

УДК 541.135

ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Н.В.Коровин

Московский энергетический институт (Технический университет), Россия

Поступила в редакцию 13.10.03 г.

Рассмотрено современное состояние и перспективы развития первичных и вторичных химических источников тока (ХИТ), некоторые проблемы и основные области применения. Показано, что ХИТ – это динамичная отрасль техники, развивающаяся быстрыми темпами и получающая все более широкое применение.

A modern state and development perspectives of the primary and secondary batteries, some problems and main fields of their application are considered. It is shown that the batteries are dynamic types of engineering, which are developing very quickly and receiving a wide application.

ВВЕДЕНИЕ

Химические источники тока (ХИТ) развиваются очень высокими темпами. Это обусловлено как потребностями техники, особенно транспорта, вооружений, бытовой техники, средств коммуникации и энергетики, так и многими достоинствами ХИТ: возможностью работы в автономном режиме, широким диапазоном емкостей и мощностей, постоянной готовностью к действию, бесшумностью и др. В ХИТ используются достижения теоретической и прикладной электрохимии и смежных наук, например открытия новых ионных проводников, водородсорбирующих сплавов, соединений включения, новых окислителей. В настоящей статье рассматриваются современное состояние и перспективы развития первичных и вторичных ХИТ. В связи с ограниченным объемом обзора не ставится задача детального обсуждения всех проблем и достижений ХИТ, а приводятся лишь общие тенденции развития основных ХИТ. В обзор не включены резервные ХИТ и электрохимические конденсаторы.

1. ПЕРВИЧНЫЕ ХИТ

1.1. Первичные ХИТ с водными растворами электролитов

В настоящее время производятся первичные ХИТ с водными электролитами в основном пяти систем: марганцево-цинковые с солевым и щелоч-

ным электролитом, серебряно-цинковые, ртутно-цинковые и воздушно-цинковые. Главный вклад в насыщение рынка вносят марганцево-цинковые ХИТ, производство которых непрерывно возрастает и в 2000 г. составило 46 млрд штук (рис.1), причем рост выпуска ХИТ с щелочным электролитом заметно опережает рост выпуска ХИТ с солевым электролитом. Путем оптимизации состава и структуры электродов, состава электролита, применения новых конструкционных и других материалов удельная

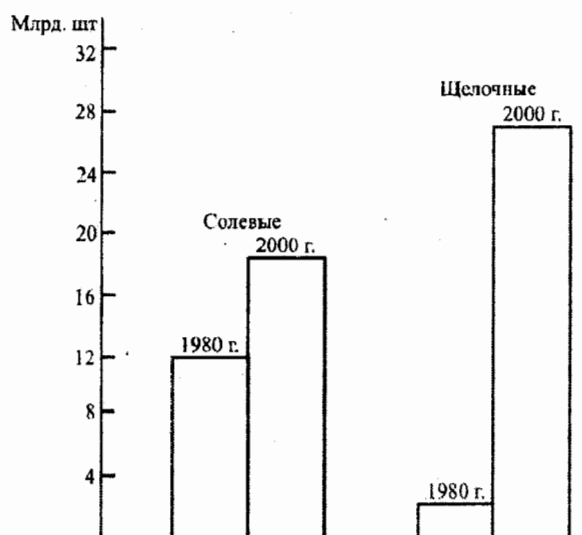


Рис.1. Рост производства марганцево-цинковых первичных ХИТ

энергия этих ХИТ за последние десятилетия существенно возросла (рис.2). В эти же годы в них значительно снизилось содержание ртути, а в большинстве марганцево-цинковых ХИТ ртуть полностью исключена. Существенно сократилось производство ртутно-цинковых ХИТ. В последние два

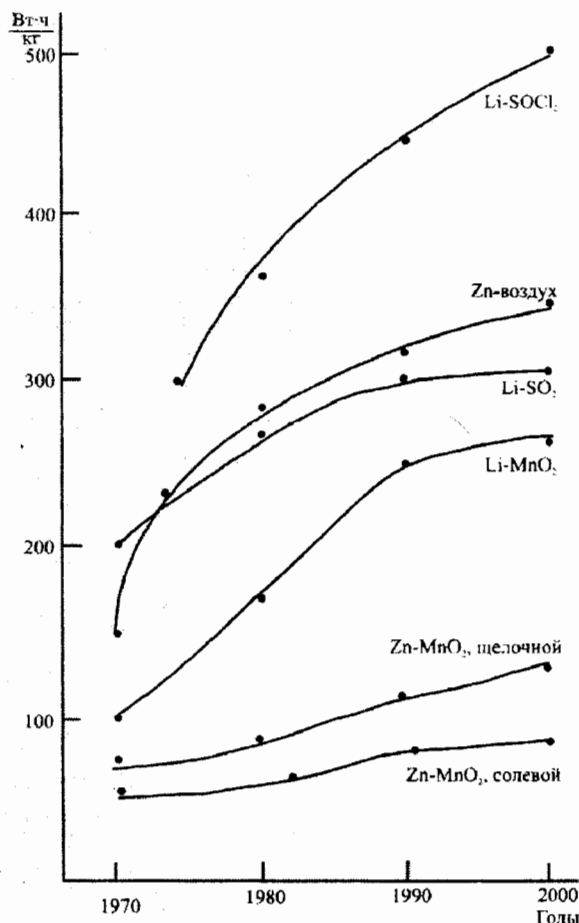


Рис.2. Увеличение удельной энергии первичных ХИТ

десятилетия разработаны и производятся портативные воздушно-цинковые ХИТ [1], которые практически вытеснили другие типы ХИТ из электропитания слуховых аппаратов. Удельная энергия воздушно-цинковых ХИТ значительно выросла, в настоящее время они находят применение также для электропитания портативных компьютеров и другой электронной аппаратуры. В.З.Барсуков с сотрудниками разработали воздушный электрод на основе полианилина. К достоинствам полианилина относятся невысокая стоимость и простота его получения, а также химическая и электрохимическая стабильность. Демонстрационные образцы воздушно-металлических ХИТ имели высокую удельную энергию (120–200 Вт·ч/кг) и малый саморазряд [2].

В России производство марганцево-цинковых ХИТ за последнее десятилетие резко сократилось, выпуск серебряно-цинковых ХИТ прекращен [3].

1.2. Первичные литиевые ХИТ

Первые образцы первичных ХИТ с литиевым анодом были созданы в начале 60-х годов прошлого века, в 70-х годах было организовано серийное производство многих из них. В настоящее время выпускаются литиевые первичные ХИТ нескольких систем: с твердыми окислителями (Li-MnO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_x)_n$, Li-CuO , Li-FeS_2 , $\text{Li-Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Li-Bi}_2\text{O}_3$) и с жидкими окислителями (Li-SO_2 , Li-SOCl_2 , $\text{Li-SO}_2\text{Cl}_2$). Удельная энергия этих ХИТ за последние годы заметно возросла (см. рис.2) и существенно превышает удельную энергию марганцево-цинковых ХИТ [3]. Кроме того, литиевые ХИТ характеризуются лучшей сохраняемостью заряда, а ХИТ систем Li-SO_2 и Li-SOCl_2 – способностью работать при низких температурах. Поэтому, несмотря на более высокую стоимость литиевых ХИТ по сравнению со стоимостью марганцево-цинковых ХИТ, их производство непрерывно возрастает. Они находят применение в различных портативных устройствах (электронных часах, фотоаппаратах и кинокамерах, магнитофонах, датчиках и т.п.), а ХИТ с жидкими окислителями – в космической, военной и другой технике, требующей применения источников тока относительно высокой мощности. Большое внимание уделяется проблеме взрывобезопасности литиевых ХИТ, особенно ХИТ с жидкими окислителями [4]. Во всех рассмотренных выше литиевых ХИТ применяются неводные растворы электролитов. Первичный ХИТ системы Li-I_2 имеет твердый электролит. Этот ХИТ применяется в кардиостимуляторах. Недавно для кардиостимуляторов был разработан ХИТ системы $\text{Li}(\text{CF}_x)_n$ [5].

В России в 90-х гг. выпускались литиевые первичные ХИТ большинства систем, однако в связи с сокращением производства электронных часов и других электронных устройств выпуск литиевых первичных ХИТ в конце 90-х гг. заметно сократился. Сейчас производится в основном ХИТ систем Li-SOCl_2 , Li-MnO_2 , Li-CF_x , Li-I_2 и Li-CuO [3, 6]. Важное значение имеет разработка утилизации литиевых ХИТ, выполненная В.К.Кулифеевым, В.П.Тарасовым и В.В.Миклушевским с сотрудниками [7, 8].

2. ВТОРИЧНЫЕ ХИТ

2.1. Вторичные промышленные ХИТ

Количество выпускаемых вторичных ХИТ (около 5 млрд штук в год) [9] примерно на порядок меньше количества первичных ХИТ. Однако суммарная мощность и емкость вторичных ХИТ значительно выше мощности и емкости первичных ХИТ. Мировой рынок аккумуляторов 2000 г. оценивался в 27 млрд американских долларов, в том числе рынок свинцовых аккумуляторов – в 22 млрд долларов [10]. Номенклатура электрохимических систем вторичных ХИТ достаточно широка. Параметры коммерческих вторичных ХИТ приведены в табл. 1.

Таблица 1
Промышленные вторичные ХИТ

Система	Напряжение, В	Удельная энергия, Вт·ч/кг (Вт·ч/л)	Наработка при глубине разряда 80%	Примечание
Pb H ₂ SO ₄ PbO ₂	2.0	30–50 (60–100)	600*–1500* ²	-
Cd KOH NiOOH	1.2	35–60 (80–120)	600* ³ –1500* ⁴	-
Fe KOH NiOOH	1.2	35–50 (70–100)	1500	Высокий саморазряд
Mn KOH NiOOH	1.2	50–80 (150–220)	1000–1500	-
Zn KOH NiOOH	1.6	60–70 (120–140)	200–300	-
Zn KOH AgO	1.5	90–100 (180–200)	40–60	-
Zn KOH MnO ₂	1.5	75–80 (150–200)	50, 200	При глубине разряда 35%
LiC ₆ Н.Э. LiCoO ₂	3.0	90–150 (200–300)	1000	-
LiC ₆ Н.Э. LiMn ₂ O ₄	3.0	90–150 (200)	300–500	-
Li Г.П.Э. Li _x V _y O _z	3.0	175–180	300–500	-

Примечание. * – намазные электроды, *² – панцирные электроды, *³ – герметичные электроды, *⁴ – негерметичные электроды; Н.Э. – неводный электролит, Г.П.Э. – гель-полимерный электролит.

Производство вторичных ХИТ непрерывно возрастает. Например, мировое производство свинцовых аккумуляторов за последнее десятилетие возросло примерно в 2 раза (рис.3). Традиционные аккумуляторы непрерывно совершенствуются. Так, удельная энергия свинцовых аккумуляторов за последние 15 лет увеличилась в 1.5 раза за счет облегчения корпусов и оптимизации состава и структуры электродов. Сейчас разрабатываются автомобильные батареи с напряжением 36 В [10], тяговые бата-

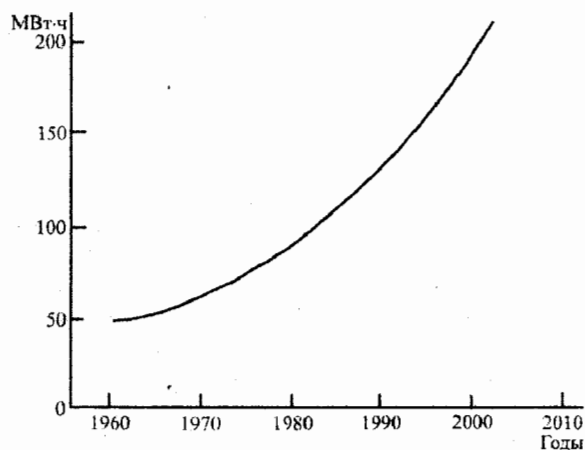


Рис.3. Мировое производство автомобильных аккумуляторов

реи биполярной конструкции, аккумуляторы с растворимыми электродами и электролитом на основе H₂SiF₆ [9]. За последние десятилетия созданы и производятся необслуживаемые и герметизированные свинцовые аккумуляторы с гелеобразным или с войлочным (из стекловолокна) электролитом и с решетками из сплава свинца с кальцием или из чистого свинца. В связи с острой конкуренцией в мире происходит укрупнение (слияние, поглощение) компаний, производящих ХИТ. Основными производителями стартерных свинцовых аккумуляторов в мире являются всего 6 компаний, одна из них, JCC, купившая отделения фирм Varta и Hoppescke, выпускает около половины всех стартерных аккумуляторов. В России за последнее десятилетие количество предприятий, выпускающих свинцовые аккумуляторы, наоборот, возросло в несколько раз. Хотя выпуск автомобильных аккумуляторов увеличился (рис.4), но в 2000 г. в России было произведено всего около 5 млн батарей при суммарной годовой потребности рынка 11.5 млн. Остается нерешенной проблема утилизации свинцовых аккумуляторов, хотя и появились новые технологии [11].

В большинстве щелочных аккумуляторов положительным является гидроксидоникелевый электрод. В последние годы предложены гидроксидоникелевые электроды со сферической формой зерна и равномерным распределением частиц по размерам, а также с пенообразными или войлочными высокопористыми (85–90%) основами.

Безусловно, крупным достижением в развитии ХИТ является разработка и организация производства в начале 1990-х гг. никель-металлогидридных (Ni-MH) аккумуляторов, производство которых непрерывно возрастает [12, 13] (рис.5). Активным компонентом отрицательного электрода служит гидрид сложного интерметаллида AB₅, типичный состав которого имеет формулу MmNi_{3,35}Co_{0,75}Mn_{0,4}Al_{0,3}. Удельная энергия Ni-MH аккумуляторов в 1.5–2 раза выше удельной энергии Ni-Cd аккумуляторов.

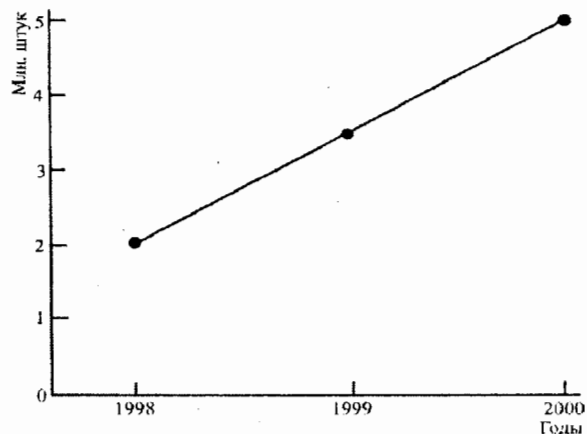


Рис.4. Рост производства автомобильных аккумуляторов в России [10]

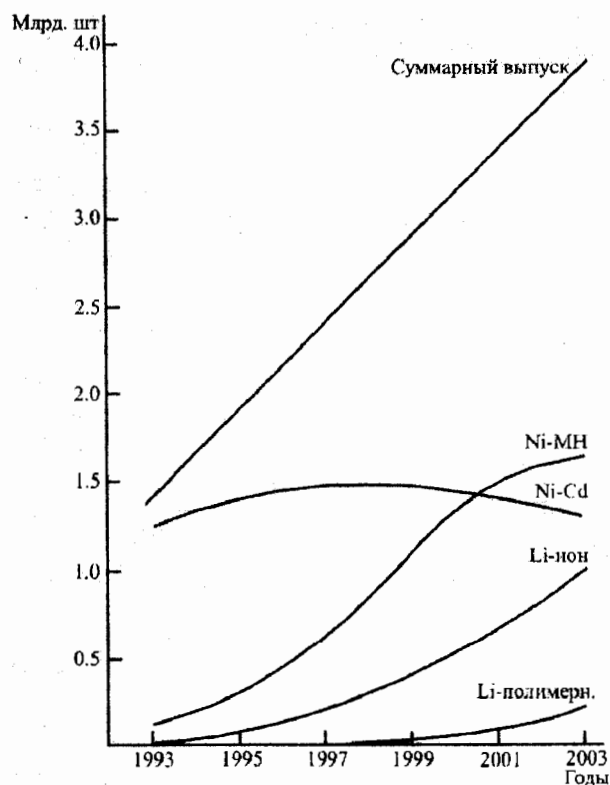


Рис.5. Мировое годовое производство портативных аккумуляторов [12, 13]

Они практически вытеснили Ni-Cd аккумуляторы из некоторых сфер применения, например из области мобильных телефонов. В России Ni-MH аккумуляторы производятся компаниями «Ригель», «Мезон», АО «Источник» и другими фирмами.

Многими лабораториями и фирмами ведется разработка металлгидридных электродов на основе систем AB_2 , AB и A_2B , в которых сорбентами водорода служат титан, цирконий и другие металлы [14, 15]. Фирма Ovonic Battery Co разработала Ni-MH аккумулятор с анодами на основе сплава, содержащего Ti, Zr, Ni, V, с удельной энергией до 90 Вт·ч/кг [16]. Батареи Ni-MH аккумуляторов этой фирмы прошли успешные испытания на электромобилях.

Хотя Ni-MH аккумуляторы находят все более широкое применение, однако из-за относительно узкого интервала рабочих температур ($-10 - +40^\circ\text{C}$), более высокой скорости саморазряда и других недостатков полная замена Ni-Cd аккумуляторов аккумуляторами системы Ni-MH в ближайшее время маловероятна.

Другим крупным достижением в области ХИТ следует считать разработку литий-ионных аккумуляторов, производство которых стартовало в начале 90-х гг. и непрерывно возрастает (см. рис.5). Удельная энергия литий-ионных ХИТ составляет 100–120 Вт·ч/кг и ресурс, равный 1000 и более циклам. Литий-ионные аккумуляторы находят все более

широкое применение для блоков питания портативной электронной аппаратуры. В последние годы в Японии и других странах прошли испытания электромобилей с литий-ионными аккумуляторами. Во многих лабораториях мира ведутся исследования, направленные на повышение удельной энергии, мощности, ресурса и снижение стоимости [13, 17–21]. Изучаются новые аноды, например на основе оксидов олова, композитов (включающих частицы олова нано- или микро размеров и инертные токопроводящие компоненты), терморасширенного графита, предварительно обработанного графита для снижения необратимой емкости, разрабатываются катоды на основе модифицированных материалов и т.п. В последние годы получают развитие литий-полимерные ХИТ с гель-полимерным электролитом (см. рис.5) с более высокой удельной энергией и лучшей безопасностью, чем литий-ионные ХИТ [13, 21]. Основной задачей в исследованиях литий-полимерных аккумуляторов ставится замена углеродистого анода на металлический литий.

В России несколько лабораторий и фирм ведут разработки литий-ионных аккумуляторов [17], однако их промышленное производство пока не организовано.

Несколько предприятий в мире выпускают перезаряжаемые марганцево-цинковые ХИТ, имеющие ресурс 50–70 циклов при тщательно контролируемом режиме заряда. Стоимость их значительно выше стоимости первичных ХИТ, что ограничивает их применение [22].

2.2. Разрабатываемые перезаряжаемые ХИТ

В табл.2 приведены характеристики разрабатываемых вторичных ХИТ на новых системах [1, 2, 9, 13, 19, 23–25].

Электромобили с бром-цинковыми аккумуляторами, созданные в Австрии, прошли успешные испытания на дорогах Европы. Аккумуляторы относительно недороги, имеют удельную энергию 60 Вт·ч/кг и ресурс 500 и более глубоких циклов, однако промышленность их пока не выпускает, возможно, из-за токсичности брома. Японские фирмы разработали бром-цинковые аккумуляторные установки мощностью до 1 МВт, предназначенные для сглаживания графика нагрузок в энергосистемах [23]. В последние годы в Швейцарии получены обнадеживающие результаты по разработке электрически перезаряжаемых воздушно-цинковых ХИТ с бифункциональным катализатором воздушного электрода [1], однако их плотности тока и КПД пока недостаточны для промышленного производства. Более высокие результаты получены по механически перезаряжаемому воздушно-цинковому ХИТ. В Израиле созданы энергоустановки на их основе мощностью до 30 кВт, с энергией до 150 кВт·ч и удельной энергией 180 Вт·ч/кг [24].

Таблица 2
Разрабатываемые вторичные ХИТ

Система	Достоинства	Уровень разработки	Примечание
Zn KOH Воздух Механически перезаряжаемый	Очень высокая удельная энергия (200–250 Вт·ч/кг)	Испытания	Сложность всей системы
Zn NR ₄ Br-NHBr Br ₂ -NR ₄ Br	Невысокая стоимость, высокая удельная энергия (60 Вт·ч/кг)	Испытания	Токсичность брома
Na β-Al ₂ O ₃ NaAlCl ₄ NiCl ₂	Высокая удельная энергия (80–100 Вт·ч/кг)	Испытания	Температура 350°C
V ²⁺ /V ³⁺ HCl, VCl ₄ V ⁴⁺ /V ⁵⁺	Невысокая стоимость, большая наработка	Испытания	Низкая удельная энергия
Zn KOH Воздух Электрически перезаряжаемый	Очень высокая удельная энергия (150–200 Вт·ч/кг)	НИОКР	Невысокие ресурс и удельная мощность
Pb H ₂ SiF ₆ , PbSiF ₆ PbO ₂	Высокая удельная мощность	НИР	Основы электродов – композиты (графит-полимер)
Антрахинон KOH NiOOH	Высокая удельная энергия (50 Вт·ч / кг)	НИР	Невысокий ресурс
LiAl LiCl, AlCl ₃ , SO ₂ LiCoO ₂	Высокая удельная энергия (>100 Вт·ч / кг)	НИР	Расплавленный электролит при 298 К
SnO ₂ Li _x H ₂ O LiCoO ₂	Высокая удельная энергия	НИР	Недостаточный ресурс
Li H ₂ O S	Очень высокая удельная энергия	НИР	Невысокий ресурс

Примечание. Н.Э. – неводный электролит.

Фирма Electric Fuel создала предприятия по производству энергоустановок, станций для замены отработанных анодов и электролита и предприятия по регенерации электролита и производству цинковых анодов. Электрооборудование с этими ХИТ эксплуатируются почтовым агентством ФРГ. Воздушно-цинковые механически перезаряжаемые ХИТ также нашли применение на Тайване и в Китае.

Характеризуя разрабатываемые новые ХИТ, следует кратко остановиться на редокс-аккумуляторах. Предложено несколько редокс-систем, но наибольший интерес представляет ванадиевая система с токообразующей реакцией, которую можно записать в виде уравнения:



Достоинствами системы являются невысокая стоимость и высокие скорости электродных процессов, недостатками – низкая удельная емкость и высокая скорость саморазряда.

К перспективным новым системам следует отнести систему Li-S, удельная теоретическая энергия которой равна 2600 Вт·ч/кг. Реальная удельная энергия, получаемая на лабораторных образцах, составляет 250–300 Вт·ч/кг. Изучение ХИТ этой системы в России проводится под руководством В.С.Колосницына [25].

В течение многих лет ведется разработка высокотемпературных аккумуляторов (Na-S, Na-NiCl₂, LiAl-FeS и др.). Хорошие результаты получены при разработке батареи на основе системы натрия-хлорид никеля (ZEBRA), которая прошла успешные испытания на электромобилях [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За последние десятилетия значительно увеличен выпуск и улучшены параметры традиционных ХИТ. В это же время разработаны и запущены в производство новые ХИТ с более высокими параметрами: литиевые и портативные воздушно-цинковые первичные ХИТ, никель-металлогидридные, литий-ионные, литий-полимерные и герметизированные свинцовые аккумуляторы. Возможности создания ХИТ с более высокими параметрами еще не исчерпаны. Можно прогнозировать дальнейшее развитие никель-металлогидридных аккумуляторов за счет применения более энергоемких гидридов, литиевых аккумуляторов с литиевым анодом и полимерными электролитами, а также с новыми окислителями, например с серой, электрически перезаряжаемых воздушно-металлических ХИТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.16.
2. Барсуков В.З., Хоменко В.Г., Чивиков С.В., Антоненко П.А. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.24.
3. Таанова А.А., Пак И.А. Герметичные химические источники тока. СПб.: Химиздат, 2003.
4. Нижниковский Е.А. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.39.
5. Фатеев С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2002. Т.2, №2. С.97.
6. Чуриков А.В. // Электронные компоненты. 2002. №2. С.60.
7. Тарасов В.П. Вопросы утилизации литиевых ХИТ военного применения. М.: Радиософт, 2002.
8. Милушевский В.В. // Экология и промышленность России. 2002. №12. С.24.
9. Beck F., Ruetschi P. // Electrochim. Acta. 2000. V.45. P.2467.
10. Материалы 11-го собрания Международной ассоциации «Интербат». СПб., 2001.
11. Русин А.И., Кольцов М.А. // Электрохимическая энергетика. 2002. Т.2, №4. С.193.
12. Нижниковский Е.А., Скундин А.М. // Электронные компоненты. 2002. №7. С.117.
13. Broussely M., Biensan P., Simon P. // Electrochim. Acta. 1999. V.45. P.3.
14. Koczyk M., Wojcik G. // New promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996.

15. Казаринов И.А., Семькин А.В. // Перспективные электрохимические системы для химических источников тока: Материалы конф. Киев, 2003. С.17.
16. Ovshinsky S.R. et al. // Batteries for portable applications and electric vehicles. Pennington: The Electrochem. Soc., 1997.
17. Скундин А.М. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т.1, № 1, 2. С.5.
18. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002.
19. Барсуков В.З. // Перспективные электрохимические системы для химических источников тока: Материалы конф. Киев, 2003. С.11.
20. Volgin M.A., Churikov A.V., Pridatko K.I., Gridina N.A. // Перспективные электрохимические системы для химических источников тока: Материалы конф. Киев, 2003. С.14.
21. Коровин Н.В. // Литиевые источники тока: Материалы VI Междунар. конф. Новочеркасск: Изд-во «Набла», 2000.
22. Коровин Н.В. // Электронные компоненты. 2002. №3. С.67.
23. Handbook of Batteries / Ed. D.Linden. N.Y.: McGraw Hill, 1995.
24. Korerz B., Harats Y., Goldstein J.R., Koral M. // New promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries / Eds. V.Barsukov, F.Beck. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1996.
25. Колосницын В.С., Карасева Е.В., Аминова Н.А., Батыршина Г.А. // Электрохимия. 2002. Т.38. С.368.