических изменений в электролите не происходит, вся энергия превращается в тепло. По этой причине в конце разряда герметичный аккумулятор нагревается. Если ток заряда меньше критического значения, герметичные НК аккумуляторы допускают неограниченный перезаряд.

НК и НЖ аккумуляторы заряжают постоянным током. В отличие от СА, они могут длительно храниться как в заряженном, так и в полуразряженном или разряженном состоянии. Наиболее высокие удельные характеристики имеют цилиндрические рулонные конструкции аккумуляторов, наиболее низкие – дисковые конструкции. Это связано с толщиной электродов и с особенностями конструкции. Из-за сравнительно низкого напряжения НК и НЖ систем требуется большее число элементов в батарее (например, 10 штук для создания 12 В батареи). Это, а также сравнительно высокая цена являются недостатками, в остальном же НК превосходят СА.

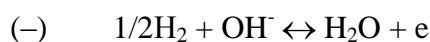
## Никель-металлгидридный аккумулятор МН | КОН | NiOOH

Никель-металлгидридный (Ni-MH) аккумулятор появился как дальнейшее развитие НК системы в результате замены кадмиевого электрода на водородный электрод. Причины – 1) недостаточно высокая плотность энергии традиционных СА, НК и НЖ систем; 2) экологическая опасность свинца и кадмия. Широко используемые в производстве источники тока Cd, Pb, Hg и их соединения являются высокотоксичными.

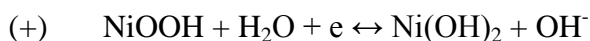
Первый герметичный никель-водородный (Ni-H<sub>2</sub>) аккумулятор был предложен в СССР в 1964 году:



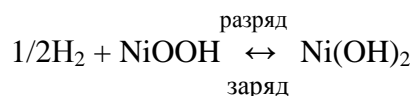
При заряде такого аккумулятора отрицательный электрод генерирует газообразный водород H<sub>2</sub>, накапливающийся под давлением во всем свободном объеме внутри герметичного корпуса. Токообразующая полуреакция следующая:



Положительным электродом является оксидно-никелевый электрод, как и в НК и НЖ системах, соответственно электродная полуреакция та же самая:



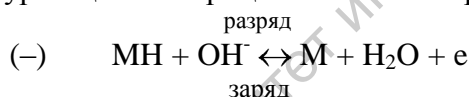
Суммарно



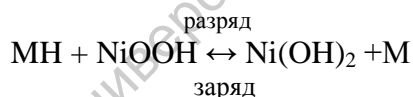
Давление  $\text{H}_2$  в таком ХИТ растет пропорционально заряду и достигает 100 атм при полном заряде. Такие аккумуляторы надежно эксплуатируются в космической технике. Однако использовать их в бытовой электроаппаратуре, конечно, затруднительно.

Начиная с 1970-х годов в научной литературе стали появляться сообщения о металлических сплавах, способных обратимо поглощать большие количества водорода, образуя гидриды металлов. Таких сплавов к настоящему времени предложено несколько десятков. Наиболее известный среди них сплав  $\text{LaNi}_5$  (поглощает 6 атомов  $\text{H}$  на формульную единицу сплава) и его производные  $\text{LaNi}_{2-x}\text{M}_x$ ,  $\text{MnNi}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . Но промышленное использование  $\text{Ni-MH}$  аккумулятора началось лишь в середине 1980-х годов после создания сплава  $\text{La-Ni-Co}$ , позволившего электрохимически обратимо абсорбировать водород на протяжении более 100 циклов.

Токообразующая полуреакция на отрицательном электроде

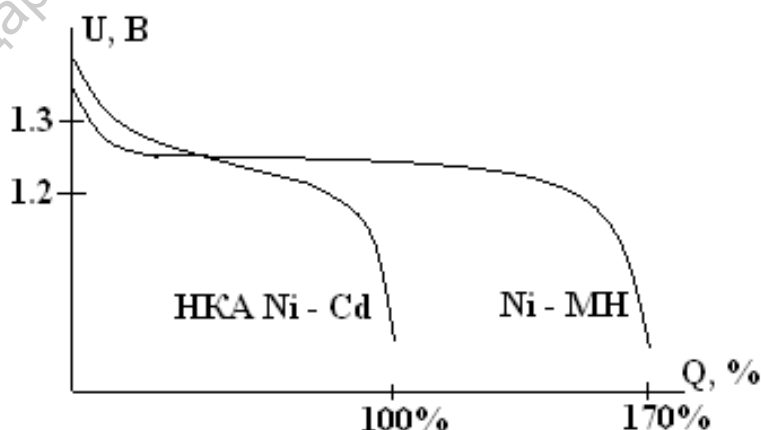


и суммарная реакция



Здесь символом  $\text{M}$  обозначен сплав,  $\text{MH}$  – металлгидрид. Из этих реакций видно, что процесс заключается в переходе атома  $\text{H}$  от одного электрода к другому электроду без расхода электролита и образования воды. Поэтому в электролите  $\text{Ni-MH}$  аккумулятора, в отличие от НК и НЖ систем, изменений не происходит.

Разрядная кривая почти такая же, как у НК аккумулятора, поскольку кадмий и водород очень близки по величине электродного потенциала.



Сравнение никель-кадмиевой и никель-металлогидридной систем

$\text{Ni-MH}$  аккумуляторы имеют то же напряжение, что и НК, и выпускаются в таких же корпусах, являясь взаимозаменяемыми. Но замена кадмий на водород позволила в 1.5 – 2 раза увеличить удельные характеристики. Удельная энергия  $\text{Ni-MH}$  системы составляет 40 – 80 Вт·ч/кг или 100 – 250 Вт·ч/л.



Это система имеет ещё ряд преимуществ:

- 1) Способность выдерживать высокие скорости разряда: до 5С постоянным током, до 10С импульсным. Отсюда возможность достижения высокой мощности – до 400 Вт/кг.
- 2) Большой ресурс (типично 400 – 1500 циклов при 100%-ной глубине циклирования), срок службы – 5 лет.
- 3) Способность МН-электрода к быстрому заряду. Ni-МН аккумуляторы позволяют производить сверхбыстрый заряд током 1С за 1 час или за 1.5 часа. Здесь надо сказать, что стандартным режимом заряда аккумуляторов НК и СА считается заряд током С/10. Из-за идущего параллельно электролиза воды время полного заряда составляет не 10, а 15 часов (в последние годы выпускают НК и СА, допускающие ускоренный заряд за 1 – 3 часа).
- 4) Переход к более экологически чистым производствам. Отсутствие токсичных материалов.

Наряду с преимуществами есть и недостатки:

- 1) Более высокая цена из-за применения РЗЭ или других редких металлов.
- 2) Температурный диапазон не такой широкий, как у никель-кадмиевых ХИТ. Большая часть Ni-МН аккумуляторов неработоспособна ниже  $-10^{\circ}\text{C}$  и выше  $+40^{\circ}\text{C}$ .
- 3) Саморазряд несколько выше, чем у НК (Ni-МН типично теряет 40% емкости за полгода хранения при  $20^{\circ}\text{C}$ ).

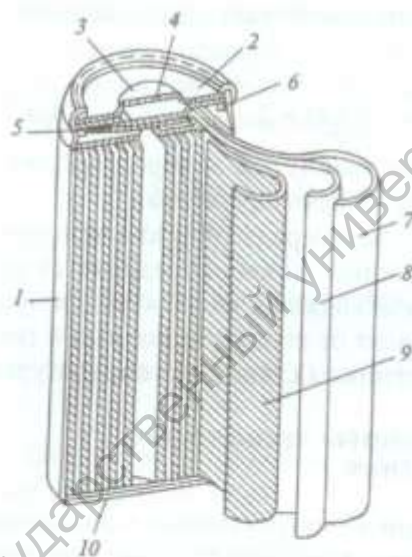


Рис. 4.5.1. Цилиндрический Ni-МН-аккумулятор:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — колпачок клапана; 4 — клапан; 5 — коллектор положительного электрода; 6 — изоляционное кольцо; 7 — отрицательный электрод; 8 — сепаратор; 9 — положительный электрод; 10 — изолятор

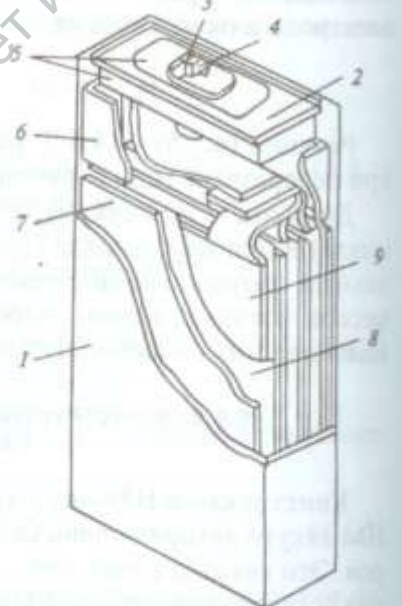
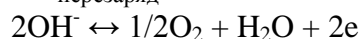


Рис. 4.5.2. Призматический Ni-МН-аккумулятор:

1 — корпус; 2 — крышка; 3 — колпачок клапана; 4 — клапан; 5 — изоляционная прокладка; 6 — изолятор; 7 — отрицательный электрод; 8 — сепаратор; 9 — положительный электрод

### Конструкция никель-металлогидридного аккумулятора

При перезаряде Ni-МН аккумуляторов также реализуется кислородный цикл перезаряд



Выделяющийся кислород проникает через сепаратор на отрицательный электрод и восстанавливается на нем по обратной реакции.

Применение Ni-MH аккумуляторов самое разнообразное. Прежде всего, для энергопитания современной портативной аппаратуры: переносных компьютеров, ноутбуков, сотовых телефонов, пейджеров, видео- и фотоаппаратуры, переносных электроинструментов (электродрели и т.п.), электробритв, зубных щеток, миксеров, обогревателей одежды и т.п. Но выпускаются также крупные и мощные тяговые аккумуляторы для электромобиля и для космической техники.

Ni-MH аккумуляторы имеют недавнюю историю. Их начали серийно производить за рубежом с 1987 года. Все последующие годы их производство стремительно росло. Сейчас они выпускаются всеми ведущими мировыми электротехническими фирмами, таким как SAFT (Франция), PANASONIC (Япония), SANYO (Япония), SONY (Япония), VARTA (Германия) и др. С начала 1990-х годов они начали вытеснять НК аккумуляторы, производство которых росло весь XX век, но с 1991 года начало сокращаться. Как представляется сейчас, со временем Ni-MH должны вытеснить НК аккумуляторы, некоторые фирмы уже объявили о прекращении выпуска НК.

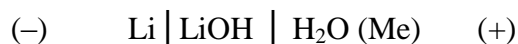
**Состояние отечественных разработок.** Свинцовые и никель-кадмиевые аккумуляторы выпускаются в широком ассортименте многими российскими фирмами, крупное производство находится в г. Саратове, хотя зачастую ассортимент меньше, а качество ниже, чем у импортных изделий. С Ni-MH аккумуляторами ситуация хуже. Их развитие пришлось на 1990-е годы, когда промышленная наука находилась в России в кризисе. Ni-MH аккумуляторы только начали выпускаться в РФ (по данным на 2000 г. выпускаются двумя заводами в С.-Петербурге: «Мезон» и НИИИ).

## ПЕРВИЧНЫЕ ЛИТИЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

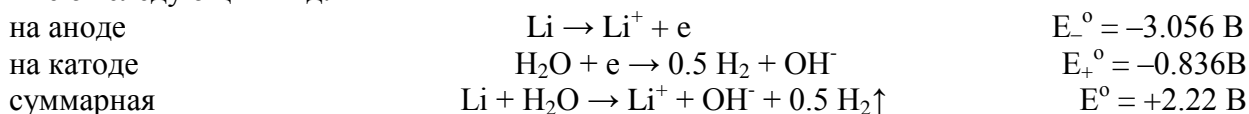
Литий обладает самым отрицательным электродным потенциалом среди всех металлов:  $-3.055$  В в воде. Это связано с малым радиусом иона  $\text{Li}^+$  и его сильной гидратацией. В неводных растворителях его потенциал несколько положительнее:  $-2.887$  В в пропиленкарбонате. Литий обладает самой высокой удельной энергией:  $11760$  Вт·ч/кг. Впервые интерес к разработке источников тока с использованием металлического лития в качестве отрицательного электрода проявился в 1960-ых годах. Вначале пытались применить традиционные водные электролиты (растворы щелочи). Появление на мировом рынке первых литиевых источников тока (ЛИТ) относится к началу 1970-х годов, и оно стало возможным только после разработки неводных растворов электролитов. Однако и с водным электролитом были разработаны литиевые ХИТ кратковременного действия. Рассмотрим вначале их.

### Система литий-вода

Электрохимическая система может быть представлена в виде

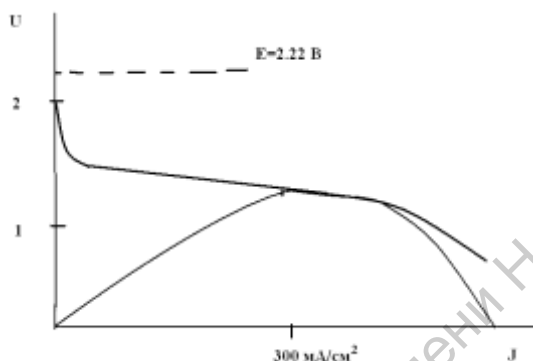


где Me – это инертный катод, не участвующий в токообразующей реакции. Его изготавливают из недорогих металлов (железо, сталь, никель). Токообразующие реакции имеют следующий вид:



Электролитом является щелочной раствор гидроксида лития, который образуется сам за счет реакции лития с водой. Такие ХИТ изготавливают в резервном исполнении, т.е. без электролита. В таком неактивном состоянии источник может храниться длительное время (более 10 лет). Приводится в действие заполнением морской водой.

Генерация электроэнергии протекает параллельно с прямой химической реакцией лития с водой, но эта реакция в концентрированной щелочи протекает довольно медленно, так что потери лития за счет саморастворения невелики. В результате источник Li/H<sub>2</sub>O может работать несколько часов, обеспечивая очень высокие плотности тока (до 0.5 А/см<sup>2</sup>) и очень большую удельную энергию (до 3000 Вт·ч/кг, сравните с другими электрохимическими системами). Система Li-H<sub>2</sub>O – одна из самых энергоемких, но кратковременного действия. Основное применение – морское (гидроакустические буи, погружные аппараты, торпеды). Конструкции – самые разнообразные. Обычно требуется максимальная мощность, которая достигается при рабочем напряжении 1.2 В и плотности тока 0.3 А/см<sup>2</sup> (см. рисунок).



Кривые  $U - J$  и  $P - J$  для источника Li/H<sub>2</sub>O (схематично).

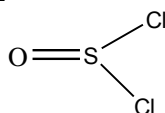
Но система Li/H<sub>2</sub>O – это скорее исключение. Длительно работающие ЛИТ удалось создать только с применением неводных растворителей.

## Растворители и соли для литиевых источников тока

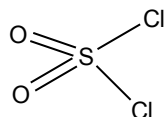
### Неорганические

1) Жидкий диоксид серы (легко сжижается под давлением) SO<sub>2</sub>

2) Тионилхлорид: SOCl<sub>2</sub>



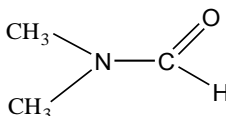
3) Сульфурилхлорид: SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>



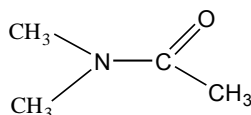
### Органические

1) Ацетонитрил (АН) CH<sub>3</sub>-CN

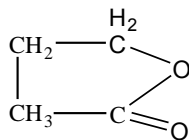
2) Диметилформамид (ДМФА)



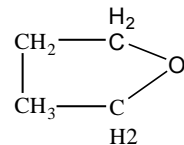
3) Диметилацетамид (ДМАА)



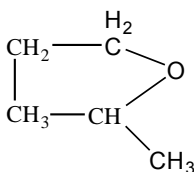
4)  $\gamma$  – бутиролактон (БЛ или ГБЛ)



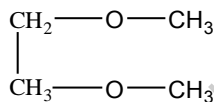
5) Тетрагидрофуран (ТГФ)



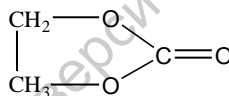
6) 2-метил ТГФ



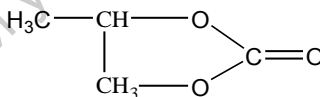
7) 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ)



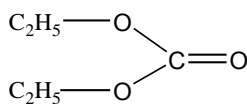
8) Этиленкарбонат (ЭК)



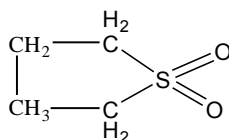
9) Пропиленкарбонат (ПК)



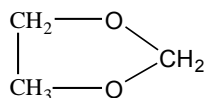
10) Диэтилкарбонат (ДЭК)



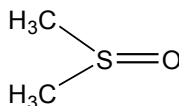
11) 1,3 – диксолан (ДОЛ)



12) Сульфолан (СФ)



13) Диметилсульфоксид (ДМСО)

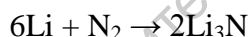


Физические свойства растворителей самые разные. Есть легкокипящие (АН, ДМЭ, ДОЛ, ТГФ, ТХ) и высококипящие (ПК, СФ, ДМСО, ЭК) с самым разнообразным набором физико-химических свойств. Общие требования – устойчивость Li в этих растворителях и способность их образовывать концентрированные и высокоэлектропроводные растворы литиевых солей. С последним есть проблемы. Чтобы соль могла диссоциировать, нужна высокая диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  растворителя. Этому требованию удовлетворяют, например, ПК, ЭК и СФ. Но такие растворители одновременно и очень вязкие, поэтому электропроводность растворов получается низкой. У растворителей же с малой вязкостью одновременно низкая  $\epsilon$ , так что в них соли не диссоциируют на ионы. Поэтому часто применяют смешанные растворители (например, ПК+ДМЭ).

Простые литиевые соли и основания (например, LiCl, LiNO<sub>3</sub>, LiF, LiOH и др.) не растворяются в вышеперечисленных растворителях. Поэтому приходится применять комплексные соли, такие как LiClO<sub>4</sub>, LiBH<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClAl<sub>4</sub>.

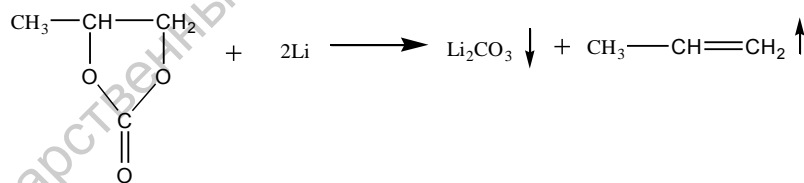
## ПРИЧИНЫ УСТОЙЧИВОСТИ ЛИТИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Литий – высокоактивный щелочной металл. Это свойство лития особенно ярко проявляется при попытке создать его чистую поверхность. Даже следовые количества вещества извлекаются им из окружающей среды. Даже в условиях сверхвысокого вакуума литиевая поверхность, «очищенная» ионной бомбардировкой, за считанные секунды «вылавливает» молекулы остаточного газа и покрывается тончайшей пленкой из продуктов взаимодействия. Литий энергично взаимодействует не только с водой, но и с азотом (нацело):

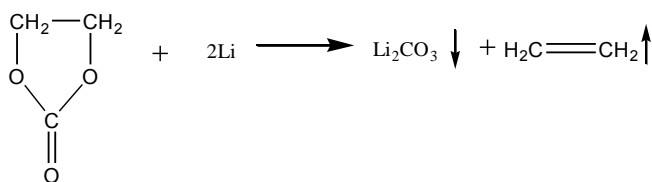


С влажными газами реакция идет с образованием LiOH и также нацело.

Более того, термодинамические расчеты показывают принципиальную возможность восстановления литием ВСЕХ мыслимых веществ, которые могли бы использоваться вместо воды в качестве растворителя, даже предельных углеводородов. Например, восстановление ПК протекает по схеме:



Для этой реакции  $\Delta G = -820$  кДж/моль. Восстановление ЭК протекает по схеме:



Для этой реакции  $\Delta G = -484$  кДж/моль.

Величины изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций восстановления растворителей имеют огромные отрицательные значения. В этом отношении эти растворители ничем не отличаются от воды. В то же время сам факт промышленного выпуска литиевых элементов, способных храниться годами, указывает на то, что сохранность литиевого электрода не является проблемой.

В настоящее время твердо установлено, что устойчивость Li в контакте со многими газами и растворителями обеспечивается образованием на поверхности металла защитной пленки из нерастворимых продуктов взаимодействия. В приведенных выше реакциях –

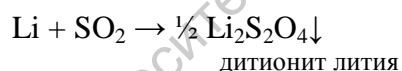
это карбонат лития  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . В различных электролитах могут, кроме того, образовываться  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiF}$  и некоторые другие соли лития. Защитная пленка очень тонкая (несколько нанометров или десятков нанометров) и невооруженным глазом не видна.

Требования к чистоте растворителя и солей для электролита очень высокие. Допустимое содержание примесей составляет тысячные доли процента. Такие же требования к содержанию воды в электролите, которая является здесь очень нежелательной примесью (например, допустимая концентрация воды  $30 \text{ ppm} = 0.003 \text{ масс. \%}$ ). В контакте с такими чистыми электролитами литий может храниться десятилетиями. Для многих типов выпускаемых ЛИТ гарантированный срок хранения составляет 10 или даже 15 лет. Саморазряд при комнатной температуре находится на уровне менее 1% в год. Обязательное требование к ЛИТ – полная герметичность, чтобы не допустить поглощения влаги и других примесей из окружающей среды.

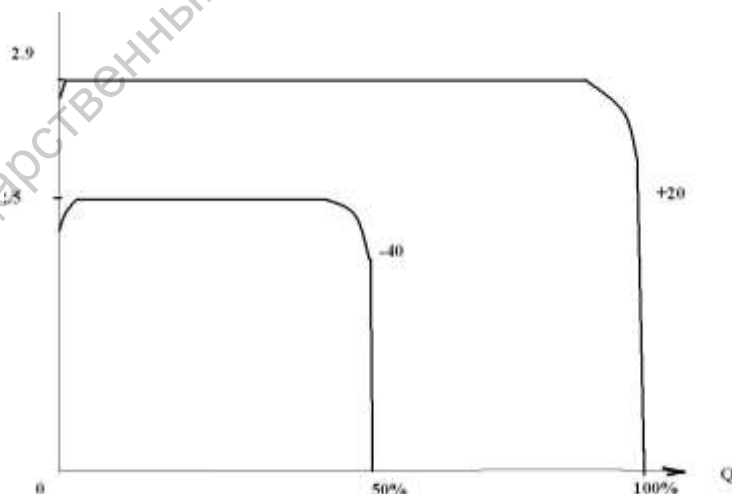
Рассмотрим некоторые электрохимические системы с литиевым анодом, дошедшие до стадии промышленного выпуска.

## Система $\text{Li} \mid \text{LiBr} \mid \text{SO}_2$

Это – электрохимическая система с жидким катодом-электролитом. Здесь, как и в системе  $\text{Li} \mid \text{H}_2\text{O}$ , в одном веществе (жидком  $\text{SO}_2$ ) объединены и растворитель, и активное катодное вещество-окислитель. Электрохимическое восстановление растворителя в этом случае протекает на специальном инертном электроде, в качестве которого обычно используется углерод. Диоксид серы  $\text{SO}_2$  находится в ячейке в жидком состоянии под небольшим давлением (3 атм.) Основная токообразующая реакция следующая:



Эта реакция протекает совершенно необратимо, для неё НРЦ = 2.95 В, среднее разрядное напряжение в зависимости от скорости разряда и температуры составляет 2.9 – 2.7 В. Разрядные кривые очень плоские, почти идеальные (см. рисунок).



Разрядные характеристики  $\text{Li} \mid \text{SO}_2$ -элемента при различной температуре (схематично).

### Достоинства системы $\text{Li} \mid \text{SO}_2$ :

- Высокие значения удельных параметров (это общее свойство всех ЛИТ): 300 – 350 Вт·ч/кг и 500 – 550 Вт·ч/л.
- Очень широкий температурный интервал работоспособности: от  $-60^\circ\text{C}$  до  $+70^\circ\text{C}$ .  $\text{Li} \mid \text{SO}_2$  элементы способны вполне удовлетворительно работать при температуре ниже  $-50^\circ\text{C}$ .

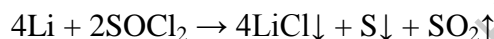
- Сохраняемость ХИТ  $\text{Li} | \text{SO}_2$  более 10 лет, в том числе они допускают хранение при температуре до  $+80^\circ\text{C}$ .

#### Недостатки системы $\text{Li} | \text{SO}_2$ :

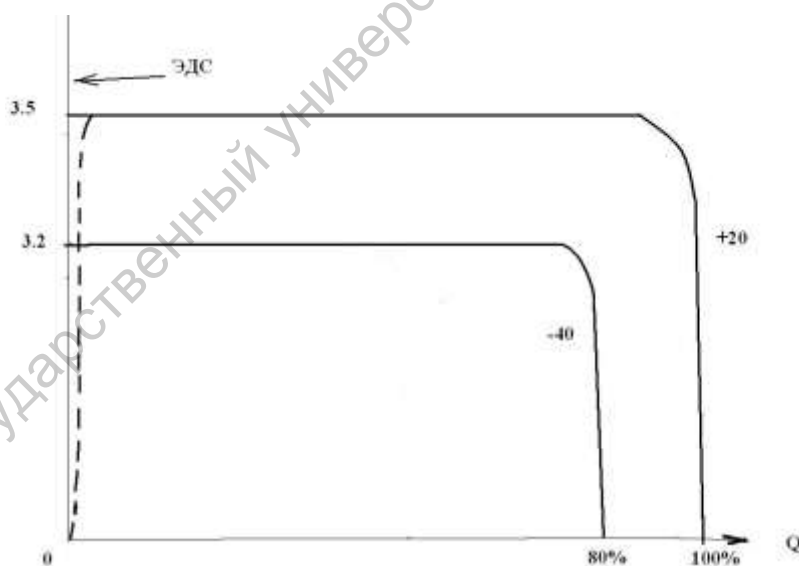
- Гальванические элементы  $\text{Li} | \text{SO}_2$  не выдерживают большой плотности разрядного тока (впрочем, как и все ЛИТ, кроме водных). Их обычный режим – умеренный разряд на уровне  $0.05\text{C}$ , максимально допускается нагрузка примерно  $0.5\text{C}$ .
- Работа при повышенном внутреннем давлении потенциально опасна разгерметизацией ХИТ.
- Небольшой начальный «провал напряжения».

### Система $\text{Li} | \text{LiAlCl}_4 | \text{SOCl}_2$

Это также система с жидким растворителем-окислителем. Элементы системы  $\text{Li}/\text{TX}$  обладают максимальной удельной энергией среди всех разработанных ХИТ длительного действия – до  $650 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$  или до  $1300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}/\text{л}$ . Токообразующая реакция следующая (также совершенно необратимая):



ЭДС = НРЦ=3.67 В. Рабочее напряжение составляет в зависимости от тока разряда  $3.3 - 3.5 \text{ В}$ . Разрядная характеристика такая же чрезвычайно стабильная, как и у  $\text{Li} | \text{SO}_2$  элементов. Температурный интервал работоспособности от  $-70^\circ\text{C}$  до  $+70^\circ\text{C}$ , ЛИТ выдерживает кратковременное повышение до  $+100^\circ\text{C}$ . Сохраняемость элементов в залитом состоянии 5 лет и более.



Разрядные характеристики  $\text{Li} | \text{SOCl}_2$ -элемента при различной температуре (схематично).

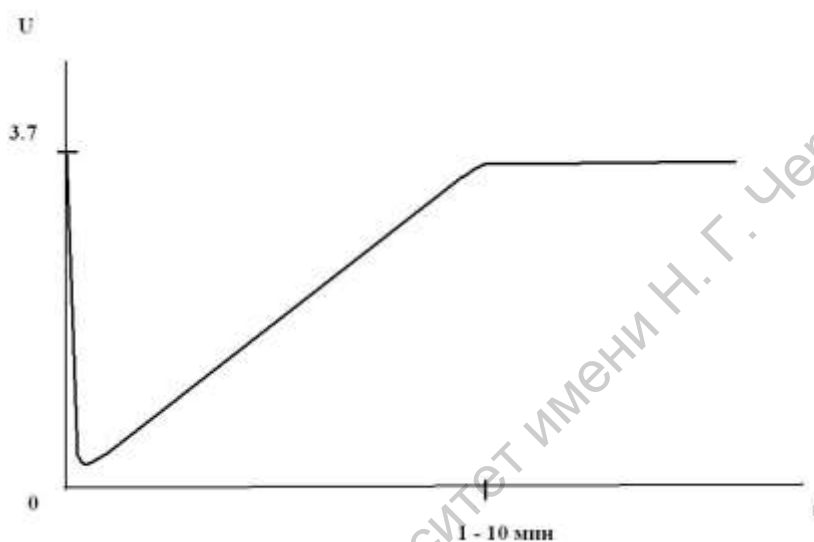
ЛИТ  $\text{Li} | \text{SO}_2$  и особенно  $\text{Li} | \text{SOCl}_2$  обладают наивысшими характеристиками и выпускаются во всех промышленно развитых странах в широких масштабах в самых различных типоразмерах. В России производятся в г. Новочеркасск.

Достоинства и недостатки системы  $\text{Li} | \text{SOCl}_2$  примерно те же, что и системы  $\text{Li} | \text{SO}_2$ , но более ярко выражены. Важно отметить следующие проблемы:

- Потенциальная опасность при эксплуатации, возможность взрыва и возгорания; такие ХИТ обязательно снабжаются защитными клапанами, предохранителями, электронной защитой от переразряда. Полностью безопасные ЛИТ с  $\text{SOCl}_2$  пока не созданы.

- Выраженный начальный «провал напряжения» после длительного хранения (особенно после высокотемпературного хранения).

Причина «провала напряжения» – образование на поверхности лития толстой защитной пленки, обладающей большим сопротивлением, т.к. слагающие ее вещества обладают очень низкой электропроводностью, практически это диэлектрики. После включения тока под его действием толстая пленка разрушается, но этот процесс может длиться несколько минут. В течение периода разрушения пленки элемент оказывается практически неработоспособным, его напряжение может упасть до нуля, как показано на рисунке, где крупно изображен начальный фрагмент разрядной кривой.



«Провал напряжения» на разрядной кривой Li | SOCl<sub>2</sub>-элемента (схематично).

## ЛИТИЕВЫЕ СИСТЕМЫ С ТВЕРДЫМ КАТОДОМ

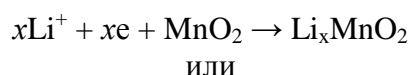
### Система Li | MnO<sub>2</sub>

В качестве электролита чаще используется 1М раствор LiClO<sub>4</sub> в смешанном растворителе ПК + ДМЭ, поэтому электрохимическая система может быть записана более подробно:

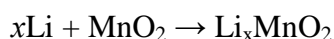


Система Li | MnO<sub>2</sub> имеет достаточно высокие удельные характеристики при относительно низкой цене. Удельная энергия 200 – 250 Вт·ч/кг или 450 – 550 Вт·ч/л (несколько ниже, чем у Li | SO<sub>2</sub> и Li | CuO). Существенным недостатком этой системы является малая удельная мощность, обусловленная слабыми разрядными токами (менее 1 мА/см<sup>2</sup>) и ограниченный, по сравнению с другими ЛИТ, температурный интервал работоспособности: от –20°С до +50°С. В остальном же они обладают всеми достоинствами ЛИТ, в том числе и чрезвычайно высокой сохранностью своих характеристик (хранение до 10 лет и более). НРЦ = 3.5 В. Разрядное напряжение 2.8 – 3.0 В. Разряд обычно ведут до 2 В, глубокий разряд небезопасен. Эта систем появилась одной из первых и широко применяется во всем мире. В России производятся в г. Саратов.

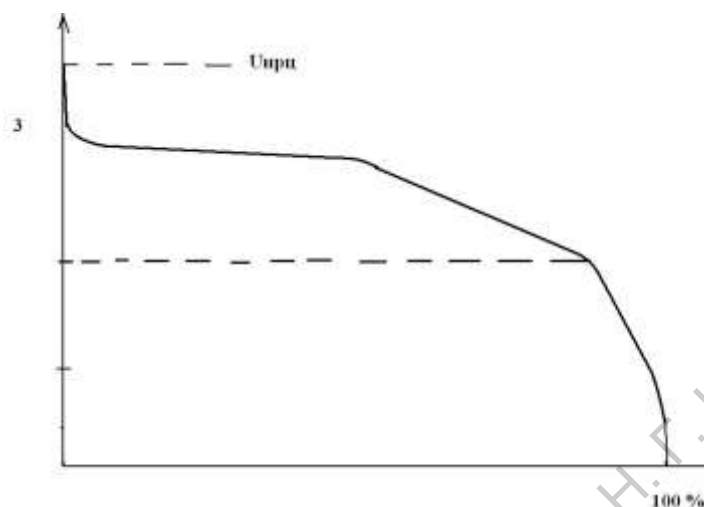
Рассмотрим химию протекающих процессов. В результате токообразующей реакции







образуется так называемое соединение внедрения. Большинство твердых катодных материалов восстанавливается по аналогичному механизму внедрения.



Схематичная разрядная кривая литий-диоксидмарганцевого ХИТ.

Вообще, при разряде твердых катодов (оксидов, халькогенидов и т.п.) первичный процесс протекает следующим образом: электроны, поступающие из внешней цепи, поглощаются электронной подсистемой кристаллической решетки, понижая степень окисления металла, а компенсирующие их заряд катионы  $\text{Li}^+$  десольватируются и внедряются в кристаллическую решетку из раствора. Например, рассматривая эту реакцию как окислительно-восстановительную, можно говорить о понижении степени окисления ионов марганца в  $\text{MnO}_2$  с +4 до +3.

Дальнейшая судьба такого соединения зависит от кристаллографической структуры, от соотношения параметров кристаллической решетки твердого тела и размеров катиона  $\text{Li}^+$ . Если объем элементарной ячейки кристаллической решетки достаточно велик, то соединение внедрения оказывается стабильным, и именно оно будет продуктом разряда. Подобные соединения могут работать обратимо, так что катион  $\text{Li}^+$  может быть выведен обратно в раствор при изменении направления электрического тока. В последнем случае процесс внедрения называют также интеркаляцией, а образовавшиеся соединения внедрения – интеркалятами (от англ. «intercalate» – вставлять). Такое вещество является пригодным для использования в перезаряжаемых ЛИТ – литиевых аккумуляторах.

В противном случае внедрение иона лития совершается необратимо, с разрушением исходной кристаллической решетки и построением новых веществ. Такой вариант пригоден для первичных ЛИТ.

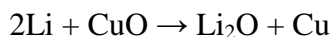
Как уже говорилось при рассмотрении элемента Лекланше  $\text{Zn}|\text{MnO}_2$ , диоксид марганца – весьма сложное вещество, существующее во множестве модификаций и переходных форм. В зависимости от модификации  $\text{MnO}_2$  и от значения «x» в уравнении токообразующей реакции, она может протекать как необратимо, так и обратимо.

## Система $\text{Li} | \text{CuO}$

В качестве электролита чаще используется 1М раствор  $\text{LiClO}_4$  в смешанном растворителе ПК + ТГФ, поэтому электрохимическая система может быть записана более подробно:



Токообразующая реакция простая:



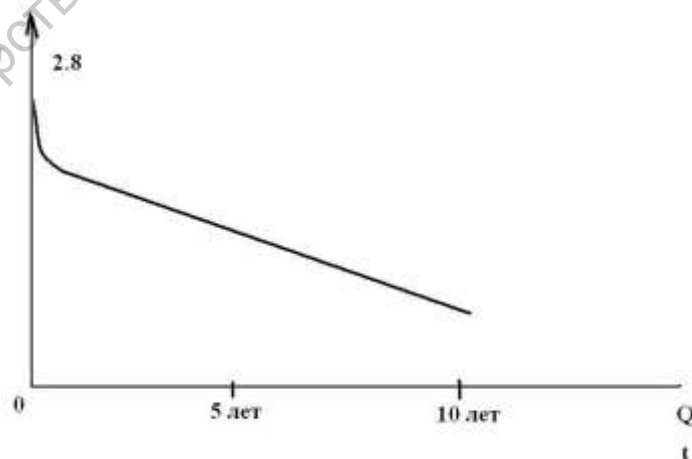
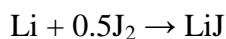
НРЦ = 2.4 В. Элементы имеют высокую (хотя и вдвое меньшую, чем у  $\text{Li}|\text{SOCl}_2$ ) удельную энергию 300 Вт·ч/кг и 600 Вт·ч/л, разрядное напряжение 1.5 В, что делает их взаимозаменяемыми с традиционными элементами Лекланше. Выпускаются цилиндрической и пуговичной конструкции малых типоразмеров для питания электроники. Рассчитаны на длительный разряд малыми токами (больших токов не выдерживают). Обладают чрезвычайно высокой сохранностью энергии (потери менее 2% за 15 лет хранения).



Схематичная разрядная кривая источника тока  $\text{Li}|\text{CuO}$ .

### Система $\text{Li}|\text{LiI}|\text{J}_2$

В качестве примера полностью твердофазного ЛИТ рассмотрим электрохимическую систему литий | йод. Токообразующая реакция имеет вид



Схематичная разрядная кривая источника тока литий | йод.

НРЦ = 2.8 В, удельная энергия достигает 700 – 1000 Вт·ч/л. Источник тока состоит из литиевого анода и катодной массы, содержащей йод, которые находятся в непосредственном контакте друг с другом. Никакого жидкого электролита, а также разделителя-сепаратора в таком источнике тока нет. Роль твердого электролита и сепаратора играет слой йодида лития  $\text{LiI}$ , образующийся сразу же за счет прямой

химической реакции между литием и йодом. В ходе дальнейшего разряда LiI только накапливается. Этот слой обладает очень высоким электрическим сопротивлением, которое возрастает по мере увеличения его толщины при разряде. Поэтому йодно-литиевые ХИТ могут разряжаться только чрезвычайно малыми токами ( $1 - 2 \text{ мкА/см}^2$ ), а разрядная кривая имеет падающий вид из-за непрерывного роста внутреннего сопротивления (см. рисунок). Но в таком слаботочном режиме система литий | йод может работать годами. Основное применение – питание имплантируемых кардиостимуляторов и нейростимуляторов. Как и у других ЛИТ – высокая надежность, сохранность более 10 лет. Эти ЛИТ также производятся в России в г. Саратове.

На рисунке ниже даны примеры конструкции первичных ЛИТ.

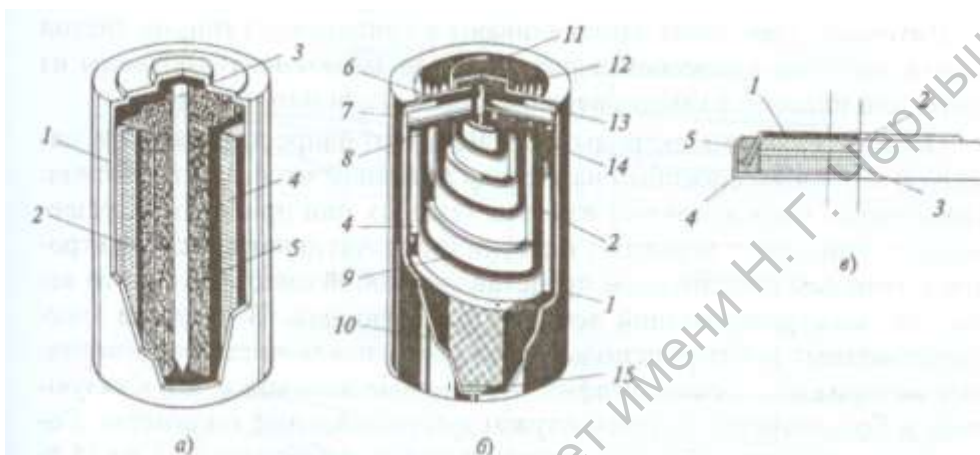
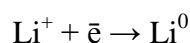


Рис. 2.6.2. Примеры конструкций первичных литиевых элементов:

*a* — набивная конструкция; *б* — рулонная конструкция; *в* — дисковая конструкция;  
 1 — корпус из нержавеющей стали; 2 — сепаратор с электролитом; 3 — токоотвод;  
 4 — литиевый анод; 5 — катод из благородного материала; 6 — плавкий предохранитель;  
 7 — крышка из нержавеющей стали; 8 — никелевый токоотвод; 9 — катод;  
 10 — анодная сетка; 11 — крышка-токовывод; 12 — уплотнение; 13 — прокладка;  
 14 — узел герметизации; 15 — изолятор

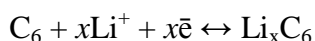
## Литиевые аккумуляторы

К началу 1990-х годов во многих промышленно развитых странах было налажено крупносерийное производство первичных ЛИТ самых разных типоразмеров с использованием различных литиевых электрохимических систем, в основном удовлетворяющих современным требованиям. Основные исследовательские работы были направлены не на совершенствование первичных ЛИТ, а на разработку перезаряжаемых ЛИТ – литиевых аккумуляторов. В качестве отрицательного электрода предполагалось использовать металлический литий, а в качестве положительного электрода – какой-либо оксид или халькогенид металла переменной валентности, способный к обратимому внедрению лития. Однако, несмотря на огромные усилия, затраченные учеными и конструкторами во всем мире на решение проблемы циклирования металлического лития (его многократного растворения-осаждения), полностью решить эту проблему не удалось до сих пор. Защитная поверхностная пленка, благодаря которой Li только и может существовать в окружающей среде, в данном случае играет негативную роль, так как литий, выделяющийся из раствора при заряде, сразу покрывается пленкой и капсулируется. В результате катодный осадок лития, образованный при заряде аккумулятора по реакции



оказывается состоящим из отдельных частиц, электрически изолированных друг от друга и не способных к повторному анодному растворению. К тому же этот осадок пожаро- и взрывоопасен. В результате неоднократно та или иная фирма объявляла о начале производства литиевых аккумуляторов, но через некоторое время была вынуждена прекратить их выпуск. Так, в 1987 г. крупномасштабное промышленное производство литиевых аккумуляторов было начато канадской фирмой Moli, однако после нескольких случаев взрывов их выпуск был прекращен. В настоящее время аккумуляторы с металлическим литием производят несколько фирм в довольно ограниченном объеме.

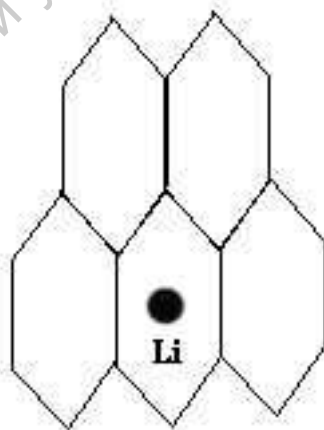
Выход из этой ситуации был найден в использовании соединений внедрения для изготовления не только положительного, но и отрицательного электродов. Такой вариант был назван **литий-ионным аккумулятором** (ЛИА, Li-ion battery). В Li-ионных аккумуляторах отрицательный электрод изготовлен из углерода, в который ионы лития внедряются при заряде и извлекаются обратно при разряде:



То же происходит и на катоде, так что ионы лития совершают челночные перемещения между анодом и катодом, а сама идея была названа «кресло-качалка».

Использование углеродной матрицы сняло проблему катодного осаждения лития. Ранее та же идея использовалась при попытках заменить Li на литиевые сплавы, такие как LiAl, LiSn, LiCd, LiPb и другие. В обоих случаях циклируемость достигается за счет ОЧЕНЬ существенной потери в удельной емкости и энергии: для LiC<sub>6</sub> теоретическая удельная емкость составляет всего лишь 372 А·ч/кг вместо 3860 А·ч/кг для чистого лития.

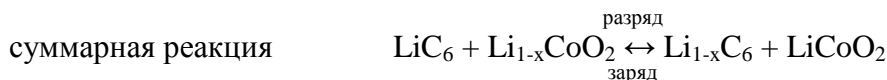
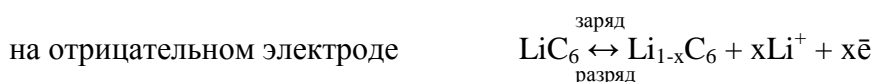
Соединение LiC<sub>6</sub> обладает отрицательным электродным потенциалом, который лишь на 0.2 В положительнее потенциала металлического лития. Предельный состав интеркалята LiC<sub>6</sub> определяется кристаллографическими особенностями графита: каждый внедренный атом лития занимает определенное место напротив центра карбенового (бензольного) кольца в межслойном пространстве кристаллической решетки графита.



В электролите используются органические карбонатные растворители и соль LiPF<sub>6</sub>, а в качестве материала положительного электрода в ЛИА применяются в основном литированные оксиды переходных металлов, такие как LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> и LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с удельной емкостью на уровне 120 – 140 А·ч/кг, так что электрохимическая система может быть записана следующим образом:



При заряде и разряде происходит процесс интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, например,



Таким образом, токообразующая реакция, протекающая на обоих электродах, сводится к непрерывной перекачке ионов  $\text{Li}^+$  через раствор: при заряде из «+» в «-», а при разряде в обратном направлении.

Применение  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  обусловлено тем, что они имеют наиболее высокий (среди других литиевых соединений внедрения) положительный потенциал, что обуславливает высокое суммарное напряжение аккумулятора. Практический выбор зависит от производителя. Японские фирмы, которые являются основным поставщиком ЛИА на мировой рынок, ориентируются исключительно на  $\text{LiCoO}_2$ , который имеет лучшие характеристики, но токсичен и почти в 10 раз дороже других оксидов. Фирмы в Европе и Америке отдают предпочтение  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , считая их более перспективными с экономической и экологической точек зрения. Но стабильность работы  $\text{LiNiO}_2$  и  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  до сих пор под вопросом. Одновременно постоянно ведется поиск новых катодных материалов для ЛИА.

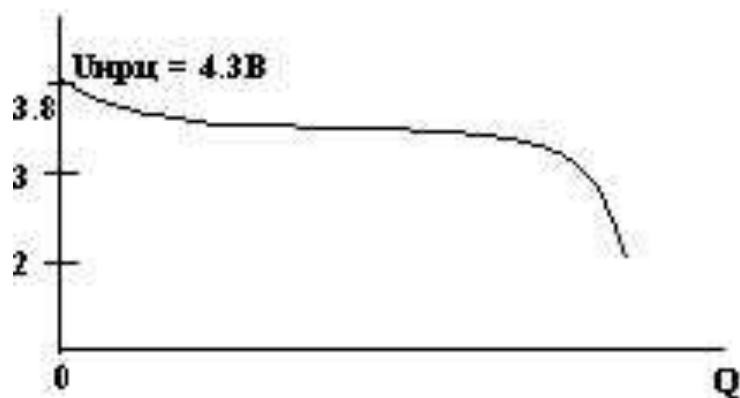
Первый работающий образец Li-ионного аккумулятора был продемонстрирован в 1990 году, и в том же году японская фирма Sony Energetic начала их коммерческий выпуск. С тех пор рынок таких батарей заполняется с невероятной быстротой. Темпы роста промышленного производства ЛИА просто поразительны. Мировой объем продаж в период с 1991 по 1997 гг. вырос в 500 раз и составлял в 1997 году 5 млрд. долларов (приводятся разные цифры). Та же фирма Sony выпускала их в 1997 г. 15 млн. штук ежемесячно (0.5 млн. штук в день). Столь быстрый прогресс объясняется тем, что ЛИА появились в благоприятное для себя время, которое совпало с периодом массовой популяризации портативной электроники (сотовых телефонов, видео- аудио- фото- техники, ноутбуков (лэптопов), беспроводного электроинструмента, систем позиционирования и т.п.), для питания которой они используются. Так, в 2000 году 67% всех ЛИА было предназначено для сотовых телефонов, 24% – для ноутбуков и 9% приходилось на все остальные области применения. В дальнейшем ЛИА начали использовать в военной и космической технике.

Как правило, ЛИА выпускаются в цилиндрическом и призматическом вариантах; дисковые конструкции составляют лишь небольшую долю общего объема производства. Номенклатура выпускаемых изделий очень обширна, что объясняется стремлением разных фирм сохранить оригинальность своих конструкций.

В целом, достигнутый уровень ЛИА характеризуется следующими показателями:

Разрядное напряжение	3.5 – 3.7 В
Ресурс	500 – 1000 циклов
Удельная энергия	100 – 160 Вт·ч/кг или 250 – 360 А·ч/л
Саморазряд	6 – 10% в месяц
Диапазон температур	-20 ÷ +60°C
Максимальный ток разряда	2С
Нижний порог напряжения	2.5 или 2 В

Типичная разрядная характеристика имеет вид, зависящий в некоторой степени от сорта углерода и материала положительного электрода.



Схематичная разрядная кривая литий-ионного аккумулятора.

По величинам удельной энергии и рабочего напряжения ЛИА превосходит все другие вторичные ХИТ, но по некоторым параметрам уступают. Например, НК аккумуляторы гораздо более работоспособны при отрицательных температурах, а Ni-MH аккумуляторы допускают более быстрый разряд и заряд. Однако возможности улучшения характеристик традиционных вторичных ХИТ уже почти исчерпаны, между тем как ЛИА интенсивно развиваются.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы завоевывают новую нишу применения – автомобильный транспорт. Все ведущие мировые производители автомобилей связывают дальнейший прогресс своей отрасли с развитием принципиально нового транспорта, сверхэкономичного и экологически чистого, а именно автомобилей с гибридной энергоустановкой и электромобилей. Их общемировой выпуск увеличивается с каждым годом, хотя во многих странах они пока являются экзотикой. Этот современный прогресс автомобилестроения обусловлен, в том числе, развитием литий-ионных аккумуляторов, которые являются «сердцем» нового транспорта. Из других электрохимических систем по своим удельным показателям для этих целей пригодны лишь Ni-MH аккумуляторы.

Бум разработки и производства ЛИА пришелся на 1990-е годы, что совпало с периодом кризисного развития науки и наукоемкого производства сначала в СССР, а затем в Российской Федерации. Фактически в этой области отечественная промышленность длительное время оставалась на уровне конца 1980-х годов, в том числе отсутствовало производство литиевых аккумуляторов. В последнее десятилетие ряд российских фирм начали демонстрировать опытные образцы ЛИА и объявляют о намерении переходить к их серийному производству.

Дальнейшее развитие ЛИТ, как считается, будет происходить как в направлении разработки сверхтонких конструкций, так и в направлении создания крупных и мощных аккумуляторов (например, для автомобильной промышленности).

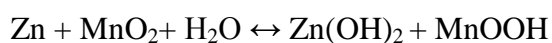
## Марганцево-цинковые перезаряжаемые ХИТ

Сколько существуют Zn-MnO<sub>2</sub>-элементы, столько пытались сделать их перезаряжаемыми, но удалось это только недавно. Марганцево-цинковые аккумуляторы выпускаются с 1990-х годов. В 2001 году их производилось в мире 300 млн. штук в год.

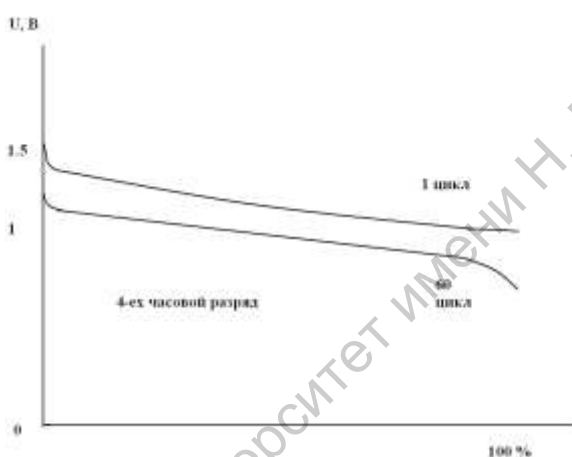
Цинковый анод неплохо циклируется в щелочном растворе, что доказывается хотя бы существованием серебряно-цинкового аккумулятора. В принципе, MnO<sub>2</sub> тоже ограниченно циклируется. Поэтому стояла научно-конструкторская задача: добиться, чтобы MnO<sub>2</sub>-электрод не деградировал быстро. Для этого была разработана соответствующая технология, подобраны анодные и катодные весовые соотношения,

ограничивающие степень восстановления марганца, а также предложены различные добавки в электродные массы и электролит.

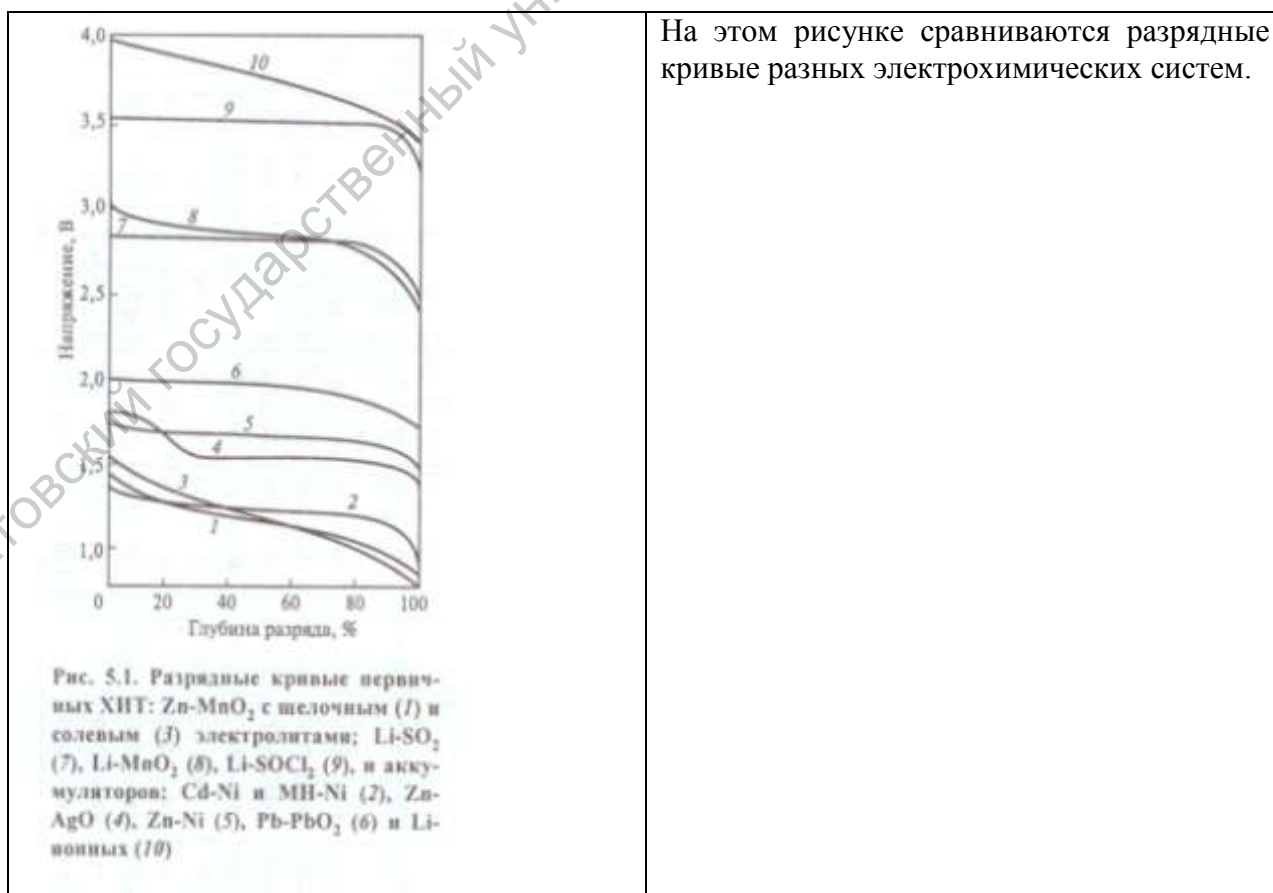
Электрохимическая цепь и реакция те же самые, что и в первичных ХИТ:



Достоинство – сравнительно низкая цена, полная герметичность, необслуживаемость, работоспособность от  $-20$  до  $+60^\circ\text{C}$ , хорошая сохраняемость заряда (потери 20% за 3–4 года, даже при  $65^\circ\text{C}$  – потеря не более 30%). Выпускаются в заряженном состоянии. Недостаток – пока ещё малый ресурс (число циклов). При глубине разряда 30% можно получить примерно 100 циклов. Срок службы повышается с ростом температуры.



Разрядные кривые марганцево-цинкового аккумулятора (схематично).



На этом рисунке сравниваются разрядные кривые разных электрохимических систем.

Рис. 5.1. Разрядные кривые первичных ХИТ: Zn-MnO<sub>2</sub> с щелочным (1) и солевым (3) электролитами; Li-SO<sub>2</sub> (7), Li-MnO<sub>2</sub> (8), Li-SOCl<sub>2</sub> (9), и аккумуляторов: Cd-Ni и MH-Ni (2), Zn-AgO (4), Zn-Ni (5), Pb-PbO<sub>2</sub> (6) и Li-ионных (10).

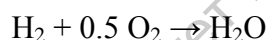
## Топливные элементы

Как известно, основная доля производимой в мире электроэнергии вырабатывается на теплоэлектростанциях. Принцип в простейшем описании такой: сжигается топливо (твердое, жидкое или газообразное), нагревается вода и превращается в пар, пар и продукты сгорания вращают турбину, турбина крутит электрогенератор, который вырабатывает электрический ток. И сколько лет существует производство электричества, столько же лет вопросу: как напрямую превратить внутреннюю химическую энергию, заключенную в топливе, в электричество? Минуты фазы сжигания, парообразования и т.д., так как на всех этих ступенях теряется часть энергии, из-за чего КПД паровых машин и теплоэлектростанций недостаточно высок. Такое устройство для прямого преобразования химической энергии топлива в электричество называется **топливным элементом** (ТЭ). ТЭ является химическим источником тока, причем первичным источником тока. Однако обычно ТЭ относят не к первичным ХИТ, а выделяют в особый класс. В отличие от остальных ХИТ, в ТЭ электроды являются нерасходуемыми (и неизменяемыми при работе), а реагенты хранятся вне элемента и подаются в него в процессе работы.

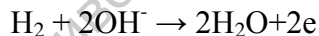
В качестве примера рассмотрим работу кислородно-водородного ТЭ со щелочным электролитом:



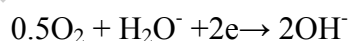
Суммарной токообразующей реакцией будет



для которой  $E = 1.24 \text{ В}$ . На аноде будет происходить электрохимическое окисление  $\text{H}_2$



На катоде – электрохимическое восстановление кислорода



Но если мы попытаемся собрать такой, например, топливный элемент



он будет показывать некоторое НРЦ, приблизительно 1 Вольт. Но при попытке замкнуть эту электрическую цепь для питания какого-либо электроприбора ничего не получится – ток будет ничтожно мал. Другими словами, скорость электрохимических процессов на электродах данной цепи будет ничтожно мала. Чтобы система работала, необходимы ускорители (катализаторы) электродных процессов.

Первый такой ТЭ предложил Гроув в 1839 г. За прошедшие полтора века в работах по созданию ТЭ участвовали очень многие ученые, в том числе такие великие электрохимики как Освальд, Нернст, Фрумкин... Тем не менее, существенных сдвигов в этом направлении удалось добиться только во второй половине XX века. Первые работоспособные образцы появились в 1950 – 1960 годах, и они постепенно совершенствовались в последующие десятилетия. Однако до их широкого внедрения в экономику и жизнь общества дело дойдет только в XXI веке. Причины – экономические. До тех пор, пока цена произведенной в ТЭ электроэнергии была очень высокой, они не могли конкурировать с традиционными способами ее получения. Высокая цена получалась из-за того, что ТЭ – сложное и дорогое устройство. Для того, чтобы токообразующая реакция на электродах шла с приемлемой скоростью, применяют





Топливом (восстановителем) может являться водород  $H_2$ , гидриды (борогидрид  $NaBH_4$ , алюмогидрид  $NaAlH_4$ ), металлы (алюминий, магний), смесь  $H_2 + CO$  (генераторный газ, конверсионный газ, водяной газ), спирты (метанол, этанол), углеводороды и даже твердый уголь. Окислитель – воздух, кислород или обогащенный кислородом воздух.

Хотя принципиально схема ТЭ очень проста, электрохимические реакции и процессы массопереноса исключительно сложны. Поэтому многие проблемы еще не решены, несмотря на полуторовековую историю ТЭ. Для специальных целей, особенно в космонавтике, ТЭ применяют с 1970-х годов. В последние годы были разработаны схемы ТЭ с твердым полимерным электролитом, работающие при обычной температуре. Надежность ТЭ повысилась до такой степени, что они могут конкурировать с другими источниками электроэнергии. Предполагается, что в XXI веке именно ТЭ станут основными автономными ХИТ.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ

Конденсатор – это устройство, накапливающее электрическую энергию. ХИТ – это тоже устройство, накапливающее электрическую энергию. В чем различие между ними? Конденсатор характеризуется определенной постоянной емкостью:

$$C = \frac{q}{U},$$

измеряемой в Фарадах,  $1 \text{ Ф} = \text{Кл/В}$ . Запишем эту основную формулу по другому:

$$q = CU$$

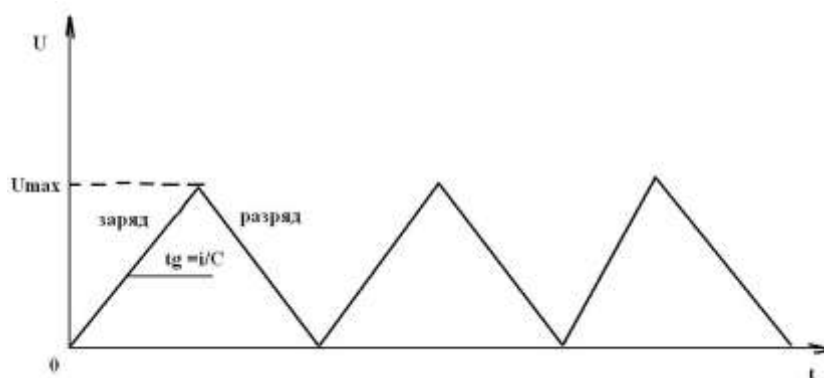
т.е. чем больше емкость, тем больше накапливаемый заряд при одном и том же напряжении. Если мы будем вести заряд и разряд постоянным током  $I$ , то получаем

$$q = It$$

следовательно

$$U = \frac{q}{C} = \frac{I}{C}t$$

Напряжение на конденсаторе будет линейно меняться во времени с тангенсом угла наклона, равным  $I/C$ . Чередую заряд – разряд, получим пилообразное изменение напряжения, как на этом рисунке.



То есть форма разрядной и зарядной кривых конденсатора отличается от ХИТ (аккумулятора). Это определено принципиальной причиной. Заряд и разряд аккумулятора

обусловлен электрохимической реакцией, которая протекает при приблизительно постоянном напряжении (при приблизительно постоянном потенциале). Заряд же и разряд конденсатора обусловлены накоплением электростатической энергии в соответствии с формулами, приведенными выше. По этой же причине скорость заряда и разряда конденсатора может на многие порядки превышать соответствующие скорости для аккумулятора, которые резко ограничены скоростью химических и фазовых превращений электродных веществ.

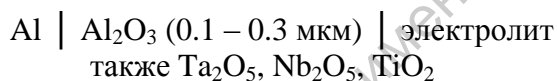
Максимальная энергия, накапливаемая конденсатором, вычисляется по формуле:

$$W_{\max} = \int_0^{q_{\max}} U dq = \int_0^{q_{\max}} \frac{q}{C} dq = \frac{q_{\max}^2}{2C} = \frac{CU_{\max}^2}{2}$$

Рассмотрим **виды электрохимических конденсаторов**.

### 1. Электролитические конденсаторы

Известны несколько десятков лет. Изготавливаются анодированием алюминиевой, танталовой, ниобиевой или титановой фольги, в результате чего она покрывается тонким диэлектрическим слоем оксида. Вторая обкладка конденсатора – электролит. Электролитические конденсаторы только по способу изготовления связаны с электрохимией.



Напряжение пробоя оксида  $\sim 10^7$  В/см. Рабочее напряжение конденсатора может быть до  $\sim 10^3$  Вольт.

### 2. Двойнослойные конденсаторы (ДСК)

Первый патент получен в 1957 года. Это уже настоящие электрохимические конденсаторы. Основаны на использовании емкости двойного электрического слоя (ДЭС), существующего на границе электрод | электролит. Емкость ДЭС в водных растворах составляет  $\sim 20 \text{ мкФ/см}^2 = 0.02 \text{ Ф/см}^2$ .

В ДСК два пористых поляризуемых электрода находятся в инертном электролите. Материал электродов – обычно различные виды углерода: активированный уголь, углеродная ткань, стеклоуглерод, углеродный аэрогель, графит и др. Электролит – водные растворы простых устойчивых ионогенных соединений, таких как NaCl, KOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaF и др. При типичной площади поверхности активированного угля 1000 – 3000 м<sup>2</sup>/г, получаем емкость 20 – 60 Ф/г. По сравнению с обычными конденсаторами – это гигантские величины. Циклируемость 10<sup>5</sup> – 10<sup>6</sup> циклов. Напряжение – низкое, обычно  $\pm 1$  В. С органическими электролитами (например, растворитель ПК) получается больше, например  $\pm 2.5$  В. Габариты ДСК самые разные, вес от 1 грамма до десятков килограмм.

### 3. Псевдоконденсаторы (ПсК) или суперконденсаторы на основе псевдоемкости

Эти варианты уже ближе к перезаряжаемым ХИТ. Содержат два твердых электрода, которые могут быть одинаковыми. Заряд накапливается в них за счет фарадеевского процесса достаточно обратимой редокс-реакции, плюс добавляется емкость ДЭС. Поэтому емкость получается значительно больше, чем у ДСК.

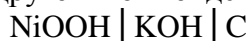
Например, используется внедрение (и обратная экстракция) ионов водорода в гидроксид рутения HRuO<sub>2</sub>



Суммарная реакция:  $\text{HRuO}_2 \leftrightarrow \text{H}_{1-x}\text{RuO}_2 + \text{H}_{1+x}\text{RuO}_2$

#### 4. Гибридные конденсаторы (ГК)

Представляют собой переходный вариант между аккумулятором и конденсатором. В ГК один электрод взят от ХИТ, а другой – от конденсатора. Например:



#### Причины разработки электрохимических конденсаторов.

Зачем нужны ДСК и другие электрохимические конденсаторы? Основная причина их разработки – необходимость иметь энергетические устройства С СУЩЕСТВЕННО БОЛЕЕ ВЫСОКОЙ ЦИКЛИРУЕМОСТЬЮ И УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТЬЮ по сравнению с аккумуляторами.

ДСК и другие электрохимические конденсаторы заполнили пустую до того нишу между конденсаторами и аккумуляторами. Сейчас типично, что суперконденсатор подключают параллельно аккумулятору, и он берет на себя пиковые нагрузки, например, при запуске двигателя внутреннего сгорания. Это существенно удлиняет срок службы стартерного аккумулятора. Особенно велико преимущество ДСК при низкой температуре  $-20 \dots -50^\circ\text{C}$ . Это обусловлено малой чувствительностью электростатического заряда к температуре.

В таблице сравниваются типичные характеристики конденсаторов и аккумуляторов.

#### **Сравнение диэлектрических (бумажных) конденсаторов, двойнослойных конденсаторов (ДСК) и аккумуляторов**

Параметр	Конденсатор	ДСК	Аккумулятор
Время разряда	$10^{-6} - 10^{-3}$ сек	1 – 30 сек	0.2 – 6 час
Время заряда	$10^{-6} - 10^{-3}$ сек	1 – 30 сек	0.2 – 6 час
Удельная энергия, Вт·ч/кг	<0.1	1 - 10	20 - 170
Удельная мощность, Вт/кг	>10000	1000 - 3000	100 - 500
Отдача по энергии	~100%	95 – 98%	60 – 90%
Ресурс (циклы)	$\infty$	$>5 \cdot 10^5$	300 - 2000

## **ХИТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОМОБИЛЯ**

За последние 40 лет число автомобилей в мире выросло на порядок и превысило 700 млн. шт. Автомобили представляют серьезную угрозу для человека и окружающей среды. В последние десятилетия все вновь производимые автомобили снабжаются нейтрализаторами выхлопных газов, но они не решают проблему принципиально.

Одним из радикальных путей решения экологической проблемы транспорта является применение электромобилей. Сейчас все крупные мировые автоконцерны (Toyota, Ford, Hyundai, Honda, GM и др.) разрабатывают или уже производят электромобили, которые принято подразделять на три группы.

1. Электромобили с энергоустановкой на основе топливных элементов (ЭУТЭ). Они существуют, но пока очень дороги. Коммерциализация рассматривается лишь в далекой перспективе.
2. Электромобили с тяговым аккумулятором. Производятся сейчас в небольших масштабах. Электромобиль с литий-ионным аккумулятором способен проехать без дозаряда более сотни километров. При средней скорости движения 60 км/час заряд ЛИА достаточен на 190 км, при движении со скоростью 90 км/час – на 140 км.

3. Гибридные электромобили. Представляют собой гибрид электромобиля и традиционного автомобиля. Гибридные системы считаются сейчас более перспективными, чем «чистые» электромобили, перечисленные в предыдущих пунктах. В гибридных системах к дизельному двигателю, работающему в оптимальном режиме, добавлен электродвигатель с генератором, тяговым аккумулятором и ДСК. В зависимости от нагрузки и скорости движения происходит автоматическое переключение между энергоустановками. В периоды работы дизеля происходит подзаряд тягового аккумулятора. Гибридные установки легче и дешевле, они уже давно коммерциализованы. В октябре 2007 года было реализовано 13158 автомобилей Toyota Prius с гибридным двигателем – на 51 % больше, чем за соответствующий период прошлого 2006 года. Общее количество гибридных автомобилей Toyota Prius превысило 1000000 в мае 2007 года.

Ниже приведены требования USABC–2002 к тяговому аккумулятору для электромобиля.

#### **Требования USABC – 2002 для электромобилей**

Удельная энергия при C/3 – 200 Вт·ч/кг и 300 Вт·ч/л  
Удельная мощность – 400 Вт/кг и 600 Вт/л (при 80% ГР – глубине разряда)  
Срок службы – 10 лет  
Ресурс – 1000 циклов (при 80% ГР).  
Цена энергии – <100 долларов США за 1 кВт·ч  
Температурный диапазон – от –40 до +85°C  
Продолжительность заряда – 3 – 6 часов  
Способность разряжаться на 75% за 1 час  
Потеря мощности и емкости – 20%  
КПД – 80%.  
Саморазряд – <15%/месяц.  
Необслуживаемость.

Нетрудно убедиться, что целиком этим требованиям не удовлетворяет НИ ОДНА из рассмотренных нами перезаряжаемых электрохимических систем. Ближе всего по ряду параметров металлгидридные аккумуляторы и ЛИА, которые и используются в гибридных электромобилях.

Ещё ближе к этим требованиям первичные воздушно-цинковые механически перезаряжаемые ХИТ (но они тоже не удовлетворяют пока полностью). То есть они не являются аккумуляторами в обычном понимании, а являются первичными элементами с возможностью механической (по типу картриджа) замены анода. Израильская фирма Electric Fuel Limited создает в Европе сеть станций для механической перезарядки таких электромобилей, а также сеть заводов по регенерации цинка и электролита. Все это требует огромных капиталовложений. Поэтому должна быть готовность общества идти на такие расходы.

## Литература

### **Основная**

1. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина и А.М. Скундина – М: издательство МЭИ. 2003.
2. Н.В. Коровин. Электрохимическая энергетика. – М: Энергоиздат. 1991.
3. В.С. Багоцкий, А.М. Скундин Химические источники тока. – М: Энергоиздат. 1981.
4. Н.В. Коровин Новые химические источники тока. – М: Энергия. 1978.
5. И.А. Кедринский, В.Е. Дмитриенко, И.И. Грудянов Литиевые источники тока – М: Энергоатомиздат. 1992.

### **Дополнительная**

6. А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов. Герметичные химические источники тока. – СПб: Химиздат. 2000.
7. А.Л. Львов Химические источники тока // Соросовский образовательный журнал. 1998. № 4. С. 45 – 50.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## ПРАКТИЧЕСКАЯ РАБОТА

### «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОММЕРЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ЦИНК – ДИОКСИДМАРГАНЦЕВОЙ СИСТЕМЫ»

(специализация – электрохимия)

#### Цель работы

На основании вольтамперометрических и гальваностатических измерений определить следующие характеристики коммерческих источников тока типоразмера ААА цинк – диоксидмарганцевой электрохимической системы:

- напряжение разомкнутой цепи (НРЦ);
- удельную емкость
- удельную энергию;
- внутреннее сопротивление;
- цену 1 кВт·ч энергии.

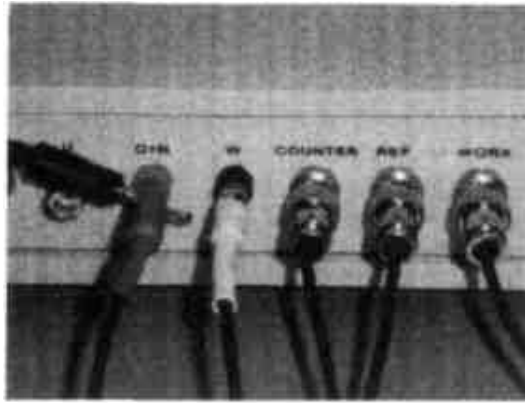
#### Описание работы

1. Купить цилиндрический источник тока типоразмера ААА (в других обозначениях R03, «мизинчиковая батарейка», диаметр 10,5 мм, длина 44,5 мм, объем 3,85 мл). Записать цену.
2. Взвесить батарейку, записать её массу.
3. По информации на корпусе определить производителя и тип электрохимической системы (щелочная или солевая (хлоридная)); записать эти данные.
4. Осторожно припаять паяльником тонкие проводки к токовыводам: один проводок к «плюсу» и один проводок к «минусу». Старайтесь не перегреть паяльником корпус источника тока, это может отрицательно повлиять на его характеристики. Эти проводки будут служить для подключения к измерительному прибору.
5. Ознакомиться с руководством по эксплуатации программно-аппаратного комплекса «Потенциостат / Гальваностат IPC-Micro».



**Рис. 1** Внешний вид потенциостата - гальваностата IPC-Compact.

На рис. 1 представлен внешний вид P/G IPC-Compact. На лицевой панели прибора расположены разъемы для рабочего и вспомогательного электродов (обозначение **work** и **counter**, соответственно) и электрода сравнения (обозначение **reference**). Гнезда для электродов, расположенные слева на лицевой панели, предназначены для проведения поверки прибора (обозначение C+R и W, рис.2), для электрохимических измерений не используются. На задней панели прибора расположены гнездо подключения сетевого адаптера и разъем для нуль-модемного кабеля, соединяющего потенциостат с компьютером. Управление прибором полностью осуществляется программой, установленной на ПК – IPC2000.



**Рис. 2** Подключение кабелей для режима «встроенного эквивалента».

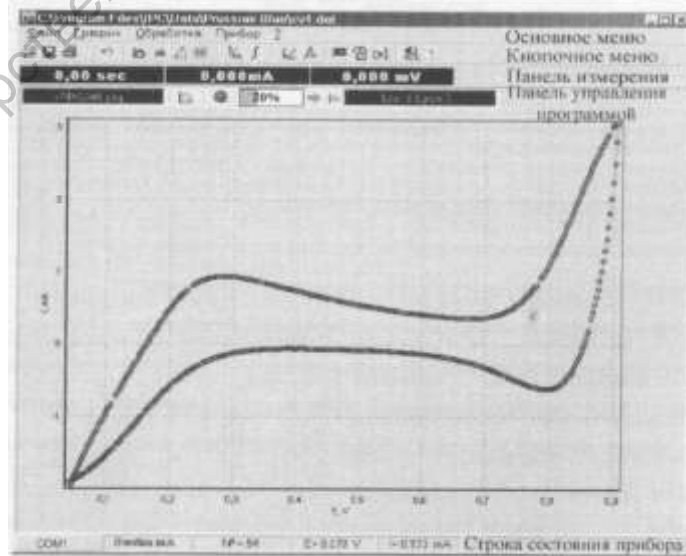
Для запуска программы необходимо выбрать и запустить файл *IPC2000.exe* в той папке, где установлена программа, либо запустить ее из меню **Пуск**.

Программа IPC2000 предназначена для обслуживания программно-аппаратного комплекса Потенциостат IPC-Compact + ПК IBM PC. Программа обеспечивает пользователю следующие возможности:

- управление процессом измерений на потенциостате - гальваностате;
- прием данных от потенциостата (по последовательному каналу);
- сохранение данных на диске ПК для последующей обработки;
- одновременное отображение и математическую обработку полученных данных, а также распечатку исходной графической информации на принтере;
- возможность импорта исходных данных в другие стандартные программные пакеты, например Microsoft Excel.

После запуска программы на экране появляется главное окно (рис.3), включающее в себя следующие элементы (строки, поля)

- основное меню;
- кнопочное меню;
- панель измерения;
- поле вывода графиков регистрируемых данных;
- строка состояния прибора.



**Рис. 3** Главное окно программы.

Все функции управления прибором и обработки результатов измерений выбираются в основном меню программы. Элементы кнопочного меню частично дублируют пункты основного меню. В центре главного окна программы находится поле вывода графиков



регистрируемых кривых. Выше поля вывода графиков отображается панель измерения с информацией о значениях потенциала (мВ) и тока (мА) на текущий момент измерений. Строка состояния, находящаяся в нижней части основного окна, позволяет контролировать состояние связи прибора с компьютером и электрохимической ячейкой.

6. Измерения на коммерческих химических источниках тока проводятся по двухэлектродной схеме, без электрода сравнения, что осуществляется соединением вместе вспомогательного электрода **counter** и электрода сравнения **reference**.
7. Подключить прибор к измеряемому источнику тока: «плюс» – рабочий электрод, «минус» – вспомогательный электрод. Измерить и записать величину НРЦ.
8. Измерить вольтамперную характеристику (ВАХ), задав линейную развертку потенциала со скоростью 20 мВ/с. Начальный потенциал = НРЦ, конечный потенциал = 0,5 Вольт. В процессе измерений ток не должен превышать 600 мА. Сохранить ВАХ, построить графики в координатах «напряжение» - «ток» и «мощность» - «ток».
9. Определить внутреннее сопротивление источника тока по наклону ВАХ.
10. Измерить разрядную характеристику источника тока в гальваностатическом режиме, задав ток -200 мА (**проверить!**: полярность тока должна соответствовать разряду источника тока, т.е. уменьшению его напряжения). Начальный потенциал = НРЦ, конечный потенциал = 0 Вольт. Предполагаемая длительность полного разряда: 2 – 4 часа. Сохранить разрядную кривую, построить графики в координатах «напряжение» - «время» и «мощность» - «время».
11. Определить емкость источника  $Q$  умножением величины тока на время полного разряда.
12. Определить энергию источника тока  $W$  интегрированием графиков «напряжение» - «время» или «мощность» - «время». Поскольку при компьютерной регистрации кривая обычно представляется таблицей из большого числа точек, измеренных через равные интервалы времени, интегрирование фактически заменяется суммированием. Проще всего это сделать при разряде постоянным током  $J$ . Как известно

$$W = J \int_0^t U dt \approx U_{cp} J t = U_{cp} Q$$

поэтому достаточно вычислить среднее напряжение  $U_{cp}$  по всему набору точек разрядной кривой и умножить его на найденное значение  $Q$ . Результат будет в [Дж] или [Вт·ч].

13. Используя полученные данные, рассчитать удельные характеристики источника тока: удельную емкость (А·ч/кг и А·ч/л), удельную энергию (Вт·ч/кг и Вт·ч/л), цену аккумулированной энергии (руб/кВт·ч). Сделать вывод, соответствуют ли эти результаты типичным характеристикам цинк – диоксидмарганцевой электрохимической системы.